

纳米材料表面 电子结构分析

曹立礼 著

清华大学出版社

纳米材料表面 电子结构分析

曹立礼 著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

纳米科学与技术是表面科学技术的延伸和发展,因为两者的理论基础和实验研究方法基本相同。电子结构是决定材料光、电等物理性质及化学催化活性的关键。本书从表面科学角度,集中讨论纳米材料表面的电子结构具有从原子分子的分裂能级到块体连续能带的过渡特征。全书重点介绍如何利用表面科学实验方法获取纳米材料电子结构的信息,同时,注意理论计算与具体实验结果相结合,比较清楚地阐释了纳米结构状态下电子结构的特点。

全书除绪论外,共分5章。第1章从已有的实验结果和理论分析,充分说明纳米材料电子结构的过渡特性。第2章介绍纳米电子结构研究中,目前常用的表面科学方法,重点讨论分析方法的物理基础、谱含有的信息及对描述纳米材料电子结构的贡献。随后选择一些最新研究成果,在第3~5章,分别介绍了碳质纳米材料、异质纳米界面以及半导体材料电子结构的量子尺寸效应。

本书可作为材料、能源环境、信息工程以及物理化学领域研究生和高年级本科生的教材;对于工作在这些领域的科学工作者、教师、工程技术专家,本书也是一本有益的参考书籍。对于那些从事表面分析的专家,面对当今蓬勃发展的纳米科学与技术领域提出的众多课题,如何提高分析水平,本书所提供的分析范例及相关引文,亦具有实际参考价值。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料表面电子结构分析 / 曹立礼著. —北京:清华大学出版社, 2010.4

ISBN 978-7-302-21011-5

I. 纳… II. 曹… III. 纳米材料—表面结构: 电子结构—结构分析 IV. TB383 O552.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 165171 号

责任编辑:柳 萍 洪 英

责任校对:王淑云

责任印制:杨 艳

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

· <http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京国马印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印 张:29.75 插页:3 字 数:720 千字

版 次:2010 年 4 月第 1 版 印 次:2010 年 4 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:68.00 元

产品编号:024197-01

目 录

0 绪论	1
0.1 内容限定	3
0.2 表面对纳米电子结构的影响	3
0.3 占有态与未占有态	4
0.4 纳米材料电子结构的过渡特征及簇的桥梁作用	4
0.5 理论对纳米电子结构分析的支持	5
参考文献	7
1 纳米材料电子结构的特点	8
1.1 材料电子结构概述	8
1.1.1 Bloch 波函数	8
1.1.2 k 空间与能带结构	9
1.1.3 Fermi 能 E_F 及 Fermi 分布函数 $F(E)$	10
1.1.4 状态密度	11
1.2 表面电子态	13
1.2.1 金属表面电子隧穿效应	14
1.2.2 半导体表面能带弯曲	16
1.2.3 金属氧化物表面缺陷及电子结构	20
1.3 金属纳米簇电子结构	23
1.3.1 纳米簇电子结构的过渡特性	24
1.3.2 电子受限尺度	26
1.3.3 势阱与电子能级	27
1.3.4 尺寸与维数对纳米电子结构参数的影响	28
1.3.5 金属纳米簇质谱图与 Jellium 模型	33
1.3.6 “魔数”与纳米簇结构周期表	37
1.3.7 金属纳米簇电离势	43
1.3.8 金属纳米簇价带结构	47
1.3.9 金属纳米簇极化率	52
1.3.10 纳米簇质谱与 Jellium 模型适用性评估	54
1.3.11 金属纳米粒子电中性及 Coulomb 阻塞	59
1.3.12 簇尺寸诱导金属-绝缘体过渡	63
1.3.13 金属纳米粒子之间的单电子传输	64
1.4 半导体纳米粒子的电子结构	67
1.4.1 基本概念与几个相关参数	67

1.4.2	纳米 Si 电子结构	71
1.4.3	Si 纳米粒子的电子结构 PES 测定	73
1.4.4	化合物半导体纳米粒子的电子结构	75
1.4.5	激子	77
1.5	纳米有机聚合物电子结构	80
1.5.1	有机分子电子结构及 PES 谱	80
1.5.2	聚乙炔分子结构及导电机制	81
1.5.3	trans-(CH) _x UPS 测定	84
	参考文献	85
2	纳米材料表面电子结构表征方法	89
2.1	引言	89
2.1.1	电子结构的完整表述	89
2.1.2	电子结构表征方法概述	90
2.2	X 射线光电子谱(XPS)	101
2.2.1	原激发过程与 XPS 谱	102
2.2.2	化学位移与占有态结构	104
2.2.3	终态效应与电子结构	111
2.2.4	XPS 价带谱	120
2.2.5	表面原子内能级物理位移	133
2.3	紫外光电子谱	138
2.3.1	价电子结构与紫外光电子谱	138
2.3.2	角分辨紫外光电子谱测量	141
2.3.3	表面态与 UPS 谱	144
2.3.4	UPS 测量时的几个问题	147
2.4	自旋极化光电子谱	150
2.4.1	方法简介	150
2.4.2	铁磁性材料极化率	151
2.4.3	非磁性材料极化率	153
2.5	两光子光发射谱	156
2.5.1	分子-电极界面	157
2.5.2	2PPE 工作原理	158
2.5.3	2PPE 实验观测量	160
2.5.4	2PPE 实验装置简介	161
2.5.5	界面电子结构与 2PPE 谱	162
2.6	反光电子谱	167
2.6.1	反光电子发射实验	168
2.6.2	表面想象势态	170
2.6.3	Ge 能带结构的完备表征	171

