

低维材料与光电子学的发展

梁 培 辉

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

光电子学的发展要求制作分子级的功能元器件,然而尺度为纳米级的材料会呈现新的光电特性,因此从理论上和实验上研究低维材料的性能和制备以及功能器件的结构具有重要的意义。

一、从微米到纳米

经过最近 20 年科学家们的努力,又由于微电子工艺与材料技术的飞速发展,在今天的计算机和信息工业的产品中,元件的精细程度已经出人意料。大规模集成电路技术能够在小小的一片半导体芯片上制造数以万计的逻辑元件并一一加以连接。集成电路大多采用光刻,即用可见光刻蚀芯片,刻线的精度由光线的衍射极限决定,故最小的尺寸是可见光波长范围,微米量级。目前计算机用的磁盘,记录信息密度每平方英寸可达 2×10^9 bit,即每一 bit 信息占用 $30 \mu\text{m}^2$ 。采用新的光盘技术,此数值可降为 $1 \mu\text{m}^2$,即光斑的极限大小。这就意味着在本文的一个句号点子内可以存储 10^6 bit。

但是,微米并不是微电子和光电子功能元件的极限尺寸。我们知道,一般分子的大小为纳米量级。采用 X 射线刻蚀,加工的精度就能接近纳米水平。人类当前追求的微细功能元件是由少量分子、甚至单个分子所组成,即实现分子级器件的制作。

从材料科学的角度看,研制纳米尺度的极微细器件是一场革命,因为人类要处理的不是现在已经习惯的三维宏观物体,而是维数比三小的低维材料,具体来说二维、一维和零维材料。

二维材料,包括两种材料的界面,或附着在基片上的薄膜。界面的深度或膜层的厚度在纳米量级。半导体量子阱属二维材料。

一维材料,或称量子线,线的粗细为纳米量级。

零维材料,或称量子点,它由少数原子或分子堆积而成,微粒的大小为纳米量级。半导体和金属的原子簇(cluster)是典型的零维材料。

80 年代起,低维材料已成为受到人们广泛重视的研究对象,是国际光电子学学术会议的专题之一。随着大规模集成的微电子和光电子技术的前进,功能元器件愈来愈微细,人们有必要考察物质的维度下降会带来什么新的性质,这些新特性能否提供新的应用。

光电子学技术是当前世界上受到高度重视的新领域,它的研究与开发的内容除了新型激光器和新光源外,主要研究光信息的传输、存贮、接收、处理和应用,包括光通信、光计算、光盘,图像显示和复制等。现在巴掌那样大小的彩色电视机,靠的是微米级的集成技术。如果突破了分子级元器件大关,精细程度到达纳米,则拳头一般大小、具有人类大脑功能的超级计算机就能出现。

材料使用的精细度由微米到纳米,将使光电子学发生深刻的变化,极大地改变人类让会的生活,特别是在信息领域。

二、低维材料的光学特性

传统的固体物理学处理材料的物理特性时,总是假定分子周围的边界在无穷远处,忽略边界上不连续性对物体的约束。因为分子的尺度是纳米,一般物体尺度在毫米量级或更大,相

差百万倍以上,所以上述的近似是很合理的。但是,当物体维度减小时,约束作用就变得明显。光电子学关心材料的电导率、吸收光谱、辐射强度、跃迁几率和非线性光学极化率等,这些参量都是低维材料尺寸大小的函数。下面简略地列出一些要点和数据^[1,2]。

1. 量子点

半导体量子点的吸收边随量子尺寸变小而发生蓝移,激子能量随之增加,这是最典型的量子尺寸效应。有效质量理论给出半导体量子点最低激发态的能量为

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} + \dots,$$

式中 R 为量子点半径, E_g 为体材料的禁带宽度, \hbar 是普朗克常数, m_e 和 m_h 分别为电子与空穴的有效质量, e 为电子电荷, ϵ 是介电常数。当 R 与激子的有效玻尔半径相近时,第二项的作用比代表库仑相互作用的第三项大。根据这个公式, CdS 原子簇半径由 10nm 降为 4 nm 时,材料的吸收边移动 0.43eV。

量子点的表面积与体积之比的数值相当大,故表面等离子体激元共振显著地加强了量子点的非线性光学效应,如位相复共轭、自聚焦和光学双稳态等现象容易出现。例如, CdS₂·Se_{1-x} 掺杂半导体玻璃的三阶非线性光学极化率 $\chi^{(3)}$ 达 10^{-8} esu, 是同种半导体体材料的 400 倍。同样,金属微球的 $\chi^{(3)}$ 比体材料也增加几个数量级。纳米级的微球,金的 $\chi^{(3)} \sim 1.5 \times 10^{-8}$ esu, 银的 $\chi^{(3)} \sim 2.4 \times 10^{-9}$ esu。

