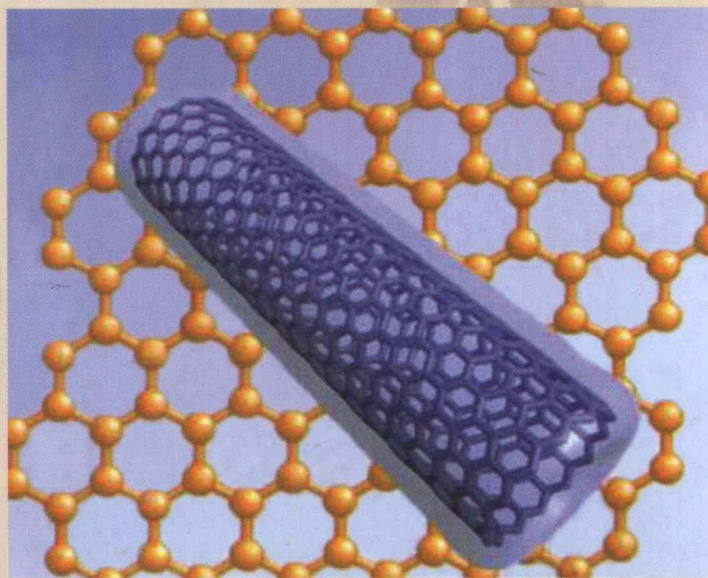


纳米半导体

NANOSEMICONDUCTORS

马洪磊 薛成山 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

纳 米 半 导 体

NANOSEMICONDUCTORS

马洪磊 薛成山 编著

国 防 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

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,在诸多领域具有空前的应用前景。全书共 11 章,全面系统地阐述了纳米半导体的基本概念、制备技术和十种典型纳米半导体的结构、形貌、组分、电子结构、光电特性、磁学性质、场发射特性及其应用。

本书可作为大专院校凝聚态物理、微电子学与固体电子学、材料物理与化学等相关专业的研究生教材或参考书,也可供从事纳米半导体教学、科研、开发的教师、科学研究人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米半导体 / 马洪磊, 薛成山编著. —北京: 国防工业出版社, 2009. 4

ISBN 978 - 7 - 118 - 06648 - 5

I. 纳... II. ①马... ②薛... III. 纳米材料; 半导体材料
IV. TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 181016 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710 × 960 1/16 印张 20 字数 382 千字

2009 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 48.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422

发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535

发行业务: (010) 68472764

序

纳米科学技术是 20 世纪科学技术发展的结晶,与信息科学技术、生物科学技术一起是公认的 21 世纪三大科学技术。一种非常普遍的观点认为,信息科学技术和生物科学技术能够进一步发展的共同基础则是纳米科学技术。纳米科学技术正好处于以原子、分子为代表的微观世界和以人类活动空间为代表的宏观世界的中间地带,也是物理学、化学、材料科学、生命科学和信息科学发展的新领地。纳米科学技术已成为许多国家提升核心竞争力的战略选择,也是我国有望实现跨越式发展的领域之一,作为我国四项重大科学研究规划之一已列入《国家中长期科学和技术发展纲要(2006—2020 年)》。随着科学技术的发展,元器件的超微化、高密度集成和高空间分辨率要求材料的尺寸越来越小,性能越来越高,纳米材料将充当重要角色。纳米材料是纳米科学技术的重要组成部分,它包含丰富的科学内涵,也为人们提供了广阔的创新空间。纳米半导体在众多的纳米材料中尤其引人注目,是纳米材料家族中的重要成员。与许多常规半导体相比,纳米半导体具有奇特的性质和非凡的特殊功能,在纳米电子学、纳米光电子学等诸多领域具有广阔的应用前景。

本书的作者从事纳米半导体科研和教学多年,对国内外纳米半导体的研究状况、发展方向有较深入的了解。本书是作者在科研和教学实践中根据国内外发表的有关论文、科研成果和作者自身的科研成果逐渐写成的。本书力求以最新的内容全面系统地阐述纳米半导体的基本概念、制备技术、结构、形貌、组分、光电特性及其应用,力图反映当前国际上纳米半导体研究的最新成果。

本书可作为大专院校有关专业的研究生教材或参考书,也可以供从事纳米半导体教学、科研和开发的教师、科学研究人员和工程技术人员参考。我深信,读者会从本书中得到有益的启示,对推动我国纳米科学技术的发展将起到积极作用。

