

# 非晶化与量子限域效应\*

鲁山 王兵 杨金龙 侯建国<sup>†</sup> 朱清时

(中国科学技术大学结构分析重点实验室和选键化学重点实验室 合肥 230026)

**摘要** 当材料尺度减小到几个纳米时,材料内部电子结构会表现为分立能级,这就是所谓的量子限域效应.通过晶态和非晶 Pd 纳米颗粒的单电子隧穿实验发现,在晶态 Pd 颗粒中能观察到量子限域效应,而在同样大小的非晶 Pd 颗粒中却没有观察到.考虑到有序/无序结构的静态效应并结合电子散射等动态效应,解释了非晶 Pd 颗粒实验中没有观察到量子限域效应的原因.这一结果表明,尺寸减小并不足以使纳米体系表现量子行为,原子结构有序度对于决定纳米体系表现经典行为或量子行为具有同等重要作用.

**关键词** 金属纳米颗粒,非晶化,量子限域效应,单电子隧穿

## Amorphization of metal nanoparticles and the quantum confinement effect

LU Shan WANG Bing YANG Jin-Long HOU Jian-Guo<sup>†</sup> ZHU Qing-Shi

(Structure Research Laboratory and Laboratory of Bond Selective Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** When a metal particle is reduced to several nanometers in diameter, it will exhibit an electronic structure with discrete energy levels due to the quantum confinement effect. The current-voltage ( $I-V$ ) measurements based on single-electron spectroscopy show fine structures in the  $I-V$  curves of crystalline Pd nanoparticles caused by the discrete energy levels, while amorphous Pd nanoparticles of similar particle size have  $I-V$  curves with equidistant Coulomb staircases. The suppression of the quantum confinement effect in the amorphous state results from the combination of a static effect due to the disorder and a dynamic effect caused by electron-electron scattering. This indicates that the degree of the atomic order of a nanoparticle plays an equally important role as its size in determining its quantum or classical nature, and causes the suppression of quantum confinement in the amorphous particle.

**Keywords** metal nanoparticle, amorphization of nanoparticles, quantum confinement effect, single-electron tunneling

纳米材料的电子结构决定了其电子学、光学、磁学等性质.人们采用各种方法,如改变尺寸、形状和成分,试图控制纳米材料的电子结构<sup>[1,2]</sup>.另外,从体材料的大量研究结果中我们已经知道,由于非晶材料中原子结构的无序排列,其电子能级结构及其引起的电子学性质与晶态材料之间存在着差异.因此非晶化方法在材料制备中也是经常采用的方法,但这一方法是否适用于纳米材料还有待于进一步的研究.一般认为,当纳米材料的尺度减小到几个纳米时,量子限域效应将支配材料的电子学性质,其电子结构表现为分立的能级结构,但以前的研究多着重

于晶态材料<sup>[3,4]</sup>,而对于非晶纳米材料中的电子学性质还没有人研究.为了理解纳米颗粒的非晶化对量子限域效应的影响,我们利用扫描隧道显微术/扫描隧道谱(STM/STS)对晶态和非晶 Pd 纳米颗粒的单电子隧穿谱进行了对比研究<sup>[5]</sup>.

通过化学二相法<sup>[6,7]</sup>我们控制生长了直径约 2 nm,大小分布单一性很好的稳定的晶态钯(c-Pd)

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:G2001CB3095),国家自然科学基金(批准号:10074059,50121202,19904012)资助项目  
2003-07-01 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jghou@ustc.edu.cn

和非晶态( $\alpha$ -Pd)纳米颗粒. 所制备的这种 Pd 纳米颗粒表面是被硫醇包裹着的. 实验中, 把由硫醇包裹的 Pd 纳米颗粒沉积在 Au(111)衬底, 利用 STM/STS 研究. 图 1(a)中的右下插图是 Pd 颗粒核心直径约 2 nm 的硫醇包裹的纳米颗粒的 STM 图像. 在 5K 的低温下, 测量电流-电压 ( $I-V$ )谱. Pd 纳米颗粒居于 STM 针尖和 Au 衬底之间, 由硫醇分子包裹而与衬底绝缘, 形成双隧道结 [如图 1(a)中的上插图], 在一定的条件下可以观测到单电子隧穿现象<sup>[8]</sup>. 每个隧道结的结参数可以用并联的电容和电阻表示.

