



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中外物理学精品书系

前沿系列 · 9

纳米光电薄膜材料

吴锦雷 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中 外 物 理 学 精 品 书 系

前 沿 系 列 · 9

纳米光电薄膜材料

吴锦雷 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

纳米光电薄膜材料/吴锦雷著. —北京:北京大学出版社, 2011. 10

(中外物理学精品书系)

ISBN 978-7-301-19495-9

I. ①纳… II. ①吴… III. ①光电材料: 纳米材料-薄膜 IV. ①TN204
②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 187098 号

书 名: 纳米光电薄膜材料

著作责任者: 吴锦雷 著

责任编辑: 王剑飞

标准书号: ISBN 978-7-301-19495-9/O · 0855

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 理科编辑部 62765014
出版部 62754962

电子邮箱: zpup@pup.pku.edu.cn

印 刷 者: 北京中科印刷有限公司

经 销 者: 新华书店

730 毫米×980 毫米 16 开本 26 印张 493 千字

2011 年 10 月第 1 版 2011 年 10 月第 1 次印刷

定 价: 68.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

序 言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础,同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天,物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴,而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到,改革开放三十多年来,随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展,我国物理学取得了跨越式的进步,做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下,近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势,在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看,尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书,但系统总结物理学各门类知识和发展,深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源,并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考,仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展,特别是展现近年来中国物理学家的研究水平和成果,北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了《中外物理学精品书系》,试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家,确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富,涵盖面广,可读性强,其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结,也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示;既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态,也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说,《中外物理学精品书系》力图完整呈现近现代世界和中国物理

科学发展的全貌,是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

《中外物理学精品书系》另一个突出特点是,在把西方物理的精华要义“请进来”的同时,也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻,引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态,可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面,改革开放几十年来,我国的物理学研究取得了长足发展,一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域,使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解,不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”,也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”,对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是,《中外物理学精品书系》还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来,中国物理界诞生了很多经典作品,但当时大都分散出版,如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中,读者们对这些论著也都是“只闻其声,未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫,对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值,不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献,充分发挥其应有的传世育人的作用,更能使广大物理学人和青年学子切身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统,真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出,“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径,是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新,而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信,这套《中外物理学精品书系》的出版,不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣,也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展,为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

《中外物理学精品书系》编委会 主任

中国科学院院士,北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

内 容 提 要

本书论述了新型无机纳米光电信息功能薄膜的制备、表征及其光学性能、电学性能和光电性能,也介绍了光子晶体薄膜和纳米激光材料的研究,系统地反映了光电信息薄膜学科的物理基础、研究方法.书中既有实验描述,也有理论分析,并涉及国际上该领域的最新进展和发展趋势.

本书内容新颖,深入浅出,适于作为高年级本科生和研究生的教学参考书,有助于他们在学习纳米光电薄膜材料的过程中掌握基本原理和实验方法.本书也可供从事相关领域研究的科研人员参考.

前 言

光电薄膜是重要的信息功能材料,它把光信号转变成电信号.金属纳米粒子埋藏于半导体中构成的复合介质光电薄膜与传统的光电薄膜不同,也与半导体薄膜不同,会表现出特殊的性能.例如,它们具有超快光电时间响应,有可能在高速光学和光电器件方面得到应用.

纳米材料是最近几年兴起的纳米科学与技术中的重要研究内容.当光电薄膜的厚度为纳米尺寸,或者薄膜中的金属粒子处于纳米尺寸,都会使光电薄膜具有奇异的性能.要分析这些性能产生的原因,需要从介观物理和纳米电子学的角度来思考问题.

在纳米材料中,金属纳米粒子、半导体复合介质和纳米线是科研中的热门课题之一,对这些材料光电性能的研究属于国际前沿研究领域.电驱动的纳米激光功能材料的研究在最近几年才取得一些成果,例如,氧化锌纳米线异质结构构建的电致近紫外激光器备受关注.

