

北京大学纳米科技丛书

纳米光电功能薄膜

吴锦雷摇编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

纳米光电功能薄膜 吴锦雷编著 北京:北京大学出版社, 2005
(北京大学纳米科技丛书)

ISBN 7-301-10000-0

I. 纳... II. 吴... III. 纳米材料:光电材料:功能材料—薄膜 IV. 刘... 吴...

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第 000000 号

书名 名:纳米光电功能薄膜

著作责任者:吴锦雷 编著

责任编辑:孙瑶琰

标准书号:ISBN 7-301-10000-0

出版发行:北京大学出版社

地址:北京市海淀区成府路 252号 邮编:100871

网址:<http://www.pup.cn>

电子信箱:bjw@pup.cn

电话:邮购部 010-62750175 发行部 010-62750172 编辑部 010-62750173 出版部 010-62750174

印刷者:北京宏伟双华印刷有限公司

250毫米×165毫米 16开 320页 1印张 16.5千字

2005年 5月第 1版 2005年 5月第 1次印刷

定价:25.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:(010)62750175 电子邮箱:bjw@pup.cn

内 容 提 要

本书论述了无机纳米光电薄膜的制备、表征及其光学性能、电学性能和光电性能,也介绍了纳米激光材料的研究,系统地反映了光电功能薄膜学科的物理基础、研究方法。书中既有实验描述,也有理论分析,并涉及该领域国际上的最新进展和发展趋势。

本书内容新颖,深入浅出,适于作为高年级大学生和研究生的教学参考书,有助于他们在学习纳米光电功能薄膜材料的过程中掌握基本原理和实验方法。本书也可供从事相关领域研究的科研人员参考。

前 摇 摇 言

光电薄膜是重要的信息功能材料,它把光信号转变成电信号。金属纳米粒子埋藏于半导体中构成的复合介质光电薄膜与传统的光电薄膜不同,也与半导体薄膜不同,会表现出特殊的性能。例如,它们具有超快光电时间响应,有可能在高速光学和光电器件方面得到应用。

纳米材料是最近几年兴起的纳米科学技术中的重要研究内容。光电薄膜的厚度为纳米尺寸或者薄膜中的金属粒子处于纳米尺寸,都会使光电薄膜具有奇异的性能。要分析这些性能产生的原因,需要从介观物理和纳米电子学的角度来思考问题。

在纳米材料中,金属纳米粒子、半导体纳米线和纳米晶是科研中的热门课题之一,对这些材料光电性能的研究属于国际前沿研究领域。纳米激光功能材料的研究在最近几年才取得一些成果,例如氧化锌纳米线或硫化镉纳米线构建的激光器备受关注。

本书论述了无机纳米薄膜材料的光学、电学和光电性能,介绍了该研究领域的前沿进展。书中大部分内容是北京大学的科研成果,也包括了国内外学者的最新研究成果。主要内容涉及以下几个方面:

- (一) 介绍光电薄膜的制备和表征方法;
- (二) 介绍纳米材料的各种性能表现;
- (三) 从基本物理概念上简单讲述薄膜材料的电子能带理论;
- (四) 论述纳米光电功能薄膜的特殊光学性能(包括瞬态光学响应和三阶非线性光学性能);
- (五) 论述纳米光电功能薄膜的电学性能;
- (六) 论述纳米光电功能薄膜的光电性能(包括薄膜的光电灵敏度和超快时间响应);
- (七) 介绍稀土元素掺杂对纳米光电功能薄膜性能的改进;
- (八) 介绍纳米激光材料的最新研究成果。

