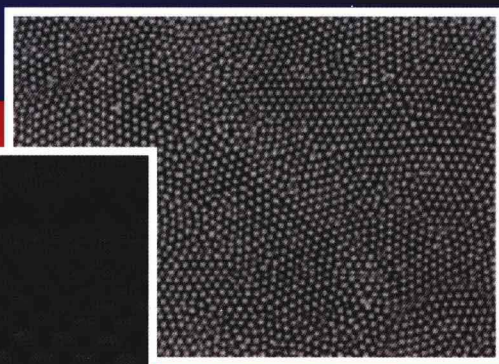
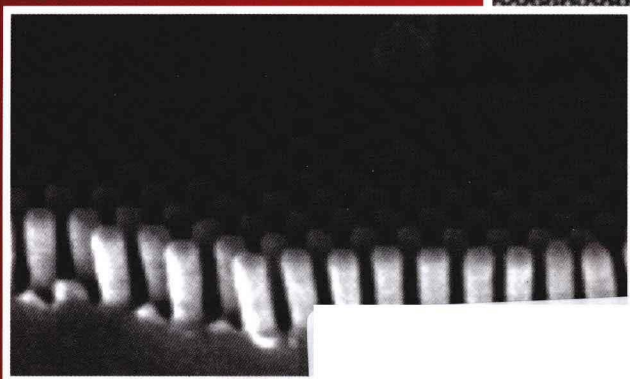
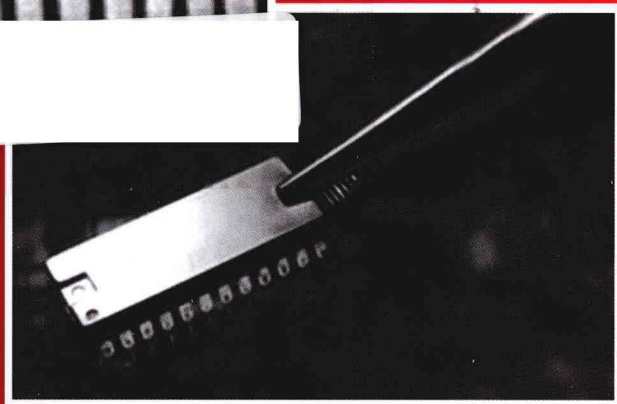


肖奇 编著

纳米半导体 材料与器件



NAMI BANDAOTI
CAILIAO YU QIJIAN



化学工业出版社

肖奇 编著

纳米半导体 材料与器件



化学工业出版社

· 北 京 ·

纳米半导体具有常规半导体无法媲美的奇异特性和非凡的特殊功能,在信息、能源、环境、传感器、生物等诸多领域具有空前的应用前景,成为新兴纳米产业,如纳米信息产业、纳米环保产业、纳米能源产业、纳米传感器以及纳米生物技术产业等高速发展的源泉与动力。

本书力求以最新内容,全面、系统阐述纳米半导体特殊性能及其在信息(纳米光电子、纳米电子学)、能源、环境、传感器技术以及生物技术领域中的应用,反映当前纳米半导体材料与器件研究国际上最新成果与技术。

本书可作为广大材料科学与工程、凝聚态物理、微电子学与固体电子学等相关专业的本科生、研究生教学参考书,也可供从事纳米半导体科研、开发、教学的研究人员和工程技术人员使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米半导体材料与器件/肖奇编著. —北京:化学工业出版社, 2013. 4
ISBN 978-7-122-16655-5

I. ①纳… II. ①肖… III. ①纳米材料-半导体材料②纳米技术-半导体器件 IV. ①TN303②TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 044604 号

责任编辑:朱 彤
责任校对:宋 夏

文字编辑:颜克俭
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 16 1/2 字数 419 千字 2013 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

前言

纳米半导体具有许多常规半导体无法媲美的奇异特性和非凡的特殊功能,在信息、能源、环境、传感器、生物等诸多领域具有空前的应用前景,相应就产生新兴纳米产业,如纳米信息产业、纳米环保产业、纳米能源产业、纳米传感器以及纳米生物技术产业等,这是纳米半导体材料高速发展的市场动力。

本书力求以最新的内容全面系统阐述纳米半导体的特殊性能及其在信息(纳米光电子、纳米电子学)、能源、环境、传感器技术以及生物技术领域中的应用。本书是作者根据国内外有关科研成果和作者自身的科研成果编写而成。从材料学角度力求反映当前国际上纳米半导体材料与器件研究的最新成果。

全书共7章,主要内容如下。第1章绪论,简单介绍了纳米半导体的基本概念、基本效应和特殊性能及纳米半导体技术对各个领域的影响。第2章介绍低微纳米半导体激光器材料与器件,主要包括激射波长覆盖从紫外波段至中红外波段的量子阱(包括应变量子阱)激光器材料与器件、中远红外波段量子级联激光器材料与器件以及紫外波段 ZnO 量子线阵列激光器。第3章介绍纳米电子材料与器件,主要包括纳米硅基 CMOS 器件和基于量子效应的固态纳米电子器件,其中后者重点介绍共振隧穿器件、单电子器件以及碳纳米管互连及其场效应晶体管。第4章纳米半导体气敏传感器,首先重点介绍纳米 SnO₂ 薄膜气敏传感器,然后分别简单介绍新型纳米半导体气敏材料与传感器,其中主要有纳米 In₂O₃ 气敏传感器、纳米 TiO₂ 气敏传感器、纳米 ZnO 气敏传感器、纳米 CdO 气敏传感器、尖晶石型铁酸盐(MFe₂O₄)纳米材料气敏传感器、纳米铜氧化物气敏传感器、纳米 WO₃ 气敏传感器和纳米 ZnS 气敏传感器。第5章基于半导体纳米材料的染料敏化太阳能电池,内容主要包括基于 TiO₂ 纳米结构光阳极的染料敏化太阳能电池和基于 ZnO 纳米结构光阳极的染料敏化太阳能电池。第6章纳米半导体光催化材料与光催化技术,首先简单介绍光催化技术应用和半导体光催化原理,然后分别重点讨论 TiO₂ 微纳米空心球、TiO₂ 介孔材料和几种典型分级纳米结构半导体光催化材料。第7章荧光量子点纳米探针及其在生物医学领域的应用,首先介绍了荧光量子点纳米探针的构建技术,包括荧光量子点的合成技术与表面修饰技术,然后介绍了量子点在生物医学领域的应用,其中主要有量子点应用于细胞成像及活细胞动态过程的实时示踪、量子点应用于活体动物标记成像、量子点在微生物检测中的应用以及量子点在生物大分子相互作用及相互识别中的应用。