刘元平 于洪英 题
2008 年 11 月 7 日

前 言

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末期诞生的新科学技术,它被公认为是 21 世纪的三大科学技术之一。“氢弹之父”爱德华·特勒曾预言:“谁更早掌握纳米技术,谁就将占据下一世纪技术的制高点。”纳米科学技术已成为许多国家提升核心竞争力的战略选择,也是我国有望实现跨越式发展的领域之一。目前,美国、日本、欧洲各国都在争夺纳米科学技术的制高点。美国政府制定了纳米技术战略,将其与 21 世纪信息技术战略并列为最优先研究开发的重点,2000 年美国总统签发了“国家纳米技术推进计划”,提出未来 20 年可能要达到的七大目标。日本政府在“2001 年度科学技术振兴重点指针”中,将纳米技术列为重点,并成立了专门机构。欧洲国家将纳米技术列入欧盟 2002 年—2006 年科研框架计划。纳米科学技术已作为我国四项重大科学研究规划之一列入《国家中长期科学和技术发展纲要(2006—2020 年)》。纳米科学技术已经成为 21 世纪科学的前沿和主导科学。

纳米半导体在众多的纳米材料中尤其引人注目,是纳米材料极为重要的组成部分。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,在纳米电子学、纳米光电子学等诸多领域具有广阔的应用前景。本书是作者在科研和教学实践中根据国内外发表的有关论文、科研成果和教学实践经验编写成的。全书共 11 章,力求以最新的内容全面系统地阐述纳米半导体的基本概念、制备技术和十种典型纳米半导体的结构、形貌、组分、电子结构、光电特性、磁学性质、场发射特性及其应用。作者力图反映当前国际上纳米半导体研究的最新成果。

本书得到“山东大学研究生教材建设专项资金”资助。在出版过程中得到王阳元院士、王克明院士、孙钟林教授、马瑾教授、王卿璞教授的大力支持和帮助;宗福建教授、计峰副教授、李玉香副教授、刘建强副教授、肖洪地副教授以及研究生孔令沂、孙海波、曹玉萍、秦丽霞、陈金华等在本书资料的提供、文献检索、文字加工等方面付出不少心血,作者在此一并致谢。

由于作者学识有限,疏漏和错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

目 录

绪论	1
0.1 引言	1
0.2 纳米材料的特性	3
0.3 纳米半导体	8
0.4 纳米半导体器件	13
参考文献	14
第1章 纳米半导体结构的制备技术	17
1.1 引言	17
1.2 气相生长纳米结构	18
1.3 基于溶液生长纳米结构	26
1.4 应变自组装生长纳米半导体结构	30
1.5 半导体微结构材料生长和精细加工相结合的制备技术	32
1.6 生长控制和集成	32
参考文献	33
第2章 Si 纳米结构	37
2.1 引言	37
2.2 Si 纳米结构的形貌和结构	38
2.3 Si 纳米结构的光学性质	46
2.4 Si 纳米线的电子结构	53
2.5 Si 纳米结构的场发射特性	54
2.6 Si 纳米结构的电学性质与器件	55
参考文献	60
第3章 Ge 纳米结构	65
3.1 引言	65

3.2	Ge 纳米结构的形貌和结构	66
3.3	Ge 纳米结构的光学性质	77
3.4	Ge 纳米线的电子结构	85
3.5	Ge 纳米结构的电学性质与器件	87
	参考文献	88
第 4 章	C 纳米管	92
4.1	引言	92
4.2	C 纳米管的形貌和结构	94
4.3	C 纳米管的 Raman 谱	104
4.4	C 纳米管的场发射特性	108
4.5	C 纳米管的电子结构	114
4.6	C 纳米管器件	116
	参考文献	122
第 5 章	GaAs 纳米结构	126
5.1	引言	126
5.2	GaAs 纳米结构的形貌和结构	127
5.3	GaAs 纳米结构的光学性质	137
5.4	GaAs 纳米器件	142
	参考文献	144
第 6 章	GaN 纳米结构	148
6.1	引言	148
6.2	GaN 纳米结构的形貌和结构	148
6.3	GaN 纳米结构的光学性质	158
6.4	GaN 纳米结构的磁性和介电特性	168
6.5	GaN 纳米结构的场发射特性	170
6.6	GaN 纳米线场效应晶体管	173
	参考文献	174
第 7 章	SiC 纳米结构	179
7.1	引言	179
7.2	SiC 纳米结构的形貌和结构	180