图 1(a)给出了直径约 2nm 的晶态(曲线 1)和非晶(曲线 2)的 Pd 纳米颗粒的  $I-V$  曲线. 两条曲线都显示出了如拟合曲线 3 所示的单电子隧穿效应而引起的库仑阻塞和库仑台阶<sup>[8]</sup>. 需要注意的是, 尽管电流的主要台阶相似,  $c$ -Pd 和  $\alpha$ -Pd 颗粒各自的  $I-V$  谱的精细结构却很不同. 在  $c$ -Pd 纳米颗粒的  $I-V$  曲线中出现了额外的精细结构, 而  $\alpha$ -Pd 纳米颗粒的  $I-V$  曲线中仅观察到等间距的库仑台阶.  $I-V$  曲线的数值微分可以更清楚地给出实验结果. 图 1(b)给出了三组不同尺寸 Pd 纳米颗粒的数值微分电导谱,  $dI/dV$ . 每组中的两条曲线数据分别对应尺度相近的晶态和非晶颗粒样品. 与晶态 Pd 颗粒丰富的多峰结构形成鲜明对比的是, 在非晶 Pd 颗粒的谱中只能看到由库仑充电引起的等间距的峰.

在晶态  $c$ -Pd 颗粒的谱中,  $I-V$  曲线上电流台阶主要结构是由库仑阻塞效应引起的<sup>[8]</sup>, 而电流台阶附近引起额外的精细结构(或  $dI/dV$  谱中的多峰结构)是电子通过颗粒中的分立能级共振隧穿的结果<sup>[3]</sup>. 此时所测得的单电子隧穿谱就反映了库仑阻塞效应同分立能级共同作用的结果, 这种由分立能级引起精细结构的单电子谱在金属<sup>[3]</sup>和半导体纳米颗粒中<sup>[4]</sup>已经被观测到. 为了研究  $c$ -Pd 颗粒内部的分立能级同颗粒大小的关系, 我们对一系列不同尺度的 Pd 颗粒进行测量. 观察曲线特征随颗粒尺度的变化. 在图 2(a)中, 上面 4 条曲线是晶态颗粒的  $dI/dV$  谱, 下面一条是非晶的  $dI/dV$  谱. 图 2(b)是图 2(a)中正偏压第二级台阶的精细结构. 从中可以明显看到, 对于晶态  $c$ -Pd 颗粒,  $dI/dV$  谱特征的复杂度是随着尺度的减小而增大, 从直径 8nm 时的单峰结构逐渐过渡到 2nm 时明显的多峰结构. 这说明  $c$ -Pd 纳米颗粒内部的分立能级是一种尺寸效应, 即我们所说的量子限域效应.

