第一章 绪论

§1.1 引言^[1]

言及纳米科学技术(nano science and technology, NanoST),大多数人都喜欢 冠以"崭新(brand-new)"或者"新奇(novel)"的形容词,甚至在一些普通人 眼里,它还是时髦的代名词。可事实上,NanoST研究却已经走过了半个世纪的 历程。追溯纳米科技的初创,大家津津乐道的是1965年诺贝尔物理学奖得主之一 Richard P. Feynman先生在1959年的著名演讲[2]——这个演讲的内容如今在几乎 任何一本有关NanoST的专著中都能看到,因此没有再赘述的必要。然而,我个 人更倾向于认为,Feynman先生的演讲在当时是**极具现实意义的迫切要求**,而非 "前瞻性的预言"。

事实上,在那个年代,随着扫描电子显微镜 (SEM, 1935)、场 (离子)发射 显微镜(FEM or FIM, 1936)、透射电子显微镜(TEM, 1938)的发明,人们对深 亚微米尺度的物质结构甚至原子结构(1951)的观测已非难事,利用电子束的(后 来还包括离子束,同步辐射光)微细加工研究也已经深入亚微米尺度[3];半导 体器件电子学方面, 基于量子力学的固体和半导体理论已经建立, 并催生了比电 子管这一"庞然大物"小得多的晶体管的发明(W. B. Shockley等人也因此获得 1956年诺贝尔物理学奖),集成电路(IC,1959&1961)也应运而生;量子化学方 法不断发展,人们对化学键的理解不断深入,单分子水平上的化学和生物学研究 如火如荼(DNA双螺旋结构, 1953)……这一切都表明, 在Feynman演讲的年代, 各个学科早已将触角伸向纳米尺度物质领域了。至于其后30年,商用微细加工技 术发展至深亚微米尺度,集成电路的规模也由SSI、MSI发展到LSI、VLSI,而微 加工和微电子器件集成方面的需求却日益迫切;以分子束外延(MBE, late 1960s) 为代表的精确到原子级的沉积术的发明,人工超晶格与量子阱结构(江崎玲於奈, late 1960s~1970s)的设计与实现,使得Feynman当年把原子一样小的东西像搭 积木般自下而上组装起来的构想成为现实;扫描隧道显微镜(STM, 1981)、原子 力显微镜(AFM or SFM, 1986)的陆续发明,电子显微学的不断发展(衍射衬度

1950s ~ 1970s,相位衬度1970s ~ 1990s),更使得人们对包括原子在内的微尺度物质的直观认识达到前所未有的高度,也使得人们**直接对单个原子、分子的操纵**成为可能;物理学对固体中的无序、维度、关联、尺寸等问题的研究深刻地影响了固体量子论的发展,也引发了**介观体系**(mesoscopic system)[4]量子行为的研究热潮——即以载流子非弹性散射平均自由程*L*φ(也称退相干长度)作为临界尺寸、将几何尺寸≤*L*φ的体系作为研究对象的物理学。如果按照今天对NanoST的(几何尺度上的)定义,这些研究都算是其中一部分——尽管"Nano"这一称谓在当时尚未流行,但这些实质性研究早已"暗渡陈仓"多年了。

直到量子点(1982)、C60(1985)、碳纳米管(1991)、半导体纳米线(1990s) 被陆续合成或加工出来,Nano这一称呼才逐渐扶正。碳纳米管的制备成功几乎 也成了NanoST发展的一个里程碑,此后,"名正言顺"的NanoST就空前迅猛而 稳健地发展起来,从图1.1中可略见一斑。



图1-1 自1988年来的20年内, Web of Science ®收录的以Nano为主题的论文数量走势图

据不完全统计,仅去年一年(2007年)SCI收录的Nano论文就高达近5万篇。 从图1.1中可以发现,自1991年来,Nano论文数与年份成指数增长,且在1991年 有一个较明显地跳跃,那正是饭岛澄男(S. Iijima)首次报道碳纳米管合成工作 [5]的同一年,饭岛的这一工作被同行引用已近7000次,说它是NanoST的一块里 程碑并不过分。NanoST发展的又一里程碑是在2000年初,当时的美国总统克林顿发表了一篇名为《国家纳米技术战略》的国情咨文[6],把近半个世纪来"隐姓埋名"的NanoST捧到了风口浪尖。从此,NanoST作为一个具有时代标志性的词组,在全世界范围迅速窜红起来,俨然已被认为是21世纪最重要的科学技术之一。NanoST能带来什么新东西?NanoST能带来哪些好处和收益?NanoST有害么?NanoST什么时候可以实用化商品化?会花掉我很多钱么?——普通公众对于NanoST的关切从未到达过如此投入的程度;而他们的关注和疑问,恰恰也是研究者奋斗的目标和动力。