7.3	SiC 纳米结构的光学性质	193
7.4	SiC 纳米结构的场发射特性	197
	参考文献	200
第 8 章	ZnO 纳米结构	204
8.1	引言	204
8.2	ZnO 纳米结构的形貌和结构	205
8.3	ZnO 纳米结构的光学性质	215
8.4	ZnO 纳米结构的磁学性质	220
8.5	ZnO 纳米结构的场发射特性	222
8.6	ZnO 纳米器件	224
	参考文献	228
第 9 章	SnO₂ 纳米结构	232
9.1	引言	232
9.2	SnO ₂ 纳米结构的形貌和结构	232
9.3	SnO ₂ 纳米结构的光学性质	245
9.4	SnO ₂ 纳米结构的场发射特性	253
9.5	SnO ₂ 纳米结构的气敏特性	256
	参考文献	258
第 10 章	Ga₂O₃ 纳米结构	262
10.1	引言	262
10.2	Ga ₂ O ₃ 纳米结构的形貌和结构	262
10.3	Ga ₂ O ₃ 纳米结构的光学性质	275
	参考文献	284
第 11 章	TiO₂ 纳米结构	287
11.1	引言	287
11.2	TiO ₂ 纳米结构的形貌和结构	287
11.3	TiO ₂ 纳米结构的光学性质	298
11.4	纳米 TiO ₂ 太阳电池和光催化活性	307
	参考文献	309

绪 论

0.1 引 言

纳米科学技术(Nano Science and Technology, Nano-ST)诞生于 20 世纪 80 年代末期,与信息科学技术、生物科学技术一起被公认为是 21 世纪的三大科学技术。纳米科学技术已成为许多国家提升核心竞争力的战略选择,也是中国有望实现跨越式发展的领域之一。纳米科学技术已作为我国四项重大科学研究规划之一列入《国家中长期科学和技术发展纲要(2006—2020 年)》,美国、日本、欧洲各国都在争夺纳米科学技术的制高点。美国 IBM 公司首席科学家 Armstrong 说:“正像 20 世纪 70 年代微电子技术产生了信息革命一样,纳米科学技术将成为下一世纪信息时代的核心。”纳米科学技术已经成为 21 世纪科学的前沿和主导科学。

在人们不断深入认识客观世界的过程中,客观世界逐渐发展为两个层次^[1]:一是宏观领域;二是微观领域。宏观领域是以人的肉眼可见的最小物体为下限,上至无限大的宇宙天体。在宇宙天体中,人类能观测到的最远距离为 10^{26} m,约 100 亿光年。而微观领域是以分子、原子为最大起点,下至最小尺寸为 10^{-19} m 的粒子夸克和轻子。夸克包括下、上、奇异、粲、底、顶六种,轻子包括电子、电子中微子、 μ 子、 μ 子中微子、 τ 子、 τ 子中微子六种。然而,在宏观领域和微观领域之间,存在着一块近年来才引起人们极大兴趣和有待开拓的“处女地”。在这个既不同于宏观又不同于微观的所谓介观领域,由于三维尺寸都很小,出现了许多奇异的崭新的物理性能。这个领域包括了从微米、亚微米、纳米到团簇尺寸(从几个到几百个原子以上尺寸)的范围。以相干量子输运现象为主的介观物理应运而生,成为当代凝聚态物理学的研究热点。从广义上讲,凡是出现量子相干现象的体系都称为介观体系,包括团簇、纳米体系和亚微米体系。但是,目前通常把亚微米级($0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$)体系有关现象的研究,特别是电输运现象的研究称为介观领域。这样一来,纳米体系和团簇就从这种“狭义”的介观范围中独立出来,于是就有了纳米体系。

从 19 世纪 60 年代胶体化学诞生开始,人们就对直径为 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 的弥散粒子进行了研究,将尺寸为 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 的弥散粒子称为胶体,尺寸小于

