

# 纳米 薄膜 技术与应用

◎陈光华 邓金祥 编著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

# 纳米薄膜 技术与应用

陈光华 邓金祥 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米薄膜技术与应用/陈光华, 邓金祥编著. - 北京:  
化学工业出版社, 2003. 10  
ISBN 7-5025-4837-8

I. 纳… II. ①陈…②邓… III. ①纳米材料②薄膜  
技术 IV. ①TB383②TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 089269 号

---

纳米薄膜技术与应用

陈光华 邓金祥 编著

责任编辑: 宋向雁

文字编辑: 杜春阳

责任校对: 陈 静

封面设计: 于 兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$  字数 242 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4837-8/TQ·1836

定 价: 28.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

纳米材料和纳米技术是 20 世纪 80 年代末迅速崛起的一门新学科（纳米学）。它是研究尺度在  $1\sim 100\text{nm}$  范围物质的特性、制备方法和应用。这个研究领域是人类过去很少涉及的非宏观非微观的中间领域，对这个领域的研究和开发，将会促使人类在科学技术领域迈入一个崭新的时代——纳米科技时代。科学家们预言纳米技术将在 21 世纪发挥巨大的作用。

在纳米科技中，纳米材料和纳米电子器件是最重要的研究内容，其中纳米电子学尤为重要，因为它是微电子学发展的下一代。纳米电子学研究的对象不仅尺寸是纳米的，而且信号处理时间是纳秒的，信号功率也是纳焦的。在纳米电子器件中的电子不仅表现出粒子性，而且更多地表现出波动性。

纳米材料大致可分为零维纳米微粒（纳米粉、纳米颗粒、量子点和原子团簇）、一维纳米纤维（管、线、棒）、二维纳米膜、三维纳米块体等。目前已出版了许多有关纳米材料和纳米技术方面的著作，但很少看到有关纳米薄膜方面的论著。

纳米薄膜是指由尺寸在纳米量级的晶粒构成的薄膜，或将纳米晶粒镶嵌于某种薄膜中构成的复合膜，以及每层厚度在纳米量级的单层或多层膜。这类材料具有很特殊的物理特性和化学特性，并在纳米电子学中有重要的作用。

本书所编著的内容，主要介绍当前有关纳米薄膜材料制备、器件和应用的前沿资料，其中也包括国内学者和我们自己的研究工作。在编写中我们力图做到，基本概念清楚且易于理解，尽可能反映当前的学科先进水平，简明、系统地介绍纳米薄膜的制备方法，各种特性和应用情况。

本书共分9章，主要内容如下：

1. 纳米学的基本概念和内涵，纳米微粒和纳米薄膜。
2. 纳米薄膜材料的各种制备方法及物理、化学性能。
3. 半导体纳米量子点，包括 CdS 胶体量子点、CdS/CuS/CdS、InGaAs/GaAs、ZnO 等量子点、GdSe/Au、Cd(Se, Te)/Au 量子点。
4. 硅基纳米薄膜材料与器件，包括硅、锗、SiC、多孔硅等纳米发光材料。
5. 纳米半导体薄膜的电子转移。
6. 纳米粒子的单电子电导。

本书可作为相关专业高年级本科及研究生的教学参考书，对从事纳米材料和纳米电子器件研制、生产和使用的专业人员有一定的参考价值。

本书第1、2、3、4、8、9章由陈光华编写；第5、6、7章由邓金祥编写。

由于水平有限，本书中的错误和缺点在所难免，我们衷心希望得到读者的指正。

陈光华

2003年8月于北京

## 内 容 提 要

纳米薄膜材料具有特殊的物理和化学特性，在纳米电子学中有很重要的应用前景。本书主要介绍了当前有关纳米薄膜的制备、器件和应用的比较前沿的内容和资料，详细地阐述了国内外该领域的发展动向及趋势，其中也包括作者的研究成果。内容包括：纳米薄膜材料的基本概念；材料的制备方法以及物理、化学性能；半导体纳米量子点；Si基纳米薄膜与器件；纳米薄膜的电子转移和单电子电导等。