本书论述了无机纳米信息薄膜材料的光学、电学和光电性能,介绍了该研究领域的前沿进展.书中大部分内容是北京大学的研究成果,此外,也包括了国内外学者的最新研究成果.主要内容涉及以下几个方面:

- (1) 论述纳米光电薄膜的特殊光学性能,包括瞬态光学响应和三阶非线性光学性能;
- (2) 讲解纳米光电薄膜的电学性能及基本物理概念;
- (3) 分析纳米光电功能薄膜的光电发射性能,包括薄膜的光电灵敏度、多光子光电发射和超快时间响应;
- (4) 探讨稀土元素掺杂对纳米光电功能薄膜性能的改进及基本原理;
- (5) 研究光子晶体薄膜的制备和光子禁带的调控;
- (6) 论述纳米激光材料的制备并介绍最新研究成果.

本书在《纳米光电功能薄膜》(2006年5月由北京大学出版社出版)的基础上进行了改编和扩充,内容增加了约30%.

作者希望本书能为读者在对新型纳米光电信息功能薄膜材料的学习、研究中掌握基本原理和实验方法提供一些参考.

书中难免有错误之处,诚恳地欢迎读者批评、指正.

作 者

于北京大学

2011 年 2 月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 纳米材料在结构方面的分类	(1)
§ 1.2 纳米材料的功能和应用	(5)
§ 1.3 纳米薄膜	(16)
§ 1.4 光电功能薄膜	(20)
参考文献	(24)
第二章 光电功能薄膜的制备	(29)
§ 2.1 真空沉积法	(29)
§ 2.2 溅射法	(32)
§ 2.3 薄膜生长机理	(42)
§ 2.4 影响薄膜生长和性能的一些因素	(47)
参考文献	(49)
第三章 纳米薄膜材料的表征	(50)
§ 3.1 薄膜材料的表征技术	(50)
§ 3.2 原子结构的表征	(52)
§ 3.3 薄膜成分的表征	(64)
§ 3.4 电子结构和原子态的表征	(78)
参考文献	(88)
第四章 纳米光电薄膜的能带结构和电学特性	(89)
§ 4.1 能带理论	(89)
§ 4.2 薄膜的能带结构	(94)
§ 4.3 超晶格薄膜的能带结构	(98)
§ 4.4 薄膜电学特性测量方法	(101)
§ 4.5 导电特性曲线的回路效应	(102)
参考文献	(105)
第五章 纳米光电薄膜的光学特性	(106)
§ 5.1 纳米粒子的光吸收	(106)
§ 5.2 纳米光电薄膜的光吸收谱	(111)

§ 5.3	金银纳米粒子-稀土氧化物薄膜的光吸收谱	(122)
§ 5.4	金属纳米粒子-半导体薄膜在电场作用下的光吸收特性	(130)
§ 5.5	Ag_2O 纳米粒子的光致荧光	(136)
§ 5.6	Ag 纳米粒子埋藏于 BaO 中的光致荧光增强	(148)
	参考文献	(151)
第六章	金属纳米粒子-半导体薄膜的三阶光学非线性效应	(154)
§ 6.1	光克尔效应	(155)
§ 6.2	金属纳米粒子-半导体薄膜的光克尔效应	(161)
§ 6.3	金属纳米粒子薄膜的超外差光克尔效应	(172)
	参考文献	(180)
第七章	纳米光电发射薄膜的光电特性	(182)
§ 7.1	光电发射特性	(182)
§ 7.2	金属纳米粒子-半导体薄膜的光电灵敏度	(184)
§ 7.3	多光子光电发射	(191)
§ 7.4	内场助光电发射	(195)
	参考文献	(205)
第八章	纳米光电薄膜的时间响应	(207)
§ 8.1	光电发射的时间响应	(208)
§ 8.2	光学瞬态时间响应	(218)
	参考文献	(229)
第九章	掺杂稀土元素的光电发射薄膜	(231)
§ 9.1	掺杂稀土元素对 Ag-BaO 光电薄膜光电发射性能的增强	(231)
§ 9.2	稀土元素在纳米金属粒子-半导体薄膜中的能量传递作用	(240)
§ 9.3	稀土元素对真空蒸发沉积 Ag 纳米粒子的细化作用	(249)
	参考文献	(266)
第十章	胶体球光子晶体薄膜的制备及其光学特性	(269)
§ 10.1	光子晶体的基本结构特点和特性	(269)
§ 10.2	光子晶体薄膜的制备及光学特性	(281)
§ 10.3	光子禁带的调控	(308)
	参考文献	(323)
第十一章	纳米激光功能材料	(328)
§ 11.1	ZnO 纳米材料	(330)

