

自然科学与技术探索文库

半导体纳米线材料与器件

颜 鑫 张 霞 编著



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

前言

20 世纪晶体管、激光器及各种半导体器件的发明奠定了现代电子和光电子技术的基础,引发了全球性的信息技术革命,推动了信息产业数十年的高速发展。近年来,随着互联网的蓬勃发展,信息服务的需求量呈爆炸式增长,信息网络的承载压力与日俱增,半导体器件面临着微型化、集成化、高性能、低功耗、低成本等诸多挑战。在器件制备工艺没有重大创新的情况下,器件性能的提升将在很大程度上依赖于具有优异特性的新颖功能结构。量子阱和量子点等低维结构在 20 世纪八九十年代曾经引发了人们的研究热潮。尽管采用这些结构的半导体器件的性能有了很大提升,但是器件的尺寸、功耗、集成度等仍然没有革命性的突破。

自 20 世纪 90 年代以来,一类新颖的低维功能结构——半导体纳米线——很快引起了人们的关注。与量子阱、量子点相比,纳米线具备更多的新奇特特性,包括自下而上的生长方式、独特的一维几何结构、纳米量级的几何尺度、原子量级的光滑表面、极高的晶体质量、极宽的带隙调谐范围等,有望突破传统半导体器件的瓶颈,成为超小尺寸、超低功耗、超快响应和超高集成度的新一代固态纳米半导体器件。目前,半导体纳米线已在新型场效应管、超小尺寸纳米激光器、超高灵敏度光探测器和传感器、廉价太阳能电池等新一代半导体器件中表现出巨大的应用潜力,有望推动通信、计算、传感、能源等多个领域的发展。

本书较为全面地介绍了半导体纳米线材料、结构和器件的应用。第 1 章回顾了半导体纳米线的发展历史,介绍了半导体纳米线的新奇物理性质;第 2 章介绍了半导体纳米线的生长技术、生长理论和表征手段;第 3 章介绍了半导体纳米线的生长控制,包括晶体方向控制、晶体结构控制和晶体缺陷控制;第 4 章介绍了半导体纳米线异质结构与异维复合结构;第 5 章介绍了半导体纳米线器件,包括场效应管、传感器、激光器、探测器、太阳能电池等。

本书在写作过程中参考了大量的国内外研究资料,也凝聚了作者及其所在研

究室近年来的科研成果。本书的出版得到了高等学校博士学科点专项科研基金(20120005110011)的资助,在此表示感谢。在本书的编写过程中,作者所在研究室的研究生同学李邦、王佳敏、芦启超、罗彦彬、巩蕾、唐燕妮、龚翔、戴鹏、褚志平等付出了大量的辛勤劳动,在此一并致谢。

由于作者的水平有限,本书难免有错误或不当之处,敬请广大读者批评指正。

作 者

2017 年 5 月

目 录

第 1 章 半导体纳米线概述	1
1.1 半导体纳米线的发展历史	1
1.2 半导体纳米线的物理性质	2
1.2.1 量子限制效应	2
1.2.2 机械与热力学性质	4
1.2.3 激射性质	7
1.2.4 声子传输性质	8
1.2.5 光导率与化学传感	9
1.2.6 磁效应	10
1.2.7 电子输运	11
1.2.8 离子输运	11
1.3 本章参考文献	12
第 2 章 半导体纳米线的生长与表征	17
2.1 半导体纳米线的生长技术	17
2.1.1 气-液-固生长技术	17
2.1.2 激光辅助生长技术	20
2.1.3 热蒸发生长技术	22
2.1.4 金属催化分子束外延技术	24
2.1.5 溶液生长技术	26

2.2 半导体纳米线的生长机理	27
2.2.1 金催化生长机理	27
2.2.2 气-固生长机理	35
2.2.3 氧化物辅助生长机理	38
2.2.4 溶液自组织生长机理	45
2.3 半导体纳米线的表征技术	48
2.3.1 X 射线衍射	49
2.3.2 电子显微镜	52
2.3.3 光致发光	65
2.4 本章参考文献	66
第 3 章 半导体纳米线的生长控制	71
3.1 生长方向控制	71
3.1.1 衬底晶向效应	73
3.1.2 衬底表面处理和催化剂初始条件的影响	76
3.1.3 纳米线生长方向的直径依赖性	77
3.1.4 通过生长条件改变生长方向	80
3.1.5 纳米线的平面内生长	83
3.1.6 纳米线的扭结和分叉	86
3.2 晶体结构控制	87
3.2.1 晶相、多型性和堆垛层错	88
3.2.2 WZ 和 ZB 晶相选择的热力学与动力学理论	92
3.2.3 纳米线晶相控制的实验进展	99
3.3 本章参考文献	108
第 4 章 半导体纳米线异质结构	115
4.1 纳米线异质结构的制备	115
4.2 轴向异质结构	117
4.3 径向核-壳异质结构	121

