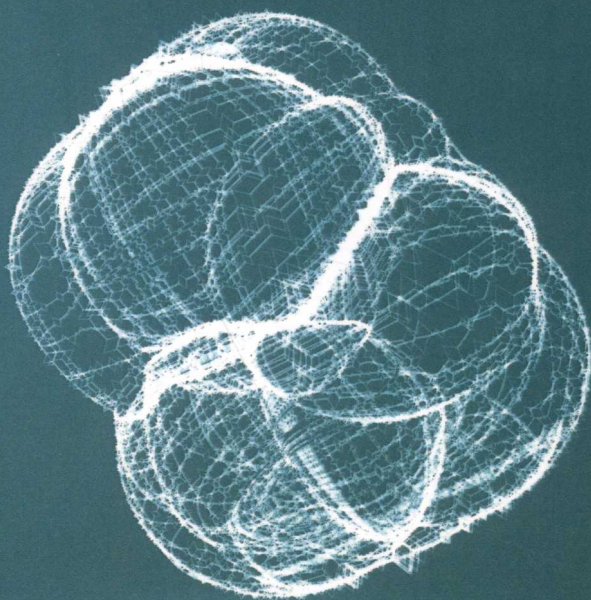


纳米氧化锌与金刚石复合 结构的研究与应用

Characterization and Application of ZnO
Nanostructures Synthesized on Diamond Films

于琦等著



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

纳米氧化锌与金刚石复合结构的研究与应用

于 琦 等著

北京邮电大学出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本书以金刚石及氧化锌(ZnO)纳米材料为研究对象,研究其复合结构的制备、结构、性能及应用。在本书撰写过程中,作者对 ZnO/金刚石复合材料进行了较为系统的介绍,力求尽可能全面地介绍本领域国内外研究成果及相关进展。希望本书能为从事 ZnO 纳米材料与金刚石复合结构的研究人员及材料、物理化学相关专业学生提供有益参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米氧化锌与金刚石复合结构的研究与应用/于琦等著. — 北京:北京邮电大学出版社,2016.8
ISBN 978-7-5635-4834-7

I. ①纳… II. ①于… III. ①纳米材料—复合材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 171647 号

书 名	纳米氧化锌与金刚石复合结构的研究与应用
著 者	于 琦 等
责任编辑	沙一飞
出版发行	北京邮电大学出版社
社 址	北京市海淀区西土城路 10 号(100876)
电话传真	010-82333010 62282185(发行部) 010-82333009 62283578(传真)
网 址	www.buptpress3.com
电子信箱	ctrd@buptpress.com
经 销	各地新华书店
印 刷	北京厚诚则铭印刷科技有限公司
开 本	787 mm×960 mm 1/16
印 张	15.5
字 数	303 千字
版 次	2016 年 8 月第 1 版 2016 年 8 月第 1 次印刷



ISBN 978-7-5635-4834-7

定价: 35.00 元

如有质量问题请与发行部联系

版权所有 侵权必究

前 言

纳米科学作为 21 世纪对人类生存和发展产生显著影响的新兴科技领域，势必给人类生活带来翻天覆地的变化。两院院士师昌绪先生曾提出：重视纳米科学技术发展，迎接新一代产业革命。毫米时代引发了工业革命，微米时代带来了医学革命，纳米科学作为多学科交叉融合的前沿领域，已成为当今世界高新技术战略竞争的热点，也是近些年来世界各国科研机构高度关注与高额投入的研发领域。我国“十二五”科技发展战略规划把纳米研究作为重大研究领域，而刚刚结束的“十三五”规划中将纳米科技作为我国的重要发展战略，包括纳米光电子器件、碳材料、碳基纳米器件、纳米药物、纳米生物医学材料、纳米能源、纳米生物效应与安全、纳米技术标准、表征技术、环境纳米材料等重要方向。目前，我国纳米科学技术发展迅速，在诸多方向取得显著成就，在国际上占有重要位置。

