

从零维硅量子点到二维硅烯:纳米硅的发现历程

伍雨菲 袁振东 王菲菲*

(河南师范大学化学化工学院 新乡 453007)

摘 要 为了解纳米硅的发现历程,从化学史的角度对相关文献进行考证分析。20世纪90年代,多孔 硅发光现象的发现,掀起了硅的低维材料的研究热潮。从零维硅量子点,到一维硅纳米线、硅纳米管,再到二 维硅烯,不同形态的纳米硅逐步被发现,丰富发展了对于硅的原有认识。随着理论研究的深入和技术手段的 进步,纳米硅的种类、性质、合成方法等在不断地更新完善,促进了半导体纳米材料的发展。总之,纳米硅的 发现经历了从宏观尺度到介观尺度,从理论预测到实验合成的过程,揭示了纳米材料研究的一般规律,其中 蕴含的新理论、新技术、新方法,对纳米材料的研究具有启示作用。

关键词 纳米硅 硅量子点 硅纳米线 硅纳米管 硅烯

From Zero-dimensional Silicon Quantum Dots to Two-dimensional Silicene: the Discovery Process of Nanosilicon

Wu Yufei, Yuan Zhendong, Wang Feifei*

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, 453007)

Abstract In order to understand the discovery process of nanosilicon, the relevant literature was analyzed from the perspective of chemical history. In the 1990s, the discovery of the photoluminescence phenomenon of porous silicon set off a research boom in low dimensional silicon materials. From zero-dimensional silicon quantum dots to one-dimensional silicon nanowires, silicon nanotubes, and then to two-dimensional silicon. With the deepening of theoretical research and the progress of technical means, the types, properties and synthesis methods of nanosilicon are constantly updated and improved, promoting the development of semiconductor nanomaterials. In short, the discovery of nanosilicon has experienced the process from macroscale to mesoscopic, from theoretical prediction to experimental synthesis, revealed the general laws of nanomaterial research. The new theories, new technologies and new methods contained in these discoveries have enlightening effects on the research of nanostructured materials.

Keywords Nanosilicon, Silicon quantum dot, Silicon nanowires, Silicon nanotube, Silicene

硅是为数不多的无毒、含量丰富且环境友好 的元素之一,以优异的电性能,在微电子工业中占 据主导地位^[1]。随着研究深入到纳米介观领域, 纳米硅以其在微电子产业中的优势和良好的生物 相容性,成为极具吸引力的半导体纳米材料,在电 子、光电子及生物医药领域具有重要的应用价值。 迄今为止,关于纳米硅的研究主要侧重于理论研 究及合成方法等方面^[2,3],但尚未有人从化学史 的角度对纳米硅的发现历程进行专门研究。鉴于 此,本文拟系统梳理相关文献,对其中重要的纳米 硅物质的发现过程进行深入的考证和分析。

1 硅量子点:零维纳米硅

纳米材料是指由极细晶粒组成、特征维度尺 寸在纳米数量级(1~100 nm)的固体材料^[4]。对 纳米硅的研究兴趣源于多孔硅光致发光现象的发 现。硅为间接带隙材料,其发光效率很低,通常只 发射极弱的红外光致发光,极大地限制了硅在光 电器件方面的应用进展。20 世纪 90 年代,英国 皇家信号与雷达研究所的利·坎汉姆(Leigh

^{*}联系人,王菲菲 E-mail:wffmy@163.com

²⁰²²⁻¹⁰⁻¹⁷ 收稿, 2022-11-20 接受

Canham)发现,由电化学腐蚀制得的多孔硅在紫 外激发下呈现亮红橙色荧光,这被认为是有准一 维结构的形成或纳米颗粒的存在而产生的量子限 制效应^[5]。这一发现,引起了科学界的广泛关 注,促进了硅的低维材料的相关研究。

量子点(Quantum dot)是指半径小于或接近 于激子玻尔半径的准零维纳米材料,其三个维度 的尺寸都在 1~10 nm,外观恰似一极小的点状 物^[6]。量子点的量子限制效应使其具有独特的 光学性质。硅纳米晶(Silicon nanocrystal,SiNCs) 指尺寸在 1~100 nm 的硅晶体^[7]。尺寸小于 5nm 的硅纳米晶就可以称为硅量子点(SiQDs)^[8]。 SiQDs 有着无毒、资源丰富、光学性能优异等特 点,于 20 世纪 90 年代得到广泛的研究。