本书可供从事纳米材料和纳米电子器件研究工作的行业技术人员及相关专业本科和研究生参考。

# 目 录

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 第 1 章 导论              | 1  |
| 1.1 纳米学的基本概念和内涵       | 1  |
| 1.1.1 纳米学的基本概念        | 1  |
| 1.1.2 纳米材料研究范围和内容     | 2  |
| 1.1.3 纳米材料的电子结构       | 3  |
| 1.1.4 纳米材料研究中的物理问题    | 4  |
| 1.1.5 纳米材料的化学性能       | 7  |
| 1.2 纳米微粒              | 10 |
| 1.3 纳米薄膜              | 11 |
| 1.4 纳米材料和技术发展现状       | 18 |
| 1.4.1 纳米材料和技术发展简史     | 18 |
| 1.4.2 纳米技术在飞速发展       | 19 |
| 1.5 纳米薄膜材料和器件在高科技中的地位 | 24 |
| 1.5.1 纳电子器件基本概念       | 24 |
| 1.5.2 纳电子器件特性         | 26 |
| 参考文献                  | 27 |
| 第 2 章 纳米薄膜材料的制备方法和性能  | 29 |
| 2.1 纳米薄膜的制备方法         | 30 |
| 2.1.1 蒸发冷凝法           | 30 |
| 2.1.2 溅射法             | 32 |
| 2.1.3 微波法             | 36 |
| 2.1.4 分子束外延           | 37 |
| 2.1.5 金属有机化学气相沉积      | 40 |
| 2.1.6 溶胶-凝胶法          | 43 |

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| 2.1.7 化学气相沉积法                           | 46        |
| 2.1.8 电化学法(电沉积)                         | 49        |
| 2.1.9 分子自组装技术                           | 51        |
| 2.1.10 模板合成法                            | 54        |
| 2.2 纳米薄膜的性能                             | 55        |
| 2.2.1 力学性能                              | 55        |
| 2.2.2 光学性能                              | 58        |
| 2.2.3 电磁学特性                             | 59        |
| 2.2.4 气敏特性                              | 60        |
| 2.3 性能检测                                | 61        |
| 参考文献                                    | 62        |
| <b>第3章 半导体纳米量子点</b>                     | <b>63</b> |
| 3.1 半导体量子点的研究概况                         | 63        |
| 3.2 CdS 胶体量子点的制备和量子尺寸效应                 | 67        |
| 3.2.1 CdS 量子点的制备和结构                     | 67        |
| 3.2.2 量子尺寸效应                            | 69        |
| 3.2.3 CdS 量子点的光致发光特性                    | 71        |
| 3.3 CdS/CuS/CdS 量子点及量子阱                 | 73        |
| 3.3.1 CdS/CuS/CdS 量子点量子阱结构的制备           | 74        |
| 3.3.2 CdS/CuS/CdS 三层结构的验证               | 75        |
| 3.3.3 CdS/CuS/CdS 体系的光学特性               | 78        |
| 3.4 InAs/GaAs 和 InGaAs/GaAs 量子点制备、特性和应用 | 79        |
| 3.4.1 InAs/GaAs 量子点                     | 79        |
| 3.4.2 InGaAs/GaAs 量子点                   | 83        |
| 3.5 ZnO 量子点——半导体激光器新材料                  | 88        |
| 3.5.1 ZnSe 基激光器存在的问题                    | 88        |
| 3.5.2 ZnO 材料的基本特性                       | 89        |
| 3.5.3 ZnO 的外延生长                         | 90        |
| 3.5.4 ZnO 量子点的光学特性                      | 91        |

