

**Московский Ордена Ленина, Ордена Октябрьской Революции и  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Государственный Университет имени М.В.Ломоносова**

**ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

# **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ**

**А.В.Лукашин**

**А.А.Елисеев**

**Е.А. Померанцева**

**Москва 2007**

## Введение

Одномерными наноструктурами [1] называют большое число объектов, к ним относятся вис커еры, нити, нанопроволоки и наностержни. Часто к ним относят также нанотрубки и нанопровода. Хотя обычно считается, что длина вискеро́в и наностержней меньше длины нанонитей и нанопроволок, это определение не строго. Названия «вискереры» и «нити» употребляют в течение уже довольно длительного времени по отношению к одномерным структурам с диаметром в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких сотен микрон. Напротив, термины «нанопроволоки» и «наностержни» появились в литературе сравнительно недавно и они преимущественно обозначают одномерные структуры с диаметром не превосходящим несколько сотен нанометров.

Для роста и формирования одномерных структур предложено большое число различных методов, одни из которых используются очень широко, а другие привлекают меньше внимания. Эти методы могут быть разбиты на четыре основные группы:

- (1) Спонтанная кристаллизация
  - a. Испарение (или растворение) – конденсирование
  - b. Рост по механизму пар (или раствор) – жидкость – кристалл (ПЖК или РЖК)
  - c. Рекристаллизация под нагрузкой
- (2) Темплатный синтез
  - a. Гальванизация или электрофоретическое осаждение
  - b. Заполнение коллоидной дисперсией, расплавом или раствором
  - c. Химическое превращение
- d. Электроспиннинг
- e. Литография

Все перечисленные выше методы можно разделить на две группы: методы «сверху вниз» и методы «снизу вверх». Типичными примерами получения наноматериалов с использованием методов «сверху вниз» являются синтез больших молекул полимеров из индивидуальных блоков (мономеров) и рост кристаллов, при котором ростовые частицы (атомы, ионы или молекулы) упорядоченно собираются с образованием определенной кристаллической структуры. Спонтанная кристаллизация, темплатный синтез и электроспиннинг относят к подходам «снизу вверх», а литография является методом «сверху-вниз». Спонтанная кристаллизация обычно приводит к образованию монокристаллических нанопроволок или наностержней вдоль оси

преимущественного роста, которое зависит от кристаллической структуры вещества и свойств поверхности материала. При темплатном синтезе в основном получают поликристаллические или аморфные подукты. В этой работе будут детально рассмотрены различные подходы к синтезу одномерных структур.

## **Спонтанная кристаллизация**

Спонтанная кристаллизация – это процесс, управляемый уменьшением свободной энергии Гиббса или химического потенциала. Уменьшение свободной энергии Гиббса обычно осуществляется за счет фазового превращения, химической реакции или ослаблением нагрузки. Для образования одномерных структур необходим анизотропный рост, т.е. рост кристалла вдоль определенного направления должен происходить быстрее, чем вдоль других направлений. Однородные по размеру (т.е. одного диаметра вдоль всей длины) нанопроволоки, могут быть получены, если рост кристалла происходит вдоль одного направления, а в других направлениях кристалл не растет. При спонтанной кристаллизации для конкретного материала и заданных условий роста дефекты и примеси на поверхности граней роста могут играть важную роль для морфологии получаемого продукта.

## ***Рост в процессе испарения (растворения) – конденсации***

### **Фундаментальные аспекты роста в процессе испарения (растворения) – конденсации**

Процесс испарения – конденсации также называют ростом по механизму пар – кристалл или ростом кристалла из паровой фазы, однако здесь будет обсуждаться не только простой процесс испарения – конденсации. При получении желаемого материала между различными прекурсорами могут протекать химические реакции. Здесь же будет рассмотрен рост наностержней из растворов. Движущей силой при синтезе одномерных наноструктур методом спонтанной кристаллизации является уменьшение свободной энергии Гиббса, которое происходит за счет рекристаллизации или снятия пересыщения. Нанопроволоки и наностержни, полученные методом испарения – конденсации часто являются монокристаллами с небольшим числом дефектов. Образование одномерных

наноструктур в процессе испарения (или растворения) – конденсации происходит за счет анизотропного роста по нескольким механизмам, например:

(1) Различные скорости роста, характерные для различных граней кристалла. Например, для кремния со структурой алмаза скорость роста граней  $\{111\}$  меньше, чем граней  $\{110\}$ .

(2). Наличие дефектов в определенных направлениях кристалла, например, в направлении винтовой дислокации.

(3). Предпочтительное накопление или загрязнение примесями определенных граней кристалла.

Прежде чем обсуждать рост нанопроволок в процессе испарения – конденсации, сначала напомним фундаментальные аспекты роста кристаллов. Рост кристаллов в общем может быть рассмотрен как гетерогенная реакция. Обычный рост кристаллов происходит согласно последовательности шагов, показанных на рис. 1:

(1) Диффузия ростовых частиц из объемной фазы (например, пара или жидкости) на поверхность роста, что обычно происходит достаточно быстро и поэтому не является лимитирующим скорость роста кристалла процессом.

(2) Адсорбция и десорбция ростовых частиц на и с растущей поверхности. Это может быть лимитирующим скорость роста процессом, если пересыщение или концентрация ростовых частиц низки.

(3). Диффузия по поверхности адсорбированных ростовых частиц. Во время диффузии по поверхности адсорбированные частицы могут либо встраиваться в позиции роста, что приводит к росту кристалла, либо вырываться с поверхности обратно в объемную фазу.

(4). Рост поверхности за счет необратимого внедрения адсорбированных ростовых частиц в структуру кристалла. При достаточном пересыщении или высокой концентрации ростовых частиц этот процесс будет являться лимитирующим скорость роста шагом и будет определять скорость роста кристалла.

(5). Если на поверхности во время роста образуются побочные продукты, они будут десорбироваться с поверхности роста, освобождая место, поэтому ростовые частицы будут адсорбироваться на поверхность и процесс роста кристалла продолжится.

(6). Побочные продукты диффундируют с поверхности для освобождения позиций роста для дальнейшего роста кристалла.



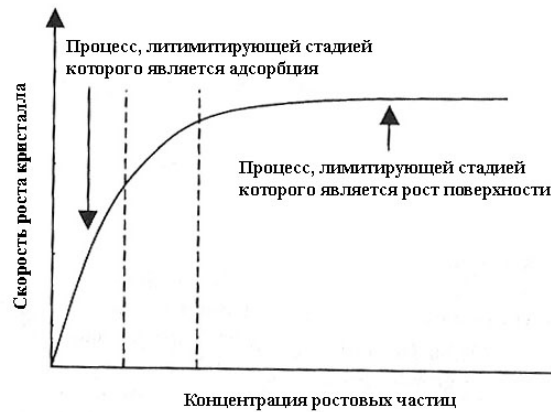
**Рис. 1.** Схематическое представление поэтапного роста кристалла, происходящего в процессе гетерогенной реакции.

Для роста большинства кристаллов, лимитирующим скорость роста процессом является адсорбция – десорбция ростовых частиц на поверхность (шаг 2) или рост поверхности (шаг 4). Когда шаг 2 является лимитирующим процессом, скорость роста определяется скоростью конденсации,  $J$  (атомов/см<sup>2</sup> сек), что зависит от числа ростовых частиц, адсорбированных на поверхности роста, что в свою очередь прямо пропорционально давлению пара или концентрации,  $P$ , ростовых частиц в паре согласно уравнению (1):

$$J = \frac{\alpha \sigma P_0}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент аккомодации,  $\sigma = (P - P_0)/P_0$  – пересыщение ростовых частиц в паре и  $P_0$  – равновесное давление пара над кристаллом при температуре  $T$ ,  $m$  – атомный вес ростовых частиц, а  $k$  – константа Больцмана. Коэффициент аккомодации описывает долю сталкивающихся с поверхностью ростовых частиц, которые впоследствии встраиваются в растущую поверхность; это специфическое свойство поверхности. Поверхность с высоким коэффициентом аккомодации будет обладать высокой скоростью роста по сравнению с поверхностью с низким  $\alpha$ . Значительное различие между коэффициентами аккомодации разных граней кристалла приведет к анизотропному росту. Когда концентрация ростовых частиц очень низка, более вероятно, что лимитирующим процессом будет адсорбция. Для конкретной системы на начальном этапе скорость роста увеличивается линейно с увеличением концентрации ростовых частиц. Дальнейшее увеличение концентрации ростовых частиц приведет к смене лимитированного адсорбцией на лимитированный ростом поверхности процесс. Когда

рост поверхности становится лимитирующим шагом, скорость роста становится независимой от концентрации ростовых частиц, как схематично показано на рис. 2. Высокая концентрация или давление пара ростовых частиц в паровой фазе увеличивает вероятность образования дефектов, таких как включения примесей. Высокая концентрация может приводить к вторичному зародышеобразованию на растущей поверхности, что останавливает эпитаксиальный или монокристалльный рост.



**Рис. 2.** Зависимость скорости роста от концентрации ростовых частиц. При низкой концентрации рост кристалла лимитируется диффузией и таким образом скорость роста линейно возрастает при увеличении концентрации ростовых частиц. При высокой концентрации лимитирующей стадией является реакция на поверхности и поэтому скорость роста кристалла становится независимой от концентрации ростовых частиц.

Столкновение ростовых частиц с поверхностью роста может быть описано в терминах времени пребывания на поверхности и/или диффузионного расстояния, пройденного частицей до ее вырывания с поверхности в паровую фазу. Время пребывания на поверхности,  $\tau_s$ , для ростовой частицы задается следующим образом:

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right) \quad (2)$$

где  $\nu$  – колебательная частота эдатома (т.е. адсорбированной ростовой частицы, на поверхности, обычно  $10^{12}$  сек $^{-1}$ ), а  $E_{des}$  – энергия десорбции, необходимая для вырывания ростовой частицы в паровую фазу. Во время нахождения на поверхности роста, ростовая частица будет диффундировать по поверхности с коэффициентом диффузии,  $D_s$ :

$$D_s = \frac{1}{2} \alpha_0 \nu \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right) \quad (3)$$

где  $E_s$  - энергия активации диффузии по поверхности, а  $\alpha_0$  – размер ростовой частицы. Таким образом, среднее диффузионное расстояние,  $X$ , для ростовой частицы от места ее столкновения с поверхностью выражается как:

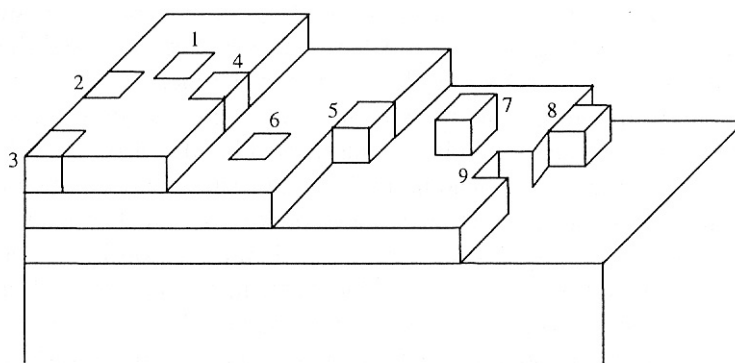
$$X = \sqrt{2D_s \tau_s} = \alpha_0 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{kT}\right) \quad (4)$$

Очевидно, что если на поверхности кристалла среднее диффузионное расстояние гораздо больше, чем расстояние между двумя позициями роста, например, изгибами или выступами, все адсорбированные ростовые частицы будут внедрены в кристаллическую структуру, и коэффициент аккомодации будет равен единице. Если среднее диффузионное расстояние гораздо меньше, чем расстояние между позициями роста, все адатомы будут возвращаться обратно в газовую фазу и коэффициент аккомодации будет равен нулю. Коэффициент аккомодации зависит от энергии десорбции, энергии активации диффузии по поверхности и плотности позиций роста.

Когда шаг 2 протекает достаточно быстро, рост поверхности (шаг 4) становится лимитирующим скорость процессом. Различные грани кристалла обладают разными энергиями поверхности. Различные грани в определенном кристалле характеризуются различной плотностью атомов, кроме того, атомы на различных гранях обладают разным числом оборванных связей, результатом чего являются разные энергии поверхности. Такая разница в энергии поверхностей или числе оборванных химических связей приводит к различным механизмам и скоростям роста. Согласно теории периодических цепочек связей (ПЦС) Хартмана (Hartman) и Пердока (Perdok) [2] все грани кристалла можно разделить на три группы, основываясь на количестве разорванных периодических цепочек связей на определенной грани: плоские поверхности, ступенчатые поверхности и изогнутые поверхности. Количество разорванных периодических цепочек связей можно понять как количество разорванных связей, приходящихся на атом на определенной грани. Сначала рассмотрим механизмы роста на плоской поверхности.

Для плоской поверхности классическая теория ступенчатого роста была разработана Косселом (Kossel), Штранским (Stranski) и Волмером (Volmer) [3]. Они установили, что поверхность кристалла на атомном уровне не является гладкой или однородной, и именно неоднородности отвечают за рост кристалла. Чтобы проиллюстрировать механизм ступенчатого роста, рассмотрим поверхность  $\{100\}$  простого кубического кристалла, а каждый атом представим в виде куба с координационным числом шесть (шесть химических связей), как это схематично показано

на рис. 3. Когда атом адсорбируется на поверхность, он случайно диффундирует по ней. Когда он подходит к энергетически выгодной позиции, атом необратимо внедряется в структуру кристалла, что приводит к росту поверхности. Однако атом может вырваться с поверхности обратно в паровую фазу. На плоской поверхности адсорбированный атом при диффундировании может встретить различные позиции с различными энергиями. Атом, адсорбированный на плоский участок, образует одну химическую связь с поверхностью; такой атом называют эдатоном, и с термодинамической точки зрения это является энергетически невыгодной позицией. Если атом диффундирует к выступу на поверхности кристалла, он образует две химических связи и занимает стабильное положение. Если атом попадает на позицию изгиба-выступа, образуются три химических связи. Атом, попадающий в позицию изгиба образует четыре химических связи. Выступ, изгиб-выступ и изгиб являются позициями роста; попадание атома в эти позиции необратимо и приводит к росту поверхности. Рост плоской поверхности происходит за счет развития ступеней (выступов). Для определенных граней кристалла и определенных условий роста, скорость роста будет зависеть от плотности ступеней. Повышенная плоскость ступеней будет способствовать необратимому внедрению эда́то́мов за счет уменьшения среднего диффузионного расстояния между позициями столкновения атомов из паровой фазы с поверхностью и позициями роста, до момента когда эдато́м вырвется обратно в газовую фазу.

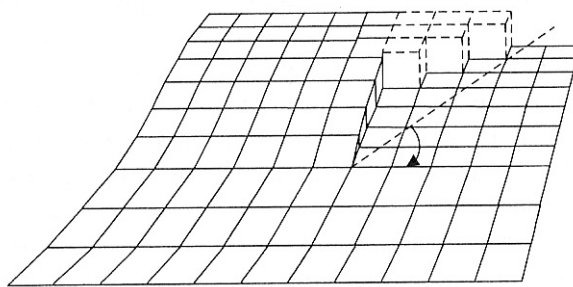


**Рис. 3.** Схема, иллюстрирующая механизм ступенчатого роста. В качестве примера показана грань  $\{100\}$  простого кубического кристалла, а каждый атом изображен в виде куба, у которого координационное число в объеме кристалла равно шести (шесть химических связей).

Очевидным ограничением данного механизма роста является проблема восстановления позиций роста, когда все доступные ступени оказываются завершены. Бертон (Burton), Кабрера (Cabrera) и Франк (Frank) [4] предположили, что источником создания новых позиций роста может выступать винтовая дислокация, что обеспечит



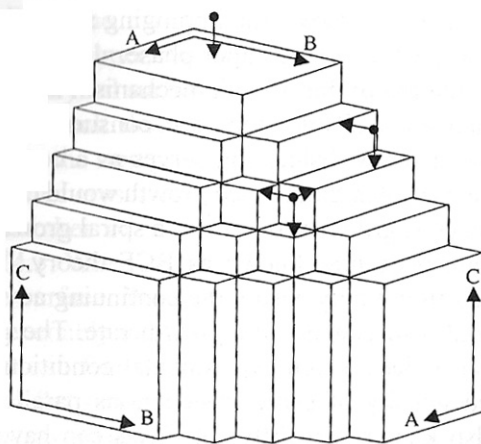
продолжение ступенчатого роста (как это показано на рис. 4). В этом случае рост кристалла происходит по спирали. Наличие винтовой дислокации будет не только гарантировать постоянное продвижение поверхности роста, но также увеличит скорость роста. Скорость роста данной грани кристалла при заданных экспериментальных условиях увеличивается с ростом плотности винтовых дислокаций параллельных направлению роста. Также известно, что разные грани могут обладать значительно отличающейся способностью размещать дислокации. Наличие дислокации на определенной грани может привести к анизотропному росту, например, к образованию нанопроволок и наностержней.



**Рис. 4.** Схематичное изображение роста кристалла по спирали, при этом винтовая дислокация служит постоянным источником создания позиций роста, за счет чего ступенчатый рост не прекращается.

Теория ПЦС позволяет по-новому взглянуть на различие скоростей роста и поведение разных граней [2, 5, 6]. Чтобы проиллюстрировать теорию ПЦС, Рассмотрим простой кубический кристалл, как показано на рис. 5 [2]. Согласно теории периодических цепочек связей, грань  $\{100\}$  является плоской поверхностью (обозначается F-грань) с одной периодической цепочкой связей, идущей по такой поверхности;  $\{110\}$  является ступенчатой поверхностью (S-грань), на которой имеется две периодических цепочки связей; и  $\{111\}$  является изогнутой поверхностью (К-грань), на которой имеется три периодических цепочки связей. На поверхности  $\{110\}$  каждая позиция является либо ступенью, либо выступом, таким образом любой сталкивающийся с этой поверхностью атом будет встраиваться в структуру кристалла, куда бы на этой поверхности он ни попал. Для грани  $\{111\}$  каждая позиция является изгибом поверхности, поэтому любой атом, адсорбированный на эту поверхность, будет необратимо встраиваться в структуру кристалла. Для обеих граней  $\{110\}$  и  $\{111\}$  рост поверхности осуществляется по механизму случайного добавления и ни один из адсорбированных атомов не вырывается обратно в паровую фазу. Очевидно, что в простом кубическом кристалле грани  $\{110\}$  и

$\{111\}$  обладают более высокой скоростью роста по сравнению с гранью  $\{100\}$ . Для обеих S- и K-граней, процесс роста всегда лимитируется адсорбцией, т.к. коэффициент аккомодации на этих двух типах поверхностей равен единице. Для F-границ коэффициент аккомодации изменяется между нулем (отсутствие роста) и единицей (лимитированный адсорбцией рост) в зависимости от наличия выступов и изгибов.



**Рис. 5.** Схематическая иллюстрация теории периодических цепочек связей. В простом кубическом кристалле грани  $\{100\}$  являются плоскими (F-границ), они характеризуются одной периодической цепочкой связей, тянущейся через такую поверхность;  $\{110\}$  является ступенчатой гранью (S-грань), она характеризуется двумя периодическими цепочками связей; и  $\{111\}$  является изогнутой гранью (K-грань), которая характеризуется тремя периодическими цепочками связей. [2]

Вышерассмотренные теории помогают понять, почему некоторые грани в кристалле растут гораздо быстрее, чем другие. Однако, поверхности с большими скоростями роста часто полностью пропадают, т.е. поверхности с большими энергиями поверхности будут исчезать. В термодинамически равновесном кристалле будут оставаться только поверхности с наименьшими энергиями поверхности [7, 8]. Таким образом, образование нанопроволок и наностержней, полностью основанное на разных скоростях роста разных граней, характерно для ограниченного набора материалов с определенными кристаллическими структурами. Однако для продолжительного роста вдоль оси наностержня или нанопроволоки необходимы другие механизмы, такие как механизм дефектного или примесного роста.

Следует отметить, что для анизотропного роста, необходимо небольшое пересыщение. В идеальном случае концентрация должна быть выше, чем равновесная концентрация (насыщение) для поверхности роста, но равна или меньше, чем равновесная концентрация для других поверхностей. Низкий уровень пересыщения необходим для анизотропного роста, тогда как средний уровень пересыщения способствует объемному

росту кристаллов, а высокий уровень пересыщения приводит к вторичному гомогенному зародышеобразованию, в результате чего образуется поликристаллический порошок.

