

一维金属纳米材料的研究进展

王超, 贺跃辉, 彭超群, 刘新利, 张泉

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 介绍了一维金属纳米材料如金、银、铜、铁、锡、钨和钯等的主要种类及其最新的研究进展, 系统地阐述了一维金属纳米材料的两种制备方法: 气相合成法和液相合成法; 归纳了一维金属纳米材料的主要性能及其应用: 光学性能及其应用、电学性能及其应用、热稳定性能及其应用、磁学性能及其应用、气敏性能及其应用; 展望了一维金属纳米材料的发展趋势。

关键词: 一维金属纳米材料; 气相合成; 液相合成; 光学性能; 电学性能; 热学性能; 磁学性能

中图分类号: TQ13

文献标志码: A

Research progress of one-dimensional metal nanomaterials

WANG Chao, HE Yue-hui, PENG Chao-qun, LIU Xin-li, ZHANG Quan

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Some major types of the one-dimensional metal nanomaterials were described, such as gold, silver, copper, iron, tin, tungsten and palladium. Two preparation methods of the one-dimensional metallic nanomaterials were described systematically, the gas phase synthesis method and the liquid phase synthesis method. The leading performances and the applications of the one-dimensional metallic nanomaterials were summarized, such as optical properties and applications, electrical properties and its applications, thermal stability and its applications, magnetic properties and its applications, and gas properties and applications. The trends of the one-dimensional metallic nanomaterials were prospected.

Key words: one-dimensional metal nanomaterials; gas phase synthesis; liquid phase synthesis; optical properties; electrical properties; thermal properties; magnetic properties

纳米材料根据其基本单元按空间维度大致可分为 3 类: 纳米粉末(零维材料)、纳米纤维(一维材料)、纳米薄膜(二维材料)。由于二维纳米结构可以通过分子束外延等技术方便地制备得到, 因而在微型传感器等方面早有应用。在过去的几十年里, 零维纳米结构的研究也取得了显著进步。例如很多不同材料的纳米颗粒的尺寸能够通过大量的新的化学方法而得到精确控制。而随着纳米颗粒作为一个新的研究体系, 研究者发现其具有大量与传统块体材料不同的化学和物理现象, 并发明了大量制备纳米尺寸颗粒的装置, 例如量子点激光器、单电子晶体管、存储单元、传感器、光检测器和发光二极管等。对大多数上述应用来说, 单

个的量子点的尺寸代表了现有功能器件小型化的极限。

自从日本的 LIJIMA 等^[1]在 1991 年发现了碳纳米管以来, 一维纳米结构如纳米线、纳米棒、纳米带和纳米管等引起了科研工作者的广泛关注和极大兴趣^[2-5]。一维结构的纳米材料因其在介观物理和纳米器件制造方面的独特性能而成为研究的焦点。由于一维纳米材料优异的光学、磁学、电学以及力学性能, 使其在电子制造、光电子、电化学以及纳米尺寸机电设备的互联上起到重要的作用^[6-8]。在过去的十几年中, 大量的一维无机纳米材料被合成并研究。然而与量子点相比, 一维纳米材料由于存在对尺寸、形态、纯度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50825102, 50804057, 51074188, 51071178, 50823006, 50721003)

收稿日期: 2011-10-26; 修订日期: 2011-12-01

通信作者: 贺跃辉, 教授, 博士; 电话: 0731-8836144; E-mail: yuehui@mail.csu.edu.cn

和化学成分的精确控制的困难,其研究进展相对缓慢。一维纳米材料的研究主要集中在金属、半导体、碳以及聚合物等几个方面。本文作者将重点讨论一维金属纳米材料的种类、制备方法以及不同一维金属纳米材料的性能和应用。

1 一维金属纳米材料的种类

随着一维纳米材料成为研究热点,研究者合成了大量的一维金属纳米材料,其种类很多。以下将重点介绍几种主要的一维金属纳米材料。

1.1 金一维纳米材料

由于金纳米材料在基础研究和应用上具有重要的意义,越来越多的研究者对金纳米材料进行了深入研究。金纳米材料不仅具有量子尺寸效应、体积效应、表面效应和宏观量子隧道效应等纳米材料共同具有的特性,而且还具备独特的光学、电学性质和良好的生物相容性,以及在催化和生物学等应用方面具有广阔的前景,因而成为材料研究领域持续的热点^[9]。

制备一维金纳米材料的方法主要包括辐射还原法、电化学法、晶种诱导法和模板法等。辐射还原法是采用高能射线、高能电子束、紫外光、激光等,辐射溶液中的金离子使之还原为金原子。CLEMENS 等^[10]采用金片为阳极,铂片为阴极,以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为电解质,再加入适量丙酮组成电解池。当对电解池中通电流时,阳极板上的金溶解并在电解质溶液中形成金纳米棒。而 WALTE 等^[11]则利用电化学阶梯边装饰法沉积获得了直径 60~750 nm,长度大于 500 μm 的金纳米线,且线的直径与沉积时间的平方根成正比。MURPHY 等^[12-13]在反应溶液中加入一定量的晶种,在表面活性剂分子的作用下晶种便可定向生长为一定长径比的金纳米棒。通过改变溶液中晶种的量、反应物浓度以及溶液的 pH 值,实现纳米棒长径比的调控,其 TEM 像如图 1 所示。

1.2 银一维纳米材料

银是导电性能最好的金属,具有良好的化学性能和催化性能,抗菌性能和生物相容性优异,因而被广泛地应用于电子、化学化工、生物医学、药物和日用品等行业。而银纳米材料,由于其体积小、比表面积大,物理、化学性能独特,目前可以用作纳米电子器件中的导线和开关,开发新型的导电或生物医药复合

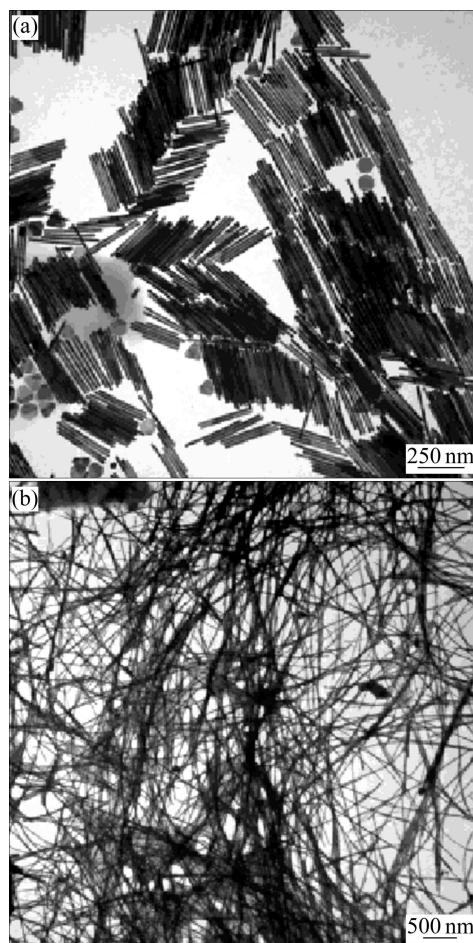


图 1 通过晶种合成法生成的长径比 18 的金纳米棒和长径比 100 的银纳米线的 TEM 像^[12]