§ 11.2 ZnO 纳米材料的光致激光	(346)
§ 11.3 ZnO 纳米线的场致发光	(355)
§ 11.4 ZnO 纳米线的电致近紫外激光	(361)
§ 11.5 CdS 纳米线的电致激光	(382)
§ 11.6 Si 纳米晶激光器的前期研究	(388)
参考文献	(397)

第一章 绪 论

§ 1.1 纳米材料在结构方面的分类

纳米材料是整个纳米科学与技术领域的重要组成部分,它涉及纳米材料的结构、性能、应用以及纳米材料的制备工艺和检测手段等.各个纳米研究领域,例如纳米电子学、纳米化学、纳米生物学等,都涉及纳米材料的研究.

1.1.1 纳米材料的分类

“纳诺”作为 SI 词头是英文单词 nano 的音译字,它的因数是 10^{-9} ,简称“纳”(在我国台湾又作“奈”字).纳米(nanometer,简做 nm)是一个尺度的概念,公认的纳米材料尺度定义为 $1\sim 100\text{ nm}$ 的范围.一般地讲,当构成材料的基本单元在立体空间有一个或多个方向是处于纳米尺度,则可把这种材料看做纳米材料.纳米科学指的是除了材料具有纳米尺度之外,还应同时具有该尺度下所表现出的特有性能.

在几何中,把一个点视为没有大小,没有面积和体积;把一条线视为只有长度,而没有宽度;把一个面视为具有长度和宽度,而没有厚度.几何中的点、线、面的概念延伸到纳米材料领域,可以分别称为零维、一维和二维.

(1) 零维纳米材料:类似于点状结构,立体空间的三个方向均在纳米尺度,如纳米粒子、原子团簇等;

(2) 一维纳米材料:类似于线状结构,立体空间的三个方向只有两个方向在纳米尺度,如纳米线、纳米棒、纳米管等;

(3) 二维纳米材料:类似于面状结构,立体空间的三个方向仅有一个方向在纳米尺度,如纳米薄膜、纳米多层膜、超晶格薄膜等.

以上这些基本单元若在一定条件下表现出纳米科学意义上的量子性质,那么可以分别称为量子点、量子线和量子阱.

1.1.2 零维纳米材料的结构

原子团簇是纳米材料的最小单元,它是指几个到几百个原子的聚集体,尺寸在 1 nm 左右.原子团簇可分为一元原子团簇(由单一元素的原子组成)、二元原子团簇(由两种元素的原子组成)和多元原子团簇(由多种元素的原子组成).这些原子

团簇可以是原子的聚合,也可以是原子的化合.金属元素和某些非金属元素都可以形成原子团簇,如 Na, Ni 分别形成 Na_n , Ni_n 团簇(n 为正整数),C 形成 C_{60} , C_{32} 或 C_{70} 等多种团簇,In 和 P 形成 In_mP_m 团簇(m 为正整数)等.

透射电子显微镜(transmission electron microscope,简称 TEM)可把纳米粒子放大 10 万倍以上,人们可以清楚地看到纳米材料的结构.图 1-1 是 Ag 经蒸发,沉积在 SiO_2 基底上的 Ag 纳米粒子形貌图.这些 Ag 微粒是孤立分布在基底上的,如果蒸发沉积的 Ag 原子多了,Ag 微粒会长大,某些 Ag 微粒会相连,形成类似于网络的结构,用结构学上的名词称为迷津结构,如图 1-2 所示.如果沉积的 Ag 原子不断增多,会导致 Ag 连成一片,而形成薄膜.