本书可作为大专院校材料科学与工程、凝聚态物理、微电子学与固体电子学等相关专业的本科生、研究生教学参考书,也可供从事纳米半导体教学、科研、开发的研究人员和工程技术人员参考。

在本书编写过程中,姚池、朱高远、童秋桃、王涛、陈枫、袁培等研究生做了大量工作,本书的出版也得到了化学工业出版社的大力支持,作者在此一并表示衷心感谢!

鉴于作者水平有限,书中不妥之处敬请广大读者批评指正。

编著者

2013年3月

目 录

第 1 章 绪论 / 1

1.1	纳米半导体材料的定义	1
1.2	纳米半导体材料的基本特性	1
1.2.1	量子尺寸效应	2
1.2.2	小尺寸效应	2
1.2.3	表面与界面效应	3
1.2.4	量子隧穿效应	4
1.2.5	库仑阻塞效应	4
1.2.6	量子干涉效应	5
1.2.7	二维电子气和量子霍尔效应	5
1.3	纳米半导体材料的特殊性质	6
1.3.1	光学特性	6
1.3.2	光催化特性	7
1.3.3	光电转换特性	8
1.3.4	电学特性	8
1.3.5	表面活性与敏感特性	9
1.4	纳米半导体技术对各个领域的影响	9
1.4.1	纳米电子学与纳米半导体电子器件	9
1.4.2	纳米半导体光电子器件	10
1.4.3	纳米能源技术	12
1.4.4	环境纳米技术	13
1.4.5	纳米传感技术	14
1.4.6	纳米生物技术	14
	参考文献	15

第 2 章 低维纳米半导体激光器材料与器件 / 16

2.1	半导体激光器发展的简要回顾	16
2.1.1	三维同质、异质结构的半导体激光器	16
2.1.2	二维量子阱结构的半导体激光器	17
2.1.3	一维量子线、零维量子点半导体激光器	18
2.2	半导体激光器基础	18

2.2.1	态密度和量子限制效应	18
2.2.2	光吸收、联合态密度、准费米能级和粒子数分布反转	18
2.2.3	载流子和光波的限制	19
2.2.4	激光阈值条件	20
2.2.5	半导体激光器主要性能参数及其表征	20
2.3	紫外至可见光量子阱激光器材料	20
2.3.1	GaN 基激光器材料与器件	21
2.3.2	AlGaInP 红光激光器材料与器件	27
2.4	近红外波段量子阱激光器材料	27
2.4.1	短波长 AlGaAs/GaAs 激光器材料	27
2.4.2	长波长 InP 基激光器材料	28
2.4.3	980nm InGaAs/GaAs 应变量子阱激光器材料	28
2.5	2~3 μm 中红外波段量子阱激光器材料	29
2.5.1	GaInAsSb/AlGaAsSb 量子阱激光器材料	29
2.5.2	InGaAs/InGaAsP 应变量子阱激光器材料	29
2.6	中远红外量子级联激光器材料	29
2.6.1	量子级联激光器的发展现状与趋势	29
2.6.2	量子级联激光器的工作原理	32
2.6.3	量子级联激光器的结构与特性	38
2.7	紫外波段氧化锌量子线阵列激光器	45
2.7.1	纳米氧化锌激子发光理论	46
2.7.2	氧化锌量子线阵列的外延生长	46
2.7.3	氧化锌量子线阵列的激光发射	49
	参考文献	52

第 3 章 纳米电子材料和器件 / 57

3.1	从微电子学到纳米电子学	57
3.1.1	微电子器件发展的摩尔定律	57
3.1.2	纳米电子学的诞生	58
3.1.3	纳米电子学的研究基础	59
3.2	纳米电子材料和器件	61
3.2.1	纳米电子材料及其应用	61
3.2.2	电子器件的发展	61
3.2.3	纳米电子器件及其研究内容	62
3.3	纳米硅基 CMOS 器件	63
3.3.1	硅基 MOS 集成电路技术步入纳米尺度	63
3.3.2	纳米 CMOS 器件面临的挑战	63
3.3.3	纳米硅基 CMOS 器件结构	64
3.3.4	纳米体硅 CMOS 器件工艺	68
3.3.5	纳米体硅 CMOS 器件的量子效应	70

3.3.6 新型 CMOS 器件及其集成技术	71
3.4 固态纳米电子器件	74
3.4.1 量子电子器件的基本类型及其特征	74
3.4.2 共振隧穿器件	74
3.4.3 单电子器件	78
3.4.4 碳纳米管互连及其场效应晶体管	83
参考文献	95