Fig. 1 TEM images of gold nanorods (a) with aspect ratio of 18 made by seed-mediated growth approach and silver nanowires (b) with aspect ratio of 100 made by seed-mediated growth approach^[12]

材料,或开发高效催化剂等。此外,银纳米材料具有块体银所没有的光学性能,这使得银纳米材料的用途更加广泛,在众多的纳米材料中也备受重视^[14-16]。

基于银纳米材料的光学性能的一个常用领域是表面增强拉曼散射光谱测试技术(SERS)。金属特别是金、银能大大提高拉曼光谱的灵敏度,其机理主要是检测光的强度在金属表面受激发作用影响而提高,因而可用在表面科学、单分子层分析、痕量分析和传感等领域^[17-19]。此外,一维银纳米材料还可以传输电磁波,尤其是传输激光,因此可将用来制造一些新的光学器件^[20-24]。目前理论和实验都证明光可以在纳米银线中有效传输^[21-22],利用这个性质可以制备出纳米尺度的 Fabry-Perot 谐振器^[20]、红外偏光器等光学器件^[23-24],这非常有利于仪器的小型化发展。

1.3 铜一维纳米材料

随着电子装置尺寸的不断减小, 纳米装置的制造要求每个纳米节点间由金属连接, 从而实现整个电路的相互连通^[25]。金属铜由于具有良好的导电性和对电子迁移更为出色的阻抗性, 有利于提高装置的运行频率并允许更大密度的电流通过^[26-27], 因而铜纳米线日益受到关注。

SHARMA 等^[28]以硅片表面镀纳米孔结构膜为模板, 经电化学沉积制备出铜纳米线。DUAN 等^[29]以聚碳酸酯为模板, 通过电化学沉积方法制备出直径为 15~95 nm 的铜纳米线阵列。DONG 等^[30]以 TiO₂ 为模板, 自组装生成高密度、高长径比的铜纳米线阵列。CHANG 等^[31]采用 NaOH 和 Cu(NO₃)₂ 的水溶液, 通过调节乙二胺和联氨的氮量, 在一定温度下可以大量生产高质量较长的铜纳米线, 其 TEM 像如图 2 所示。YEN 等^[32]提出了通过气固反应(VSRG)制备铜纳米线的方法。固态 CuCl 在被聚二甲基硅烷(PDMS)包覆后, 经还原剂(Me₃Si)₄Si 的还原生长制备出铜纳米线。ZHANG 等^[33]以 SBA-15 分子筛为模板剂, 乙酰丙酮化铜为前驱体, 经 MOCVD 工艺制备出充分填充于分子筛中连续的铜纳米线。

测试技术本身存在的不足以及铜纳米线形貌结构的不确定性(如纳米线尺寸不均匀以及在空气中较易氧化等问题), 阻碍了铜纳米线性能的研究以及应用。因此, 目前对铜纳米线最重要的光学和电学性能的研究还很不系统。

1.4 铁、钴、镍一维纳米材料

至今, 纳米磁性材料的制备及其磁性研究仍然是纳米科学技术领域里的重要研究内容, 铁磁金属纳米线阵列的磁性研究也因此受到重视^[34-35]。由于纳米线

具有极高的长径比, 其形状各向异性比磁晶各向异性更强, 而当其晶体结构的易磁化轴与其形状各向性方向重合时, 则一维纳米磁性材料的磁性能更加优异。因此, 纳米线的易磁化方向普遍为纳米线的长度方向, 垂直于模板表面^[36-37]。因此, 制备磁性金属纳米线并分析其磁性就具有重要的意义。

NAPOLSKY 等^[38]以介孔 SiO₂ 为反应器, 紫外光辐射光解 Fe(CO)₅, 可得到阵列的铁纳米线。CORDENTE 等^[39]利用十六胺(HAD)和三苯基磷(POPO)作配位剂, 在四氢呋喃(THF)溶液中热解环辛二烯基镍 Ni(COD)₂, 可以得到镍纳米棒。VAYSSIERES 等^[40]在水热条件下水解 Fe³⁺得到针状 FeOOH 纳米棒, 再经过氢气还原, 可得到针状结构的单质铁纳米棒。在配位剂酒石酸钠和十二磺基硫酸钠(SDBS)的作用下, 采用次亚磷酸钠还原金属镍盐, 可以得到镍纳米带^[41]。用类似的方法, 在酒石酸钠和 SDBS 的作用下, 用次亚磷酸钠还原金属钴盐, 可得到钴纳米带^[42]。利用各种模板, 使电沉积过程在模板中进行, 可获得各种不同形貌的纳米材料。金属铁、钴、镍的纳米管和纳米线均已利用阳极 Al₂O₃ 作模板制备出来。

1.5 锡一维纳米材料

近年来, 锡作为锂离子电池负极材料有较高比容量而受到广泛关注, 而且取得了很多成果。锡纳米线具有很多优点: 一是表面积大, 参加反应的单位面积上的活性锡物质的量更多, 电化学反应能充分进行; 二是锡纳米线阵列直径处于纳米级, 颗粒小, 锂离子嵌脱距离减小; 三是锡纳米线阵列之间的缝隙能提供足够的空间来缓解电池在充放电过程中带来的体积膨胀, 从而提高电池的循环性能。

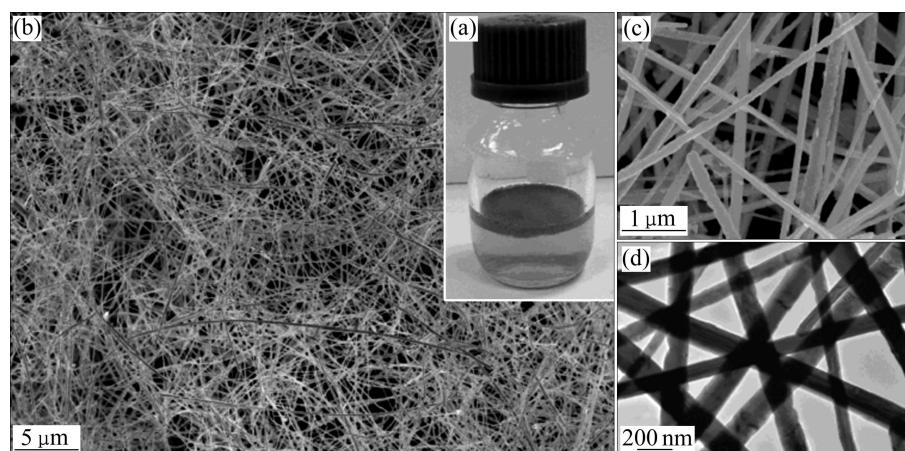


图 2 制备铜纳米线的母液以及铜纳米线的整体和局部场 FESEM 像及 TEM 像^[31]

Fig. 2 Mother liquor for as-prepared Cu nanowires (a), FESEM images ((b), (c)) and TEM image (d) of Cu nanowires^[31]