然而,与舆论导向的高调重磅出击相比,新世纪NanoST的发展前景却变得不够明朗起来。以备受追捧的纳米电子学(Nanoelectronics)举例来说,纳米电子学的初衷绝不仅仅是降低单位器件的尺寸以提高集成度,它雄心勃勃地先后提出 **固态单电子器件**(RTD,QDs,SET)和**分子电子学**等迷人的新概念新架构[7],在 原理上具有如今的MOSFET无可比拟的优势。研究学者们早已指出MOSFET在小型化过程中可能遇到的诸多棘手问题[7],一直满怀信心地等待Moore定律失效而 现行微电子工艺却对其束手无策,好让固态(纳米)单电子器件如愿以偿成为其 掘墓人和接班人(最终再被分子电子学取代)。然而Moore定律(如图1.2)和现 行微电子工艺却出人意料得坚挺顽强——至今仍然没有失效的迹象:在Intel®公 司的厂房里,2006年时65 nm特征长度的Si器件集成电路已经投产,如今基于45 nm、32 nm工艺的产品也都陆续实现商品化[8];在IBM®的实验室里,早在2004



图1-2 走势持续坚挺的Moore定律[8]。纵轴为集成度(integration level, components/chip)

年前就已经有了加工10 nm以下(sub-10-nm)栅长的Si器件的工艺解决方案—— 使用High-k、UTSOI、FinFET架构减少耗散和漏电流,使用SGOI、SSDOI、HOT 技术提高迁移率[9];《International Technology Roadmap for Semiconductors: 2007》 中详尽地介绍了IC研发中的短期与长期技术发展规划,更令人感到Si集成电路是 一座纳米电子学难以逾越的高山。面对着本该"山穷水尽"的微电子学捷报频传 的持续压力,纳米电子学却未能打出漂亮的翻身仗,被寄予最大期望的分子电子 学在这一时期又遭受到严重打击(该领域当红青年科学家、Bell®实验室的J. H. Schön重大学术造假事件东窗事发),这使人们对纳米电子学的研究信心受到挫 伤,对这个尺度下的实验测量和结论的可信度也改为持以慎之又慎的怀疑观望态 度。总之,纳米电子学20年,以取代"山穷水尽"的微电子学为己任,如今却面 临被微电子学打压得山穷水尽的尴尬,这不得不令人深省——究竟哪一个更好? 我们到底需要什么? Nano 是不是真得那么好?

在这个信息和概念泛滥,容易被过热炒作的时代,"长江后浪推前浪,前浪 死在沙滩上",新世纪初的NanoST来势凶猛,有朝一日潮退之后,会不会在沙滩 上留下充满珍珠的贝壳呢?



图1-3 器件发展的两条出路:纵向发展和横向拓展[10]

尽管就现在看来,与Si器件相比纳米器件毫无集成度、速度、成本等方面的

优势可言,但这并不意味着纳米器件已经一败涂地,就该从此消亡。如图1.3所示,未来器件的发展有两条并不冲突的路线:向下**纵向发展SoC**(追求运算速度、运算量、存储容量),以及向外**横向拓展SiP**(追求功能化、特异性)。这两者非但不是你死我活的竞争关系,而且还可以优势互补从而大大提高组合型器件的使用范围和综合性能。因此,作为NanoST研究人员,不能只看到Moore定律,以己之短攻他人之长,而是要发挥出纳米材料和器件自身优势与特色,着重在**功能化**(functionalization)、特异性(specificity)、智能化(intellectualization)和可持续性(sustainability)上寻找出路并抓住机遇。