|                                                    |            |
|----------------------------------------------------|------------|
| 3.6 电沉积量子点 [CdSe/Au, Cd(Se, Te)/Au, (Cd, Zn)Se/Au] | 93         |
| 3.6.1 CdSe/Au 系统                                   | 94         |
| 3.6.2 Cd(Se, Te)/Au 系统                             | 95         |
| 3.6.3 (Cd, Zn)Se/Au 系统                             | 95         |
| 参考文献                                               | 97         |
| <b>第4章 Si 基纳米薄膜材料与器件</b>                           | <b>98</b>  |
| 4.1 Si 发光面临的问题                                     | 100        |
| 4.1.1 Si 和 Ge 是间接型能带结构                             | 100        |
| 4.1.2 Si 纳米晶激光器初现端倪                                | 101        |
| 4.1.3 纳米 Si 薄膜的制备方法                                | 103        |
| 4.2 Ge 纳米晶发光膜 (Ge/SiO <sub>2</sub> )               | 106        |
| 4.2.1 Ge 纳米发光膜的制备                                  | 106        |
| 4.2.2 Ge 纳米晶的发光特性                                  | 107        |
| 4.2.3 Ge 纳米晶发光机理                                   | 110        |
| 4.3 纳米 SiC 发光薄膜                                    | 111        |
| 4.3.1 HF-CVD 法制备纳米 SiC 薄膜                          | 112        |
| 4.3.2 MW-ECR 法制备纳米 SiC 薄膜                          | 113        |
| 4.4 纳米多孔 Si 膜发光                                    | 117        |
| 4.4.1 多孔 Si 的结构                                    | 118        |
| 4.4.2 多孔 Si 的光学性质                                  | 120        |
| 4.4.3 多孔 Si 的形成                                    | 122        |
| 4.4.4 多孔 Si 的制作及其钝化                                | 123        |
| 4.5 纳米 Si 薄膜器件                                     | 125        |
| 4.5.1 纳米 Si 薄膜掺杂的可控性                               | 125        |
| 4.5.2 掺杂纳米 Si 薄膜的热稳定性                              | 126        |
| 4.5.3 纳米 Si 异质结二极管的独特性能                            | 127        |
| 参考文献                                               | 129        |
| <b>第5章 纳米材料的模板合成法</b>                              | <b>130</b> |
| 5.1 厚膜模板法合成纳米阵列                                    | 131        |

|                                    |                                  |     |
|------------------------------------|----------------------------------|-----|
| 5.1.1                              | 模板的制备和分类 .....                   | 132 |
| 5.1.2                              | 纳米结构的厚膜模板合成方法和技术要点 .....         | 134 |
| 5.2                                | 模板法制备纳米线 .....                   | 137 |
| 5.2.1                              | 碳纳米管模板法 .....                    | 137 |
| 5.2.2                              | 氧化铝模板法 .....                     | 140 |
| 5.2.3                              | 聚合物膜模板法 .....                    | 142 |
| 5.3                                | 模板法合成高度取向碳纳米管有序阵列膜 .....         | 146 |
| 5.3.1                              | 碳纳米管有序阵列膜的制备过程 .....             | 146 |
| 5.3.2                              | 碳纳米管阵列膜场发射特性 .....               | 149 |
| 5.4                                | 模板法制备 $\text{TiO}_2$ 纳米管 .....   | 151 |
| 5.4.1                              | 多孔阳极氧化铝 (PAA) 模板的制备 .....        | 151 |
| 5.4.2                              | $\text{TiO}_2$ 纳米管的制备 .....      | 152 |
| 5.4.3                              | $\text{TiO}_2$ 纳米管的形貌和结构分析 ..... | 153 |
|                                    | 参考文献 .....                       | 154 |
| <b>第 6 章 纳米半导体薄膜的电子转移和纳米粒子的单电子</b> |                                  |     |
|                                    | <b>电导</b> .....                  | 156 |
| 6.1                                | 纳米半导体薄膜的光学性质 .....               | 157 |
| 6.1.1                              | 电子存储和光致变色效应 .....                | 157 |
| 6.1.2                              | 光电流的产生 .....                     | 160 |
| 6.1.3                              | 宽带隙半导体敏化 .....                   | 162 |
| 6.1.4                              | 光催化 .....                        | 164 |
| 6.2                                | 纳米半导体膜的电子转移原理 .....              | 166 |
| 6.2.1                              | 电荷从激活的染料注入到半导体纳米团簇 .....         | 166 |
| 6.2.2                              | 电荷注入过程动力学 .....                  | 167 |
| 6.2.3                              | 半导体染料界面处电子转移调制 .....             | 171 |
| 6.2.4                              | 反向电子转移 .....                     | 174 |
| 6.2.5                              | 半导体薄膜中的电子迁移 .....                | 176 |
| 6.3                                | 纳米粒子的单电子电导 .....                 | 177 |
| 6.3.1                              | 单电子电导的发展历史 .....                 | 179 |
| 6.3.2                              | 单电子电导的定义及静电特性 .....              | 184 |