4.4 纳米线/量子点复合结构	123
4.4.1 轴向量子点	124
4.4.2 径向量子点	131
4.5 本章参考文献	134
第5章 半导体纳米线器件	138
5.1 纳米线场效应管与传感器	138
5.1.1 纳米线场效应管	138
5.1.2 纳米线场效应管的应用	139
5.1.3 纳米线场效应传感器	140
5.2 纳米线激光器	147
5.2.1 纳米线激光器的背景	147
5.2.2 纳米线激光器的类型	147
5.2.3 纳米线的激射机制	153
5.2.4 新型纳米线激光器腔结构	160
5.3 纳米线光电探测器	165
5.3.1 引言	165
5.3.2 纳米线光电导	166
5.3.3 光电晶体管	173
5.3.4 纳米线异质结构	174
5.4 纳米线太阳能电池	182
5.4.1 纳米线太阳能电池	183
5.4.2 化合物半导体纳米线太阳能电池	188
5.5 本章参考文献	195

第1章 半导体纳米线概述

1.1 半导体纳米线的发展历史

“纳米”已成为当前科学技术名词中一个随处可见的前缀,并被公众广泛熟识。纳米结构可以定义为至少有一个维度小于 100 nm 的系统。将体材料在 1、2 和 3 三个维度上缩小至纳米尺寸,可以分别产生纳米厚度的二维层状结构、一维纳米线和零维量子点。维度对材料的性质起着决定性作用,如在三维、二维和一维结构中,电子之间的相互作用是完全不同的。人们对纳米线的研究起源于一个基础科学和技术问题:怎样将原子或其他构筑模块合理地形成一种直径在纳米量级,而长度远大于直径的一维结构。20 世纪末,尽管零维量子点的合成技术(液相捕获、分子束外延等)已经比较发达,却尚未有制备直径小于 10 nm 的一维结构的通用方法。此外,研究纳米线对于弄清材料的维度和尺寸对物理性质的影响具有重要意义。例如,一维系统应当具有奇异的态密度,具有类分子的分立能级。纳米线也有很多可挖掘的应用,包括功能纳米结构材料、新型探针显微镜针尖、纳米电子学、纳米光子学、量子器件、能量存储、能量转换、生化传感、纳米生物界面等。

有关纳米线的生长研究迄今已有 60 年的历史。一些重要的生长进展如下。

1957 年,具有 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 Si 纳米线被首次成功制备^[1]。1961 年,Greiner 等人在有温度梯度的封闭管中通过硅球与碘和氢气反应制备出了 Si 纳米带^[2]。1964 年,Wagner 和 Ellis 建立了 Si 纳米线的生长理论,即气-液-固(VLS)机制,在目前仍是自下而上生长 Si 纳米线最为重要的方法^[3,4]。在这些和后续研究中,Si 纳米线通过 SiI_2 的歧化反应或氢气还原 SiCl_2 生长。3 个重要的事实被发现:① Si 纳米线中没有轴向螺旋位错;②一种杂质(如 Au)对纳米线的生长是必要的;③在生长过程中纳米线的顶端有一个小球。

1993 年,Chou 及其合作者利用电子束光刻(EBL)、反应离子刻蚀(RIE)和氢

氟酸湿法刻蚀技术制备出直径仅有 10 nm, 纵横比大于 15 的 Si 纳米柱^[5]。随后, 他们利用超高分辨率的 EBL 和 RIE 制备出小于 50 nm 的 Si 纳米柱、脊、沟^[6]。此外, Chen 和 Ahmed 不采用任何湿法化学刻蚀方法制备出高纵横比且直径小于 10 nm 的 Si 纳米结构。

1995 年, Lieber 团队提出了一种利用纳米管来制备纳米结构的新方法^[7]。利用碳纳米管作为模板, 通过与不稳定氧化物和/或卤化物反应形成碳化物纳米棒。利用这种方法他们能够批量制备出直径为 2~30 nm, 最长达 20 μm 的固态 TiC、NbC、Fe₃C、SiC 和 BC_x 纳米棒。

1992 年, Yazawa 等人表明覆有 SiO₂ 图形的 GaAs 衬底上 InAs 纳米线的选择性外延生长是 Au 的表面污染导致的, Au 元素来源于刻蚀 SiO₂ 模板使用的碳氟等离子刻蚀工艺^[8]。实验结果表明: 在 InAs(111)B 衬底上沉积的一个原子层厚度的 Au 原子可以生长出高密度(大约为 10^{10} cm^{-2})、直径为 20~30 nm 的 InAs 纳米线。不久, 研究者利用金属有机化学气相沉淀(MOCVD)在 GaAs 衬底上制备出直径为 15~100 nm, 最长达 2 μm 的锥形 GaAs 纳米结构^[9,10]。他们发现纳米线的生长方向平行于[111]As 悬挂键方向, 且受 GaAs 衬底表面晶体方向的控制。进一步他们发现纳米线在生长温度为 460~500 $^{\circ}\text{C}$ 时为闪锌矿结构, 而当温度为 420 $^{\circ}\text{C}$ 或高于 500 $^{\circ}\text{C}$ 时转变为纤锌矿结构。