JIANG 等^[43]用硫酸亚锡电解液在孔径为 100 nm 的氧化铝模板内沉积出长度达到 3 μm, 平均直径为 250 nm 的锡纳米棒电极, 该锡纳米棒容量高达 779 mA·h/g, 其倍率特性及容量持久率均优于一般锡平面电极的。

1.6 铋一维纳米材料

准金属铋具有菱形结构, 显示出许多独特的电子性质, 例如: 较小的有效原子质量(大约 9.11×10^{-34} kg)、较长的载流子的平均自由程(在 4 K 和 300 K 分别为 0.4 nm 和 100 nm)、较低的态密度及费米面的高度各向异性^[44], 特别是它可以作为研究量子限制效应、体积效应以及巨磁阻效应的理想材料^[45~46]。因此, 人们对铋纳米线及纳米线阵列的制备以及它们的性质产生了浓厚的兴趣。LI^[47]通过水热法, 使用乙二醇或者丙三醇作为还原剂, 在溶剂当中添加聚乙烯吡咯烷酮、丙酮或者水调控铋的形貌, 制备出铋纳米线。

1.7 钨一维纳米材料

钨是IIIA 族元素, 是具有四方晶体结构的低熔点金属, 它易于化合形成 InN、InGaN、InP 和 InAs 的 III V 族合金半导体, 可用于制作发光二极管(LED)等光电器件。钨元素也易于氧化, In_2O_3 是一个禁带宽为 3.6 eV 的半导体材料, 它和 SnO_2 、 ZnO 等金属氧化物半导体一起作为透明导电薄膜广泛应用于液晶/等离子平面显示和太阳能电池等^[48]。

ZHANG 等^[49]用热蒸发法制备了可控形状的 In、 In_2O_3 纳米线和 In_2O_3 纳米颗粒。GUARI 等^[50]通过实验使金属铟及其金属氧化物在纳米尺度多孔氧化硅 MCM-41 的孔隙中生长, 形成了以多孔材料为基体的金属或金属氧化物纳米颗粒和纳米棒。

1.8 钯一维纳米材料

金属钯对氢气具有独特的选择性, 能吸收自身体积 900 倍的氢气量, 在制备氢气检测设备时, 钯是首选材料。金属钯在吸附氢气后, 体积发生膨胀, 引起电学性质的显著变化。通常情况下, 块体金属钯膜在吸附氢气后, 电阻增大。但是, 当将金属钯制成不连续的纳米线结构后, 在未吸收氢气时, 由于纳米空隙的存在, 具有较高的电阻, 钯纳米粒子因吸附氢气而由 α 相转变为 β 相后, 使得相邻粒子之间结合的紧密性提高, 导电性能增加, 电阻随之降低。这种纳米线基的氢气传感器在室温下也具有很好的响应性, 具有比传统的钯氢气传感器更稳定的优势。

KIM 等^[51]使用电化学方法, 通过控制脉冲电沉积的时间, 在 AAO(阳极氧化铝)模板孔道内沉积得到直径大约为 80~90 nm 的钯纳米线。WANG 等^[52]利用电化学的方法在介孔氧化硅薄膜内沉积得到钯纳米线。FUKUOKA 等^[53]也在介孔的 FSM-16 和 HMM-1 中合成了钯纳米线与纳米颗粒。SHI 等^[54]通过自催化反应, 在多孔的 0.2 μm 级的不锈钢模板上, 利用分子组装合成了 3 种 Pd 纳米结构(纳米线、纳米膜和纳米阵列)。

1.9 钨一维纳米材料

在所有金属里, W 的熔点最高, 蒸气压最低, 且钨还具有极低的热膨胀率、较高的电子发射率。在常温下 W 具有优异的抗强酸、强碱腐蚀的能力, 并具有优异的高温性能。钨作为广泛应用的电子发射材料, 其一维纳米结构的合成和场发射性能的研究成为人们关注的焦点^[55]。

LEE 等^[56]先采用 RF 溅射技术在 Si 基片上形成厚度为 600 nm 的 W 膜, W 膜在经过热处理后便形成直径为 10~50 nm 的单晶 W 纳米晶须阵列。Vaddiraju 等^[57]利用 WO_3 在高温下(1 500 °C 左右)的原位分解, 形成直径为 70~40 nm 的单晶 W 纳米晶须。LI 等^[58]先将 WO_4^{2-} 与 CTAB 相互作用, 形成层状介孔前驱体 WO-L, 然后使前驱体 WO-L 通过真空热解处理发生卷曲和裂解作用, 形成直径为 20~80 nm、长度达几十微米的钨单晶纳米线。HE 等^[59]采用无催化剂辅助的气相沉积方法成功地合成了 W 纳米线阵列(见图 3), 又通过金属催化气相沉积的方法对 W 纳米线进行可控生长^[60~61]。

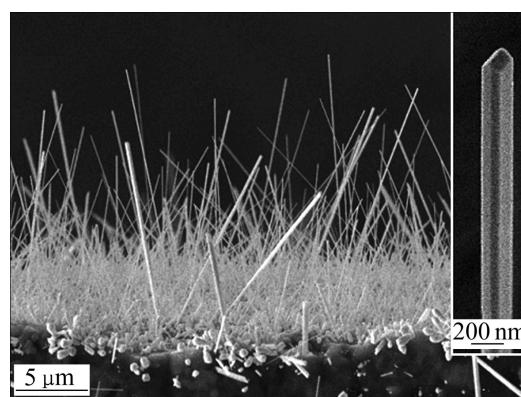


图 3 生长在(111)Si 基片上的亚微米结构的 W 纳米线阵列的 SEM 像^[59]

Fig. 3 SEM image of sub-micrometer-sized tungsten-whisker array grown on Si(111) substrate (Inset is high-magnification SEM image of one single whisker with pyramidal tip)^[59]

2 一维金属纳米材料的合成方法及其生长机理

金属纳米结构的性质与其尺寸和形状有很大关系。因此，发展简便的、形状和尺寸可控的合成方法尤其重要。制备金属纳米线的合成方法可以大致归结为气相生长法和液相生长法。

2.1 气相生长法

气相生长法可在适宜的气氛中通过简单蒸发等技术制备无机材料，特别是一维金属纳米材料，具体可分为以下几类。

2.1.1 直接气-固(V-S)生长法

通过直接气-固生长方式合成准一维纳米结构的研究，至少可以追溯到100多年以前有关金属晶须的气相合成的报道。自从20世纪50年代报道有关一维金属和金属氧化物纳米材料的气相合成和生长机理的研究之后，V-S生长方式便成为了合成一维纳米材料的最主要的途径之一。在典型的V-S生长过程中，通过热蒸发、激光烧蚀、电弧、溅射、化学气相沉积和化学气相传输等物理或化学方法形成的气相反应物被传输并沉积到某些基底上，从而形成一维结构的金属纳米材料。在这种生长方式中，通常认为一维结构是受到V-S界面上的微观缺陷(位错、孪晶等)的诱导作用而形成的。目前，采用V-S生长法已成功地合成各种一维金属纳米材料，如Zn、Sn、Cd、Mo和W等^[62-65]。在一维金属纳米材料的合成中，正是通过对气相反应物的过饱和度的控制，不仅能合成多种材料的纳米线、纳米管、纳米带等多种一维金属纳米结构，还能对各种纳米结构进行较大规模的合成；但是，这种合成方法通常很难对产品的形貌和尺寸进行严格控制。

