



国防特色学术专著·物理学 / 材料科学与工程

纳米物理学

NAMI WULIXUE

颜晓红 严 辉◎著

HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社



国防特色学术专著·物理学/材料科学与工程

纳米物理学

颜晓红 严 辉 著

哈尔滨工程大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社

内容简介

纳米物理学是研究纳米结构及其量子效应和物理规律的科学。本书较系统地介绍了研究纳米团簇、量子点、纳米管、纳米(量子)线、量子阱结构、纳米功能薄膜等纳米结构的结构特征与表征、受限量子效应及其电声子性质与物理现象等的理论与方法,以及纳米结构的量子效应器件及其在微纳电子学中的应用。全书力求前沿性和科学性结合,既注重作为著作的学术性,又注重物理知识和理论的系统性和可读性,还介绍了纳米结构的生长、制备、组装技术和纳米功能器件的原理和应用。

本书可作为物理、材料、微电子、化学等学科和相关领域专业技术人员的研究用参考书,也可作为相关学科专业本科生、硕士研究生、博士研究生相关课程的教材和教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

纳米物理学/颜晓红,严辉著. —哈尔滨:哈尔滨
工程大学出版社,2010.2
ISBN 978-7-81133-683-2

I. ①纳… II. ①颜… ②严… III. ①纳米材料-物理学 IV. ①TB383.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第030849号

纳米物理学

颜晓红 严辉 著
责任编辑 杨秀华

*

哈尔滨工程大学出版社出版发行

哈尔滨市南岗区东大直街124号 发行部电话:0451-82519328 传真:0451-82519699

<http://press.hrbeu.edu.cn> E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

哈尔滨工业大学印刷厂印刷 各地书店经销

*

开本:787×1092 1/16 印张:17.25 字数:372千字

2010年2月第1版 2010年2月第1次印刷 印数:1000册

ISBN 978-7-81133-683-2 定价:46.00元

序

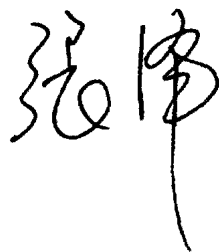
人类发展的历史是不断认识自我、改造自我的历史。然而直至今日,人类却仍然不能准确地认识自我:人类从何而来,我们生存的宇宙是如何形成的,组成物质的最小单元是什么样的,为什么世界是如此丰富多彩……。现代分析、表征及加工技术的发展,为人们直接观察组成物质的低能粒子如原子、分子等的行为提供了可能,也为验证量子理论以及应用量子理论分析微观粒子行为提供了机会,也促成了一门新的科学——纳米物理学的诞生。

纳米结构由于对结构周期性的破坏和对电子无规自由运动的限制而具有奇特而丰富的性质,这大大丰富了物理学研究内涵,也为物理学理论的发展提出了新的要求。20世纪70年代,久保理论的提出和介观理论的发展,是纳米物理理论的开始。80年代,Gleiter对纳米合金颗粒的制备成功以及Smalley等人对 C_{60} 富勒烯分子的制备和描述,促进了纳米物理学在实验上的发展,加快了纳米物理学的形成。由于纳米材料的表面结构畸变和表面原子悬挂化学键的大量存在,纳米材料可能的性质转变和巨大的应用前景给人们以很大的想象空间,由此带来了纳米科学和技术的研究热潮,也大大促进了纳米材料的制备、表征、组装、性能测试和应用的实验研究。相比理论研究而言,实验研究投入更多、发展更快。由于纳米结构的周期性被破坏,而包含的粒子数既不足够多又不足够少,传统的物理理论无论是基于周期性的波动理论还是基于无限多粒子的统计理论都不能直接适应;而相对于八九十年代的计算机水平而言,由数以万计粒子组成的体系太大无法精确数值计算。这使得纳米结构的理论研究一度严重滞后于实验需要,一些重要现象的物理机理急需阐述,这也促使许多学者选择或发展计算方法,增强计算能力;或寻找新的理论和数学手段,解析阐述纳米结构的物理机理。纳米物理学从实验和理论两个方面开始快速形成。

我对本书的两位作者颜晓红教授和严辉教授都有一定了解。20世纪80年代末至90年代初,颜晓红教授所在的课题组参与了我们的“准晶的结构与物性”的国家自然科学基金重大项目的研究,他们巧妙地结合准晶结构的对称性,发展格林函数方法研究准晶的物理性质,在国际上产生了重要的学术影响。20世纪90年代,颜晓红教授尝试用他所熟知的格林函数方法去解析求解纳米结构的结构畸变对电声子性质的影响,所得结果较好地解释了当时的纳米结构的“红移”或“蓝移”现象。之后,他和他的课题组一方面继续发展格林函数和转移矩阵方法,理论研究各类新发现的纳米结构和纳米材料的电声子性质,致力于阐述纳米结构的物理唯象理论;另一方面,他又利用计算物理的新的方法和理论,数值模拟和计算纳米结构的结构稳定性特征、能级特征和物理性质,得到了一系列有重要学术意义的学术成果。而本书的合作者严辉教授是我校的教授,与我一道进行着我校的物

理学一级学科的建设,是该校有重要学术影响的学术带头人之一。他从事薄膜材料和纳米材料的制备、表征、测试等的实验研究 20 多年,积累了丰富的薄膜物理、纳米物理的实验研究经验并取得了丰硕的成果。他们以纳米物理学的物理知识结构和学术内涵作为本书的知识基础和写作脉络,巧妙地融入他们 10 多年来的最新研究成果,这样既确保了《纳米物理学》一书作为学术著作必要的系统性和学术深度,又展现了作为学术专著应有的特色结构和创新内容。全书共 8 章内容,系统地介绍了包括纳米团簇、量子点、纳米(量子)线、纳米管、量子阱结构、纳米功能薄膜等零维、一维和二维等低维纳米结构的结构特征与表征、受限量子效应及其电声子性质与物理现象等及其作为微(纳)电子器件应用的物理理论与实验,对物理、材料、电子等学科和相关领域专业技术人员的学习和研究有较好的参考价值。