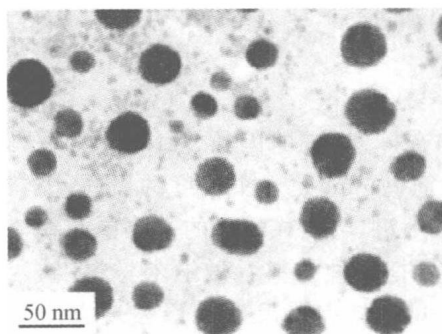


图 1-1 在 SiO_2 基底上的 Ag 孤立纳米粒子形貌

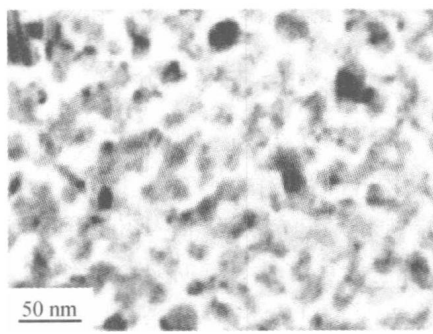


图 1-2 Ag 纳米粒子在 SiO_2 基底上形成的网络结构形貌

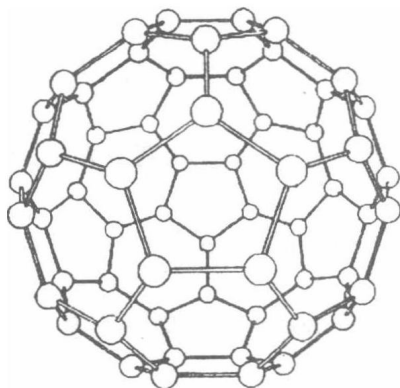


图 1-3 C_{60} 结构示意图

20 世纪 80 年代,人们发现由 60 个 C 原子组成的 C_{60} 原子团簇^[1~6].它的结构外形像个足球,60 个 C 原子排列在一个截角 20 面体的顶点上,构成一个中空球体,它的表面总共由 32 个小表面组成,包括 20 个六边形和 12 个五边形,如图 1-3 所示. C_{60} 的直径为 0.7 nm.若考虑到 C 原子的直径为 0.34 nm,则 C_{60} 的球体中心有一个直径为 0.36 nm 的空腔.

此外,化学分子、生物病毒等也属于纳米粒子.

1.1.3 一维纳米材料的结构

C 原子排列成不同的结构就会形成不同的材料.我们知道,C 原子排列成层状

结构就是石墨；如果 C 原子排列在一个由三角形构成的正四面体的顶点位置，就是硬度极高的金刚石。如果把石墨的某一层卷成一个筒，这就是碳纳米管的基本形态。当卷曲的石墨层数不同，或卷曲的角度不同，或卷曲的直径不同，就会形成不同的碳纳米管。

碳纳米管是近年来纳米科技研究中的热门课题^[7~11]。碳纳米管有单壁和多壁之分，多壁碳纳米管由几个到几十个单壁碳纳米管同轴套装构成，如图 1-4(a)所示；图 1-4(b)是双壁碳纳米管，内层直径为 3 nm，管间距在 0.34 nm 左右。

碳纳米管管壁侧面由 C 原子六边形组成，管的两端由 C 原子的五边形封口^[12~15]，如图 1-5(a)所示。此外，依据碳纳米管侧壁原子排列的不同，又可分为锯齿形碳纳米管和手性碳纳米管等[如图 1-5(b)，(c)所示]，它们的电子输运性能不同。