2.6.4	CO 分子吸附态	172
2.6.5	金属-半导体界面态	173
2.7	X 射线吸收谱	174
2.7.1	固体中 X 射线吸收和发射	174
2.7.2	近边 X 射线吸收精细结构谱	175
2.7.3	NEXAFS 实验	180
2.7.4	NEXAFS 谱与空态结构	182
2.8	固体拉曼光谱简介	195
2.8.1	拉曼光谱基本原理	196
2.8.2	激光拉曼谱仪	200
2.8.3	数据分析和 RS 阐释	201
	参考文献	205
3	碳质纳米材料表面电子结构表征	212
3.1	碳质纳米结构家族	212
3.2	碳质薄膜特征与 sp^2 、 sp^3 杂化键分析	214
3.2.1	拉曼光谱法	215
3.2.2	XPS 分析	218
3.2.3	占有与未占有电子态 SXEA 测定	222
3.3	a-C:H 薄膜状态密度与 sp^2 杂化碳原子空间结构	224
3.3.1	a-C:H 薄膜结构的复杂性与电子态	224
3.3.2	a-C 电极中 C—H 和 C—O 键问题	227
3.4	a-C 薄膜中 sp 杂化键	230
3.4.1	a-C 膜中 sp 杂化键测定	230
3.4.2	a-C 膜中 sp 杂化键的稳定性	231
3.5	石墨电子结构	236
3.5.1	基础知识	236
3.5.2	单晶石墨能带结构 ARUPS 测量	238
3.5.3	C KVV 俄歇线形与层间轨道相互作用	240
3.5.4	结构缺陷与电子传输	244
3.5.5	石墨带宽	248
3.5.6	石墨 C sp^2 键修正与 X 射线吸收谱	251
3.5.7	石墨 π^* 态密度与 C K 边 XANES 谱	256
3.6	类金刚石薄膜电子结构综合表征	257
3.6.1	EELS 分析	258
3.6.2	XPS 分析	261
3.6.3	D 参数法	262
3.6.4	NEXAFS 分析	263
3.6.5	UPS 分析	264

3.7	金刚石薄膜几个电参数分析	266
3.7.1	表面电阻率与拉曼谱	267
3.7.2	逸出功与 SKPM 分析	268
3.7.3	掺硼金刚石半导体氧化与传导特性转换	274
3.8	富勒希电子结构表征	277
3.8.1	C ₆₀ 构型及其分子固体结构简介	278
3.8.2	几个原型富勒希分子固体 UPS/EELS 分析	285
3.8.3	杂原子富勒希电子结构测定	291
3.8.4	插入金属富勒希电子结构测定	295
3.9	碳纳米管	312
3.9.1	碳纳米管几何结构及其特征参数	312
3.9.2	单壁碳纳米管的电子结构及传输特性	315
3.9.3	单壁碳纳米管电子结构测定	318
3.9.4	化学修筛 SWCNT 电子结构	329
	参考文献	330
4	纳米异质界面电子结构分析	341
4.1	有机分子膜/金属界面电子结构	341
4.1.1	界面电子结构类型	341
4.1.2	界面电子结构 UPS 分析	346
4.1.3	界面电子结构 UPS 与 IPES 组合分析	349
4.1.4	有机分子/金属界面 2PPE 分析	351
4.2	SiO ₂ /Si 界面电子结构分析	353
4.2.1	SiO ₂ /Si 界面化学结构表征	353
4.2.2	SiO ₂ /Si 界面电子结构表征	355
4.2.3	界面电子结构参数与 SiO ₂ 膜介电常数	360
4.3	负载金属纳米粒子的电子结构分析	364
4.3.1	负载金属簇界面电子结构光发射分析	364
4.3.2	负载金属簇局域状态密度 STM/STS 分析	369
4.3.3	负载金属簇电子受激时的尺寸效应	373
4.3.4	强金属载体相互作用(SMSI)分析	374
4.4	双金属表面电子结构分析	387
4.4.1	单层双金属样品制备及分析条件	387
4.4.2	Ni/Pt(111)模型样品表面结构表征	388
4.4.3	表面 <i>d</i> 带中心	391
4.4.4	Ni/Pt(111)电子结构与表面化学	393
4.5	纳米薄膜量子尺寸效应与光发射谱	396
4.5.1	引言	396
4.5.2	晶格匹配 Ag/Au(111)和 Au/Ag(111)体系	398