因发明STM而分享1986年诺贝尔物理学奖的H. Rohrer就认为[11]:眼下"更 小,更快速,更便宜(smaller, faster, cheaper)"的目标应该逐渐转为"更智能, 更自动化,功能更复杂(smarter, more autonomous, more complex)",这事实上就 是追求**功能化和智能化**:他还认为,NanoST发展至今,必须要着力解决公众所 关注、怀疑的NanoST的风险——特别是对人类、对生物界、对生态环境来说是 否健康的问题;此外还有很重要的一点,NanoST必须想方设法在**可持续发展**方 面发挥作用——着力降低能源与环境资源消耗,提供具有**可负担能力**(economic affordability)而不仅仅是具有技术可行性(technical feasibility)的方案。分享2000 诺贝尔化学奖的A. J. Heeger在关注能源和可持续发展方面就做了很多出色的具 体工作,他们挑选合适的有机纳米材料并以特定方式自组装(self-assembly),实 现了"bulk heterojunction"使得载流子分离效率极大提高,并最终实现外部效率 超过6%、可商品化的低成本柔性(flexible)太阳能电池[12]。

NanoST还有一大优势——它能提供一个前所未有的可供**多学科交叉融合**的 平台。传统学科的界限在这里变得越来越难以分辨,许多在过去老死不相往来的 不同学科、不同专业的研究人员,在纳米的名义下团结在一起,相关**研究内容足** 以渗透到科学技术中的各个领域。

总之,经历了数十年默默耕耘和一朝大红大紫又短暂迷失,我们有理由相信, 已到知天命之年的NanoST在洗尽铅华之后,最终会拨云见日,找到属于自己的 正确的道路,真正发挥出自身优势与特色,为改善或革新今天人类的生产生活 方式和生活环境做出实实在在的贡献。

§1.2 (准)一维纳米材料的机遇和挑战

相对于两维(人工超晶格、量子阱, late 1960s~1970s)和零维(量子点, 1982; C60, 1985)纳米材料,一维纳米材料发展较晚,从90年代初碳纳米管首次被合成出来之后才开始兴起,到二十世纪末、本世纪初的时候,随着半导体纳米线的材料制备工作陆续取得突破,一维纳米材料才真正迎来它的春天[13],而且大有后来居上之势,如图1.4所示。



图1-4 一维纳米材料的发展趋势。(a) 一维纳米材料研究论文(蓝色实圈)与整个纳米领域研究论文(黑色方块)的增长走势,一维纳米材料所占比重的增长趋势(红色上三角);(b)引用次数高于2000次的纳米论文的研究领域分布。数据来源:Web of Science®

从图1.4(a)中可以明显看出,一维纳米材料研究的发展速度明显比整个纳米 领域快得多,其所占比例也逐年增加,07年已接近三成。如图1.4(b),在那些高 影响力的工作(这里以引用次数而不是影响因子来衡量)中,一维纳米材料研究 所占的比重也遥遥领先。由此可见,一维纳米材料正受到越来越多的重视和关注, 成为NanoST研究人员的宠儿。在这些引用次数超过2000的论文中,2001年发表 在《Science》上的两篇文章尤其值得注意:它们分别是美国佐治亚理工大学王 中林教授领导的小组关于半导体纳米带合成[14]的工作,以及美国加州大学伯克 利分校杨培东教授研究组关于纳米线室温低阈值紫外受激辐射[15]的工作。这两 篇脍炙人口的论文成为一道鲜明的分水岭和两面高耸的旗帜,迅速掀起以ZnO等 氧化物为代表的非碳管一维纳米材料的研究热潮。

人们如此器重一维纳米结构体系,与其独有的优势特色密不可分[16]。由于 篇幅所限,我们在此并不一一罗列。下面仅简要介绍一维纳米材料、特别是氧化 物一维纳米材料被大家广为看好的一些重要的**潜在用途**:

- (一)光学波导[17]、光学微腔[15]、纳米光子学(nanophotonics)以及纳米等 离子体学(nanoplasmonics)器件集成[18],光子晶体[19],新型高效照明 和激光光源[15,20]等光学方面的应用;
- (二)光电探测器与光控开关[21],电-光耦合器件[22],光生伏打器件和太阳能电池[23];
- (三)场发射与平板显示器件[24];
- (四)高灵敏度电子学型、电化学型气体(包括湿度)、化学、生物传感器极其多功能化与集成[16c, 25];
- (五)机电[26]、热电[27]、光电[23]等能量利用与转换器件以及在能源方面的应用;
- (六)超亲/疏水性[28]以及仿生[29]材料;
- (七)基于ZnO、GaN的稀磁半导体(diluted magnetic semiconductors, DMS)材料与室温自旋电子学(spintronics)器件[30];
- (八)表面催化、环境净化和生物降解[31]。