1988年,Furukawa等^[9]最早运用氢等离子体 溅射技术,在熔融石英和单晶硅衬底上,获得被氢 原子包围的晶体硅颗粒(硅与氢以 SiH₂ 的形式键 合)。其中,产物的颗粒直径为 2~5 nm,在透射 电子显微镜(TEM)中显示出多面体状或球状。 除此之外,研究还发现产物的光学带隙为 2.4eV, 相比晶体硅的光学带隙 1.12eV,有了明显的增 加。也就是说,当晶体硅的尺寸相当小时,就可以 在室温的条件下发出可见光。

1990年,Takagi 等^[10]利用微波等离子体分解 硅烷、氢气等混合气体,通过调整气体的流量,在 衬底上获得尺寸在 2.5~14 nm 硅纳米晶颗粒,其 中每个颗粒由硅单晶组成,外层被聚硅烷 ((SiH₂)_n)非晶层(厚度约为 1nm)所包围,随着 表面层的氧化,硅纳米晶颗粒嵌入到 SiO₂中。研 究发现,当粒径大小在 2.8~5 nm 范围内时,晶粒 尺寸越小发光能量越大,这证实了 SiQDs 的量子 尺寸效应。

20世纪90年代起,SiQDs的相关研究不断丰富,又出现了多种合成方法,如液相还原法、烧蚀法、电化学腐蚀法、高温固相还原法等^[11]。研究的主要关注点在于 SiQDs 的发光现象,试图探寻发光机理,优化合成方法,合成在室温下发不同光的 SiQDs。

从颗粒度较大,尺寸不均匀的硅颗粒,到的尺 寸可控的 SiQDs,硅的性质发生巨大的改变,显示 出优异的光学性能。大量的研究证据显示,SiQDs 能够发出明亮且光谱可调的可见光,并且随着尺 度减小,吸收光谱发生蓝移(如图 1(g)所示),发 射波长从紫外到近红外波段。



图 1 (a) 硅量子点的 TEM 图;(b~e) 硅量子点的高分辨 TEM 图;(f) 硅纳米颗粒的 TEM 图;(g) 不同尺寸硅量子点的 荧光图谱^[12]

Fig. 1 (a) Typical TEM of SiQDs; (b~e) HRTEM images of SiQDs; (f) Typical TEM images of SiNPs; (g) Typical PL of different-sized SiODs^[12]

值得注意的是,由于 SiQDs 的比表面积较大, 表面原子配位不足,致使表面的悬键(dangling bond)增多,极不稳定,因而研究合成的 SiQDs 往 往具有钝化的表面——以氢原子或氧原子饱和悬 键。由于悬键的猝灭效应,未钝化的 SiQDs 不会 出现光致发光现象,而钝化的纳米硅都显示出易 于检测的红外或可见光^[13]。

从室温下不发光的晶体硅到发出各色光的 SiQDs,尺度的减小让硅的性质发生了质的变化。 现如今,SiQDs的发光机理、合成方法以及应用研 究已经初具规模。SiQDs被证实可应用于发光器 件、太阳电池、储存设备、单电子器件之中^[8]。除 此之外,SiQDs尺寸依赖的荧光特性以及生物相 容性,在生物成像和药物运输等方面具有广泛的 应用前景^[14]。

2 硅纳米线:一维纳米硅

硅纳米线(Silicon nanowires, SiNWs)是硅的一维纳米材料,其直径为纳米尺度,长度达微米量级以上^[15]。

1957年,美国贝尔实验室的 Treuting 等^[16]首次提及了<111>取向的硅晶须(Silicon whiskers), 即具有宏观尺寸的丝状硅晶体,现常称为硅线 (Silicon wire)。1964年,Wagner等^[17]使用金作 为生长催化剂,发现硅晶须生长的关键机制:VLS (气-液-固)生长机制,并利用 VLS 生长机制获得 了带有圆形终端的单晶硅晶须。