1nm、由约 100 个原子组成的粒子称为原子团簇^[2]。直到 1959 年 12 月 29 日在美国物理学会召开的一次会议上才提出纳米科学技术^[3],加利福尼亚理工学院的物理学家 R. Feynman 第一次公开推测控制凝聚物质微小颗粒的大小可能会产生的结果。他预言说:“我不怀疑,如果我们对物体微小规模上排列加以某种控制的话,我们就能使物体得到大量可能的特性。”不久就有人对 R. Feynman 提出的这一推测提出理论上的支持,预示微小原子团在原子数量有限时会具有量子力学特性。1974 年日本学者 Taniguchi 提出“Nanotechnology”一词^[3]。德国科学家、纳米材料的先驱者 H. Gleiter 最先把纳米级粒子压结成纳米固体并用各种近代实验方法对这种固体的结构和性质进行了系统研究,于 1981 年提出了“nanostructure of solids”的概念,发展了具有纳米晶粒尺寸和大量界面所具备各种特殊性能的材料^[4];1989 年—1990 年他在“材料科学进展”上发表了关于纳米固体的长篇综述论文^[2];在这篇经典论文中引用了近 400 篇参考文献,详细地论述了纳米材料的制备方法、结构和性质;他的研究成果给欧洲和美国的材料研究界很大的震动。1982 年, G. Buining 和 H. Rohrer 发明了扫描隧道电子显微镜 (STM)。由于 STM 在原子和纳米尺度的观察及操纵原子的功能,这两位发明人和在原子和纳米尺度的观察及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 1994 年的“诺贝尔”物理奖^[5]。1990 年 7 月,在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学技术会议^[3],会上对纳米电子学、纳米机械学、纳米生物学和纳米材料学等四个领域进行了探讨。1992 年 9 月,在墨西哥坎昆 (Cancun) 城召开了第一届国际纳米材料会议,正式把纳米材料作为材料科学的一个新分支。从此,各国政府纷纷将纳米科学技术列入 21 世纪优先发展的科学技术项目,纳米科学技术进入了一个蓬勃发展的新时期。

一般说来,纳米科学是指研究纳米尺度范畴内原子、分子和其他类型物质运动和变化规律的科学,而在同样尺度范围对原子、分子等进行操作和加工的技术则为纳米技术。纳米科学技术的深刻内涵不仅是尺度的纳米“化”,而且也是纳米科学技术使人类迈入一个崭新的微观世界,在这个微观世界中物质运动受量子原理主宰^[6,7]。由此可见,纳米科学技术可以使人们通过直接操纵和安排原子、分子而创造具有全新功能的物质,标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平,标志着人类科学技术进入了一个新时代——纳米时代。在纳米体系中,电子波函数的相关长度与体系的特征尺寸相当,这时不能被看成处在外场中运动的经典粒子,电子的波动性在输运过程中得到充分的展现;纳米体系在维度上的限制,也使得固体中的电子态、元激发和各种相互作用的过程表现出与三维体系完全不同的性质,例如,量子化效应、非定域量子相干、量子涨落与混沌、多体关联效应和非线性效应等。对这些新奇的物理特性的研究,使人们必须重新认识和定义现有的物理理论和规律,这必将导致新概念的引入和新规律的建立,例如,纳米尺度上的能带、费米

能级及逸出功意味着什么。在纳米电子学中,电阻的概念已不是欧姆定律;纳米力学中机械性质,例如,弹性模量、弹性系数、摩擦和粗糙概念已有质的变化。作为纳米科技中的一个领域——纳米加工学,也将以崭新的方式进行原子的操纵、纳米尺寸的加工以及进行纳米器件的加工、组装,并进一步研究器件的特性和运行机理。纳米科学技术是基于纳米尺度的物理、化学、生物、材料、制造、信息、环境和能源等多学科构成的一个新兴学科交叉体系。其内涵极其丰富,包含理、工、人文学科的交叉。纳米技术涉及到基本原理、关键技术和广泛应用的科学技术体系。纳米科学技术主要内容包括:①纳米体系物理;②纳米化学;③纳米材料学;④纳米生物学;⑤纳米电子学;⑥纳米光子学;⑦纳米机械学;⑧纳米加工学;⑨纳米力学;⑩纳米检测与表征^[1,3]。这十部分是相对独立的。

“纳米”已成为纳米科学技术的代名词,以“纳米”命名的材料作为一种新材料的定义,把纳米颗粒限制在1nm~100nm范围。广义地讲,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。按维数,纳米材料的基本单元可分为三类^[1]:①零维,指在三维空间尺度均存在纳米尺度,例如,纳米点、纳米颗粒、原子团簇;②一维,指在三维空间有两维处于纳米尺度,例如,纳米棒、纳米线、纳米带、纳米管等,把纵横比(长度与直径的比率)小的称为纳米棒,纵横比大的称为纳米线,一般把长度小于1 μ m的纳米线称为纳米棒,长度大于1 μ m的称为纳米线;③二维,指在三维空间中有一维在纳米尺度,例如,超薄膜、超晶格。