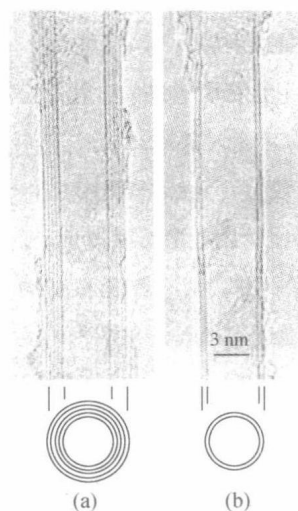


图 1-4 电子显微镜下的碳纳米管形貌
(a) 多壁碳纳米管；
(b) 双壁碳纳米管

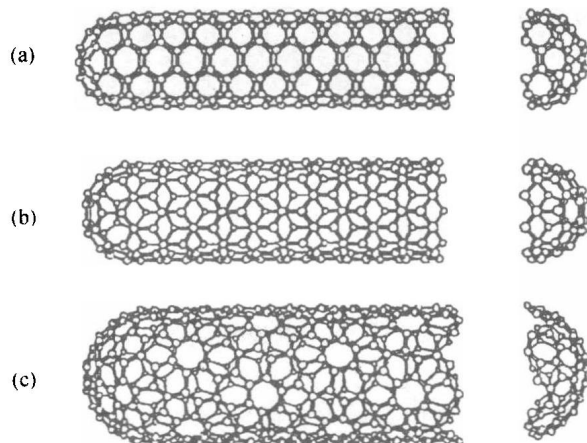


图 1-5 碳纳米管的原子结构示意图

(a) 单壁碳纳米管；(b) 锯齿形碳纳米管；(c) 手性碳纳米管

若线状纳米材料的结构是实心的，则称之为纳米棒或纳米线^[16~21]，一般把长度与直径的比率小的称为纳米棒；比率大的称为纳米线，纳米线的长度一般超过 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。在 Si 单晶基底上蒸镀一层厚度为 40 nm 的 Ni 后，在一定温度下 Si 经由 Ni 薄膜生长出 Si 纳米线，图 1-6 显示 Si 纳米线卷曲成团状^[22]，如果把它们伸展开，其长度超过 $10\text{ }\mu\text{m}$ ；图 1-7 显示的是横截面情况^[23]。Si 纳米线可以直立在基底上生

长,当生长到一定长度后才会躺倒.

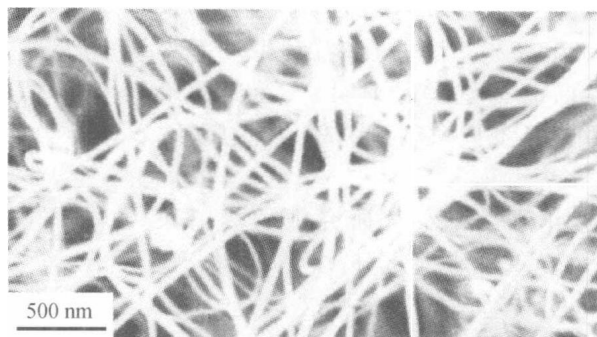


图 1-6 Si 单晶基底上生长的 Si 纳米线



图 1-7 Si 单晶基底上直立生长的 Si 纳米线的横截面图

1.1.4 二维纳米材料的结构

纳米薄膜包括两种结构:一种是薄膜的厚度在纳米尺度范围内,另一种是薄膜中含有纳米粒子.例如,Ag-Cs₂O 是光电发射薄膜,它是把 Ag 纳米粒子埋藏于 Cs₂O 半导体中而构成的^[24],厚度约为 100 nm.

把不同纳米薄膜按一定顺序在厚度方向上制备在一起,就构成纳米多层膜.例如,Co_xAg_{1-x}/Ag(0<x<1)多层膜可以形成巨磁电阻薄膜^[25],FeMn/FeNi/Cu/FeNi 和 FeNi/Cu/Co/Cu 等都是巨磁电阻薄膜^[26,27].

如果逐层沉积不同结构或不同成分的材料,严格控制每层厚度,交替沉积,可形成厚度方向的周期结构,这是超晶格薄膜的基本结构特征^[28~30],如图 1-8 所示.两种材料的晶格常数(即原子规则排列时的间距)相近,但禁带宽度(即无附加能量条件下电子不可跃迁的能带宽度)不同,如 GaAs 和 Al_xGa_{1-x}As,可以构成一种超晶格薄膜,InAs 和 GaSb 可以构成另一种超晶格薄膜.超晶格薄膜在一定条件下会出现电子的迁移,电子的迁移可以使能量发生转换.人们就是利用电子能量可转换

为光子发射的原理,设计出量子阱激光器的。

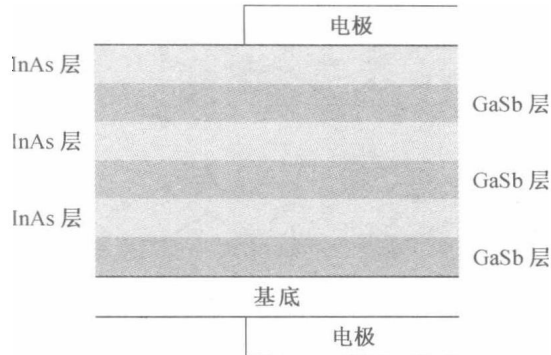


图 1-8 超晶格薄膜的基本结构示意图

如果材料中含有纳米微晶,如图 1-9 所示,它就构成了纳米微晶相材料,有时称为纳米固体材料^[31]。纳米固体材料可以分为纳米晶体材料、纳米非晶材料、纳米离子晶体材料、纳米半导体材料和纳米陶瓷材料等。如果纳米固体材料由两种或多种元素的纳米粒子构成,则称为纳米复合材料。复合材料的纳米粒子可以是金属—金属微粒、金属—陶瓷微粒、金属微粒—半导体、陶瓷—陶瓷微粒、金属微粒—高分子等。纳米复合材料又可以分为均匀弥散的和非均匀弥散的。人们通