然而对于非晶  $\alpha$ -Pd 颗粒, 其直径小到 2nm 时

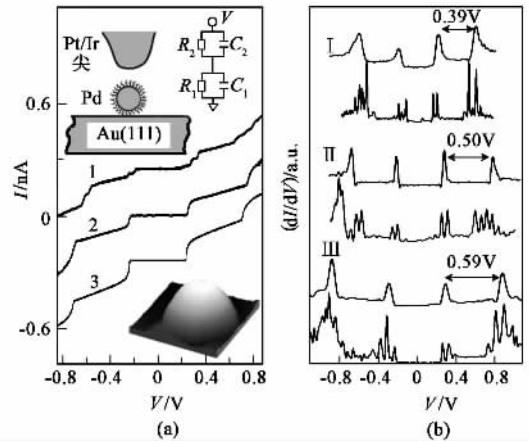


图 1 (a)曲线 1 和 2 是设置参数为 1.8 V 和 1.0 nA 时直径 2nm 的  $c$ -Pd 和  $\alpha$ -Pd 颗粒的  $I-V$  曲线. 曲线 3 是假设态密度为常数时用正统理论拟合的曲线(参数:  $C_1 = 0.32$  aF,  $C_2 = 0.34$  aF,  $R_1 = 40$  M $\Omega$ ,  $R_2 = 2.1$  G $\Omega$ ,  $Q_0 = -0.006e$ ). 上插图是 STM 构成的双隧道结示意图. 下插图是一个  $6 \times 6$  nm<sup>2</sup> 的 STM 图, 显示出孤立的 Pd 纳米颗粒. (b) 三对 Pd 纳米颗粒的数值微分电导谱, Pd 纳米颗粒分别为 2.5, 2.0 和 1.6 nm. 在 I, II 和 III 的每对曲线中, 下面的谱线对应于  $c$ -Pd 颗粒, 上面的对应于  $\alpha$ -Pd 颗粒. 为便于比较, 谱线沿  $V$  轴作了平移, 以使得零偏压库仑阻塞区位于正中央

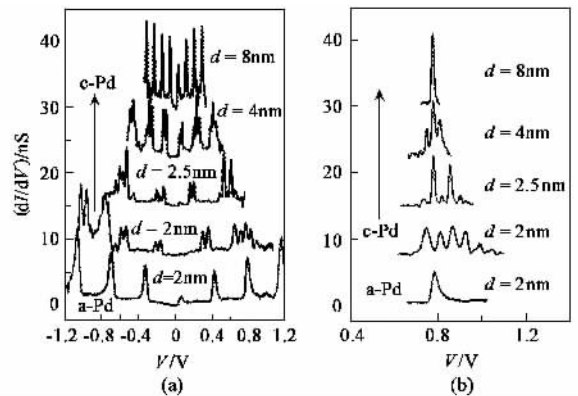


图 2 (a)  $c$ -Pd 和  $\alpha$ -Pd 颗粒的  $dI/dV$  谱 (b) 不同尺度的颗粒在第二库仑台阶处的谱峰结构

$dI/dV$  谱中仍然没有出现多峰结构. 这不可能是由包裹在 Pd 纳米颗粒上的硫醇引起, 因为上述晶态的  $c$ -Pd 颗粒上也有硫醇包裹. 最有可能的原因是, 这种抑制效应是由非晶 Pd 纳米颗粒内部原子无序排列结构引起的. 我们对尺度相同的晶态和非晶 Pd 颗粒内部电子结构的理论计算显示, 在很小的尺度下, 尽管非晶内部的电子能级也从宏观尺度时的准连续变成分立的量子能级, 但是由于原子排列无序, 非晶颗粒中的对称性比晶态颗粒中要低得多, 从而非晶中的能级简并度也就比晶态低, 这就造成非晶 Pd 颗

粒分立能级之间的平均间距要明显小于晶态颗粒的平均能级间距。

仅考虑这种静态效应还不足以解释为什么 2nm 的非晶颗粒中实验没有观察到分立能级。因为理论计算得到的非晶平均能级间距虽然很小,但还是在实验可观察的分辨率之内。我们进一步的分析<sup>[5]</sup>表明,在纳米颗粒中存在一些动力学过程会引起能级的展宽。在纳米尺度的金属 Pd 颗粒中,由于表面库仑作用屏蔽的减少,电子-电子( $e-e$ )散射增强,对低温下的电输运性质产生重要的影响<sup>[9]</sup>。利用已测得的 Pd 团簇的有效散射时间  $\tau_{e-e}$ <sup>[10]</sup>和近似关系式  $\tau_{e-e} \propto N^{1/3}$  ( $N$  是团簇中的原子数目)<sup>[9]</sup>可以估算出对于 2.2nm 的 Pd 颗粒  $e-e$  散射寿命  $\tau_{e-e}$  约 195 fs。根据海森伯格能量-时间不确定性原理,我们可以从  $\tau_{e-e}$  得到能级展宽为 3.3 meV。除了电子-电子散射,电-声子( $e-p$ )对电子动力学弛豫过程也有贡献。在低温下,只会发生声子的发射,声子的吸收可以忽略。 $e-p$  散射的特征时间随着纳米颗粒尺度的增大而减小,这是因为在大的纳米颗粒中有更多的振动自由度。利用已测得的 Pd 小团簇的  $\tau_{e-p}$ <sup>[10]</sup>,可以估算出 Pd 纳米颗粒  $e-p$  散射寿命  $\tau_{e-p}$  上限为 700 fs,其引起附加的约 1meV 的能级展宽。