然而,辩证唯物主义告诉我们:重大机遇总是和严峻挑战并存。尽管一维纳 米材料的应用潜力如此巨大,但就目前的制备水平而言,它还远非即拿即用、来 之能战的技术成熟产品。回溯半个世纪以来Si半导体工艺的光辉历程就会发现, Si集成电路能够持续飞速发展,绝非"令人吃惊",而是一种必然结果——它隐 含着人们对两方面关键技术已经熟练掌握的前提: (1) 自上而下的加工策略必 不可少的(以光刻、电子束和离子束刻蚀及其配套工艺为代表的)深亚微米制造 技术日臻成熟; (2)以MBE为代表的精确到原子层级的自下而上材料组装技术 的成熟(保证了人工超晶格、量子阱、异质结等精细结构得以按照设计需要进行 可靠的制备与调控),以离子注入为代表的掺杂工艺的逐步成熟和实用化(保证 了材料具有设计需要的载流子浓度)。人们对Si材料"可用性"的基本要求,不 但包含尺寸(比如薄膜厚度)与形貌可控(比如薄膜表面粗糙度),还包含位 置可控(通过微加工实现),晶面(生长方向)可控,应力、成分、缺陷密度、 载流子浓度、载流子迁移率可控,最后还要有足够均匀一致的成膜质量以便大 面积(wafer size)制备。这种要求在我们评估纳米材料与器件应用的可行性时, 可以类似地移植过来。我们会发现——尽管在过去十年里,一维纳米材料的制备 研究已经取得长足进展: 然而当我们以上述眼光来评判现在的纳米制备水平、特 别是自下而上的一维纳米材料组装技术水平,结果仍然是相当令人沮丧的:除极 少数在微电子学中研究已经相当成熟的材料(如Si、Ge体系和以GaAs、GaN为 代表的III-V族半导体体系)之外,绝大多数一维纳米材料的生长可控性不高: 尺寸与形貌的调控还在初级阶段:对位置的调控在最近几年才有了一些进展,但 往往还需要借助传统微加工工艺;对晶面的调控缺乏有效的手段以及热力学、动 力学层面的深刻理解:对成分和掺杂的调控还处在尝试阶段,对应力、缺陷密度、 载流子浓度和迁移率根本还谈不上调控;单个纳米基元的共组装和集成才刚刚起 步,均匀性和集成度都很难控制……。

正因如此,在有效解决这些生长、组装控制中的诸多问题以前,我们万不能 对一维纳米材料的未来盲目乐观。眼前的繁荣,在未来可能成为光辉历史上的丰 碑一座,也可能成为昙花一现、贻笑大方的反面教材——完全取决于我们这些从 事该方面研究的人以何种态度和行动应对这一挑战,是否能够积极努力寻求创 新、脚踏实地勤奋工作以期尽快实现真正意义上的技术突破。

- §1.3 本论文的选题背景和研究内容
- §1.3.1 选题背景和依据



图 1-5 ZnO 及其纳米材料的发展趋势。(a) 纳米(黑色方块)、一维纳米材料(绿色下三角)、 ZnO(红色圆圈)、纳米 ZnO(蓝色上三角)的研究发展趋势;(b) 纳米 ZnO 在整个 ZnO 研 究中所占比例增长趋势。数据来源:Web of Science®

正如上一节指出的, 2001年的两篇论文[14, 15]——ZnO纳米带的合成、ZnO

纳米线室温低阈值紫外激光发射的研究掀起了 ZnO 纳米材料特别是一维纳米材料的研究热潮,这一风潮甚至明显影响到 ZnO 材料(体材料)本身,如图 1.5(a) 所示,2001 后整个 ZnO 研究都被"带火了"起来;有关纳米 ZnO 的研究论文如雨后春笋般勃发,其增长速度大大超过了 NanoST 整体发展速度,也高于一维纳米材料的发展速度;纳米 ZnO 研究已逐渐成为 ZnO 研究的焦点,如图 1.5(b)所示,自 2001 年开始飞速发展至今(2007 年),已牢牢占据了整个 ZnO 研究的半壁江山。本论文所选取的研究体系正是"重中之重"的 ZnO 一维纳米材料。