因此,我很乐意向大家推荐这部著作,并为之作序。



中国科学院院士 张 泽教授

二〇〇九年三月十九日

前 言

20 世纪 70 年代以来,超大规模集成、超晶格技术的发展以及巴基球、纳米管、纳米线、量子点、纳米袋等纳米结构及其纳功能器件技术的发展和运用,深刻地改变着世界。微/纳米科学和技术作为现代科学和技术的基础,已逐步成为科技创新新纪元的重要支柱之一,成为新的知识经济的重要生产力。纳米科学和技术以纳米物理学和纳米化学为基础,已经发展出“纳米材料学”“纳米电子学”“纳米机械学”“纳米生物学”等多个学科分支。

科学家们很注意在科学和技术发展的同时进行科学总结和传播,学术著作是其中的重要方式。纳米科学和技术发展初期,已故科学家葛庭燧院士在 20 世纪 80 年代出版过关于纳米科技的小册子,当时没有引起人们的重视。1994 年,纳米科学和技术的研究在中国开始成为热门,中国科学院张立研究员和中国科技大学牟季美教授联合出版了《纳米材料学》,推动了纳米科学和技术的研究在中国的广泛开展。此后,国内关于纳米科学和技术及其衍生科技的著作、教材如雨后春笋般竞相出版发行。鉴于多年从事纳米科学和技术研究和教学,写一本基于传统凝聚态物理原理、系统阐述纳米物理学的基本理论和机理的著作,就成为我们的学术冲动。

本书中,我们将描述的重点放在结构简单的纳米团簇、量子点、纳米(量子)线、纳米管、量子阱结构、纳米功能薄膜等低维纳米结构,为的是阐述纳米结构的结构特征及其物理性质的内在关联性和规律,以及纳米结构的尺寸和量子现象的物理实质和机理,以此构成纳米物理学的理论框架和知识体系。我们用独立的一章专门介绍当前研究最热门、潜在应用最广泛的纳米管家族,从制备到应用、从声子和电子的能级结构到热电输运性质,系统阐述了这一新型纳米结构的纳米物理学,希望为正确理解纳米物理知识体系提供一个范例。但我们并不仅限于知识的介绍,想兼顾前沿研究成果和方法的介绍、强调学术性,因此我们引用了数百篇近年来纳米物理学研究领域的最新参考文献。学术性的另一方面是,在不破坏本书知识体系的完整性的前提下引用了作者自己的最新研究成果,使本书内容具有特色性。

出于能够作为教材的考虑,本书试图用经典物理的通俗描述来介绍纳米物理学的知识结构和理论,这使得本书具有教科书的特色,易于读者学习。同时本书又对零维、一维和二维等三类低维纳米结构的制备、结构、电声子能级结构、热电输运性质和功能应用等的重要前沿研究成果进行了介绍,这对于从事纳米物理这一新兴交叉领域学习和研究的读者而言,具有很好的学术参考价值。而且,即使对于那些从事纳米科学不同方向研究的学者和教师,以及准备投身到“纳米”这个新奇且充满挑战的领域的学生们,这本书也将有所帮助。

编者

2009 年 5 月

目 录

绪论	1
第 1 章 纳米结构的形成与表征	8
1.1 纳米结构的特征	8
1.2 纳米结构的形成	11
1.3 纳米结构的表征	18
第 2 章 纳米团簇	23
2.1 团簇及其幻数	23
2.2 金属团簇	26
2.3 半导体团簇	44
2.4 富勒烯	48
第 3 章 纳米结构量子点及其输运	54
3.1 量子点结构及其单电子现象	54
3.2 双量子点结构与量子点阵列	59
3.3 量子相干及量子计算	66
3.4 量子点的输运性质	69
第 4 章 纳米管	74
4.1 纳米管的制备技术	74
4.2 纳米管的声子谱和热性质	79
4.3 纳米管的电子结构	99
4.4 纳米管的应用	113
第 5 章 纳米线及其一维量子现象	118
5.1 金属纳米线	118
5.2 半导体纳米线	125
5.3 纳米线物理性质的唯象理论	133
第 6 章 低维量子结构势阱的电磁效应	143
6.1 Landauer-Büttiker 理论	143
6.2 纳米势垒的共振隧穿	147
6.3 纳米势阱(垒)阵列的共振隧穿及其物理效应	151

6.4 自旋电子学初步	157
第7章 功能纳米薄膜	170
7.1 典型功能纳米薄膜	171
7.2 纳米电子薄膜	176
7.3 纳米磁性薄膜	185
第8章 纳米量子效应器件	193
8.1 纳米 CMOS	193
8.2 共振隧穿器件	199
8.3 单电子器件	204
8.4 磁性随机存储器(MRAM)	208
8.5 NEMS	215
附录 密度泛函理论	220
I 理论基础	220
II 发展趋势	226
III 常用软件包	229
参考文献	231
后记	264

绪 论

物理之意来源于《四书:大学篇》“物格而后致知”,朱熹诠释为“物格者,物理之极处无不到也”,是为“物理”。因此,“博问及物,穷究于理”,是对物理学的集中概括。“物”是指能感知的对象,“理”则指“为什么”和“怎么样”,物理学就是在人类为感知对象的表现和行为的“为什么”和“怎么样”的不断探寻中发展的,其中对所感知的物和景的“致知”和对物质结构的“真相”的探寻是永恒的主题。从“天”到底有多大,它是如何构成,到人类从何而来,物质的基本构成单元是什么,到为什么有五彩缤纷的自然现象,物理学始终在努力从机理上而不是空洞的唯心或形而上学的哲学语言上回答类似屈原《天问》中的自然问题。从天象悟出了天体物理和力学,从光线和阴影、慈(磁)石和铁、阴和阳相生相克等自然现象衍生了热学、光学、电磁学和量子力学。由于未知的领域向越远越大和越内在越小两个方向深入,也就促成了物理学往“宇观”和“微观”两端延伸的发展轨迹。