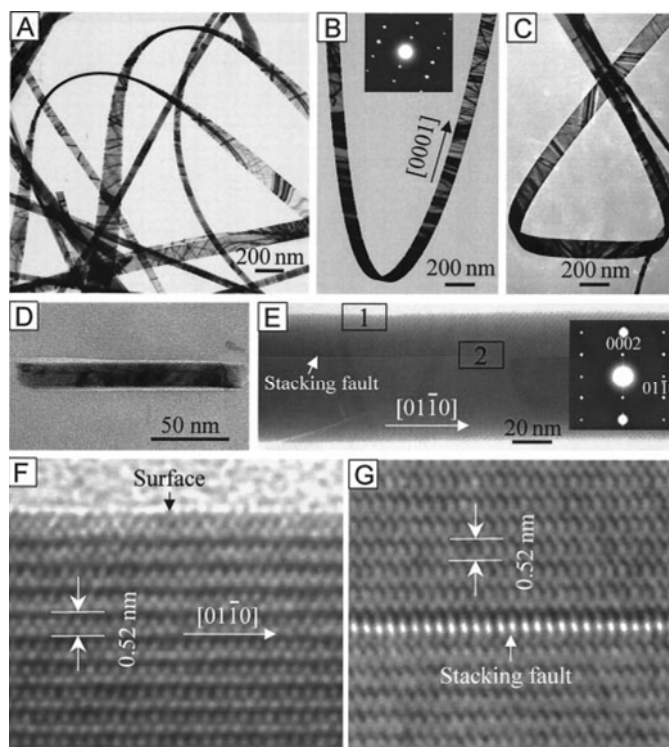
## **Рост по механизму испарения – конденсации**

В 1955 году Сирс [9] впервые объяснил рост вискеро́в (или нанопроволок диаметром  $\sim 200$  нм и длиной 1 -2 мм) ртути по механизму аксиальной винтовой дислокации. Вискеры ртути были выращены с использованием метода испарения – конденсации; температура конденсации составляла  $-50^{\circ}\text{C}$  под вакуумом, и оценочная скорость аксиального роста была порядка 1.5 мкм/сек при пересыщении 100 (в данном случае пересыщение определяется как отношение давления паров к равновесному давлению). Было установлено, что вискеры обладали одинаковым радиусом по всей длине; это свидетельствует о том, что поперечный рост отсутствовал или был пренебрежим. В последующей статье Сирс [10] продемонстрировал что тонкие вискеры других материалов, включая цинк, кадмий, серебро и сульфид кадмия также могут быть получены методом испарения – конденсации. Экспериментальные условия варьировались в зависимости от типа материала: температура роста изменялась от  $250^{\circ}\text{C}$  для кадмия до  $850^{\circ}\text{C}$  для серебра, а пересыщение от  $\sim 2$  для сульфида кадмия до  $\sim 20$  для кадмия.

В дальнейшем большое количество исследователей посвятили свои работы подтверждению наличия винтовой дислокации и изучению ее роли для роста нанопроволок. Однако в большинстве случаев, различные методы анализа, включая электронную микроскопию и травление, не показали наличия аксиальной винтовой дислокации [11]. Во многих нанопроволоках или наностержнях, выращенных методом испарения – конденсации были обнаружены микродвойники и дефекты упаковки и было предположено, что именно они ответственны за анизотропный рост. Однако большое число других исследователей не обнаружили вообще никаких аксиальных дефектов при росте нанопроволок. Очевидно, что рост одномерных наноструктур не обязательно контролируется наличием двойников, хотя их образование является очень выжным при определении конечной морфологии кристалла [12]. Таким образом, очевидным становится, что для объяснения роста нанопроволок в процессе испарения – конденсации, необходимо больше экспериментальной информации.

Другой проблемой является тот факт, что наблюдаемая скорость роста нанопроволок превышает скорость конденсации, рассчитанной с использованием уравнения для плоской поверхности (уравнение 1), принимая коэффициент аккомодации равным единице. Это означает, что скорость роста нанопроволоки оказывается выше, чем

скорость достижения поверхности всех ростовых частиц. Для объяснения такого значительно ускоренного роста вискеро́в, была предложена теория дислокации – диффузии [13]. В этой модели высокая скорость роста объясняется следующим образом: материалы, осаждающиеся на вершине кристалла происходят из двух источников: прямая конденсация ростовых частиц из пара и миграция адсорбированных ростовых частиц (эда́томов) с боковых поверхностей на вершину растущего кристалла (растущую поверхность). Однако второй вариант маловероятен, т.к. граница между гранями служит энергетическим барьером для такой миграции [14 – 16].



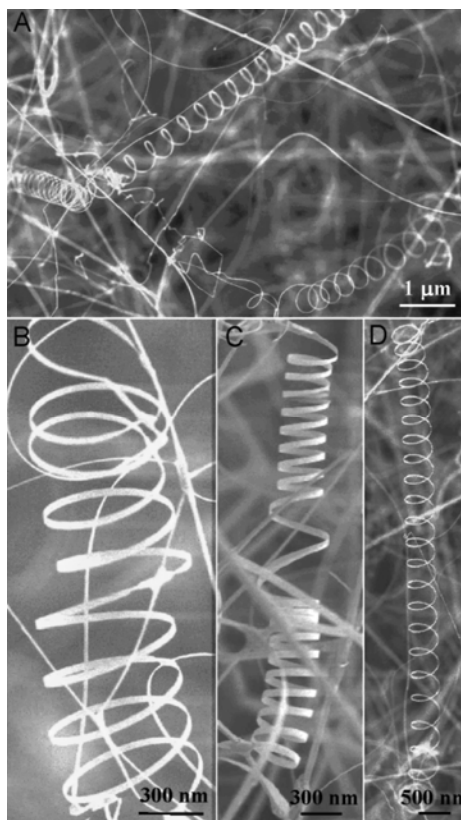
**Рис. 6.** Электронные микроскопические изображения (РЭМ и ПЭМ) наноремешков ZnO. [17].

Ванг и его сотрудники [17] вырастили монокристаллические наноремешки различных полупроводниковых оксидов путем испарения оксидов металлов при высоких температурах под вакуумом 300 торр и конденсированием на подложках из оксида алюминия, помещенных в такой же трубке из оксида алюминия в печи при сравнительно низких температурах. Таким образом были получены оксид цинка (ZnO) со структурой вюрцита, оксид олова ( $\text{SnO}_2$ ) со структурой рутила, оксид индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) с кристаллической структурой С-редких-земель и оксид кадмия ( $\text{CdO}$ ) со структурой NaCl. Чтобы проиллюстрировать находки исследователей, рассмотрим подробно рост наноремешков ZnO, т.к. сходные явления характерны и для остальных оксидов. На рис. 6 показаны

микрофотографии наноремешков ZnO, полученные с помощью РЭМ и ПЭМ [17]. Типичная толщина и отношение ширины к толщине наноремешков ZnO находятся в интервале от 10 до 30 нм и от  $\sim 5$  до 10, соответственно. Было установлено, что наноремешки растут в двух направлениях [0001] и [0110]. По всей длине наноремешков не было обнаружено винтовых дислокаций, за исключением одного дефекта упаковки, параллельного оси роста в наноремешках, растущих вдоль направления [0110]. Поверхности полученных наноремешков были чистыми, атомно жесткими и без покрывающих их аморфных фаз. Дальнейший микроанализ показал отсутствие атомных глобул на вершинах наноремешков. Вышеперечисленные наблюдения говорят о том, что наноремешки растут не по механизму ПЖК, который будет обсуждаться ниже. Рост нанопроволок не может быть приписан ни к анизотропному росту, вызванному винтовой дислокацией, ни ростом за счет наличия примесей. Более того, т.к. все перечисленные оксиды обладают разными кристаллическими структурами, маловероятно, что рост наноремешков связан с кристаллической структурой материала. Наноремешки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с моноклинной кристаллической структурой и  $\text{PbO}_2$  со структурой рутила были синтезированы с использованием той же методики [18]. Следует также отметить, что форма нанопроволок может зависеть от температуры роста. Более ранние работы показали, что монокристаллы ртути, выращенные при различных температурах, обладают пластинчатой формой или растут в виде вискероов [9, 19]. Методом испарения – конденсации также были получены ленты CdS [10].

Конг и Ванг [20] продемонстрировали, что путем контроля кинетики роста можно получить левовращающие спиралевидные наноструктуры и нанокольца за счет сворачивания монокристаллических наноремешков ZnO. Это явление может происходить за счет минимизации общей энергии, приписываемой спонтанной поляризации и эластичности. Спонтанная поляризация является результатом нецентросимметричной кристаллической структуры ZnO. В наноремешках, где доминирует грань (0001), положительные и отрицательные ионные заряды спонтанно устанавливаются на цинк- и кислород-завершенных  $\pm(0001)$  поверхностях, соответственно. На рис. 7 показаны микрофотографии синтезированных наноремешков ZnO со спиралевидной наноструктурой [20].

Лью и др. [21] синтезировали наностержни  $\text{SnO}_2$  из наночастиц при повышенных температурах. Наночастицы были химически синтезированы из  $\text{SnCl}_4$  методом инверсной микроэмульсии с использованием неионного поверхностно-активного вещества. Средний размер наночастиц составлял 10 нм и они были сильно агломерированы. Вероятно, что наночастицы  $\text{SnO}_2$  были аморфными. При нагревании до температур в интервале от 780

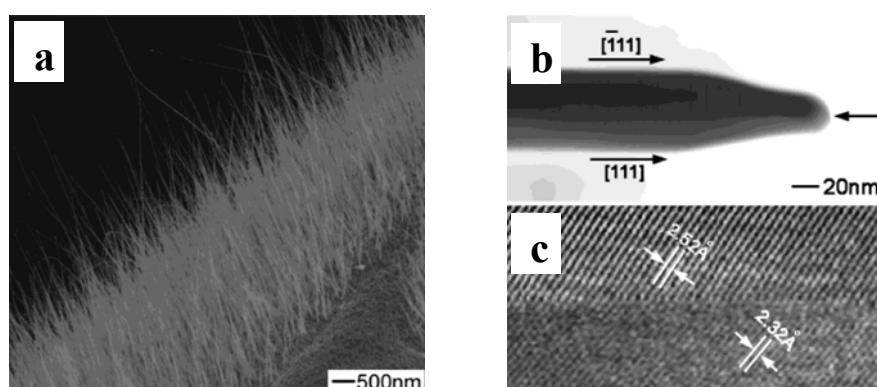


**Рис. 7.** Изображения РЭМ монокристаллических наноремешков ZnO со спиральной структурой. [20]

до 820°C на воздухе образовывались монокристаллические наностержни SnO<sub>2</sub> со структурой рутила. Это были прямые стержни одинакового диаметра от 20 до 90 нм и длиной от 5 до 10 мкм в зависимости от температуры и времени отжига. Нанопроволоки различных оксидов (ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и CuO) были синтезированы методом конденсации из паровой фазы [22]. На рис.8 показаны нанопроволоки CuO, полученные путем нагревания медной проволоки на воздухе до 500°C в течение 4 часов [23]. Нанопроволоки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC также были синтезированы нагреванием порошков этих материалов до повышенных температур [24].

Протекание химических реакций и образование промежуточных продуктов играют важную роль при синтезе нанопроволок разных материалов методом испарения – конденсации. Для создания летучих прекурсоров часто используют реакции восстановления. При этом в качестве восстановителей часто применяют водород, воду и углерод. Например, водород и вода были использованы при росте оксидных нанопроволок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO и SnO<sub>2</sub> в двух-стадийном процессе (восстановление и окисление) [25, 26], описанном ниже. Нанопроволоки кремния могут быть синтезированы термическим испарением монооксида кремния в восстановительной атмосфере [27]. Для этого порошок SiO нагревали до температуры 1300°C и пар монооксида кремния удерживался смесью

аргона с 5% водорода. Кремниевая подложка с ориентацией (100), на которой осуществлялся рост, выдерживалась при 930°C. Было установлено, что полученные таким образом нанопроволоки диаметром ~30 нм состоят из кремниевого ядра ~20 нм в диаметре и оболочки диоксида кремния толщиной ~5 нм. Полагают, что кремниевое ядро образуется в процессе восстановления монооксида кремния водородом. Оболочка из диоксида кремния может служить останавливающей преградой для роста боковых граней, результатом чего является однородный диаметр по всей длине нанопроволоки. Углерод использовали при синтезе нанопроволок MgO [28]. Хотя известно, что примеси обладают характеристической адсорбцией на разные грани кристалла и адсорбция примеси будет замедлять процесс роста, тем не менее, нанопроволок, выросших при конденсации пара со специально внесенными примесями, получено не было. Однако на внесение примесей часто ссылаются как на одну из причин, приводящих к анизотропному росту во время синтеза нанопроволок и наностержней.



**Рис. 8.** Изображения РЭМ (а) и ПЭМ (б) нанопроволок CuO, синтезированных нагреванием медной проволоки (диаметром 0.1 мм) на воздухе при температуре 500°C в течение 4 часов. Каждая нанопроволока представляла собой бикристалл, как это видно из данных электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения (с). [23]

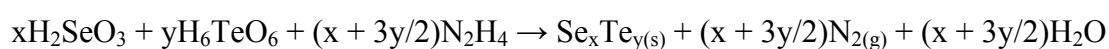
## Рост по механизму растворения – конденсации

Рост кристалла из раствора отличается от процесса испарения – конденсации средой, в которой происходит рост. В процессе растворения – конденсации ростовые частицы сначала растворяются в жидкой фазе, а затем диффундируют через нее и осаждаются на поверхности кристалла, что приводит к росту нанопроволок или наностержней.

Гейтс и др. [29] получили однородные монокристаллические нанопроволоки селена методом растворения – конденсации. На первом этапе в водном растворе были получены

сферические коллоидные частицы аморфного селена размером  $\sim 300$  нм путем восстановления селенистой кислоты избытком гидразина при  $100^\circ\text{C}$ . Когда раствор был охлажден до комнатной температуры, осадилось некоторое количество нанокристаллического селена с тригональной структурой. На втором этапе во время старения раствора при комнатной температуре в темноте аморфные коллоидные частицы селена растворились, в то время как кристаллиты селена разрослись. В этом превращении «твердое тело – раствор – твердое тело» морфология полученных анизотропных кристаллитов селена была определена кристаллической структурой материала, а именно наличием одномерных бесконечных спиральных цепочек селена, характеризующим его тригональную структуру. Тригональные кристаллы селена растут преимущественно вдоль направления  $[001]$  [30]. Селеновые нанопроволоки, полученные таким способом, характеризовались отсутствием дислокаций.

Метод растворения – конденсации с одновременно протекающей химической реакцией также использовали для синтеза наностержней кристаллического  $\text{Se}_x\text{Te}_y$  [31]. Смесь селенистой кислоты и ортотеллуровой кислоты была восстановлена избытком гидразина в водной среде при  $\sim 100^\circ\text{C}$  [32]:

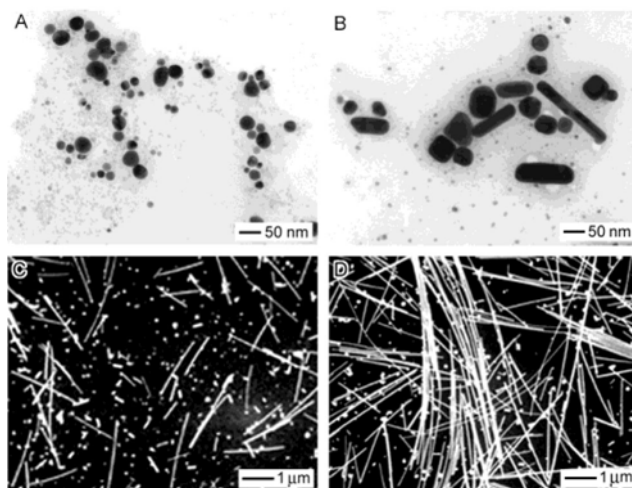


Теллур может легко осаждаться в виде кристаллических гексагональных нанопластинок за счет гомогенного зародышеобразования при условиях проведенного эксперимента [33]. Постулируется, что атомы селена и теллура, полученные в ходе показанной выше реакции восстановления, будут расти на нанопластинках теллура, превращаясь в наностержни с направлением роста  $[001]$ . Синтезированные таким образом наностержни обычно характеризуются длиной меньше 500 нм и средним диаметром  $\sim 60$  нм, их стехиометрический химический состав описывается формулой  $\text{SeTe}$  и они обладают тригональной кристаллической структурой, подобной структурам селена и теллура. Гидразин может также способствовать росту наностержней непосредственно из металлических порошков в растворе. Например, монокристаллические наностержни  $\text{ZnTe}$  с диаметром 30 – 100 нм и длиной 500 – 1200 нм были синтезированы сольвотермически с использованием металлических порошков Zn и Te в качестве реагирующих веществ и гидрата гидразина в качестве растворителя [34]. Постулируется, что гидразин не только служит восстановителем, но и способствует анизотропному росту.

Ванг и др. [35] получили монокристаллические нанопроволоки  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  с диаметром 40 – 80 нм и длиной до 150 мкм в расплаве флюса  $\text{NaCl}$ .  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  смешивали с



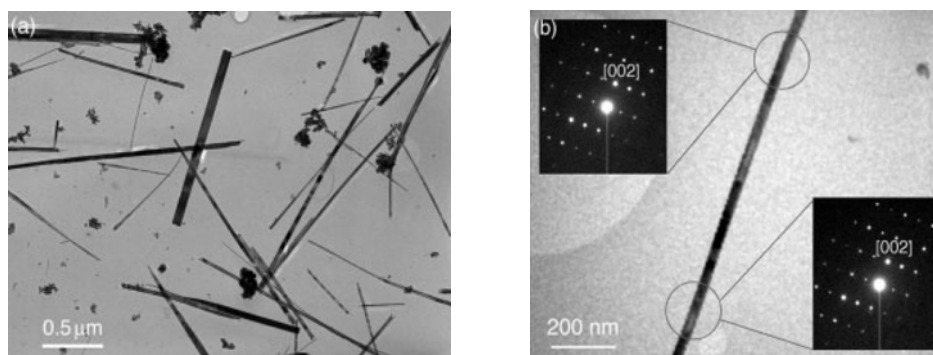
NaCl и эфиром нонилфенила (НФ-9) и нагревались до 850°C. После охлаждения NaCl вымывали дистиллированной водой. НФ-9 использовали, чтобы избежать образование мелких частиц. Считается, что нанопроволоки растут в процессе созревания Оствальда, а использование НФ-9 также понижает температуру эвтектики системы и стабилизирует меньшие частицы прекурсора.



**Рис. 9.** Изображения РЭМ нанопроволок серебра, выращенных в растворе с использованием наночастиц платины в качестве зародышеобразователей. [36]

Нанопроволоки могут расти в растворе на чужеродных кристаллах, которые в этом случае выступают в качестве зародышей для гетероэпитаксиального роста. Сан и др. [36] синтезировали нанопроволоки серебра диаметром 30 – 40 нм и длиной ~ 50 мкм с использованием наночастиц платины в качестве зародышей. Ростовые частицы серебра образовывались при восстановлении  $\text{AgNO}_3$  этиленгликолем, в то время как анизотропный рост достигался введением в раствор поверхностно-активного вещества - поливинил пирролидона (ПВП). Адсорбция полимерного ПАВ на некоторых поверхностях роста кинетически блокировала их рост, в результате чего образовывались однородные кристаллические нанопроволоки серебра. Данные ПЭМ показали, что направлениями роста нанопроволок серебра с кубической гранецентрированной решеткой являются  $[2\bar{1}\bar{1}]$  и  $[01\bar{1}]$ . На рис. 9 показаны нанопроволоки серебра, выращенные в растворе с использованием в качестве зародышей наночастиц Pt [36]. В процессе растворения – конденсации также могут быть выращены нанопроволоки на подложке. Говендер и др. [37] получили наностержни ZnO на стеклянных подложках из раствора ацетата или формиата цинка и гексаметиленотетрамина при комнатной температуре. Эти ограниченные наностержни были преимущественно ориентированы в направлении  $[0001]$  (что параллельно оси  $c$ ) с диаметром около 266 нм и длиной ~ 3 мкм.

Нанопроволоки могут быть также получены с использованием методов, обычно применяемых для синтеза нанокристаллов, т.е. разложением металло-органических соединений в присутствии координирующей органики. Например, Урбан и его сотрудники [38, 39] синтезировали нанопроволоки монокристаллического  $\text{BaTiO}_3$  с диаметром в интервале от 5 до 70 нм и длиной свыше 10 мкм методом разложения раствора изопропоксида бария титана,  $\text{BaTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_6$ . Для этого избыток 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  добавляли к раствору гептадекана, содержащего  $\text{BaTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_6$  и олеиновую кислоту в молярном соотношении 10:1 при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Затем реакционную смесь выдерживали при  $280^\circ\text{C}$  в течение 6 часов, в результате чего образовывался белый осадок, состоящий из агрегатов нанопроволок. Разъединенные нанопроволоки были получены при воздействии ультразвука и фракционировании между водой и гексаном. На рис. 10 показаны изображения ПЭМ и электронная дифракция сходящегося пучка нанопроволок  $\text{BaTiO}_3$  [39]. Элементный анализ, рентгеновская дифракция и электронная дифракция показывают, что полученные нанопроволоки представляют собой монокристаллический  $\text{BaTiO}_3$  со структурой перовскита и направлением  $[001]$ , ориентированном вдоль оси проволоки. Следует заметить, что диаметры и длины полученных нанопроволок значительно варьируются и авторами не было предложено стратегии для контролируемого роста нанопроволок однородного размера.



**Рис. 10.** (а) Изображение ПЭМ нанопроволок  $\text{BaTiO}_3$ , показывающее, что продуктами реакции в основном являются нанопроволоки, а также небольшое количество ( $\sim 10\%$ ) агрегатов наночастиц. (b) Изображение ПЭМ единичной нанопроволоки  $\text{BaTiO}_3$  и электронная дифракция сходящегося пучка. [39].