量子点的非线性光学响应时间很短,例如半导体量子点的响应时间在 10ps 量级。

2. 量子线

一维量子线最大的特点是可能呈现 Peierls 相变,因为周期性静态点阵形变之下的不稳定性,当温度降低到某一临界温度,导体材料会变成半导体或绝缘体。反过来说,一些半导体或绝缘体量子线,在临界温度以上是导体,甚至是超导体。利用这一原理,1975 年制成了聚硫氮一维超导体,1980 年后又成功地合成了几种一维有机超导体。

量子线中电荷的传导机理不是熟知的电子或空穴的输运,而是孤子波,即一种非线性波动过程。

3. 量子阱, LB 膜

从原理上来说,暴露于真空中或气体中的表面,或两种介质间的交界面,都属于二维系统。发生在表面或分界面上的光电现象,尤其是非线性光学效应已经有了很丰富的研究结果,也有相当广泛的运用。例如,表面上二次谐波的发生已成为一种表面物理的探测方法,最近又有人建议使用表面加强拉曼散射贮存光信息。但是,作为光电子学使用的低维材料,量子阱和 LB (Langmuir-Blodgett) 膜最为典型。

半导体量子阱材料具有阶跃式的势垒,其能级可以写为

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi}{L_x} \right)^2 n^2,$$

其中 L_x 为阱宽, $n = 1, 2, 3, \dots, m^*$ 为载流子有效质量。由于势阱的约束,激子相对稳定,室温状态下,激子仍然存在。上式指出激子的能量反比于阱宽的平方,就是说激子的吸收峰位置受量子阱宽度调制。半导体量子阱和多量子阱不仅仅是优良的激光材料,而且也是一种很实用的非线性光学材料。在较强的光照射下,量子阱中激子吸收容易饱和,做成饱和吸收型的法布里-珀罗干涉仪,便成为实用的光学双稳器件,它具有体积小、室温运用、快响应和低功率驱动的优点。在与量子阱界面垂直方向加上电场,可以降低激子的结合能,使激子的吸收峰和荧光峰红移,故量子阱材料也是一种光调制器材料。

运用 LB 技术生长出的单层或多层单分子薄膜,是有机分子二维晶体,同样具有与光电子学应用密切相关的特性。例如,芪盐 LB 膜的分子二阶非线性极化率 $\beta \sim 10^{-27}$ esu, 相应的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)} \sim 10^{-6}$ esu, 已经能用作倍频的功能薄膜。聚二乙炔 LB 膜的 $\chi^{(3)}$ 达 10^{-10} esu, 可以作为光开关元件。有一些材料如偶氮苯膜,受到紫外辐射时分子结构会从反式转变为顺式,可见光照射或加热后则复元。这

种光化学反应使该材料 LB 膜成为可擦除的光盘记录介质。LB 膜上也具有光谱烧孔的可能性，利用这一特点能研制出比通常的记录密度高几个数量级的光盘。

三、低维材料的制备

1. 二维材料

生长半导体晶体薄膜常用外延法——气相、液相和分子束外延。用分子束外延法能得到质量优异的量子阱和多量子阱。今天，这种技术已推广到生长有机材料的量子阱和多量子阱。

LB 膜的生长原理是利用带长链的有机分子的亲水或疏水特性。当材料溶于易挥发的氯仿内形成浓度为 10^{-3} — 10^{-4} mol 的溶液，逐滴滴在水槽的水面上，溶液分子在水面自然展开成为只有一个分子厚的液膜，然后施外力将浮在水面的膜往一个方向挤。在此过程中分子的亲水端朝水，疏水端朝天，逐步排列成规矩的单分子层，这就是只有一个分子厚的二维材料。为了使用或测试方便，常常将此有机 LB 膜转移到基片上。若反复多次操作，就可以形成一、二百层的结构。正像分子束外延技术由生长无机半导体二维材料拓展到生长有机二维膜一样，现在，LB 膜技术也在拓宽其工作对象范围，人们希望也能用此法获得无机材料的单分子层膜。LB 膜方法所需设备简单，这是很突出的优点。但是，材料一般都是在室温拉成膜，因此结构的热稳定性较差。

近年来发展起来的化学沉积、金属有机化学气相沉积和激光沉积等，都是生长二维材料的有效技术途径。如果不要求膜层内的分子有序排列，甩胶法制膜最为方便。甩胶法制膜，就是将材料设法配制成为易挥发有机液体的溶液，经一段时间反应后成溶胶，滴在转动的圆盘片上，靠离心力作用，溶胶展开成平面沾附在表面，溶液挥发后留下一层薄膜，改变溶胶的配方和工艺，或控制盘片的旋转速度，均可控制二维材料的厚度。