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| 6.3.3 纳米粒子的单电子电导 .....                     | 191 |
| 参考文献 .....                                 | 197 |
| <b>第7章 纳米晶金属氧化物半导体与溶液界面处的电荷转移</b> .....    | 200 |
| 7.1 电致变色 .....                             | 203 |
| 7.1.1 $V_2O_5$ .....                       | 203 |
| 7.1.2 $MoO_3$ .....                        | 204 |
| 7.1.3 $WO_3$ .....                         | 205 |
| 7.2 光生伏特 .....                             | 207 |
| 7.2.1 $TiO_2$ .....                        | 208 |
| 7.2.2 $SnO_2$ .....                        | 212 |
| 7.2.3 $ZnO$ .....                          | 212 |
| 7.3 能量考虑 .....                             | 213 |
| 7.3.1 电势 .....                             | 213 |
| 7.3.2 其他问题 .....                           | 215 |
| 7.4 染料敏化纳米 $TiO_2$ 薄膜太阳能电池 .....           | 215 |
| 7.4.1 染料敏化纳米 $TiO_2$ 薄膜太阳能电池的结构和基本原理 ..... | 216 |
| 7.4.2 用于染料敏化太阳能电池的纳米 $TiO_2$ 膜研究进展 .....   | 219 |
| 参考文献 .....                                 | 223 |
| <b>第8章 其他纳米薄膜材料制备、特性及应用</b> .....          | 225 |
| 8.1 纳米 $AlN$ 薄膜的导电性 .....                  | 225 |
| 8.1.1 纳米 $AlN$ 薄膜的制备 .....                 | 226 |
| 8.1.2 纳米 $AlN$ 薄膜的导电特性 .....               | 227 |
| 8.2 纳米金刚石膜制备及场发射 .....                     | 228 |
| 8.2.1 热丝 CVD 法制备 .....                     | 228 |
| 8.2.2 微波法制备纳米金刚石膜及其场发射 .....               | 232 |
| 8.2.3 纳米金刚石颗粒涂层法和场电子发射 .....               | 232 |
| 8.3 纳米磁性薄膜材料及巨磁电阻效应 .....                  | 234 |

