

第一章

導 論

- 奈米學的基本概念和內涵
- 奈米微粒
- 奈米薄膜
- 奈米材料和技術發展現狀
- 奈米薄膜材料和元件在高科技中的地位

2 奈米薄膜技術與應用

1.1 奈米學的基本概念和內涵

1.1.1 奈米學的基本概念

奈米 (nm) 是一個長度單位，1nm 等於十億分之一 (10^{-9}) 米，即等於 10Å (埃)。1nm 的長度約相當於 3~5 個原子緊密地排列在一起所具有的長度。

奈米材料 (nano material) 是指由極細晶粒組成、特徵維度尺寸在奈米量級 (1~100nm) 的固態材料。由於這種材料的尺度處於原子簇 (atom cluster) 和巨觀 (macroscopic) 物體的交接區域，故而具有表面效應 (surface effect)、小尺寸效應 (small size effect)、量子尺寸效應 (quantum size effect) 和巨觀量子隧道效應 (macroscopic quantum tunneling effect)，並產生奇異的力學、電學、磁學、光學、熱學和化學等特性，從而使其在國防、電子、化工、冶金、航空、輕工業、醫藥、核技術等領域中具有重要的應用價值。

奈米材料根據三維空間中未被奈米尺度約束的自由度 (degree of freedom) 計，大致可劃分為零維的奈米微粒 (顆粒量子點 (quantum dot) 和原子團簇)、一維的奈米纖維 (管)、二維的奈米膜、三維的奈米塊體等。

奈米科技 (nano technology) 是指以 1~100nm 尺度的物質或結構為研究對象的學科，就是指藉由一定的微細加工方式，直接操縱原子、分子或原子團、分子團，使其重新排列組合，形成新的具有奈米

尺度的物質或結構，研究其特性，並由此製造具有新功能的元件（functional device）、機器以及其他各個方面應用的科學與技術。

可見，奈米科技的首要任務就是要藉由各種手段，如微細加工技術和掃描探針技術（scanning probe technique）等來製造奈米材料或具有奈米尺度的結構；其次藉助許多先進的觀察測量技術與儀器來研究所製造奈米材料或奈米尺度結構的各種特性；最後根據其特殊的性質來進行有關的應用。所以，從一定程度上講，奈米材料、奈米加工製造技術以及奈米測量表徵（characterization）技術構成為奈米科技發展的三個非常重要的支撐技術。

奈米科技的核心思想是製造奈米尺度的材料或結構，發掘其不同凡響的特性並對此予以研究，以致最終能很好地為人們所應用。將這種思想和相關的方法引入到各個領域，便形成形形色色的各類奈米科技研發領域，主要包括：奈米體系物理學、奈米體系化學、奈米材料學、奈米生物學、奈米電子學、奈米光子學、奈米機械學、奈米加工製造學、奈米表徵測量學及奈米醫學等等。

1.1.2 奈米材料研究範圍和內容^[1]

隨著奈米材料研究的不斷深入，研究範圍不斷擴大，第一階段主要集中在奈米顆粒本身；第二階段主要研究奈米顆粒組成的薄膜與塊體；第三階段研究對象又涉及自組裝（self assembly）奈米材料，如近年來的奈米線、奈米管直至微孔（micro pore）、介孔材料（meso pore）。介孔材料的孔徑大小為奈米級，這種奈米結構為鑲嵌（embe-

4 奈米薄膜技術與應用

dded) 組裝奈米微粒提供了理想的基體。奈米線、奈米管的出現豐富了奈米材料的研究內容，為合成組裝奈米材料提供了新的機遇。

奈米材料研究的主要內容，包括奈米材料製造中的科學技術問題，奈米材料結構表徵與評估方法，奈米材料物理化學性質的測試方法，特別是奈米微區分析技術，奈米材料物理化學性質的特殊變化規律和產生機制，奈米材料的應用與使用過程中的老化 (aging) 失效問題等。