虽然“大到底有多大、小到底有多小”至今仍然是物理学发展的研究动力和主题,但可以基本清楚地将物质结构划分为一系列层次,各层次有其组成的基本单元和特征物理参数,如特征长度等。就尺寸而言,物理学的研究对象包括从 10^{27} m 的巨大天体到 10^{-19} m 的基本粒子夸克甚至更小的物质体系。按照从大到小的尺寸顺序,物质结构可分为:宇观(Cosmoscopic)、遥观(Remote sensoscopic)、宏观(Macroscopic)、光学微观(Optico-microscopic)、介观(Mesosopic)或纳米观(Nanosopic)、微观(Microscopic)、皮米观(Picosopic)、飞米观(Fentosopic)、亚飞米观(Subfentosopic)……但多年以来,人们一般将研究体系分为宏观领域和微观领域两个客观世界。公元前5世纪,德谟克利特(Democritus)指出“万物以地球为心”“万物由原子(atom)组成”就是对自然的宏观和微观两种预言。宏观领域以人的肉眼可见的物体为最小物体的下限,上至无限大的宇宙天体,即从亚微米级到 10^{27} m (150 亿光年)。微观领域以分子、原子为最大起点,下至无限小的领域(如电子、原子核、夸克)的运动,即从约 0.1 nm 到人类所研究的最小尺度 10^{-19} m。由于宏观物质包含足够多的微观粒子,对宏观物质的结构、相互作用和性质的研究一直是经典物理的主题,产生了力学、统计物理学、电磁学等经典物理。19 世纪末 20 世纪初,电子的发现和量子论的提出以及基于分子、原子、原子核、甚至更小的基本粒子的结构、相互作用和运动规律的研究产生了量子物理、原子物理、原子核物理、粒子物理等针对微观对象的学科分支。随着现代观测仪器分辨本领的提高使对微观、低能粒子的跟踪成为可能,这一领域已越来越具有吸引力。

1. 物质的微小化

19 世纪末,以描述完美和理想体系为主要目标的经典物理学被两朵“小小的乌云”所覆盖。而驱赶走这两朵“乌云”之后,产生了以量子论和相对论为基本理论的近现代物理学,展开了物理学的万道霞光,实现了物理学的新的百年辉煌。以“力是改变物体状态的原因”为基本点,基于牛顿运动第二定律可以在绝对时空观下解释经典、宏观、线性体系的物质相互作用和运动规律。相类似地,以“能量是描述物质体系状态的基本量”为基本点,基于哈密顿方程

的量子力学在过去的一百年发展和应用中成功地解释了物理世界的微观结构和宏观性质之间的对应关系和物理机理。正如 Dirac 在 1929 年所说,量子力学一经确立,“作为大部分物理学和全部化学之基础的物理定律已完全已知,主要困难在于将这些定律具体应用时将出现因方程式过于复杂而难于求解”。按照物理学家常用的还原论思维,量子力学也经历将复杂抽象为简单、再将简单还原为复杂的过程。固体物理学从简单晶体出发,逐步还原到复杂结构,建立了固体量子理论体系。基于 Sommerfeld 等提出的自由电子模型的量子电子论较好地解释了金属的许多物理性质。传统固体理论将固体分为晶体和非晶体两大类(1984 年发现了基于 5 次对称结构的准晶体)。晶体结构具有周期性和长程有序,这使得复杂、丰富多彩的宏观固体世界不可想象地可以用有限的七大晶系 14 中布拉菲原胞就可以描述。1931 年 E. Ruska 和 M. Knoll 对电子显微镜的研制成功和 1982 年 G. Binnig 和 H. Rohrer 关于扫描隧道电子显微镜的发明提高了仪器的分辨本领,不仅使人们对微观、低能例子的跟踪成为可能,而且使人们能够在亚纳米甚至原子层次操控原子和分子,架起了从宏观到纳米观到微观的观测和描述的通道。1984 年,德国萨尔大学 Gleiter 等人首次采用惰性气体蒸发冷凝法制备了具有清洁表面的纳米 Fe, Cu, Pd 等金属粉末,然后在真空中原位加压得到纳米固体。这些纳米固体的物理和力学性能比同成分的宏观晶体优异得多。从此,“纳米尺寸”这一特殊结构尺寸开始真正引起关注。

需要指出的是,量子理论的基本方程是基于绝热近似的单电子 Schrödinger 方程

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (0.1)$$

其中的势函数 $V(\vec{r})$ 是与物质结构相关联的。其意义可与经典力学的牛顿运动第二定律相比美,它不仅统一了物质的波粒二像性的描述,也在微观结构和宏观性质间架起了统一的桥梁,这在很大程度上促进了 20 世纪科学技术的发展,如电子技术和激光技术等。1947 年晶体管的发明催生了电子工业的迅速发展和信息产业革命,20 世纪 60 年代的集成电路技术使信息产业日新月异。如果说晶体管技术基础的“拉单晶”是做“为能写尽可能多的字而造尽可能大的‘纸’”的话,集成电路技术基础的“微细加工(蚀刻)技术”则是寻找“在同一张纸上写尽可能多字的撰写技术”,这就催生了从“微”到“纳”的技术。1965 年,美国年轻科学家 Gordon Moore 预言:工程师们将以极快的增长速度把大量的电子元件塞进小小的芯片之中,新技术新工艺将不断提高芯片的集成度和运行速度,大约每隔 18 个月,芯片的集成度将翻一番,微处理器的速度将提高一倍。这就是著名的摩尔定律(如图 0.1 所示)。微小化趋势带动工业革命开始成为趋势。基于宏观领域和微观领域之间的尺度范围(亚微米到 0.1 nm)的物质结构随着科学技术的小型化趋势开始逐步受到重视。