人们早就认识到高功率脉冲激光照射可以很容易实现金属气化。例如, Smalley 与其合作者将激光气化技术与脉冲超声速喷管技术结合, 并产生纳米尺寸的金属团簇^[12]。在 1997 年和 1998 年, Lieber 将激光消融技术引入 Si 和 Ge 纳米线的 VLS 生长中, 分别实现了直径为 6~20 nm 的单晶 Si 纳米线和直径为 3~9 nm 的单晶 Ge 纳米线。纳米线的长度为 1~30 μm ^[13,14]。

1998 年, Lee 及其合作者也研究出了一种 Si 纳米线生长的高温激光消融技术^[15]。在该实验中, 纳米线的生长基于氧化物催化机制。纳米线的生长速率为每小时 10~80 μm 。透射电子显微镜(TEM)的测试结果表明纳米线为晶体 Si, 直径为 3~43 nm, 长度最长达数百微米。在纳米线中可以观察到孪晶和堆垛层错。

1.2 半导体纳米线的物理性质

1.2.1 量子限制效应

对于量子点、量子线和量子阱中载流子的量子限制效应, 纳米领域的学者们已

基本达成共识,可以简单地用无限方形势阱模型来描述量子限制效应。量子限制效应最突出的特点是其带隙与 $1/d^n$ (其中 d 为半径且 $1 \leq n \leq 2$) 相关,即尺寸相关性或纳米尺寸效应。Yu 在研究不同维度下 InP 材料的量子限制效应时发现 InP 量子点中的尺寸效应要强于 InP 纳米线,InP 量子点中的绝对带隙偏移 ($\Delta E_g \sim 1/d^{1.35}$) 和 InP 纳米线中的绝对带隙偏移 ($\Delta E_g \sim 1/d^{1.45}$) 不遵从无限方形势阱模型,这意味着需要更高阶的计算来得到精确的量子限制效应结果^[16]。

对于量子限制效应,实验研究的主要方向是其光学效应。Murray 研究了纳米粒子的带隙可调性及其导致的吸收/发射能量的偏移^[17]。Li 和 Kan 分别对大激子半径材料,如 CdSe 和 InAs 构成的同质均匀纳米棒,进行了深入研究^[18,19]。单根 InP 纳米线同样引起人们的关注。Gudiksen 发现一定尺寸的单根 InP 纳米线在半径减小时,光致发光(PL)光谱会发生蓝移(纳米线半径缩小至 20 nm 以内)^[20]。纳米线的光吸收和发射具有很强的偏振相关性,如在平行于纳米线长轴方向上 PL 强度最高。这种偏振相关的各向异性是由纳米线与其周围环境介电常数的巨大差异所导致的,可以利用这种特性来制作偏振敏感的光探测器和其他器件。

一维纳米材料是制备复合光伏器件的理想结构。Alivisatos 将 CdSe 纳米线与噻吩衍生物混合,制备了能量转换效率为 1.7% 的太阳能电池单元,其中纳米线用作光吸收体、电子转移介质以及载流子分离界面^[23]。使用 CdTe 四角针型纳米晶体替换 CdSe 纳米线可以改善载流子输运,进一步增强太阳能电池的性能。改变 CdTe 四角针型纳米晶体 4 个角的纳米线直径可以对其吸收光谱进行调节,调节宽度可达 0.5 eV,这意味着每个单节太阳能电池单元均可以进行带隙调节,进而适应不同的光吸收条件。

在许多新型器件,尤其是光电子器件中,具有周期量子阱结构的纳米线或纳米棒得到了广泛应用。例如,Pennycook 制备出 ZnO/ZnMgO 多层量子阱纳米棒,该结构可以应用于多种不同的功能器件^[25]。他们通过金属有机气相外延(MOVPE)交替生长多层 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 薄膜来构造量子阱。ZnO 阱的厚度在 1.1~11 nm 之间改变时,该结构的发射波长可以在 3.36~3.515 eV 之间连续调节(ZnO 是少数可以通过实验生长的具有量子限制效应的氧化物,其尺寸小于 8 nm)。

对于多层量子阱结构,具有核-壳结构的一维纳米线有着独特的几何和物理性质,可以适用于不同的光电子器件的应用中。在 2003 年,Choi 制备了一种 GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 核-壳量子阱光泵浦紫外激光器,利用 VLS 法制得 GaN 核(直径为 5 nm)和 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 壳(壳层厚度为 50~100 nm)的纳米线^[26]。一般来说,这么