Гидротермальный рост является еще одним методом, который используют для получения наностержней и вискеров из неорганических солей. Наностержни  $\text{CdWO}_4$  с моноклинной кристаллической структурой были получены гидротермальным методом при взаимодействии хлорида кадмия ( $\text{CdCl}_2$ ) с вольфраматом натрия ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) при температуре  $130^\circ\text{C}$  в течение 5 часов в интервале pH от 3 до 11. Полученные таким

образом наностержни вольфрамата кадмия составляли в диаметре 20 – 40 нм и достигали от 80 до 280 нм в длине [40]. В этом случае не было установлено определенное направление роста наностержней. Нанотрубки  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  были синтезированы с помощью гидротермального метода из порошка  $\text{TiO}_2$ , растворенного в водном растворе  $\text{NaOH}$  при  $130^\circ\text{C}$  [41]. Полученный продукт представлял собой полые трубки с диаметром  $\sim 9$  нм и длиной от 100 до нескольких сотен нм.

Нанопроволоки или наностержни, полученные методом испарения (растворения) – конденсации с большой вероятностью обладают ограниченной морфологией. Они обычно не вырастают очень длинными, и отношение длины к диаметру у них не является большой величиной (особенно при росте в растворе). Однако анизотропный рост, вызванный аксиальными дефектами, такими как винтовые дислокации, микродвойники и дефекты упаковки, или рост при введении примесей может приводить к росту нанопроволок с очень большим отношением длины к диаметру.

### ***Рост по механизму Пар (или Раствор)-Жидкость-Кристалл (ПЖК или РЖК)***

#### **Фундаментальные аспекты роста по механизму ПЖК или РЖК**

При росте кристаллов по механизму ПЖК, в систему намеренно вводится дополнительное вещество, часто называемое катализатором, которое способствует росту кристалла в одном направлении и ограничению роста в других направлениях для придания кристаллу определенной ориентации. Во время роста катализатор образует жидкую фазу, состоящую из материала катализатора или продукта его взаимодействия с материалом растущего кристалла. Эта капля служит ловушкой для частиц растущего материала. Постепенно капля становится обогащенной частицами растущего вещества и они осаждаются на поверхности роста, что приводит к росту кристаллов в одном направлении. Вагнер и др. [42, 43] впервые предложили теорию роста по механизму ПЖК более 40 лет назад для объяснения экспериментальных результатов и наблюдений, полученных при росте висковеров кремния, которые не могли быть объяснены в рамках теории испарения-конденсации. К этим явлениям относятся:

- (1) Отсутствие винтовых дислокаций или других дефектов вдоль направления роста.

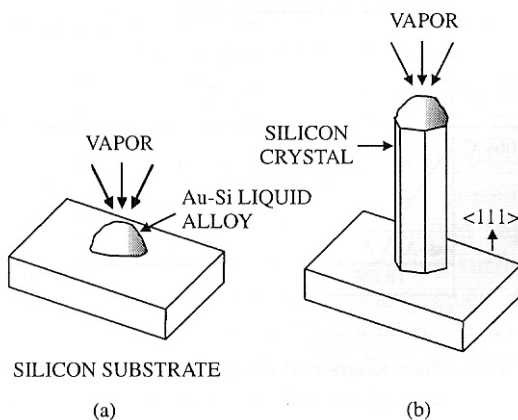
- (2) Направление роста  $[111]$  является самым медленным по сравнению с другими направлениями с низкими индексами, например,  $[110]$  в кремнии.
- (3) Необходимое присутствие примесей и
- (4) Наличие глобулообразных утолщений на вершинах вискеро́в.

Вагнер [44] обобщил экспериментальные детали, результаты и теорию механизма ПЖК в по-настоящему элегантной классической статье, а Гиваргизов [11] в дальнейшем получил большое количество экспериментальных наблюдений и разработал модели и теории процессов роста по механизму ПЖК. Несмотря на обширные исследования, которые были проделаны в этой области в последние годы, фундаментальные основы метода ПЖК практически не изменились. Вагнер обобщил требования для роста кристаллов по механизму ПЖК более 30 лет назад [44], но они до сих пор используются для понимания этого процесса:

- (1) Катализатор должен образовывать жидкий раствор при температуре осаждения растущего кристалла.
- (2) Коэффициент распределения катализатора должен быть меньше единицы при температуре осаждения.
- (3) Равновесное давление пара катализатора над каплей жидкости должно быть очень маленьким. Хотя испарение катализатора не изменяет состав насыщенного раствора жидкости, но оно уменьшает полный объем капли. Если дополнительное количество катализатора не поступает в каплю, ее объем уменьшается, а следовательно, диаметр нанопроволоки будет уменьшаться и рост кристалла остановится при полном испарении катализатора.
- (4) Катализатор должен быть химически инертен. Он не должен реагировать, например, с побочными продуктами, которые образуются в камере роста.
- (5) Очень важную роль играет энергия раздела фаз. Смачивание влияет на диаметр растущей нанопроволоки. Для заданного объема капли катализатора небольшой угол смачивания приводит к большой области роста, а значит, к росту нанопроволок большого диаметра.
- (6) При росте нанопроволок сложного состава в качестве катализатора может выступать одна из составляющих.
- (7) Для контролируемого роста в одном направлении должна быть хорошо кристаллографически определена граница твердое тело - жидкость. В этом случае одним

из простейших методов является использование монокристаллической подложки с желаемой кристаллической ориентацией.

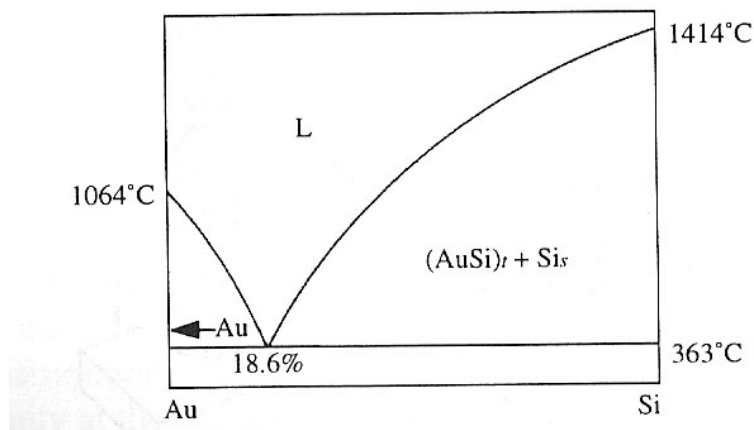
Процесс роста вискеро́в по механизму ПЖК может быть описан, как это схематично показано на рис. 11. Сначала частицы растущего вещества испаряются, затем диффундируют и растворяются в капле жидкой фазы. Поверхность жидкости обладает высоким коэффициентом аккомодации и поэтому она является предпочтительным местом для осаждения. При насыщении растущие частицы в капле жидкости будут диффундировать к и осаждаться на границе между подложкой и жидкостью. После осаждения происходит зародышеобразование и впоследствии начинается рост кристалла. Дальнейшее осаждение и рост приведут к разделению подложки и капли жидкой фазы таким образом, что капля окажется на вершине растущего кристалла, что в результате приводит к росту нанопроволок.



**Рис. 11.** Схематическое представление основных этапов роста кристаллов по механизму «Пар – Жидкость – Кристалл»: (a) начальное зародышеобразование и (b) продолжающийся рост.

В качестве классического примера роста вискеро́в по механизму ПЖК обычно рассматривают рост нанопроволок кремния с использованием золота в качестве катализатора. Тонкий слой золота наносят на кремневую подложку и отжигают при повышенной температуре (выше эвтектической точки в системе кремний - золото,  $T_{\text{эвт.}} = 385^{\circ}\text{C}$ ), которая обычно равна температуре роста. Во время отжига кремний и золото реагируют с образованием жидкой смеси в виде капли на поверхности кремниевой подложки. Равновесный состав достигается при температуре роста, как это показано на двухфазной диаграмме (рис. 12). Когда атомы кремния испаряются и конденсируются преимущественно на поверхности капли, жидкая фаза становится пересыщенной кремнием. Как следствие пересыщения, кремний будет диффундировать в направлении от

границы раздела жидкость - пар и осаждаться на границе раздела твердое тело - жидкость, что приводит к росту кристаллов кремния. Рост будет происходить в одном направлении перпендикулярно границе твердое тело - жидкость. Когда частицы растущего вещества адсорбируются на поверхности жидкой фазы, они будут в ней растворяться. Транспорт материала в жидкости является диффузионно контролируемым процессом и происходит при изотермических условиях. На границе между каплей жидкости и поверхностью роста рост кристалла в большой степени происходит так же как рост кристаллов по методу Чохральского.



**Рис. 12.** Фазовая диаграмма двойной системы золото – кремний.

Кристаллические дефекты, такие как винтовые дислокации, не являются необходимыми для роста по механизму ПЖК. Однако дефекты на границе могут способствовать росту и уменьшать необходимое пересыщение. Вискеры могут представлять собой монокристаллы, поликристаллические и аморфные материалы в зависимости от подложки и условий роста.

Очевидным является предпочтительная адсорбция ростовых частиц на каплю жидкости. На идеальной или неидеальной поверхности кристалла сталкивающиеся с ней ростовые частицы диффундируют вдоль поверхности. Во время диффузии ростовые частицы могут необратимо встраиваться в позиции роста (выступы и изгибы). Если ростовые частицы не находят предпочтительных позиций за данный промежуток времени (время резиденции), ростовые частицы перейдут обратно в газовую фазу. Поверхность жидкости сильно отличается от идеальной или неидеальной поверхности кристалла и может рассматриваться как «грубая» поверхность. Грубая поверхность состоит только из выступов или изгибов. Таким образом, каждая позиция на всей поверхности может служить ловушкой для ростовых частиц (коэффициент аккомодации на такой поверхности равен 1). Таким образом, скорость роста нанопроволок по методу ПЖК заметно высока за

счет наличия жидкой фазы. Вагнер и Эллис [45] обнаружили, что скорость роста кремниевых нанопроволок при использовании жидкого сплава Pt - Si в  $\sim 60$  раз выше, чем непосредственно на поверхности кремния при  $900^\circ\text{C}$ . Вероятно, что в дополнение к тому, что катализатор служит раковиной для растущих частиц из газовой фазы, он образует жидкую фазу с материалом роста и может служить катализатором для гетерогенной реакции.

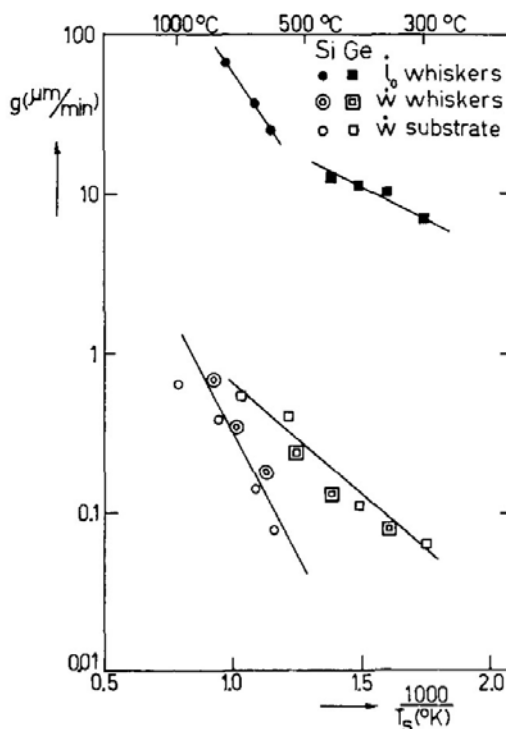
Равновесное давление пара зависит от энергии поверхности и радиуса кривизны поверхности согласно следующему уравнению Кельвина:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma\Omega}{kTr} \quad (5)$$

где  $P$  – давление пара над искривленной поверхностью,  $P_0$  – давление пара над плоской поверхностью,  $\gamma$  – энергия поверхности,  $\Omega$  – атомный объем,  $r$  – радиус поверхности,  $k$  – константа Больцмана. Если во время роста нанопроволок образуются ограниченные кристаллы, скорость продольного и поперечного роста будет определяться поведением роста отдельных граней. Однако, если нанопроволоки имели бы цилиндрическую форму, скорость поперечного роста была бы значительно меньше, чем продольного, в предположении, что у всех поверхностей одинаковая энергия поверхности. Боковая поверхность с очень маленьким радиусом ( $< 100$  нм) обладала бы значительно более высоким давлением по сравнению с плоской растущей поверхностью. Пересыщенное давление пара или концентрация ростовых частиц над растущей поверхностью может быть гораздо ниже равновесного давления пара над выпуклой (боковой) поверхностью тонких нанопроволок. Для роста однородных высококачественных кристаллических нанопроволок или наностержней пересыщение должно быть относительно небольшим, таким образом не будет происходить рост на боковых поверхностях. Сильное пересыщение приведет к росту других граней, так же как при росте кристалла из паровой фазы, описанном выше. Дальнейшее увеличение пересыщения приведет к вторичному зародышеобразованию на поверхностях роста, в результате чего эпитаксиальный рост остановится.

На рис. 13 приведено сравнение скоростей аксиального ( $V_{\parallel}$ ) и поперечного ( $V_{\perp}$ ) роста нанопроволок Si и Ge, а также скорость роста пленок этих материалов. При этом в качестве прекурсоров использовали  $\text{SiH}_4$  и  $\text{GeH}_4$ , а в качестве катализаторов – целый ряд материалов: Au, Ag, Cu, Ni и Pd [46]. Этот рисунок говорит о том, что скорость поперечного роста и скорость роста пленок одинаковы, тогда как скорость аксиального

роста нанопроволок Si и Ge, осуществляющегося по механизму ПЖК, приблизительно в два раза больше, чем скорость роста по механизму пар - кристалл при тех же условиях.



**Рис. 13.** Сравнение аксиальной и поперечной скоростей роста нанопроволок кремния и германия, а также скорость роста подложки (пленки) этих материалов при использовании  $\text{SiH}_4$  и  $\text{GeH}_4$  в качестве прекурсоров и различных металлов (Au, Ag, Cu, Ni, Pd) в качестве катализаторов. [46].

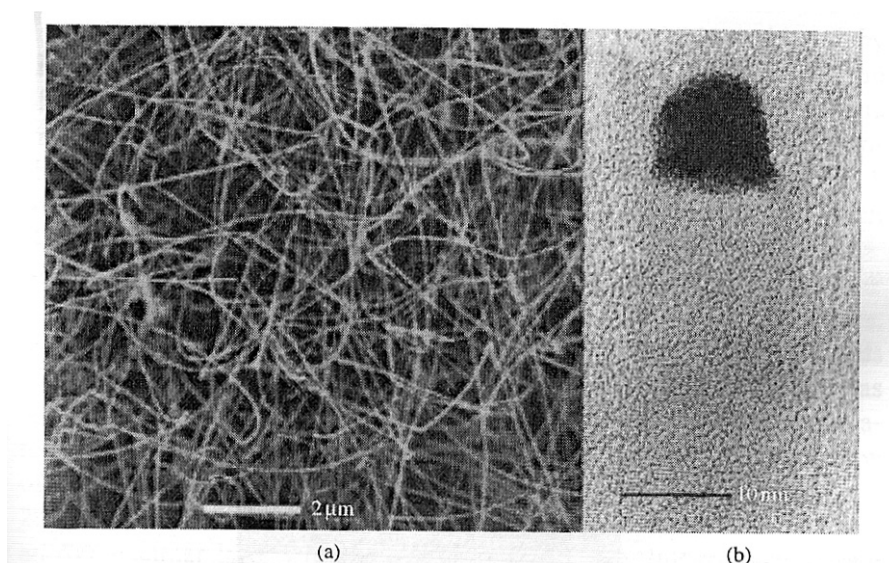
Более высокая скорость роста частично может достигаться благодаря тому факту, что площадь поверхности, на которой происходит конденсация ростовых частиц при росте по механизму ПЖК, больше, чем площадь поверхности при росте кристаллов из паровой фазы. В то время как поверхностью роста является граница между каплей жидкости и твердой поверхностью, поверхностью конденсации является граница между каплей жидкости и паровой фазой. В зависимости от угла контакта, площадь поверхности капли может быть в несколько раз больше, чем площадь поверхности роста.

## Рост нанопроволок различных материалов по механизму ПЖК

Рост нанопроволок Si и Ge является хорошо изученным и разработанным процессом [47 - 49]. На рис. 14 показаны типичные нанопроволоки кремния, которые были выращены по механизму ПЖК [48]. Сначала для роста кремниевых нанопроволок в качестве катализатора использовали только золото, однако в дальнейшем было установлено, что другие катализаторы также можно эффективно применять для



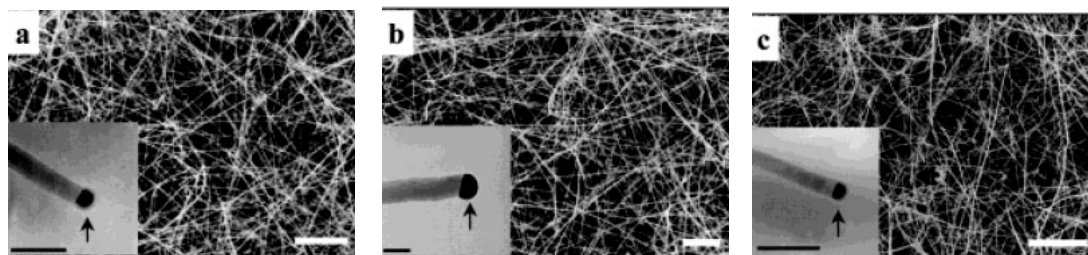
образования нанопроволок различных материалов. Например, нанопроволоки Si можно синтезировать с использованием в качестве катализатора железа при относительно высоких температурах роста (порядка 1200°C) [50, 51]. Для этого смесь, состоящую из порошка кремния и 5 масс. % железа обрабатывали лазером или просто нагревали до 1200°C и выдерживали при этой температуре. Нанопроволоки обладали номинальным диаметром ~ 15 нм и длиной от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. Аморфный слой оксида кремния ~2 нм толщиной покрывал кремниевые нанопроволоки. Слой аморфного оксида, вероятно, образовался во время роста при высокой температуре из-за небольшого протекания кислорода в камеру, где происходило осаждение.



**Рис. 14.** (a) Микрофотография автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии нанопроволок кремния, синтезированных по методу ПЖК и (b) изображение ПЭМ высокого разрешения вершины проволоки диаметром 15 нм, показывающее решеточные плоскости Si и нанокластеры золота. [48].

Нанопроволоки сложных соединений также можно вырастить с использованием метода ПЖК. Например, Дуан и Лиебер [52] вырастили нанопроволоки проводников типа III-V: GaAs, GaP, GaAsP, InAs, InP, InAsP; типа II-VI: ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и типа IV-IV: сплавы SiGe. Нанопроволоки GaAs были выращены с использованием золота, серебра и меди в качестве катализаторов, тогда как все остальные нанопроволоки были получены с использованием только золота. Из таблицы видно, что большинство кристаллов растут преимущественно в направлении [111], кроме CdS, нанопроволоки которого растут вдоль направлений [100] и [002] и CdSe, направление роста нанопроволок которого [110]. Также было замечено, что все нанопроволоки обладали желаемым стехиометрическим составом. Для нанопроволок сплавов  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  состав варьировался в зависимости от температуры осаждения, при этом значение  $x$  изменялось от 0.95 до 0.13. Такое изменение в

химическом составе выросших нанопроволок объясняется тем фактом, что оптимальные температуры роста двух индивидуальных нанопроволок сильно отличались. На рис. 15 показаны микрофотографии нанопроволок сложных полупроводниковых соединений, полученных с помощью метода ПЖК [52]. Авторы также указали, что катализатор для роста по механизму ПЖК можно подобрать без тщательного анализа фазовых диаграмм путем установления металлов, в расплавах которых растворяются компоненты нанопроволок, но которые не образуют твердых соединений, которые были бы более стабильны, чем фаза желаемых нанопроволок: т.е. идеальный металл-катализатор должен быть физически активен, но химически стабилен или инертен.

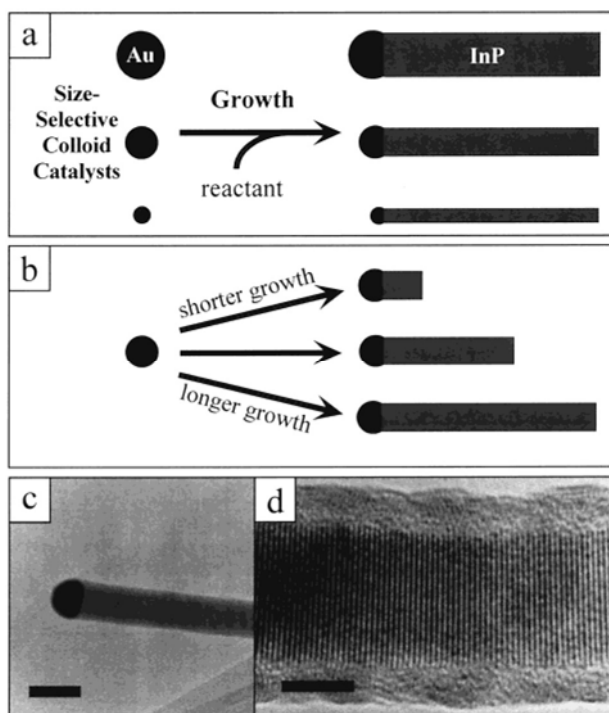


**Рис. 15.** Изображения автоэмиссионной РЭМ нанопроволок полупроводников сложного состава, выращенных по методу ПЖК: (a) GaAs, (b) GaP и (c) GaAs<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>. Шкала равна 2 мкм. [52].