2.1.2 气-液-固(V-L-S)生长法

20世纪60年代，WAGNER和ELLIS^[66]在详细地研究了Si晶须的生长条件和形貌以及结构之后，提出了著名的气-液-固(Vapor-liquid-solid, V-L-S)机制。随后，GIVARGIZOV等^[67]对V-L-S生长过程作了进一步的热力学和动力学论证。目前，V-L-S方法已经发展成为合成各种准一维无机纳米结构的最主要方法之一。在V-L-S生长方式中，既可采用化学(化学气相传输，化学气相沉积)的方式，也可采用物理(激光烧蚀、热蒸发和电弧蒸发)的方式作为生长一维纳米结构的气相物源。大量研究表明，这两种方式在产品的产量和质量方面并没有明显的区别。

V-L-S生长机制的主要特点是，通过液态合金颗

粒诱导晶体的非对称(一维定向)生长。金属催化剂通过不断吸附气相反应物中的目标元素(形成晶须的元素)，形成具有较低的共晶熔点的合金液滴；目标元素被不断吸附并溶入合金液滴内，使之逐渐达到超饱和状态，随后从合金液滴中析出而形成目标元素的晶核；随着目标元素在液滴和晶核之间界面上的不断析出，晶核逐渐定向生长形成单晶晶须。V-L-S法具有可预见性和广泛性、形貌和尺寸的可控性、化学成分和结构的可控性等优势。

2.1.3 气-固-固(V-S-S)生长法

2001年，KAMINS等^[68]正式提出采用气-固-固(Vapor-solid-solid, V-S-S)生长模型来解释Ti催化的Si纳米线的生长。WANG等^[60-61]分别采用Ni、Fe-Ni和Co-Ni作为催化剂，通过气相方法在850℃相对较低的温度下，通过V-S-S生长法成功合成了W纳米晶须。在该方法中，催化颗粒在一维纳米材料生长过程中始终处于固体状态，通过催化颗粒不断吸附气相里的目标元素，实现一维金属纳米材料的生长。

V-S-S方法的优点如下：反应温度较低，一维金属纳米线阵列的制备可以实现可控、大批量和低成本合成。

2.2 液相生长法

液相生长法更容易在温和条件下在实现对产物晶体结构、尺寸和形貌等的控制，且成本更为低廉，因而受到国内外材料学科学家和化学家的广泛采用，这也是纳米材料能真正走向应用的关键所在：在实现高质量纳米材料合成的同时控制合成成本。在研究纳米材料科学初期，获得高质量纳米材料是纳米制备的主要目标，已经发展了高温裂解、气相运输、激光剥蚀等物理和化学方法，获得了大量高质量纳米材料。

2.2.1 模板法

硬模板法至少可以追溯到1970年POSSION^[69]以云母片中的纳米孔洞作为模板合成金属纳米线的研究。采用微观有序排列，在这些有序排列下可控地限制目标产物的生长，以获得所需产物形貌的方法。依据模板性质大概可分为两大类：硬模板方法和软模板方法。

2.2.1.1 硬模板法

硬模板法主要是采用预制的刚性模板，例如：多孔阳极氧化铝膜、多孔聚碳酸酯膜、微孔或中孔分子筛、碳纳米管以及其他模板。

将电沉积与模板法相结合制备金属纳米线的方法称为电化学辅助模板法。这种制备方法比较简单，首先是制备多孔模板(不同孔径的模板均能从市场买

到),把它固定到基底电极上,置于电解液中,根据所制备材料选择合适的电沉积电位,把金属、合金以及金属氧化物沉积到孔中就得到排列整齐的纳米线阵列。ZACH 等^[70]和 WALTER 等^[71]率先通过气相沉积或电化学沉积方法在沟槽中合成了多种贵金属(如 Pd、Cu、Ag、Au 和 Ni 等)和金属氧化物(MoO₃、MnO₂、Cu₂O 和 Fe₂O₃ 等)的一维纳米结构,且通过 H₂ 还原的方法将合成的金属氧化物纳米线直接转化成为对应的金属 Mo、Mn、Cu 和 Fe 纳米线。除了采用电沉积方法外,还可以采用高压将熔融液态反应物注入模板的孔道中得到 Ni、Cu、Bi、Te、Sn、Al 和 Se 等一维金属纳米线。虽然硬模板可以很好地控制纳米线的尺寸和均匀性,但仍存在一些缺点,如每次制备的纳米线数量有限,模板分离过程中有可能损伤纳米线;此外,硬模板法得到的纳米线多是多晶结构。

2.2.1.2 软模板法

软模板法主要采用的是表面活性剂中孔相,即用棒状胶束、微乳液为模板,在其孔道中表面活性剂能够导向纳米材料的生长,棒状的胶束使离子前驱体进一步形成棒状纳米材料。表面活性剂分子之间相互键合成长的晶面,有助于纳米棒的生长。纳米棒的长径比由胶束和微乳模板的形状和尺寸以及前驱体盐和表面活性剂的浓度所控制。

MURPHY 和 JANA^[72]发展了一种新方法,在 100 °C 以下的水溶液中就可以制备金属纳米线。他们用 CTAB (十六烷基溴化胺)形成的棒状胶束为模板,制备直径为 10~20 nm、长径比为 20 的金属纳米线,此外还可以得到较长的 2~4 μm 的金属纳米线。这种方法制备的纳米线比较短,可能是由于反胶束液晶在溶液中随机排列的缘故。另外, SUN 和 XIA^[73]采用聚合物为保护剂,在乙二醇溶液中制备出长度为 50 μm、直径为 30~50 nm 的纳米银线,克服了用上述方法所制纳米线较短的缺点,且产量很大,可以离心得到固体样品,有工业化生产的前景。

2.2.2 分子自组装

纳米结构的自组装体系的出现标志着纳米材料科学的研究进入了一个新的阶段。目前,纳米材料的自组装方法主要是通过先制备纳米颗粒材料,再通过后续自组装过程获得各种超结构,而且许多自组装过程对原料和实验条件的要求都较苛刻。寻找反应条件温和、易于操作、一步就能完成纳米材料和纳米结构的合成与组装的化学方法对纳米材料的工业化生产和应用具有重大意义。利用分子间作用力自组装法是指利用分子-分子之间的非化学键作用,如范德华力、氢键、偶极-偶极相互作用等将粒子联系起来,形成特

定形貌和结构的方法。表面包覆有十六胺分子的镍纳米棒依靠十六胺分子之间的相互作用,可以形成相互平行的聚集体^[74]。在镍纳米粒子表面修饰一层十二硫醇,依靠硫酸分子的向外的伸展烷基链之间的相互作用,可以形成阵列状组装结构^[75]。

