

纳米金属膜的量子尺寸效应

韩 勇

当金属结构的几何尺寸小到纳米量级,例如,跟相应的电子费密波长(Fermi wavelength)可比时,由于量子约束效果已变得非常明显,该金属纳米结构经常会呈现出尺寸依赖的物理特征。这种现象被称作“量子尺寸效应(Quantum size effect, QSE)”。而对于大块金属晶体,正如我们熟知的,其物理特征与几何尺寸是没有依赖关系的。这说明金属纳米结构跟相应的大块金属晶体的性质是很不相同的。这里谈到的金属纳米结构包括金属纳米团簇、金属纳米线、金属纳米管、以及金属纳米膜等等。在实验上,某些金属纳米团簇(例如,钠、钾等碱金属纳米团簇)已经被发现对某些确定的半径特别稳定,这些半径被称为“幻数”半径,其行为类似于原子核模型中的壳结构。这里的“幻数”一词就是借用了原子核结构物理的壳模型中最基本的概念。某些金属纳米线(例如,金纳米线)内部原子能够重新组织而构成螺旋状结构;某些金属纳米线(例如,金、钠、锂、铋、铝纳米线等)的电导率随半径变化而周期性改变。各种纳米管(包括碳、硅、很多金属及合金纳米管)的特殊物理性质也极为丰富,并在近年来已有相当广泛的研究。本文所着重谈的金属纳米膜也有许多吸引人的物理特征,例如,膜的稳定性等随其厚度增加而周期性振荡,并在确定条件下出现有趣的“拍”现象。这将在下面更加详细地叙述。

金属纳米结构的尺寸依赖性,即 QSE,近一二十年来已经引起人们的极大兴趣。其原因不仅是因为研究 QSE 对基础物理本身的发展具有重要意义,而且这种效应存在着很多潜在的应用。例如,电子器件的不断小型化,必然要考虑小到纳米量级尺寸时材料的特有性质。另外,纳米催化、纳米传感、生物界面、以及各种功能材料的开发等等,必须要求对 QSE 有很好的理解。本文聚焦在纳米金属膜的 QSE,将简述其研究历史、基本物理特征、基本原理以及研究现状,让读者对纳米金属膜的 QSE 有一个最基本的了解,并期盼感兴趣的读者能对其做更进一步的研究,甚至在不远的将来利用纳米金属膜的 QSE 开发出新的器件和产品。

超薄(纳米量级)金属膜具有 QSE,最早能够追溯到上世纪 40 年代末。1949 年,黄昆(K. Huang)和威利(G. Wyllie)在用简单的电子气模型研究金属的表面能时,作为一个附带的结果,得到一个金属膜的费密能量跟金属膜的厚度 D 成反比的项。后来有人也不断发表论文提出这一点。然而,上述这些理论分析没有考虑电荷守恒这一基本事实。当考虑电荷守恒时,这个与膜厚度 D 成反比的项将消失,因此这种与 D 成反比的“尺寸效应”是不正确的,但是他们的方法对后来的研究很有启发。1976 年,舒提(F. K. Schulte)利用一个“果子冻(Jellium)”模型,并将电荷守恒自然地考虑在内,对一系列的金属薄膜进行了数值计算,预言了金属膜的电子密度、势阱曲线、以及功函数都随膜厚度的增加而呈现出有规律的振荡。显然,这种金属膜的物理性质的尺寸依赖特征跟上述与 D 成反比的“尺寸效应”不是一回事。进一步的理论分析表明,这种特征根源于超薄金属膜对内部电子的量子约束,因此真正属于“量子尺寸效应”。这里所谈到的果子冻模型是为了简化研究而使用的一个理想化模型。在该模型中,金属正离子惰性核心所带的正电荷被假定均匀地分布在被研究的金属膜中,即金属膜内部各点的正电荷密度为一常数,外部正电荷密度为零,而电子能够在这样的背景中自由地来回穿梭。需要注意的是,由于量子约束效果,金属中的电子密度不会是均匀的,电子甚至能够逸到金属之外,但是向着无穷远方向,电子密度是很快衰减的。电荷守恒正是要求考虑电子密度从内向外的这种“衰减”行为,而不是像正电荷密度那样在薄膜边界处“突然变为零”。图 1 示意性地描绘了一个金属膜的内外电荷密度的这种分布情况。膜的总厚度为 D ,正电荷密度为 $n_+(z)$,负电荷密度(即电子密度)为 $n(z)$, O 为膜的中心, z 方向与膜的表面正交。因为上述假定的系统有点像是我们日常生活中常吃的果子冻,所以被形象地称为“果子冻”模型。