2. 纳米结构及其分类

自从 35 亿年前有了活体细胞,纳米尺寸的结构就开始存在。细胞中众多的纳米结构执行着生物体的各种功能,如蜜蜂腹部的磁性纳米粒子是蜜蜂确定方向的指南针;海龟头部的磁性纳米粒子也是海龟的导航仪等,几乎所有的活体生物都拥有众多功能各异的纳米结构。早在 1 000 多年前的中国,墨、染料和古代铜镜表面的防锈层等中就已存在和使用纳米微粒。1905 年,爱因斯坦在其博士论文中估算出糖分子的直径约 1 nm。1962 年,久保及其合作者针对金属超微粒子的研究,提出了著名的久保理论,这是首次针对纳米结构的物理理论。1963 年,

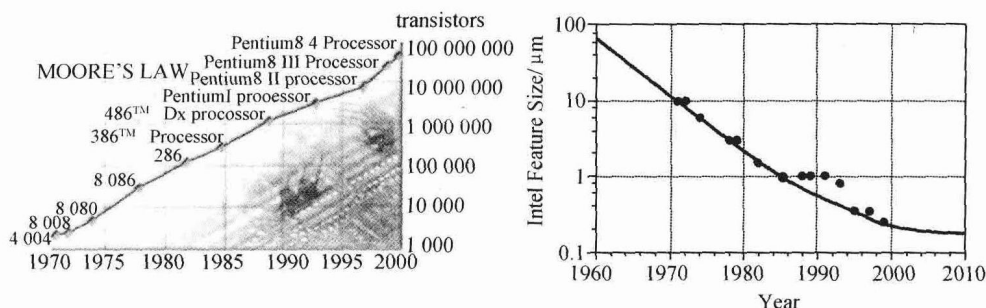


图 0.1 Intel 存储技术的摩尔定理

(a) 存储能力的增长; (b) 存储器尺寸的缩小

Uyeda 及其合作者用气体冷凝法,对单个的金属超微颗粒的形貌和晶体结构进行了透射电子显微镜研究。1970 年,江崎与朱兆祥首先提出了半导体超晶格的概念,张立纲和江崎等在实验中实现了量子阱和超晶格,观察到了极其丰富的物理效应。20 世纪 80 年代起,随着合成、生长、制备、加工技术的不断发展,各种尺寸、各种结构、各种功能的纳米结构快速出现。1984 年德国萨尔大学的 Gleiter 教授等首次采用惰性气体凝聚法成功制备出纳米微粒,再经压制烧结成纳米固体。1985 年, R. F. Curl, R. E. Smalley, H. W. Kroto 采用激光加热石墨蒸发在甲苯中形成了 C_{60} 富勒烯,这种笼状结构的纳米尺寸巴基球是碳的新的同素异形结构。1991 年,一种新的碳的同素异形结构、准一维笼状碳纳米管被日本 NEC 公司的 S. Iijima 成功制备,极大地推动了纳米科学和技术的研究。另一方面,1989 年 IBM 公司苏黎世实验室的 D. M. Eigler 等成功地在扫描隧道电子显微镜下实现了原子操控,他们在镍基板上将 35 个 Xe 原子排成了“IBM”字样,实现了著名物理学家 R. Feynman 于 1959 年在美国物理学会上“人类按照自己意愿操纵原子”的预言,开启了人工构筑纳米结构的新篇章。从此,以纳米物理、纳米化学、纳米生物为基础的纳米科学和技术开始成为其他各门科学和技术的领导者和促进者。

纳米结构材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸范围或由它们作为基本结构单元所构成的材料。由于维度受限,表面原子结构相对内层原子的结构畸变变得不可忽略。同时,受限尺寸的纳米量级与自由电子的平均相干长度相当,意味着电子的运动在受限尺寸的结构内不再自由,新的效应和性质可能产生。因此,纳米结构至少满足两个条件:一是至少一个维度方向结构受限为纳米尺寸;二是尺寸的受限使其具有更为优异的性能。纳米材料是由纳米结构基本单元组成的,我们通常所讲的纳米结构可能是组成纳米结构材料的纳米基本结构单元,也可能是由纳米基本结构单元组成的具有纳米结构的材料。根据纳米结构材料的某方面的功能和特征,对纳米结构材料的分类可以有多种分类形式。就成分而言,纳米结构材料可分为纳米金属材料、纳米无机非金属材料、纳米有机结构材料、纳米半导体材料、纳米复合材料等。而按照空间维度分类,又可分为零维、一维、二维和三维纳米结构材料(如图 0.2 所示)。

3. 纳米世界的量子本质

就物质的量子本质而言,电子有三个特征长度:费米波长、平均自由程和相位相干长度。电子的费米波长是指处于费米面附近的电子的德布罗意波长,用“ λ_F ”表示,刻画粒子的量子涨落行为。一般而言,金属的自由电子费米波长在纳米数量级,而半导体中载流子的费米波长

则在亚微米和微米数量级。电子的平均自由程是指占据动量本征态的电子被散射到其他动量本征态前自由运动的平均距离,用“ l_r ”表示,刻画电子的导电特征。低温下,导电金属和合金的电子自由程在微米量级甚至更长,而半导体的载流子平均自由程则在亚微米量级甚至更短。相位相干长度是指处于量子本征态的电子在完全失去相位相干性(退相干)之前所传播的距离,亦即电子保持相位相干性的最大范围,用“ l_ϕ ”表示。低温下,除极少数金属的相位相干长度达到十数微米外,大多数金属和合金的相位相干长度约在亚微米范围,而相同的温度范围的半导体的相位相干长度则可达到几个微米。