在此后的十年间,关于硅晶须的研究有所增

加。虽然此时制得的晶须直径还未到纳米级别, 但却促使了研究从宏观尺度走向纳米尺度。尤其 是 VLS 生长机制的揭示,具有开创性的意义,这 为一个新的研究领域奠定了基础,直到今日,这种 生长机制依旧被用于硅纳米线的合成中。

20世纪90年代,科学家猜测多孔硅的发光 现象与其中的硅量子线有关,促使了科学家对小 尺寸的硅纳米线的研究兴趣。除此之外,碳纳米 管的发现使得有关一维纳米材料的研究丰富起 来。再加上微电子技术的进步,种种因素推动了 硅纳米线的相关研究。

1990年,Canham^[5]最早通过电化学蚀刻的方 法制备出了硅纳米线阵列。该方法所获得的硅纳 米线阵列,间距均匀,高度为微米级,宽度为纳米 级,纵横比约为1000:1^[18]。

1993年,Liu 等^[19]采用电子束曝光和等离子体刻蚀相结合的方法在硅片上刻蚀出直径为 50nm、高度为 0.7μm 的硅纳米线阵列。

早期的硅纳米线主要依靠刻蚀技术和电子束 平板印刷术获得,采用这种方法生长出来的纳米 线直径只能限制在 30~100 nm。要想获得小直径 的硅纳米线,还需要寻求其他的合成方法。

1998年, Morales 等^[20]采用激光烧蚀法首次 实现了硅纳米线的大量制备。实验首先采用激光 烧蚀法制备出纳米直径的催化剂簇, 然后利用 VLS 生长法, 获得了直径 6~20 nm、长度 1mm、外 层由非晶态 SiO₂ 包覆的均匀单晶硅纳米线。这 种方法可以利用催化剂来控制纳米线的晶体学取 向、纳米线的直径大小, 具有开创性的意义。

激光烧蚀法制备的硅纳米线产量较大、纯度高,使得硅纳米线的研究取得较大进展,但设备昂贵、产品成本高,限制了大规模应用。同年,Yu 等^[21]采用简单的物理气相沉积法,通过在流动氩 气中蒸发硅粉,合成了直径均匀(15nm)的高纯度 硅纳米线(如图2所示)。

1998年可视为硅纳米线研究的重要转折点, 在此之后,关于硅纳米线的研究逐渐丰富起来,文 献数量超过了硅晶须。

2003年,Ma 等^[22]采用氧化物辅助生长法合成了小直径(接近1nm)的硅纳米线,然后利用氢氟酸去除表面的氧化物并形成氢封端。该方法可以精确控制硅纳米线直径大小,进而可以对单根硅纳米线进行研究。研究发现,随着直径从7nm缩小到1.3nm,电子带隙从1.1eV增加到3.5eV,



图 2 平均直径约为 15nm 的 SiNWs 典型 TEM 图像(插图显示了类似于体硅的 SAED(选区电子衍射)环形图案)^[21] Fig. 2 A typical TEM image showing the general morphology of the SiNWs with average diameter around 15nm, The inset shows a ring pattern of SAED similar to that of bulk silicon^[21]

实验获得的数据与理论计算值极为吻合,进一步 证实量子尺寸效应的存在。

从一开始具有宏观尺寸的硅须,到现在直径 接近 1nm 的硅纳米线,技术手段在不断地革新。 到目前为止,在理论计算方面,对硅纳米线的形 貌、稳定性、电子结构等方面都取得较大进展。在 合成方面,其方法逐渐多元化,如激光烧蚀法、化 学气相沉积法、溶液法、金属辅助化学蚀刻法等, 技术逐渐趋于成熟。在实际应用方面,硅纳米线 在场效应晶体管、气体传感器、太阳能电池等方面 均得到了广泛的应用,涉及了电子学、光子学、光 伏和传感等不同领域^[23]。