第 4 章 纳米半导体气敏传感器 / 99

4.1 半导体气敏传感器分类	99
4.1.1 气敏传感器的应用与分类	99
4.1.2 半导体气敏传感器的分类	99
4.2 半导体气敏传感器的结构和工作原理	100
4.2.1 半导体气敏传感器的结构	100
4.2.2 半导体气敏传感器的工作原理	101
4.3 纳米 SnO ₂ 薄膜气敏传感器	101
4.3.1 纳米 SnO ₂ 薄膜气敏传感器	102
4.3.2 掺杂纳米 SnO ₂ 薄膜气敏传感器	103
4.3.3 多组分氧化物复合的纳米 SnO ₂ 薄膜气敏传感器	106
4.4 新型纳米半导体气敏材料与传感器	106
4.4.1 纳米 In ₂ O ₃ 气敏传感器	106
4.4.2 纳米 NiO 气敏传感器	109
4.4.3 纳米 ZnO 气敏传感器	110
4.4.4 纳米 TiO ₂ 气敏传感器	117
4.4.5 尖晶石型铁酸盐 (MFe ₂ O ₄) 纳米材料气敏传感器	119
4.4.6 纳米铜氧化物气敏传感器	121
4.4.7 纳米 WO ₃ 气敏传感器	124
4.4.8 纳米 ZnS 气敏传感器	128
参考文献	130

第 5 章 基于半导体纳米材料的染料敏化太阳能电池 / 134

5.1 染料敏化太阳能电池概况	134
5.1.1 太阳能电池的发展现状与新方向	134
5.1.2 染料敏化太阳能电池特点及产业化前景	135
5.2 染料敏化太阳能电池的结构组成	136
5.2.1 纳米结构的光阳极	136
5.2.2 电解质体系	137
5.2.3 染料敏化剂	137
5.2.4 对电极	137

5.3	染料敏化太阳能电池的工作原理	137
5.3.1	半导体-溶液界面	137
5.3.2	染料敏化半导体表面以及光诱导电荷分离	138
5.3.3	染料敏化太阳能电池工作原理	139
5.4	基于 TiO_2 纳米结构光阳极的染料敏化太阳能电池	141
5.4.1	染料敏化 TiO_2 太阳能电池的发展概况	141
5.4.2	多孔 TiO_2 纳米晶薄膜 DSC	141
5.4.3	一维 TiO_2 纳米结构染料敏化太阳能电池	142
5.4.4	TiO_2 核壳纳米结构 DSC	153
5.4.5	TiO_2 量子点敏化纳米结构 DSC	155
5.5	基于 ZnO 纳米结构光阳极的染料敏化太阳能电池	163
5.5.1	染料敏化 ZnO 太阳能电池的发展历史	163
5.5.2	ZnO 纳米晶粒薄膜 DSC	163
5.5.3	ZnO 纳米线 DSC	164
	参考文献	171

第6章 纳米半导体光催化材料与光催化技术 / 175

6.1	光催化技术应用	175
6.1.1	光催化在环境治理方面的应用	175
6.1.2	光催化分解水制氢	175
6.1.3	光催化抗菌	176
6.1.4	光催化提取贵金属	176
6.1.5	光催化化学合成	176
6.2	纳米半导体光催化的基本原理	177
6.2.1	带隙激发	177
6.2.2	去活化过程	178
6.2.3	半导体光催化反应机理	179
6.2.4	反应过程动力学	180
6.3	TiO_2 微纳米空心球	181
6.3.1	模板法制备中空 TiO_2 微球	181
6.3.2	在离子液体中制备 TiO_2 空心球	191
6.3.3	利用 Ostwald 生长机理制备 TiO_2 空心球	192
6.4	TiO_2 介孔材料	194
6.4.1	溶胶-凝胶法制备介孔 TiO_2 纳米材料	194
6.4.2	超声水解法制备介孔 TiO_2 纳米材料	196
6.4.3	水热法制备介孔 TiO_2 纳米材料	197
6.4.4	蒸发诱导自组装法制备介孔 TiO_2 纳米材料	201
6.5	分级纳米结构半导体光催化材料	207
6.5.1	分级结构钨酸铋纳米材料	207
6.5.2	钛酸铋钠分级结构纳米材料	211

6.5.3 金属硫化物固溶体纳米棒自组装的分级纳米结构光催化材料	212
参考文献	213

第 7 章 荧光量子点纳米探针及其在生物医学领域的应用 / 216

7.1 生物标记技术	216
7.1.1 生物标记和标记物	216
7.1.2 免疫生物标记	217
7.1.3 纳米粒子和生物标记	217
7.2 量子点荧光纳米探针的构建	218
7.2.1 荧光量子点的基本特性	218
7.2.2 荧光量子点的合成	220
7.2.3 荧光量子点的表面修饰	230
7.3 量子点在生物医学领域的应用	245
7.3.1 量子点应用于细胞成像及活细胞动态过程的实时示踪	245
7.3.2 量子点应用于活体动物标记成像	246
7.3.3 量子点在微生物检测中的应用	249
7.3.4 量子点在生物大分子相互作用及相互识别中的应用	250
参考文献	251

纳米科学技术是研究由尺度在 $0.1\sim 100\text{nm}$ 之间（也有定义在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间）物质组成体系的运动和变化规律以及在该特征尺度水平上对其操纵、加工制造具有全新功能物质的科学技术。所谓“全新功能”指的是块体材料所不具备的功能。本书则主要指基于量子特性的功能。下面将讨论纳米科学技术家族中最重要的成员之一：纳米半导体科学技术。