在众多纳米材料中，氧化锌（ZnO）纳米材料作为重要的研究对象之一，因其独特的光、电、磁等性能，使其在发光二极管、紫外探测器、太阳能电池、纳米发电机及生物探测等领域显示出巨大应用潜力，受到越来越多的科研工作者关注。随着有关 ZnO 纳米材料制备方法、生长机理、形貌结构、理论计算、性能检测等方面的科研成果不断涌现，相关光电与生物器件的构筑也表现出良好的应用前景，我国的部分高校与科研机构的研究小组技术水平已达到国际水准，有关 ZnO 高水平论文与引用次数也处于国际领先地位。

金刚石是集多种优异性能于一身的功能材料，在自然界已知物质中，金刚石具有最高的硬度，并在室温下具有最高的热导率，极好的化学惰性及最低的可压缩性。与其他半导体材料相比，金刚石是一种非常重要的宽禁带半导体材料，具有极高的电阻率，极高的击穿电压，极强的抗辐射性，极低的摩擦系数和极低的热膨胀系数等，其光学、电学和热学等方面的许多优异的性质使其在微电子、机械加工、表面涂层及光学窗口等诸多领域具有广阔的应用前景和潜在价值。基于金刚石和 ZnO 的优异性质，将二者结合起来制作出的新型复合结构具有十分重要的理论基础和应用价值。目前，国内外已有许多科研组对 ZnO 纳米材料与金刚石的复合结构开展了广泛的研究，在表面声学波，电化学电极和异质结等方面取得了大量的成果。

本书内容涵盖了作者在纳米 ZnO 与金刚石复合结构研究中取得的科研成果,介绍了国内外研究人员在该领域的研究进展。全书由七章内容组成,各章内容及撰写人如下:第 1 章,概况(于琦);第 2 章,ZnO 与金刚石复合材料的制备方法(于琦、姜立运);第 3 章,ZnO 与金刚石复合材料表征测试手段(于琦、艾桃桃、李文虎、冯小明);第 4 章,ZnO 纳米材料的理论研究(于琦);第 5 章 B-ZnO/p-diamond 制备及性质的研究(于琦);第 6 章,金刚石粉对 ZnO 纳米棒生长及性质的研究(于琦);第 7 章,铈掺杂 ZnO 纳米棒与金刚石的复合结构(于琦),全书最后由于琦(陕西理工大学)改定。

作者攻读博士学位期间,从事纳米 ZnO 与金刚石复合结构的研究,在此,作者要衷心感谢导师——吉林大学超硬材料国家重点实验室李红东教授、刘冰冰教授、邹广田院士的指导与引领,才使作者得到多年的研究训练,培养良好的科学素养,形成稳固的科研习惯,从而步入科学研究的道路,并不断进取。

希望本书能为从事 ZnO 纳米材料与金刚石复合结构的研究人员及材料、物理化学相关专业学生提供有益参考。尽管作者全力展现代表性的研究成果及最新进展,但由于作者研究领域有限,书中难免有疏漏,请读者批评指正。

本书出版得到国家自然科学基金青年基金项目(51502166)、陕西省教育厅科学研究计划项目(15JK1157)的资助。

2016 年 5 月

目 录

第 1 章 概况	1
1.1 纳米技术的提出与发展	2
1.2 纳米材料的特性	7
1.2.1 量子尺寸效应	8
1.2.2 小尺寸效应	10
1.2.3 表面效应	12
1.2.4 宏观量子隧道效应与库仑堵塞效应	13
1.3 纳米材料的应用	15
1.3.1 化工领域的应用	15
1.3.2 在电子技术中的应用	16
1.3.3 在生物医学中的应用	17
1.3.4 在军事中的应用	18
1.4 纳米氧化锌与金刚石概况	20
1.4.1 纳米氧化锌简介	20
1.4.2 纳米氧化锌应用	22
1.4.3 金刚石简介	26
1.4.4 纳米氧化锌与金刚石复合材料研究进展	30
参考文献	33
第 2 章 ZnO 与金刚石复合材料的制备方法	34
2.1 气相沉积法	35
2.1.1 热蒸发法	35
2.1.2 分子束外延法	39
2.1.3 射频磁控溅射法	41