细的 GaN 纳米线是难以达到激光激射的模式条件的。但是由于外包层具有较大的带隙和较小的折射率,从而形成了一种波导激子与声子限制效果,那么核便可以作为增益介质,壳作为 Fabry-Perot 谐振腔来达到激射。相对于体材料的 GaN,其 PL 光谱和光激射谱均发生了蓝移,且激射阈值约为没有包层的较大尺寸 GaN 纳米线的 10 倍,如图 1.1 所示。

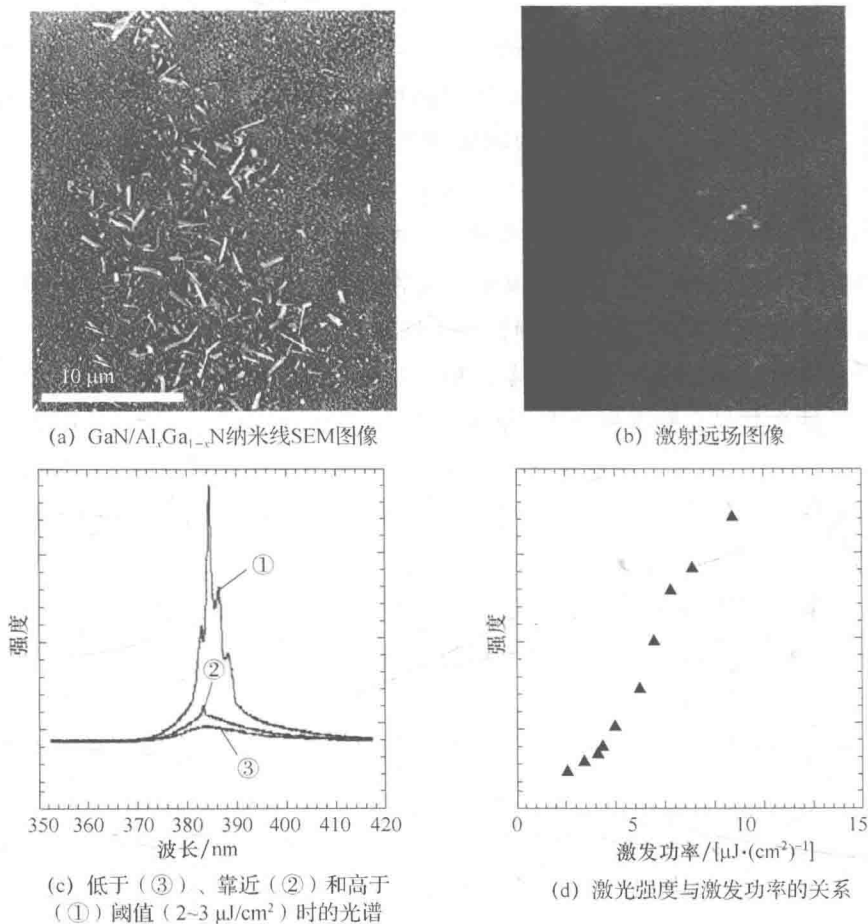


图 1.1 GaN/Al_xGa_{1-x}N 核-壳量子阱光泵浦紫外激光器^[11]

1.2.2 机械与热力学性质

纳米线的尺寸极小且有高表面-体积比,具有一些独特且实用的力学性质。纳米线具有高的硬度和强度,可以用于制作纳米尺度的激励源、量力计以及量热计。

同时这种一维纳米结构在其内外分界面处也表现出了独特的稳定性。

多晶固体的 Hall-Petch 效应,即因多晶固体材料边界的晶格位错而导致其屈服强度和硬度随晶体尺寸减小而增强的现象,是纳米尺度上最熟悉的物理现象之一。然而,现有研究表明,在一定的晶粒尺寸之下 Hall-Petch 效应会失效,晶粒小于一定尺寸时材料会开始软化。例如,微结构多晶金属存在着强度的异常最大化现象,即其屈服强度会随晶格位错密度的改变而改变,对此 Schiøtz 进行了分子动力学模拟,结果表明,该现象是由边界晶格位错引起内部晶格位错向边界塌陷而导致的^[27]。然而,对于微结构的机械性质的研究不应该仅仅停留在理论仿真上,还需要更多的实验来探究它们的性质,实验数据才能说明一切,这仍需要科学家们的努力。

随着材料尺寸的不断减小,为了减小整体的自由能,材料会尽可能形成表面积较小的体材料,所以一维纳米线和二维纳米薄膜的形成较为困难。制作二维金属薄膜特别是金薄膜时表面引导的结构重建法得到了广泛应用。研究表明,在构造一定厚度的面心立方金属薄膜时,金属会由 $\{100\}$ 型重构为能量更低的 $\{111\}$ 型,以释放拉伸应力。Diao 等人利用分子动力学模拟在金纳米线中也观察到了类似现象,他们发现初始方向为 $\langle 100 \rangle$ 且横截面积小于 4 nm^2 的纳米线会自发地由面心立方结构向体心立方结构转变,该转变从纳米线端处成核开始,然后向中间扩散,速度约为金中声速的 $1/10$ ^[29]。而 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 方向的纳米线就没有这种现象,因为这些方向缺少足够的应力以克服其总体稳定性。一维纳米结构更详尽的性质还需要更多的实验来获取。