1.1 纳米半导体材料的定义

维是几何学及空间理论的一个基本概念，构成空间的每一个因素（如长、宽和高）叫做一维，普通的空间是三维的，理想的平面是二维的，直线是一维的；而理想的点则是零维的。纳米半导体材料，也称为半导体低维结构材料或量子工程材料，通常是指除三维块体材料外的二维（2D）半导体超晶格、量子阱材料，一维（1D）半导体量子线和零维（0D）半导体量子点材料。在超晶格量子阱材料中，载流子仅在与生长平面垂直的方向上的运动受到约束，而在其他两个生长平面内的方向的运动则是自由的。所谓约束是指材料在这个方向上的特征尺寸与电子的德布罗意波长或电子的平均自由程相比拟或更小时，电子沿这个空间方向不能自由运动，即它在这个方向运动的能量是量子化的。一维量子线材料，是指载流子仅在一个方向可以自由运动，而在另外两个方向的运动受到约束；零维量子点材料，是指载流子在三个方向上运动都要受到约束的材料体系，载流子在三个维度上运动的能量都是量子化的。

1.2 纳米半导体材料的基本特性

纳米半导体材料是一种人工可改性的（通过能带工程实施）新型半导体材料，具有与三维块体材料截然不同的优异性能。随着材料维度的降低和材料结构特征尺寸的减小（ $\leq 50\text{nm}$ ），量子尺寸效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应、量子干涉效应、多体相关和非线性光学效应以及表面、界面效应等都会表现得越来越明显，这将从更深的层次揭示出纳米半导体材料所特有的新现象、新效应，构成新一代量子器件的基础。

1.2.1 量子尺寸效应

1970 年江琦和朱兆祥在寻找负微分电阻新器件时, 提出了超晶格概念。他们设想, 如果把两种晶格匹配很好, 但禁带宽度不同的半导体材料 (如 AlGaAs 和 GaAs 等) 交替生长成周期结构, 则会在生长轴方向产生一个附加周期, 由于这个周期比天然材料的晶格常数大许多倍, 故称为超晶格。1971 年, 卓以和首先利用分子束外延 (MBE) 技术, 生长出 AlGaAs/GaAs 这种周期结构。超晶格概念的提出和超晶格结构材料生长的实现, 不仅推动半导体物理和材料科学的发展, 而且以全新的概念改变光电器件的设计思想, 使半导体器件的设计与制造从过去的所谓“杂质工程”发展到“能带工程”, 为研制光电性质“可剪裁”的新型量子器件打下基础。图 1-1 是 AlGaAs/GaAs/AlGaAs 超晶格、量子阱结构导带边和价带边能带的空间变化示意。AlGaAs/势垒层和 GaAs/势阱层的禁带宽度和层厚分别用 E_{g1} 、 E_{g2} 和 L_w 、 L_b 表示。若 L_w 足够厚, 处于相邻阱中的电子和空穴的波函数之间无重叠, 即两者之间没有相互作用, 仍保持其各自的分离能值, 称这种量子结构为量子阱。相反, 若势垒层 L_w 很薄, 相邻阱中电子和空穴的束缚能级相互耦合形成微带, 则称为超晶格结构。

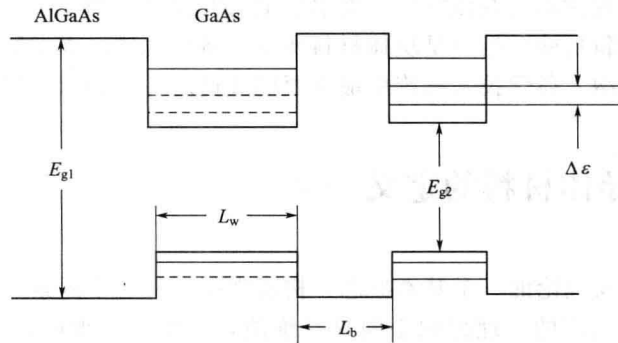


图 1-1 AlGaAs/GaAs/AlGaAs 超晶格、量子阱结构导带边和价带边能带的空间变化示意

当量子阱的宽度 L_w 等于或小于电子的德布罗意波长 λ_d 时 (对硅和 GaAs 等半导体材料的 λ_d 分别在几纳米到几十纳米之间), 处于量子阱中的电子沿量子阱生长方向的运动受到限制而不能自由运动, 这时, 电子的能态由块体材料的连续分布变为一系列的离散量子能级 (见图 1-1 中的虚线所示)。按量子力学计算, 量子能级间的能量差 $\Delta\epsilon$ 与量子阱的宽度 L_w 的平方成反比。 L_w 越小, $\Delta\epsilon$ 越大, 即电子受约束的程度越强。通称纳米半导体材料中电子运动因受约束而出现的量子能级分裂、带隙增大等效应为量子尺寸 (约束) 效应。量子尺寸效应会导致材料的光、电、磁学等性质的显著改变。比三维块体材料大得多的低维激子束缚能和振子强度、量子约束斯塔克效应等为新一代量子器件 (如半导体量子阱、量子点激光器、半导体光双稳器件和光调制器等) 的研制打下理论基础。

1.2.2 小尺寸效应

由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。当超微粒子的尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 周期性的边界条件将被破坏; 非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小, 导致声、光、电磁、热力学等特性呈现新的特性。对纳米颗粒而言, 尺寸变小, 同时其比表面积亦显著增加, 从而产生一系列新奇的性质。

1.2.2.1 特殊的光学性质

当黄金被细分到小于光波波长的尺寸时,即失去了原有的富贵光泽而呈黑色。事实上,所有的金属在超微颗粒状态都呈现为黑色。尺寸越小,颜色越黑,银白色的铂(白金)变成铂黑,金属铬变成铬黑。由此可见,金属纳米颗粒对光的反射率很低,通常低于1%,大约几微米的厚度就能完全消光。相反,一些非金属材料在接近纳米尺度时,出现反光现象。纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 、纳米 Al_2O_3 等对大气中紫外光很强的吸收性。利用这种特性可以制造高效率的光热、光电转换材料,可以高效率地将太阳能转变为热能、电能。此外又有可能应用于红外敏感元件、红外隐身技术等。