3 一维金属纳米线的性能与应用

当金属达到一维纳米尺度时,会出现一些新的效应,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面与界面效应和宏观量子隧道效应等。这些效应往往同时起作用,并由此导致纳米材料的力、热、光、电、磁,以及化学性能与其对应的块体材料不同。一维金属纳米材料,因其独特的几何形貌和完好的晶体结构,及其特殊的结构与性能关系和相关的潜在应用价值,已成为当今多个研究领域的前沿和热点。

3.1 光学性能及其应用

和量子点一样,一维金属纳米材料会因为其中电子的运动受到量子限域效应而改变其能级,并导致其光学性能的改变。金属纳米线的光学性质依赖于纳米线的长度和直径。在紫外可见光谱中会看到两个吸收带,一个为纵向等离子吸收带,一个为横向等离子吸收带。随着长径比增大,纵向吸收带红移增大^[76]。由于一维贵金属纳米材料在紫外可见吸收谱中有强烈的吸收,因此,可以用来增强其他线性和非线性过程,如荧光、表面增强拉曼散射等。此外,最大吸收峰与环境的介电常数有关,如表面吸附的分子,从这个方面考虑,可以用作传感器。

当纳米微粒尺寸小到某一数值时,可在一定波长光的激发下发光。某些材料制成纳米线后,呈现出本体材料并不具有的性质。金的本体荧光发射是极微弱的,但不同长径比的金纳米棒的荧光谱分析表明:随着纳米棒长度增加,最大发射波长线性增加;量子产率($10^{-4} \sim 10^{-3}$)与纳米棒长度的平方成正比,与金属表面荧光发射效率相比较,大 6~7 个数量级^[77]。

3.2 电学性能及其应用

从物理上讲,当受限长度(几何长度)与某一物理长度具有相同的数量级时,与这个限制长度相联系的物理性质就会显示出来。当体系的尺寸与电子的平均自由程相近时,体系中的电子将呈现出弹道式运动特性,并出现特有的量子化电阻现象。自从量子化电阻被发现以后,绝大部分的研究工作集中在关于这一现

象的物理解释上。但是，随着一维金属纳米材料的合成和组装技术的不断发展，越来越多的研究者开始探索与这量子化电阻相关的应用研究。例如，SMITH等^[78]的研究结果表明，利用Ni纳米线和Au基底之间的原子尺度的点接触方式能做成模拟和数字开关。另一个与器件的尺寸有关的电子传输现象就是纳米线导电性能的改变。大量研究表明，当达到某一临界尺寸以后，某些金属纳米线将转变成半导体或绝缘体(如Bi纳米线^[79])。

一维金属纳米材料由于具有纳米尺度的锥尖、高长径比和良好的热稳定而成为理想的场致发射材料，并在场致发射电子枪、场发射发光单元、场发射平板显示器等方面具有巨大的应用前景和发展潜力。在早期研究中，人们将主要精力集中在碳纳米管(CNTs)的场致发射的研究上，并在平板显示器等实际应用研发中取得了一定进展。但是，由于性能均一的CNTs的制备仍然是个难题，而且CNTs的加工和分散也存在很大困难，导致人们开始考虑其他的一维金属纳米材料的场发射性能和应用方面的研究。最近的研究结果表明，一些难熔金属(如W^[80]、Mo^[81]等)的一维金属纳米结构同样具有场发射阈值低、发射电流强、热稳定高等非常优异的场发射性能，从图4可以看出^[59]，一维W纳米材料具有优异的场发射性能。且这些纳米结构的制备工艺非常简单，因此同样也是非常有前途的场发射材料。

3.3 热稳定性能及其应用

纳米颗粒(直径小于20 nm)的熔点通常会由于表面效应而低于其对应的块体材料^[82]。一维金属纳米结构，与纳米颗粒一样，同样会在自身表面张力的作用下出现熔点下降、球化以及相变等一些奇特的热学现象。一维金属纳米材料的独特的热稳定性，一方面将可能影响到它们在纳米级电子和光学器件上的实际应用，另一方面，也为它们提供了一些新的应用空间。例如：将其作为纳米器件中的焊料、保险丝等，或者在相对温和的温度下切割、连接、焊接纳米线，从而为它们在功能性器件和电路的组装方面提供新的思路。

LINK等^[83]发现：在强度相对温和的飞秒(fs)激光脉冲的作用下，溶胶金纳米棒先熔化而后球化；而在强度很高的飞秒或纳秒(ns)激光脉冲的作用下，溶胶金纳米棒先破碎而后熔化成很小的球形颗粒。DIAO等^[84]的原子模拟结果表明，沿<111>方向生长的直径在4 nm²以下的FCC-Au纳米棒，在自身表面张力的诱导

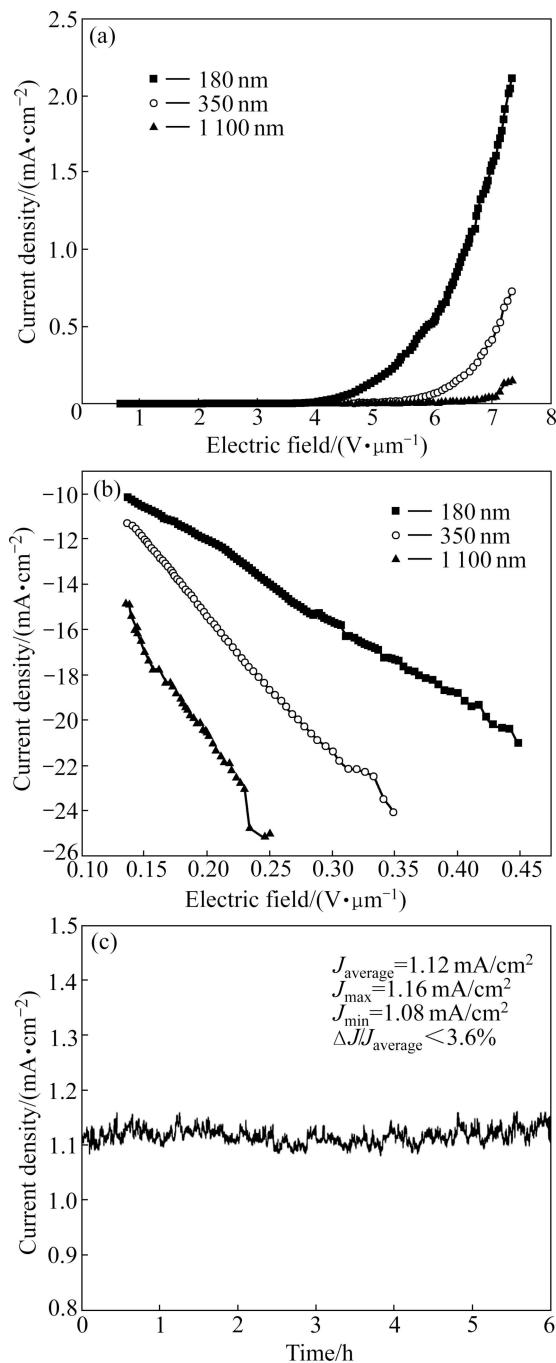


图4 平均直径分别为180 nm、350 nm和1100 nm W纳米线的场发射电流与电场的曲线以及相应的FN曲线图和W晶须场发射电流与时间的曲线^[59]