2.2 液相沉积法	45
2.2.1 电化学沉积法	45
2.2.2 模板辅助生长法	49
2.2.3 溶胶-凝胶法	53
2.2.4 水热合成法	59
2.3 金刚石复合材料的制备方法	66
2.3.1 金刚石复合材料研究现状	66
2.3.2 金刚石制备方法	69
参考文献	74
第3章 ZnO 与金刚石复合材料表征测试手段	84
3.1 表征方法	85
3.1.1 扫描电子显微镜	85
3.1.2 透射电子显微镜	90
3.1.3 激光拉曼光谱	96
3.1.4 X 射线衍射	98
3.2 测试手段	102
3.2.1 光致发光光谱	102
3.2.2 电流-电压测试	104
3.2.3 光催化测试	106
参考文献	113
第4章 ZnO 纳米材料的理论研究	117
4.1 第一性原理	118
4.1.1 第一性原理简介	118
4.1.2 密度泛函理论	119
4.1.3 CASTEP 简介	123
4.2 ZnO 电子结构的第一性原理研究	126
4.2.1 ZnO 中的本征点缺陷	126
4.2.2 掺杂 ZnO 纳米材料的理论研究	128
4.2.3 掺杂 ZnO 纳米材料计算	130

参考文献.....	132
第 5 章 B-ZnO/p-diamond 制备及性质的研究	137
5.1 引言	138
5.2 B-ZnO/p-diamond 制备	138
5.2.1 B 掺杂 ZnO 纳米棒的制备	138
5.2.2 硼掺杂 CVD 金刚石膜的制备	141
5.2.3 ZnO 籽晶层的制备	141
5.2.4 ZnO 纳米棒的制备	142
5.3 实验结果与分析	142
5.3.1 ZnO 纳米棒阵列的结构、形貌与成分分析	143
5.3.2 ZnO 纳米棒/金刚石光学、电学及光催化性质	147
参考文献.....	153
第 6 章 金刚石粉对 ZnO 纳米棒生长及性质的研究	155
6.1 纳米金刚石简介	156
6.1.1 纳米金刚石材料的应用现状	156
6.1.2 纳米金刚石的制备方法特点	159
6.2 制备掺杂金刚石粉的 ZnO 纳米棒	162
6.2.1 ZnO 籽晶层的制备	162
6.2.2 纳米金刚石粉掺杂 ZnO 纳米棒	162
6.3 实验结果与表征	163
6.3.1 纳米金刚石粉	163
6.3.2 ZnO 纳米棒的形貌结构	164
6.3.3 实验结果与分析	165
6.4 其他因素对 ZnO 纳米棒的影响	168
6.4.1 不同粒晶的金刚石粉对 ZnO 纳米棒的影响	168
6.4.2 金刚石粉浓度对 ZnO 纳米棒的影响	169
6.4.3 不同过渡层对 ZnO 纳米结构的影响	170
参考文献.....	171

第 7 章 铕掺杂 ZnO 纳米棒与金刚石的复合结构	174
7.1 稀土元素简介	175
7.1.1 稀土元素概述	175
7.1.2 铕掺杂 ZnO 简介	176
7.2 铕掺杂 ZnO/金刚石实验结果及表征	177
7.2.1 Eu 掺杂 ZnO 纳米棒/金刚石形貌、电场分析	177
7.2.2 Eu 掺杂 ZnO 纳米棒/金刚石表征	180
7.2.3 Eu 掺杂 ZnO 纳米棒/金刚石电学性质	181
参考文献	184
附录 论文	187

第 1 章

概 况

1.1 纳米技术的提出与发展

随着科技的发展,有许多新兴技术成为科学进步的重要因素,纳米技术(Nanotechnology, NT)被认为21世纪最具潜力的科学领域之一,已与信息技术(IT)、生物技术(BT)共同形成3T技术时代。