舒提利用上述果子冻模型的数值计算结果,并结合简单的电子气模型,得到金属膜厚度跟相应的大块金属晶体费密波长(λ_F)之间近似地存在着一种线

性关系。按照电子气模型， λ_F 的值由 $\lambda_F = \left(\frac{8\pi}{3\rho}\right)^{1/3}$ 计

算，这里的 ρ 是相应的大块金属晶体的平均电子密度。 ρ 是一个平均值，显然与上面所说的依赖于位置的电子密度 $n_-(z)$ 是不同的。因为我们研究的是中性金属（即金属的总的正、负电荷数刚好抵消），所以 ρ 也就等于上面提到的均匀正电荷密度 n_+ 。更简单地讲， ρ 等于单位体积的金属原子个数（或者叫原子数密度）与每个原子的价电子个数的乘积。从舒提最初得到的关系式，我们能够容易地获得这样的结论：当金属膜的原子层间距 d 满足条件

$$jd = i \frac{\lambda_F}{2}, \quad i=1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

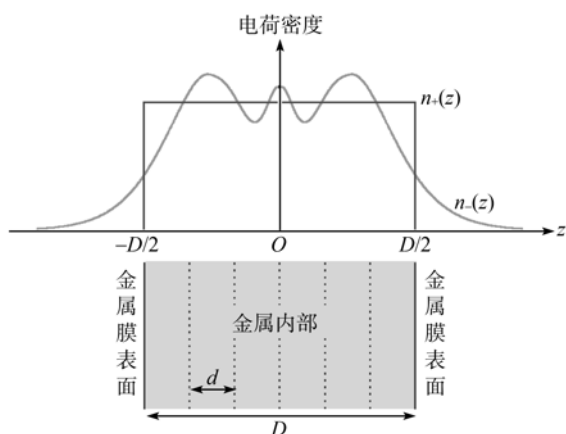


图1 金属膜的正负电荷密度分布示意图

并且 j 等于一个整数但不等于 i 时，这个金属膜的物理性质（例如，热稳定性、超导临界温度、热膨胀系数、表面吸附能、表面扩散系数等）将沿 z 方向呈现出以 j 个原子层间距为长度周期的振荡（也就是说，这些物理量的大小都将随纳米金属膜的厚度的增加而周期性地振荡。这与大块金属膜的物理性质很不一样：对于大块金属膜，当你一层一层地去增加它的原子层时，上述物理量的大小是不会变化的）；如果 $j=i$ ，将不会有振荡出现。对于实际的某种金属膜， λ_F 是一个常数值。当 i 取自自然数序列时，相应的 j 值实际上很难正好精确地等于某个整数，但有些 j 值非常接近于整数值，因此可以预言，应该出现以这样一个整数为周期的振荡。例如：铅的 λ_F 等于 0.396 纳米，铅膜的原子层间距 d 为 0.284 纳米。当 i 取 3 时， $j=2.09 \approx 2$ 。所以，铅膜的物理性质应该以两个原子层间距为周期而振荡（简称双