Fig. 4 Plots of field-emission current density vs electric field (a) and corresponding FN plots (b) of synthesized whiskers with average diameters of 180, 350 and 1100 nm and curves of stability of field-emission current with time (c) from W whiskers^[59]

下会向体心四方结构转变，且形核于末端的相变将在纳米棒中以10倍于声速的速率传播。

3.4 磁学性能及其应用

磁性金属纳米材料因为尺寸效应而产生某些奇异特性的现象早已引起科学家的广泛关注^[85]。一维磁性纳米材料,尤其是一维磁性纳米线阵列,由于具有高度的磁各向异性,易磁化方向一般与纳米线的轴线平行,在外磁场垂直于膜面磁化时,磁滞回线具有较高的矩形比等特性,表现出比二维磁性纳米薄膜更优越的磁学特性,因此成为人们研究的热点^[86]。在巨磁效应方面,近年来,纳米线垂直磁化膜与巨磁阻之间的关系已成为材料科学领域中的一个热门课题,多层纳米线巨磁阻效应的应用是今后的一个发展趋势。在磁记录方面,一维金属磁性纳米线阵列可能成为一类很有前途的高密度垂直磁记录介质,因为它们满足作为高分辨的垂直磁记录介质的3个条件:1)具有较大的垂直方向磁晶各向异性,且饱和磁化强度大;2)磁化反转机制为旋转磁化型;3)磁化结构为厚度方向生长的微粒状结构。在量子磁盘与高密度磁存储的实现方面,磁性金属纳米线阵列因为存储密度远大于传统的商业硬盘,且超过传统存储介质的热稳定极限等特性而引起了科学界和商业界的注意,并被认为将在超大规模信息存储领域中唱主角。

3.5 气敏性能及其应用

准一维纳米结构具有极高的比表面积,这使得其光电性能与其表面所吸附的物质密切相关;因此,一维纳米结构可用于制作医学、环保或安全等检测用途的高灵敏度传感器。WALTER等^[87]采用电沉积法在石墨基片上制备了直径为几十纳米到1 μm,长度可达几微米的钼及钯金属纳米线,他们用聚合物薄膜表面支撑金属纳米线制造了化学传感器,并详细研究了该传感器对H₂的气敏性能。这种金属纳米线基的氢气传感器在室温下也具有很好的响应性,具有比传统的氢气传感器更稳定的优势。

4 展望

虽然一维金属纳米材料的制备技术和生长机理的研究目前已经取得了较大进展,但是一维金属纳米材料的应用研究目前还处在初期阶段。为了实现一维金属纳米材料在现代工业中的广泛应用,仍然还有许多基本现象以及应用技术上的问题需要进行深入研究。

1)透彻分析生长机制,从而实现对直径、尺寸、长径比、形貌、密度、晶体结构、晶体缺陷等参数进行控制的可控生长。

2)探索产量高、质量高、无污染、成本低、工艺简单的制备技术,从而实现一维金属纳米材料大规模工业化生产。

3)探索具有自组装功能的高度定向一维金属纳米材料阵列,具有较高的机械强度、韧性和硬度的一维金属纳米线,实现一维金属纳米材料与其他微/纳米结构的复合器件,从而满足光电子方面的应用需求。

REFERENCES

- [1] LIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56–58.
- [2] HU J T, ODOM T W, LIEBER C M. Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes [J]. Acc Chem Res, 1999, 32: 435–445.
- [3] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelts of semiconducting oxides [J]. Science, 2001, 291: 1947–1949.
- [4] PIERRET A, HOCEVAR M, DIEDENHOFEN S, ALGRA R, VLIEG E, TIMMERING E. Generic nano-imprint process for fabrication of nanowire arrays [J]. Nanotechnology, 2010, 21: 065305.
- [5] LIANG H W, LIU S, YU S H. Controlled synthesis of one-dimensional inorganic nanostructures using pre-existing one-dimensional nanostructures as templates [J]. Advanced Materials, 2010, 22: 3925–3937.
- [6] WANG S, HE Y, FANG X, ZOU J, WANG Y, HUANG H, COSTA P, SONG M, HUANG B, LIU C T, LIAW P K, BANDO Y, GOLBERG D. Structure and field-emission properties of sub-micrometer-sized tungsten-whisker arrays fabricated by vapor deposition [J]. Advanced Materials, 2009, 21: 2387–2392.
- [7] HUANG H, WU Y, WANG S, HE Y, ZOU J, HUANG B, LIU C T. Mechanical properties of single crystal tungsten microwhiskers characterized by nanoindentation [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 523: 193–198.
- [8] CHOI J, KIM J. Highly sensitive hydrogen sensor based on suspended, functionalized single tungsten nanowire bridge [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 136: 92–98.
- [9] 冯永成,董守安,唐春.一维金纳米线的自组装研究[J].贵金属,2007,28(4):1–5.
FENG Yong-cheng, DONG Shou-an, TANG Chun. Investigation of one-dimensional gold nanowire self-assembling [J]. Precious Metals, 2007, 28(4): 1–5.
- [10] BURDA C, CHERT X, NARAYANAN R. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. Chemical Reviews, 2005, 105: 1025–1102.
- [11] WALTER E C, MURRAY B J, FAVIER F. Noble and coinage metal nanowires by electrochemical step edge decoration [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(44): 11407–11411.
- [12] MURPHY C J, JANA N R. Controlling the aspect ratio of