4.5.3	晶格失配界面光发射测量·····	401
4.5.4	原子平整界面光发射谱·····	402
	参考文献·····	404
5	纳米半导体光电性质尺寸效应分析 ·····	410
5.1	纳米 Si 带隙量子尺寸效应补充说明 ·····	411
5.2	Ⅲ-V 族半导体量子点尺寸效应分析 ·····	415
5.2.1	InAs 量子点带隙与尺寸关系 ·····	416
5.2.2	InGaAs 量子点带隙尺寸效应和合金化 ·····	418
5.2.3	InAs 量子点逸出功 KFM 测量 ·····	422
5.2.4	含 InP 量子点 InGaP/GaAs 异质体系电子结构表征 ·····	424
5.3	Ⅱ-VI 族化合物半导体纳米晶尺寸效应分析 ·····	428
5.3.1	CdSe 纳米晶光学特性尺寸效应 ·····	428
5.3.2	CdTe 纳米晶电子结构 XES 分析·····	433
5.3.3	CdS/CdTe 界面价带补偿 XPS 分析 ·····	436
5.3.4	CdS 纳米晶带结构尺寸效应·····	441
5.4	Cu ₂ S 纳米棒的电子结构 PD-XAS 分析 ·····	455
	参考文献·····	461

0 绪 论

在过去 30 多年中,由于电子元器件和机械微型化的巨大发展及推动,人们越来越重视对纳米材料结构的基础研究,以便理解并发现它们异乎寻常的物理、化学性质的起源,为研制开发新型的灵智材料(smart materials)与微型器件积累数据,准备工程设计条件。理论计算和实验已经证明,当材料的尺寸降低到纳米(约 100 nm)以下,由于量子尺寸效应,它们的力学性质、光、电、磁、声、热物理性质和化学、生物活性等都非常奇特。其特点是,纳米结构材料的物化性质,表现为既不同于通常块体状态,也不同于构成纳米材料本身的单个原子或分子,而是处于宏观块体世界与原子分子的量子世界的交叉路口。同时,在原子分子和块体之间,纳米粒子的性质随其尺寸而改变,但又不是线性变化。基于可控的材料制备、结构和特性研究,人们可望能根据环境和性能需要,设计并“剪裁”出具有特别功能的新材料。这些具有独特性能的纳米材料,在信息、能源、化工、环境、医药、国防及社会安全领域都有着广泛的应用前景^[1],同时也为物理、化学、生命等基础学科的研究与发展带来巨大的机遇。这个重大的科学现象,引起学术界、工业界尤其是各国政府的高度关注,纷纷设立专门机构,投入巨额资金鼓励广大科学工作者进行研究。经过近 30 年的努力,已初步获得相当丰富的研究成果^[1],值得我们认真学习和总结。

本书无力也没有必要对纳米科学技术的全部内容进行介绍,因为涉及的学科面太广,同时已有大量的优秀文献、书籍(见文献[2~5])乃至手册(见文献[6])可供阅读。目前重要的是,基于纳米科学技术已有的研究成就和快速发展的趋势,我们应当考虑如何面对这一新兴学科的挑战。笔者认为,以下两个方面的事实值得我们认真分析,将其视为重要启示和本书主体内容选择的引导。

首先,人们能够通过光刻技术从大到小(up-down),或用化学合成从小到大(bottom-up)的方式,制备出尺寸确定的纳米材料,并能获得某种新的几何结构(器件)与性能。其背后的基础是纳米材料的每个性质都有一个与其相关的特征或临界长度。例如传导电子,由于它和振动的原子或杂质之间的碰撞受到散射才产生电阻,这个现象可以用散射长度(scattering length)表征。散射长度实际上是电子因碰撞发生折射前所穿越的平均距离,即非弹性散射平均自由程。当材料的尺寸降到与这个特征长度相近时,可以认为它已处于纳米尺寸范围,这时的物理和化学性质会发生明显变化。在以后章节的讨论中,我们将会看到,当材料的尺寸降到和电子或空穴波长差不多大小时,它的电子结构有明显改变,这是科学上量子点(quantum dot)形成的基础。同样,我们还会看到,电子结构要受到纳米材料维数(number of dimensions)的强烈影响。如果材料三维结构中,只有一维长度具有纳米特征尺寸,这个结构被称为量子井(quantum well);如果材料的两个方向都具有纳米长度,便形成量子线(quantum wire);如果进一步把材料的三维尺度都降低到纳米尺寸,它便会形成量子点。这三种量子体系的电子结构不仅与块体情况完全不同,它们彼此之间也不尽相同,由此会产生许多与这种电子结构相对应的物理现象和技术产品。显然,掌握电子结构的特点,

是理解纳米科技现象的基础,对此,需要在理论和实验分析这两方面付出更多的努力。

其次,从实际研究中人们已逐渐领悟到,要在纳米科学和技术领域有所贡献,必定要依赖于多种学科的交叉与合作,要具备多种学科知识。人们不难发现世界范围内,一个国家的不同部门,一个大学或研究所内的不同系与专业,都有一批杰出的科学家在从事纳米科学与技术研究,他们研究的内容往往涉及自己并不熟悉的其他专业学科,或者发现依靠其他专业的知识和方法,能够比较容易地解决自身专业研究中的理论或技术难题。这种学科交叉的特点,客观上必然给纳米课题研究带来某些困难,使工作在一个领域(如物理)的研究人员难以理解另一领域(如生命科学)的研究结果与发展趋势。自有生命以来,生物体系一直不断地在制造具有纳米功能的器件,因此人们需要学习、研究生物体系如何构建纳米结构和功能器件的内容,这方面的例子有很多。显然,作为一个正在从事构建纳米结构但尚不知道氨基酸和蛋白质区别的固体物理学家,如何从生物体系学习有益的东西,并能把自身的物理知识与生物、化学、电子工程、机械工程等知识结合起来,去创造新的知识、设计并制造新的纳米器件,是一项相当艰巨的任务。这就要求工作在单一学科的研究人员,注意学习相邻学科的知识,关心相邻学科中纳米科学与技术的进步,主动与其他学科的纳米专家进行合作。