本书第六章和第九章等章节中的一些段落选用了本课题组张琦锋、许北雪等人的论文内容。

作者希望本书能为读者在对新型纳米光电功能薄膜材料的学习、研究中掌握基本原理和实验方法提供一些参考。

书中难免有错误之处,诚恳地欢迎读者批评、指正。

吴锦雷

于北京大学

二〇〇九年 远月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 纳米材料在结构方面的分类	(1)
1.1.1 纳米材料的分类	(1)
1.1.2 零维纳米材料的结构	(1)
1.1.3 一维纳米材料的结构	(1)
1.1.4 二维纳米材料的结构	(1)
1.2 纳米材料的功能和应用	(1)
1.2.1 纳米材料的力学性能和应用	(1)
1.2.2 纳米材料的热学性能和应用	(1)
1.2.3 纳米材料的电学性能和应用	(1)
1.2.4 纳米材料的光学性能和应用	(1)
1.2.5 纳米材料的光电性能和应用	(1)
1.2.6 纳米材料的磁学性能和应用	(1)
1.2.7 纳米材料的超导性能和应用	(1)
1.2.8 纳米材料的化学性能和应用	(1)
1.3 纳米薄膜	(1)
1.3.1 纳米薄膜的分类	(1)
1.3.2 纳米薄膜的功能	(1)
1.4 光电功能薄膜	(1)
1.4.1 光电效应	(1)
1.4.2 光电发射	(1)
1.4.3 光电薄膜研究趋势	(1)
参考文献	(1)
第二章 光电功能薄膜的制备	(1)
2.1 真空沉积法	(1)
2.1.1 真空沉积法的实验原理	(1)
2.1.2 真空沉积法的基本实验设备	(1)
2.1.3 早期制备光电薄膜真空沉积制备法	(1)
2.2 溅射法	(1)
2.2.1 溅射的基本实验规律	(1)

圆磁控溅射	(猿)
圆射频溅射	(猿)
圆粤粤的光电薄膜溅射制备法	(源)
异圆薄膜生长机理	(源)
圆吸附现象	(源)
圆成核和薄膜的初期生长	(源)
圆薄膜的形成	(源)
圆薄膜生长模式	(源)
异圆影响薄膜生长和性能的一些因素	(源)
参考文献	(源)
第三章摇纳米薄膜材料的表征	(缘)
异圆薄膜材料的表征技术	(缘)
猿主要表征方法和用途	(缘)
猿入射粒子与固体表面的相互作用	(缘)
异圆原子结构的表征	(缘)
猿低能电子衍射	(缘)
猿透射电子显微镜	(缘)
猿扫描电子显微镜	(缘)
猿扫描隧道显微镜	(缘)
猿原子力显微镜	(远)
猿溅射法制备的粤粤的光电薄膜的结构	(远)
异圆薄膜成分的表征	(远)
猿载射线光电子能谱学	(远)
猿俄歇电子能谱学	(远)
猿俄歇电子出现电势谱学	(远)
异圆电子结构和原子态的表征	(苑)
猿紫外光电子能谱学	(苑)
猿拉曼散射谱	(苑)
猿电子出现势谱中的伴峰	(愿)
参考文献	(愿)
第四章摇纳米光电薄膜的能带结构和电学特性	(愿)
异圆能带理论	(愿)
源布里渊区与能带	(愿)
源原子能级与能带	(愿)
源能态密度	(怨)

