

纳米材料体系物理简介

Outline of Nano-scale Materials Physics

解思深

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

【摘要】 本文简要地叙述了纳米材料物理的发展历史,研究的主要对象和基本物理特征。并对它的主要研究内容、研究动向和可能的应用做了简单的说明,也介绍了国内、外研究的现状。

【Abstract】 The development history of nanomaterials physics is described briefly. The main research objects and basic physical characteristics as well as the physical properties of this system are discussed. Meantime, the research contents and developing directions as well as potential applications of this kind of materials, finally, the research status around the world are introduced.

关键词: 纳米材料 量子限域效应 超微粒子

Key words: Nano-scale materials Quantum confinement effect Ultrafine particles

1 引言

纳米材料物理(Nanomaterials physics)是80年代末期发展起来的新的学科领域。它的基本思想是用纳米尺寸的颗粒或团簇来组成物质,在纳米尺寸(10^{-10} — 10^{-7} m)范围内认识颗粒内部和颗粒之间的相互作用和物质运动的规律,并通过在纳米尺度内直接操作和安排原子、分子和团簇来创造新物质。它所研究的领域可以分为三个层次:一是组成纳米材料的基本单元——超微颗粒或超微粒子的物理性质,这一层次研究的对象的尺寸处在1~100nm之间,每一个超微粒子内部只包含几十到几个原子,量子效应得以充分地展示,是人类过去从未涉及的处于宏观和微观的中间领域;二是用这些超微粒子来组成的大块材料——纳米材料,由于在纳米材料中引入了超微粒子之间的耦合作用和界面,使材料的物理性质既不同于传统的大块材料,也不同于超微粒子本身,从而开辟了认识物质世界的新层次;第三个层次是用超微粒子在空间有序排列组成的一维、二维或三维的体系,这就使人们可以按照自己的意愿来设计和制备具有特定性能的材料,把改造自然的能力直接体现到纳米尺度甚至分子、原子的范围。这三个层次的研究标志着物理学进入了一个新领域——纳米领域。

显然,纳米材料物理研究和纳米制备技术的发展是密不可分的。著名物理

学家、诺贝尔物理奖获得者理查德·费曼在1959年曾预言:“如果有一天可以按人的意志安排一个个原子,将会产生怎样的奇迹?”经过30多年的发展,纳米材料物理研究经由70年代的超微粒子的制备、表征和物理性质的研究,到80年代纳米晶材料的发现,再到90年代纳米微加工和自组材料生长和理论上的研究。今天这个美好的梦想已经成为现实。60年代,日本科学家久保首先提出了在纳米金属微粒中,由于粒子中电子的运动受限而导致电子的能带由连续态变为分离的能级。在此之后,日本科学家在超微粒子的各种制备方法和物理性质的研究方面做了大量的工作。到80年代,德国萨尔大学格莱德开创性地将纳米尺寸的颗粒在真空条件下压成大块的纳米晶材料(Nano-crystalline materials),开辟了纳米材料的新领域。他和阿贡试验室的同行们研究成功纳米陶瓷氟化钙和二氧化钛,在室温下显示良好的韧性,在180℃经受弯曲并不产生裂纹,这一突破性进展,使那些为陶瓷增韧奋斗将近一个世纪的材料科学家们看到希望。同时,纳米晶材料还在非线性光学、光发射、光吸收、光电导、导热性、催化、敏感特性和磁性以及力学性能方面都表现出明显不同于同类传统材料的特性,在高技术应用上显示出潜在的应用前景。但是,作为纳米科学技术的一个重要分支——纳米材料体系物理的研究和应用,直到90年代初才崭露头角。它的发