以上两点比较科学的总结与认识^[2],不论对于那些正在从事纳米科学与技术研究的专家,对于那些在领导纳米科学与技术研究的政府领导人、公司经理,还是那些有志步入纳米科学与技术领域的年轻学者,应当说是十分宝贵和重要的。

这里需要特别强调的是,人们从大量的纳米材料制备、完备的结构表征、性能测试分析以及具体技术应用中发现,纳米材料的电子结构是决定其各种新奇物理化学性质的关键因素之一,也是理解纳米结构各种奇妙现象、获得创新思维、合成有特殊功能纳米材料的基础。例如,对于那些强化化学键的金属材料,其价电子的非定域程度是很宽的,问题是这种非定域程度会随着体系尺寸的下降而改变。这种效应及其随着尺寸的变化,直接导致体系的宏观化学和物理性质与尺寸有关。实践已经证明,物质的许多属性,如磁性、光电特性、熔点、比热容和表面反应能力,都同纳米粒子的大小有关,表现出各种尺寸效应。进一步,如把这些超微粒子固化成宏观块状固体,这些材料会呈现出新的性质,如它的弹性会比通常块体增强。对于半导体材料,如 Si、CdS 和 ZnO 等,它们的带隙宽度也会随尺寸而改变^[7]。化学上最突出的性质是,纳米材料的表面能量和表面形貌随着尺寸的减小会有很大的变化,表面电子结构将直接增强表面原有的反应能力,如催化活性。

本书以纳米材料电子结构分析为主题,讨论与此有关的一些基本概念和特点,重点是介绍材料电子结构的表征方法,分析该领域内某些最新进展,以及一些典型的分析研究实例。可以说纳米材料的电子结构,已构成纳米科学与技术中一个特定的基础研究内容,它是纳米科学与技术研究的核心内容之一。

在选择并组织本书主题内容时,笔者注意并特别强调下列几个相关问题,在此做一些必要的说明。这些问题的简要讨论,对于那些缺少物理专业知识的读者很好地理解以下章节讨论的纳米电子结构特点、表征方法,分析并理解相关仪器提供的信息内容以及和外特性的联系,是十分必要和有益的。

0.1 内容限定

对于一个材料结构的完整认识,应当包括体系的化学结构(元素组成、相关元素的化学状态)、晶体或相结构以及电子结构。由于纳米材料的研究内容十分广泛,几乎涉及所有的现代技术、传统的工程学科,以及物理、化学、生物等基础科学,所以,要进行材料纳米科学与技术研究,除了研究纳米材料制备、外特性测量方法外,更多的基础性工作应集中在纳米材料的晶体与电子结构这两个方面。对于任何材料一般物化性质的分析与理解,首先应当学习并掌握材料的电子结构和晶体结构,这是密不可分的两部分。人们在制备材料的同时,按照惯例要采用 X 光衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)以及扫描探针显微镜(SPM)测定几何构型,分析相和晶体结构。这方面目前已有一些参考书籍和大量文献,具体讨论纳米材料晶体结构及其测定方法(见文献[6, 8])。但是,至今尚未见到系统介绍纳米材料电子结构分析方法的专著,重要的是,电子结构是决定材料其他物理化学性能的最基本因素,因此本书把讨论的内容限定在纳米材料电子结构范围,对晶体结构不作单独的讨论。

0.2 表面对纳米电子结构的影响

随着材料及器件的尺寸减小到纳米范围,就其功能而言,表面和界面的重要性尤显突出^[9],因为这种情况下表面原子占据的比例大大增加,如图 0-1 所示,这是对球形铁纳米晶粒计算的结果。由图不难看出,随着粒子直径的降低,位于表面上的原子数与整个体内原子数之比大大增加。重要的是材料表面的电子结构与块体很不相同,因此在讨论纳米材料电子结构时,考虑表面电子态的影响是必要的。但实验和理论遇到的问题:①对于纳米体系进行理论计算时,目前还无法单独考虑表面态的影响;②在对纳米材料电子结构进行测定时,一般也不能把表面原子对纳米材料电子结构的贡献从实测信号中绝对地分离出来;或

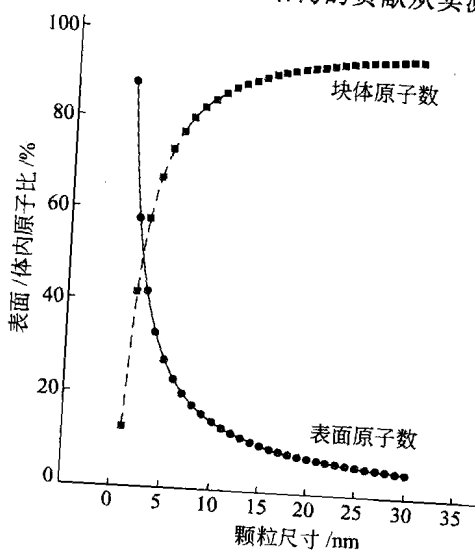


图 0-1 球形铁纳米晶粒表面与块体原子数比随颗粒尺寸的变化^[10]