层振荡）。铝的 λ_F 等于 0.358 纳米，铝膜的原子层间距 d 为 0.233 纳米。当 i 取 4 时， $j=3.07 \approx 3$ 。所以，铝膜的物理性质应该以三个原子层间距为周期而振荡（简称三层振荡）。银的 λ_F 等于 0.521 纳米，银膜的原子层间距 d 为 0.235 纳米。当 i 取 1 时， $j=1.11 \approx 1=i$ 。所以，银膜的物理性质应该以一个原子层间距为周期而“振荡”，即没有周期性振荡。注意上述例子中提到的金属膜都是指表面最稳定的膜，其晶面为面心立方的(111)面，所以可分别称为 Pb(111)膜、Al(111)膜、以及 Ag(111)膜。当然，其他晶面，例如，(100)、(110)、(210)等等也可作为膜表面，但相对于(111)面，其表面能较高，因此在实验上难以实现，在下面的讨论中还要谈到这个问题。这里需要强调一下，从实验角度来讲，所谓“一个膜是稳定的”，是指这个膜在实验上能够相对容易地获得，并且在一定的实验条件下其几何结构能保持相对长的时间。这里，也对“晶面”一词作一下简单介绍。大家知道，金属是一类晶体，是由金属原子的空间点阵周期性排列而成。晶体的这种周期性排列中的一个重复单元被称作是一个“晶胞”。对于不同的金属晶体，其相应的晶胞的形状及原子排列方式都可能是不同的。例如，上面讲的铅、银或铝的晶胞都是面心立方，即它们的晶胞都是立方体，其特点是该立方体的八个顶角和六个面心各有一原子。这样，立方体上的任意三个不共线的原子都能决定一个平面，即晶面。在晶体学上，这些晶面按不同方位（由一种叫密勒指数的三个整数确定）分别取不同的名字，例如，(100)、(111)、(110)等等。显然，因为晶胞的周期性，任意晶面沿与其垂直的方向也是周期性的，构成所谓的“晶面族”。一个晶面族中相邻两个晶面间的距离就是上面所说的原子层间距 d 。除了面心立方，还有体心立方、简单立方等，其晶面的定义都是类似的。

舒提发表上述理论预言之后的十几年，虽然也有人试图从实验上去验证，但是由于受实验技术和条件的限制，金属膜的这种 QSE 一直没有得到证实。甚至有人提出，因为这种效应是很微弱的，所以在实验上是不应该观测到的。然而，随着实验技术的进步，尤其是反射高能电子衍射（简称 RHEED）技术以及扫描隧道显微镜（简称 STM）技术的广泛使用，从上世纪 80 年代末以来，越来越多的实验证实了金属膜 QSE 的存在。例如：在实验中，通过真

空条件下蒸发并沉积铅原子在某种材料（例如硅、锗、铜、石墨等）表面上，可在这些材料表面上形成平头顶且顶部晶面为(111)的“大铅岛”。因为这些“大铅岛”足够大，所以可以近似地被看成是Pb(111)“膜”（这里顺便指出，在理论模型中，“膜”是一个理想化的概念，意味着其 x 和 y 方向是无限延伸的）。通过一系列的测量，人们陆续发现，Pb(111)膜的热稳定性、电导率、超导临界温度、热膨胀系数、表面吸附能、表面扩散系数等物理性质均存在双层振荡：随膜厚度 D 的增加，这些物理量都不保持一个常数，而是以两个原子层为周期忽大忽小地变化。以热稳定性双层振荡为例，假定一个包含 L 个原子层（即厚度为 $D = Ld$ ，这里 L 为自然数）的膜很稳定（即这种厚度的膜在膜生长实验中很容易观察到，常常以“岛”的形式生长在其他材料表面上），那么厚度为 $D = (L \pm 1)d$ 的膜就不稳定（即这种厚度的膜在实验中很难观察到）。这就是纳米金属膜量子尺寸效应的一些典型表现。因此，这些实验结果看起来跟上述的果子冻理论模型的分析是一致的。

把金属薄膜看成是“果子冻”，这显然是一种粗糙的理论近似。如果采用更加精确的理论，结果会是怎样的呢？在计算由原子构成的体系时，密度泛函理论（简称 DFT）是现代凝聚态物理及量子化学中很成功的理论。这一理论的主要建立者科恩（W. Kohn）因此而获 1998 年的诺贝尔化学奖。利用这套理论，只要给定被研究系统中原子的种类及构成，原则上并不需要任何经验参数，就能预言此系统的各种物理及化学性质，所以相关的计算在物理学界