|       |                                                         |     |
|-------|---------------------------------------------------------|-----|
| 8.3.1 | 概述 .....                                                | 234 |
| 8.3.2 | 纳米磁性材料的基本特性 .....                                       | 235 |
| 8.3.3 | 纳米颗粒型磁性材料 .....                                         | 236 |
| 8.3.4 | 纳米微晶磁性材料 .....                                          | 237 |
| 8.3.5 | 纳米薄膜结构型磁性材料及巨磁电阻效应 .....                                | 240 |
| 8.3.6 | Fe 基、Co 基软磁纳米薄膜的制备工艺和特性 .....                           | 242 |
| 8.4   | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纳米晶及气敏特性 .....           | 246 |
| 8.4.1 | 纳米 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 材料和气敏元件的制备 .....      | 246 |
| 8.4.2 | 气敏元件特性 .....                                            | 248 |
| 8.5   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 纳米膜的制备及电致变色 .....         | 250 |
| 8.5.1 | PEO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 纳米复合膜的制备 .....        | 251 |
| 8.5.2 | PEO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 干凝胶薄膜的性能测试及电致变色 ..... | 251 |
| 8.6   | WO <sub>3</sub> (V) 纳米膜的制备、电致变色和气敏特性 .....              | 254 |
| 8.6.1 | WO <sub>3</sub> 薄膜的激光沉积 .....                           | 255 |
| 8.6.2 | 薄膜的结构分析 .....                                           | 255 |
| 8.6.3 | WO <sub>3</sub> (V) 薄膜的电学性能 .....                       | 257 |
| 8.6.4 | WO <sub>3</sub> (V) 薄膜的气敏特性 .....                       | 258 |
| 8.7   | 纳米 TiO <sub>2</sub> 薄膜的导电性和光吸收量子尺寸效应 ...                | 259 |
| 8.7.1 | 磁控法制备的纳米 TiO <sub>2</sub> 薄膜的导电性与带隙宽度 .....             | 260 |
| 8.7.2 | 纳米 TiO <sub>2</sub> 的光吸收量子尺寸效应 .....                    | 262 |
| 8.8   | 纳米晶 PZT/PT 铁电薄膜的尺寸效应 .....                              | 266 |
| 8.8.1 | 纳米薄膜样品制备 .....                                          | 266 |
| 8.8.2 | X-射线衍射分析 .....                                          | 267 |
| 8.8.3 | 电滞回线测试 .....                                            | 268 |
| 8.9   | Ag/Ni 纳米多层膜的点阵应变现象 .....                                | 269 |
| 8.9.1 | 纳米多层膜 .....                                             | 270 |

|                                        |            |
|----------------------------------------|------------|
| 8.9.2 Ag/Ni 纳米多层膜界面处晶格应变及弛豫现象 .....    | 270        |
| 8.10 Ti-Si-N 纳米薄膜的超硬性 .....            | 272        |
| 8.10.1 超硬 TiN 膜存在的问题 .....             | 272        |
| 8.10.2 Ti-Si-N 纳米薄膜的制备 .....           | 272        |
| 8.10.3 Ti-Si-N 纳米膜的性能分析 .....          | 274        |
| 8.11 ZnS/Ag/ZnS 纳米多层薄膜及平面显示器透明电极 ..... | 276        |
| 8.11.1 ZnS/Ag/ZnS 纳米多层膜替代 ITO 膜 .....  | 276        |
| 8.11.2 真空蒸镀法制备纳米多层膜 .....              | 277        |
| 8.11.3 纳米多层膜的光学性能 .....                | 277        |
| 8.11.4 纳米多层膜导电性能 .....                 | 281        |
| 8.11.5 透明导电多层膜的性能评价 .....              | 282        |
| 8.12 纳米 Al 膜介电函数的尺寸、频率效应 .....         | 283        |
| 8.13 纳米氮化硼薄膜的场发射 .....                 | 284        |
| 8.13.1 纳米氮化硼薄膜的制备 .....                | 285        |
| 8.13.2 纳米氮化硼薄膜的场发射性能 .....             | 285        |
| 参考文献 .....                             | 288        |
| <b>第 9 章 纳米材料及纳米器件研究和发展的前景 .....</b>   | <b>290</b> |
| 9.1 国际方面的最新研究进展 .....                  | 290        |
| 9.1.1 关于碳纳米管的研究进展 .....                | 290        |
| 9.1.2 纳米线及相关的纳米器件 .....                | 292        |
| 9.1.3 特种结构、异质纳米复合结构 .....              | 293        |
| 9.1.4 有关异质结构的新的制备方法 .....              | 294        |
| 9.2 国内近期在准一维纳米材料方面的最新研究情况 .....        | 294        |
| 9.2.1 技术创新的几个方面 .....                  | 294        |
| 9.2.2 已取得的重要成果 .....                   | 296        |
| 9.3 纳米相复合材料和纳米结构-微米结构复合材料 .....        | 297        |
| 9.4 纳米材料的应用前景 .....                    | 298        |
| 参考文献 .....                             | 298        |