展和将来的应用得益于超纯材料和超薄材料制备技术的发展和纳米微加工技术的进步。例如,美国商用机器公司(IBM)两名科学家利用扫描隧道电子显微镜(STM)直接操作原子,成功地在Ni(镍)基片上,按自己的意志安排原子组合成“IBM”字样,日本科学家已成功地将硅原子堆成一个“金字塔”,首次实现原子三维空间立体搬迁。1991年IBM的科学家还制造了速度为二百亿分之一的氩原子开关,专家们预计,这一突破性的纳米高科技研究工作将可能使美国国会图书馆的全部藏书储存在一个直径仅为0.3米的硅片上。再以纳米材料的电子输运特性和纳米光电特性为例,如已制造出一种尺寸只有纳米的复杂分子,它具有“开”和“关”的特性;用多晶硅量子点制成的单电子库伦阻塞器件;以CdS/HgS量子点列阵制成的超小型的、在室温工作的蓝-绿激光器以及GaAs/GaAlAs、CdS/HgS量子点列阵制成的超小型的在室温工作红外激光器等。特别应强调的是在近年来发展起来的纳米材料体系,它具有传统材料不具备的奇异特性,已引起了科学家们的极大兴趣。

在这里,我们要特别指出当前纳米材料体系的范围已远远超出了格莱德的原始的定义。在给出它的新的范围的定义之前,我们有必要提一下和纳米材料物理有关的纳米科学技术的其它的分支领域。当前,纳米科学技术已经发展到包括以下几个分支领域:

1.1 纳米电子学

纳米体系内电子的德布洛意波长已与体系的特征尺寸相当,电子应被当作具有波动特性的电子波,它具有完全不同于现有的微电子学器件的工作原理,并已成为新一代微电子学的生长点。目前,单电子器件已成为研究的热点。

1.2 纳米生物学

在纳米尺度上认识生物大分子的精细结构及与功能的联系,并在此基础上按自己的意愿合成,制造具有特定功能的生物大分子,使基因工程变得更加可控,人们可根据自己的需要,制造多种多样的生物“产品”。

1.3 纳米机器人和纳米力学的研究

用原子和分子直接组装成纳米机器人不但其速度、效率比现有机器人大大提高,而且应用范围之广,功能特殊无污染是现有机器人无法比拟的。

1.4 纳米药学

医生可以应用纳米机器人直接打通脑血管,清出心脏动脉中脂肪沉积物,也可以通过把多种功能纳米微型机器注入血管内,进行人体全身检查和治疗;药物也可以制成纳米尺寸,直接注射到病灶部位,大大提高医疗效果减少副作用。

另外还有扫描探针显微学在纳米科技中的应用、纳米化学、纳米机械学与超加工技术等研究领域等。应该指出的是,几乎所有的纳米科学技术都是与纳米材料体系的物理研究密切相关。因此,在本文中讨论纳米材料体系物理的时候,也就必然要涉及到纳米科技的各个领域。

2 纳米材料体系物理

纳米体系的定义:纳米材料体系应被看作是由纳米尺寸的颗粒或团簇组成的聚集体;它应包括组成单元的相互作用(耦合或关联);它可以是排列有序、也可以是无序的。

纳米材料体系物理是研究纳米尺度范围内出现的新的物理现象和物理效应,主要是探索限域引起的量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和表面效应,从而导致纳米体系具有与常规宏观体系和微观体系不同的新的物理现象和效应。

由于组成纳米材料的基本单元——超微粒子的尺寸小,其尺寸与电子的德布洛意波长、超导相干波长或激子玻尔半径相比拟。电子被局限在一个体积十分小的空间内,宏观固体的准连续能带