异质结薄膜的能带结构	(28)
源层金属与半导体接触	(28)
源层绝缘层的薄膜的能带结构	(28)
源层导电层的薄膜的能带结构	(28)
源层负电子亲和势	(28)
异质结超晶格薄膜的能带结构	(28)
源层超晶格薄膜的特点	(28)
源层超晶格薄膜的能带结构	(28)
源层超晶格薄膜的能带结构	(28)
异质结薄膜电学特性的测量方法	(28)
异质结导电特性曲线的回路效应	(28)
参考文献	(28)
第五章 纳米光电薄膜的光学特性	(28)
异质结纳米粒子的光吸收	(28)
源层金属纳米粒子的光吸收	(28)
源层纳米粒子分散系的丁铎尔效应	(28)
源层蓝移和红移现象	(28)
源层纳米粒子的紫外光吸收特性	(28)
源层纳米粒子的红外光吸收和反射	(28)
异质结纳米光电薄膜的光吸收谱	(28)
源层纳米光电薄膜的光吸收实验现象	(28)
源层金属纳米粒子的表面等离子激元共振吸收	(28)
源层薄膜光吸收的有效介质理论	(28)
源层纳米粒子复合薄膜的光吸收系数	(28)
源层吸收峰位红移和吸收带展宽效应	(28)
源层束缚电子的带间跃迁吸收	(28)
源层杂质能级电子的跃迁吸收	(28)
异质结金银纳米粒子/稀土氧化物薄膜光吸收谱	(28)
源层金银纳米粒子/稀土氧化物薄膜的光吸收	(28)
源层金银纳米粒子与稀土氧化物相互作用	(28)
异质结金属纳米粒子/半导体薄膜在电场作用下的光吸收特性	(28)
源层薄膜在电场作用下的近紫外波段光吸收增强现象	(28)
源层薄膜在电场作用下的近红外波段光吸收特性	(28)
异质结量子点的纳米粒子的光致荧光	(28)
源层纳米粒子的动态光致荧光	(28)

半导体材料的内场助光电发射	(152)
金属纳米粒子半导体薄膜内场助光电发射增强 特性	(152)
参考文献	(153)
第八章 纳米光电薄膜的时间响应	(154)
光电发射的时间响应	(154)
光电发射时间响应的理论模型	(154)
对粤粤的光电薄膜时间响应分析の設定	(155)
金属纳米粒子中光电子的传输时间	(156)
光电子穿过粤粤层到达表面逸出	(156)
光电子时间传递扩展	(156)
入射光波长(光子能量)对时间响应的影响	(157)
表面位垒对时间响应的影响	(157)
薄膜厚度对时间响应的影响	(157)
光学瞬态时间响应	(157)
光学瞬态过程的泵浦探测技术	(157)
金属纳米粒子半导体薄膜的光学瞬态时间响应	(157)
非平衡态电子弛豫	(158)
电子与声子的相互作用	(158)
参考文献	(158)
第九章 掺杂稀土元素的光电发射薄膜	(158)
掺杂稀土元素对粤粤的光电薄膜光电发射性能的增强	(158)
样品制备	(158)
掺杂稀土元素对光电发射性能的影响	(159)
稀土元素对光谱响应特性的影响	(159)
稀土元素对薄膜微结构的影响	(159)
稀土元素对光电发射性能增强机理的分析	(159)
稀土元素在纳米金属粒子半导体薄膜中的能量传递作用	(159)
稀土与真空蒸发沉积粤粤纳米粒子的金属间 化合	(159)
稀土金属及其化合物的源能级	(159)
粤粤薄膜中稀土与粤粤金属间化合物的能量 传递模型	(159)
稀土元素对真空蒸发沉积粤粤纳米粒子的细化作用	(159)
稀土对真空蒸发沉积粤粤纳米粒子的细化现象	(159)