1.2.2.2 特殊的热学性质

固态物质在其形态为大尺寸时,其熔点是固定的,颗粒越细熔点越低,当颗粒越细微化后,熔点显著降低。当颗粒小于10nm量级时尤为显著。例如,金的常规熔点是 1064°C ,当颗粒尺寸减小到10nm时,则降低 27°C ,2nm时的熔点仅为 327°C 左右;银的常规熔点为 670°C ,而超微银颗粒的熔点可低于 100°C 。因此,超细银粉制成的导电浆料可以进行低温烧结,此时元件的基片不必采用耐高温的陶瓷材料,甚至可用塑料。采用超细银粉浆料,可使膜厚均匀,覆盖面积大,既省料又具高质量。日本川崎制铁公司采用 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的铜、镍超微颗粒制成导电浆料可代替钯与银等贵金属。超微颗粒熔点下降的性质对粉末冶金工业具有一定的吸引力。例如,在钨颗粒中附加 $0.1\%\sim 0.5\%$ (质量比)的超微镍颗粒后,可使烧结温度从 3000°C 降至 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$,以致可在较低的温度下烧制成大功率半导体管的基片。

1.2.2.3 特殊的磁学性质

人们发现鸽子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及生活在水中的趋磁细菌等生物体中存在超微的磁性颗粒,使这类生物在地磁场导航下能辨别方向,具有回归的本领。磁性超微颗粒实质上是一个生物磁罗盘,生活在水中的趋磁细菌依靠它游向营养丰富的水底。电子显微镜的研究表明,在趋磁细菌体内通常含有直径约为 $2\times 10^{-2}\mu\text{m}$ 的磁性氧化物颗粒。小尺寸磁性超微颗粒与大块材料显著不同。大块的纯铁矫顽力约为 80A/m ,而当颗粒尺寸减小到 $2\times 10^{-3}\mu\text{m}$ 以下时,其矫顽力可增加1000倍。若进一步减小尺寸,大约小于 $6\times 10^{-3}\mu\text{m}$ 时,其矫顽力降低到零,呈现出超顺磁性。利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性,已制成高存储密度的磁记录磁粉,大量应用于磁带、磁盘、磁卡以及磁性钥匙等。利用超顺磁性,人们已将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。

1.2.2.4 特殊的力学性质

陶瓷材料在通常情况下呈脆性,然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性。因为纳米材料具有大的界面,界面的原子排列相当混乱,原子在外力变形的条件下很容易迁移,因此表现出甚佳的韧性和一定的延展性,使陶瓷材料具有新奇的力学性质。据美国学者报道,氟化钙纳米材料在室温下可以大幅度弯曲而不断裂。研究表明,人的牙齿之所以具有很高的强度,是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬3~5倍。至于金属-陶瓷等复合纳米材料则可在更大范围内改变材料的力学性质,其应用前景十分宽广。

超微颗粒的小尺寸效应还表现在超导电性,介电性能、声学特性以及化学性能等方面。

1.2.3 表面与界面效应

纳米材料的表面与界面效应即纳米微粒表面原子与总原子数之比随纳米微粒尺寸的减小

而大幅度增加,粒子的表面能及表面张力也随之增加,从而引起纳米材料性质的变化。这样大的比表面积使处于表面的原子数大大增加,这些表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部原子有所不同,存在大量表面缺陷和许多悬挂键,具有高度的不饱和性质,因而使这些原子极易与其他原子相结合而稳定下来,具有很高的化学反应活性。这种表面原子的活性不但易引起纳米粒子表面原子输运和构型的变化,同时也会引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。纳米材料由此具有了较高的化学活性,使得纳米材料的扩散系数大,大量界面为原子扩散提供高密度的短程快扩散路径;还有如纳米金属粒子室温下在空气中便可强烈氧化而发生燃烧等。可以这么说,纳米材料的许多特性是和其表面与界面的效应有关的。纳米粒子所具有的大比表面积使键态严重失配,出现许多活性中心,表面台阶和粗糙度增加,出现非化学平衡、非整数配位的化学键,从而导致纳米体系的化学性质与化学平衡的体系有很大差异。若用高倍电子显微镜对金属超微粒进行观察,会发现这些颗粒没有固定的形态,且随着时间的变化而自动变成各种形状(如立方八面体、十面体、二十面体多孪晶等),它既不同于一般固体,又不同于液体,可视为一种准固体。在电子显微镜的电子束照射下,表面原子仿佛进入“沸腾”状态。超微颗粒的表面具有很高的活性,在空气中金属颗粒会迅速氧化而燃烧。如要防止自燃,可采用表面包覆或有意识地控制氧化速率,使其缓慢氧化生成一层极薄而致密的氧化层,确保表面稳定化。利用表面活性,金属超微颗粒可望成为新一代的高效催化剂和贮气材料以及低熔点材料。此外,由于纳米微粒表面原子的畸形也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化,所以纳米材料具有新的光学及电学性能。

1.2.4 量子隧穿效应

假定具有一定能量的粒子由势垒的左方向右方运动。在经典力学中,只有能量大于势垒的粒子才能越过势垒运动到势垒的右方,而小于势垒能量的粒子则被反射回去,不能透过势垒。在量子力学中,情况则不同,考虑到粒子具有的波动性,不仅能量大于势垒的粒子可越过势垒,而且能量小于势垒的粒子也有一定的概率穿透势垒运动到势垒的右边。称能量小于势垒高度的粒子仍能穿透势垒的现象为量子隧穿效应。量子隧穿的概率与势垒的高度、厚度和粒子的有效质量有关;在共振隧穿中,还与势阱的宽度、材料的能带结构有关。共振量子隧穿现象的实验证明是在超晶格、量子阱材料研制成功后的1974年,由张立纲等在Al-GaAs/GaAs双势垒结构中首先观察到的。基于量子隧穿效应的共振隧穿二极管、三极管及其集成在超高频振荡器和高速电路等方面有着重要应用前景。