3 硅纳米管:一维纳米硅

硅纳米管(Silicon nanotube,SiNTs)是硅的新 型一维材料,具有重要理论研究和应用研究价值。 相比于硅纳米线,硅纳米管研究起步较晚,这是因 为硅原子以 sp³杂化最为稳定,更容易形成类金 刚石的纳米线结构,而难以形成 sp²杂化的石墨 层结构,这种性质使得一维空心硅纳米管的合成 变得困难。硅纳米管的研究最先以理论预测的形 式出现。

1999年, Menon 等^[24]提出, 准一维纳米硅要 想稳定存在, 其结构应该是以四重配位原子为核 心, 表面被三重配位原子所包围的。

2000年,Fagan等^[25]对硅纳米管进行了大量 的理论计算研究,建立了硅纳米管和碳纳米管之 间的理论相似性。他们利用从头计算法研究了单 壁硅纳米管,模拟了三种与碳纳米管结构相似的 硅纳米管(硅原子以 sp²形式杂化)——扶手椅 型、之字形、混合型,发现单壁硅纳米管的电子和 结构特性与等效碳纳米管非常相似。研究发现, 游离的硅原子形成石墨层结构需要较高的能量, 但当它形成原子层后,就比较容易形成硅纳米 管^[25]。随后又研究了双壁纳米管,发现硅纳米管 的多壁结构比单壁结构更为稳定^[26]。

2001年,Seifert等^[27]认为,一些稳定的硅管 状结构可能与磷纳米管的电子结构类似——即 sp³杂化的类金刚石结构,呈现出与石墨烯平滑 表面不同的褶皱表面。

2002,Kang 等^[28]利用 T-ersoff 势函数对假设的硅纳米管进行了经典分子动力学模拟,提出了 sp²-sp³ 混合构型。理论计算显示,仅由 sp² 杂化 而成的单壁硅纳米管几乎不可能存在,而最可能 的形式为 sp²-sp³ 混合型,随着壁层数的增加,sp³ 与 sp² 键的比例也在增加,结构也更为稳定。

随后,不同的方法被应用于硅纳米管的理论 研究之中,对硅纳米管的结构及其稳定性、电子性 质进行探索。但是,不同方法得出的结论也有所 差异,硅纳米管的结构至今仍没有定论。但大多 数研究指向,硅纳米管倾向于形成多壁的扶手椅 型结构^[29]。总之,大量的理论研究表明硅纳米管 合成的可能性,但一直未在实验中合成。而硅纳 米管所展示的独特性质,又促使科学家们投入到 研究中去。

2002年,杨德仁等^[30]首次采用化学气相沉 积工艺合成了直径为50~100 nm的硅纳米管(如 图 3 所示),其中管壁层包括晶体硅及少量无定 形硅。这是合成硅纳米管的第一个证据,虽然获 得产物的壁层较厚且含有杂质,但是也让科学家 们看到了硅纳米管合成的希望。



图 3 硅纳米管的 TEM 图像.(右下方插图:取自 SiNTs 的 SAED 衍射环;左上方插图:SiNTs 团簇的 TEM 图像)^[30] Fig. 3 TEM imageof silicon nanotube. Lower right: the SAEDrings taken from the SiNTs. Upper left: A TEM image of SiNTs cluster^[30]

此后,科学家们探寻了不同模板来制备硅纳 米管。但是,模板法制备出的硅纳米管是依靠硅 原子的无序堆积形成的,主要为多晶结构,并且形 成的管壁较厚,与碳纳米管相比没有纳米结构特 征。除此之外,实验过程使用的催化剂不易分离, 也会对产物造成影响,因此,还没有合成真正意义 上的硅纳米管。

2005年, Tang 等^[31]利用水热法首次合成自 组织生长的单晶硅纳米管。经观察发现, 合成的 硅纳米管大多数是直的, 且表面光滑, 平均直径约 为13nm, 其中的管壁由晶体硅组成(直径一般小 于5nm, 为多壁结构), 外层被无定形二氧化硅所 包覆(厚度 2~3 nm)。水热法制备的是一种无缝 的多壁硅纳米管。

