



奈米尺度下的物理世界

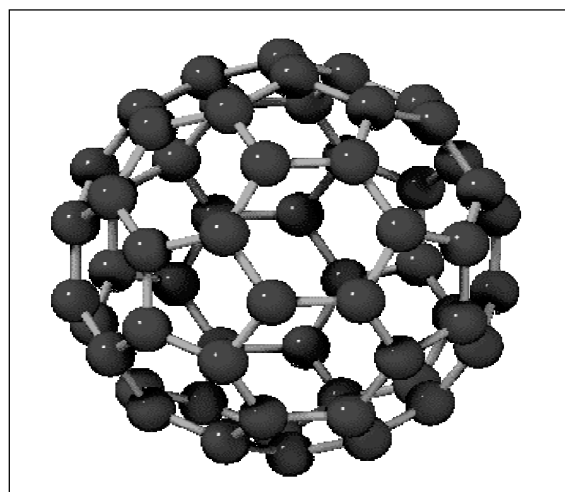
● 盧榮宏、謝立宜、游元鵬、李芳瑜、徐文泰
工研院工業材料研究所
尖端材料實驗室

十九世紀末年，物理學家曾高傲的說，給我一張紙，我可以將一切物理世界展示出來。但是氫原子的能階、電子的干涉現象等等，迫使物理學家重新檢視其完美的理論，重新考慮原子尺度下的理論模型，進而產生了近代的量子理論。從此，物理世界分成巨觀(Macroscopic)世界與微觀(Microscopic)世界。物理的統計理論，融合了兩個世界，形成了完美的近代物理理論體系。二十世紀末年，新的物理現象被發現，顯示當物理現象粒子交互作用範圍的尺度，接近十的負九次方的奈米(Nanometer)尺度時，也就是處於巨觀與微觀世界尺度相接的介觀(Mesosopic)世界領域時，近代物理所建構理論世界，也出現了裂隙。物理學家們正試圖了解並重新考慮奈米尺度下的物理世界，重新建構新的理論模型，將巨觀、介觀與微觀世界完美地再度融合。同時，這些奈米尺度下新發現的現象，也帶來新的科技與新的工業應用機會，即將對現有的產業體系造成全面性的衝擊。

關鍵字：奈米尺度(Nanoscale)，奈米物理(Nanophysics)，介觀(Mesosopic)

奈米尺度下的物理世界

俗稱為 Bucky Ball 的球狀碳 60 結構(如圖一)是近年來發現以人工合成的新物質，其分子結構根據推算，具有比石墨更高的自由能，意味著球狀碳 60 結構必須在攝氏千度的高溫下生成，並且比石墨不穩定。而考古學家在法國史前人類洞穴遺址內燃燒過的灰燼遺跡中，卻發現了極少量的球狀結構碳 60 成份，顯示攝氏數百度的原始火燄，亦能生成少量的球狀碳 60 結構，並且能穩定存在萬年以上。



▲圖一 球狀碳 60 結構(Buckyball)



當科技將材料與電子元件朝奈米尺度微小化時，物理學家發現許多現象無法以現有的物理知識解釋。在奈米尺度下，球狀碳 60 結構現象，使近代物理理論模型，出現了裂隙。

近代物理理論的成功，是有目共睹的。從 Neil Bohr 建構量子理論模型，成功地預測氫原子的光譜開始，到近年來對固態半導體物理性質的操控，近代物理理論的推測能力，一直是無庸置疑的。但是，透過統計物理理論去推測的自由能，為什麼與觀察到的現象不符？在奈米尺度下，近代物理理論到底遭遇了什麼樣的矛盾，導致其無法圓滿地解釋新的物理現象？

在科學史上，這樣的情況並不是第一次。十九世紀末年，物理學家曾高傲的說，給我一張紙，我可以將一切物理世界展示出來。但是氫原子的能階、電子的干涉現象等等，迫使物理學家重新檢視其完美的理論。原有的理論的適用範圍，被重新界定，稱為古典(Classical)理論；新的原子尺度下的理論模型，稱為近代(Modern)理論。近代理論的原子模型，加上適當的統計物理學假設，完美的整合了古典與近代的理論，也界定了兩種敘述彼此的適用範圍，形成了完美的近代物理理論體系。從此，物理世界被區分成巨觀(Macroscopic)世界與微觀(Microscopic)世界。