消失了,电子能带表现为分离的能级,而且电子的相干性也有所增强。电子分离能级的间隔很小,一般在相当于绝对温度 $1/10$ 度到 1 度,所以只有在很低的温度下才能观察到这一量子限域效应。现在,举几个例子:第一个例子是著名的库伦阻塞效应,在间距很近的正、负电极之间放置一个纳米粒子(尺寸为 50nm),纳米粒子与电极的距离也在几十纳米。当在正、负电极加以适当的电压时,会有电子从负极隧穿到纳米粒子上。但是,当粒子获得了第一个电子之后,它的静电库仑作用阻止了下一个电子从负极到达粒子,只有在粒子上获得的多余电子隧穿到正极之后,下一个电子才能到达。如果,在正、负电极之间平行放置两个分开的纳米粒子,再在两粒子之间加以偏压来调整其间的耦合大小,那么就可观察到更加丰富的物理现象。第二个例子是纳米粒子发光的蓝移现象,在直接带隙半导体如 GaAs 或 CdS 的量子点(超微粒子)列阵中,分别观察到蓝-绿激光和红外激光。激光的波长受到粒子的尺寸的影响,被称做为尺寸可调谐的激光器。在间接带隙的半导体如 Si 、 Ge 中,有可能通过量子限域效应和平移对称的破坏而转变为直接带隙的半导体。有人认为这就是多孔硅发光的可能的机制。第三个例子是磁性纳米粒子之间的磁化隧穿,在低温下磁滞曲线上每隔固定的间隔即出现台阶。总之,在纳米材料中,粒子的尺度下降使它包含的原子数大大降低,但电子运动被限制在很小的区域内,电子之间的相互作用十分显著,是一个显著的强关联体系;另外,在纳米粒子这一尺寸内,即使很小的场强下都使这一体系处在强场中;还有,在这一体系中发生的过程,都集中在纳米尺度内,这些过程在时间上是快过程,这就使得纳米体系的光、热、电、磁等物理性质与常规大块材料不同,出现了许多新奇特性。纳米材料体系物理是在揭示纳米尺度范围新现象、新效应的基础上找出新的规律,并提出新的概念,建立描述纳米体系新的物理框架。纳米体系物理研究范围主要包括:

2.1 纳米有序阵列体系

将金属纳米粒子、半导体纳米粒子按一定的周期整齐排列,形成纳米势阱网格系统,可以控制纳米颗粒的大小和排列的周期,在外场的作用下研究该体系的电、光、磁等特性以及颗粒尺寸和排

列周期对各种物性的影响。由于电子被局限在纳米尺度范围,电子限域将使该体系的物性与常规体系不同,存在临界效应。例如:可以调整颗粒尺寸、排列周期和外场参数来控制物性的临界效应。当电压很低时,电子被限制在纳米尺度范围运动,升高电压可以使电子越过纳米势垒形成费米电子海,使体系变为导电。这种绝缘到导电的临界效应是纳米有序阵列体系的特点。光、磁等现象也有类似的临界效应。开展对这一体系的研究不但有科学意义,而且有重要的应用前景。

2.2 纳米颗粒与介孔复合体系

这一体系是将纳米颗粒或团簇添加到具有介观尺度的空隙的介孔中。纳米颗粒可以是金属,也可以是半导体;可以是磁性粒子,也可以是铁电体小颗粒。介孔固体可以是氧化物、磷酸盐或是碳酸盐,空隙可以是随机分布也可以是有序排列。纳米颗粒添加后形成了介孔复合体。由于限域效应、界面耦合的作用,这种异质异相的介孔复合体出现了既不同于纳米颗粒也不同于介孔材料本身的性能,出现了独特的新现象。例如,把过渡族金属铁、钴、镍纳米粒子添加到三氧化二铝介孔中会出现铁、钴、镍截然不同的磁学现象,加钴的介孔复合体磁滞回线变得很宽,加铁的变的很窄,加镍的磁化率出现异常。高于居里点,磁化率等于零,低于居里点,磁化率等于常数。银纳米颗粒与二氧化硅介孔固体复合,介电常数增加一个数量级。介孔复合体界面耦合和激子限域会导致光学非线性 and 奇特的光吸收现象。