同年,Crescenzi 等^[32]在充满氩气且气压略小 于大气压的容器内,利用电弧放电气相冷凝法合 成直径为 2~35 nm、表面为蜂窝状晶格的薄壁硅 纳米管。经观察发现,合成的硅纳米管呈现出多 种形态,大部分合成的硅纳米管内部均匀且明亮, 具有褶皱结构。证据表明,该纳米管是由未氧化 的硅原子构成的,且管壁为单壁结构(或含有极 少数硅层),有 sp³和 sp²杂化的迹象。

此后,激光烧蚀法、直流电等离子体法、热蒸 发法等均被用于硅纳米管的合成^[33]。所合成的 硅纳米管大多为多壁结构,这也和先前的理论猜 想相互印证。

从实心的硅纳米线到空心的硅纳米管,新结构的发现打破了硅仅以类金刚石结构存在的固有 认知。从最初的理论猜想到实验合成再到理论证 实,硅纳米管的稳定存在得到了证明。在实验手 段的进步下,从厚壁硅纳米管到薄壁硅纳米管再 到单壁硅纳米管,硅纳米管的尺度不断减小,不断 地推进着硅纳米材料的研究。

具有独特一维中空结构的硅纳米管,在锂电 池、纳米药物输送、生物表征以及储氢等领域表现 出优异的性能^[35]。现如今,由硅纳米管引申出来 的相关应用尚处于技术发展的早期阶段,还有很 多问题亟需解决,这需要理论和实验的共同推进。

4 硅烯:二维纳米硅

硅烯(Silicene)是硅原子在晶格中像石墨烯 中的碳原子一样,呈蜂窝状排列的新型二维纳米 材料^[36]。硅烯是继石墨烯之后发现的第二个单 元素二维材料,也是第一个人工合成的单元素二 维材料,具有超薄的单原子层厚度,因其出色的电 性能而受到关注。

硅烯的合成是建立在石墨烯的研究之上的。 最早在 1994 年, Takeda 等^[37]就利用第一性原理 从理论上研究了二维硅的石墨类似物存在的可能 性。研究表明,二维硅倾向于形成非共面的翘曲 结构,这与石墨烯的平面蜂窝状结构相区别。然 而,该理论在当时并未引起科学界的广泛关注。

直到 2004 年,英国曼彻斯特大学的物理学家 安德烈·海姆(Andre Geim)成功从石墨中分离出 石墨烯后,打破了二维晶体不能稳定存在的理论 预言,进而激发了人们对于二维纳米硅物质的研 究兴趣。除此之外,硅纳米管的成功合成,证明了 硅存在不同于金刚石结构的其他晶体形式。但 是,相比于在自然界稳定存在的石墨,硅单质在自 然界中并不存在,也不存在任何类似于石墨的硅 固相。因此,用石墨剥离出石墨烯的方法,并不适 用于硅烯,硅烯的生长或合成,必须探索更为复杂 的方法。

2007年,美国科学家 Voon 等^[38]首次采用 "硅烯"一词:"硅烯是一种二维薄片,具有晶格常 数为 a 的蜂窝状晶格,由具有 sp²杂化的硅原子 构成,与石墨烯具有相同的结构"。除此之外,还 利用 TB 法(tight-binding models)对硅烯的电子结 构进行了研究,发现硅烯具有与石墨烯类似的稳 定性,推测硅能够形成与石墨烯结构相似的皱褶 蜂窝结构,从理论上预测了硅烯的存在。在此之 后,硅烯的相关理论研究不断丰富,但实际合成却 陷入困境。

2009年, Cahangirov 等^[39]的研究指出, 硅的 低翘曲度结构最为稳定, 即介于 Si(111)的金刚 石结构(sp³)和完全平面的结构(sp²)之间。

硅烯的首次合成具有一定的争议。2010年, 法国科学家 Aufray 等^[40]首次宣称合成了硅烯,公 开发表了硅烯合成的实验证据。研究利用银表面 对硅的吸附,在超高真空条件下,使硅原子蒸发后 沉积在 Ag(111)衬底上,在扫描隧道显微镜 (STM)下,观察到高度有序硅单层,呈现出与单层 石墨烯结构类似的蜂窝状,但与石墨烯光滑的表 面不同,其表面呈现波纹状(指向 sp²-sp³杂化)。