# 第 1 章 导 论

## 1.1 纳米学的基本概念和内涵

### 1.1.1 纳米学的基本概念

纳米 (nm) 是一个长度单位, 1nm 等于十亿分之一 ( $10^{-9}$ ) 米, 即等于  $10\text{\AA}$  (埃)。1nm 的长度约相当于 3~5 个原子紧密地排列在一起所具有的长度。

纳米材料是指由极细晶粒组成、特征维度尺寸在纳米量级 (1~100nm) 的固体材料。由于这种材料的尺度处于原子簇和宏观物体的交接区域, 故而具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 并产生奇异的力学、电学、磁学、光学、热学和化学等特性, 从而使其在国防、电子、化工、冶金、航空、轻工、医药、核技术等领域中具有重要的应用价值。

纳米材料根据三维空间中未被纳米尺度约束的自由度计, 大致可划分为零维的纳米微粒 (颗粒量子点和原子团簇)、一维的纳米纤维 (管)、二维的纳米膜、三维的纳米块体等。

纳米科技是指以 1~100nm 尺度的物质或结构为研究对象的学科, 就是指通过一定的微细加工方式, 直接操纵原子、分子或原子团、分子团, 使其重新排列组合, 形成新的具有纳米尺度的物质或结构, 研究其特性, 并由此制造具有新功能的器件、机器以及其他各个方面应用的科学与技术。

可见, 纳米科技的首要任务就是要通过各种手段, 如微细加

工技术和扫描探针技术等来制备纳米材料或具有纳米尺度的结构；其次借助许多先进的观察测量技术与仪器来研究所制备纳米材料或纳米尺度结构的各种特性，最后根据其特殊的性质来进行有关的应用。所以，从一定程度上讲，纳米材料、纳米加工制造技术以及纳米测量表征技术构成为纳米科技发展的三个非常重要的支撑技术。

纳米技术的核心思想是制备纳米尺度的材料或结构，发掘其不同凡响的特性并对此予以研究，以致最终能很好地为人们所应用。将这种思想和相关的方法引入到各个领域，便形成形形色色的各类纳米科技研发领域，主要包括：纳米体系物理学、纳米体系化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米光子学、纳米机械学、纳米加工制造学、纳米表征测量学及纳米医学等等。

### 1.1.2 纳米材料研究范围和内容<sup>[1]</sup>

随着纳米材料研究的不断深入，研究范围不断扩大，第一阶段主要集中在纳米颗粒本身；第二阶段主要研究纳米颗粒组成的薄膜与块体；第三阶段研究对象又涉及自组装纳米材料，如近年来的纳米线、纳米管直至微孔、介孔材料。介孔材料的孔径大小为纳米级，这种纳米结构为镶嵌组装纳米微粒提供了理想的基体。纳米线、纳米管的出现丰富了纳米材料的研究内容，为合成组装纳米材料提供了新的机遇。

纳米材料研究的主要内容，包括纳米材料制备中的科学技术问题，纳米材料结构表征与评估方法，纳米材料物理化学性质的测试方法，特别是纳米微区分析技术，纳米材料物理化学性质的特殊变化规律和产生机理，纳米材料的应用与使用过程中的老化失效问题等。