## Контроль над размером нанопроволок

Размер нанопроволок, получаемых по методу ПЖК, определяется размером капли катализатора. Для получения более тонких нанопроволок, нужно просто уменьшить размер капель жидкой фазы. Для формирования маленьких капель катализатора подложку обычно покрывают тонким слоем материала катализатора и затем отжигают при повышенных температурах [53]. Во время отжига, катализатор реагирует с подложкой с образованием эвтектики, что приводит к уменьшению полной энергии поверхности. Типичным примером является использование золота в качестве катализатора и кремния в качестве подложки. Размер капель катализатора можно контролировать путем варьирования толщины пленки катализатора на подложке. В общем, чем тоньше пленка, тем более мелкие капли образуются, что приводит к росту нанопроволок меньшего диаметра. Например, пленка золота толщиной 10 нм дает нанопроволоки германия диаметром 150 нм, тогда как пленка толщиной 5 нм приводит к росту германиевых нанопроволок диаметром 80 нм [54]. Однако дальнейшее уменьшение толщины пленки катализатора не привело к дальнейшему уменьшению диаметра нанопроволок германия.

Этот факт указывает на то, что существует минимальный размер капель жидкости, которого можно достичь при применении тонких пленок.



**Рис. 16.** Схема, иллюстрирующая общее представление о контроле диаметра и длины нанопроволок за счет варьирования размера капли катализатора и времени роста, соответственно. [55].

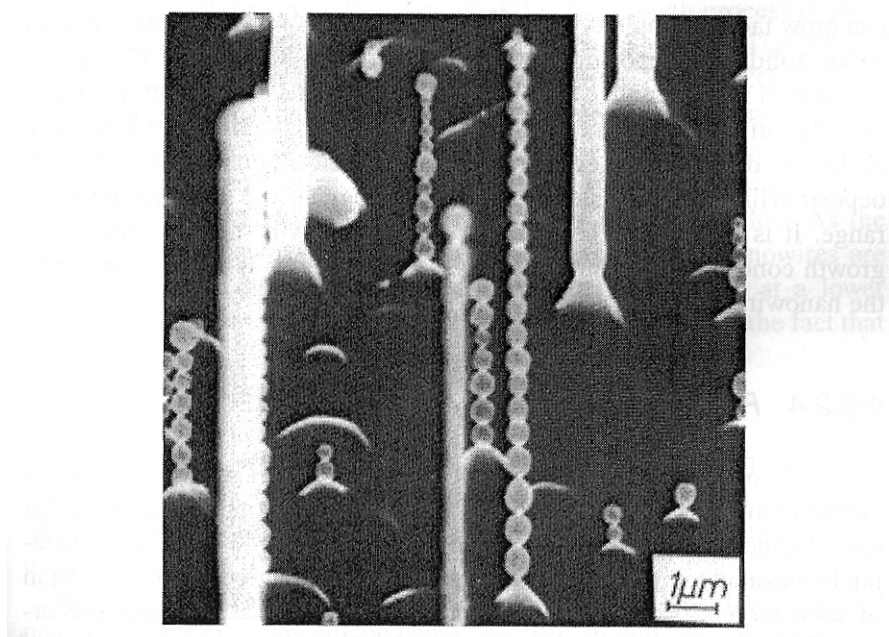
Дальнейшего уменьшения диаметра нанопроволок можно достичь с использованием дисперсионных моноразмерных коллоидных смесей, нанесенных на подложку вместо тонкой пленки катализатора [55, 56]. Нанопроволоки GaP были выращены методом лазерного каталитического роста [49] с использованием коллоидных частиц золота [56]. Коллоидные частицы золота, представляющие собой нанокластеры, были помещены на подложки из оксида кремния, а реагирующие вещества Ga и P были получены из твердого вещества GaP методом лазерной абляции. Монокристаллические нанопроволоки GaP растут вдоль направления [111] и обладают стехиометрическим соотношением 1 : 0.94, что было подтверждено РСМА. Диаметр нанопроволок GaP определялся размером нанокластеров золота. Нанопроволоки GaP, выращенные с использованием коллоидных частиц золота диаметром 8.4, 18.5 и 28.2 нм, обладали диаметром 11.4, 20 и 30.2 нм, соответственно. Похожий метод применяли для получения нанопроволок InP [55]. Температура роста составляла  $\sim 500 - 600^\circ\text{C}$ , при этом рост проводился в постоянном токе аргона ( $100 \text{ см}^3$  в минуту под давлением 200 торр). Для абляции использовали эксимерный лазер ArF с длиной волны 193 нм. Полученные нанопроволоки InP были монокристаллическими с направлением роста [111]. На рис. 16

схематически показана общая концепция контроля длины и диаметра растущих нанопроволок путем варьирования времени роста и размера коллоидных частиц катализатора [55]. В дальнейшем также на всех нанопроволоках был обнаружен слой аморфного оксида толщиной 2 – 4 нм. Было предположено, что наличие слоя аморфного оксида является результатом разрастания аморфного InP на боковых гранях и последующего окисления, которое происходило, когда образцы были вынесены на воздух. Разрастание на боковых гранях не является процессом, катализируемым коллоидными частицами, и подразумевает пересыщенные концентрации паров растущих компонент в системе.

Т.к. диаметр нанопроволок, растущих по механизму ПЖК, контролируется только размером капель катализатора, более тонкие проволоки могут быть получены с использованием более мелких капель. Однако у этого подхода есть предел. Из уравнения 6 ясно, что равновесное давление пара над твердой поверхностью зависит от кривизны этой поверхности. Такая же зависимость была обнаружена для растворимости вещества в жидкой фазе. По мере уменьшения размера капель растворимость повышается. Для роста очень тонких нанопроволок, необходимы очень маленькие капли. Однако выпуклая поверхность капли с очень маленьким радиусом будет обладать очень высокой растворимостью. В результате в паровой фазе должно быть создано высокое пересыщение, которое может способствовать поперечному росту на боковой поверхности нанопроволок по механизму пар – твердое тело. Таким образом, вместо однородных по диаметру нанопроволок могут быть созданы конические структуры. Также высокое пересыщение может инициировать гомогенное зародышеобразование в газовой фазе или вторичное зародышеобразование на поверхности нанопроволок.

Также следует отметить еще одну отличительную черту роста по механизму ПЖК. Согласно уравнению Кельвина в более крупных каплях катализатора равновесные растворимость и пересыщение ростовых частиц можно достигнуть проще по сравнению с более мелкими каплями. Рост нанопроволок будет продолжаться, только если концентрация ростовых частиц выше равновесной растворимости. Путем контроля пересыщения в паровой фазе можно поддерживать давление пара ниже равновесной концентрации в маленьких каплях, тогда рост самых тонких нанопроволок будет остановлен. Если рост проводится при высоких температурах и диаметр получаемых нанопроволок очень мал, часто наблюдается нестабильность в радиальном размере, как показано на рис. 17 [11]. Такая нестабильность объясняется осцилляцией размера капли жидкости на вершине растущей проволоки и концентрации ростовых частиц в капле

жидкости [11]. Такая нестабильность может быть еще одним барьером для синтеза очень тонких нанопроволок.



**Рис. 17.** Нестабильность в размере диаметра нанопроволок, полученных по методу ПЖК. [11].

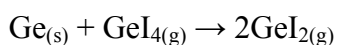
Диаметр нанопроволок, выращенных по механизму ПЖК, определяется минимальным размером капли катализатора при равновесных условиях [44]. Методы, с помощью которых можно достичь маленьких размеров капель катализатора, очевидны. Например, лазерная абляция может быть использована для осаждения материала катализатора на нагретую подложку при контролируемых давлении и температуре для образования кластеров нанометрового диаметра [57]. Подобным образом многие другие методики, связанные с испарением, могут быть использованы для осаждения кластеров катализатора нанометрового размера на подложки и дальнейшего роста нанопроволок.

Нанопроволоки или наностержни, полученные методом ПЖК, обычно обладают цилиндрической морфологией, т.е. не содержат ярко-выраженных граней на боковой поверхности и обладают однородным диаметром. Для обоих методов Чохральского и ПЖК характерно, что рост происходит при температурах, близких к температуре плавления или равновесной температуре жидкость – твердое тело. При определенной температуре поверхности могут подвергаться переходу от ограненной (гладкой) к «грубой» поверхности (переход огрубления) [58]. Ниже температуры огрубления поверхность гладкая, а выше этой температуры тепловое движение атомов поверхности преодолевает энергию поверхности раздела фаз и приводит к тому, что ограненный кристалл огрубляется. Рост ограненных монокристаллов из расплава возможен только для

ограниченной группы материалов, в которую входят кремний и висмут [59]. Грани могут развиваться во время осаждения ростовых частиц из пара на боковую поверхность. Этот процесс может сильно влиять на морфологию кристалла. Хотя для заданной температуры скорость осаждения пар - кристалл гораздо меньше, чем скорость по механизму ПЖК. Т.к. разница в скоростях осаждения по этим двум механизмам уменьшается при увеличении температуры, осаждение ростовых частиц из пара очень сильно влияет на морфологию в высокотемпературном интервале. Замечено, что диаметр нанопроволоки может изменяться при изменении условий роста, а также если катализатор (жидкая фаза) испаряется или встраивается в структуру нанопроволок.

## Прекурсоры и катализаторы

Для роста по механизму ПЖК и для метода испарение – конденсация были использованы разнообразные прекурсоры. Для получения нанопроволок кремния эффективным оказывается использование газообразных прекурсоров, например,  $\text{SiCl}_4$  [53]. Испарение твердых тел при нагревании до повышенных температур также является одним из часто используемых методов [60]. Лазерная абляция твердых тел – еще один широкоиспользуемый метод, используемый для получения парообразных прекурсоров [49, 61]. Для способствования испарению твердых прекурсоров, можно использовать подход, согласно которому происходит образование промежуточных соединений. Например, Ву и др. [54] использовали смесь Ge и  $\text{GeI}_4$  в качестве прекурсоров для выращивания нанопроволок германия. Прекурсоры испарялись с образованием летучих соединений согласно следующей химической реакции:

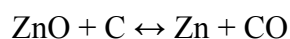


Пар, состоящий из  $\text{GeI}_2$ , транспортировался в камеру роста, конденсировался на каплях жидкого катализатора (в этой работе использовали Au/Si) и диспропорционировал согласно уравнению:



Для роста наностержней GaN [62] в качестве прекурсоров использовали аммиак и ацетилацетонат галлия; для наностержней  $\text{B}_4\text{C}$  - клозо-1,2-дикарбадодекаборан ( $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ) [63]; для наностержней SiC – метилтрихлоросилан [64].

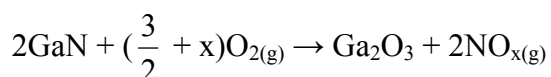
Нанопроволоки ZnO были выращены на покрытых золотом кремниевых подложках (толщина покрытия составляла от 2 до 50 нм) путем нагревания смеси ZnO и порошка графита (1:1) до 900 - 925°C в постоянном токе аргона в течение 5 – 30 минут [65]. Толщина полученных таким образом нанопроволок ZnO зависит от начальной толщины покрытия золота. Для покрытия толщиной 50 нм диаметр нанопроволок обычно варьируется от 80 до 120 нм и их длина составляет 10 – 20 мкм. Более тонкие нанопроволоки 40 – 70 нм в диаметре и длиной 5 – 10 мкм были выращены на подложках, покрытых слоем золота толщиной 3 нм. Полученные нанопроволоки ZnO являются монокристаллическими и ориентированными в основном в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Считается, что процесс роста ZnO отличается от роста нанопроволок кремния. Этот процесс включает в себя восстановление ZnO графитом с образованием паров Zn и CO при высоких температурах (выше 900°C). Пары Zn переносятся к и реагируют с катализатором (Au), который к тому моменту уже образовал эвтектическую жидкую фазу Au – Si с материалом кремниевой подложки. При этом образовались капли сплава Zn – Au – Si. По мере насыщения капель цинком, образуются кристаллические нанопроволоки ZnO вероятно за счет реакции между Zn и CO при более низкой температуре. Описанный выше процесс можно легко понять, учитывая тот факт, что реакция:



является обратимой при температурах порядка 900°C [66]. Хотя присутствие небольшого количества CO не должно значительно изменить фазовую диаграмму, нанопроволоки ZnO не удалось получить без использования графита.

Любые материалы или смеси могут быть использованы в качестве катализатора, если они удовлетворяют требованиям, описанным Вагнером [44]. Так нанопроволоки кремния были выращены с использованием железа в качестве катализатора [49]. А для роста нанопроволок германия использовали смесь Au и Si [54].

Монокристаллические нанопроволоки моноклинного оксида галлия ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) были получены с использованием обычного дугового разряда [67]. Порошок GaN, смешанный с 5 масс. % порошков переходных металлов ( $\text{Ni/Co} = 1:1$  и  $\text{Ni/Co/Y} = 4.5:4.5:1$ ), впериессовывали в небольшое отверстие в графитовом аноде. По время роста поддерживалось общее давление 500 торр аргона и кислорода (в соотношении 4:1). Диаметр полученных нанопроволок составлял порядка 33 нм, а направление их роста:  $[001]$ , при этом на поверхности не было обнаружено аморфного слоя. Ниже приведена возможная химическая реакция образования  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ :



Монокристаллические нанопроволоки  $\text{GeO}_2$  были получены испарением порошка смеси германия и 8 масс. % железа при  $820^\circ\text{C}$  в потоке аргона под давлением 200 торр [68]. Диаметр полученных нанопроволок составляет от 15 до 80 нм. Хотя железо добавляли в смесь в качестве катализатора для направления роста нанопроволок, на вершинах игл не было обнаружено глобул, обычно характеризующих механизм ПЖК. Авторы работы утверждают, что нанопроволоки  $\text{GeO}_2$  растут по механизму, отличному от механизма ПЖК. Также было отмечено, что во время эксперимента кислород не вводили в систему намеренно. Кислород мог протекать в реакционную камеру извне и реагировать с германием с образованием оксида.

Катализатор также можно вносить *in situ*. В этом случае прекурсор смешивают с катализатором и проводится одновременное испарение при высоких температурах. Смесь прекурсора и катализатора реагируют либо в паровой фазе, либо на поверхности подложки с образованием жидкой капли. И прекурсор и катализатор конденсируются на поверхности подложки при достижении пересыщения при температуре ниже, чем температура испарения. Последующий рост нанопроволок будет продолжаться, как это уже было описано выше.

Ю с сотрудниками [69] сообщали о синтезе аморфных нанопроволок кремния методом ПЖК. Смесь кремния с 20 масс. % оксида кремния и 8 масс. % железа была подвержена абляции с использованием эксимерного лазера с длиной волны 246 нм в токе аргона при 100 торр. Fe использовали в качестве катализатора, а температура роста составляла  $1200^\circ\text{C}$ . Соотношение элементов в нанопроволках составляет  $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ , они обладают однородным размером с диаметром порядка 15 нм и длиной до нескольких сотен микрон.

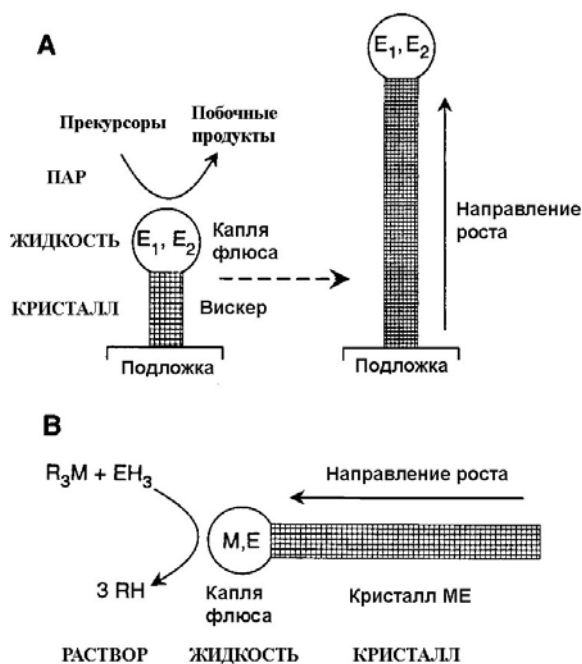
Нанопроволоки GaN были получены с использованием индия в качестве катализатора в реакции между галлием и аммиаком [70]. Нанопроволоки обладают диаметром от 20 до 50 нм и длиной до нескольких микрон. Они являются высокочистыми кристаллическими проволоками с преобладающим направлением роста [100]. Также следует отметить, что нанопроволоки GaN могут быть получены с использованием железа в качестве катализатора [71], однако использование золота не привело к росту нанопроволок [70].



Также сообщалось, что в качестве катализатора для роста нанопроволок GaN могут быть использованы NiO и FeO [72]. Галлий вступает в реакцию с аммиаком при температурах 920 – 940°C. Монокристаллические нанопроволоки GaN обладают диаметром 10 – 40 нм и максимально длиной ~ 500 мкм, с преобладающим направлением роста [001]. Предполагается, что при условиях роста NiO и FeO сначала восстанавливались до металлов, и уже металлы реагировали с галлием с образованием жидкой фазы, что приводило к росту нанопроволок GaN по механизму ПЖК.

## Механизм роста виско́ров Раствор-Жидкость-Кристалл

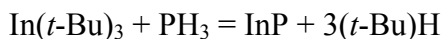
Обычно при росте виско́ров по механизму ПЖК необходимыми условиями являются высокая температура и вакуум. Альтернативный метод - Раствор-Жидкость-Кристалл (РЖК) - был разработан и применен для роста нановиско́ров InP, InAs и GaAs в группе Буро [73 - 75]. При этом реакция протекала в растворе при сравнительно низких температурах ( $\leq 230^\circ\text{C}$ ). Теория механизма РЖК очень сходна с теорией механизма ПЖК. На рис. 18 показаны схожие черты и различия этих двух методов [73].



**Рис. 18.** Сравнение механизмов роста одномерных структур: (а) ПЖК и (б) РЖК. [73].

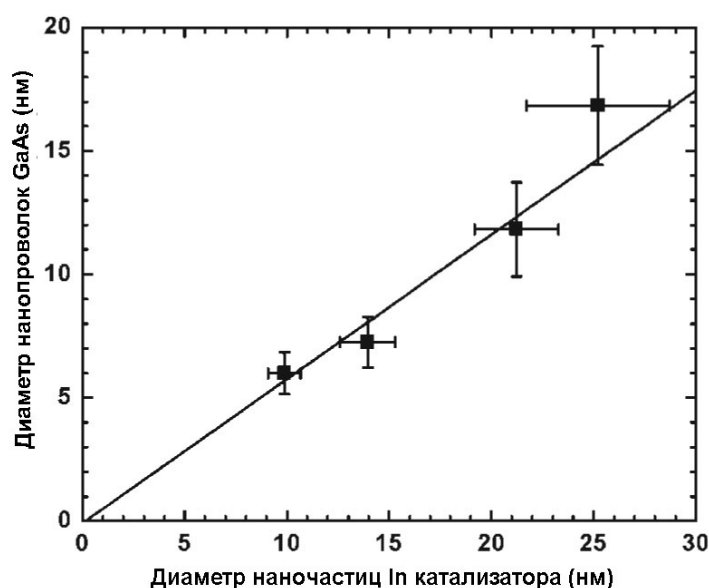
Полученные нанопроволоки были либо поликристаллическими, либо около-монокристаллическими диаметром 10 – 15 нм и длиной до нескольких микрон. Рассмотрим механизм РЖК на примере роста виско́ров InP. В качестве прекурсоров использовали обычные органометаллические соединения: In(*t*-Bu)<sub>3</sub> и PH<sub>3</sub>, которые

растворяли в углеводородном растворителе с протонным катализатором (например, MeOH, PhSH, Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> или PhCO<sub>2</sub>H). В растворе прекурсоры реагируют с образованием In и P для роста нанопроволок InP согласно следующей органометаллической реакции, которая обычно используется в методе химического газового осаждения [76]:



Индий плавится при 157°C с образованием жидких капель. При росте нанопроволок InP он работает как катализатор. Постулируется, что и P, и In растворяются в капле индия и осаждаются с образованием нанопроволок InP. Нанопроволоки InP растут преимущественно в направлении [111], также как и по механизму ПЖК.

Холмс и др. [77] использовали коллоидный катализатор для контроля диаметра кремниевых нанопроволок, растущих по механизму РЖК. Нанокластеры золота диаметром 2.5 нм использовали для направленного роста кремниевых нанопроволок в нагретом растворе, где давление превышало критическую точку раствора. Было получено большое количество бездефектных кремниевых нанопроволок с практически однородным диаметром в интервале от 4 до 5 нм и длиной порядка нескольких микрон. Раствор содержал гексан и дифенилсилан в качестве кремний-содержащего прекурсора. Раствор нагревали до 500°C под давлением 200 или 270 бар. При таких условиях роста дифенилсилан разлагается с образованием атомов кремния. Атомы кремния диффундируют к и реагируют с нанокластерами золота с образованием капли сплава кремний - золото. Когда раствор становится пересыщенным по кремнию, кремний осаждается из капли сплава с образованием вискероидов. Сверхкритические условия необходимы для образования капель сплава и для способствования кристаллизации кремния. Было установлено, что направление роста кремниевых вискероидов зависит от давления. Вискеры, выросшие при давлении 200 бар, предпочтительно росли в направлении [100], в то время как образцы, синтезированные при 270 бар, были почти все ориентированы в направлении [111]. Тонкое оксидное или углеводородное покрытие было обнаружено на всех вискерах, хотя невозможно было сказать, образовывалось ли оно во время или после роста. Диаметр и длину нановискероидов, растущих по методу РЖК, можно контролировать, варьируя размер жидкого катализатора и время роста, так же как и при росте по механизму ПЖК. Рис. 19 показывает линейную зависимость между диаметром нанопроволок GaAs и размером капли индиевого катализатора [75].