2. 一维材料

在已经生长好的二维晶体膜上使用光束、电子束或离子束刻蚀的方法，可以获得所需的量子线。目前大部分有关半导体量子线的研究工作都是以此为基础的。

有许多有机物能自然聚合，这些由碳链组成的聚合物内部沿链方向电子耦合力最强，从而自然形成一维量子线，像聚二乙炔在紫外线照射下聚合过程被加速。用聚二乙炔做成的 LB 膜光照聚合后，虽然看上去是二维膜，但其中的光电特性应该从一维的角度分析。

3. 零维材料

微电子技术的芯片刻蚀方法不光能刻出量子线，也能刻出边长仅为原子直径十倍左右的半导体晶体小颗粒，在此基础上研制微细的量子电子功能器件。但是，如果不以制作单个器件为目的，则形成量子点的方法很多。

像 CdS 和 ZnS 等许多二元半导体化合物，采用适当的化学配方和工艺流程，可以得到它们颗粒直径为纳米—微米之间大小的溶胶；改变化学配方和处理方法，可以获得一定平均尺寸的半导体量子点。像 SiO_2 之类的绝缘体以及金属元素，均可用这种方法制成量子点。

选用玻璃为基质制成掺半导体或金属的玻璃，半导体或金属以小颗粒结晶状存在于玻璃中，控制好工艺（主要是退火的温度与时间），便能得到一定的平均颗粒大小的量子点（或称毫微晶）。

使溶液通过喷嘴成雾状，每一雾滴就是该液体的量子点。但是，这种方法只能供统计性的研究用，因为样品的位置无法固定。将稀有气体或金属蒸气通过 Laval 喷管，在绝热膨胀迅速冷却过程中，气相物质凝聚成核而形成原子簇。用这种方法得到的量子点一般包含几百个到几千个原子。此外，光化学方法也是获得纳米大小的晶粒的途径。例如，将材料按一定比例密封在一个容器内，加热到所需温度，再用激光束照射，便形成“激光雪”，即经光化学反应获得微小的晶粒。

四、微细的激光器

激光器是大家都熟悉的光电子器件，低维材料作为激光工作介质将会有何表现？或者说，在谐振腔内只有为数不多的分子甚至只有一个原子，光的辐射会有何性质？这些问题涉及微腔量子电动力学（QED）。理论分析指出，在此情况下，原子或分子内能级的跃迁会发生明显的变更：荧光谱线会分裂，分子的荧光光谱强度重新分布，某些能级的跃迁几率有数量级的增加等。作成微细的激光器，激光的阈值会大大降低，而激光谱线的波长和结构与普通宏观的器件有可能不完全相同。

现代的高技术的确能制造出特征尺寸为几纳米的器件，分子级光电子器件已经不是幻想^[3]。最近有消息报道，高为30个原子、宽为300个原子的量子线激光器已研制成功，这就是说器件的粗细还不到头发的千分之一。预期这种微细的激光器阈值功率是通常半导体激光器的十万分之一，能够为下一代光计算机和通信系统服务。据说，该量子线激光器是在半导体材料刻蚀出的V形沟道上生长而成的。

为了研究微腔下低维材料的QED，已有人做过如下实验：用厚度约为0.1 μm 的GaAs/AlGaAs多量子阱和若丹明6G染料LB膜，分别在它们两侧形成平行平面反射膜，荧光测试结果表明，无论是量子阱或LB膜，在微腔的作用下，荧光谱线明显压缩，光致发光的荧光发射速率增加一倍。

前面已经介绍过，液滴也是很方便得到的量子点，而液体与空气间存在菲涅耳反射，故球形的液滴就是一个微型谐振腔。直径约14 μm 的若丹明6G乙醇溶液滴，经测量其增益比通常数值要高近三个数量级。但是，液滴的缺点是形状难以保证，位置无法固定，因而用钽玻璃小球作样品进行微腔QED实验具有优越性^[4]。用直径为50—60 μm 的钽玻璃小球作荧光光谱和受激发射测试，观察到的QED效应非常突出：810nm荧光线的自发辐射几率约增加40

倍，而且与发光的位置有关。通常钽玻璃的激光波长为1.06 μm ，但此时的激光线转移至0.85—0.86 μm 之间。

现在的高技术已能制作纳米级大小的单个光电子元件。但是，当前的研究的目标还不是制造实用的低维微细光电子器件，而应该首先深入了解低维材料的特性，广泛探索各种材料特别是有机材料的性能。为了实现超大规模的光电子集成，必须努力进行基础理论和材料的探索。