因此,由动力学效应产生的总的能级展宽可以达到 4.3meV,考虑到无序引起的能级简并度降低等静态过程,可以使得非晶态 Pd 纳米颗粒的电子结构为准连续的结构,或态密度为常数,其  $I-V$  谱中

仅表现出等间距的库仑台阶,从而可以解释在 2 nm 小的非晶态 Pd 纳米颗粒中源于分离能级的量子效应被明显抑制了。而对于晶态颗粒  $c-Pd$ ,由于本身的原子有序结构使得分离能级足够大,动力学的能级展宽不足以掩盖掉较大能级间距带来的分立能级结构,从而在实验中仍然可以观察到  $I-V$  谱中复杂的精细结构。

通过上述晶态/非晶 Pd 颗粒中的单电子隧穿实验和理论研究,我们发现材料尺度的减小并不足以使体系表现出量子限域效应。纳米颗粒非晶化显著影响纳米颗粒的电子学性质,可以抑制纳米颗粒的量子限域效应。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Alivisatos A P, J. Phys. Chem., 1996, 100 :13226
- [ 2 ] Weller H. Adv. Mater. ( Weinheim, Fed. Repub. Ger. ), 1993, 5 :88
- [ 3 ] von Delft J, Ralph D C. Phys. Rep., 2001, 345 :62
- [ 4 ] Millo O, Katz D, Cao Y W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86 :5751
- [ 5 ] Hou J G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 90 246803
- [ 6 ] Brust M, Walker M, Bethell D *et al.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994 801
- [ 7 ] Lu W, Wang B, Wang K D *et al.* Langmuir, 2003, 19 5887
- [ 8 ] Ed. Grabert H, Devoret M H. Single Charge Tunneling. Plenum, New York, 1992
- [ 9 ] Voisin C *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85 2200
- [ 10 ] Pontius N, Lutgens G, Bechthold P S *et al.* J. Chem. Phys., 2001, 115 :10479

· 物理新闻与动态 ·

## 透明胶膜与三维显示 ( Cellophane and 3D displays )

最近加拿大多伦多大学的 K. Iizuka 博士完成了将通常使用的二维屏幕图像转化成三维立体影像。他所使用的透明胶膜具有双折射性,即这种材料的折射系数并不是在所有方向上都是相同的,这就意味着入射光的偏振具有旋转性。K. Iizuka 博士使用的是一块 25 $\mu$ m 厚的透明胶膜,它在对白光的偏振方向的旋转性能方面要比一般市场所供应的胶膜好。通常市场上供应的是一种专为特定波长设计的半波板 ( half - wave plate )。从普通影像上辐射的光线,事实上它总是会偏振的,因此传统的三维立体图像是利用观察者所戴的偏振眼镜将左边与右边图像的偏振方向进行了 90° 的旋转来获得的。现在 K. Iizuka 博士的研究是将正交偏振器悬挂在屏幕与观察者之间,这样观察者就不必要再戴上偏振眼镜了。他所研究的这个新方法在提供三维立体图像方面要比通常市场所供应的半波板要便宜很多。K. Iizuka 博士认为,他的这项新技术还可以应用于繁华大街上橱窗的装饰、医学上的成像和科学上三维图像的演示。目前他正进一步地在研究如何将三维图像显示在分格电话的显示屏上。

( 云中客 摘自 Review of Scientific Instruments, August 2003 )