选择 ZnO 一维纳米材料作为研究对象,除了因为它具有一维纳米材料所共有 的优势与特色[16],还因为 ZnO 具有一些十分迷人的、独特的优点[32]:(1)氧 化锌是一种宽禁带半导体,室温时禁带宽度为 3.37 eV,在紫外(短波长)光学、 光电器件上有着重要的应用前景,它在可见光波段也可以有丰富的发光峰位与分 布(依赖于制备与处理方式),因此又可以广泛应用于可见光、白光照明与显示 等领域;(2) ZnO 的激子束缚能非常大,在体材料中高达 60 meV,远大于室温 下的激活能~26 meV,因而其激子可以在室温下稳定存在,使人们可以轻松获得 并利用其高效率的激子复合发光(特别是激光);(3) ZnO 在稀磁半导体材料和 室温自旋电子学方面的应用前景巨大;(4) ZnO 是一种铁电和压电材料,在纳机 电系统(NEMS)、机-电能量的转换利用、可穿戴型(wearable)电源与器件、 可植入型(implantable)自给(self-supporting or self-supplying)纳米器件应用等 方面有着得天独厚的优势;(5)作为一种氧化物,ZnO 还是性能优异的气体、化 学、生物传感材料;(6) ZnO 是无毒的,具有生物相容性,有望实现活体(*in vivo*) 中的应用;(7) ZnO 价格十分低廉,在自然界广泛存在,适合低成本、可持续发 展的要求;……。关于 ZnO 的特性,在后面章节中还会有针对性的具体介绍。

在制备 ZnO 一维纳米材料的诸多技术路线当中, 气相传输冷凝(vapor phase transport and condensation, VPTC)是被大家广泛采用的一种气相沉积术[33], 它具有一些显著的特色和优势(具体内容在本论文第二章特别是§2.1 中会详细介绍), 在一维纳米材料特别是 ZnO 一维纳米材料的制备发展历程中立下过汗马功劳, 算得上"彪炳史册"。然而就目前而言, 气相法在 ZnO 一维纳米材料生长 调控方面的表现却仍然存在诸多无法令人满意之处: 直径因受到热力学限制很难做得很细(小于 10 nm), 因而激子的量子限域效应无法被观测到更谈不上利用

(ZnO 的激子玻尔半径仅为 1~2 nm[32]); 难以实现对形貌的精细调控; 大面积、 均匀一致、高有序度组装是一个挑战, 缺乏可控性, 组装质量远不能令人满意; 掺杂和异质结制备可控性很差, 掺杂结构中形态、组装质量上的均匀一致性几乎 可以用"残不忍睹"来形容。除了制备, 对 ZnO 一维纳米体系物性调控方面的 研究也十分有限, 诸如尺寸、表面(比表面积)、形貌、掺杂等因素如何影响 ZnO 一维纳米材料的性质? 这方面的系统实验研究和理解也还相当欠缺。

这些现状都表明,在 ZnO 一维纳米结构可控制备与物性调控方面仍然大有可为;本论文就是基于 ZnO 一维纳米材料的气相法制备,着力探讨、提高和解决制备中的可控性问题及其对材料物性的影响与调控,进一步理解和探讨其作用机理并点明相关应用前景。

§1.3.2 研究内容

本论文将针对上面指出的一系列问题,在作者几年来深入思索、系统研究的 基础上,力图给出一些具有针对性又有特色、行之有效的解决方案,以及一些对 相关问题的理解和思路。我们将以自下而上的纳米组装策略**从自发到可控、从无** 目的到有针对性(即专门化、功能化)、从无序到有序、从简单到复杂、从本征 到掺杂的发展趋势为主线,按照生长调控→物性调控的逻辑递进关系,来组织安 排论文的结构与衔接。