者说,还不能把表面态的贡献随尺寸的变化做出定量分析;③对于纳米材料电子结构表征的技术,目前普遍采用标准的表面分析方法,涉及“三束”(电子束、光子束、离子束)与材料表面相互作用。问题是用电子束、离子束分析时,特征信号本身来自样品表面几个原子层,检测的是表面结构;对于光激发和吸收检测技术,其特征信号反映的是 μ 级深度。所以对于相同的样品,用不同测量技术所得到的结果反映表面影响的层次并不相同,因此会引出不完全相同的结论。

值得注意的是,目前对纳米材料电子结构的实验研究结果,在一定程度上已经隐含表面态成分对整个电子结构的影响。如何从理论模型和表征技术上将表面原子对纳米材料整体电子结构的影响区别开来,单独研究纳米材料表面的电子结构,仍然是目前面临的尚未解决的难题。尤其对于尺寸很小的纳米粒子,或特定的几何构型,如 C_{60} 、单壁碳纳米管,“表”、“体”原子已混为一体,实际上已无法将表面因素与纳米整体结构区分开,因为表面原子占有100%的比例。基于这一基本事实,故将本书定名为《纳米材料表面电子结构分析》。

0.3 占有态与未占有态

通常,对材料电子结构的研究与表征,主要是针对填有电子的原子、分子轨道,以及由它们所形成的固体价带,较少涉及未占有轨道或空带的电子状态,即较少讨论“空态”(empty state)。历史上,人们用单电子模型已成功地描述了固体中的电子态,其中一个重要的结论是,体系中的电子一直填充至基态 Fermi 能级, Fermi 能级以上所有能级或能带都是空的。显然,为了能完整地阐明材料的电子结构,需要了解把电子注入体系或从中取出电子之间存在的互补关系。因此,为了理解材料的热学性质、光学吸收和发射、电子传输性质,特别是化学吸附及催化性能等,同时研究材料中空的未被占有电子态与填有电子的占有态,具有重要的意义。

应当说明的是,不论是对占有态,还是未占有电子态的理论分析,都已超出本书讨论的范围。但是,对于这两种电子态的表征,需要采用不同的技术,分别介绍这些分析技术,及在表征完整电子结构方面各自的贡献,将构成本书的主要内容。

0.4 纳米材料电子结构的过渡特征及簇的桥梁作用

历史上,人们针对不同的客观体系,如原子、分子、原子或分子簇、固体表面和块状材料,已分别研究了它们的电子结构。门捷列夫元素周期表,已为我们认识各种原子分裂能级的电子结构及其各种属性提供了充足的依据。另一方面,固体能带理论为工业块状材料电子结构提供了完备的表述,为材料电子及相关物性分析提供了大量的数据,由此所确立的宏观电性参数可以从一般物理化学书籍和手册中查到,并已为工程设计提供了可靠的依据。今天,人们越来越重视对尺寸介于原子、分子与块状固体之间的纳米材料的电子结构研究,因为它非常特别,电子处于分裂能级和连续状态之间,理论和检测难度很高。但是发达国家政府仍投巨资进行研究,因为在这种耗资、耗时、难度较高的研究背后,有着巨大的技术市场与科学上的理论价值。

基于纳米电子结构的过渡特征,研究时要注意它与经典原子物理、固体物理及量子化学

的联系,因为讨论纳米材料电子结构的基础,仍然是成熟的原子物理、固体能带理论与化学键理论。另一方面应予重视的是,讨论纳米电子结构必然涉及由一定数量原子、分子构成的簇(cluster),因为纳米结构与原子簇、分子簇之间的尺寸界限已无法划分(见图 0-2)。实际上,学术界已把原子簇、分子簇和通常所说的纳米粒子定义在相同的尺寸范畴(1~100 nm),并取名为纳米簇(nano-cluster),这也是物理学定义的“介观”尺寸范围。纳米簇的研究,近年已成为簇科学(cluster science)最火爆的研究领域^[11]。以单价金属为例,由于纳米结构体系与原子簇含有相近的原子数,所以在讨论这两个体系的电子结构时,人们所采用的基本概念、所建立的模型及理论计算方法基本上是一致的,所采用的分析测量方法也基本相同。