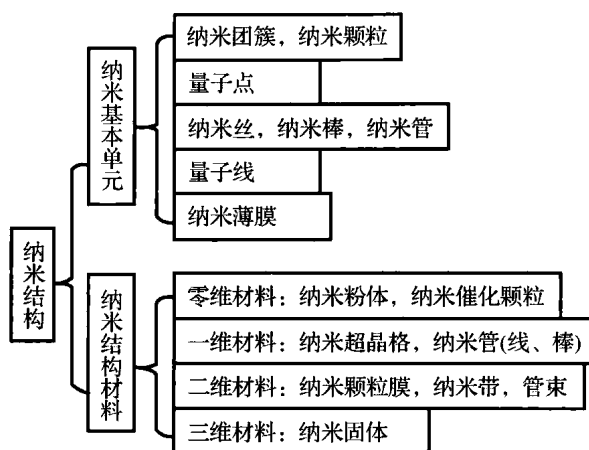


图 0.2 纳米结构分类

当材料的某个或某几个维度方向受限时,纳米结构使材料的规律性结构特征被破坏,而且外界的交互作用会使材料发生结构畸变,这自然会对材料的宏观性质产生影响,表现出小尺寸效应。其次,当体系尺寸减少到纳米尺寸时,材料的表面原子占体系的原子总数的比例增大到不可忽略的量级,表面源自不同于内部晶格原子的非对称特征对性质的影响也变得不可忽略,呈现所谓表面效应。第三,当结构的尺寸受限到纳米尺寸时,几何尺寸与传导电子的德布罗意波长、电子相干长度等物理特征尺寸相当,电子的平均自由程严重限制,电子的波动行为受限使物理上表现出明显的量子效应。例如:

- (1) 尺寸限域诱导的量子现象,以及电子传输的尺寸效应、电子和声子的局域性等;
- (2) 量子限域诱导的电子隧穿效应、电子自旋构象,以及光学非线性、激子限域效应、等离子体的共振吸收等;
- (3) 晶格畸变、缺陷、界面原子构型等诱导的新效应,以及纳米材料不完整区的原子位移和应变场分布及其对物理力学性质的影响;
- (4) 纳米微粒及聚集的分形结构及谱学的混沌现象,介孔与异质纳米微粒复合体的电子结构、界面耦合及物质运输、界面热力学;等都是上述三种效应的个别或综合体现。

介观体系的 AB 效应、超微体系的久保效应等就是纳米体系的量子效应体现。一般而言,纳米结构将引起如下典型效应:

(1) 小尺寸效应 当结构尺寸与材料的德布罗意波长等物理特征尺寸相当或更小时,材料在受限方向的晶体结构的周期性将被破坏,小尺寸导致的结构畸变将引起其物理、化学性质呈现新的特征的现象,称为纳米结构的小尺寸效应。如纳米微粒出现光吸收增强和吸收峰的频移,纳米金属微粒的熔点比块状金属显著降低等。

(2) 表面与界面效应 受限的纳米结构尺寸小,位于表面和界面的原子占该方向总原子的比例变得不可忽略,与结构内部晶体结构不同的表面和界面原子的结构对体系性能的影响较大。同时,表面和界面原子配位不足以及高的表面能使表面和界面原子的活性增强,颗粒的化学和物理性能变得非常丰富的现象,称为纳米结构的表面与界面效应。表 0.1 和表 0.2 所

示为三维纳米颗粒的比表面与颗粒尺寸的关系,一个 2 nm 的纳米微粒,表面原子所占比例高达 80%,说明晶格结构对应的材料的本征特性已被表面和界面“缺陷”结构引起的性质特征所代替。

(3) 宏观量子尺寸效应 所谓量子尺寸效应,是指当受限结构的尺寸到纳米量级时,其结构尺寸与电子相干长度相当,电子的平均自由程极短,电子的准连续能级结构变为离散能级,导致宏观性质呈现强的量子效应。

(4) 量子隧道效应 当结构尺寸远大于电子平均自由程时,电子在结构内作近自由运动,结构间交换电子有限。但当结构的尺寸小到纳米尺寸,与电子的德布罗意波长相当甚至小于德布罗意波长时,纳米结构对电子形成势垒,一定条件下,量子化电子将具有贯穿纳米结构的能力,形成势垒贯穿,宏观上表现出奇特的物理效应。

表 0.1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸 d/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

表 0.2 纳米 Cu 微粒的粒径与比表面积和比表面能的关系

粒径 d/nm	Cu 的比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比表面能/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
100	6.6	5.9×10^2
10	66	5.9×10^3
1	666	5.9×10^4

4. 纳米物理及其技术推动

1991 年,钱学森先生在给中央的建议书中强调:“我认为,纳米结构和纳米以下的结构是科技发展的重点,会是一次技术革命,从而将在 21 世纪又是一次产业革命。”自从纳米结构被发现,学术界和政府都迅速高度重视纳米科学和技术的研究和应用。从 1987 年开始,每年一次的“纳米材料与纳米技术”国际学术会议成为跨学科领域的最重要的学术会议,美、欧、日等发达国家先后在 1989,1990,1991 年设立国家层面的纳米技术攻关计划。我国于 1992 年设立攀登计划“纳米材料与纳米技术”,由著名物理学家冯端院士和著名材料学家严东生院士共同担任首席科学家。一门科学技术在发展初期就同时受到政府、企业、学术三方面的共同重视,在科学技术发展史上还是第一次。由于人力、财力投入大,纳米科学与技术的科学和技术研究与应用研究及其产业化几乎同步进行。虽然发展不过 20 年的时间,但纳米技术已应用到可能涉及的各个领域,极大促进了科学技术的整体进步和社会发展。