虽然,研究者找到了以 Ag(111)为衬底合成 硅烯的实验方法,但是,其合成硅烯的真实性却受 到了质疑。首先,该实验的证据单一,仅利用了扫 描隧道显微镜进行观察;其次,实验测得的 Si-Si 距离为 0.19nm(±0.1nm),与理论值(0.22~0.24nm)差距较大。因而,有理由怀疑其观察到的并非是硅烯。

2012年, Vogt 等^[41]提供了更加完整的硅烯 合成证据。研究发现产物的结构和电子特性与石 墨烯的结构和电特性非常相似,并且其实验结果 与理论预测有着高度的一致性。实验所获的 STM 图像呈现出与理论预测相同的结构特征,即 围绕暗中心的三角形结构的六边形排列(如图 4 所示)。除此之外,测得 Si-Si 距离为 0.22 ± 0.01nm 比先前的数据更符合理论预测结果。种 种证据表明,该研究小组合成了高质量的单层硅 烯薄膜。



图 4 模拟的 STM 图(左);实验的 STM 图(右)^[41] Fig. 4 Simulated STM image(left)experimental STM image (right)^[41]

硅烯的顺利合成开启了人工合成的单元素二 维材料的研究,磷烯、锗烯、锡烯等相继被合 成^[42]。在此后,大量有关硅烯合成的文献涌现出 来,针对硅烯的电子、光学、磁性、机械、拓扑性质 等进行研究,促进了硅烯的发展。

硅烯具有良好的应用前景。但是,由于硅的 常规晶体结构(金刚石结构)在能量上比硅烯的 蜂窝结构更有利,致使硅烯在空气中极不稳定,很 难把轻薄的表层镀到更加有用的基底上——如晶 体管的内壁,这使得硅烯在实际应用中出现困难。

2015年, Molle 等^[43] 成功制造了第一个在室 温下工作的硅烯场效应晶体管。研究发明的 SEDNE (Silicene Encapsulated Delamination with Native Electrodes)工艺成功解决了单层硅烯的降 解问题,不仅制出有实际意义的硅烯片,还利用硅 烯制成了晶体管。

始于理论研究的硅烯,在实验方法的不断改进之下,终以合成。现如今,硅烯的研究还处于初级阶段,理论和计算研究较为丰富,但是,硅烯结构的多样性使其物理特性的辨别变得复杂,围绕硅烯的结构和性质产生了许多争论。在实际的合

成应用方面,基于硅烯晶体的新一代器件的研制 的相关技术如:衬底的选择、表面活性剂、层沉积 顺序等有待进一步的优化^[44]。合成高质量和高 纯度的硅烯,仍然是硅烯研究的重要挑战^[36]。

5 结语

从零维硅量子点到二维硅烯,纳米硅的发现 经历了,从宏观尺度到介观尺度,从理论预测走向 实际合成的过程。其中,理论方法的再创造,丰富 发展了对于硅的原有认识,实验方法的创新,让纳 米硅的合成成为现实。从较易合成的 SiQDs、硅 纳米线到极具挑战的硅纳米管、硅烯,短短的三十 年间,理论和技术的革新,为纳米硅的研究创造了 更多的可能性。纳米硅具有优异的光电性能,极 具发展潜力,但是其中还有许多问题,例如纳米硅 的稳定性、硅纳米管表面的结构、硅烯的电子性 质、实际应用中的技术难题等,有待进一步的 探索。