迄今为止,人类共经历三次工业革命,每次都是以主导技术的迅速崛起成就了经济发展最快的国家而告终。第一次工业革命蒸汽机的发明,使英国迅速成为最强经济大国,第二次产业革命电气化技术,使德国和美国一跃成为最强帝国,而第三次工业革命微电子技术的兴起使日本从“二战”后经济崩溃的状态成为世界第二经济大国。21世纪初,人们认为纳米技术是新世纪的核心技术,正如微电子产生信息革命一样,纳米技术的改进与突破势必会引起一场新一代的工业革命。

人们为什么要引入纳米?按尺度划分物质世界可分为两种:一种是宏观世界,另一种是微观世界。宏观是指人的肉眼可观测到的物体,其研究的对象尺寸在宏观的空间中,小到用显微镜可以观测到的物体,大到地球、星系乃至整个宇宙都属于宏观世界,所以宏观是有下限而无上限。随着科技的进步,人类发明出天文观测的仪器,使得对宏观世界的认知不断扩大。目前,我们可以检测到宇宙最远的距离为 10^{26} m,以光年描述为100亿光年。物理学家发现,离地球最远星系的距离是140~150亿光年,就是指此星系的光信号到达地球需历经150亿年。在此基础上,相关研究领域相继出现,例如地球物理、天体物理等。而微观世界是指大到组成物质的原子、分子,或比原子核更小的基本粒子,小到最小的物质,所以在微观世界中有上限而无下限。目前,科学家研究最小尺度为 10^{-19} m,命名为夸克和轻子,其中夸克包括6种,分别为上、下、奇异、粲、底、顶;轻子同样有6种,命名为电子及电子中微子、 μ 子(缪子)与 μ 子中微子、 τ 子(陶子)和 τ 子中微子。到20世纪初,微观世界的研究已延伸到十分微小的层次,微观体系的学科也相继建立,如原子物理、粒子物理等。然而,在宏观世界与微观世界之间的领域是人们尚未认知的,在这个细小体系中出现了既不同于宏观体系,也不同于微观体系的奇特现象,这个领域称之为纳米体系。

纳米科技的概念可以追溯到1959年12月4日,美国的物理学家Richard P. Feynman在加州理工学院发表了一场著名的演说叫“*There is a plenty of rooms at the bottom*”,即“底部有很大的空间”,如图1.1所示。演说中指出:

如果人类能够按照意愿一个个地排列原子，那将会怎样？他思索着“我们可否把大英百科全书写到一个针尖上？”并对此问题给予肯定的回答，随着科技的进步，当时的火花已有燎原之势。

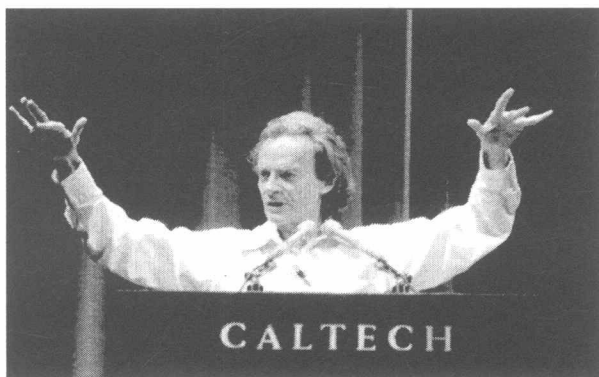


图 1.1 Richard P. Feynman 在加州理工学院发表演说

1974 年，日本学者 Norio Taniguchi（谷口纪男）提出 Nanotechnology（纳米科技）一词，用来描述超微细加工技术，对微米级和亚微米级的加工进行了划分。

1982 年，Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 发明了扫描隧道显微镜，其原理如图 1.2 所示。由于它在原子和纳米尺度的观察及操纵原子的功能，这两位发明