一般来说,晶粒直径在 $20 \sim 40 \text{ nm}$ 的晶体,它们的熔点与其有效半径成反比,这是因为这种结构的表面-体积比特别大,而且晶体在表面有许多未配位的原子。利用飞秒或纳秒脉冲激光,科学家们对溶液中金属纳米棒光致熔融和光致断裂现象进行了细致研究。Wu 等人对 C 壳 Ge 纳米线(直径在 $10 \sim 100 \text{ nm}$)的熔点降低现象进行实验,研究表明,C 壳 Ge 纳米线端在 553 K 便开始融化,完全液化时的温度比体材料的熔点低 80 K 左右^[31]。Christenson 对纳米线的 Gibbs-Tomson 现象进行了研究,发现对同种材料,纳米线相比体材料具有更低的固-液均衡温度,且有更强的液体吸附性^[32]。由于直径小于 10 nm 的纳米线或纳米杆的生长过于困难,目前还没有关于其热力学熔点的相关实验数据。

对于纳米线来说,由接触面导致的不稳定性是其最重要的特性之一,其中由纳米线与衬底接触界面导致的不稳定性占绝大部分。科学家们利用双层纳米带来模

拟这种纳米接口,通过 STEM 对该结构添加微扰并监测其变化,这样就能得到其分界面的详细信息,如原子扩散、电子转移、晶粒生长、融化过程以及两种材料反应的信息均可以得到。利用此方法科学家们对 Cu-SnO₂ 双层纳米带的性质进行了详细的研究:在慢慢加热 Cu-SnO₂ 双层纳米带时(温度低于 200 °C),由于两者表面张力的不同,可以观测到该结构向一侧弯曲的现象;而在中间温度时,Cu 层碎裂成了块状,这是由于在此温度下块状的热力学稳定性更高,且其由薄膜向块状结构重建的过程达到了热力学可行条件;在约 550 °C 时,Cu 从 SnO₂ 衬底中析出并在表面留下刻蚀痕迹,且表现出了几种新的现象和性质。

一般会利用单晶结构来合成纳米线,这样比块状结构会少很多线缺陷,所以一维纳米结构突破了一般晶体的理论限制,会有很高的机械强度/硬度以及韧性,这让纳米线成为纳机电系统中驱动器和一些复合材料的理想物质。1997 年,Lieber 第一次利用原子力显微镜(AFM)观测了一根在衬底上的 SiC 纳米线^[33]。通过观察发现 SiC 纳米线和 MoS₂ 纳米管的杨氏模量达到了理论极限值。Wang 等人通过 TEM 观察到了单根 SiC/SiO₂ 纳米线和 ZnO 纳米带在电场驱动下的谐振激励现象,利用 ZnO 纳米带的电场调谐和本征谐振,他们把几乎成直角的 ZnO 纳米带的一端固定在 TEM 的网格上,发现其具有双重本征频率,且其平均抗曲模量达到了 52 GPa^[34,35]。

关于纳米线的机械性质的研究还有许多,已经有实验实现了基于一维结构独特性质的机械驱动功能。例如,SiO₂ 纳米线在被电子束加热时,会表现出如弹簧一样的收缩性质;V₂O₅ 纳米线可以用作液相中纳机电系统的驱动器。较大的表面积和杨氏模量让纳米线有了很强的抗压能力(5.9 MPa)。最近的一个研究发现,纳米线会发生热力学形变,这与著名的双金属现象类似。研究表明外延生长的 Cu-SnO₂ 双层纳米带在小于 200 °C 时,热交换具有可逆性,且在 TEM 下观察到了其顶端有几百纳米的位移。然而要把一维纳米结构用作纳机电器件以及超灵敏压力传感器还需要更多实际的测试与实验,这一领域还有许多问题有待研究者解决。

由于极小的尺寸和极低的质量,纳米谐振器在理论上可以检测到量子限制下的热量变化以及分子尺寸下的质量变化。对于纳米线,其悬臂的谐振频率 f_0 与其几何因子 t/L^2 (t 是悬臂厚度, L 是悬臂长度)成正比,其质量感应敏感度正比于 f_0^2 。Husain 等人在利用纳米线制备超高频谐振器上取得了长足进步。最近有科学家利用 Si 纳米悬臂检测出了 5.5 fg 的质量变化。以上这些都表明了纳米线在量子领域的压力感应、高频电路和热量法上有广阔的应用前景。