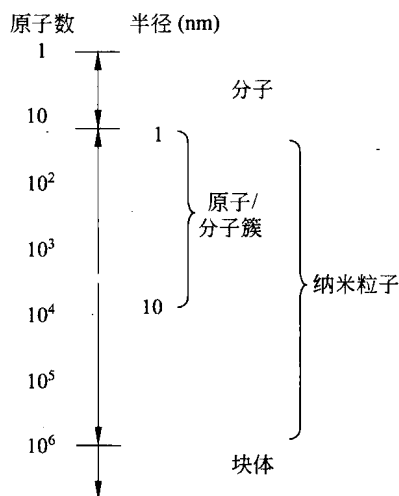


图 0-2 分子、簇、纳米粒子和块状固体中对应原子数的差别简图

其次,从大量研究报告中不难发现,在讨论原子簇或纳米材料的电子结构时,目标都集中在一些共同的新的物理现象上。如量子尺寸效应(effect of quantum size),出现不连续电子能级分布;构成几何结构稳定的原子数与构成电子结构稳定的原子数,都有特定的数量,并定义为魔数(magic number);在纳米簇尺寸范围内,材料中电子运动出现了量子受限(quantum confinement),电子传输出现库仑阻塞(Coulomb block)现象,等等。显然,在讨论原子及块状材料电子结构时,通常不会遇到这些特别的物理现象。

另外,在构成量子点、量子线、量子井,以及构成实用纳米器件方面,原子簇(或分子簇)与纳米结构两者更是密切相关。例如,讨论原子簇、纳米粒子与固体表面相互作用时,它们会遵循许多共同的规律,表现出许多相似的光谱和光发射特性。

基于上述分析,本书注意到原子分子簇、纳米结构以及“介观”体系在尺寸范围上的一致性($2 \sim 10^5$ 个原子分子聚集体),在研究内容与方法上也存在许多共同点。所以,在讨论纳米材料表面电子结构时,有时会引入讨论原子簇的电子结构实例。笔者比较注意、重视引文内容及原作者所用的名词术语,所以在介绍相关内容时,本书会采用“纳米簇”、“原子分子簇”、“纳米晶”、“纳米结构”等不同的概念,以表述特定纳米材料的电子结构及其分析方法。其中“簇”用于探索从原子分子到凝聚态过渡的方法和手段,由于“簇”拥有巨大的表面体积比,能用来探测微观表面现象,所以簇在分子、表面以及凝聚态化学物理之间搭起一座桥梁^[12,13],它对于基础研究的价值是十分明显的。

0.5 理论对纳米电子结构分析的支持

本书不讨论纳米电子结构理论模型及具体计算,而介绍用实验方法测定纳米材料表面的电子结构。所采用的分析仪器、方法与表面科学分析方法基本相同,这从一个侧面也反映了表面分析技术对研究纳米电子结构的实用价值,反映了表面科学与纳米科学之间的密切联系。但是,在分析各种纳米材料电子结构的实测数据时,必然要引用一些理论计算,如引

用 Jellium 模型、紧束缚近似(TBA)、密度函数理论(DFT)和局域密度近似(LDA)等理论计算结果,分析大量的实验数据,因为对任何实测谱信息内容的理解,都离不开对表面激发过程正确的理论描述与计算。本书讨论遵循的基本原则:以仪器分析数据为基础,运用理论概念与计算结果阐释图谱,这样对纳米体系的电子结构分析,能得到比较可靠的结论。

基于上述说明,构成本书内容的基本顺序是,第 1 章,简单介绍用来描述固体电子结构的主要特征参数,介绍材料表面电子结构的特点,重点讨论纳米材料电子结构参数的过渡特征、某些规律。第 2 章,介绍测定纳米材料电子结构的一些主要表面分析技术、综合分析实例,重点讨论仪器提供的信息对研究纳米电子结构的价值。由于在过去近 30 年纳米科学与技术发展史上,碳质纳米材料,如类金刚石、富勒希和碳质纳米管的制备工艺、结构表征和应用研究,受到学术界和企业界的极大关注,取得了相当大的进展,并已成为纳米科学与技术研究的主战场之一,因此,本书第 3 章对碳质纳米材料的电子结构表征单独进行讨论。通常微纳米器件大多为多层薄膜结构,所以从实用纳米技术考虑,在第 4 章中将分析异质纳米材料界面相互作用及电子结构特征。第 5 章,讨论纳米半导体电子结构分析,列举 Si、Ⅲ-V 和 Ⅱ-VI 族半导体的能带结构分析实例,集中讨论带隙量子尺寸效应,使人们认识到半导体的带隙是决定它们电子传输和光学性能的关键。另一方面,通过一连串的分析实例,让读者看到如何利用谱仪所涉及的不同物理过程,获取带隙结构信息细节。

我们试图把上述 5 章内容有机地结合起来,形成一本教材,强调从表面科学角度,讨论从单个原子分子→簇(纳米)→块体电子结构的逐步演变过程及其特征参数测定方法,结合理论分析纳米材料电子结构的尺寸效应与奇异物化性能的联系。目的是让读者能花较少的时间,对纳米材料电子结构特点有比较概括的初步认识。同时,让读者能从所选样品的实验研究中,学会如何利用现代表面分析技术去获取相关纳米材料电子结构信息。