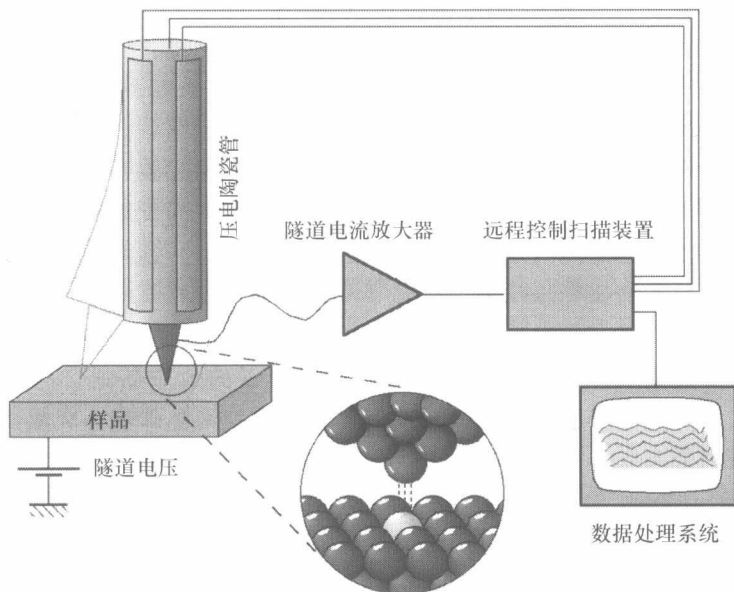


图 1.2 扫描隧道显微镜原理图

人与在纳米、原子尺度观察和加工领域显示巨大威力的电子显微镜的发明人 Ruska 共同获得了 1984 年的诺贝尔物理奖。

1989 年, Donald M. Eigler 利用扫描隧道显微镜技术将 35 个氩原子成功地排列成“IBM”的字样(如图 1.3 所示), 开启人类操纵单个原子的先河。

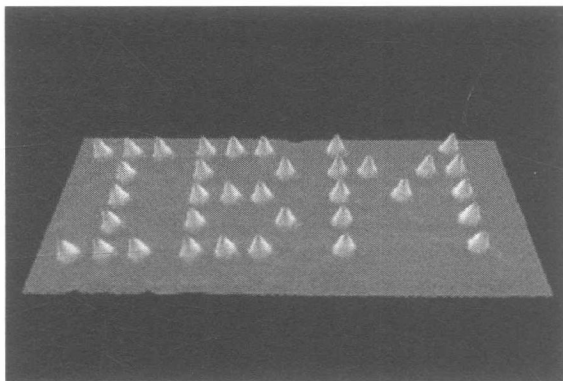


图 1.3 将 35 个氩原子成“IBM”字样

1990 年 7 月, 第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩召开, 众多纳米领域学者参加会议, 在会上把纳米科技划分成四个领域, 即纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学以及纳米机械学, 对四大领域分别进行探讨, 会后, 相关学术刊物相继问世, 如 1991 年美国创刊 *Nanotechnology*, 1992 年出版的 *Nanostructured Materials* 以及 *Nanobiology* 等。

1991 年, 日本物理学家 S. Iijima 在电子显微镜下观测到碳纳米管形貌, 之后, 人们开始研究其具体制备技术, 例如, 生长出长短不一、排列取向不同的碳纳米管, 以及控制单壁和多壁的生长技术等, 并由此掀起碳元素相关领域的应用热潮, 在当时, 大有取代已占据半个世纪微电子硅材料的发展趋势。至今, 扫描隧道显微镜的发明以及碳纳米管的发现(如图 1.4 所示)这两项重大的进展极大地加快了纳米技术的研究步伐。

1998 年, 荷兰 Delft 理工大学的 Ceec Dekker 小组继续对碳纳米管进行研究, 并发明了碳纳米晶体管, 即在碳纳米管所形成的效应晶体管的基础上加电压, 就可控制沟道电子的运动, 且发现所制备的碳纳米晶体管 I-V 测试有明显的电流变化。