1.2.5 库仑阻塞效应

如果一个量子点与其所有相关电极的电容之和足够小(如小于 10^{-18}F),这时只要有一个电子进入这个量子点,引起系统增加的静电能就会远大于电子热运动能量 $k_{\text{B}}T$ 。这个静电能将阻止随后第二个电子进入同一个量子点,这种现象叫做库仑阻塞(Coulomb blockade)效应。在实验上,可以利用电容耦合通过外加栅压来控制双隧道结连接的量子点体系的单个电子的进出。如果施加在双势垒结两端的电压小于某一个阈值电压,栅电压为零时,电子输运被禁止,处于库仑阻塞状态;当增加栅压直到一个电子可以隧穿到量子点上时,即电源所做的功足以抵偿电子隧穿到量子点时导致的静电能增加,库仑阻塞不起作用,有电流流过器件;继续增加栅压,另一个电子隧穿进入量子点,静电能增加,器件再次处于库仑阻塞状态,无电流流过。如此反复,库仑阻塞随由 e/C_{g} (e 为电子电荷, C_{g} 为栅电容)决定的栅压间隔周期改变,可以期望,双结的电导则随以 e/C_{g} 为间隔的栅压增加而振荡,称为库仑

阻塞振荡。在一定的栅压下,提高源-漏电压,使量子点上对应的能态数增加,通过量子点的电子数目随之增加,源-漏电流随源-漏电压阶梯上升,即通常所说的库仑台阶。基于库仑阻塞效应可以制造多种量子器件,如单电子器件和量子点旋转门等。单电子器件不仅在超大规模集成电路制造上有重要应用前景,而且还可用于研制超快、超高灵敏静电计。其分辨率可高达 $1.2 \times 10^{-5} e/\sqrt{\text{Hz}}$,可用来检测小于万分之一电子电荷的电量。

1.2.6 量子干涉效应

由量子力学的基本原理得知,微观粒子具有波粒双重特性。电子波的位相是由它的相速度而建立起来的,相速度可用电子的能量和动量之比来描述。具有相同相速度的两束波,在相遇时将总有一个固定的和可预测的相位关系,即使它们以不同的路径到达同一点时也是如此,称这两束波的相位是相干的。相反,当两束中的任何一束波,在传输过程中,它的相速度经历一个无序或不连续的改变,那么,在它们相遇时的位相也将是无序的。电子相速度的改变主要来自于电子在输运过程中受到的非弹性散射,这将导致电子的能量和动量的改变。

当样品的特征尺寸与电子的德布罗意波长相近或者更小时,在处理输运问题时则必须考虑电子的波动性。如果样品的特征尺寸等于或小于相位相干长度,也就是小于电子非弹性散射平均自由程,那么电子通过样品时只发生弹性散射,储存在电子波函数里面的信息不会被破坏,而只是发生一定的相移。电子从不同路径通过样品时发生弹性散射的情况不同,相位的积累也不同。实验表明,在声子的散射可以忽略的低温下(小于 2K),电子可保持相位相干的时间约为 10ps,相应的电子相位相干长度约为 $0.7 \mu\text{m}$ 。显然,要保持电子的相位相干,量子器件的临界尺寸应远小于 $1 \mu\text{m}$ 。利用电子相位相干效应,可制造多种量子器件,如量子干涉晶体管,它有着高速和高增益的优越性能,但在目前工艺技术条件下,要实现器件的室温工作,尚需时日。

1.2.7 二维电子气和量子霍尔效应

在高纯 GaAs 衬底上用分子束外延技术生长一层掺硅的 n 型 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 形成所谓的“II”型超晶格,其特点是两种半导体材料的带隙完全交叠,两者导带底和价带顶的能量不连续值(带阶)分别为 ΔE_c 和 ΔE_v ,其中 ΔE_v 反号,带阶主要在导带。对 $x=0.7$ 的 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 体系 ΔE_c 大约为 300meV。显然,来自 n 型 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 中电离施主的电子将流向 GaAs 一侧;由于 AlGaAs/GaAs 界面的不连续性,加之电离杂质的空间电荷效应,在靠近 GaAs 界面处形成三角量子阱,杂质电子在阱中形成二维电子气 2DEG(图 1-2)。局限在三角势阱中的电子,在平行于界面的平面内(x, y)的运动是自由的,而在垂直于界面方向(z)的运动则因受到约束,形成一系列分立的量子能级 $E_1, E_2, \dots$ (图 1-2)。处于界面三角势阱中的二维电子气,在空间上与 AlGaAs 中的电离施主隔开,有时还在 GaAs 和掺杂 AlGaAs 之间生长一薄层不掺 AlGaAs 的隔离层,这样使掺硅 AlGaAs 层中的电离施主对沟道中电子的散射进一步减弱,从而使 2DEG 的电子迁移率增高。尤其在低温下,由于晶格散射作用的减弱,低温(0.3K)电子迁移率可高达 $2 \times 10^7 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。p-AlGaAs/GaAs 二维空穴 4.2K 空穴迁移率也达到了 $1 \times 10^5 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。基于二维电子气结构材料所具有的高电子迁移率特性,已经研制出多种新型超高速、超高频微电子器件和电路,并得到广泛应用。

二维电子气最早是在硅 MOS 场效应晶体管器件上实现的,在硅(Si)和 SiO_2 界面可形成 Si 反型层,这个反型层对电子来说它就像一个势阱,电子只能在层平面内运动,其(二