奈米材料的研究與應用與它們的製造技術密切相關。已發展的奈米結構材料製造技術中的物理方法包括：電漿 (plasma) 電弧合成技術、電火花製造技術、雷射 (laser) 閃蒸合成 (flash evaporation synthesis) 技術、磁控濺射 (magnetron sputtering) 技術和噴霧合成技術。不同的方法適用於不同材料的製造。奈米材料的結構表徵、性能測試與評價是發展奈米材料的關鍵，這一方向已成為人們關心的主要問題。奈米材料的物理化學性質研究的著眼點，在於奈米尺寸或表面效應、界面效應 (interface effect) 對材料性能的影響和產生的奇異性能。結合掃描探針技術和近場光學 (near field optics) 技術得到奈米微區物理化學資訊。

1.1.3 奈米材料的電子結構

如果把奈米尺度材料定義為在某一個或幾個維度 (dimension) 上，它的尺度被限制在 100nm 以內，那麼尺寸上的限制將會產生新的物理現象。尺寸在 1nm 以下的體系實質上是一個原子，而組成原子的電子受到核力的作用，被侷限在這一尺寸的球形或橢球形的範圍內，

只能佔據殼層模型的離散 (discrete) 能階 (energy level)。電子的運動狀態由能階的主量子數 (principal quantum number)、軌道角動量子數 (orbital angular momentum quantum number) 和自旋量子數 (spin quantum number) 來描述。如果這一原子包含有多個電子，多個電子佔據能階的情況由泡利互斥原理 (Pauli exclusion principle) 和洪德定則 (Hund's rule) 來決定。它實際上是考慮了電子間的相互排斥力和電子的自旋 (spin)。而大塊材料是由無數個原子或離子在三維方向週期排列而成。原來屬於單個原子的電子在組成固態的過程中或者藉由外層電子公有化而成為金屬鍵合，或者藉由軌道混成 (hybrid) 而成為共價鍵合 (covalent bond)，這時電子的能量狀態由固態能帶來描述。無論從幾何尺寸上，還是從包含原子或電子數目來看，奈米材料正好處於從單個原子到塊體材料的過渡區。當奈米材料接近 10nm 或更小時，其形狀多為球形、橢球形或多面體形狀，從而具有不同的高對稱性，通常被稱為奈米顆粒 (nano particle)；而奈米材料的尺寸在一個或兩個方向逐漸增大時，它可能變為一維的棒或線，或者是二維的圓盤或平面，只具有低對稱性，它們分別被稱為奈米線 (nano wire)、奈米管 (nano tube) 或奈米薄膜 (nano film)。藉由分析尺寸分別接近原子和塊體材料的特殊情況可以揭示在這一過渡區內電子結構的變化。

奈米顆粒是尺寸接近原子尺度的具有高對稱性的材料。由於體系內只含有很少數目的電子，這時體系的電子結構與單個原子殼層結構十分類似，可以借用處理原子的電子結構模型來粗略地求出。如果將這一體系看成是一個位能井 (potential well)，則電子被限制在此位能井內。顯然，電子可佔據的能階與位能井的深度和寬度有關。在強限

o 奈米薄膜技術與應用

制的情況下，即位能井很深時，奈米材料具有類原子（atom like）的特性，可稱為類原子材料。但與真實原子相比又表現出自己的特點。第一，類原子材料的基態（ground state）與所包含的電子數目的奇偶性有關，從而影響到它的物理性質。第二，類原子材料內所包含的電子數目容易變化，電子數目的漲落會強烈地影響到類原子的能階結構和性質。在一維或二維空間接近塊體材料的情況下，這時材料只在一個或兩個方向上對電子的運動加以限制，如量子線（quantum wire）。這時材料只具有較低的對稱性，但包含較多的電子。在這種情況下，電子的運動狀態不能再用類原子的殼層模型來描述，區分電子狀態的量子數（quantum number）也不再是描述類原子材料的電子狀態的量子數。電子的能階所處的基態和激發態（excited state）的性質都與奈米尺度材料的具體性質、尺寸、形狀有關。因為這種材料所包含的電子數目很多，不能簡單地採用第一作用原理（first action principle）的方法做精確計算。又因為它在某些方向上失去平移對稱性，也不能簡單地運用固態（solid state）能帶理論（energy band theory）的方法來處理這一體系中的物理過程。由於在這一體系中電子之間有強的關聯作用，可能導致體系的能量和電子的能階分佈發生很大的變化。