**Рис. 19.** Линейная зависимость между диаметром нанопроволок GaAs и размером частиц катализатора, In. [75].

### ***Перекристаллизация, вызванная напряжением***

Нанопроволоки также могут быть получены в процессе вызванной напряжением перекристаллизации, хотя в нанотехнологическом сообществе этому уделялось мало внимания. Известно, что при давлении на твердые тела при повышенных температурах образуются вискры и нанопроволоки диаметром порядка 50 нм [78]. Было, например, показано, что скорость роста вискероов олова увеличивается пропорционально прикладываемому давлению [78] и может достигать четвертого порядка при давлении 7500 psi [79]. Рост таких нанопроволок или вискероов основывается на наличии дислокации, расположенной в основании вискера [80] и рост происходит от основания к вершине [81]. Образование металлических наностержней, вероятно, происходит за счет пространственно ограниченного роста у поверхности между металлической пленкой и растущей нанопроволокой, в то время как в других направлениях роста не происходит. Однако в последнее время эта методика не используется широко для роста наностержней и нанопроволок.

## Темплатный синтез

Темплатный синтез наноструктурированных материалов является общим методом для получения наностержней и нанопроволок полимеров, металлов, полупроводников и оксидных материалов. Для этого используются различные темплаты с наноразмерными каналами. Наиболее часто используемыми и коммерчески распространенными темплатами являются мембраны из анодированного оксида алюминия [82] и трэковые полимерные мембраны [83]. Также в качестве темплатов используют наноканальные стекла [84], трэковые мембраны на основе слюды [85], мезопористые материалы [86], пористый кремний, полученный электрохимическим травлением [87], цеолиты [88] или углеродные нанотрубки [89, 90]. Мембраны из оксида алюминия с однородной параллельной структурой пор получают анодным окислением пластин алюминия в растворах серной, щавелевой или фосфорной кислот [82, 91]. Поры образуют регулярную гексагональную структуру с плотностями до  $10^{11}$  пор/см<sup>2</sup> [92]. Размеры пор можно получать в интервале от 10 нм до 100 мкм [92, 93]. Поликарбонатные мембраны получают бомбардировкой поликарбонатных пластин, толщина которых обычно составляет 6 – 20 мкм, ускоренными тяжелыми ионами [83]. При этом на пластинах образуются поврежденные бороздки, которые затем химически травят, превращая в поры. Поры при этом обладают однородным размером порядка 10 нм и хаотически распределены. Плотность пор может достигать  $10^9$  пор/см<sup>2</sup>.

Помимо желаемого размера пор или каналов, морфологии, распределения размерам и плотности пор, на темплатный материал налагаются и другие требования. Во-первых, темплатный материал должен быть совместим с условиями обработки. Например, при электрохимическом осаждении в качестве материала темплата должен использоваться диэлектрик. Во всех случаях, кроме темплата направленного синтеза, темплатный материал должен быть химически и термически инертен во время синтеза. Во-вторых, осаждаемый материал или раствор должен полностью смачивать стенки пор. В-третьих, для синтеза наностержней и нанопроволок осаждение должно начинаться со дна или края темплатных каналов и продолжаться от одной стороны к другой. Однако для получения нанотрубок, осаждение должно начинаться со стенки поры и продолжаться в направлении вовнутрь. Такой рост может приводить к блокированию пор, и поэтому его нужно избегать при росте «твердых» наностержней или нанопроволок. Кинетически достаточная релаксация поверхности приводит к максимальной плотности упаковки, поэтому предпочтительным

является диффузионно-лимитированный процесс. Также при выборе материала темплата учитываются легкость отделения вискеров от темплата.

## **Электрохимическое осаждение**

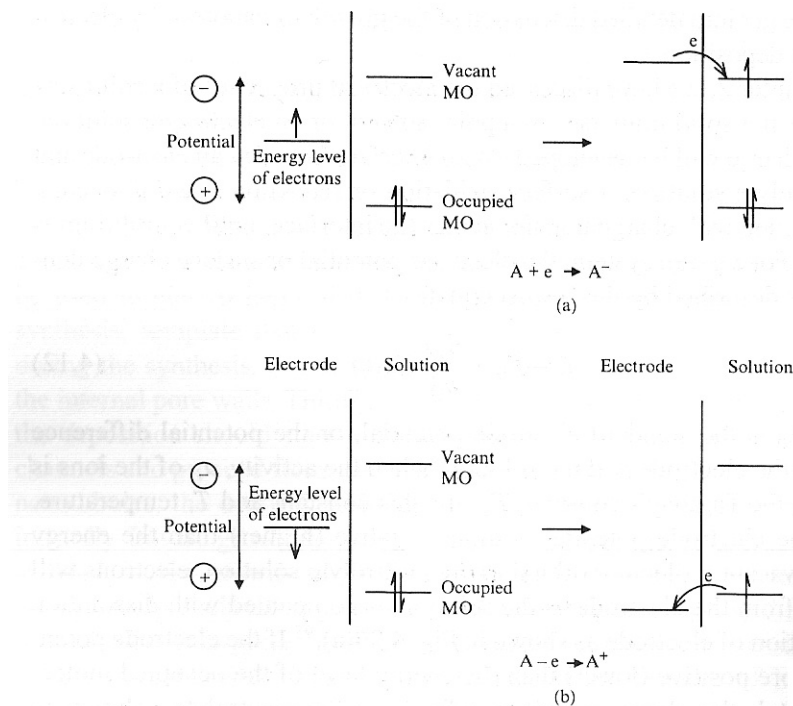
Электрохимическое осаждение, которое также называют электроосаждением, можно представить как электролиз, в результате которого происходит осаждение твердого материала на электрод. Этот процесс включает (1) ориентированную диффузию заряженных ростовых частиц (обычно положительно заряженных катионов) через раствор при приложении внешнего электрического поля и (2) восстановление заряженных частиц у поверхности роста или осаждения, которая также служит как электрод. Обычно электроосаждение применимо только к электропроводящим материалам, таким как металлы, сплавы, полупроводники и электропроводящие полимеры, так как после начального осаждения, электрод отделяется от раствора осадком и электрический ток должен идти через этот осадок для продолжения процесса осаждения. Электрохимическое осаждение широко используется при создании металлических покрытий; этот процесс также называется гальванизацией [94]. Когда осаждение происходит ограниченно внутри пор темплатных мембран, получают нанокомпозиты, а после удаления темплатной мембраны получают наностержни и нанопроволоки.

При погружении твердого тела в полярный растворитель или раствор электролита, поверхность постепенно заряжается. На границе между электродом и раствором электролита происходит окисление или восстановление поверхности, что сопровождается переносом заряда через границу до достижения равновесия. Для данной системы электродный потенциал или плотность поверхностного заряда,  $E$ , описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{R_g T}{n_i F} \ln(a_i) \quad (6)$$

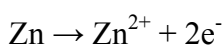
где  $E_0$  – стандартный электродный потенциал, или разность потенциалов между электродом и раствором, когда активность  $a_i$  ионов равна единице;  $F$  – константа Фарадея;  $R_g$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Когда потенциал электрода более отрицателен (выше), чем энергетический уровень наинизшей вакантной молекулярной орбитали раствора электролита, электроны будут передаваться от электрода в раствор, что сопровождается растворением или восстановлением электрода, как показано на рис. 20 (а) [95]. Если потенциал электрода более положителен (меньше), чем энергетический уровень наивысшей занятой молекулярной орбитали, электроны будут передаваться из раствора

электролита к электроду, и одновременно будет происходить осаждение и окисление ионов электролита на поверхности электрода, как показано на рис. 20 (б) [95]. Реакция останавливается при установлении равновесия.

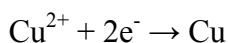


**Рис. 20.** Схематическое представление процессов (а) восстановления и (б) окисления частиц А в растворе. Показаны наивысшая заполненная молекулярная орбиталь (МО) и наинизшая свободная МО частиц А. Как видно они соответствуют  $E_0$  пар  $A/A^-$  и  $A^+/A$ , соответственно. [95].

Когда в раствор электролита погружают два электрода из разных материалов, каждый электрод будет входить в равновесие с раствором электролита. Это равновесие будет нарушено, если два электрода связать внешним контуром. Т.к. разные электроды характеризуются разными потенциалами, эта разница в электродных потенциалах будет являться движущей силой миграции электронов от электрода с более высоким электродным потенциалом в сторону электрода с более низким. Для иллюстрации электрохимического процесса рассмотрим медный и цинковый электроды, погруженные в водный раствор [96]. Допустим, что активности ионов меди и цинка равны единице. Сначала медный электрод обладает более положительным электродным потенциалом (0.34 В) по сравнению с цинковым электродом (-0.76 В). Во внешнем контуре электроны перетекают от более отрицательного электрода (Zn) к более положительному электроду (Cu). На границе цинк - раствор, происходит следующая реакция:



В ходе этой реакции на границе образуются электроны, которые затем перетекают через внешний контур к другому электроду (Cu). В то же время Zn продолжает растворяться (материал электрода переходит в раствор). На границе медь - раствор происходит восстановление, в результате которого на электрод осаждается медь, согласно следующему уравнению:



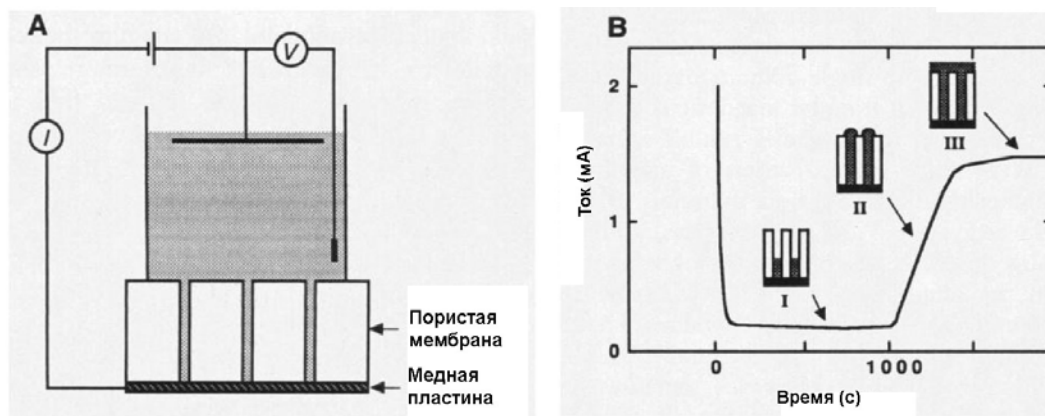
Этот спонтанный процесс завершается, только когда устанавливается новое равновесие. Из уравнения Нернста видно, что потенциал медного электрода уменьшается за счет уменьшения активности ионов меди в растворе, в то время как электродный потенциал цинка увеличивается за счет увеличения активности ионов цинка в растворе по мере протекания обеих реакций. Эта система является типичным примером гальванической ячейки, в которой химический потенциал превращается в электричество. Этот процесс можно изменить или даже обратить путем введения внешнего электрического поля в систему.

При приложении внешнего электрического поля к двум различным электродам электродный потенциал может быть изменен и электрохимическая реакция на обеих границах электрод - раствор становится обращенной и электроны перетекают от более положительного электрода к более отрицательному. Этот процесс называется электролизом и в нем происходит превращение электрической энергии в химический потенциал. Этот процесс широко используется для хранения энергии и обработки материалов. Система, используемая для электролиза, называется электролитической ячейкой; в такой системе электрод, связанный с положительной стороной источника энергии, является анодом, на котором происходит реакция окисления, тогда как электрод, связанный с отрицательной стороной источника энергии является катодом, на котором происходит процесс восстановления, сопровождающийся осаждением. Иногда электролитическое осаждение называют катодным осаждением.

В электролитической ячейке вовсе не обязательно анод будет растворяться в растворе электролита, а осадок являться тем же материалом, что и катод. Какая из электрохимических реакций происходит на электроде (аноде или катоде) определяется относительными электродными потенциалами материалов в системе. Благородные металлы часто используются в качестве инертных электродов в электролитических

ячейках. Типичный электролитический процесс состоит из нескольких этапов, каждый из которых может быть лимитирующим скорость процессом:

- (1) транспорт массы через раствор от одного электрода к другому
- (2) химические реакции на границах электрод - раствор
- (3) перенос электронов на поверхностях электродов и через внешний контур
- (4) другие поверхностные реакции, такие как адсорбция, десорбция или перекристаллизация



**Рис. 21.** Схема, иллюстрирующая организацию эксперимента для темплатного синтеза нанопроволок с использованием электрохимического осаждения. (а) Расположение электродов для осаждения нанопроволок. (б) Временная зависимость тока для электроосаждения Ni в поликарбонатной мембране с диаметром пор 60 нм при -1.0 В. На вставках показаны различные стадии электроосаждения. [98].

Электрохимическое осаждение можно использовать для получения нанопроволок металлов, полупроводников и проводящих полимеров без использования пористых темплатов. Такой рост нанопроволок проводящих материалов является саморазвивающимся процессом [97]. Когда небольшие флуктуации приводят к образованию мелких одномерных структур, они будут разрастаться в стержни и проволоки, т.к. электрическое поле и плотность линий тока между вершинами нанопроволок и противолежащим электродом становятся больше за счет более коротких расстояний по сравнению с расстоянием между двумя электродами. Ростовые частицы более вероятно будут осаждаться на вершины нанопроволок, что приведет к продолжительному росту. Однако этот метод мало используется на практике для синтеза нанопроволок, т.к. в этом случае очень сложно, или даже совсем невозможно, контролировать рост. Поэтому для роста нанопроволок методом электрохимического осаждения используют темплаты с желаемым размером каналов. На рис. 21 изображена типичная установка для роста нанопроволок методом электрохимического осаждения с

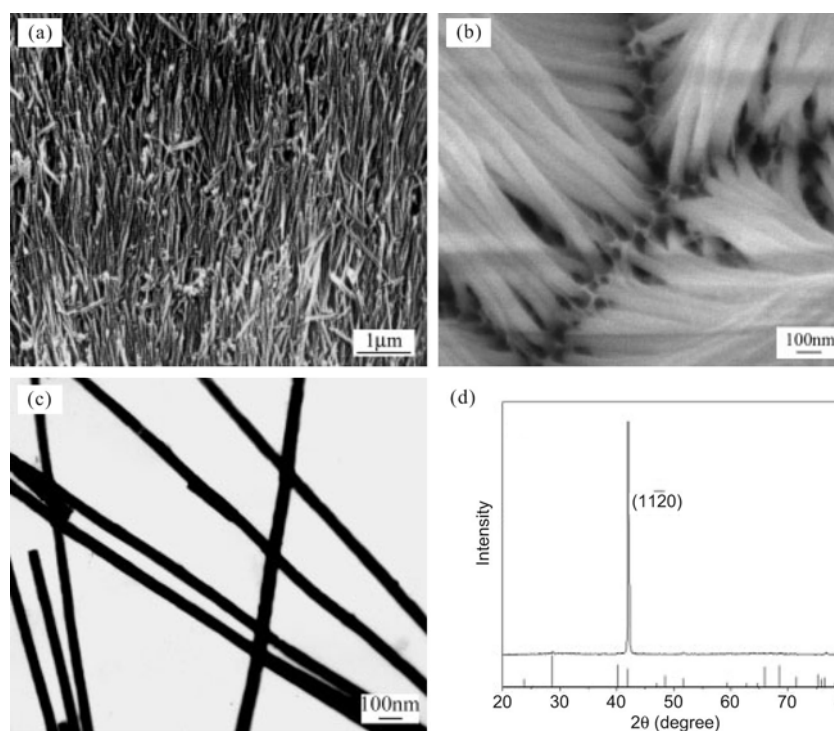


использованием темплатов [98]. Темплат присоединяют к поверхности катода, после чего он вносится в контакт с раствором. Анод помещают в раствор параллельно катоду. При приложении электрического поля катионы диффундируют к катоду и восстанавливаются на нем, что приводит к росту нанопроволок внутри пор темплата. На рисунке также схематично показана плотность тока на различных стадиях осаждения при приложении постоянного электрического поля. Поссин [85] получил различные металлические нанопроволоки методом электрохимического осаждения внутри пор трэковой мембраны на основе слюды. Вильямс и Джиордано [99] вырастили нанопроволоки серебра диаметром меньше 10 нм. Потенциостатический электрохимический темплатный синтез позволяет получать различные металлические нанопроволоки (например, Ni, Co, Cu и Au) с номинальным диаметром пор в интервале между 10 и 200 нм. Было установлено, что эти нанопроволоки полностью повторяют форму пор [100]. Витни и др. [98] получили нанопроволоки никеля и кобальта электрохимическим темплатным осаждением металлов. Монокристаллические нанопроволоки сурьмы были выращены с использованием анодированных мембран из оксида алюминия методом импульсного электроосаждения. Импульсным электроосаждением также были получены монокристаллические и поликристаллические сверхпроводящие нанопроволоки свинца [101]. Причем для роста монокристаллических нанопроволок свинца потребовалось большее отклонение от равновесных условий (большой сверхпотенциал), чем для поликристаллических нанопроволок [102]. Полупроводниковые наностержни CdSe и CdTe были получены методом электроосаждения в темплатах из анодированного оксида алюминия [103, 104]. На рис. 22 показаны микрофотографии нанопроволок металлов, выращенных методом электрохимического осаждения в темплатах [101].

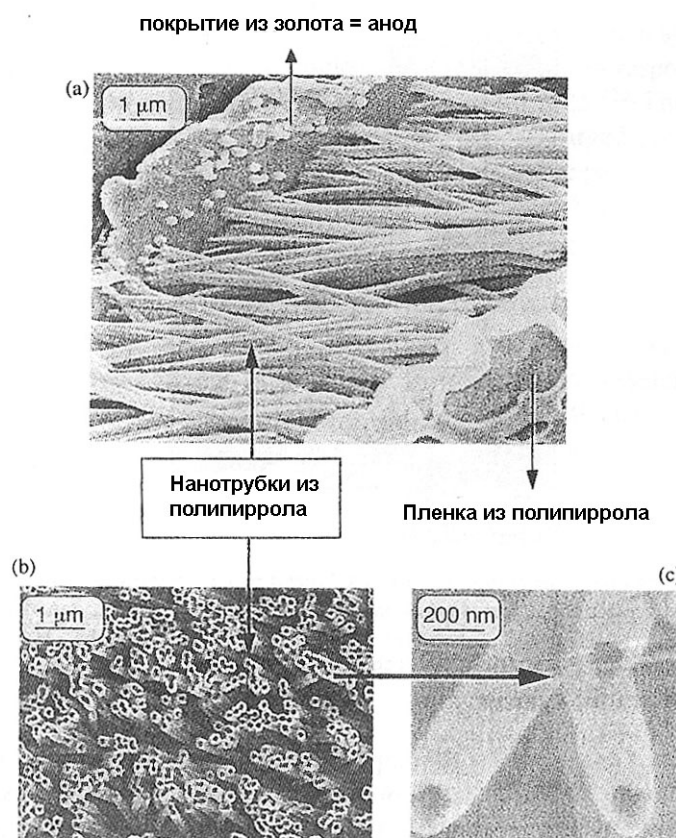
Полые металлические трубки также могут быть получены методом электрохимического осаждения [105, 106]. Для роста металлических трубок стенки пор темплата сначала должны быть химически изменены для того, чтобы частицы металла предпочтительно осаждались на стенки пор, а не на электрод. Это достигается путем пришивиния молекул силана к стенкам каналов. Например, поверхность пор в темплате из анодированного оксида алюминия была покрыта цианосиланом, а последующее электроосаждение привело к росту трубок золота [107].

Для получения нанопроволок и наностержней также применяют процесс химического электролиза [105, 108 - 110]. Химическое осаждение включает использование химического агента для покрытия поверхности темплата материалом из окружающей фазы [111]. Значительным различием между электрохимическим и химическим осаждением является то, что в первом случае осаждение начинается с

поверхности электрода и осаждаемый материал должен быть электропроводящим, тогда как во втором методе не требуется, чтобы осаждаемый материал был электропроводящим и осаждение начинается со стенок пор и продолжается внутрь. Таким образом, электрохимическое осаждение обычно приводит к образованию сплошных наностержней или нанопроволок проводящих материалов, тогда как химическое осаждение часто используется для получения полых волокон или нанотрубок. При электрохимическом осаждении длину нанопроволок можно контролировать, изменяя время осаждения, тогда как длина нанотрубок зависит только от длины каналов или пор, в которых происходит осаждение, а они в свою очередь как правило равны толщине мембраны. Изменение времени осаждения в этом случае приведет к различной толщине стенок трубок и длительное осаждение приведет к формированию сплошных стержней. Однако длительное осаждение не гарантирует образования сплошного наностержня. Например, трубки из полианилина никогда не закрываются даже при длительных временах полимеризации [112].