发展纳米科学与技术的基础是人才。因为纳米科学与技术是一个新兴、学科交叉特点非常明显的研究领域,所以对研究人才的知识水平要求很高,关键是必须具备多种学科的知识。为适应当前纳米科学与技术的飞速发展及激烈竞争的局面,加快人才培养,2004 年美国在西北大学创建了国家纳米科学与工程培训中心(Center for Learning and Teaching in Nanoscale Science and Engineering),有多所大学及国家实验室都参与了这一培训计划,其目标是把纳米科学与工程概念引入学校本科生及研究生课程^[14]。欧洲和日本也已采取相似的措施,号召“把教育推向新水平”,为纳米科学与技术研究培养高素质人才^[15,16]。过去 20 年,国内有不少大学和研究所,邀请有关专家,举办各种形式讲座,出版了一些专著。但是,尚未发现有纳米材料电子结构分析方面的教材。为适应 21 世纪我国高级科技人材培养的战略需求,客观上需要把纳米科学与工程的概念引入大学高年级本科生及研究生课程,需要有一系列教材。作者编写此书,试图从纳米表面电子结构分析一角,向广大的本科生、研究生提供一份学习资料,也为那些在相关工程学科内从事纳米科学与技术研究的人员提供参考。期望本书的出版,能对我国纳米科学与技术的普及与教育有所帮助。

由于笔者所掌握的纳米表面电子结构的知识有限,理解浅薄,缺少有关纳米电子结构研究的实践经验和理论训练,收集到的相关分析数据也很有限,所以本书内容可能挂一漏万,定有不少谬误之处,敬请有关专家学者不吝指教,以期改进。

参考文献

- 1 Siegel R W, Hu E, Roco M C. *Nanostructure Science and Technology: A worldwide Study*. Maryland: NSTC, 2000
- 2 Wolf E L. *Nanophysics and Nanotechnology*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006
- 3 Fahrner W R. *Nanotechnology and Nanoelectronics*. Berlin: Springer-Verlag, 2005
- 4 Klabunde K J. *Nanoscale Materials in Chemistry*. NY: John Wiley & Sons, Inc., 2001
- 5 Kelsall R, Hamley I, Geoghegan. *Nanoscale Science and Technology*. NY: John Wiley & Sons, Inc., 2005
- 6 Bhashan B, et al. *Handbook of Nanotechnology*. 2nd edition. Berlin: Springer-Verlag, 2007
- 7 Pileni M P, Klabunde K J. *Nanoscale Materials in Chemistry*. NY: John Wiley & Son, Inc., 2001
- 8 Zhou W L, Wang Z L. *Advanced Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Application*. 北京: 高等教育出版社, 2007
- 9 Schäpers T, Voigländer B. *Appl Phys*, 2007, A87: 343
- 10 Klabunde K J, Stark J, Koper O, et al. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12142
- 11 Adams R D. *Journal of Cluster Science*, 1997, 8(2): 157
- 12 Jortner J. In: Jena P, Khanna S N, Rao B K, ed. *Physics and Chemistry of Finite System: From Clusters to Crystal*, Vol 1. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. 1~17
- 13 Poole C P, Jr., Owens F J. *Introduction To Nanotechnology*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003
- 14 Chang R P H. *Nanotoday*, 2006, 1(2): 6~7
- 15 Sealy C. *Nanotoday*, 2006, 1(2): 1
- 16 Goodhew P. *Nanotoday*, 2006, 1(2): 40~43

1 纳米材料电子结构的特点

1.1 材料电子结构概述

本章讨论的重点是纳米材料表面电子结构,但是首先需要对描述块体电子结构的能带理论及由此引出的一些基本概念做简要介绍,因为它们是讨论纳米材料表面电子结构的基础。另一方面在随后的讨论中,我们不难发现,随着材料维度及尺寸的降低,量子尺寸效应将造成电子能带结构明显改变,出现不连续电子能级分布,以致最终不能简单地用能带来表述纳米电子结构,而必须用量子化学方法,因为纳米结构中的电子运动不再像块体那样自由,而受到维度不等的特定限制,统称为限域效应(confinement effect,见图 1-20);电子状态密度 $D(E)$ 也显示出与块体不同(见图 1-21)。总之,本章将通过与块体电子结构、三维周期中断形成的表面电子结构进行对比,逐步说明纳米表面电子结构的特点。

1.1.1 Bloch 波函数

量子化学为描述单个原子、分子及由它们形成的原子分子簇的电子结构,提供了很好的理论方法。而固体能带理论为描述由无数原子、分子所形成的三维无限晶体电子结构,建立起完备的理论体系。这两种理论方法都是建立在量子力学的基础上,运用波函数表述电子运动,其中能带理论是讨论纳米材料电子结构的基础。事实上,由能带理论所引出的许多概念与分析方法,是讨论纳米材料电子结构的依据,因为总体上纳米材料电子结构问题的分析也属于固体能带理论研究的范畴。因此,在讨论纳米材料电子结构特点之前,有必要对三维完备晶体的电子结构做一简单介绍,重点注意描述电子运动的主要参数,目的是要熟悉与能带有关的基本概念。