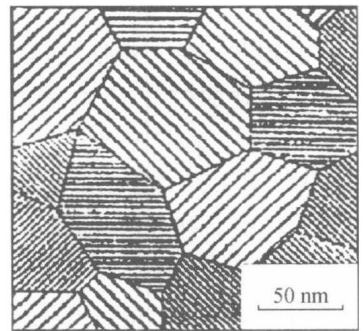


图 1-9 纳米微晶材料结构

过控制纳米粒子的大小、微粒间距、掺杂微粒的体积百分比等来改变复合材料的特性。在纳米相材料中,存在大量的微粒之间的界面,这些界面对材料性能的影响很大,例如,纳米陶瓷表现出的超塑性(即延展性)就与微粒界面有关。

§ 1.2 纳米材料的功能和应用

1.2.1 纳米材料的力学性能和应用

人们发现,随着金属纳米微粒变小,它的力学性能会有很大变化。图 1-10 给出了几种不同纳米尺度的 Cu 微晶样品与大的粗晶($50\text{ }\mu\text{m}$)Cu 维氏(Vickers)硬度比较^[32],由图可见,6 nm 微晶样品的维氏硬度是 $50\text{ }\mu\text{m}$ 粗晶的 5 倍。大家知道人的牙齿有很高的强度,经研究发现,牙齿是由羟基磷酸钙等纳米材料与胶质基体复合构成的。

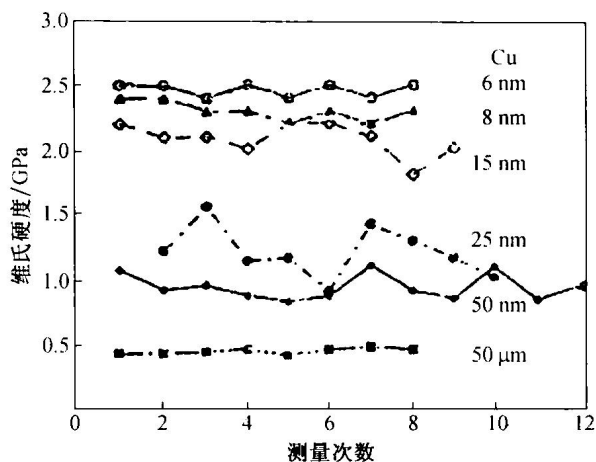


图 1-10 不同尺度 Cu 晶粒样品的维氏硬度

然而却有另一种情况,纳米粒子制成的纳米陶瓷可以表现出超塑性,这就是媒体报道中提到的“摔不碎的陶瓷碗”. 20 世纪 80 年代后期,人们发现复相陶瓷 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{莫来石}$ 、 Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 等具有超塑性^[33~37]. 超塑性主要是材料中的纳米粒子界面在起作用,界面数量有一个临界值,数量太少,没有超塑性;数量过多,又会造成材料强度下降,也不能成为有用的材料. 研究得到,陶瓷材料表现出超塑性的微粒尺寸范围是 100~500 nm. 图 1-11 反映出纳米陶瓷表现出超塑性^[38],这是 1992 年德国专家 Hahn 在墨西哥坎昆(Cancun)市召开的第一届纳米结构材料国际会议上展示的成果,即由粒径为 40 nm 的 TiO_2 微粒烧结成直径为 14 mm、厚度为 0.5 mm 的陶瓷片(图中左侧样品),在陶瓷的熔点温度以下的 750 °C 受到 250 kPa 压强的作用,从而产生拉伸形变,陶瓷片的直径延伸为 16 mm(图中右侧样品).



图 1-11 TiO_2 纳米陶瓷的超塑性

碳纳米管是 1991 年日本 NEC 实验室的研究员 Iijima 用高分辨电子显微镜首次观察到的^[7]. 这个发现引起人们的极大兴趣,首先是碳纳米管的力学特性,理论计算表明,碳纳米管的拉力强度比钢的高约 100 倍,是目前拉力强度最大的材料^[39~43]. 单壁碳纳米管可承受扭转形变,应力去除后能恢复原形,压力也不会使碳纳米管断裂.