1.2.3 激射性质

具有平坦端面的纳米线是良好的谐振腔,可以用于在纳米尺度上产生连续的相干光。目前科学家们已经可以利用 ZnO 或者 GaN 的纳米线阵列、纳米梳以及单根纳米线在室温下产生紫外激光。ZnO 和 GaN 的带隙分别为 3.37 eV 和 3.42 eV,适用于紫外蓝光部分的光电应用。ZnO 由于具有较大的激子结合能(约 60 MeV),可以以较低的激子条件以激子-激子结合机制来产生激光。而 GaN 则利用电子-空穴表面等离子激元机制(EHP)来实现激射。在后续研究中科学家们利用远场成像显微镜和近场扫描显微镜观察了在纳米线谐振腔内(光波长大于谐振腔直径)的声子限制效应。由于在横向轨道上的衍射误差过大,刻面光滑的直径在 100~500 nm 的纳米线内主波导模式为轴向 Fabry-Perot 波导模式。衍射是纳米线不能激射或光致发光的主要因素。VLS 生长的 ZnO 和 GaN 纳米线由于端面折射率(R)太小而导致其限制因子 $[F=\pi R^{0.5}/(1-R)]$ 较低,这样使声子在腔内平均传输 1~3 个半长才能激射。但声子的限制时间较短,所以难以激射。远场成像显示纳米线的激射和 PL 现象均在端面发生,且纳米线腔内具有强波导模式(包含轴向 Fabry-Perot 模式在内)。

脉冲紫外激光照射可以激发纳米线内的载流子,实现光致发光向激光转变。纳米线激射主要分 3 步:首先是自发辐射,其次是能量超过阈值后受激辐射,最后是在高能泵浦源下达到固定增益饱和状态后稳定激射。对于纳米线来说,其尺度、纳米谐振腔以及衬底耦合度的不同均会导致不同的纳米线激射阈值。目前发现的 ZnO 的最低阈值为 70 nJ/cm²,而 GaN 的阈值约为 500 nJ/cm²。纳米线中存在的窄腔模式(线长在 0.25~1 nm 之间)保证了激射的产生。对于 ZnO 纳米线,在饱和状态时由于价带填充和电荷屏蔽效应,它的激子-激子激射机制会转变为激子-电子-空穴-表面等离子激元激射机制,从而发射光会有明显的红移,这也使其增益几乎与泵浦强度无关。而 GaN 纳米线就不太一样,它在泵浦强度由阈值向饱和状态增强时,带隙会发生重整,所以会发生连续的红移。关于两者不同模式的极化现象在文献中也有提及。

要实现纳米线激光器的实用化,需要解决两个主要问题:一是要将纳米线激光器集成在电路中;二是要实现纳米线的电泵浦激射。Lieber 把 n 型 CdS 纳米线置于 p 型 Si 衬底上以形成异质结,再利用表面等离子体效应,实现了纳米线的电泵浦激射^[39]。相信在不久的将来,纳米线器件会在光纳米感应、光通信以及探针显

微镜等方面有更多应用。

1.2.4 声子传输性质

声子在一维纳米结构中传输时(纳米线直径 d 小于声子的平均自由程 Λ),由于边界散射的增加和声子群速度的受限,理论上声子速度会受到很大的阻碍。考虑色散关系和散射过程,在柱形和矩形半导体纳米线的声子导热模型中,直径每减小 10 nm,晶格热导率会随之减小超过 90%。纳米结构的热传导率受尺寸限制,这是阻碍半导体工业小型化的重要因素之一。但是,热导率差也是热电材料必需的条件。一般用因子 ZT 来衡量热电材料的好坏, $ZT = a^2 T / [\rho (\kappa_p + \kappa_e)]$,其中 a 是赛贝克(Seebeck)因子, T 是绝对温度, ρ 是电阻率, κ_p 是晶格热导率, κ_e 是电子热导率。Dresselhaus 曾预测可以通过调整纳米线的直径、组分以及载流子浓度来使其 ZT 因子超过体材料的极值,成为更优质的热电材料,但是这一预测还需实验证实^[42]。

现在有许多团队在研究纳米线在热电(TE)方面的应用。电化学生长的 Bi_2Te_3 和 BiSb 纳米线阵列在植入热隔离层后是很好的热电材料。零维量子结构的热电增强效应最为显著。基于 PbTeSe 纳米线的超晶格(111)在室温(300 K)下的 ZT 因子可以达到 2,而其体材料最大只有 1。利用不同材料交替层状生长的超晶格纳米线,其内嵌有规则排列的量子点和量子阱,这些量子点和量子阱能使纳米线的声子散射率和电子传导率得到很大提升,这样的纳米线是良好的热电材料。最近有科学家利用 Si/SiGe 超晶格纳米线来研究类似结构纳米线 ZT 因子的变化情况。利用一个真空中的悬浮装置,测量得到了 Si/SiGe 超晶格纳米线直径,且测试了其在 20~300 K 温度条件下的整体导热性。