怨猿源 摇物质沉积生长动力学	(圆猿猿)
怨猿缘 摇稀土元素细化作用的机理	(圆猿源)
怨猿远 摇纳米粒子的密度与基底表面徙动激活能和表面 吸附能的关系	(圆猿缘)
怨猿苑 摇纳米粒子密度变化与基底表面徙动激活能和表面 吸附能增量的关系	(圆猿远)
怨猿愿 摇稀土元素对不同基底表面徙动激活能和表面 吸附能的影响	(圆猿苑)
参考文献	(圆猿愿)
第十章 摇纳米激光功能材料	(圆猿怨)
异园园 摇在的纳米材料	(圆肆园)
异园园 摇在的薄膜的制备	(圆肆园)
异园员 摇在的纳米线的制备	(圆肆一)
异园圆 摇在的纳米线的荧光特性	(圆肆二)
异园猿 摇在的纳米材料的光致激光	(圆肆猿)
异园猿 摇在的纳米微晶的激光发射	(圆肆猿)
异园肆 摇在的纳米线的激光发射	(圆肆肆)
异园肆 摇在的纳米线的电致激光	(圆肆伍)
异园肆 摇在的纳米线光学谐振腔	(圆肆伍)
异园伍 摇在的纳米线电致激光器	(圆肆陆)
异园缘 摇在的纳米晶激光器的前期研究	(圆肆陆)
异园缘 摇在的纳米晶的制备	(圆肆陆)
异园陆 摇在的光放大	(圆肆柒)
异园陆 摇在的纳米晶的净增益横截面	(圆肆捌)
异园柒 摇在的光增益的原因	(圆肆玖)
参考文献	(圆肆玖)

第一章 绪论

纳米材料在结构方面的分类

纳米材料是整个纳米科学技术领域的重要组成部分,它涉及纳米材料的结构、性能、应用以及纳米材料的制备工艺和检测手段等各个纳米研究领域,例如纳米电子学、纳米化学、纳米生物学等,都涉及纳米材料的研究

纳米材料的分类

“纳”是英文单词“nanometer”第一个音节的译音,其含义是“十亿分之一”(在我国台湾被译做“奈”)。纳米是一个尺度的概念,公认的纳米材料尺度定义为 10^{-9} ~ 10^{-7} m的范围。一般地讲,当构成材料的基本单元在立体空间有一个或多个方向是处于纳米尺度,则可把这种材料看做为纳米材料。纳米科学指的是除了材料具有纳米尺度之外,还应同时具有该尺度下所表现出的特有性能。

在几何中,把一个点视为没有大小,也没有面积和体积;把一条线视为只有长度,而没有宽度;把一个面视为具有长度和宽度,而没有厚度。几何中的点、线、面的概念延伸到纳米材料领域,可以分别称为零维、一维和二维纳米材料:

(0) 零维纳米材料,类似于点状结构,立体空间的三个方向均在纳米尺度,如纳米粒子、原子团簇等;

(1) 一维纳米材料,类似于线状结构,立体空间的三个方向中的两个在纳米尺度,如纳米线、纳米棒、纳米管等;

(2) 二维纳米材料,类似于面状结构,立体空间的三个方向中的一个在纳米尺度,如纳米薄膜、纳米多层膜、超晶格薄膜等。

以上这些基本单元若在一定条件下表现出纳米科学意义上的量子性质,那么可以分别称为量子点、量子线和量子阱。

零维纳米材料的结构

原子团簇是纳米材料的最小单元,它是指几个到几百个原子的聚集体,尺寸在 10^{-9} ~ 10^{-7} m左右。原子团簇可分为一元原子团簇(由单一元素的原子组成)、二元原子团簇(由两种元素的原子组成)和多元原子团簇(由多种元素的原子组成)。这些原子团簇可以是原子的聚合,也可以是原子的化合物。金属元素和某些非金属元

素都可以形成原子团簇,如 n 个原子分别形成 n 个原子团簇(灶为正整数),悦形成悦₁、悦₂或悦₃等多种团簇,附和孕形成附₁、附₂团簇(皂为正整数)等援

在透射电子显微镜(简称透电镜)下观察,把纳米粒子放大 10^4 万以上,可以清楚地看到纳米材料的结构援图 1-1 是粤经蒸发沉积在杂的基底上的粤纳米粒子形貌像援这些粤微粒是孤立分布在基底上的援如果蒸发沉积的粤原子增多,粤微粒会长大,某些粤微粒会相连,形成类似于网络的结构,如图 1-2 所示,用结构学上的名词称为迷津结构援如果沉积的粤原子不断增多,会导致粤连成一片,而形成薄膜援