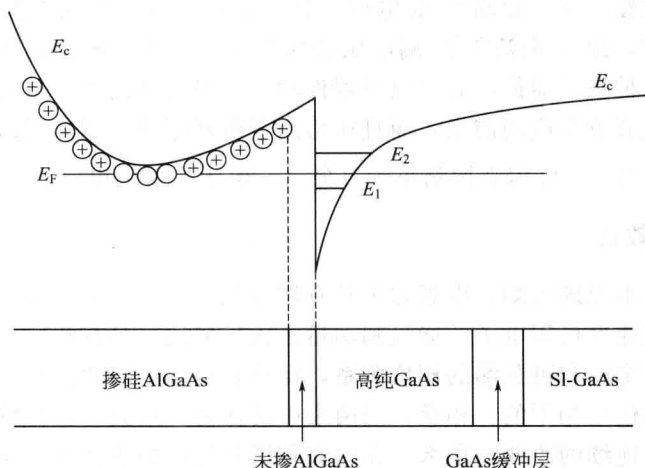


图 1-2 AlGaAs/GaAs 二维电子气样品结构（下）和导带结构示意图（上）

维电子气）浓度可由栅压调控。随后，人们对二维电子气在磁场下的量子输运行为进行了大量的实验和理论研究，发现了磁阻随栅压周期地振荡，称为舒布尼可夫-德哈斯（Shubnikov-de Haas）振荡。1980 年，克利青（von Klitzing）等在测量 MOS 器件 Si/SiO₂ 界面反型层中二维电子气的霍尔效应时，发现随 MOS 器件栅压改变的霍尔电阻按 h/ne^2 量子化（其中 n 为正整数），出现霍尔电阻平台，其绝对数值在 10^{-8} 精度内，只与普朗克常数 h 和电子电荷 e 相关，称为量子霍尔（Hall）效应。克利青也为此获得 1985 年诺贝尔物理学奖。随后在调制掺杂异质结上，改变磁场测得的霍尔电阻与上述量子霍尔效应的典型现象是一致的。至于为什么会出现平台是一个很费解的问题，目前一般公认，量子霍尔平台是由于存在界面的无序势使朗道能级展为窄带，在其上下边形成局域态而导致的。

1.3 纳米半导体材料的特殊性质

1.3.1 光学特性

半导体纳米粒子的尺寸与物理的特征量相差不多，如纳米粒子的粒径与玻尔半径或德布罗意波长相当时，纳米粒子的量子尺寸效应就十分显著。另外，纳米粒子拥有很大的比表面积，有相当一部分的原子处于颗粒表面。处于表面态的原子、电子与处于颗粒内部的原子、电子的行为有很大的差别。量子尺寸效应和表面对纳米半导体粒子的光学特性有很大影响，而且导致纳米半导体粒子拥有一些新的光学性质。

(1) 宽频带强吸收 许多纳米半导体化合物粒子，例如，ZnO、Fe₂O₃ 和 TiO₂ 等，对紫外光有强吸收作用，而微米级的 TiO₂ 对紫外光几乎不吸收。这些纳米氧化物对紫外光的吸收主要因为它们具有半导体性质，即在紫外光照射下，电子被激发，由价带向导带跃迁而引起的。

(2) 吸收边的移动现象 与块体材料相比，纳米粒子的吸收边普遍有“蓝移”现象，即吸收带向短波方向移动，对于纳米粒子吸收边“蓝移”现象有两种说法。①由量子尺寸效应引起：已被电子占据分子轨道能级与未被电子占据的分子轨道之间的禁带宽度（能隙），由于粒子粒径的减小而增大，而使吸收边向短波方向移动，这种解释比较普遍，而且对半导体

和绝缘体都适用。②表面效应导致：由于纳米粒子颗粒小，大的表面张力使晶格畸变，晶格常数变小。

(3) 量子限域效应 正常条件下，纳米半导体材料界面的空穴浓度比常规材料高得多。当半导体纳米粒子的粒径小于激子玻尔半径时，电子运动的平均自由程缩短，并受粒径的限制，被局限在很小的范围内，空穴约束电子很容易形成激子。导致电子和空穴波函数的重叠，这就容易产生激子吸收带。随着粒径的减小，重叠因子（在某处同时发现电子和空穴的概率）增加，也就是激子的浓度越高。在能隙中靠近导带底形成一些激子能级，这些激子能级的存在就会产生激子发光带。纳米材料的激子发光很容易出现，而且激子发光带的强度随着粒径的减小而增加并蓝移，这就是量子限域效应。激子发光是常规材料在相同实验条件下不可能被观察到的发光现象，因此，纳米半导体微粒增强的量子限域效应，使它的光学性能不同于常规的半导体。

(4) 纳米粒子的发光效应 近期研究结果表明，纳米半导体粒子表面经过化学修饰后，粒子周围的介质可以强烈地影响其光学性质，表现为吸收光谱和荧光光谱的红移，这种现象初步认为是由于偶极效应和介电限域效应导致的。对十二烷基苯磺酸钠（DBC）修饰的 TiO_2 纳米粒子的荧光光谱和激发光谱研究发现，室温下，样品在可见光区存在很强的光致发光，峰值位于 560nm；而 TiO_2 体相材料在相同温度下却观察不到任何发光现象。这是由于体相半导体激子束缚能很小，对于经表面化学修饰的纳米半导体粒子，其屏蔽效应减弱，电子-空穴库仑作用增强，从而使激子结合能和振子强度增大，介电效应的增加，会导致纳米半导体粒子表面结构发生变化，使原来的禁戒跃迁变成允许，因而室温下就可以观察到较强的光致发光现象。