**Рис. 22.** (a, b) Изображения нанопроволок сурьмы, полученные на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе: (a) общий вид массива нанопроволок, (b) степень заполнения темплата и изменение высоты нанопроволок. (c) Изображение ПЭМ нанопроволок сурьмы, показывающее морфологию отдельных нанопроволок. (d) Спектр рентгеновской дифракции, полученный для массива нанопроволок; единственный дифракционный пик указывает на одинаковую ориентацию всех нанопроволок. [101].

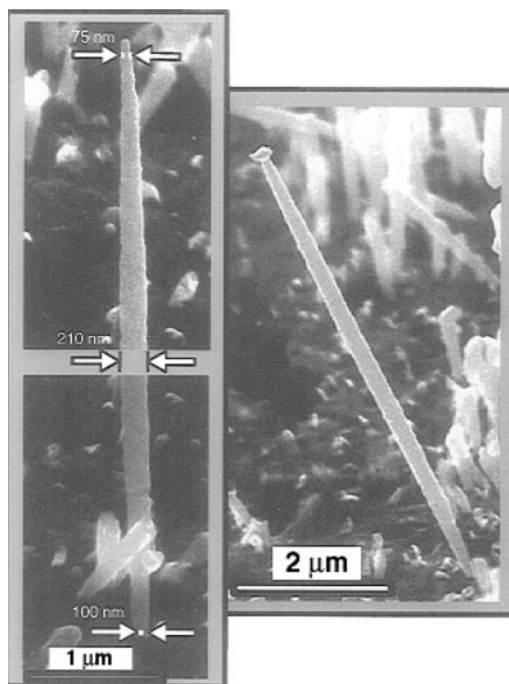


**Рис. 23.** Полимерные нанотрубки (РЭМ). [116].

Было отмечено, что полимеры в отличие от сплошных металлических наностержней или нанопроволок, как правило, образуют нанотрубки. Осаждение или отверждение полимеров внутри пор мембран начинается с поверхности и продолжается вонуть. Мартин [113] предложил объяснение этого явления электростатическим притяжением между растущим поликатионным полимером и анионными позициями, расположенными вдоль стенок поры поликарбонатной мембраны. Кроме того, несмотря на то, что мономеры являются высокорастворимыми, поликатионная форма полимеров является полностью нерастворимой [114, 115]. Более того, диффузия мономеров сквозь поры может оказаться сдерживающим фактором, т.к. в этом случае мономеры внутри пор будут быстро исчерпываться, осаждение полимера внутри пор останавливается и вход становится закупоренным. На рис. 23 показаны такие полимерные нанотрубки [116].

Многие исследовательские группы сообщали о росте однородных по размеру наностержней и нанопроволок, выращенных в поликарбонатных мембранах, однако Шоненберг и др. [104] установили, что каналы карбонатных мембран не были однородными в диаметре по всей длине. Методом электролиза они выращивали нанопроволоки металлов (Ni, Co, Cu и Au) и полипиррола с использованием поликарбонатных мембран, в которых диаметр каналов составляет от 10 до 200 нм. Из

потенциостатических исследований процесса роста и анализа морфологии нанопроволок они заключили, что поры в среднем не являются цилиндрическими с постоянным сечением, а скорее обладают формой сигары. Для анализируемых пор с номинальным диаметром 80 нм, среднее сечение пор шире почти в 3 раза. На рис. 24 показаны такие неоднородные по размеру металлические нанопроволоки, выращенные в поликарбонатных мембранах методом электрохимического осаждения [104].

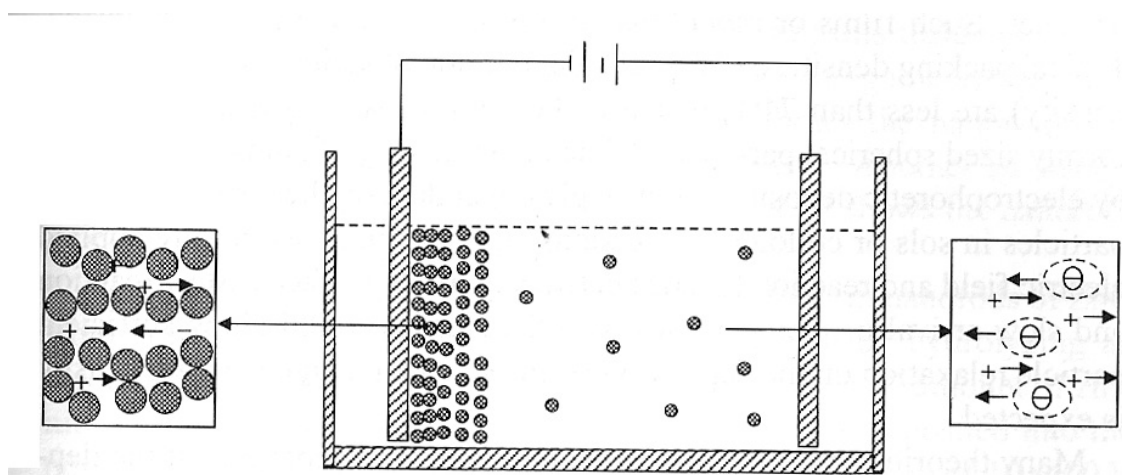


**Рис. 24.** Изображения РЭМ металлических нанопроволок с неоднородным диаметром, полученных в поликарбонатных мембранах методом электрохимического осаждения. [104].

## **Электрофоретическое осаждение**

Методика электрофоретического осаждения широко используется, в частности, при осаждении пленок керамических или органокерамических материалов на катоде, состоящем из коллоидных дисперсий [117 - 119]. Электрофоретическое осаждение отличается по нескольким аспектам от электрохимического осаждения. Во-первых, осадок, получаемый методом электрофоретического осаждения не обязательно должен быть электропроводящим. Во-вторых, наноразмерные частицы в коллоидных дисперсиях обычно стабилизированы по электростатическому или электростерическому механизму. Как обсуждалось выше, при диспергировании в полярных растворителях или растворах электролитов, на поверхности наночастиц накапливается электрический заряд по одному или нескольким нижеперечисленных механизмов: (1) предпочтительное растворение или (2) осаждение заряженных частиц, (3) предпочтительное восстановление или (4) окисление и (5) адсорбция заряженных частиц, например, полимеров. Заряженные поверхности электростатически притягивают противоположно заряженные частицы (которые обычно называют противоионами), находящиеся в растворе. Комбинация электростатических сил, Броуновского движения и осмотических сил приводит к образованию так называемой структуры двойного слоя. Концентрация противоионов постепенно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности, в то время как концентрация определяющих заряд ионов увеличивается. Как результат, электрический потенциал уменьшается с расстоянием. Около частиц, расположенных на поверхности, электрический потенциал уменьшается линейно (слоем Стерна). За пределами слоя Стерна уменьшение происходит экспоненциально, и область между слоем Стерна и точкой, где электрический потенциал равен нулю, называется диффузионным слоем. Слой Стерна и диффузионный слой формируют структуру двойного слоя.

При приложении внешнего электрического поля к коллоидной системе, составляющие ее заряженные частицы начинают двигаться, как это схематически показано на рис. 25 [123]. Этот тип движения называют электрофорезом. Когда заряженная частица находится в движении, часть растворителя или раствора, окружающая частицу, будет двигаться вместе с ней. Плоскость, разделяющая сильно связанный жидкий слой от остальной жидкости, называется плоскостью скольжения.



**Рис. 25.** Схематическое представление электрофореза. При приложении внешнего электрического поля к коллоидной системе, составляющие ее заряженные наночастицы или нанокластеры начинают двигаться в направлении, зависящем от приложенного поля, а противоионы диффундируют в противоположном направлении.

Электрический потенциал в плоскости скольжения называют зета потенциалом. Зета потенциал является важным параметром при определении стабильности коллоидной дисперсии или золя; для стабилизации системы необходим зета потенциал больше, чем 25 мВ [120]. Зета потенциал зависит от нескольких факторов, например, плотности заряда частиц на поверхности, концентрации противоионов в растворе, полярности растворителя и температуры. Зета потенциал,  $\zeta$ , вокруг сферической частицы описывается формулой [121]:

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r\alpha(1 + \kappa\alpha)} \quad (7)$$

и

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}} \quad (8)$$

где  $Q$  – заряд на частице,  $\alpha$  – радиус частицы внешний по отношению к плоскости сдвига,  $\epsilon_\kappa$  – диэлектрическая константа относительно среды,  $n_i$  и  $z_i$  – объемная концентрация и валентность  $i$ -го иона в системе, соответственно. Следует заметить, что положительно заряженная поверхность дает положительный зета потенциал в разбавленной системе. Однако высокая концентрация противоионов может привести к противоположнозаряженному зета потенциалу.

Мобильность наночастицы в коллоидной дисперсии или золе,  $\mu$ , зависит от диэлектрической константы среды,  $\epsilon_\kappa$ , зета потенциала наночастицы,  $\zeta$ , и вязкости жидкости,  $\eta$ . Для этого соотношения было предложено несколько форм, например, уравнение Хюккеля [121]:

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta}{3\pi\eta} \quad (9)$$

При электрофоретическом осаждении происходит такое ориентированное движение заряженных частиц, в результате чего образуются пленки или объемные образования за счет обогащения твердыми частицами из коллоидной дисперсии. Если частицы заряжены положительно (если говорить более точно, обладают положительным зета потенциалом), то их осаждение будет происходить на катоде. В противоположном случае, осаждение будет происходить на аноде. Поверхностная электрохимическая реакция на электродах проходит с участием электронов. При осаждении электростатические двойные слои разрушаются, и частицы коагулируют. Имеется не много информации о поведении частиц при осаждении на поверхность роста. Предполагается, что имеет место поверхностная диффузия и релаксация. При коагулировании частиц начинают действовать относительно большие силы притяжения (вплоть до образования химических связей между двумя частицами). Пленки или объемные слои, полученные методом электрофоретического осаждения из коллоидных дисперсий или зольей, являются в значительной степени сжатыми наноразмерными частицами. Такие пленки или объемные структуры являются пористыми образованиями, что подразумевает наличие внутренних полостей. Обычно плотность упаковки, которую определяют как долю твердого вещества (ее также называют сырой плотностью), составляет меньше 74%, что является самой высокой плотностью упаковки, достигаемой для сферических частиц одинакового размера. Плотность упаковки структур, полученных электрофоретическим осаждением, сильно зависит от концентрации частиц в золе или коллоидной дисперсии, зета потенциала, внешнего электрического поля и кинетики реакции между поверхностями частиц. Медленная реакция и медленный приток наночастиц на поверхность дает возможность частицам в достаточной мере прорелаксировать на поверхности осаждения, поэтому ожидается высокая плотность упаковки.

Для объяснения процесса осаждения на поверхность во время электрофоретического осаждения было предложено много теорий. Сложный электрохимический процесс на поверхности осаждения или электродах изменяется от системы к системе. Однако обычно во время электрофоретического осаждения имеется ток, что свидетельствует о протекании реакций окисления и восстановления на электродах и/или поверхности осаждения. Во многих случаях пленки или объемные слои, выращенные методом электрофоретического осаждения, являются изоляторами. Они являются пористыми структурами и поверхность пор будет электрически заряжена, также

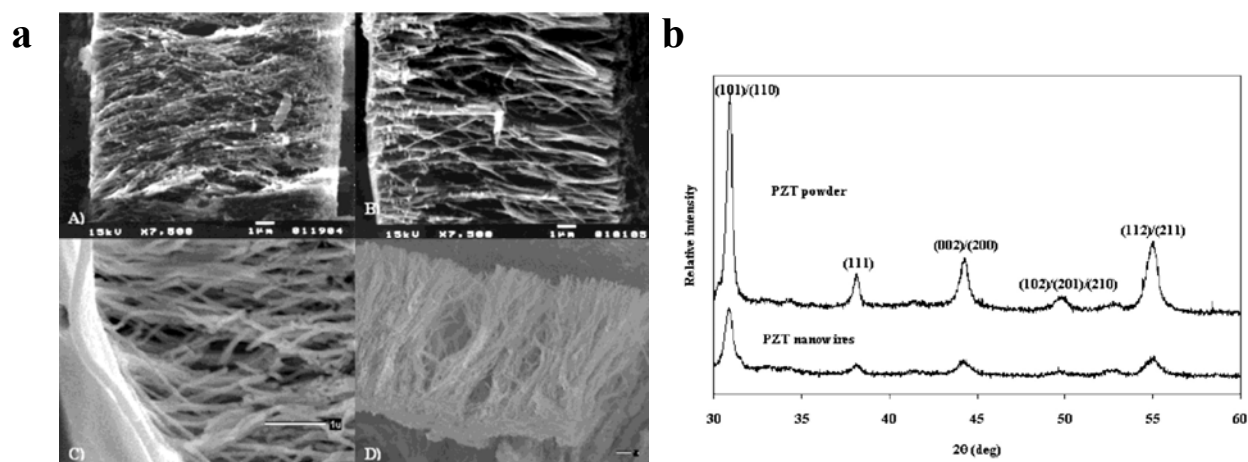
как и поверхность наночастиц, т.к. поверхностный заряд зависит от материала твердого тела и раствора. Более того, поры заполнены растворителем или раствором, в котором находятся противоионы и ионы, определяющие заряд. Электрическая проводимость между поверхностью роста и нижним электродом осуществляться по поверхности пор или через раствор.

Лиммер и др. [127 - 129] объединили золь-гель процесс и электрофоретическое осаждение для роста наностержней различных оксидов, включая сложные оксиды, например, цирконат-титанат свинца и титанат бария. В их подходе для синтеза различных золь-гелей была применена обычная золь-гель обработка. Путем контроля приготовления золя получали нанометровые частицы с желаемым стехиометрическим соотношением, которые были электростатически стабилизированы путем установления подходящего значения pH и однородного распределения частиц в растворителе. При приложении внешнего электрического поля эти электростатически стабилизированные наночастицы перемещаются к и осаждаются на электроде (катоде или аноде) в зависимости от заряда поверхности, а более точно говоря, от зета потенциала наночастиц. При использовании трэкковых поликарбонатных мембран и электрическом поле  $\sim 1.5$  В/см они вырастили нанопроволоки диаметром от 40 до 175 нм и длиной 10 мкм, что соответствует толщине мембраны. Таким образом были получены нанопроволоки анатаза  $\text{TiO}_2$ , аморфного  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  со структурами перовскита, а также слоистого перовскита  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Наностержни, полученные методом электрофоретического осаждения из золя, являются поликристаллическими или аморфными. Одним из преимуществ этого метода является возможность синтеза сложных оксидов и органо-неорганических гибридов с желаемым стехиометрическим соотношением. На рис. 26 показаны наностержни  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  и характеризующий их спектр рентгеновской дифракции [127]. Другим преимуществом метода является возможность использовать его для разнообразных материалов. Так на рис. 27 показаны наностержни  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaTiO}_3$  [128].

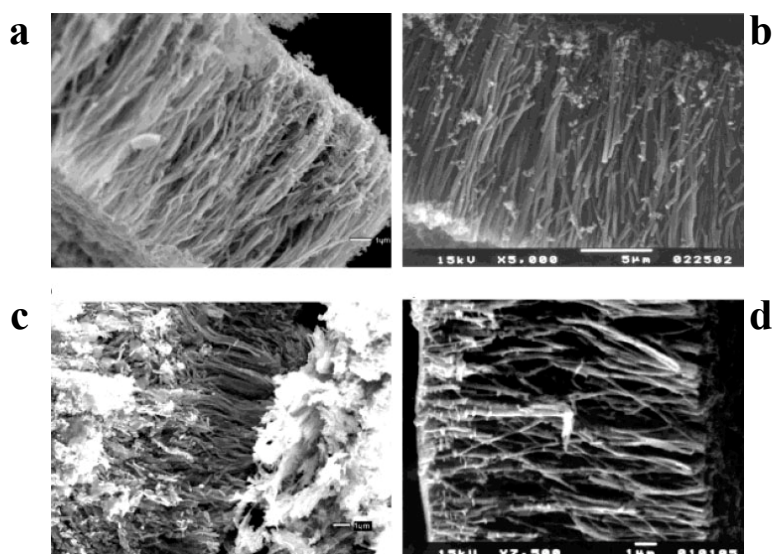
Ванг и др. [130] использовали электрофоретическое осаждение для синтеза наностержней  $\text{ZnO}$  из коллоидных золь-гелей. Коллоидный золь  $\text{ZnO}$  получали гидролизом спиртового раствора ацетата цинка с  $\text{NaOH}$  и небольшим количеством нитрата цинка, который выступал в качестве связки. Этот раствор затем осаждали в порах мембран из анодированного оксида алюминия при потенциалах в интервале 10 – 400 В. Было обнаружено, что при более низких потенциалах образуются плотные, твердые наностержни, тогда как при более высоких потенциалах получают полые тубулярные структуры. Предполагаемый механизм таков, что более высокие потенциалы приводят к пробое диэлектрика анодированного оксида алюминия, после чего он становится



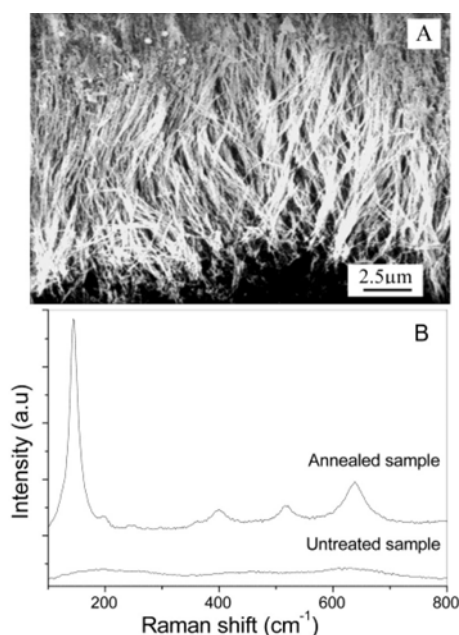
заряженным аналогом катода. Электростатическое притяжение между наночастицами ZnO и стенками пор приводит затем к образованию трубок.



**Рис. 26.** Микрофотографии (а) и спектры рентгеновской дифракции (б) наностержней  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , полученных методом темплатного золь-гель электрофоретического осаждения. [127].



**Рис. 27.** Изображения РЭМ наностержней: (а)  $\text{SiO}_2$ , (б)  $\text{TiO}_2$ , (с)  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и (д)  $\text{BaTiO}_3$ , полученных темплатного золь-гель электрофоретического осаждения [128].



**Рис. 28.** Микрофотография РЭМ монокристаллических наностержней  $\text{TiO}_2$ , полученных электрохимически индуцированным золь-гель осаждением. [131].

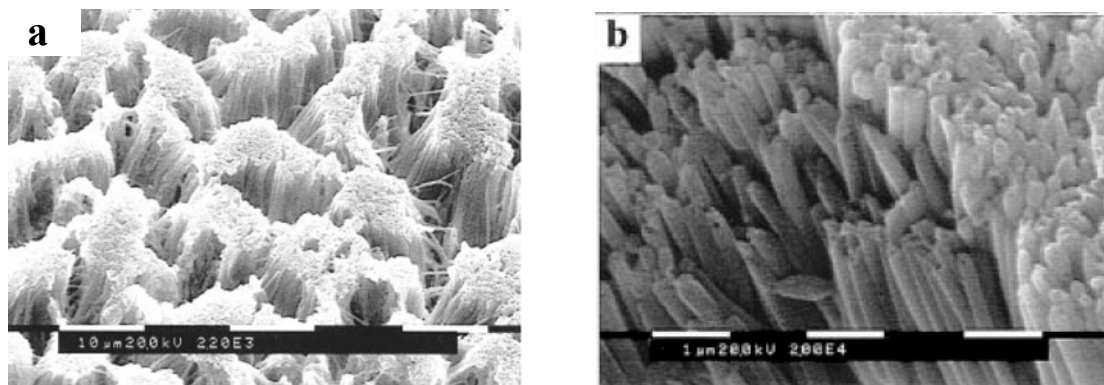
Миао и др. [131] получили монокристаллические нанопроволоки  $\text{TiO}_2$  темплатным электрохимически индуцированным золь-гель осаждением. Раствор электролита был приготовлен с использованием метода, разработанного Натараяном и Ногами [132], в котором порошок титана растворяли в водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием ионных кластеров  $\text{TiO}^{2+}$ . При приложении внешнего электрического поля кластеры  $\text{TiO}^{2+}$  диффундировали к катоду и подвергались гидролизу с последующей конденсацией, что приводило к осаждению аморфного геля, состоящего из наностержней  $\text{TiO}_2$ . После термической обработки при  $240^\circ\text{C}$  в течение 24 часов на воздухе были получены нанопроволоки монокристаллического  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза диаметром 10, 20 и 40 нм и длиной от 2 до 10 мкм. Однако для них не удалось определить ориентацию кристаллов. Этот процесс образование монокристаллических наностержней  $\text{TiO}_2$  отличается от процесса, разработанного в группе Мартина [133]. В последнем случае образование монокристаллического  $\text{TiO}_2$  происходит за счет кристаллизации аморфной фазы при повышенных температурах, тогда как известно, что наноразмерные кристаллические частицы  $\text{TiO}_2$  собираются эпитаксиально с образованием монокристаллических наностержней. Сообщалось об эпитаксиальной агломерации двух наноразмерных кристаллических частиц [134], хотя путем собирания нанокристаллических частиц не было получено крупных монокристаллов. На рис. 28 изображена микрофотография монокристаллических наностержней  $\text{TiO}_2$ , полученных темплатным электрохимически индуцированным золь-гель осаждением [131].