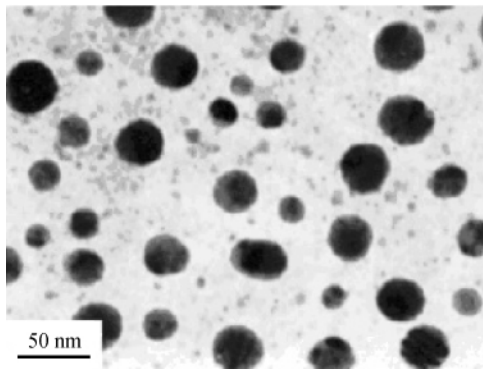


图 1-1 粤在杂基底上的孤立纳米微粒形貌

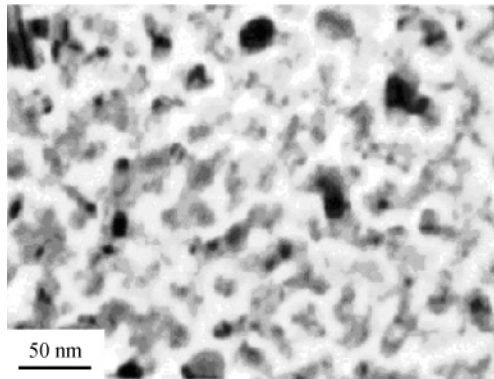


图 1-2 粤纳米粒子在杂基底上形成的网络结构形貌

20 世纪 80 年代,人们发现了由 12 个悦原子组成的悦₁₂原子团簇[奥·远]援它的结构外形像足球,12 个悦原子排列在一个截角 12 面体的顶点上,构成一个中空球体,其表面总共由 32 个小表面组成,包括 12 个六边形和 20 个五边形,如图

图 1-1 所示的直径为 0.35 nm 。若考虑到碳原子的直径为 0.35 nm ，则碳的球体中心有一个直径为 0.35 nm 的空腔。

化学分子、生物病毒等也属于纳米粒子。

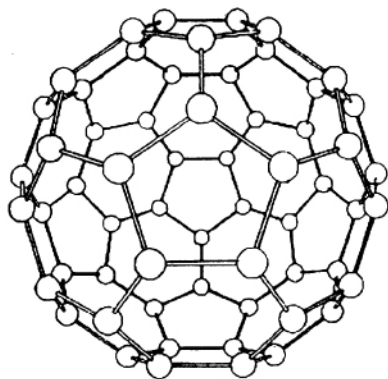


图 1-1 碳球结构示意图

1.1 一维纳米材料的结构

碳原子排列成不同的结构就会形成不同的材料。我们知道，由碳原子排列成层状结构就是石墨；如果碳原子排列在一个由三角形构成的正四面体的顶点位置，就是硬度极高的金刚石。如果把石墨的某一层卷成一个筒，就是碳纳米管的基本形态。卷曲的石墨层数不同，或者卷曲的角度不同，或者卷曲的直径不同，就会形成不同的碳纳米管。

碳纳米管是近年来纳米科技研究中的热门课题。碳纳米管有单壁和多壁之分。多壁碳纳米管由几个到几十个单壁碳纳米管同轴套装构成，如图 1-2 所示，管间距在 0.35 nm 左右。碳纳米管的管壁侧面由碳原子六边形组成，管的两端由碳原子的五边形封口，如图 1-3 所示。根据碳纳米管侧壁原子排列的不同，又可分为锯齿形碳纳米管和手性碳纳米管等。它们的电子输运性能不同。