(1) 纳米结构材料

由于纳米结构材料的尺寸小,与电子的德布罗意波长相当,电子平均自由程受限,使电子

表现出强的局域性和相干性,纳米结构的结构畸变也对材料的性质产生重要影响。因此,纳米结构材料的力、热、光、电、磁、化学等性质与常规材料具有较大的差异,出现了许多新的性质,促进了纳米结构材料的产业化应用。 $10 \sim 25 \text{ nm}$ 的铁磁金属微粒的矫顽力比相同的宏观材料高 1 000 倍;纳米铜同时具有高强度和高导电性;纳米多孔硅和纳米氧化铝、氧化钛、氧化锆等中观察到了同种常规材料所不具备的光致发光现象;金属催化剂铁、钴、镍、钨、铂、金等制成纳米微粒后催化性能大大改善,粒径为 30 nm 的纳米镍可把有机化学加氢和脱氢反应速度提高 15 倍;金属纳米颗粒复合常规陶瓷可大大改善材料的力学性能。

(2) 纳米电子器件

1947 年晶体管的发明、1958 年集成电路概念的提出并实现,使电子信息科学与技术的发展日新月异(如图 0.3 所示)。特别是 20 世纪 70 年代超晶格理论和技术发展以来,微纳电子技术和器件层出不穷,单电子器件、隧穿效应电子器件、场效应电子器件等已普遍应用于电子信息产品中。

实际上,由于蚀刻线宽到一定量级时,绝缘层间会出现电子的隧穿行为,这就使电路的集成

不能无限制地进行,研究纳米级结构电子的输运行为就成为物理学的必然。20 世纪 80 年代初,纳米尺寸体系的电子受限清醒的电磁输运问题即所谓“介观物理”成为研究热点。介观 AB 环作为典型的介观体系受到广泛研究。1987 年,IBM 公司的 B. J. Wees 研究电流穿过“量子点结点”的流动情况,揭示了“纳米电路中电流流失量子化的”这一支配纳米技术电路的基本法则。几乎同时,贝尔实验室的 T. A. Fulton 和 G. J. Dolan 构造了单电子晶体管,观察弹道电子库仑阻断效应,实现了单个电子穿过纳米器件的可控流动。

(3) 纳米机械

纳米加工和纳米机械是纳米科学与技术中最引人注目、最激动人心的方向之一,有着广泛的用途。用原子和分子直接组装成的纳米机器,不但响应速度、效率等比现有机器大大提高,而且功能丰富。基于纳米材料的压电效应设计研制的纳米电机有着广泛的应用前景(如图 0.4)。

2004 年 1 月 12 日,中国科学院 528 名院士投票评选的 2003 年世界十大科技新闻揭晓,排名第一的是科学家研制出了世界上最小的纳米电机。这是美国加州大学伯克利分校的 Alex Zettl 研究小组用碳纳米管制备而成的

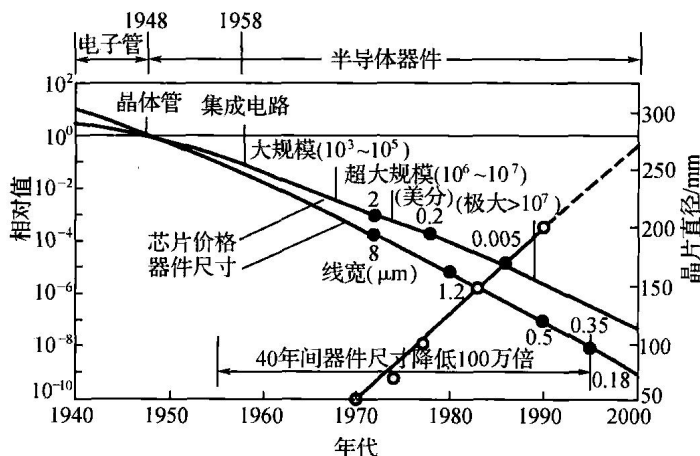


图 0.3 集成电路发展速度

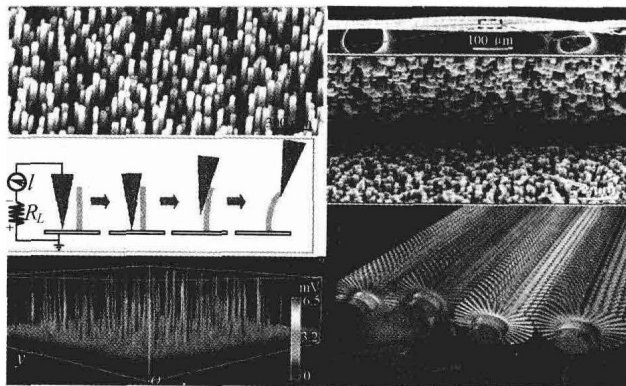


图 0.4 ZnO 的纳米压电效应及概念纳米电机

(图片来源:王中林实验室)

尺寸约 500 nm 的纳米发动机,该工作一发表就受到学术界和社会各界的关注,开启了纳米机械的实用化研究进程。其实,早在 1999 年,美籍华裔学者、佐治亚理工学院(Georgia Institute of Technology)王中林教授的研究小组就在 *Science* 上报道了世界上最小的可以称单个病毒质量的“纳米秤”,被称为当时世界上最小的纳米机械。之后,他所领导的小组研制的利用纳米带做成的应用于扫描探针技术中的纳米悬臂梁被《自然》杂志以新闻登出。2004 年,王中林的研究小组在世界上首次得到具有压电效应的半导体纳米环结构,这种新型纳米带可以应用于微/纳米机电系统,纳米级传感器、生物细胞探测,是实现纳米尺度上机电耦合的关键结构。这一重大研究成果发表在美国《科学》周刊上。利用氧化锌纳米线阵列的压电效应,他们先后于 2006 年和 2007 年研制成功了超声驱动的纳米直流电机和纳米交流电机,为纳米机械的真正实现扫清了障碍(如图 0.4 所示)。纳米发电机无论在生物医学、军事、无线通信和无线传感方面都将有广泛的重要应用。正如王中林本人所说:“这一发明可以整合纳米器件,实现真正意义上的纳米系统,它可以收集机械能,比如人体运动、肌肉收缩、血液流动等所产生的能量;振动能,比如声波和超声波产生的能量;流体能量,比如体液流动、血液流动和动脉收缩产生的能量,并将这些能量转化为电能提供给纳米器件。这一纳米发电机所产生的电能足够供给纳米器件或系统所需,从而使纳米器件或纳米机器人实现能量自供。”