二十世紀末年，新的物理現象被發現，顯示當物理現象的量子交互作用尺度，接近量子波長範圍，或是其他的特徵長度值時，近代物理所建構理論世界，也

出現了裂隙。對電子或電洞而言，在交互作用範圍縮小到十的負九次方的奈米尺度，處於不適用巨觀與微觀敘述的模糊地帶，稱為介觀(Mesososcopic)領域。物理學家們正試圖了解並重新考慮奈米尺度下的介觀世界，重新建構新的理論模型，將巨觀、介觀與微觀世界完美地再度融合。同時，這些奈米尺度下新發現的現象，也帶來新的科技與新的工業應用機會，即將對現有的產業體系造成全面性的衝擊。

介觀物理

凝態材料理論的基本量子通常指電子與電洞、聲子與光子等等。其個別的物理特徵長度都不同。電子與電洞的物理特徵長度多在 1 至 20 奈米左右。當電子或電洞與材料聲子交互作用範圍尺度小於此物理特徵長度時，適用微觀描述，是微觀物理(Microscopic Physics)的世界；當交互作用範圍尺度大於此物理特徵長度時，適用巨觀描述，是巨觀物理(Macroscopic Physics)的世界；相當於此交互作用範圍時，是介觀物理(Mesososcopic Physics)的世界。物理學家試圖以介觀物理的描述，解釋新的物理現象。我們熟悉微觀物理與巨觀物理，也成功運用其理論準確的預測，但對於介於其中的介觀物理，卻剛起步不久。

一、電子與電洞

材料的電與磁現象絕大是由電子／電洞所決定的。其物理特性可由幾個物理特徵長度概括描述。此處將討論幾個，以了解奈米物理世界的不同。



1. 德布羅依波長(de Broglie Wavelength)

電子與電洞在奈米尺度以下，不單具有粒子性質，且具有波的性質。其波長是決定於電子的動量：

$$\lambda = h/p$$

此是 de Broglie 第一個提出，故以其名命名。波與粒子最大不同之處在其有波干涉現象，電子束在晶體所造成的干涉圖形即是此原因。

2. 狄拜長度(Debye Length)

此長度描述電子（電洞）與電子（電洞）之間的相互作用力的關係。由電漿物理可得在離子的背景下，溫度夠高的情形下，電子在電子氣體所感受到的位能可用以下公式表示：

$$\Phi(r) = Ze \frac{\exp(-r/\lambda_D)}{r}, \quad \lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 T}{n_0 e^2}$$

其中狄拜長度(Debye Length) λ_D 是與電子密度 n_0 成反比，也就是電子密度高時，狄拜長度會短。當電子間距離大於此長度，作用力極小，電子（電洞）可視為獨立粒子，個別行動，電子密度高的金屬即是此種情形。小於此尺度，電子間相互作用強，彼此運動會相互影響，即形成群體運動(Collective Motion)，電漿量子(Plasmon)是其中一例。

3. 相位相干長度 (Phase Coherent Length)

此是電子（電洞）波包的長度。在此長度內，電子（電洞）保有波的性質；在此長度外，電子（電洞）是可用古典粒子運動描述。相位相干長度最明顯的例子是 Aharonov-Born Effect。此現象是若電子只

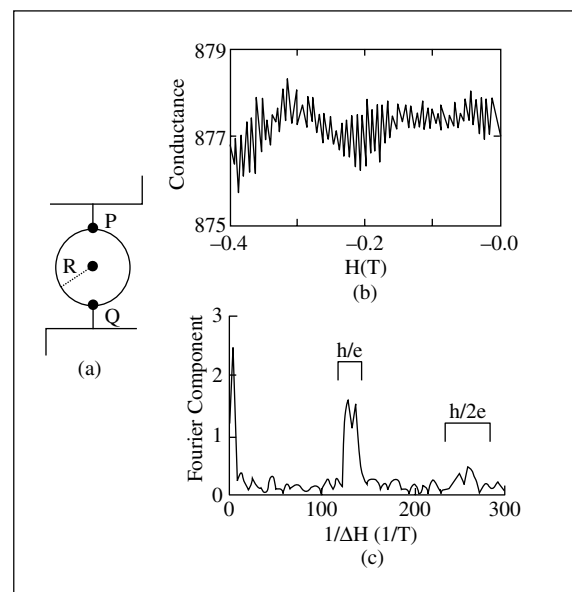
能走兩條路徑，且能保持其相位的記憶，在終點的導電率量測是與此兩條路徑的相位差與此兩條路徑所圍繞的磁向量所提供的相位有關。其公式可簡化為

$$g \sim g_0 [1 + \cos(\xi_\alpha + 2\pi\Phi/\Phi_0)]$$

$\Phi_0 = h/e$ 是單電子的磁通量量子(Magnetic Flux Quantum)。 Φ 是被金屬圈住的磁通量。圖二是 825 nm 半徑，49 nm 寬的金做成的圈，右圖是所觀測到的 Aharonov-Born Effect。因為非彈性散射會破壞相位的記憶，所以此相位相干的現象在微米以上是觀察不到的。