1.1.4 奈米材料研究中的物理問題

(1) 奈米材料中的電子強關聯或相關性

當材料的尺寸逐漸減小到奈米尺度（nano scale）時，電子之間

的相互作用會得到加強。因為電子被嚴格地限制在一個很小的區域內，電子波函數（wave function）受材料的內表面的散射（scattering），而散射波和入射波的相互疊加（superposition），使得所有的電子波函數都相互關聯在一起，成為強關聯（strong related）的電子系統，而不能再把它們看成是彼此無關的自由電子（free electron），從而改變了這些奈米尺度材料的物性。

(2) 奈米材料中能階分裂和電子群數的變化

當材料的尺寸減小到奈米尺度時，原來的電子能階會發生進一步的分裂，使得體系所處的基態的性質也會相對發生變化。電子能階的分裂使得電子佔據各能階的群數（population）發生變化。當電子被激發到高能階時，藉由光輻射（radiation）途徑返回低能階的機率也會發生相對的變化。這一變化可能使得量子輻射的強度發生變化，或者說，使某些譜線的強度得到加強。由於電子能階的分裂，相對的光譜線也會發生移動。

(3) 奈米材料中的激發態和激子過程

當電子被激發時，在原來的能階處會留下一個電洞（hole）。電子－電洞之間的相互作用使得電子與電洞在一定的時間內重新復合（recombination）。在此同時，電子或電洞也會在材料內部擴散。如果電子和電洞擴散到材料表面被表面態所捕獲的時間小於電子－電洞對（electron-hole pair）的壽命（lifetime）時，那麼不管是電子或電洞將首先被表面捕獲，而留下激發態的電子或電洞保持相當高的濃度。由此可以看到奈米尺度材料的激發態可能是長壽命和高濃

8 奈米薄膜技術與應用

度的，這就為研究激發態或激子（exciton）過程提供了新的機會。

(4) 表面結構與表面態

奈米材料中的表面佔有相當大的比例，當材料尺寸減小到 10nm 左右時，表面層原子數目和體內原子數目幾乎達到相等。表面層原子所處的化學環境不同於體內原子，從而它們可能形成一種表面相（surface phase）。在塊體材料的研究中，人們早已認識到表面相對許多物理過程有重要的影響。但由於表面相所佔的比例甚少，表面相的研究受到極大的限制。而對奈米材料來說，其表面相已經達到與體相比比例相近，易於研究它的性質。在許多物理化學過程中表面相的作用十分顯著，如在催化過程（catalytic process）中表面結構的變化和作用，在發光和輸運過程中表面態的作用以及表面吸附（adsorption）和表面擴散（diffusion）等。當材料已處於奈米尺度時，材料表面形狀與結構的變化都會影響到材料的性質。

(5) 局域化和量子輸運

當奈米材料中只是某一方向上的尺度很小時，如奈米線、奈米管，電子運動在這一方向受到的限制，使電子波函數在這一方向上是局域化的（localized），而在另外的方向上是擴散的。這時電子波函數的特點導致材料的物理性質發生變化。如庫侖阻塞效應（Coulomb blockade effect）與阿哈洛夫-伯姆效應（Aharonov-Bohm effect）。一維奈米尺度的體系尺寸與電子波函數的相位相干長度（coherent length）相接近時，電子的輸運可以是彈道式的（ballistic）、無電阻的。量子點接觸的電導隨柵壓變化而產生階躍