(4) 纳米生物医学

由于纳米微粒比血红细胞还小许多,可以在血液中自由运行,纳米尺寸的机械就可以作为血管清道夫清理血管和血液中的障碍。机器人能够从动脉壁上清除粥样沉积物。这不仅会提高动脉壁的弹性,还会使通过动脉的血液流动状况得到改善。利用具有纳米级大小孔洞的半透膜或特殊的合成纳米管等,可把胎儿细胞分离出来进行诊断。从而在不需要进行羊水穿刺下,诊断出胎儿是否有遗传缺陷。纳米颗粒可增大药物的表面积,促进药物溶解。同时,纳米尺寸的药物大分子能穿透组织间隙,也可以通过人体最小的毛细血管,而且分布面极广。纳米中药使药物的物理活性、靶向性比普通中药大大提高。

目前广泛使用的人工心脏瓣膜,是由钛金属与不锈钢合金所构成,但移植入人体后仍有损坏的可能性。结晶纳米氧化锆是一种具有高度抗生物损耗的替代材料。银在纳米状态下的杀菌能力产生了质的飞跃,只需用极少量的纳米银即可产生强力的杀菌作用。制备纳米晶羟基磷灰石或胶原复合的生物硬组织修复材料,复合材料具有纳米级别的天然骨分级结构和天然骨的多孔结构。把它植入体内填充各类型的骨缺损,其网状结构可生长出很多新生的骨细胞,所有填充的纳米骨材料,最后会降解消失,骨缺损部分能完全被新生骨取代。

总之,纳米科学特别是纳米物理对现代技术和社会文明的推动涉及方方面面,它推动着人类文明快速发展,它改变着人们的生活和文明习惯。从防紫外的化妆品到自清洁的布料,从纳米靶向医药到血管清道夫,从日用纳米机械到宇航员的纳米磁性头盔,从单分子量子器件到纳米结构巨磁阻效应的海量存储器,纳米科学对技术的推动正日益验证钱学森先生的预言。同时,纳米结构和纳米技术在应用中又引出新的科学问题,驱动着无数科学家们去揭示更深层的纳米科学问题,推动着纳米科学学科的发展。相应地,作为纳米科学基础的纳米物理也不断取得发展。

第 1 章 纳米结构的形成与表征

1.1 纳米结构的特征

由于尺寸小到纳米范围,纳米结构的表面原子数接近于总原子数。典型固体材料原子数的体密度大约为 10^{23} cm^{-3} ,面密度大约为 10^{15} cm^{-2} ,如果是一个边长为 L 的立方体固体,其表面积(S)和体积(V)分别为 $6L^2$ 和 L^3 ,那么相应的表面原子数与总原子数之比就为 $6 \times 10^{-7}/L$ (L 的单位为 cm)。因此,对于 L 分别为 1 cm 和 1 nm 的立方体固体(如图 1.1 所示),其表面原子数与总原子数之比分别为 10^{-8} 和 0.6 。纳米结构大量表面原子的结构畸变和活性使其具有丰富的性质和广泛的应用前景。2000 年 1 月 21 日,时任美国总统的克林顿在加州理工学院正式宣布一项新的国家计划——国家纳米技术计划(NNI),并被确立为联邦政府科技研究与开发的第一优先计划。克林顿总统很乐观地讲:国会图书馆内所有的信息可以压缩在一块方糖那样尺寸的器件之中。通常,一块方糖的体积大约是 1 cm^3 ,其中的原子数大致是 10^{23} 个,如果一本书可以容纳的信息是 10^9 bit ,那么,这块方糖就可能装载 10^{14} 册书的信息。截至 2007 年,国家图书馆库藏的中文图书为 6 379 096 册,外文图书 3 410 844 册,合计才近 1 000 万册,还需要 1 000 万个同规模图书馆的信息才有可能填满这块方糖。因此,要实现“国会图书馆内所有的信息压缩在一块方糖那样尺寸的器件之中”的愿望并不是一件非常困难的事。由于纳米结构具有非常大的比表面积,由此会产生过高的表面张力(γ),引起晶格畸变,导致纳米结构的晶格常数与非纳米结构的差异,如图 1.2 所示^[1]。对于 CdS 的晶格常数为 a 、绝热压缩系数为 κ ($\kappa_{\text{CdS}} = 1.56 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$),依据关系式 $\Delta a/a = 2\gamma\kappa/3R$,图 1.2 中的点线和实线分别对应于 $\gamma = 2.50 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $1.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。因此,对于 CdS 纳米微粒,其晶格常数随微粒由大变小逐步变短。