2000 年, 美国总统克林顿在 Feynman 发表演讲的同一学校进行一场著名的演讲, 演讲中的有些内容如今已脍炙人口, 例如, 我们想象下列图景: 有种材料的强度是钢的 10 倍, 但其重量只有钢的几分之一; 可将美国国会图书馆的图书信息全部储存在一个只有方糖大小的器件当中; 当癌肿瘤仅有几个细胞时, 我们就能探测到。

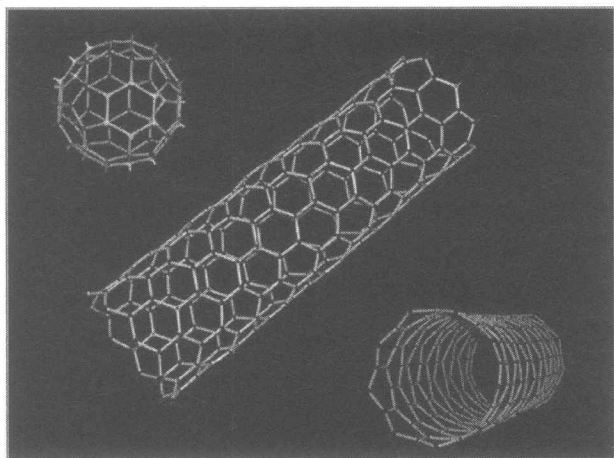


图 1.4 碳纳米管结构图

2000 年，克林顿总统演说后的一个月，美国政府公布名称为“国家纳米技术倡议”（*National Nanotechnology Initiative*）的报告，该报告由美国国家科学技术理事会（National Science and Technology Council）主持，在技术委员会（Committee on Technology）及各个部门组成的纳米科学（Subcommittee on Nanoscale Science）、工程与技术分委员会（Engineering and Technology）的执行下完成。这份报告指出，纳米技术已占据科学技术发展的最优先地位，美国开始着重发展纳米技术。报告认为：纳米技术将广泛应用在材料与制造、电子计算机技术、纳米电子学、航空和航天探测、医药与健康、环境与能源、生物技术、农业技术以及国家安全等各个领域，并引起强大冲击，研究计划的总体目标是以发展纳米科技来确保美国在 21 世纪的上半个世纪在经济和国防上处于世界领先地位，自此掀开了全世界对纳米技术领域研究的热潮。2001 年，美国以 4.95 亿美元支持纳米科技计划。

纳米科技的提出和发展有着社会发展强烈需求的背景。首先，对于微电子产业，硅基半导体工业得到迅速发展，根据 Intel 公司创始人 Goldon Moore 预测（被称作 Moore 定律），晶体管在芯片上的数量每 18 个月就会增加 1 倍，可见随着集成度的发展，器件加工工艺尺寸要求会越来越小，由于量子隧穿效应的存在（1.2.1 节介绍），器件尺寸在 50 nm 以下时已经难以工作，因此美国半导体工业协会明确指出：如果半导体工业能继续为美国的经济增长做出突出贡献，就要得到美国政府对纳米技术的强烈支持。对于分子生物学，人类探索自身起源以及对自身健康的需求也成为纳米科技发展的动力，分子生物学就是在此基础上发展起来的。此门科学要求对单个原子或分子进行观测和分析，尤其需要阐明 DNA 的工作原理以及基因表达。因此，以 DNA 和基因为基础的纳米科技会在生物和医

药等方面有广阔的应用前景。比如已报道的 DNA 纳米发动机的研制成功,其中 DNA 纳米发动机可以自行组装,因而人类期待能在试管中进行混合分子元件和制造其他元件,进而生产出纳米机电系统,这种可进行自我复制的纳米机器人就可以进入人体完成清理血管及血液中的垃圾等任务。