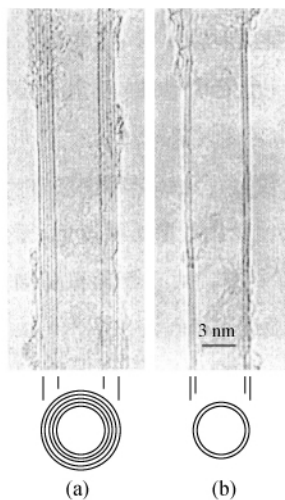


图 1-2 电子显微镜下的碳纳米管形貌像
(a) 多壁碳纳米管；(b) 单壁碳纳米管

它们的电子输运性能不同。

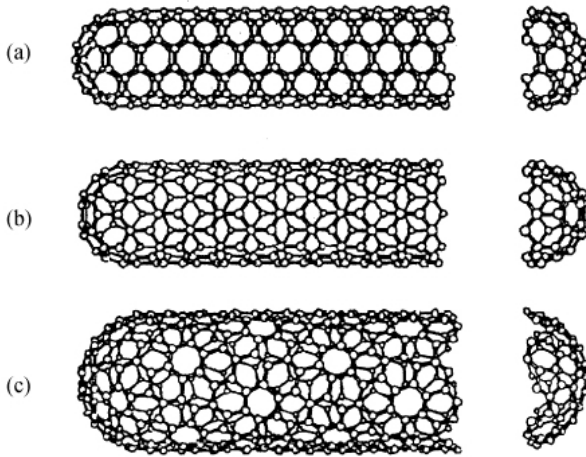


图 1.1.1 碳纳米管的原子结构示意图
 (a) 单壁碳纳米管；(b) 锯齿形碳纳米管；(c) 手性碳纳米管

若线状纳米材料的结构是实心的，则称为纳米棒或纳米线^[1-3]。一般把长度与直径的比率小的称为纳米棒，比率大的称为纳米线。纳米线的长度一般超过 1 μm。在单晶基底上蒸镀一层厚度为 10 nm 的 Al 膜后，在一定温度下 Al 经由 Al₂O₃ 薄膜生长出 Al 纳米线。图 1.1.2 显示 Al 纳米线卷曲成团状^[4]，如果把它们伸展开，其长度超过 1 μm。图 1.1.3 显示的是横截面图^[5]。Al 纳米线可以直立在基底上生长，当生长到一定长度后才会躺倒。

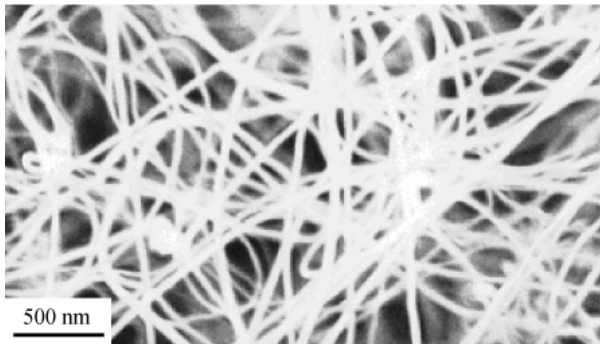


图 1.1.2 单晶基底上生长的 Al 纳米线



图 1-1 单晶基底上直立生长的纳米线的横截面图

二维纳米材料的结构

纳米薄膜包括两种结构：一种是薄膜的厚度在纳米尺度；另一种是薄膜中含有纳米粒子。例如，量子阱是光电发射薄膜，它是把量子纳米粒子埋藏于衬底的半导体中构成的，厚度约为几纳米。

把不同纳米薄膜按一定顺序在厚度方向上制备在一起，就构成纳米多层膜。例如，量子阱、量子点、量子线多层膜可以形成巨磁电阻薄膜，量子阱、量子点、量子线等都是巨磁电阻薄膜。

如果逐层沉积不同结构或不同成分的材料，严格控制每层厚度，交替沉积，可形成厚度方向的周期结构，这是超晶格薄膜的基本结构特征，如图 1-2 所示。两种材料的晶格常数（即原子规则排列时的间距）相近，但禁带宽度（即无附加能量条件下电子不可跃迁的能带宽度）不同，例如 GaAs 和 AlAs 可以构成一种超晶格薄膜，GaAs 和 AlGaAs 可以构成另一种超晶格薄膜。超晶格薄膜在一定条件下，电子的迁移可以使能量发生转换，若电子能量转换为光子发射，由此可设计出量子阱激光器。