- inorganic nanorods and nanowires [J]. Advanced Materials, 2002, 14(1): 80–82.
- [13] MURPHY C J, GOLE A. Seed-mediated synthesis of gold nanorods: Role of the size and nature of the seed [J]. Chemistry Materials, 2004, 16(19): 3633–3640.
- [14] 张金中, 王中林, 刘俊, 陈少伟, 刘刚玉. 自组装纳米结构 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHANG Jin-zhong, WANG Zhong-lin, LIU Jun, CHEN Shao-wei, LIU Gang-yu. Self-assembly nanostructure [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [15] LI Zhi-peng, HAO Feng, HUANG Ying-zhou, FANG Yu-rui, NORDLANDER P, XU Hong-xing. Directional light emission from propagating surface plasmons of silver nanowires [J]. Nano Letters, 2009, 9(12): 4383–4386.
- [16] PYAYT A L, WILEY B, XIA You-nan, CHEN An-tao, DALTON L. Integration of photonic and silver nanowire plasmonic waveguides [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3: 660–665.
- [17] 杨丰帆, 孙建生, 徐勤涛, 于万增, 李吉宏, 赵云鹏. Ag 纳米线的合成及应用研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22: 90–95.
- YANG Feng-fan, SUN Jian-sheng, XU Qin-tao, YU Wan-zeng, LI Ji-hong, ZHAO Yun-peng. Research development in synthesis and application of silver nanowires [J]. Materials Review, 2008, 22: 90–95.
- [18] TAO A R, YANG P D. Polarized surface-enhanced Raman spectroscopy on coupled metallic nanowires [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 15687–15690.
- [19] ZHANG J T, LI X L, SUN X M, LI Y. Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 12544–12548.
- [20] DITLBACHER H, HOHENAU A, WAGNER D, KREIBIG U, ROGERS M, HOFER F, AUSSENEGGER F R, KRENN J R. Silver nanowires as surface plasmon resonators [J]. Physical Review Letters, 2005, 95: 257403.
- [21] DICKSON R M, LYON L A. Unidirectional plasmon propagation in metallic nanowires [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104: 6095–6098.
- [22] GRYA S K, KUPKA T. Propagation of light in metallic nanowire arrays: Finite-difference time-domain studies of silver cylinders [J]. Physical Review B, 2003, 68: 045415.
- [23] HU X H, CHAN C T. Photonic crystals with silver nanowires as near-infrared superlens [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85: 1520–1522.
- [24] PANG Y, MENG G, FANG Q, ZHANG L. Silver nanowire array infrared polarizers [J]. Nanotechnology, 2003, 14: 20–24.
- [25] 徐国荣, 任凤莲, 司士辉. 铜纳米线阵列的模板组装[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 459–461.
- XU Guo-rong, REN Feng-lian, SI Shi-hui. Fabrication of Cu nanowires array in porous anodic alumina templates [J]. Functional Materials, 2007, 38(3): 459–461.
- [26] XIA You-nan, YANG Pei-dong, SUN Yu-gang. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications [J]. Advanced Materials, 2003, 15 (5): 353–389.
- [27] HUANG Q, LILLEY C M, BODE M, DIVAN R. Surface and size effects on the electrical properties of Cu nanowires [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(2): 023709.
- [28] SHARMA G, KRIPESH V, SIM M C. Synthesis and characterization of patterned and nonpatterned copper and nickel nanowire arrays on silicon substrate [J]. Sens Actuators A, 2007, 139(1): 272–280.
- [29] DUAN Jing-lai, LIU Jie, YAO Hui-jun, MO Dan, HOU Ming-dong, SUN You-mei, CHEN Yan-feng, ZHANG Ling. Controlled synthesis and diameter-dependent optical properties of Cu nanowire arrays [J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 147(1): 57–62.
- [30] FANG Dong, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, QIN Ding-yuan. High density copper nanowire arrays deposition inside ordered titania pores by electrodeposition [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(4): 901–904.
- [31] CHANG Yu, LYU M, ZENG Hua-chun. Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires [J]. Langmuir, 2005, 21(9): 3746–3748.
- [32] YEN Ming-yu, CHUI Chin-wen, HSIA Chih-hao. Synthesis of cable-like copper nanowires [J]. Advanced Materials, 2003, 15(3): 235–237.
- [33] ZHANG Ying, LAM F, HU Xi-jun. Fabrication of copper nanowire encapsulated in the pore channels of SBA-15 by metal organic chemical vapor deposition [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(34): 12536–12541.
- [34] 彭伟才, 陈康华, 李晶儒, 黄兰萍. 随机分布 Fe 纳米线复合材料的吸波性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 288–294.
- PENG Wei-cai, CHEN Kang-hua, LI Jing-lei, HUANG Lan-ping. Microwave absorbing properties of iron nanowire composites distributed randomly [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 288–294.
- [35] 苏铁坤, 汤皎宁, 李钧钦. Co 纳米阵列的制备及其直径对磁性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1189–1192.
- SU Yi-kun, TANG Jiao-ning, LI Jun-qin. Preparation of Co nanowire arrays and the effect of diameter on magnetic properties [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(7): 1189–1192.
- [36] 于美, 刘建华, 李松梅. 基于氧化铝模板直接电沉积法镍纳米线的制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 727–731.
- YU Mei, LIU Jian-hua, LI Song-mei. Preparation and characterization of nickel nanowires by direct electrodeposition in anodic alumina membrane [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 727–731.
- [37] 窦卫红, 许启明, 刘利峰, 王超英. 大规模制备 Ni 纳米线阵列及其磁学特性研究[J]. 功能材料, 2008, 39(7): 1091–1094.
- DOU Wei-hong, XU Qi-ming, LIU Li-feng, WANG Chao-ying.

- Large-scale fabrication and magnetic properties of Ni nanowire arrays by DC electrochemical method [J]. *Functional Material*, 2008, 39(7): 1091–1094.
- [38] NAPOLSKY K S, ELISEEV A A, KNOTKO A V, LUKAHSIN A V, VERTEGEL A A, TREYTAKOV A V. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2003, 23(1/2): 151–154.
- [39] CORDENTE N, RESPAUD M, SENOCQ F, CASANOVA M J, AMIENS C, CHAUDRET B. Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods [J]. *Nano Letters*, 2001, 1(10): 565–568.
- [40] VAYSSIERES L, RABENBERG L, MANTHIRAM A. Aqueous chemical route to ferromagnetic 3-D arrays of iron nanorods [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(12): 1393–1395.
- [41] LIU Z, LI S, YANG Y, PENG S, HU Z, QIAN Y. Complex-surfactant-assisted hydrothermal route to ferromagnetic nickel nanobelts [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(22): 1946–1948.
- [42] XIE Q, DAI Z, HUANG W, LIANG J, JIANG H, QIAN Y T. Synthesis of ferromagnetic single-crystalline cobalt nanobelts via a surfactant-assisted hydrothermal reduction process [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(12): 2958–2962.
- [43] JIANG D D, FU Y B, MA X H. Fabrication and characterization of tin nanorod electrodes for lithium ion rechargeable batteries [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(8): 1481–1484.
- [44] CRONIN S B, LIN Y M, RABIN O, BLACK M R, YING J Y, DRESSELHAUS M S, GAI P L, MINET J P, ISSI J P. Making electrical contacts to nanowires with a thick oxide coating [J]. *Nanotechnology*, 2002, 13(5): 653–656.
- [45] CHATZICHRISTIDI M, SPELIOTIS T, RAPTIS I, HARITANTIS I, NIARCHOS D, CHRISTIDES C. Effect of magnetic field on metal–insulator transitions in Bi-wire structures [J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, 84(5/8): 1528–1531.
- [46] HUBER TE, NIKOLAEVA A, GITCU D, KONOPKO L, GRAF M J. Quantum confinement and surface-state effects in bismuth nanowires [J]. *Physica E*, 2007, 37(1/2): 194–196.
- [47] WANG Jun-wei, WANG Xun, PENG Qing, LI Ya-dong. Synthesis and characterization of bismuth single-crystalline nanowires and nanospheres [J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(23): 7552–7556.
- [48] 丁占来, 张建民, 齐芳娟, 彭政. 钨纳米颗粒及纳米线的制备[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 105–109.
DING Zhan-lai, ZHANG Jian-min, QI Fang-juan, PENG Zheng. Synthesis of indium nanoparticles and indium nanowires [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(1): 105–109.
- [49] ZHANG Y J, AGO H, LIU J, et al. The synthesis of In, In₂O₃ nanowires and In₂O₃ nanoparticles with shape controlled [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 264(1/3): 363–368.
- [50] GUARI Y, SOULANTICA P K, THIEULEUX C. Indium and In₂O nanoparticle or nanorod formation within functionalised ordered mesoporous silica [J]. *New Journal of Chemistry*, 2003, 7: 1029–1031.
- [51] KIM K, KIM M, CHO S M. Pulsed electrodeposition of palladium nanowire arrays using AAO template [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 96(2/3): 278–282.
- [52] WANG D, ZHOU W L, MCCAUHY B F, HAMPSEY J E, JI X, JIANG Y B, XU H, TANG J, SCHMEHL R H, CONNOR C O, BRINKER C J, LU Y. Electrodeposition of metallic nanowire thin films using mesoporous silica templates [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(2): 130–133.
- [53] FUKUOKA A, ARAKI H, SAKAMOTO Y, INAGAKI S, FUKUSHIMA Y, ICHIKAWA M. Palladium nanowires and nanoparticles in mesoporous silica templates [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 350(4): 371–378.
- [54] SHI Z L, WU S Q, SZPUNAR J A. Synthesis of palladium nanostructures by spontaneous electroless deposition [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 422(1/3): 147–151.
- [55] 高程, 贺跃辉, 王世良. 金属钨纳米线阵列的制备[J]. 材料研究学报, 2008, 22(6): 577–579.
GAO Cheng, HE Yue-hui, WANG Shi-liang. Synthesizing metallic tungsten nanowires array [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, 22(6): 577–579.
- [56] LEE Y H, CHOI C H, JANG Y T, KIM E K, JU B K, MIN N K, AHN J H. Tungsten nanowires and their field electron emission properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 745–747.
- [57] Vaddiraju S, Chandrasekaran H, Sunkara M K. Vapor phase synthesis of tungsten nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(36): 10792–10793.
- [58] LI Y D, LI X L, DENG Z X, ZHOU B C, MIN N K, AHN J K. From surfactant-inorganic mesostructures to tungsten nanowires [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2001, 114(2): 333–335.
- [59] WANG S L, HE Y H, FANG X S, ZOU J, WANG Y, HUANG H, COSTA P M F J, SONG M, HUANG B Y, LIU C T, LIAW P K, BANDO Y, GOLBERG D. Structure and field-emission properties of sub-micrometer-sized tungsten-whisker arrays fabricated by vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2387–2392.
- [60] WANG Shi-liang, HE Yue-hui, XU Jian, JIANG Yao, HUANG Bai-yun, ZOU Jin, WANG Yong, LIU C T, LIAW P K. Growth of single-crystalline tungsten nanowires by an alloy-catalyzed method at 850 °C [J]. *Journal of Materials Research* 2008, 23: 72–77.
- [61] WANG Shi-liang, HE Yue-hui, XU Jian, JIANG Yao, HUANG Bai-yun, ZOU Jin, WANG Yong, LIU C T, LIAW P K. Synthesis of single-crystalline tungsten nanowires by nickel-catalyzed vapor phase method at 850 °C [J]. *Journal of Crystal Growth* 2007, 306: 433–466.
- [62] Vaddiraju S, Chandrasekaran H, Sunkara M K. Vapor phase synthesis of tungsten nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(36): 10792–10793.