0.2 纳米材料的特性

纳米材料在结构上与常规晶态和非晶态材料有很大差别。纳米晶态材料由两种结构组成:晶态组元和界面组元。晶态组元由材料中的所有晶粒原子组成,这些原子严格位于晶粒的晶格位置上,是有序排列的;界面组元由处于各晶粒之间的界面原子组成,这些原子由超微晶粒的表面原子转化而来,排列似乎是杂乱无章的。超微晶粒内部的有序原子与超微晶粒界面的无序原子各占材料中总原子数的50%。简而言之,纳米材料的结构单元是晶粒,晶粒的尺寸在纳米量级,晶粒间的界面宽度在几个原子层。由于纳米材料的结构特征长度与某些物理特征长度(如电子的德布罗意波长)相似,当这些材料中的周期性受到破坏时,纳米材料的某些物理性能必然受到很大影响,出现小尺寸效应。纳米材料具有非常高的比表面积,随着颗粒尺寸的减小,比表面积急剧增大,引起表面原子数迅速增多,大大增强了纳米粒子的活性。由于表面缺少近邻配位,纳米粒子极不稳定,不仅引起原子输运和构型的变化,同时也引起表面原子自旋方向和电子能谱的变化。纳米材料具有明显不同于块体材料和单个分子的独特性质,例如,表面效应、体积效应、量子尺寸

效应和宏观隧道效应等^[1,8]。

0.2.1 表面效应^[8,9]

固体表面原子与内部原子所处的环境不同。当粒子直径比原子直径大时(如大于 $0.1\mu\text{m}$),表面原子可以忽略;但当粒子直径逐渐接近原子直径时,表面原子的数目和作用就不能忽略,而且这时粒子的比表面积、表面能和表面结合能都发生很大变化。人们把由此引起的种种特殊效应统称为表面效应。研究表明,当粒子的直径处在 10nm 以下时,随着粒子直径的减小,表面原子数迅速增加。这是由于粒子直径减小,比表面积急剧变大所致。例如,粒径为 10nm 时,比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$;粒径为 5nm 时,比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$;粒径下降到 2nm 时,比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面积,使处于表面的原子数越来越多,同时,表面能迅速增加。由于表面原子数增多、原子配位不足和高的表面能,因此表面原子具有高的活性,很容易与其他原子结合而趋于稳定。

扩散系数大是纳米材料的一个重要特征。例如,纳米固体铜(Cu)中自扩散系数比晶格扩散系数高 14 个~20 个数量级,也比传统的双晶晶界中的扩散系数高 2 个~4 个数量级。如此高的扩散系数主要归因于纳米材料中存在大量界面。从结构上说,纳米晶界的原子密度很小,大量的界面为原子扩散提供了高密度的短程快路径。此外,纳米材料中扩散系数的增大也部分来源于三叉晶界处的高扩散系数。

随着粒子直径的减小,纳米陶瓷的应变速率敏感率迅速增大,纳米 TiO_2 在室温下的应变速率敏感率可达 0.04,已接近软金属 Pb 的 $1/4$ 。在纳米 ZnO 中也观察到类似的塑性行为。这种纳米陶瓷的增韧效应主要归因于大量的界面因素。纳米材料的塑性形变主要通过晶粒之间的相对滑移实现。纳米材料中晶界区域扩散系数非常大,存在大量短程快扩散路径。正是由于这些快速扩散过程使形变过程中一些初发的微裂纹能够得到迅速弥合,在一定程度上避免了脆性断裂的发生。

纳米粒子的表面吸附特性也引起了人们的极大兴趣。实验表明^[10],纳米晶过渡金属有储存氢的能力。在纳米晶过渡金属中的氢可以分为在表面上吸附的氢和作为氢与过渡金属原子结合而形成的固溶体形式的体氢。在纳米晶过渡金属中,氢的行为奠定了纳米晶过渡金属功能应用的实验基础。随着氢含量的增加,纳米晶过渡金属粒子的比表面积或活性中心的数目也大大增加。

0.2.2 体积效应^[1]

当物质的体积减小时,将会发生两种情况:一种是物质本身的性质不发生变化,而只有那些与体积密切相关的性质发生变化,例如,半导体电子自由度变小,磁

体的磁区变小等;另一种是物质本身的性质发生了变化,因为纳米粒子是由有限个原子或分子组成,改变了原来由无数个原子或分子组成的集体属性,例如,纳米金属粒子的电子结构与块体金属迥然不同,此即纳米材料的体积效应。

0.2.3 量子尺寸效应^[1,8]

纳米粒子由于尺寸的减小,随之带来的重要性质是量子尺寸效应。当粒子的尺寸与块体材料激子玻尔半径相近时(约 $1.6a_B$, a_B 为块体材料中激子玻尔半径),系统形成一系列分立的量子能级,电子在其中运动受到约束。例如,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为分立能级,以及半导体粒子存在不连续的最高被占据分子轨道能级、最低未被占据分子轨道能级和能隙变宽,以上这些现象称为量子尺寸效应。能带理论表明,金属费米能级附近电子能级一般是连续的,这一点只能在高温或宏观情况下才成立。对于只有有限个导电电子的超微粒子,低温下能级是分立的,对于宏观物体包含无限个原子(导电电子数 $N \rightarrow \infty$),由式