式變化，也是量子輸運（quantum transport）的表現。由於奈米材料的體系中電子輸運是相位相干的，古典的歐姆定律（Ohm's law）不再成立，電流電壓的關係是非線性的。體系的電導不僅與兩測量端之間的線路有關，而且與整個線路即測量點外的部分有關。這種非局域化的電導現象，是電子波動性（wave）的充分表現。人們希望，在極低的溫度下對奈米尺度一維材料內電子態密度（electron state density）直接測量，可能會直接揭示出電子波函數的可疊加性（superposition）和相干性（coherence）這一物理現象的本質。

(6) 量子隧穿與奈米尺度的耦合

儘管電子被限制在奈米材料的內部，但是電子仍然可以藉由量子隧穿效應（quantum tunneling effect）從材料內部逃逸出去。量子隧穿（quantum tunneling）的機率（probability）與位能井的深度、壁厚和形狀有關。因此，對奈米尺度材料的表面進行修飾，從而改變位能井的深度、壁厚、形狀來改變其對電子的約束。量子隧穿及其可控制的事實帶來兩種截然不同的效果。第一，如果奈米材料內電子的量子態作為資訊紀錄的媒體，那麼這一資訊很有可能由於量子隧穿而丟失或導致元件誤動作，這是要避免的。第二，量子隧穿又可以將臨近的奈米尺度材料直接耦合（coupling）在一起，形成無導線的連接。適當地改變材料的尺寸、界面間距以及外界的電場，可以直接調變（modulate）材料之間的耦合。更重要的是藉由上述條件的改變，安排巧妙的實驗或許能使人們更加深入地理解，兩個強相關的電子體系是如何藉由弱的耦合條件來實現相位相干這一物理現象的。

10 奈米薄膜技術與應用

1.1.5 奈米材料的化學性能^[2,3]

(1) 化學反應活性

奈米粒子的比表面積 (specific surface area) 大，表面原子數很多，使得奈米材料具有較高的化學活性。許多奈米金屬微粒室溫下在空氣中就會被強烈氧化而燃燒；將奈米銻 (Er) 和奈米銅 (Cu) 粒子在室溫下進行壓結就能夠反應形成金屬間化合物 (intermetallic compound)；無機材料的奈米粒子暴露在大氣中會吸附氣體，形成吸附層，因而可利用奈米粒子的氣體吸附性做成氣敏元件，對不同氣體進行檢測。奈米材料的大比表面積無疑將增進氣敏元件的靈敏度 (sensitivity)，改善響應速率，增強氣敏選擇性。例如鈀 (Pd) 是一種很好的氣敏材料，當它吸附氫氣 (H₂) 後，導致電阻率 (resistivity) 增加，在室溫條件下可以去氫可逆恢復，若採用蒸發冷凝法製造 10~15nm 的奈米鈀顆粒，然後壓製成薄片，這樣，其緻密度不可能很高，有很多的孔洞，易於實現氣-固反應，可提高靈敏度。

奈米粒子具有很高的催化活性，作為新一代催化劑 (catalyst) 倍受國內外重視。作為催化劑，顆粒越細或載體 (carrier) 比表面積越大，催化效果越好。奈米粒子具有無細孔、無其他成分、能自由選擇組分、使用條件溫和、使用方便等優點。對某些有機化合物 (organic compound) 的氫化反應，奈米級的鎳 (Ni)、Cu 或鋅 (Zn) 粉是極好的催化劑，可用來代替昂貴的鉑 (Pt) 或 Pd。一般粒徑為 30nm 的 Ni 可使加氫或脫氫反應速度提高 15 倍。日本 (Japan) 的恩樂 (Ueno) 等人用溶膠法 (sol) 將平均粒徑為 3~13nm