基于上述,纳米科技是一个基于纳米尺度的物理,由化学、材料、生物、电子、制造、信息能源及环境科学等多学科构成的新兴交叉学科体系,其内容丰富,包含广泛,涉及理工、人文交叉学科甚至法律和社会伦理道德等。同时,纳米科技涉及基本原理、关键技术和相关应用的科学研究体系,按层次可大致划分为基础、技术和应用三个方面,故此纳米科技的研究与发展是系统工程,将对人类生产力的发展产生深远影响,纳米技术的提出将使人类进入一个全新的微观世界。

纳米技术将给人类带来深远意义:

首先,在计算机领域,纳米技术将引发当今最具竞争性的一场革命,因为到目前为止,人类计算机的研究一直致力于能把越来越多的电子元件组装在越来越小的区域内,从而提高计算机的功能与便捷,然而人们却预计此方法将在 20 年后就会到达微型化极限,而取而代之的将是纳米技术所制备的纳米器件;由于纳米技术特殊的功能,不仅可以计算机芯片的尺寸大大减小,其灵敏度及计算能力也可提至现有基础的几百倍甚至是几千倍;有些专家指出,如果纳米技术可应用于存储信息的最终极限,可在单个原子上存储大量数据,那时,人类就能在一个手表大小的计算机上储存个人的全部生活历史。其次,在医疗方面,纳米技术将引发新的一场医疗机械革命,科学家致力于制造新型纳米机器人,此种机器人只有米粒大小,需要高倍显微镜下观察,但由于传统工艺及材料种类的影响,研发效果一直不太理想;随着纳米技术的出现,我们将能研制出超微型机器人,可钻进人的血管中,打通血栓,还可到心血管中切除病变部分,甚至可注入血液中,随血液输送到人体的各个部位,用来监测和诊断疾病;探索出可把药物直接送到病灶上达到治疗目的的超微型机器人。最后,纳米技术可研发出更多神奇的机器人,例如用于制造精密仪器内的焊接和排除故障,可用在极其危险的情况下代替人工工作的机器人,以及研制出超微型吸尘器,可以附在书本或桌上,把灰尘、粉尘吸干净。在未来的战场上,微型武器也将大显身手,如“蚊子”导弹、“苍蝇”飞机、“蚂蚁”士兵和“尘埃”窃听器等等,要制造此种机器人,马达是其核心部件,美国的伯克利大学和康奈尔大学已分别研制出分子马达,大小仅为头发丝般细,可见超微型机器人的问世已为期不远,纳米科技的发展正在把神奇的纳米世界带入到我们的生活。

1.2 纳米材料的特性

纳米 (nm) 又叫超微米, 是长度单位, 1 纳米数值为十亿分之一米, 即 $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$, 大小相当于一根头发丝的十万分之一, 纳米材料是指组成物质的三维空间中, 至少有一维处于纳米尺度范围 ($1\sim 100\text{ nm}$) 或由它们作为基本单元构成的材料, 其尺度相当于 $10\sim 100$ 个原子紧密排列在一起。

纳米材料的研究主要包含两个方面: 一是系统地研究纳米材料的制备、结构和性能, 通过与其他材料对比, 找出纳米材料自身的规律, 建立可描述和表征纳米材料的新概念、新理论, 完善纳米材料科学体系; 二是发展新型纳米材料, 纳米尺寸的合成为发展新型材料提供了途径, 从而极大地丰富了纳米材料制备科学。目前, 世界上的材料种类近百万, 在自然界中的材料仅占其中的 $1/20$, 所以说人工材料在材料科学发展中占据重要的位置, 纳米尺度材料的合成为人们提供了新型材料, 尤其是人们可按照自己的意愿进行设计和探索, 为新型材料打开了大门。例如, 在传统相图理论上, 两种根本不相溶的元素在纳米态下可以融合在一起制备出新型的材料, 像铁铝合金、银铁合金、铜铁合金等纳米材料已在实验室成功制备出。利用纳米材料的特性, 人们可以合成原子排列状态完全不同的两种或多种元素的复合材料, 甚至可以把以前难以实现的有序相与无序相, 铁磁相与反铁磁相, 铁电相和顺电相及晶体与金属玻璃合成在一起, 制备出有特殊性能的新型材料。