在第二章中,我们着重介绍对 ZnO 一维纳米结构的形貌和光学、电学性能上的精细调控、以及一种具有非常高的有序度的 ZnO 单晶纳米阵列的可控制备方法。

在对 ZnO 一维纳米结构及其阵列可控制备的基础上,我们紧接着在第三、四章中分别研究制备中的调控对 ZnO 一维纳米结构物性的影响:在第三章中,系统研究了单个纳米结构中的尺寸效应——尺寸逐渐变化对于单个纳米结构局域 光学性能的调制,并阐明了其中的物理机制与应用价值;在第四章中,系统研究 了一维纳米结构的尺寸、形貌(特别是尖端形貌)、组装对 ZnO 纳米阵列场发射 性能的调制,解释和讨论了其中的原因,并就提高纳米场发射探针性能提出了一 些优化设计思路。 基于以上对本征 ZnO 一维纳米结构生长调控与物性调控的理解和经验积累, 我们在最后一章(即第五章)中以 In 为实例,研究了 ZnO 掺杂和异质结构的生 长调控——展示了一种三维分层纳米阵列的空间有序自组装,并对该结构做了详 细表征,对其物性和生长机制也做了相应探讨。

具体章节如下:

第二章 ZnO 纳米阵列的可控制备及表征

第三章 尺寸效应对 ZnO 纳米棒发光特性的影响

第四章 ZnO 纳米阵列的场发射研究

第五章 高有序度 Zn-In-O 三维分层纳米结构阵列的可控制备及表征

参考文献

- [1] 本小节中的部分年代数据查自Wikipedia (http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page).
- [2] available at http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html
- [3] (日)纳米技术手册编辑委员会 主编. 纳米技术手册, 科学出版社: 北京, 2005.
- [4] 阎守胜, 甘子钊 主编. 介观物理, 北京大学出版社: 北京, 1997.
- [5] Iijima, S. Nature (London) 1991, 354, 56.
- [6] available at <u>http://www.nano.gov/</u>
- [7] Goldhaber-Gordon, D.; Montemerlo, M. S.; Love, J. C.; Opiteck, G. J.; Ellenbogen, J. C. Proc. *IEEE* **1997**, 85, 521.
- [8] available at http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/index.htm
- [9] Leong, M.; Doris, B.; Kedzierski, J.; Rim, K.; Yang, M. Science (Review) 2004, 306, 2057.
- [10] available at http://www.sia-online.org/pre_stat.cfm
- [11] Rohrer, H. Nanotechnology, a Key to Sustainability. Lecture given on the First HOPE Meeting:

Advanced Courses on Nanoscience and Nanotechnology. Tsukuba, Japan, Feb. 25, 2008.

- [12] Heeger, A. J. Bulk Heterojunction Materials: Self-Assembled Nano-materials for Low Cost
- *Solar Cell.* Lecture given on the First HOPE Meeting: Advanced Courses on Nanoscience and Nanotechnology. Tsukuba, Japan, Feb. 26, 2008.
- [13] Moriarty, P. Rep. Prog. Phys. 2001, 64, 297.
- [14] Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. Science 2001, 291, 947.
- [15] Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H. Q.; Wu, Y. Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.;Yang, P. D. *Science* 2001, 292, 1897.
- [16] a) Voit, J. Rep. Rrog. Phys. 1994, 57, 977. b) Žutić, I.; Fabian, J.; Sarma, S. D. Rev. Mod.
 Phys. 2004, 76, 323. c) Kolmakov, A.; Moskovits, M. Annu. Rev. Mater. Res. 2004, 34, 151. d)
- Wang, Z. L. Annu. Rev. Phys. Chem. 2004. 55, 159. e) Scholes, G. D.; Rumbles, G. Nat. Mater. (London) 2006, 5, 683. f) Kawabata, A. Rep. Prog. Phys. 2007, 70, 219.
- [17] Law, M.; Sirbuly, D. J.; Johnson, J. C.; Goldberger, J.; Saykally, R. J.; Yang, P. D. Science2004, 305, 1269.
- [18] Ozbay, E. Science (Review) 2006, 311, 189.
- [19] Wang, X. D.; Neff, C.; Graugnard, E.; Ding, Y.; King, J. S.; Pranger, L. A.; Tannenbaum, R.;

Wang, Z. L.; Summers, C. J. Adv. Mater. 2005, 17, 2103.