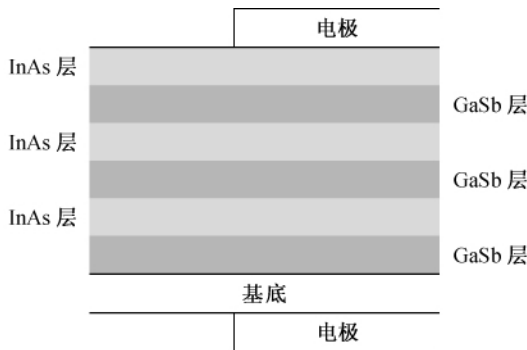


图 1-2 超晶格薄膜的基本结构示意图

可见,远皂微晶样品的维氏(灾)硬度是缘皂粗晶的缘倍援大家知道,人的牙齿有很高的强度,经研究发现,牙齿是由羟基磷酸钙等纳米材料与胶质基体复合构成的援

然而在另一种情况下,纳米粒子制成的纳米陶瓷却可以表现出超塑性,这就是媒体报道中提到的“摔不碎的陶瓷碗”援世纪愿年代后期,人们发现复相陶瓷在的转管,在的转来石,杂鼻,杂鼻,转等具有超塑性[猿-猿]援超塑性主要是材料中的纳米粒子界面在起作用,界面数量有一个临界值,即数量太少,没有超塑性,数量过多,会造成材料强度下降,也不能成为有用的材料援研究得到,陶瓷材料表现出超塑性的微粒尺寸范围是员皂~缘皂,这反映出纳米陶瓷表现的超塑性[猿]援这是员年德国专家匀在墨西哥坎昆(悦)市召开的第一届纳米结构材料国际会议上展示的成果,即由粒径为源皂的微粒烧结成直径为员皂,厚度为园皂的陶瓷片(图中左侧样品),在陶瓷的熔点温度以下的苑益受到圆皂强的作用,从而产生拉伸形变,直径延伸为员皂(图中右侧样品)援

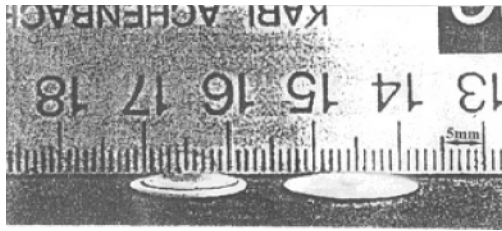


图 员 摇 摇 摇 纳米陶瓷片的超塑性

碳纳米管是员年日本 晕实验室的研究员 援用高分辨电子显微镜首次观察到的[苑]援这个发现引起人们的极大兴趣,首先是碳纳米管的力学特性援理论计算表明,碳纳米管的拉力强度比钢的高约员倍,是目前拉力强度最大的材料[猿-猿]援单壁碳纳米管可承受扭转形变,应力去除后能恢复原形,压力也不会使碳纳米管断裂援这些力学性能使碳纳米管有很强的应用背景,例如可作为复合材料的增强剂援

现在,人们研究用碳纳米管作为高密度电子源的场发射材料[源-源],碳纳米管还有储氢性能[源-源],可作为清洁燃料的载体援随着研究的深入,除碳纳米管外,已制备出很多其他成分(例如 宰杂, 配杂, 晕等)的纳米管援

下面,我们看一个利用碳纳米管的力学振动来作为“纳米秤”的例子援秤是用来称物体质量的工具援我国在公元前就有杆秤,利用杠杆原理把未知物与标准物(秤砣)的质量进行比较,以得出物体的质量援测量质量较大的物体,可以采用化整为零的方法援曹冲称象”的故事就是这种方法的一个典型示例:曹冲用水