4. 微米尺度與奈米尺度下的物理差別

以往材料科學多是處理微米以上的材料，尺度遠大於以上三種物理特徵長度。在此種環境下，離子是以小於相位相干長度的間距呈現無限週期性排列，電子以波



▲圖二 在正常金屬圈觀測到 AB 震盪



的形式探測此環境，就得到能帶結構(Band Structure)。但物理的測量絕大是在微米尺度以上，電子完全失去相位記憶，呈現粒子性質。所謂的塊材性質，即電子尚有例如能帶結構一些殘餘量子效應，多可用古典粒子解釋現象。

但當材料微小到奈米等級時，與此些特徵長度相當，離子無限週期性排列被破壞，呈現有限界面(Finite Boundary)，電子波被迫重組，很多以前不知道的現象將會出現。例如量子干涉現象、量子限域效應(Quantum Confinement Effect)、量子漲落(Quantum Fluctuation)、庫倫阻塞(Coulomb Blockade)等等。現舉實例說明。

(1) 量子干涉效應

Quantum Corral 和 Quantum Mirage 是 IBM 公司 Donald M. Eigler 所領導的一批科學家所製作的一系列元件。此兩個現象代表電子集體效應與波干涉效應。

Quantum Corral 是利用掃描式穿隧顯微鏡 (STM) 將 48 個鐵原子以圓周排列在銅原子表面上。圖三代表將此 48 個鐵原子的排列過程與表面電子波受到不同人造環境下的情形。起先表面電子波僅在鐵原

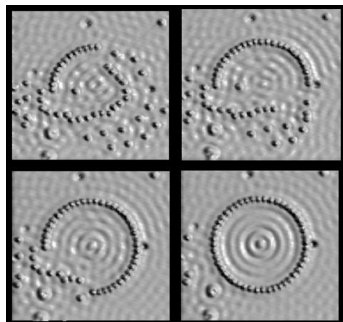
子附近形成邊波(Edge Wave)。當圓形排成時，表面電子波即形成量子干涉的駐波。此干涉圖形即像將一滴水滴滴在臉盆所形成的駐波情形。這個駐波的波長是與電子的德布羅依波長與圓周的半徑有關。

Quantum Mirage (見圖四) 是將 36 個鈷原子擺成橢圓形。若將一個磁性鈷原子放置於其中一個焦點，即可在事實上並無任何原子的另一焦點，卻得到具自旋同向的電子訊號。若將此磁性鈷原子放置於其他地方，則完全沒有此種任何變化。這代表鈷原子上的電子密度經由周圍表面電子波，傳遞訊息至另一焦點，形成建設性干涉，而在其他地方形成破壞性干涉。這是波的獨特性質。IBM 公司認為此設計結果代表將一原子的信息傳遞到 20 奈米以外的另一並無原子之處，此性質可作為未來奈米級 IC 元件中傳輸線。此兩個結果代表電子集體效應與波干涉效應。

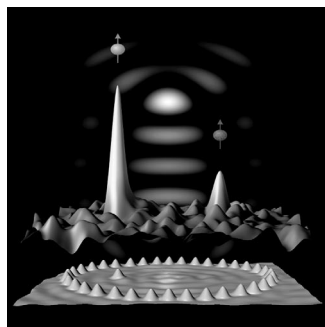
(2) 量子限域效應

電子(電洞)在微米級材料內，可視為運行於週期位能的電子(電洞)波包。其結果即形成能帶結構，這是因為材料尺寸遠遠大於電子(電洞)波包的尺度。但當材料尺寸相當或小於電子(電洞)波包的尺度時，界面條件，不再是無限，而是有界限，即產生量子限域效應。電子(電洞)波包被迫於此侷限的空間中自組成穩定態，其中也包括電子與電子間的庫倫力所造成的集體效應。