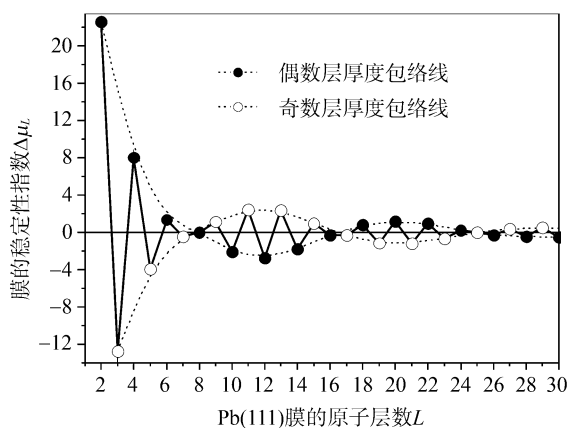


图 2 由密度泛函理论计算的孤立 Pb(111)膜的稳定性与膜厚度的变化关系

被习惯地称为“第一原理（First-principles）DFT 计算”，而在化学界被习惯地称为“从头开始的（拉丁文 *Ab initio*）DFT 计算”，或者简称“DFT 计算”。现在让我们来看一下利用 DFT 对孤立的（即没有被其他任何材料支持着的）Pb(111)膜计算的结果，如图 2 所示。

图 2 中横坐标 L 表示 Pb(111)膜所包含的总原子层数。例如， $L = 5$ 表示膜由 5 个 Pb(111)晶面原子层平行排列而成。注意，现在的体系不再假定为正电荷均匀分布的“果子冻”，而是实实在在的由原子所构成的金属膜了。在果子冻模型中，膜厚度 D 是连续的，而实际金属膜的厚度 D 只能是层间距 d 的正整数 L 倍，即膜的总厚度 $D = Ld$ ，所以 L 也可被称为厚度，只不过要以层间距 d 为单位。纵坐标表示膜的稳定性指数 $\Delta\mu_L$ ，其单位为毫电子伏每平方埃（ $\text{meV}/\text{\AA}^2$ ），这个量是一个与化学势有关的量，联系着厚度为 L 和 $L \pm 1$ 的膜的单位面积总能量。通过这个量，可以方便地判断厚度为 L 的膜在真空沉积实验中是否稳定：若 $\Delta\mu_L \geq 0$ ，膜是稳定的；若 $\Delta\mu_L < 0$ ，膜则是不稳定的。 $\Delta\mu_L$ 的绝对值越大，表示其代表的稳定性越强。图 2 中的圆圈表示膜厚度 L 为奇数时相应的 $\Delta\mu_L$ 值，圆点表示膜厚度 L 为偶数时相应的 $\Delta\mu_L$ 值。连接圆圈和圆点的实线段没有什么特别的物理意义，为的是引导读者的眼睛。从这些实线段以及稳定性指数 $\Delta\mu_L$ 的值所代表的含义，能够明显地看到膜的稳定性随着厚度的增加而呈现出奇偶双层振荡，这是图 2 的第一个显著特征。所以，这种奇偶双层振荡特征跟上面谈到的果子冻模型的结果以及实验结果都是一致的。

图 2 的第二个显著特征是，膜的稳定性指数 $\Delta\mu_L$ 振荡的振幅随厚度增加而时大时小地变化，这种有趣的现象不禁使我们想到普通物理学中讲到的“拍（Beat）”。我们最熟悉的是，当两列振幅及初相位都相同、频率不同但非常接近的正弦函数形状的振荡叠加在一块儿时，就会出现这种拍现象。其实，只要是两个周期性函数的相应周期接近匹配时，都会导致拍现象。我们再来看式（1）。如果当 i 取某个自然数（例如，取 3）时， j 恰好精确地等于某个正整数（例如，等于 2），那么，3 个 $\lambda_F/2$ 正好与 2 个 d 匹配，于是，膜的物理性质只能精确地以 $2d$ 为周期而振荡，不会产生拍。这样，在实验或 DFT 计算结果中应该只能看到奇偶双层振荡，而不会观

察到拍。然而，对于 Pb(111)膜，3 个 $\lambda_F/2$ 等于 2.09 个 d ，即 j 值不是整数但却非常接近整数，这就产生了拍现象。另外，这种拍振荡也是周期性的，可以证明，对于 Pb(111)膜，拍的周期大约在 8 层左右，这种分析跟图 2 所示的 DFT 计算结果是非常一致的。因此我们也可以这样说，图 2 的整个振荡图案是一个被周期为 8 层左右的振荡（看图 2 中的包络线）“调制”了的奇偶双层振荡。另外，从图 2 可以看到，先是厚度为偶数 2、4、6、8 层的膜稳定，接着换成奇数 9、11、13、15 层的膜稳定。对于更厚的膜，依次类推。也就是说，每隔一个拍的周期有一个奇偶转换点。这种振荡特征也已经被最近的实验所验证。从图 2 还可以看到，随着厚度的增加，包络线的振幅是渐渐衰减的。可以想象，当膜足够厚时，所有振荡的振幅将变为零，从而趋于大块金属晶体的物理特征，即 QSE 将消失。这显然是一个合理的结论。