参考文献

- [1] Shirahata N. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13(16): 7284~7294.
- [2] Kumar V. Nanosilicon. London: Elsevier, 2007.
- [3] Ischenko A A, Fetisov G V, Aslalnov L A. Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control. Florida: CRC Press, 2014.
- [4] 严东生. 无机材料学报, 1995(01): 1~6.
- [5] Canham L T. Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 1046~1048.
- [6] 张锋,薛建设,喻志农,等.液晶与显示,2012,27(02):
 163~167.
- [7] 刘超,谭瑞琴,曾俞衡,等.化学进展,2015,27(09):1302 ~1312.
- [8] Shcherbyna L, Torchynska T. Physica E, 2013, 51:65~70.
- [9] Furukawa S, Miyasato T. Phys. Rev. B, 1988, 38
 (8): 5726.
- [10] Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. Appl. Phys. Lett., 1990, 56(24): 2379~2380.
- [11] 王冠, 郭晓锦, 邢艳梅, 等. 化学研究, 2015, 26(5): 453 ~459.
- [12] Kang Z, Tsang C H A, Zhang Z, et al. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(17): 5326~5327.
- [13] Dinh L N, Chase L L, Balooch M, et al. Phys. Rev. B, 1996, 54(7): 5029.
- [14] Chinnathambi S, Chen S, Ganesan S, et al. Adv. Healthcare Mater., 2014, 3(1): 10~29.
- [15] 冯孙齐, 俞大鹏, 张洪洲, 等. 中国科学(A辑), 1999 (10):921~926.
- [16] Treuting R G, Arnold S M. Acta Metallurgica, 1957, 5 (10): 598.
- [17] Wagner R S, Ellis W C. Appl. Phys. Lett., 1964, 4(5):

89~90.

- [18] Sanders G D, Chang Y C. Appl. Phys. Lett., 1992, 60 (20): 2525~2527.
- [19] Liu H I, Biegelsen D K, Johnson N M, et al. J. Vacuum Sci. Technol. B, 1993, 11(6): 2532~2537.
- [20] Morales A M, Lieber C M. Science, 1998, 279(5348): 208 ~211.
- [21] Yu D P, Bai Z G, Ding Y, et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(26): 3458~3460.
- [22] Ma D D D, Lee C S, Au F C K, et al. Science, 2003, 299 (5614): 1874~1877.
- [23] Leonardi A A, Lo Faro M J, Sciuto E, et al. Radiat. Effects Defects Solids, 2022: 1~14.
- [24] Menon M, Richter E. Phys. Rev. Lett., 1999, 83 (4): 792.
- [25] Fagan S B, Baierle R J, Mota R, et al. Phys. Rev. B, 2000, 61(15): 9994.
- [26] Fagan S B, Sartor D S, Mota R, et al. MRS Online Proceedings Library (OPL), 2000, 633, A13.41.
- [27] Seifert G, Köhler T, Urbassek H M, et al. Phys. Rev. B, 2001, 63(19); 193409.
- [28] Kang J W, Seo J J, Hwang H J. J. Nanosci. Nanotechnol., 2002, 2(6): 687~691.
- [29] Zhang M, Kan Y H, Zang Q J, et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 379(1-2): 81~86.
- [30] Sha J, Niu J, Ma X, et al. Adv. Mater., 2002, 14(17): 1219~1221.
- [31] Tang Y H, Pei L Z, Chen Y W, et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 95(11): 116102.
- [32] De Crescenzi M, Castrucci P, Scarselli M, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86(23): 231901.
- [33] 田春, 唐元洪. 材料导报, 2021, 35(z2): 38~45.
- [34] Guo L, Zheng X, Liu C, et al. Comput. Theoret. Chem., 2012, 982: 17~24.
- [35] 王伟,唐安江,唐石云,等. 化工新型材料,2021,49(10): 48~52.
- [36] 王强,马锡英. 微纳电子技术,2014,51(10):634~639.
- [37] Takeda K, Shiraishi K. Phys. Rev. B, 1994, 50 (20): 14916.
- [38] Guzmán-Verri G G, Voon L C L Y. Phys. Rev. B, 2007, 76
 (7): 075131.
- [39] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, et al. Phys. Rev. Lett., 2009, 102(23): 236804.
- [40] Aufray B, Kara A, Vizzini S, et al. Appl. Phys. Lett., 2010, 96(18): 183102.
- [41] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, et al. Physi. Rev. Lett., 2012, 108(15): 155501.
- [42] Dávila M E, Le Lay G. Mater. Today Adv., 2022, 16: 100312.
- [43] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, et al. Nat. Nanotechnol., 2015, 10(3): 227~231.
- [44] Izhnin I I, Kurbanov K R, Lozovoy K A, et al. Appl. Nanosci., 2020, 10(12): 4375~4383.