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \quad (0-1)$$

可得能级间距 $\delta \rightarrow 0$,即对大粒子和宏观物体能级间距几乎为零;而对于纳米粒子,所包含的原子数有限, N 值很小,导致 δ 有一定的值,即能级间发生分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,这时必须考虑量子尺寸效应,从而导致纳米颗粒的磁、光、声、热、电以及超导特性与宏观特性有显著不同。

0.2.4 小尺寸效应^[1,3,8]

当超细颗粒的尺寸与光波长、德布罗意波长、超导态的相干波长以及透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性边界条件受到破坏;非晶态纳米颗粒的表面层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热和力学等特性呈现新的小尺寸效应。例如,光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变;声子谱发生改变。人们曾用高倍率电子显微镜对超细金颗粒(2nm)的结构非稳定性进行观察,实时记录颗粒形态在观察中的变化,发现颗粒形态可以在单晶与多晶、孪晶之间进行连续转变,这与通常的熔化相不同,从而提出了准熔化相的概念。

在金属材料中,当金属粒子尺寸减小到亚微米量级($d < 1\mu\text{m}$)时,电导率按 $\sigma \propto d^{1/2}$ 急剧下降。当金属粒子减小到纳米级时,电导率已降得非常低,这时原来的良导体已完全转变为绝缘体。该现象称为尺寸诱导的金属—绝缘体转变(SIM-IT)。例如,块体金为面心立方结构,晶格常数为 0.407nm,原子间距为 0.288nm;金为良导体,化学稳定,不易生成氧化物和氢氧化物。但当构成一个金粒子的原子

数少于 100 万个时,金不再是面心立方结构,原子间距也比块体金的大,在低温下呈现出电绝缘性,化学活性增强,稳定性变差。在纳米金属材料中普遍存在着细晶强化效应,即材料的硬度和强度随着晶粒尺寸的减小而增大,近似遵守经典的 Hall-Petch 关系:

$$H_v \propto d^{-1/2} \quad (0-2)$$

在纳米磁性材料中,随着晶粒尺寸的降低,样品的磁有序状态将发生本质变化。在块体晶状态下的铁磁性材料,当颗粒尺寸小于某一临界值时可以转变为超顺磁状态。这种奇特的磁性转变主要是由于小尺寸效应造成的,纳米材料与常规的多晶和非晶材料在磁结构上有很大差异,常规磁性材料的磁结构是由许多磁畴构成的,磁畴间由畴壁隔开,磁化是通过畴壁运动实现的。而在纳米磁性材料中,当晶粒尺寸小于某一临界值时,每个晶粒都成为一个单磁畴。由于纳米材料中晶粒取向是无规则的,因此,各个晶粒的磁矩的排列也是混乱的。当小晶粒的磁各向异性性能减小到与热运动能相比拟时,磁化方向就不再固定在一个易磁化方向而作无规律的变化,结果导致超顺磁性的出现。在纳米铁电材料中,随着晶粒尺寸的减小也会出现铁电体—顺电体的转变。此外,晶粒高度细化还会使得一些抗磁性物质转变为顺磁性物质,也可使得非磁性或顺磁性物质转变为铁磁性物质。

粒子的小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如,纳米尺度的强磁性颗粒(Fe-Co 合金、氧化铁等),当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有很高的矫顽力,可制作磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等。利用等离子体共振频率随颗粒尺寸变化的性质,可通过改变颗粒尺寸控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁波屏蔽、隐身飞机等。

0.2.5 宏观量子隧道效应^[1,8]

微观粒子具有贯穿势垒的能力,称为隧道效应。近年来,人们发现了一些宏观量,例如,粒子的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,称为宏观量子效应。早期曾用来解释超细镍粒子在低温下继续保持顺磁性。人们还发现 Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。于是有人提出量子力学的零点振动可以在低温起着类似热起伏的效应,从而使热力学零度附近颗粒磁化矢量的重取向,保持有限的弛豫时间,即在热力学零度仍然存在非零的磁化反转率,相似的观点可用来解释高磁晶各向异性单晶体在低温产生阶梯式的反转磁化模式和量子相干器件中的一些效应。

0.2.6 库仑堵塞效应^[1,3]