上述举的例子是对孤立金属膜来讲的，也就是说，金属膜不被任何材料所支持着，这在实验上是难以实现的。在目前最流行的实验技术中，被研究的金属通常是先在真空中被蒸发，然后沉积在某种材料表面上，这种材料被称作“衬底 (Substrate)”。所以，在衬底表面上形成的金属膜的物理性质不可避免地要受其衬底的影响，并且不同衬底对其上的同种金属膜的影响也是不同的。但是，实验以及 DFT 计算均表明，衬底的影响只是对其整个振荡图像有某种程度的“相移”，这种相移不改变金属膜的最基本振荡特征，例如，振荡周期、拍现象等依然存在。由于衬底与金属之间界面结构的复杂性，这种相移的原因及规律目前仍然是不够清楚的。

对于金属膜的 QSE，Pb(111)膜是最近若干年来研究的最多的一个例子，其原因一方面是由于这种膜的整体上的相对稳定性较高，另一方面就是上面提到的铅的费密波长跟 Pb(111)原子层间距存在的特定

匹配关系。除此之外，对 Ag(100)膜也有许多实验和理论研究，其规律也基本上与上述理论分析一致。例如，厚度为 1、2 和 5 个原子层的 Ag(100)膜在 Fe(100)衬底上是相对稳定的，这跟 DFT 计算的结果非常相符。另外，前不久（2007 年），我们实验室的研究人员在银原子向镍铝合金的(110)表面上沉积的实验中发现，Ag(110)膜能够在银膜生长开始时形成，其稳定性也是奇偶双层振荡的。但在长到大约 6 个 Ag(110)原子层之后，膜的表面渐渐向着 Ag(111)晶面转化。这其实并不奇怪，因为 Ag(111)表面比 Ag(110)表面有更低的表面能，而刚刚开始时生长 Ag(110)膜是由于其晶格恰好与衬底的晶格相互匹配。那么如何解释 Ag(110)膜的这种奇偶双层振荡呢？上面已经提到，银的 λ_F 等于 0.521 纳米，而 Ag(110)膜的原子层间距 d 为 0.144 纳米。从式 (1)，当 i 取 1 时， $j=1.81 \approx 2$ 。所以，Ag(110)膜的物理性质应该为双层振荡。因此，理论分析与上述实验一致。进一步分析可以得到，Ag(110)膜的拍振荡周期大约为 9 层，然而，正如上述提到的表面能原因，在实验中生长较厚的 Ag(110)膜是非常困难的，所以拍周期还无法直接由实验来验证。

从上述论述可知，QSE 是纳米金属膜一个普遍性物理特征，研究纳米金属膜的生长，QSE 是不可避免地需要考虑的一个因素，因此这一物理效应又具有其重要性。虽然金属膜的 QSE 的提出已经 30 多年了，但是相关的实验及理论研究仍然是缺乏的。为了验证目前已提出的理论的普适性，更多种类超薄金属膜的生长实验需要进行，同时对实验结果给出相应的理论解释。在应用方面，利用纳米金属膜的 QSE，开发出具有新功能的器件，也是人们翘首以盼的。

（美国能源部艾姆斯实验室 50011）

本文获“我心目中的现代物理”征文二等奖

封底照片说明

目前一些国家开始在部队装备战斗机器人，它最大的好处是能减少人类士兵在战斗中的伤亡，但在实际使用中，机器人战士与人类战士间还存在很大的差别，特别是在灵活性及成本上还

需改进，为此美国研究人员最近研究出模块化机器人系统，该系统能根据现场需要，将排爆机器人变成战斗机器人，从而大大增强了其灵活性。随着科学技术的进步，机器人战士最终将取代人类战士驰骋在战场。