材料维度减少时的物理变化是一个很复杂的过程，目前的理论还只是在开始阶段。例如，按照现有简单的理论导出材料光学非线性极化率与颗粒的大小的关系，还不能完全解释实验事实。在这些理论过程中，边界的约束不仅对电磁波起作用，对晶格振动即声子也同样起作用。因为材料很小，表面上的缺陷的影响不容忽视。客观上多种因素相互耦合。固体理论指出，随着晶体尺寸的减小，电子声子耦合、激子声子耦合的强度增大，而多声子过程显得突出^[5]。当前十分引人注意的微腔QED理论，如果在考虑电磁模式的同时注意到与之相互作用的低维材料特性，其结果则可能更符合实际。

未来光电子学的一个重要方向是研制光计算机，除了光计算的原理探索外，寻找能制造低功耗、快响应、稳定的光开关和逻辑元件的低维材料是关键。经验上，许多光学材料大致遵循以下关系：

$$\frac{\chi^{(3)}}{\alpha \cdot \tau} \sim \text{常数},$$

这里 α 是材料的吸收系数， τ 是响应时间。的确，有些像液晶之类的材料，它们的非线性光学极化率很大，但时间常数也很大，达秒级。另外，有些半导体材料或别的物质，利用光学共振、近共振作用可以增强非线性效应。但是光学共振导致吸收，不但增加功耗而且导致元件发热，因此也是不可取的。

关键在于材料的选择，例如CuCl量子点的 $\chi^{(3)} \sim 10^{-3} \text{esu}$ ， $\tau \sim 10^2 \text{ps}$ ，已经相当出众。

但是现有报道,二维的蒽晶体的数据更好, $\chi^{(3)} \sim 1\text{esu}$, $\tau \sim 2\text{ps}$,只可惜都要在低温下工作。

低维材料探索与基础理论研究是互相促进的,人们有理由相信经过不很长的时间,以低维材料为基础的光电子学产品将改变人类的生活,正像今天大规模集成电路深入到家家户户

一样。

- [1] 孙鑫,物理学进展,5-4(1985),467.
- [2] S.Schmitt-Rink et al., *Phys. Rev. B*,35-15(1987), 8113.
- [3] F. De Martini et al., *Phys. Rev. Lett.*, 60-17 (1988), 1711.
- [4] 王育竹等,中国激光,17-12(1990),716.
- [5] 梁培辉等,物理学报,40-7(1991),1095.

1991年第11期《物理》内容预告

知识和进展

分子设计与能带工程(徐至中);
实现纳米结构的新途径——STM 制版技术(董树忠);
金属团簇物理 (M. L. Cohen et al.);
软X射线光学和周期性多层膜(吴自勤);
几何光学的现代理论——光线力学(薛国良);
激光磁共振光谱方法的进展(陈扬骏);
光折变效应和带运输模型(凌振芳等);
 10^{-3}K 温度下的核磁有序 (Olli V. Lounasmaa);
利用高空高能带电粒子流探索地震(林进福);
大气中 N_2 的受激转动拉曼散射(宋如华等)。

物理学和经济建设

电力电子技术——电子学在工业中的应用(李致洁);
我国核能的现状和前景(郭星渠);
彩色水晶的形成机理(仲维卓等)。

实验技术

X射线衍射装置的研制(余和五等);
美制 DYNASTAT 粘弹谱仪功能的进一步开发与应用
(李健等)

物理学史和物理学家

在现代物理学里感觉到老庄思想的光芒 (张之翔)

读者和编者

第五届《物理》编辑委员会全体会议纪要(本刊编辑部);
《物理》征稿简则(1991年第五届《物理》编辑委员会全体会议通过);
《物理》栏目介绍(1991年第五届《物理》编辑委员会全体会议通过)。

1991年第12期《物理》要目预告

一门蓬勃发展中的交叉学科——化学物理(马兴孝等);
对材料科学发展的认识(陈熙深);
液晶与生物膜(欧阳钟灿等);
光学特征识别(宋菲君);
兰州重离子加速器及其应用前景(王义芳等);
等离子体源离子注入——一种材料表面改性的新技术

(陈英芳);
彩色电视机的电磁兼容性测量(黄志洵);
法拉第原子论观点的转变与场概念的起源(阎康年);
热质说与早期热力学(刘方新等);
原子有核模型的提出——纪念卢瑟福诞生120周年
(杨懋沧)。

《物理》预订和零购办法

1. 中国物理学会各分科学会、各专业委员会、各工作委员会、各省市物理学会可及早与本刊编辑部联系预订。预订20本以上者可以8折优惠。预订某期的截止日期为该期出版发行的上个月20日,例如,1991年第12期的预订截止日期为1991年11月20日。

2. 漏订、补订和零购请与科学出版社发行处期刊科沈志华联系。地址:北京朝阳门内大街137号,邮

政编码100707。开户银行:中国工商银行北京东四分理处。帐号:461220-58。

3. 一般情况下请到当地邮局联系订阅,我刊国内邮发代号为2-805,国外邮发代号为M51。

《物理》编辑部

1991年7月