1.3.2 光催化特性

(1) 纳米半导体粒子优异的光电催化活性 纳米半导体优异的光电催化活性吸引了众多科学家进行大量研究，得出一些有意义的结论。纳米半导体粒子能够催化体相半导体所不能进行的反应，而且纳米粒子的光催化活性均明显优于相应的体相材料，主要由以下原因所致。①纳米半导体粒子所具有的量子尺寸效应使其导带和价带能级变成分立的能级，能隙变宽，导带电位变得更负，而价带电位变得更正。这意味着纳米半导体粒子获得了更强的还原及氧化能力，从而催化活性随尺寸量子化程度的提高而提高。②对于纳米半导体粒子而言，其粒径通常小于空间电荷层的厚度，空间电荷层的任何影响都可忽略，光生载流子可通过简单的扩散从粒子内部迁移到粒子表面而与电子给体或受体发生还原或氧化反应。计算表明：在粒径为 $1\mu\text{m}$ 的 TiO_2 粒子中，电子从体内扩散到表面的时间约为 100ns，而在粒径为 10nm 的微粒中只有 10ps。因此粒径越小，电子与空穴复合概率越小，电荷分离效果越好，从而导致催化活性的提高。

(2) 纳米半导体粒子奇特的选择性

①粒径不同，则反应的选择性亦不同。铂化的 TiO_2 粒子光催化丙炔与水蒸气的反应进行了研究结果表明：反应产物为甲烷、乙烷和丙烷，反应的选择性（定义为丙烷与乙烷的摩尔比）随着粒径的减小而降低，当粒子尺寸由 200nm 降为 5.5nm 时，反应的选择性降低 10 倍。②纳米半导体粒子光催化反应的选择性与在电极分离的 PEC 电池的进行不同。这是由于粒子尺寸小，其表面氧化和还原位置距离很近所致。例如 TiO_2 与铂电极组成的电池，光分解醋酸生成乙烷和 CO_2 ，而 Pt/TiO_2 纳米粒子光催化分解的产物是甲烷和 CO_2 。导致选择性不同的原因在于： Pt/TiO_2 纳米半导体粒子粒径很小，其氧化还原位置距离很近，氧化

产生的 $\text{CH}_3 \cdot$ 自由基立即与还原产生的 $\text{H} \cdot$ 自由基结合而生成甲烷。③不同种类的纳米半导体粒子催化反应的选择性不同。利用纳米 TiO_2 和 ZnS 半导体粒子光催化分解甲醇水溶液制氢,前者产物为 H_2 ,而后者反应的产物为丙三醇和 H_2 。

(3) 纳米半导体粒子的吸收特性 对于纳米半导体悬浮体系,分散在溶液中粒子的粒径很小,单位质量的粒子数目多,吸收效率高,故不易达到光吸收饱和的程度。另一方面,反应体系的比表面积很大,同时也有利于反应物的吸附,纳米半导体粒子强的吸附效应甚至允许光生载流子优先与吸附的物质进行反应而不管溶液中其他物质的氧化还原电位顺序。

(4) 纳米半导体粒子体系中高的光致电荷分离及转移效率 研究光催化过程中的电荷转移,对于理解光催化反应的机理是至关重要的。纳米半导体粒子,粒径越小,光生电荷分离效率越高,则电子空穴对复合越少。Li 等的研究显示四面体配位 Ti^{4+} 与晶相转变及催化剂活性之间存在正相关关系。他们认为混晶中四面体配位 Ti^{4+} 是捕获光生电子的活性位点,有利于促进光生载流子的有效分离。Tamaki Y 等采用飞秒光谱技术,对比俘获态空穴在不同空穴清除剂存在时的吸收光谱衰减情况,测定出俘获态空穴与甲醇、乙醇和异丙醇反应的时间分别为 300ps、1000ps 和 3000ps。

(5) 光照作用下纳米半导体粒子电位的浮动效应 纳米半导体悬浮体系的一个特殊性质是光照下粒子的电位可以浮动。这可导致原本不能发生的反应得以进行,如 TiO_2 的导带电位不足以还原氢,因此在 PEC 电池中不加偏压是不能析出氢的,然而在 TiO_2 纳米粒子上可以收集到氢。

1.3.3 光电转换特性

近年来,由于纳米半导体粒子构成的多孔大比表面 PEC 电池具有优异的光电转换特性而备受瞩目。Grätzel 等于 1991 年报道了经三双吡啶钉敏化的纳米 TiO_2 PEC 电池的卓越的性能,在模拟太阳光源照射下,其光电转换效率可达 12%,光电流密度大于 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 。这是由于纳米 TiO_2 多孔电极表面吸附的染料分子数比普通电极表面所能吸附的染料分子数多 50 倍以上,而且几乎每个染料分子都与 TiO_2 分子直接接触,光生载流子的界面电子转移很快,因而具有优异的光吸收及光电转换特性。继该工作之后,众多科学家对纳米晶体光伏电池进行了大量研究,发现 ZnO 、 CdSe 、 CdS 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 等纳米晶光伏电池均具有优异的光电转换性能。尽管如此,昂贵的染料敏化仍然是必需的,除此之外,由染料敏化的纳米晶光伏电池的光谱响应、光稳定性等有待进一步研究。

1.3.4 电学特性

介电压电特性是材料的基本物性之一。纳米半导体材料的介电行为(介电常数、介电损耗)及压电特性同常规的半导体材料有很大不同,概括起来主要有以下几点。

① 纳米半导体材料的介电常数随测量频率的减小呈明显上升趋势,而相应的常规半导体材料的介电常数较低,在低频范围内上升趋势远远低于纳米半导体材料。

② 在低频范围,纳米半导体材料的介电常数呈现尺寸效应,即粒径很小时,其介电常数较低,随粒径增大,介电常数先增加然后有所下降,在某一临界尺寸呈现极大值。

③ 介电常数温度谱及介电常数损耗谱特征:纳米 TiO_2 半导体的介电常数温度谱上存在一个峰,而在其相应的介电常数损耗谱上呈现一个损耗峰。一般认为前者是由于离子转向极化造成的,而后者是由于离子弛豫极化造成的。