## **Заполнение темплата**

Прямое заполнение темплата является самым простым и универсальным методом получения наностержней и нанотрубок. Для заполнения пор чаще всего используют жидкий прекурсор или смесь прекурсоров. Стоит обратить внимание на несколько моментов при заполнении темплата. Прежде всего, смачиваемость стенок пор должна быть достаточно хорошей, чтобы было возможно проникновение и полное заполнение жидким прекурсором. Для заполнения при низких температурах поверхность стенок пор может быть легко модифицирована с приданием гидрофильности или гидрофобности путем нанесения монослоя органических молекул. Во-вторых, материал темплата должен быть химически инертен. В-третьих, необходим контроль сжатия во время затвердевания. Если адгезия между стенками пор и заполняющим их материалом слабая или затвердевание начинается в центре или на одном конце поры, или однородно, наиболее вероятно будут образовываться сплошные наностержни. Однако, если адгезия очень сильная, или затвердевание начинается на границах и продолжается внутрь, наиболее вероятно образуются полые нанотрубки.

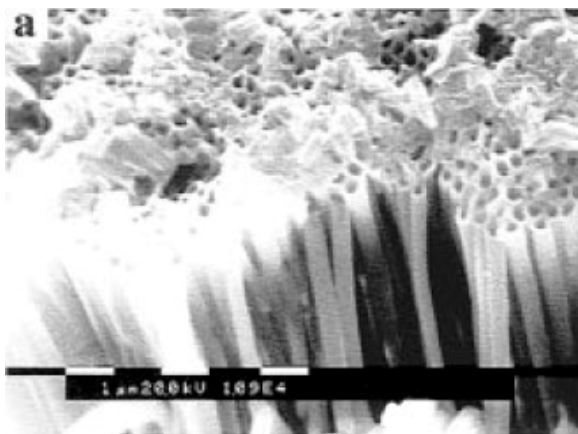
## **Заполнение коллоидной дисперсией**

Мартин и его сотрудники изучали образование наностержней и нанотрубок различных оксидов путем простого заполнения темплатов коллоидными дисперсиями [133, 135]. Коллоидные дисперсии были приготовлены с использованием подходящей обработки золь-геля. При заполнении необходимо было поместить темплат в стабильный золь на различные промежутки времени. Считается, что после подходящего химического модифицирования пор темплата, приводящего к хорошей смачиваемости золев, за счет капиллярных сил золь проникает в поры. После того, как поры были заполнены, темплат вытаскивали из золя и высушивали перед отжигом при повышенных температурах. Отжиг при повышенных температурах преследовал несколько целей: удаление темплата для получения свободно-стоящих наностержней и уплотнение сырых наностержней, полученных из золь-геля. На рис. 29 показаны микрофотографии наностержней ZnO и TiO<sub>2</sub>, полученных заполнением темплата золь-гелем [133].



**Рис. 29.** Изображения РЭМ оксидных наностержней, полученных заполнением темплатов золь-гелями: (a) ZnO и (b) TiO<sub>2</sub>. [133].

Обычно в состав золя входит большая доля (до 90% и выше) растворителя [122]. Хотя капиллярные силы могут гарантировать полное заполнение пор темплата коллоидной дисперсией, количество твердой фазы в порах может быть крайне небольшим. При высушивании и дальнейшем отжиге, как правило, происходит значительное сжатие. Однако результаты показали, что большинство наностержней сжимаются совсем немного по сравнению с размером пор темплата. Это служит признаком того, что по неизвестному механизму происходит обогащение концентрации твердой фазы внутри пор. Одним из возможных механизмов может быть диффузия растворителя через мембрану, приводящая к обогащению твердой фазой вдоль внутренней поверхности пор темплата. Этот процесс используется при шликерном литье керамики. Образование нанотрубок (как показано на рис. 30 [133]) методом заполнения золем говорит о том, что такой процесс действительно имеет место. Однако, принимая во внимание тот факт, что темплаты были обычно погружены в золь всего на несколько минут, диффузия через мембрану и обогащение твердой фазой внутри пор должны быть достаточно быстрыми процессами. Это очень универсальный метод и он может быть применен для любого материала, который можно получить золь-гель методом. Однако его недостатком является сложность гарантирования полного заполнения пор темплата. Также было отмечено, что наностержни, полученные заполнением темплата, часто являются поликристаллическими или аморфными. Исключения были обнаружены для наностержней, диаметр которых составлял меньше 20 нм (например, монокристаллические наностержни TiO<sub>2</sub>) [133].



**Рис. 30.** Полые нанотрубки, образованные неполным заполнением темплата. [133].

### Заполнение раствором и расплавом

Металлические нанопроволоки также могут быть синтезированы заполнением темплата расплавленными металлами [137, 26]. Одним из примеров является получение висмутовых нанопроволок путем вдавливания под давлением расплавленного висмута в наноканалы анодированного оксида алюминия [138]. Темплат из анодированного оксида алюминия дегазировали и погружали в жидкий висмут при 325°C ( $T_{пл}(\text{Bi}) = 271.5^\circ\text{C}$ ) и затем использовали аргон при высоком давлении  $\sim 300$  бар применялся для вталкивания жидкого висмута в наноканалы темплата на протяжении 5 часов. Были получены висмутовые нанопроволоки диаметром 13 – 110 нм и высоким соотношением длины к диаметру (порядка нескольких сотен). Отдельные нанопроволоки предположительно представляют собой монокристаллы. При вытаскивании на воздух висмутовые нанопроволоки легко окисляются. Аморфный оксидный слой  $\sim 4$  нм толщиной образовывался через 48 часов. Через четыре недели, было обнаружено, что висмутовые нанопроволоки диаметром 65 нм полностью окислены. Нанопроволоки других металлов (In, Sn, Al) и полупроводников (Se, Te, GaSb,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) были приготовлены впрыскиванием расплавов в темплаты из анодированного оксида алюминия [25].

Полимерные волокна были получены заполнением раствора мономера, который содержал нужный мономер и полимеризующий агент, в поры темплата с последующей полимеризацией раствора мономера [139 - 141]. Полимер предпочтительно зарождается и растет на стенках пор, что приводит к образованию трубок за короткие времена осаждения, как обсуждалось выше при росте нанопроволок или нанотрубок проводящих полимеров при электрохимическом осаждении [142].

Подобным же способом с использованием растворных методов были синтезированы металлические и полупроводниковые нанопроволоки. Например, Хан и др. [143] синтезировали нанопроволоки Au, Ag и Pt в темплатах из мезопористого оксида кремния. Мезопористые темплаты заполняли водными растворами солей металлов (например,  $\text{HAuCl}_4$ ) и после высушивания и обработки  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образцы восстанавливали в потоке  $\text{H}_2$  для превращения солей в чистые металлы. Шен и др. [144] заполнили поры мезопористого оксида кремния водным раствором солей кадмия и марганца, высушили образец и подвергли его реакции с сероводородом для получения наностержней ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Mn}$ )S. Наностержни  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  были выращены в мембранах из анодированного оксида алюминия, покрытого углеродом методом заполнения темплата этанольным раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , высушиванием и гидротермальной обработкой образца в растворе NaOH при  $150^\circ\text{C}$  [145].

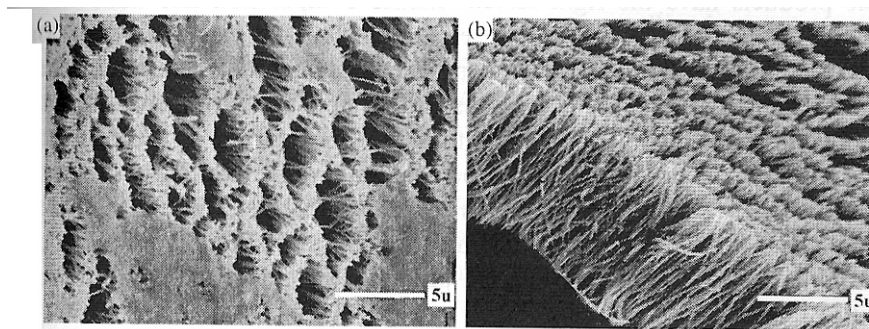
## **Химическое осаждение пара**

Некоторые исследователи использовали химическое осаждение пара (chemical vapor deposition – CVD) как способ образования нанопроволок. Нанопроволоки германия были получены Леоном и др. [146] путем диффузии газа  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  в мезопористый оксид алюминия и нагреванием. Они полагают, что прекурсор реагирует с остаточными гидроксильными группами на поверхности темплата с образованием Ge и  $\text{H}_2$ . Ли и др. [147] использовали металлоорганическое соединение платины для заполнения пор в темплате мезопористого оксида кремния с последующим пиролизом в потоке  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , что приводило к образованию нанопроволок Pt.

## **Осаждение при центрифугировании**

Заполнение темплата совместно с центрифугированием является еще одним недорогим методом для массового производства большого количества наностержней. На рис. 31 показаны изображения совокупностей одинаково ориентированных наностержней цирконата титаната свинца (ЦТС) однородного размера [148]. Такие совокупности наностержней были выращены в поликарбонатной мембране из золя ЦТС центрифугированием при 1500 об/мин в течение 60 минут. Образцы были присоединены к стеклу из оксида кремния и отожжены при  $650^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 1 часа. Скопления наностержней других оксидов (например, оксиды кремния и титана) также были

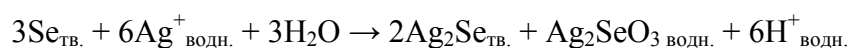
получены с использованием этого метода. Преимуществами центрифугирования являются возможность его применения к любой коллоидной дисперсной системе, включая чувствительные к электролиту нанокластеры или молекулы. Однако для получения скоплений наностержней, центрифугирующая сила должна быть больше, чем сила отталкивания между двумя наночастицами или нанокластерами.



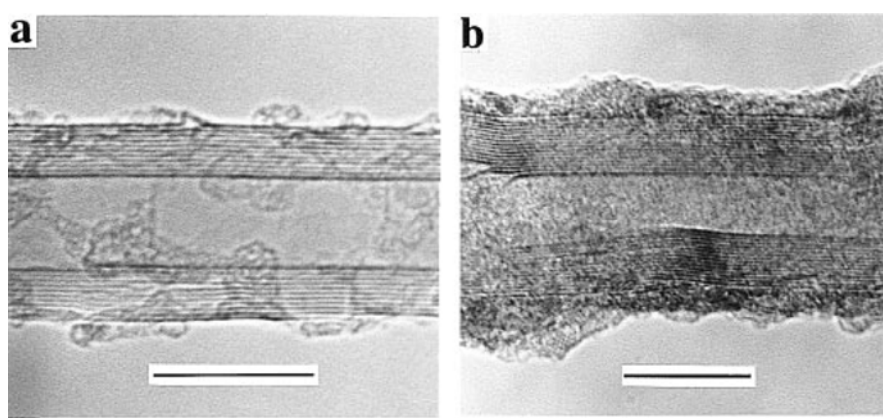
**Рис. 31.** Вид сверху (а) и сбоку (b) наностержней цирконата титаната свинца (ЦТС), выращенных в поликарбонатной мембране из золя ЦТС при центрифугировании (1500 оборотов в минуту в течение 1 часа). Образцы были прикреплены к кварцевому стеклу и отожжены при 650°C на воздухе в течение 1 часа. [148].

### ***Превращение с прохождением химической реакции***

Наностержни и нанопроволоки также могут быть синтезированы и с участием материала темплата в химической реакции [149]. Нанопроволоки сложных соединений могут быть получены с использованием темплат-направленной реакции. Сначала синтезируют нанопроволоки или наностержни из одного из составляющих содинение элементов, а затем происходит химическая реакция с соединением, в состав которого входит другой элемент, необходимый для получения желаемого продукта. Гейтс и др. [150] получили таким образом монокристаллические нанопроволоки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  из монокристаллических тригональных нанопроволок селена путем взаимодействия с водным раствором  $\text{AgNO}_3$  при комнатной температуре. При этом тригональные нанопроволоки селена были синтезированы с использованием растворного метода [29]. Во время реакции с водным расвором  $\text{AgNO}_3$  нанопроволоки селена либо диспергировались в воде, либо помещались на металлические сеточки, используемые в ПЭМ. Предполагается, что при этом происходит следующая химическая реакция:

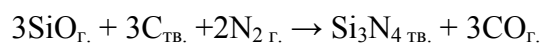


Продукт характеризуется правильным стехиометрическим соотношением элементов, и нанопроволоки являются монокристаллическими с тетрагональной (низкотемпературная фаза) или ромбической (высокотемпературная фаза) структурой (превращение для объемной фазы происходит при 133°C). Далее было замечено, что нанопроволоки, диаметр которых составлял больше 40 нм, преимущественно обладали ромбической структурой. Как кристалличность, так и морфология темплата были сохранены с большой точностью. Используя данный подход, нанопроволоки других соединений селена также могут быть получены из нанопроволок селена. Например, нанопроволоки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  получают при взаимодействии нанопроволок селена с парами висмута [151].



**Рис. 32.** Изображения ПЭМ наностержней, полученных путем реакции летучего галогенида или оксида металла с ранее полученными углеродными нанотрубками с образованием твердых наностержней карбида титана с диаметром между 2 и 30 нм и длиной до 20 мкм: (а) непрореагировавшая углеродная нанотрубка и (b) карбид титана. Шкала на изображениях равна 10 нм. [153].

При взаимодействии летучего галогенида или оксида металла с ранее полученными углеродными нанотрубками можно получить наностержни карбидов с диаметром между 2 и 30 нм и длиной до 20 мкм, как схематично показано на рис. 32 [152, 153]. Углеродные нанотрубки используются в качестве удаляющегося темплата при синтезе наностержней нитрида кремния и бора [153]. Наностержни нитрида кремния диаметром 4 – 40 нм также были получены взаимодействием углеродных нанотрубок со смесью паров монооксида кремния в потоке азота при 1500°C [155]:





Монооксид кремния был получен отжигом смеси твердых кремния и  $\text{SiO}_2$  в тигле из оксида алюминия при  $1500^\circ\text{C}$ . Произошло полное превращение углеродных нанотрубок в наностержни нитрида кремния.

Нанопроволоки  $\text{ZnO}$  были получены окислением нанопроволок металлического цинка [156]. Сначала были получены поликристаллические нанопроволоки цинка без предпочтительной ориентации кристаллов методом электроосаждения с использованием анодированных мембран из оксида алюминия в качестве темплата. Затем, полученные нанопроволоки цинка были окислены при  $300^\circ\text{C}$  в течение 35 часов на воздухе. При этом получились поликристаллические нанопроволоки  $\text{ZnO}$  с диаметром в интервале от 15 до 90 нм и длиной  $\sim 50$  мкм. Хотя полученные нанопроволоки оксида цинка помещены в мембраны анодированного оксида алюминия, чистые нанопроволоки могут быть получены селективным растворением темплата.

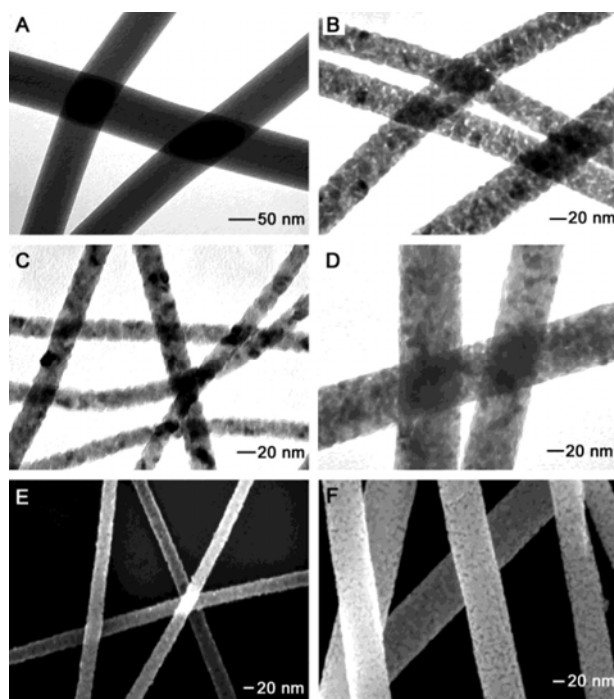
Полые нанотрубки  $\text{MoS}_2$  длиной  $\sim 30$  мкм и внешним диаметром 50 нм, толщина стенок которых составляла 10 нм были получены заполнением пор в мембранах из оксида алюминия раствором смеси молекулярных прекурсоров  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ . Затем темплат, заполненный молекулярными прекурсорами, нагревали, и молекулярные прекурсоры термически разлагались с образованием  $\text{MoS}_2$  [157].

Также сообщалось, что определенные полимеры и белки были использованы для направленного роста нанопроволок металлов или полупроводников. Например, Браун и др. [158] сообщали о двухстадийном процессе с использованием ДНК в качестве темплата для векторного роста нанопроволок серебра длиной 12 мкм и диаметром 100 нм. Нанопроволоки  $\text{CdS}$  были получены с помощью полимер-контролирующего роста [159]. Для синтеза нанопроволок  $\text{CdS}$ , ионы кадмия были тщательно распределены в полиакриламидной матрице. Полимер, содержащий  $\text{Cd}^{2+}$ , обрабатывали тиомочевинной  $(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)$  в этилендиамина при  $170^\circ\text{C}$ , что приводило к деградации полиакриламида. Монокристаллические нанопроволоки  $\text{CdS}$  диаметром 40 нм и длиной до 100 мкм с предпочтительной ориентацией  $[001]$  были затем выделены из раствора простым фильтрованием.

## Электроспиннинг

Электроспиннинг, также называемое электростатической обработкой волокон, - методика, первоначально разработанная для получения ультратонких полимерных волокон [160, 161]. При электровращении используются электрические силы для

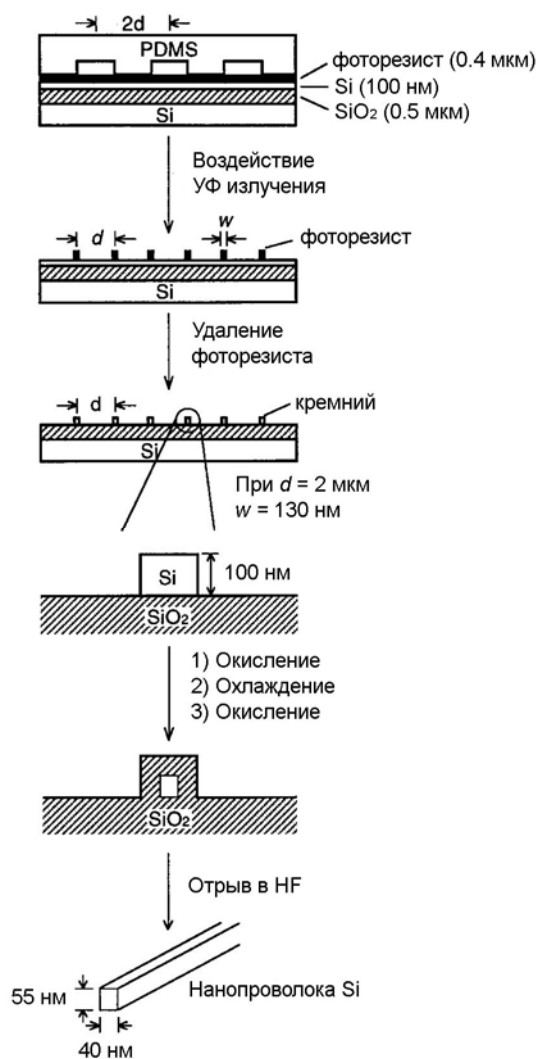
получения полимерных волокон, диаметр которых составляет несколько нанометров. Образование волокон методом электровращения осуществляется, когда электрические силы на поверхности раствора или расплава полимера становятся больше, чем поверхностное натяжение, что приводит к извержению электрически заряженной струи. Когда струя высыхает или затвердевает, остается электрически заряженная нить. Эти нити затем можно собирать в удобные геометрические формы, например, полотна. Более 30 полимерных волокон с диаметрами в интервале от 40 до 500 нм были получены с помощью электровращения [162, 163]. Морфология волокон зависит от параметров обработки, что включает концентрацию раствора, силу прикладываемого электрического поля и скорость поставки раствора прекурсора. Недавно электроспиннинг использовали для получения ультратонких органо-неорганических гибридных волокон [164 - 167]. Например, пористые нановолокна оксида титана со структурой анатаза были получены выпрыскиванием этанольного раствора, в котором содержались поливинилпирролидон (ПВП) и тетраизопропоксид титана, через иглу под действием сильного электрического поля, в результате чего образовались аморфные композитные нановолокна  $\text{TiO}_2$ /ПВП, как показано на рис. 33 [166]. При пиролизе ПВП при  $500^\circ\text{C}$  на воздухе были получены пористые волокна  $\text{TiO}_2$  с диаметром в интервале от 20 до 200 нм, в зависимости от параметров обработки.