库仑堵塞效应是 20 世纪 80 年代介观领域发现的极其重要的物理现象之一。如果一个量子点的尺度进入到纳米级(一般金属粒子为几 nm,半导体粒子为几十

nm),量子点与周围外界之间的电容 C 小到 $1 \times 10^{-16} \text{F} \sim 1 \times 10^{-18} \text{F}$ 的水平,则进入量子点的单个电子引起系统静电能 Ec 的增加等于 $e^2/2C$ 。由此可见,量子点的尺度越小, C 越小,能量 Ec 越大。这个数量可以远大于低温下电子热运动能量 $k_B T$,甚至室温下的 $k_B T$ 。此时就会出现一个有趣的现象:一旦有一个电子隧穿进入量子点,它所引起的静电能增加足以阻止随后第二个电子再进入同一量子点,因为这样的过程导致系统总能量的增加,人们把这个能量称为库仑堵塞能。即库仑堵塞能是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能。这就导致了对一个小体系的充电与放电过程,电子不能集体传输,而是一个一个单电子的传输。通常把小体系这种单电子输运行为称为库仑堵塞效应(Coulomb Blockade Effect)。如果两个量子点通过一个“结”连接起来,一个量子点上的单电子穿过势垒到另一个量子点上的行为称为量子隧穿。为了使单电子从一个量子点隧穿到另一个量子点,在一个量子点所加的电压($V/2$)必须克服 Ec ,即 $V > e/C$ 。利用库仑堵塞效应与量子隧穿效应可以设计单电子晶体管、量子开关等下一代纳米结构器件。由于库仑堵塞效应的存在,电流随电压的上升不再是直线上升,而是在 $I-V$ 曲线上呈现锯齿形状的台阶。

0.2.7 量子相干效应^[3]

由于在纳米尺寸的体系中,载流子不仅具有信号振幅,而且保持信号相位,所以电子具有相干特性。其中包括 A-B 效应(Aharonov-Bohm Effect),即弹性散射不破坏电子相干性;量子霍尔效应(Quantum Hall Effect);海森堡不确定效应(Heisenberg uncertainty Effect)等。

0.2.8 巨磁阻效应^[11~13]

1988 年 Fert 等人在 Fe/Cr/Fe(铁磁/非磁/铁磁)的多层膜系统中发现电阻值随外磁场而变化。在外磁场为零时,铁磁膜间反铁磁耦合,电阻高;加一外磁场,其方向垂直于在层面上的电流,所有铁磁层按同一方向磁化,电阻小,这种现象称为巨磁阻(GMR-giant magnetoresistance)效应。利用中子衍射可以测量出被非磁性膜隔离的两铁磁膜之间的铁磁—反铁磁耦合,这种耦合随非磁隔离层的厚度变化而发生振荡。GMR 效应与电子在具有各向磁化方向的膜层之间传播有关;是由电子在界面散射引起的,随着界面数增加,GMR 增加;随着界面粗糙度增加,GMR 也增加;当相邻的两磁性膜磁化方向反向时, $e \uparrow$ 和 $e \downarrow$ 都被散射。当所有磁性膜磁化方向平行时,电子的自旋方向相同。

0.2.9 动力学效应^[2]

已经在几种合金系中观察到有塑性形变和无塑性形变时由于高密度晶界的存在引起相变的变化。Co 和 Te 晶粒混合而成的纳米晶体(平均晶粒尺寸为

50nm)承受塑性形变时,在扩散系数可忽略的温度范围内观察到 CoTe 相的形成。观察到的相变归因于高浓度的过饱和空位。在约为 2000MPa 的压力下轧制(在室温下)含有 32% γ -Fe 的 α -Fe (轧制前)变成含有 8% γ -Fe 的 α -Fe (轧制后)。

通过氦背散射研究发现淀积在纳米晶体铅(Pd)上的铋(Bi)薄膜在比气化薄膜样品低得多的温度(395K)下形成了平衡的金属间化合物 Pd_3Bi ,类似地,对于 Cu 和 Er 晶粒混合的纳米晶体压制后,X 射线衍射发现形成了 CuEr 化合物。这表明,惰性气体凝聚法可以提供足够清洁的随后相互反应的颗粒,甚至当使用像 Er 这样的高活性金属时也是如此。

上述表面效应、体积效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观隧道效应、库仑堵塞效应、量子相干效应、巨磁阻效应和动力学效应都是纳米材料的基本特性。这些基本特性使纳米材料呈现出许多奇异的物理、化学性质,出现一些不同于常规材料的新现象。众所周知,金属由于光反射呈现各种美丽的特征颜色,而金属纳米颗粒反射能力显著下降,通常可低于 1%,由于小尺寸和表面效应纳米颗粒具有极强的光吸收能力。宏观量子隧道效应的研究对基础研究和实际应用都有重要意义。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将是未来纳电子器件的基础,或者确立了现在微电子器件进一步微型化的极限。由于纳米材料具有众多优异的特性,纳米材料在电子学、光学、航空航天、化工、陶瓷、生物和医药等诸多方面有广阔的应用前景。