2.3 纳米颗粒与流体介质复合体系

这种体系实际上是纳米颗粒悬浮在液体中,在光、电、磁和力场作用下引起复合体系粘滞系数发生变化,在外场的作用下,颗粒在悬浮液中排列的有序和无序将导致物性变化的临界效应。对这一体系的深入研究既有实际意义又有理论价值。

2.4 纳米镶嵌复合体系

这个体系包括纳米颗粒膜和颗粒固体。由于颗粒的小尺寸效应、界面效应和量子效应使得该体系出现许多新奇的特性。巨磁阻、巨矫顽力、磁光效应、介电限域等都是近年来在这一体系中发现的引人注目的新现象,引起了凝聚态物理和材料物理科学家们的极大兴趣。研究颗粒的尺寸、形貌、分布及体积百分比的变

化对各种性能的影响,探索新现象产生的原因是当前纳米镶嵌体系物理研究的重要趋势。

2.5 单个原子的操纵和分子剪裁以及纳米微区内物理信息的检测

扫描探针显微学是以扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)等新型系列扫描探针显微镜SPM为主要实验技术,在纳米级乃至原子级的水平上研究物质表面的原子和分子的几何结构及电子行为有关的物理、化学性质,在纳米尺度上研究物质的特性。SPM在纳米电子学、纳米体系物理、纳米材料学、纳米生物学、纳米化学和纳米加工等几乎所有纳米科学的分支领域中都发挥着重要的、不可替代的作用。

SPM在纳米科学中的应用主要包括在纳米尺度上的观测与纳米加工两个方面。在观测方面,主要是应用SPM对针尖与样品之间电、力、磁、光等区域相互作用的极端敏感性,在纳米尺寸,乃至原子或分子尺度上研究物质的结构微观形貌及电、力、磁、光等相互作用有关的新现象和新效应,为纳米科学的研究真正在纳米尺度上进行奠定重要的实验基础。

SPM对表面的纳米加工包括对原子、分子的操纵和对表面的刻蚀。利用STM,已成功的实现了对单个原子和分子的操纵,同时,用STM对表面进行纳米刻蚀可以在一非常局域的区域提供能量,使化学物质分解,分解产物包括沉积到表面的金属物质或参与刻蚀反应的腐蚀物质。另外,STM扫描探针显微学已被广泛应用于纳米尺度上的新现象和新效应的研究。而用STM扫描探针材料表面的重构、缺陷、吸附、反应、扩散、运动、物质的生长及其动力学、运动学等进行了研究。为进一步研究纳米体系物理奠定了基础,也是一个技术上的突破。

2.6 纳米材料体系物理的基本问题的研究

纳米材料体系物理的基本问题的研究集中在以下几个方面:尺寸限域诱导的量子现象、电子传输的尺寸效应、电子和声子的局域性、纳米体系内电子和声子波函数的表征;量子尺寸效应诱导的光、电、磁、热、光学非线性等新现象;纳米体系中的宏观量子隧道效应、电子自旋构象、磁相反常;极端条件下纳米体系物性、量子输运;纳米材料中的晶格畸变、缺陷及界面原子构型的直接观察,纳米材料不完整区的原子位移和应变场分布;异质纳米微粒复合体的界面电子结

构、界面耦合及界面热力学等。

2.7 大块纳米晶材料的制备和物理性质的研究

大块纳米晶材料的制备方法的研究中,最近发展了多种方法,如非晶态晶化、高能球磨和超高真空下的原位加超高压的方法,制备高密度的大块纳米晶材料,以进行有关的基本物理性质的测量和研究。

3 纳米材料体系物理研究的动向

纳米材料体系物理是80年代后期发展起来的面向21世纪的综合交叉性学科领域,是在纳米尺度上新科学概念和新技术产生的基础。它把现代物理知识和以扫描隧道技术、超微细加工、计算机等为代表的高技术相结合,在纳米尺度上(0.1nm到100nm)研究物质(包括原子、分子)的特性和相互作用,以及利用原子、分子及物质在纳米尺度上表现出来的特性制造具有特定功能的产品,实现生产方式的飞跃。