- [20] a) Könenkamp, R.; Word, R. C.; Schlegel, C. Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 6004. b) Könenkamp,
- R.; Word, R. C.; Godinez, M. Nano Lett. 2005, 5, 2005.
- [21] Kind, H.; Yan, H. Q.; Messer, B.; Law, M.; Yang, P. D. Adv. Mater. 2002, 14, 158.
- [22] a) Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G. Science 1997, 278, 2114. b) Zhang, B. P.; Liu, B. L.;
- Yu, J. Z.; Wang, Q. M.; Liu, C. Y.; Liu, Y. C.; Segawa, Y. Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 132113. c)
- Protasenko, V.; Gordeyev S.; Kuno, M. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 13160.
- [23] a) Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P. D. Nat. Mater. (London)
- 2005, 4, 455. b) Leschkies, K. S.; Divakar, R.; Basu, J.; Enache-Pommer, E.; Boercker, J. E.;
- Carter, C. B.; Kortshagen, U. R.; Norris, D. J.; Aydil, E. S. Nano Lett. 2007, 7, 1793.
- [24] a) Lee, C. J.; Lee, T. J.; Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Ruh, H.; Lee, H. J. Appl. Phys. Lett. 2002, 81,
- 3648. b) Zhu, Y. W.; Zhang, H. Z.; Sun, X. C.; Feng, S. Q.; Xu, J.; Zhao, Q.; Xiang, B.; Wang, R.
- M.; Yu, D. P. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 144. c) Tseng, Y. -K.; Huang, C. -J.; Cheng, H. -M.; Lin, I. -N.; Liu, K. -S.; Chen, I. -C. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 811.
- [25] a) Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C. W.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K. J.; Dai, H. J. *Science*, 2000, 287, 622. b) Cui, Y.; Wei, Q. Q.; Park, H. K.; Lieber, C. M. *Science* 2001, 293, 1289. c) Zhang, Y. S.; Yu, K.; Jiang, D. S.; Zhu, Z. Q.; Geng, H. R.; Luo, L. Q. *Appl. Surf. Sci.* 2005, 242, 212. d) Zheng, G. F.; Patolsky, F.; Cui, Y.; Wang, W. U.; Lieber, C. M. *Nat. Biotechnol.* (London) 2005, 23, 2005. e) Murphy, C. J. *Nat. Mater.* (London) 2007, 6, 259.
- [26] a) Wang, Z. L.; Song, J. H. Science 2006, 312, 242. b) Wang, X. D.; Song, J. H.; Liu, J.;
 Wang, Z. L. Science 2007, 316, 102. c) Qin, Y.; Wang, X. D.; Wang, Z. L. Nature (London) 2008, 451, 809.
- [27] a) Hochbaum, A. I.; Chen, R. K.; Delgado, R. D.; Liang, W. J.; Garnett, E. C.; Najarian, M.;
 Majumdar, A.; Yang, P. D. *Nature (London)* 2008, 451, 163. b) Boukai, A. I.; Bunimovich, Y.;
 Tahir-Kheli, J.; Yu, J. -K.; Goddard, W. A.; Heath, J. R. *Nature (London)* 2008, 451, 168.
- [28] Guo, M.; Diao, P.; Cai, S. M. Thin Solid Films 2007, 515, 7162.
- [29] Ge, L.; Sethi, S.; Ci, L; Ajayan, P. M.; Dhinojwala, A. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2007, 26, 10792.
- [30] Liu, C.; Yun, F.; Morkoç, H. J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2005, 16, 555.
- [31] a) Wang, M.; Guo, D. J.; Li, H. L. J. Solid State Chem. 2005, 178, 1996. b) Bai, X. L.; Pan,

N.; Wang, X. P.; Wang, H. Q. Chin. J. Chem. Phys. 2008, 21, 81.

[32] a) Heo, Y. W.; Norton, D. P.; Tien, L. C.; Kwon, Y.; Kang, B. S.; Ren, F.; Pearton, S. J.;
LaRoche, J. R. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 2004, 47, 1. b) Wang, Z. L. *J. Phys.: Condens. Matter* 2004, 16, R829. c) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.;
Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 041301. d) Pearton, S. J.; Norton, D.
P.; Heo, Y. W.; Tien, L. C.; Ivill, M. P.; Li, Y.; Kang, B. S.; Ren, F.; Kelly, J.; Hebard, A. F. *J. Electron. Mater.* 2006, 35, 862.

[33] Huang, M. H.; Wu, Y. Y.; Feick, H.; Tran, N.; Weber, E.; Yang, P. D. Adv. Mater. 2001, 13, 113.