对于单根 Si/SiGe 纳米线,其热导率在超晶格周期间隔为 100~150 nm 时远远低于 20 nm(一般会低 10%~60%,视温度而定)。这种以 Ge 纳米线为核,外面裹有 Si/SiGe 层状超晶格的纳米线结构的热导性质表明,合金散射是其短波声子散射的主要形式,而边界散射则是其主要干扰。相比于相同直径下的掺杂 Si 纳米线,见图 1.2,在室温 300 K 下 Si/SiGe 超晶格纳米线的热导率要小 5 倍,且比体材料 Si 小 500 倍。纳米线在未来的热电应用中还需要更加深入的研究。

一维介观系统中的声子传输几乎达到了声子传输的极限条件,Roukes 等人测量了量子条件下的声子通用导热常数: $G_{\text{th}} = \pi^2 k_B^2 T / (3h)$ 。他们还将光刻制备的纳米束的声子散射性质和导电性质与传统的绝缘体材料进行实验比较,并取得了很

大的进展^[44]。

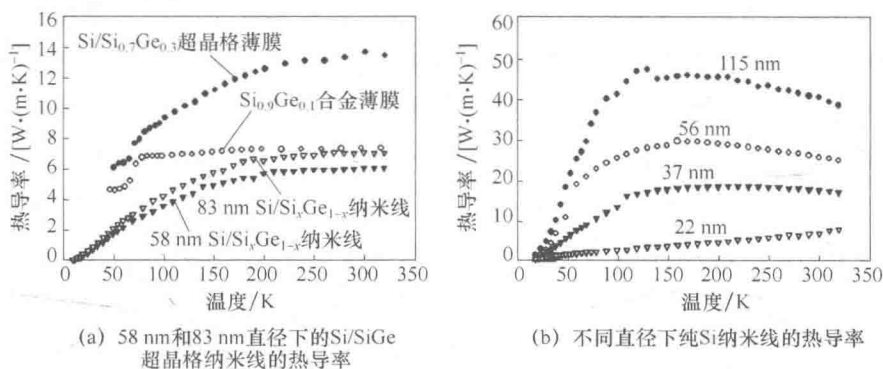


图 1.2 几种纳米线的热导率^[38]

1.2.5 光导率与化学传感

将半导体纳米线、纳米带和纳米管的表面暴露在能量高于其带隙的光照下,它们的电导率会增强。研究表明,ZnO 纳米线可以用作超高灵敏度紫外光开关,开关比可以达到 6,且能感应到极低强度的 365 nm 光。由于 n 型氧化物纳米线的光响应衰减时间与周围环境中的氧含量相关,有关学者认为其光电流的产生不仅仅靠其自身的电子-空穴对分离,还受到光诱导的表面氧化物电子注入的影响。为证明这一点,科学家们利用 SnO₂ 纳米线的分子吸附特性制备了一种气体感应器,该 SnO₂ 纳米线探测器在紫外光条件下可在室温下检测到 $3 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 的 NO₂。纳米线表面吸收的 NO₂ 会吸收自由电子并扩大纳米线表面的电子耗尽区,这样就会导致导电性降低,而紫外光可以解除吸附状态,所以可以持续探测 NO₂。之后还涌现出许多一维纳米结构的气体传感器,包括 ZnO 纳米带、In₂O₃ 纳米线、多晶 SnO₂ 纳米线、TiO₂ 纳米管阵列的气体传感器。

通常可以利用纳米线表面对分子的吸收性能来制备化学传感器,当然也可以利用纳米线的其他性质制备化学传感器。一维纳米结构具有极高的表面-体积比,使其探测气体时有极高的灵敏度和极短的反应时间,但是如何有选择性地探测目标气体是主要问题。例如,氧化物纳米线和碳纳米管(CNT)会在表面与气体发生氧化还原反应,这让它们在实际中更加难以探测。Maiti 利用密度泛函(DFT)计算了 SnO₂ 纳米带表面分子吸附情况的详细信息,得到了 3 个结论:①氧吸附只发生在表面氧空位;②表面吸附的 NO₂ 以 NO₃ 的形式存在;③室温下纳米线表面许多

分子处于游离态,吸附分子时会破坏纳米线本身的晶格结构,使探测结果偏移^[48]。纳米线化学传感器在液相时灵敏度会更高,在液相中施主-受主结合以及其他表面功能性分子可以提供更好的分子区别性能。科学家们认为纳米线和碳纳米管在不久的将来会成为一维化学传感器的主要材料。

1.2.6 磁效应

对于固体来说,磁效应受其尺寸的影响,理论上改变固体的维度可以增强其磁效应。例如,一个破损的对称表面吸附磁性原子时可以产生巨大的磁场各向异性。研究表明,一些主要的无磁系统,如 Pd 和 Pt 中,其表面原子悬挂键处的电子传输会产生铁磁极化传输通道,使系统向磁性系统转变。零维量子点中单域粒子的弱结构各向异性现象,以及它们在生物标签、磁运输阵列和高密度数据储存中的应用是目前其磁性研究的主要目标。