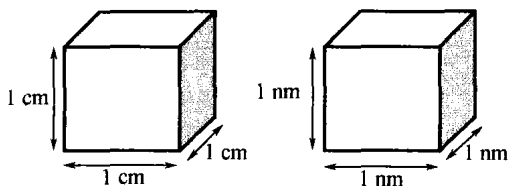


图 1.1 边长 L 分别为 1 cm 和 1 nm 的立方体固体

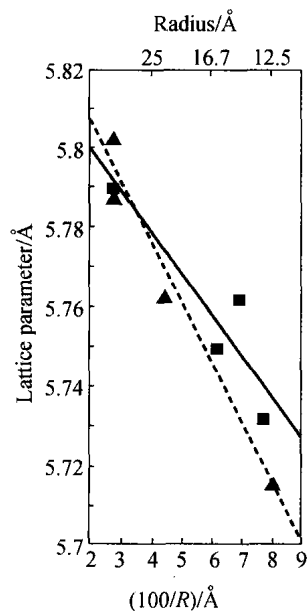


图 1.2 CdS 纳米微粒的晶格常数与微粒半径 R 的关系

图 1.3 为不同维度纳米结构的示意图。零维的纳米结构(0-D)是在三维空间中的三维都处于纳米尺寸范围,形状类似于点结构,主要包括原子团簇和纳米微粒,其中纳米微粒也称为人造原子;一维的纳米结构(1-D)是在三维空间中有二维处于纳米尺寸范围,形状类似于线结构,主要包括纳米线、纳米棒、纳米管等;二维的纳米结构(2-D)是在三维空间中有一维处于纳米尺寸范围,形状类似于面结构,主要包括石墨烯、纳米带、纳米薄膜、超晶格等;三维的纳米结构(3-D),一般是由低维纳米结构按一定规律构筑形成的结构。

0-D 的原子团簇是指几个至几百个原子的聚集体,粒径一般不超过 1 nm,其中所含原子个数小于 10^2 。原子团簇又可以分为一元原子团簇(如 Na_n , Ni_n , C_{60} 以及富勒烯)、二元团簇(如 In_nP_m , Ag_nS_m)、多元团簇(如 $\text{Vn}(\text{C}_6\text{H}_6)_m$) (其中 n 和 m 都为整数),以及原子簇化合物(原子团簇与其他分子以配位键结合形成的化合物),并具有线状、层状、管状、洋葱状、骨架状、球状等结构多样化的特点。 C_{60} 是原子团簇的典型代表,其结构如图 1.4(a)所示,是由 12 个五边形和 20 个六边形构成的中空 32 面体,其中五边形互不邻接,而是与 5 个六边形相接,每个六边形又与 3 个六边形和 3 个五边形间隔相接,共有 60 个顶角,是一个完美对称的结构。六边形的每个 C 原子均以双键与其他 C 原子结合,形成类似苯环的结构,其 σ 键不同于石墨中 sp^2 杂化轨道形成的 σ 键,也不同于金刚石中 sp^3 杂化轨道形成的 σ 键,是以 $\text{sp}^{2.28}$ 杂化轨道(s 成分为 30%, p 成分为 70%)形成的 σ 键。 C_{60} 的 π 键垂直于球面,含有 10% 的 s 成分,90% 的 p 成分,即为 $\text{s}^{0.1}\text{p}^{0.9}$ 。 C_{60} 中的单键键长为 0.145 nm,而双键键长为 0.14 nm。 C_{60} 中两个 σ 键间的夹角为 106° , σ 键和 π 键的夹角为 101.64° 。由于 C_{60} 的共轭 π 键是非平面的,显示出不饱和双键的性质,易于发生加成、氧化等反应,形成 C_{60} 的衍生物。 C_{60} 的直径为 0.71 nm,如果考虑到 C 原子的直径为 0.34 nm,那么中心就有一个直径约 0.36 nm 的空腔笼,几乎可容纳所有元素的阳离子,如图 1.4(b)所示,得到 C_{60} 的各种金属富勒烯 $\text{M}@\text{C}_{60}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{Ni}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 等)。

纳米微粒的尺寸一般在 1 ~ 100 nm 之间,大于原子簇、小于通常的微粉,其中所含原子个数在 $10^3 \sim 10^7$ 范围。纳米微粒一般为球形或类球形,不同的合成方法和晶体结构也可能导致

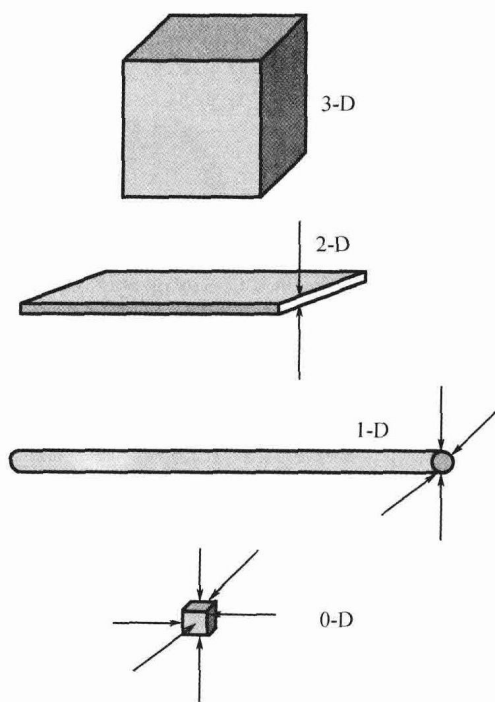


图 1.3 不同维度纳米结构的示意图

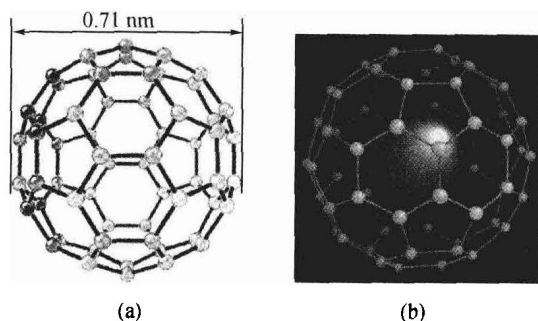


图 1.4 C_{60} 的结构(a)和笼内掺杂的 C_{60} (b)