0.3 纳米半导体

纳米半导体在众多纳米材料中尤其引人注目,是纳米家族中的极为重要的成员。现已制备出多种半导体纳米线、纳米带、纳米棒、纳米管、纳米须、纳米点和纳米薄层等^[14],发现了许多与常规半导体不同的奇异特性。

0.3.1 光学特性^[1,3,8]

纳米粒子的一个重要标志是尺寸与物理特征量相当。例如,当粒子的直径与超导相干波长、激子的玻尔半径和电子的德布罗意波长相当时,小粒子的量子尺寸效应十分显著。与此同时,大的比表面积使处于表面态的原子、电子与处于小颗粒内部的原子、电子的行为有很大区别,这种表面效应和量子尺寸效应对纳米粒子的光学特性有很大影响,甚至使纳米粒子具有同质块体材料不具备的新的光学特性。主要表现如下:

(1) 蓝移和红移现象:与块体材料相比,纳米粒子的吸收光谱发生蓝移现象,即吸收谱移向短波长方向。例如,纳米 SiC 粒子和块体 SiC 固体的红外吸收峰频率分别是 814cm^{-1} 和 794cm^{-1} 。纳米 SiC 粒子的红外吸收频率较块体 SiC 蓝移

了 20cm^{-1} 。

对于纳米粒子的吸收光谱蓝移的原因归纳起来有两种解释:一种解释是量子尺寸效应。通常当半导体纳米粒子尺寸与其激子玻尔半径相近时,随着半导体粒子尺寸的减小,半导体粒子的有效带隙增加,使相应的吸收光谱和光致发光谱发生蓝移,从而在能带中形成一系列分立能级。一些半导体纳米粒子所呈现出的量子尺寸效应,表达式为

$$E(r) = E_g(r = \infty) + \frac{h^2\pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.786e^2}{er} - 0.248E_{\text{Ry}}^* \quad (0-3)$$

式中: $E(r)$ 为纳米半导体粒子的吸收带隙; r 为粒子半径; $\mu = \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]^{-1}$ 为粒子的折合质量,其中 m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量;第二项为量子限域能(蓝移);第三项为电子—空穴对的库仑作用能(红移); $E_{\text{Ry}}^* = \frac{\mu e^4}{2\pi^2 h^2}$ 为有效黎德伯量。

由式(0-3)可以看出:随着粒子半径的减小,其吸收光谱发生蓝移。对经十二烷基苯磺酸钠(DBC)修饰的 TiO_2 纳米粒子的光致发光谱和激发光谱研究表明:在室温下存在很强的光致发光,峰值位于 560nm ,而 TiO_2 块体材料在相同温度下却观察不到任何发光,这是由于块体半导体激子束缚能很小造成的。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—空穴对的库仑作用增强,从而使激子结合能增大,而介电效应增强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跃迁,故在室温下可以观察到较强的光致发光现象。众所周知,块体 Ge、Si 半导体是难以发光的间接带隙半导体,当其粒子直径减小到纳米量级时变为直接带隙半导体,且随着粒子尺寸的进一步减小,发光强度逐渐增强,发光光谱逐渐蓝移,出现明显的可见光。这是因为粒子尺寸为纳米量级时,由于量子尺寸限制效应,传统固体理论中量子跃迁选择定则的作用大大减弱并逐渐消失。Ball 等人把这种蓝移现象给出了普适性的解释:已被电子占据分子轨道能级与未被电子占据分子轨道能级之间的宽度(能隙)随粒子直径减小而增大,这是产生蓝移的根本原因。这种解释对半导体和绝缘体都适用。另一种解释是表面效应。由于纳米粒子小,大的表面张力使晶格畸变晶格常数变小。对半导体氧化物和氮化物纳米粒子研究表明,第一近邻和第二近邻的距离变短。键长的缩短导致纳米粒子的键本征振动频率增大使红外光吸收谱移向了高波数。

已经在各种方法制备的 Si、CdSe、InP 和 InGaAs 等半导体量子点中观察到,量子点光谱中发射峰相对于吸收峰发生了红移。红移的大小与量子点的尺寸有关。对于 CdSe 量子点红移最大值可达 100meV 。理论分析表明,这种红移是由电子—空穴对交换相互作用引起的。在闪锌矿结构的半导体量子点中,电子—