磁性量子点和量子线吸引了许多研究者的目光。一维磁性纳米结构不仅表现出了各向异性,其内部有着自身的磁性联系,这让它成为自旋电子器件的良好材料。一维磁性纳米结构系统的磁性会随尺寸改变,这让它的数据储存和探测上有良好的应用。目前一维磁性结构的主要材料是大面积铁磁纳米线阵列或刻蚀纳米线。一般来说,这些较大的多晶纳米线会存在一个平行于其轴向的磁场,这会产生一个与其直径成反比的力场。除去一些具有复杂磁晶性质的系统(如钴),小直径纳米线均表现出单畴偶极子性质。单根纳米线中磁场反转模式受其直径的影响,特别是直径在磁相干长度附近时,影响更甚。之前在一项研究中,Wernsdorfer 利用微型超导量子干涉器件(SQUID)观察了极细镍纳米线的磁场翻转过程,发现其磁场翻转模式为成核之后再传播,而不是相干旋转或卷曲^[50]。不定形态纳米线内微磁场的翻转从其一端开始成核,然后该核作为一个孤子传播到整个结构中。而极密纳米线阵列中的静磁耦合会使单根纳米线中的方形磁滞回路变细、变窄,偶极模型和磁力显微镜(MFM)的测试显示,如果要利用纳米线做磁寻址独立数据存储单元,其线间的相互作用必须减少。

微结构材料中的电子传输轨道较为通畅,自旋行为较为连贯,是研究自旋电子学的良好载体。在一维系统中,有关电沉积多层纳米线的巨磁电阻(GMR)中(电流垂直于几何平面)自旋相关电导率的初步研究工作已经开始。通过对一些具有不同重复结构的 Co/Cu、NiFe/Cu、Ni₈₀Fe₂₀/Cu 纳米线进行系统的研究,科学家们发现了表面散射和自旋扩散长度的测量方法,也测出了 Ni/NiO/Co 纳米线的磁隧

道结。然而,对一维纳米结构的自旋电子器件的开发还处于起步阶段;同时纳米线还可能具有平面电荷(CIP)和更复杂的磁结构,但尚未证实。

有实验证明氧化铝模板生长的铁磁纳米线在新兴的生物磁学有广阔的应用,磁性纳米结构提供了一种新生物分子感应、细胞探测的手段以及一些其他生物学方法。例如,Reich 注意到纳米线在低场下具有较大的剩余磁化强度,并依此研究了纳米线在生物传感中的应用^[53]。

1.2.7 电子输运

目前,对一维介观系统中电荷输运的研究已经较为成熟。介观域中的一个著名现象就是电导的量子化,其发生在准一维电子气所桥接的两个储电子层上,如在半导体点接触、机械断裂结或碳纳米管中。在理想轨道条件下,每个自旋简并量子通道会提供一个单位 $2e^2/h$ 的电导,研究表明,纳米线的电导量子化基于金属原子链,而不是基于独立合成的一维纳米结构。对于金属或半导体纳米线,其量子输运效应需要符合费米波长的结构(特别是直径为几十纳米的半导体纳米线和直径小于 1 nm 的金属纳米线)。但是由于细纳米线的合成以及建立纳米线之间高效传输的难度极高,关于这方面的研究依然欠缺。研究表明,有关单根 InP 纳米线在 0.35 K 下库仑阻塞效应的研究是可行的,相关报告还补充了 Samuelson 在纳米线量子电子学上的研究(他们使用 MBE 生长异质结纳米线,在温度低于 12 K 时制备了共振隧穿二极管^[54]和世界上第一个单电子晶体管^[55])。通过尺寸控制、界面和制备方案上的改进,室温纳米线量子器件是完全可以实现的。

内部具有 p-n 结的异质结纳米线生长技术的进步推进了单根纳米线 LED 和一些其他器件的发展。例如,已经有利用 VLS 生长的 Si 和 GaN 纳米线,以及多层金属棒制备的整流器,InP 纳米线 LED 也已研发成功。纳米线在电子应用中有以下几个优点:更小的设备尺寸,制造要求简单,更可控的有源接触。此外,单组分和调制纳米线中的电荷传输理论引起了强烈关注。

1.2.8 离子输运

纳米通道中的离子输运正受到越来越多的关注,最近的实验显示,单分子 DNA 或蛋白质在通过纳米通道时,其离子电流是可调制的。DNA 序列快速通过核苷酸低聚物监测器时产生的离子电导能可用作生物标签,促进了人工纳米孔的合成和生物分子运输的研究。纳米管提供了一个独特的高纵横比通道,可用于研