- [63] CHOI H, PARK S H. Seedless growth of free-standing copper nanowires by chemical vapor deposition [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(20): 6248–6249.
- [64] ZHOU J, DENG S Z, GONG L, et al. Growth of large-area aligned molybdenum nanowires by high temperature chemical vapor deposition: Synthesis, growth mechanism, and device application [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(21): 10296–10302.
- [65] KAR S, GHOSHAL T, CHAUDHURI S. Simple thermal evaporation route to synthesize Zn and Cd metal nanowires [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 419(1/3): 174–178.
- [66] WAGNER R S, ELLIS W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single-crystal growth [J]. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5): 89–90.
- [67] GIVARGIZOV E I. Fundamental aspects of VLS growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1975, 31: 20–30.
- [68] KAMINS T I, WILLIAMS R S, BASILE D P, HESIEDAL T, HARRIS J S. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(2): 1008–1016.
- [69] POSSIN G E. A method for forming very small diameter wires [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1970, 41(5): 772–774.
- [70] ZACH M P, NG K H, PENNER R M. Molybdenum nanowires by electrodeposition [J]. *Science*, 2000, 290(5499): 2120–2123.
- [71] WALTER E C, ZACH M P, FAVIER F. Metal nanowire arrays by electrodeposition [J]. *Chempyschem*, 2003, 4(2): 131–138.
- [72] MURPHY C J, JANA N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 80282.
- [73] SUN Y, XIA Y. Large-scale of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(11): 833–837.
- [74] CODRENTE N, RESPAUD M, SECOEQ F, CASANOVA M J, AMIENS C, CHAUDERT B. Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods [J]. *Nano Letters*, 2001, 1(10): 565–568.
- [75] LEI S B, WANG C, YIN S X, WAN L J, BAI C L. Assembling nanometer nickel particles into ordered arrays [J]. *Chempyschem*, 2003, 4(10): 1114–1117.
- [76] JANA N R, GEARHEART L, MURPHY C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio [J]. *Chemical Communications*, 2001, (7): 617–618.
- [77] MOHAMED M B, VOLKOV V, LINK S, EL-SAYED M A. The “lighting” gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 317(6): 517–523.
- [78] SMITH D P E. Quantum point contact switches [J]. *Science*, 1995, 269(5222): 371–373.
- [79] CHOI S H, WANG K L, LEUNG M S, STUPIAN G W, PRESSER N, et al. Fabrication of bismuth nanowires with a silver nanocrystal shadowmask [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2000, 18(4): 1326–1328.
- [80] LEE Y H, CHOI C H, JANG Y T, KIM E K, JU B K, MIN N K, AHN J H. Tungsten nanowires and their field electron emission properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 745–747.
- [81] ZHOU J, DENG S Z, GONG L, et al. Growth of large-area aligned molybdenum nanowires by high temperature chemical vapor deposition: Synthesis, growth mechanism, and device application [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(21): 10296–10302.
- [82] SCHMIDT M, KUSCHE R, ISSENDORFF B V, HABERLAND H. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters [J]. *Nature*, 1998, 393(6682): 238–240.
- [83] LINK S, BURDA C, MOHAMED M B, NIKOOBAKH T B, EL-SAYED M A. Femtosecond transient-absorption dynamics of colloidal gold nanorods: Shape independence of the electron-phonon relaxation time [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(9): 6086–6090.
- [84] DIAO J K, GALL K, DUNN M L. Surface-stress-induced phase transformation in metal nanowires [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(10): 656–660.
- [85] 张立德, 解思深. 纳米材料和纳米结构—国家重大基础研究项目新进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- ZHANG Li-de, XIE Shi-shen. Major state basic research project progress [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [86] 秦润华. 一维磁纳米线阵列的制备及其应用[J]. 微纳电子技术, 2006, 43(8): 372–376.
- QIN Run-hua. Preparation and application of one-dimensional magnetic nanowire arrays [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2006, 43(8): 372–376.
- [87] WALTER E C, PENNER R M, LIU H, NG K H, ZACH M P, FAVIER F. Sensors from electrodeposited metal nanowires [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2002, 34(1): 409–412.

(编辑 龙怀中)