纳米材料的研究与应用同它们的制备技术密切相关。已发展的纳米结构材料制备技术中的物理方法包括：等离子电弧合成技

术、电火花制备技术、激光闪蒸合成技术、磁控溅射技术和喷雾合成技术。不同的方法适用于不同材料的制备。纳米材料的结构表征、性能测试与评价是发展纳米材料的关键，这一方向已成为人们关心的主要问题。纳米材料的物理化学性质研究的着眼点，在于纳米尺寸或表面效应、界面效应对材料性能的影响和产生的奇异性能。结合扫描探针技术和近场光学技术得到纳米微区物理化学信息。

### 1.1.3 纳米材料的电子结构

如果把纳米尺度材料定义为在某一个或几个维度上，它的尺度被限制在 100nm 以内，那么尺寸上的限制将会产生新的物理现象。尺寸在 1nm 以下的体系实质上是一个原子，而组成原子的电子受到核力的作用，被局限在这一尺寸的球形或椭球形的范围内，只能占据壳层模型的离散能级。电子的运动状态由能级的主量子数、轨道角动量量子数和自旋量子数来描述。如果这一原子包含有多个电子，多个电子占据能级的情况由 Pauli 原理和洪德定则来决定。它实际上是考虑了电子间的相互排斥力和电子的自旋。而大块材料是由无数个原子或离子在三维方向周期排列而成。原来属于单个原子的电子在组成固体的过程中或者通过外层电子公有化而成为金属键合，或者通过轨道杂化而成为共价键合。这时电子的能量状态由固体能带来描述。无论从几何尺寸上，还是从包含原子或电子数目来看，纳米材料正好处于从单个原子到块体材料的过渡区。当纳米材料接近 10nm 或更小时，其形状多为球形、椭球形或多面体形状，从而具有不同的高对称性，通常被称为纳米颗粒；而纳米材料的尺寸在一个或两个方向逐渐增大时，它可能变为一维的棒或线，或者是二维的圆盘或平面，只具有低对称性，它们分别被称为纳米线、纳米管或纳米薄膜。通过分析尺寸分别接近原子和块体材料的特殊情况可以揭示在这一过渡区内电子结构的变化。

纳米颗粒是尺寸接近原子尺度的具有高对称性的材料。由于体系内只含有很少数目的电子，这时体系的电子结构与单个原子壳层结构十分类似，可以借用处理原子的电子结构模型来粗略地求出。如果将这一体系看成是一个势阱，则电子被限制在此势阱内。显然，电子可占据的能级与势阱的深度和宽度有关。在强限制的情况下，即势阱很深时，纳米材料具有类原子的特性，可称为类原子材料。但与真实原子相比又表现出自己的特点。第一，类原子材料的基态与所包含的电子数目的奇偶性有关，从而影响到它的物理性质。第二，类原子材料内所包含的电子数目容易变化，电子数目的涨落会强烈地影响到类原子的能级结构和性质。在一维或二维空间接近块体材料的情况下，这时材料只在一个或两个方向上对电子的运动加以限制，如量子线。这时材料只具有较低的对称性，但包含较多的电子。在这种情况下，电子的运动状态不能再用类原子的壳层模型来描述，区分电子状态的量子数也不再是描述类原子材料的电子状态的量子数。电子的能级所处的基态和激发态的性质都与纳米尺度材料的具体性质、尺寸、形状有关。因为这种材料所包含的电子数目很多，不能简单地采用第一作用原理的方法做精确计算。又因为它在某些方向上失去平移对称性，也不能简单地运用固体带论的方法来处理这一体系中的物理过程。由于在这一体系中电子之间有强的关联作用，可能导致体系的能量和电子的能级分布发生很大的变化。

#### 1.1.4 纳米材料研究中的物理问题

##### (1) 纳米材料中的电子强关联或相关性

当材料的尺寸逐渐减小到纳米尺度时，电子之间的相互作用会得到加强。因为电子被严格地限制在一个很小的区域内，电子波函数受材料的内表面的散射，而散射波和入射波的相互叠加，使得所有的电子波函数都相互关联在一起，成为强关联的电子系统，而不能再把它们看成是彼此无关的自由电子，从而改变了这