在一个方面,它着重于纳米尺度上的新现象及新效应的研究。如量子输运、库仑阻塞效应、扫描隧道显微镜对单个分子剪裁与原子操纵、STM对表面的纳米微区内的光、电、磁等物理信息的测量;SPM对表面重构、缺陷、吸附、反应、扩散、运动、物质的生长,及它的动力学、运动学的研究,在传统的领域中如对半导体和金属的研究,涉及半导体上生长、异质结构、表面再构和表面性质等。发现了许多新现象,如化学键合力的图形与研究,并对一些效应作了比较深入的探索,如量子点效应。对金属的研究涉及金属表面结构,金属有序吸附与反应,金属上分子吸附和扩散诸多方面。还有对超导现象、 C_{60} 行为,膜生长性质等的研究领域。对有机物的研究正逐渐增多。在学科的交叉上,有了新的发展,如应用原子力显微镜对活性物质及有机物的纳米范畴的研究,应用磁力显微镜对纳米级磁畴的研究,如矫顽力的增强,巨磁阻,巨磁热导,巨磁电势中的异常等等。

另一方面,它特别强调在应用和开发新器件上的研究,如对超高密度存储的研究;就微电子学而言,目前达到的高密度信息存储为 10^6 Bit/cm²,纳米电子学不仅要具有高集成度的纳米电子器件,而且也要实现超高密度大于 10^6 Bit/cm²信息存储的功能,目前由于纳米加工的进展,存在对不同材料不同方法提出实

现超高密度存储的可能性,目前尚没有将这种可能变为现实。这一命题导致众多的科学工作者投入,纳米级有机镶嵌薄膜已具有电学双稳态特性,将极有可能实现超高密度存储的功能。再如对单电子器件的研究,超微型激光器的研究,超微型传感器的研究,原子激光器的研究,微腔激光器的研究等,都有了突破性的进展。

最后,应提到将纳米材料体系的研究中的科技成果迅速地应用到现有的材料的改善和提高性能上,已成为当前的研究热点之一。

在纳米材料学研究方面,我国科技工作者开展工作比较早,业已形成了一定的规模,研究的基础、实力和成果的水平都已达到和接近当今国际先进水平。从1992年10月,纳米材料作为国家攀登计划A的重大基础研究项目以来,在纳米材料的制备、表征、纳米块体合成和纳米添加复合材料的获得等方面都取得了很大的成绩。能制备几十种包括纳米金属、合金、离子晶体、纳米陶瓷、氧化物、氮化物、碳化物、半导体、铁电体及纳米金属间化合物等材料。研制了多种制备纳米材料的仪器设备,总结了多种制备纳米材料的方法;并在纳米材料新特性的探索、新现象的发现,以及谱学特征、微结构的研究方面都取得了一些引人注目的进展,使中国的纳米材料研究进入了国际先进行列。中国已成为国际纳米材料研究八强之一。

目前,我国已拥有一批实力雄厚的纳米材料研究队伍。八五期间已完成的攀登计划A项目:“纳米材料科学”和“深亚微米器件、原理和介观物理”,均以优异的成绩通过了攀登计划的结题评。并形成了我国纳米材料体系物理研究的中坚力量。

在国际上,各国科学家们对纳米科技(它主要包括:纳米电子学、纳米机械学、纳米生物学和纳米材料学)的前沿领域和发展趋势进行了大量的研究,并展望了它的发展趋势,特别是对纳米材料体系中的物理问题作了大量的研究和在此基础上作出了极有前途的原理器件。已有三种国际性的学术杂志问世:《纳米结构材料》、《纳米生物学》和《纳米技术》。到目前为止,有关纳米材料的国际学术会议已开过若干次。年轻的博士或博士后研究人员已成为研究队伍的主体,显示出它的发展的势头和潜在的影响,在21世纪必将成为主导的学科之一。