当纳米材料尺寸到纳米量级时, 即 $1\sim 100\text{ nm}$, 材料本身具有一定的特性: 量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 因而可展现出众多特有的性质, 在催化性能、滤光性能、磁介质、光吸收、医药及新材料等方面有广阔的应用前景, 可以推动基础研究的发展。例如, 早在 20 世纪 60 年代, Ryogo Kubo 等人指出金属超微粒子中电子数较少, 不再遵守 Fermi 统计, 对于小于 10 nm 的纳米微粒会强烈地趋向于电中性, 这就是 Kubo 效应, 对微粒的比热、磁化强度、超导电性、光和红外吸收等因素均有影响。正因为如此, 有人试图把纳米微粒与基本粒子, 小到分子、原子、原子核, 大到大块物质、行星、星系乃至宇宙相提并论, 认为纳米世界是由微观世界向宏观世界的过渡区域, 许多生物活性也由此产生和发展。早在 1861 年胶体化学学科成立后, 科学家们就开始对纳米微粒系统 (胶体微粒系统) 进行研究, 但真正有效地对纳米材料系统进

行研究是 20 世纪 60 年代, 在过去几十年的时间里, 对各种纳米材料的制备, 表征及应用研究做出了大量工作, 近几年对纳米材料性质及应用研究更加盛行, 并取得了一系列的成果, 特别是对纳米材料所构成的一维、二维及三维纳米结构的研究取得了前所未有的进展, 下面分别介绍纳米材料的几大效应。

1.2.1 量子尺寸效应

当纳米结构单元某一维度上的尺寸降低到纳米量级时, 其费米面附近的电子能级将由准连续变为分立能级, 其表面结构和电子态急剧变化, 能隙变宽, 处于分离的量子化能级中电子的波动性使其产生一系列反常, 如出现场致发光现象、光吸收带进行蓝移、导体变为绝缘体、顺磁演变反铁磁、载流子的量子输运等。从能带理论上讲, 宏观块状金属中电子的能谱是连续的。然而当金属粒子尺寸减小到一定程度时, 准连续能级将分裂成不连续的能级, 如果分立能级间距大于热能、磁能、静电能或光子能时, 就会产生与宏观物体不同的效应, 当纳米材料的尺度与激子玻尔半径相近时, 形成一系列离散量子能级, 导致电子运动受到束缚, 即产生量子尺寸效应。

对于量子尺寸效应, 著名科学家久保 (Kubo) 提出了重要理论, 称之为久保理论, 久保理论对金属粒子电子性质进行了讨论。1986 年, 科学家 Halpern 对 Kubo 理论进行了总结, 并深入地分析了金属超微粒子的量子尺寸效应。Kubo 理论是以金属超微粒子费米能级附近的电子能级状态分布而提出的, 此理论与以往宏观金属材料费米能级附近电子态能级分布的传统理论不同, 即当金属粒子尺寸达到纳米量级时, 其费米面附近的能级由准连续状态变为离散现象。如果把低温下单个粒子的费米面附近电子能级看作等间隔的能级, 按照模型计算单个超微粒子的比热可表达为:

$$c(T) = k_B \exp(-\delta / k_B T) \quad (1-1)$$

式中 δ 为能级, k_B 是玻尔兹曼常数 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T 为绝对温度。高温时 $k_B T \gg \delta$, 即热涨落远大于能级, 此时温度与比热 $c(T)$ 呈线性关系, 与宏观金属的比热关系基本相同; 然而当温度降到一定状态下 ($T \rightarrow 0$), $k_B T \ll \delta$, 则与宏观金属状态完全不同, 温度与比热呈指数关系。尽管用等能级近似模型可推导出单个超微粒子在低温下的比热公式, 但却无法用实验加以证明, 这是由于我们只能对超微粒子集合体进行分析。如何解决单个超微颗粒理论和实验相脱离的问题, Kubo 做出了杰出的贡献。

Kubo 对金属粒子集合体的电子能级做了两点假设。