**Рис. 33.** (а) Изображение ПЭМ композитных нановолокон  $\text{TiO}_2$ /ПВП, полученных электроспиннингом раствора 0.33 г/мл ПВП и 0.1 г/мл  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  в этаноле. (б) Изображение ПЭМ того же образца, после отжига при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. (с, d) Изображения ПЭМ нановолокон анатаза, полученных при тех же условиях, но с использованием раствора, содержащего (с) 0.025 г/мл и (d) 0.15 г/мл  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , соответственно. (е, f) Изображения РЭМ при больших увеличениях, полученные для образцов, показанных на рисунках с и d, соответственно. РЭМ микрофотографии были получены без напыления золота. [166].

## Литография

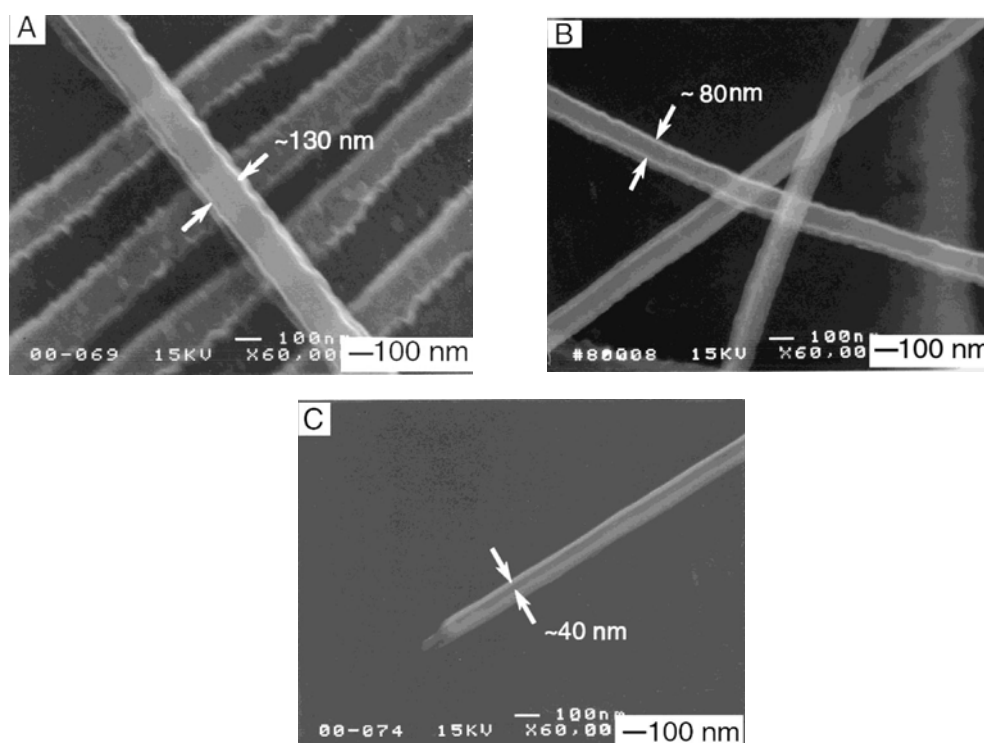
Также для получения нанопроволок широко используются литографические методы. Многие разработанные методики могут быть применены для получения нанопроволок, например, электроннолучевая литография [168, 169], ионнолучевая литография, СТМ литография, рентгеновская литография и фотолитография ближнего поля [170]. С использованием литографии можно легко получить нанопроволоки диаметром меньше 10 нм и отношением длины к диаметру порядка 100. В качестве примера рассмотрим получение кремниевых монокристаллических нанопроволок [171].



**Рис. 34.** Схема, иллюстрирующая операции, используемые для получения монокристаллических нанопроволок кремния.

На рис. 34 схематически показан процесс получения монокристалльных нанопроволок кремния. Наноразмерные элементы были получены с использованием тонких пленках светочувствительного материала (фоторезиста) путем воздействия УФ излучения через маску, сделанную из прозрачного эластомера - полидиметилсилоксана (ПДМС). Проходящее через маску излучение формировало модулирующую структуру в ближней зоне, при этом образовывался набор незасвеченных участков фоторезиста на краях рельефных структур, нанесенных на маску из ПДМС. Таким образом были получены наноразмерные элементы на тонкой пленке фоторезиста и шаблоны были перенесены на находящуюся под маской подложку с использованием реактивного ионного травления или жидкостного травления. Наноструктуры кремния отделялись от низлежащего субстрата с помощью легкого перетравления.

На рис. 35 показаны микрофотографии наноструктур кремния, полученных с использованием такой оптической литографии ближнего поля с последующим перемещением шаблона на кремний реактивным ионным травлением, окислением кремния при 850°C на воздухе в течение ~ 1 часа и отрыванием в растворе HF [171].



**Рис. 35.** Изображения РЭМ наноструктур кремния, полученных с использованием оптической литографии ближнего поля, после которой маску переносили на кремний и использовали реактивное ионное травление, окисление кремния при 850°C на воздухе в течение ~1 часа и отрывание в растворе HF.

## **Заключение**

В данном реферате были обобщены фундаментальные и общие подходы для получения одномерных наноструктур. Далеко не все методы синтеза были рассмотрены, тем не менее, были описаны все важные фундаментальные основы и концепции различных обычно используемых методов синтеза.

## Список литературы

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, Y. Yan, *Adv. Mater.* **15**, 353 (2003).
2. P. Hartman, W.G. Perdok, *Acta Cryst.* **8**, 49 (1955).
3. A.W. Vere, *Crystal Growth: Principles and Progress*, Plenum, New York, 1987.
4. W. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **243**, 299 (1951).
5. P. Hartman, *Z. Kristallogr.* **121**, 78 (1965).
6. P. Hartman, *Crystal Growth: An Introduction*, North Holland, Amsterdam, 1973.
7. C. Herring, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago, Chicago, IL, 1952.
8. W.W. Mullins, *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, The American Society of Metals, Metals Park, OH, 1962.
9. G.W. Sears, *Acta Metal.* **3**, 361 (1955).
10. G.W. Sears, *Acta Metal.* **3**, 367 (1955).
11. E.I. Givargizov, *Highly Anisotropic Crystals*, D. Reidel, Dordrecht, 1986.
12. G. Bogels, H. Meekes, P. Bennema, D. Bollen, *J. Phys. Chem.* **B103**, 7577 (1999).
13. W. Dittmar, K. Neumann, in *Growth and Perfection of Crystals*, eds., R.H. Doremus, R.W. Roberts, D. Turnbull, John Wiley, New York, pp. 121, 1958.
14. R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).
15. R.L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.* **40**, 614 (1969).
16. Z.Y. Zhang, M.G. Lagally, *Science* **276**, 377 (1997).
17. Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Science* **291**, 1947 (2001).
18. Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **15**, 432 (2003).
19. M. Volmer, I. Estermann, *Z. Physik* **7**, 13 (1921).
20. X.Y. Kong, Z.L. Wang, *Nano Lett.* **3**, 1625 (2003).
21. Y. Liu, C. Zheng, W. Wang, C. Yin, G. Wang, *Adv. Mater.* **13**, 1883 (2001).
22. Y. Yin, G. Zhang, Y. Xia, *Adv. Func. Mater.* **12**, 293 (2002).
23. X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* **2**, 1333 (2002).
24. Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, X. Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 3564 (2002).
25. E.G. Wolfe, T.D. Coskren, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 279 (1965).
26. S. Hayashi, H. Saito, *J. Cryst. Growth* **24/25**, 345 (1974).

27. W. Shi, H. Peng, Y. Zheng, N. Wang, N. Shang, Z. Pan, C. Lee, S. Lee, *Adv. Mater.* **12**, 1343 (2000).
28. P. Yang, C.M. Lieber, *Science* **273**, 1836 (1996).
29. B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12582 (2000).
30. B. Wunderlich, H.-C. Shu, *J. Cryst. Growth* **48**, 227 (1980).
31. B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **13**, 1380 (2001).
32. A.A. Kudryavtsev, *The Chemistry and Technology of Selenium and Tellurium*, Collet's, London, 1974.
33. B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 582 (1999).
34. Y. Li, Y. Ding, Z. Wang, *Adv. Mater.* **11**, 847 (1999).
35. W. Wand, C. Xu, G. Wang, Y. Liu, C. Zheng, *Adv. Mater.* **14**, 837 (2002).
36. Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2**, 165 (2002).
37. K. Govender, D.S. Boyle, P.O'Brien, D. Brinks, D. West, D. Coleman, *Adv. Mater.* **14**, 1221 (2002).
38. J.J. Urban, W.S. Yun, Q. Gu, H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1186 (2002).
39. J.J. Urban, J.E. Spanier, L. Ouyang, W.S. Yun, H. Park, *Adv. Mater.* **15**, 423 (2003).
40. H.W. Liao, Y.F. Wang, X.M. Liu, Y.D. Li, Y.T. Qian, *Chem. Mater.* **12**, 2819 (2000).
41. Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L.-M. Peng, *Adv. Mater.* **14**, 1208 (2002).
42. R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
43. R.S. Wagner, W.C. Ellis, K.A. Jackson, S.M. Arnold, *J. Appl. Phys.* **35**, 2993 (1964).
44. R.S. Wagner, in *Whisker Technology*, ed. by A.P. Levitt, Wiley, New York, 47, 1970.
45. R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Trans. Metal. Soc. AIME* **233**, 1053 (1965).
46. G.A. Boostma, H.J. Gassen, *J. Cryst. Growth* **10**, 223 (1971).
47. C.M. Lieber, *Solid State Commun.* **107**, 106 (1998).
48. J. Hu, T.W. Odom, C.M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **32**, 435 (1999).
49. A.M. Morales, C.M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
50. D.P. Yu, Z.G. Bai, Y. Ding, Q.L. Hang, H.Z. Zhang, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Zoing, H.T. Zhou, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3458 (1998).
51. D.P. Yu, C.S. Lee, I. Bello, X.S. Sun, Y. Tang, G.W. Zhou, Z.G. Bai, S.Q. Feng, *Solid State Commun.* **105**, 403 (1998).
52. X. Duan, C.M. Lieber, *Adv. Mater.* **12**, 298 (2000).
53. E.I. Givargizov, *J. Vac. Sci. Technol.* **B11**, 449 (1993).
54. Y. Wu, P. Yang, *Chem. Mater.* **12**, 605 (2000).
55. M.S. Gudiksen, J. Wang, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem.* **B105**, 4062 (2001).
56. M.S. Gudiksen, C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8801 (2000).

57. T. Dietz, M. Duncan, M. Liverman, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **73**, 4816 (1980).
58. H.N.V. Temperley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **48**, 683 (1952).
59. K.A. Jackson, *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley and Sons, New York, 1958.
60. Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang, J. Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 1773 (2002).
61. Y.Q. Chen, K. Zhang, B. Miao, B. Wang, J.G. Hou, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 396 (2002).
62. K.-W. Chang J.-J. Wu, *J. Phys. Chem.* **B106**, 7796 (2002).
63. D. Zhang, D.N. McIlroy, Y. Geng, M.G. Norton, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 349 (1999).
64. I.-C. Leu, Y.-M. Lu, M.-H. Hon, *Mater. Chem. Phys.* **56**, 256 (1998).
65. M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.* **13**, 113 (2001).
66. D.R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, PWS, Boston, MA, 1989.
67. Y.C. Choi, W.S. Kim, Y.S. Park, S.M. Lee, D.J. Bae, Y.H. Lee, G.-S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee, J.M. Kim, *Adv. Mater.* **12**, 746 (2000).
68. Z.G. Bai, D.P. Yu, H.Z. Zhang, Y. Ding, Y.P. Wang, X.Z. Gai, Q.L. Hang, G.C. Xiong, S.Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 311 (1999).
69. D.P. Yu, Q.L. Hang, Y. Ding, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3076 (1998).
70. C.C. Chen, C.C. Yeh, *Adv. Mater.* **12**, 738 (2000).
71. X.F. Duan, C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 188 (2000).
72. X. Chen, J. Li, Y. Cao, Y. Lan, H. Li, M. He, C. Wang, Z. Zhang, Z. Qiao, *Adv. Mater.* **12**, 1432 (2000).
73. T.J. Trenter, K.M. Hickman, S.C. Goel, A.M. Viano, P.C. Gobbons, W.E. Buhro, *Science* **270**, 1791 (1995).
74. W.E. Buhro, *Polyhedron* **13**, 1131 (1994).
75. H. Yu, W.E. Buhro, *Adv. Mater* **15**, 416 (2003).
76. M.J. Ludowise, *J. Appl. Phys.* **58**, R31 (1985).
77. J.D. Holmes, K.P. Johnston, C. Doty, B.A. Korgel, *Science* **287**, 1471 (2000).
78. J. Franks, *Acta Metal.* **6**, 103 (1958).
79. R.M. Fisher, L.S. Darken, K.G. Carroll, *Acta Metal.* **2**, 368 (1954).
80. J.D. Eshelby, *Phys. Rev.* **91**, 775 (1953).
81. S.E. Koonce, S.M. Arnold, *J. Appl. Phys.* **24**, 365 (1953).
82. R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, *Nature* **337**, 147 (1989).
83. R.L. Fleisher, P.B. Price, R.M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids*, University of California Press, Berkley, CA, 1975.
84. R.J. Tonucci, B.L. Justus, A.J. Campillo, C.E. Ford, *Science* **258**, 783 (1992).
85. G.E. Possin, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 772 (1970).



86. C. Wu, T. Bein, *Science* **264**, 1757 (1994).
87. S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, *Science* **283**, 512 (1999).
88. P. Enzel, J.J. Zoller, T. Bein, *Chem. Commun.* 633 (1992).
89. C. Guerret-Piecourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard, *Nature* **372**, 761 (1994).
90. P.M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* **375**, 564 (1995).
91. A. Despic, V.P. Parkhuitik, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 20 Plenum, New York, 1989.
92. D. AlMawiawi, N. Coombs, M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* **70**, 4421 (1991).
93. C.A. Foss, M.J. Tierney, C.R. Martin, *J. Phys. Chem.* **96**, 9001 (1992).
94. J.B. Mohler, H.J. Sedusky, *Electroplating for the Metallurgist, Engineer and Chemist*, Chemical Publishing Co. Inc., New York, 1951.
95. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
96. J.W. Evans, L.C. De Jonghe, *The Production of Inorganic Materials*, Macmillan, New York, 1991.
97. F.R.N. Nabarro, P.J. Jackson, in *Growth and Perfection of Crystals*, eds., R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull, John Wiley, New York, p. 13, 1958.
98. T.M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson, C.L. Chien, *Science* **261**, 1316 (1993).
99. W.D. Williams, N. Giordano, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 410 (1984).
100. B.Z. Tang, H. Xu, *Macromolecules* **32**, 2569 (1999).
101. Y. Zhang, G. Li, Y. Wu, B. Zhang, W. Song, L. Zhang, *Adv. Mater.* **14**, 1227 (2002).
102. G. Yi, W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1746 (1999).
103. J.D. Klein, R.D. Herrick, II, D. Palmer, M.J. Sailor, C.J. Brumlik, C.R. Martin, *Chem. Mater.* **5**, 902 (1993).
104. C. Schönenberger, B.M.I. van der Zande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem.* **B101**, 5497 (1997).
105. C.J. Brumlik, V.P. Menon, C.R. Martin, *J. Mater. Res.* **268**, 1174 (1994).
106. C.J. Brumlik, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3174 (1991).
107. C.J. Miller, C.A. Widrig, D.H. Charych, M. Majda, *J. Phys. Chem.* **92**, 1928 (1988).
108. C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **264**, 1757 (1994).
109. P.M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, *Nature* **375**, 564 (1995).
110. W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science* **277**, 1287 (1997).
111. G.O. Mallory, J.B. Hajdu (eds.), *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, FL, 1990.

112. C.R. Martin, *Chem. Mater.* **8**, 1739 (1996).
113. C.R. Martin, *Science* **266**, 1961 (1994).
114. C.R. Martin, *Adv. Mater.* **3**, 457 (1991).
115. J.C. Hulteen, C.R. Martin, *J. Mater. Chem.* **7**, 1075 (1997).
116. L. Piraux, S. Dubois, S. Demoustier-Champagne, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B131**, 357 (1997).
117. I. Zhitomirsky, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **97**, 297 (2002).
118. O.O. Van der Biest, L.J. Vandeperre, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 327 (1999).
119. P. Sarkar, P.S. Nicholson, *J. Am. Ceram Soc.* **79**, 1987 (1996).
120. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley and Sons, New York, 1988.
121. R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, London, 1981.
122. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
123. A.C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer, Norwell, MA, 1998.
124. J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, Gordon and Breach, Amsterdam, 2001.
125. D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, the Royal Society of Chemistry, London, 1988.
126. W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley and Sons, New York, 1997.
127. S.J. Limmer, S. Seraji, M.J. Forbess, Y. Wu, T.P. Chou, C. Nguyen, G.Z. Cao, *Adv. Mater.* **13**, 1269 (2001).
128. S.J. Limmer, S. Seraji, M.J. Forbess, Y. Wu, T.P. Chou, C. Nguyen, G.Z. Cao, *Adv. Func. Mater.* **12**, 59 (2002).
129. S.J. Limmer, G.Z. Cao, *Adv. Mater.* **15**, 427 (2003).
130. Y.C. Wang, I.C. Leu, M.N. Hon, *J. Mater. Chem.* **12**, 2439 (2002).
131. Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, Z. Zhao, Y. Tang, *Nano Lett.* **2**, 717 (2002).
132. C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1547 (1996).
133. B.B. Lakshmi, P.K. Dorhout, C.R. Martin, *Chem. Mater.* **9**, 857 (1997).
134. R.L. Penn, J.F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **63**, 1549 (1999).
135. B.B. Lakshmi, C.J. Patrissi, C.R. Martin, *Chem. Mater.* **9**, 2544 (1997).
136. J.S. Reed, *Introduction to Principles of Ceramic Processing*, Wiley, New York, 1988.

137. C.A. Huber, T.E. Huber, M. Sadoqi, J.A. Lubin, S. Manalis, C.B. Prater, *Science* **263**, 800 (1994).
138. Z. Zhang, D. Gekhman, M.S. Dresselhaus, J.Y. Ying, *Chem. Mater.* **11**, 1659 (1999).
139. W. Liang, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9666 (1990).
140. S.M. Marinakos, L.C. Brousseau, III, A. Jones, D.L. Feldheim, *Chem. Mater.* **11**, 1659 (1999).
141. H.D. Sun, Z.K. Tang, J. Chen, G. Li, *Solid State Commun.* **109**, 365 (1999).
142. Z. Cai, J. Lei, W. Liang, V. Menon, C.R. Martin, *Chem. Mater.* **3**, 960 (1991).
143. Y.-J. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **12**, 2068 (2000).
144. L. Chen, P.J. Klar, W. Heimbrod, F. Brieler, M. Fröba, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3531 (2000).
145. K. Matsui, T. Kyotani, A. Tomita, *Adv. Mater.* **14**, 1216 (2002).
146. R. Leon, D. Margolese, G. Stucky, P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* **52**, R2285 (1995).
147. K.-B. Lee, S.-M. Lee, J. Cheon, *Adv. Mater.* **13**, 517 (2001).
148. **T. Wen, J. Zhang, T.P. Chou, G.Z. Cao, *Adv. Mater.***
149. C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **264**, 1757 (1994).
150. B. Gates, Y. Wu, Y. Yin, P. Yang, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11500 (2001).
151. Y. Xia, Lecture note of SPIE short course 496, July 7, 2002.
152. H. Dai, E.W. Wong, Y.Z. Lu, S. Fan, C.M. Lieber, *Nature* **375**, 769 (1995).
153. E.W. Wong, B.W. Maynor, L.D. Burns, C.M. Lieber, *Chem. Mater.* **8**, 2041 (1996).
154. W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, X. Zhang, D. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2271 (1997).
155. A. Huczko, *Appl. Phys.* **A70**, 365 (2000).
156. Y. Li, G.S. Cheng, L.D. Zhang, *J. Mater. Res.* **15**, 2305 (2000).
157. C.M. Zelenski, P.K. Dorhout, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 734 (1998).
158. E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, *Nature* **391**, 775 (1998).
159. J. Zhan, X. Yang, D. Wang, S. Li, Y. Xie, Y. Xia, Y. Qian, *Adv. Mater.* **12**, 1348 (2000).
160. A. Frenot, I.S. Chronakis, *Current Opin. Colloid Interf. Sci.* **8**, 64 (2003).
161. D.H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **7**, 216 (1996).
162. H. Fong, W. Liu, C.S. Wang, R.A. Vaia, *Polymer* **43**, 775 (2002).
163. J.A. Mathews, G.E. Wnek, D.G. Simpson, G.L. Bowlin, *Biomacromolecules* **3**, 232 (2002).
164. G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I.G. Loscertales, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1154 (2003).
165. H. Dai, J. Gong, H. Kim, D. Lee, *Nanotechnology* **13**, 674 (2002).
166. D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **3**, 555 (2003).
167. D. Li, Y. Xia, in *Nanomaterials and Their Optical Applications*, SPIE Proceedings 5224 (2003).

168. K. Kurihara, K. Iwadate, H. Namatsu, M. Nagase, K. Murase, *J. Vac. Sci. Technol.* **B13**, 2170 (1995).
169. H.I. Liu, D.K. Biegelsen, F.A. Ponce, N.M. Johnson, R.F. Pease, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1383 (1994).
170. Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* **99**, 1823 (1999).
171. Y. Yin, B. Gates, Y. Xia, *Adv. Mater.* **12**, 1426 (2000).