在一个三维无限晶体中,原子按一定的空间点阵排布,形成三维周期结构。在这样的结构中,任何一个物理量包括原子周围的电位都具有周期性特点。在这种周期势中运动的电子波函数及其相应的能量通过解 Schrödinger 方程求得:

$$[-\nabla^2 + V(r)] \Psi_{nk}(r) = E_{nk} \Psi_{nk}(r) \quad (1-1)$$

式中, ∇^2 为电子动能项; $V(r)$ 为电子势能项; $\Psi_{nk}(r)$ 为电子波函数; E_{nk} 为本征值。对于无限的晶体, $V(r)$ 有周期性特点并满足平移对称操作:

$$V(r) = V(T_a + r) \quad (1-2)$$

$$T_a = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1-3)$$

式(1-3)中, T_a 为平移矢量; n_1 、 n_2 、 n_3 为任意整数; a_1 、 a_2 和 a_3 为晶格原胞基矢。基于无限周期势这一特定条件, Bloch 证明式(1-3)的解有如下的特殊形式:

$$\Psi_{nk}(r) = \exp(ik \cdot r) U_{nk}(r) \quad (1-4)$$

式中,波函数 $\Psi_{nk}(r)$ 称为 Bloch 波函数;等号右边第一项是平面波,第二项为周期函数。Bloch 波函数表明,描述晶体周期势中电子运动的波动方程,其特征波函数为一个平面波

$\exp(ik \cdot r)$ 乘以周期函数 $U_{nk}(r)$, 故又称其为被周期函数调制的平面波。这个方程描述了其振幅随 r 作周期变化的平面波, 变化周期与晶格周期相同。总之, 晶格中电子运动是一个被调幅了的平面波, 这个结论通常被称为 Bloch 定理^[1,2]。

1.1.2 k 空间与能带结构

Bloch 波函数中的 k 称为电子波矢, 它被定义为 $k=2\pi/\lambda$, 而电子的动量 $p=\hbar k$ (式中 $\hbar$ 为约化 Planck 常数, $\hbar=h/2\pi$), 由此可见电子动量 p 与波矢 k 成正比, 而波矢 k 则同电子波的波长 λ 成反比。固体物理中习惯用坐标空间描述格点上原子的位置, 而用 k 空间描述电子运动, 并把 k 空间定义为倒格子空间, 它能方便地描写电子运动、表述晶体中电子衍射路径。 k 是由边界条件决定的, 对于无限晶体, k 只能取实数以使波函数有限。求解方程时发现, 对于特定的 k 值, 即当 $k=n\pi/a$ (式中, $n=\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$; a 为原子间距) 时没有行波解, 电子的能量 E 是波矢 k 的周期函数, 其周期为 $2\pi/a$, 从而形成了如图 1-1 所示的能量 E 与波矢 k 的色散关系, 图中黑色阴影区表示被电子占有。实际上, 这些特定的 k 值对应晶体 Brillouin 区边界, 这表明在 Brillouin 区边界波函数无解, 因为在 Brillouin 区边界电子发生衍射^[1]。由此, 清楚地建立起周期势场中电子能量 E 与波矢 k 之间的函数关系, 显示电子的能带结构特征。

按照电子能带结构的差异, 科学工作者把固体材料区分为导体、半导体和绝缘体, 它们的能带结构特征可以用图 1-2 加以区别。图 1-2 中画有斜线的区域表示已填充电子。其中图 1-2(a) 代表很好的绝缘体, 图 1-2(b) 为本征半导体的能带结构, 图 1-2(c) 则是通常金属导体的能带结构。表观上, 这三种材料的能带结构都是由导带和价带组成。但是, 它们之间最明显的差别是导体中的导带底部填有电子, 而导带的上部则是空着的, 因此在电场作用下导带中的电子可以自由流动, 不受限制, 具有很好传输电子的能力。对于绝缘体, 它的价带填满电子而导带则完全空着, 没有一个电子。价带和导带之间存在较大的能量间隔, 称为带隙, 其宽度用 E_g 表示。常温下 $E_g \gg k_B T$, 体系的热能不足以把价带的电子激发到导带中, 因此它不具有传输电子的能力。对于半导体, 尽管它的能带结构和绝缘体基本相似, 但由于其带隙宽度较窄 (如 Ge 的带隙 E_g 只有 0.7 eV), 室温下它的 E_g 值接近于热能 $k_B T$, 所以在适当的温度下, 材料的热量会把部分价带顶部的电子激发到导带的底部, 产生导电。由于靠这种热激发在导带所产生的电子密度比较低, 但并不等于可以忽略, 所以表现为电导率很小,

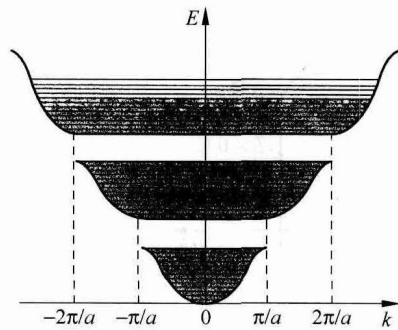


图 1-1 一维周期势场内电子能量 E 与波矢 k 的抛物线关系图示

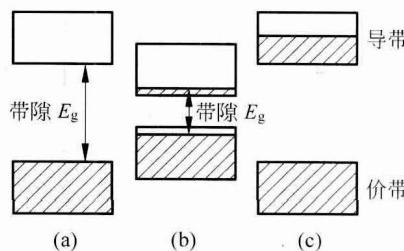


图 1-2 绝缘体、半导体和金属导体的能带简化表示
(a) 绝缘体; (b) 半导体; (c) 导体