最明顯的例子是半導體 CdSe、CdS、InP 及 InAs 奈米晶粒



▲圖三 Quantum Corral



▲圖四 Quantum Mirage



(nanocrystal)，見圖五。

在半導體內，電子的激發態可以以成對電子與電洞出現，形成具有 10 奈米以上波爾半徑(Bohr Radius)類似氫原子的激子(Excitons)。當半導體材料尺寸小於波爾半徑時，此激子就會產生量子限域效應。利用簡單模型，包括塊材材料的能障(Energy Gap)，可得能階如下：

$$E_n = E_g + n^2 h^2 / 8R^2 [1/m_e + 1/m_h] - 1.8e^2 / \epsilon R$$

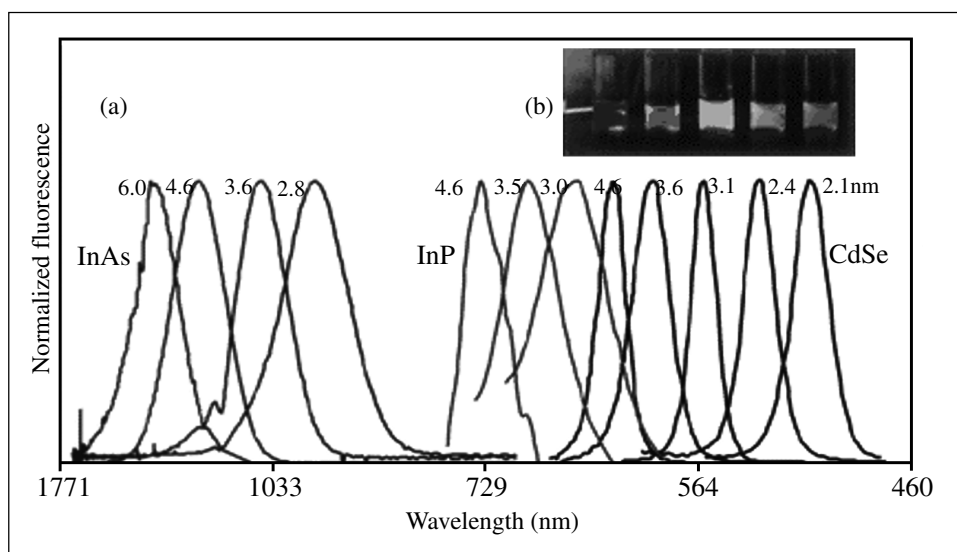
其中 $1.8e^2 / \epsilon R$ 是激子中電子與電洞間的庫倫吸引力。所以激子的激發態能量是隨著量子點尺寸大小的平方成反比。自然地穩定態與激發態間躍遷所造成的發光顏色亦隨之藍位移光。

另一情形是電子（電洞）波包會特別選擇某些團簇結構自組成最佳穩定態。這可由金團簇及金奈米線、奈米碳管得知，

僅有某些結構是穩定存在的。這些例子都在指明因量子限域效應，新的能態出現，誘發自組裝(self-assembly)，也帶來新的性質。

(3) 庫倫阻塞

在微米級金屬晶體內，電子（電洞）是處在電子海中，電子間的庫倫作用力可經由移動的電子與離子達到遮蔽效果，所以可視為獨立粒子。但當量子點(Quantum dot)顆粒達到奈米尺度時，遮蔽效果消失，電子間的庫倫作用力是明顯的。所以當量子點已多一個電子，即產生電容能量 e^2/C 的能障，阻止下一個電子的進入，閘(Gate)電壓的調整，可調控此單電子繼續做穿隧效應至 Drain，這就是單電子電晶體(SET)的操作原理（見圖六），其 I-V 特性曲線與二極體類似。此種效應在量子點越小時越明顯。



▲圖五 (a)是不同奈米半徑的CdSe、InP及InAs奈米晶粒的光譜。(b)是包裹ZnS或CdS的晶粒CdSe在紫外光激發下所發出的螢光



(4) 巨磁阻與穿隧磁阻效應

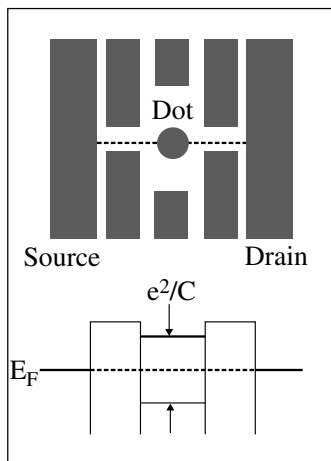
巨磁阻(GMR)與穿隧磁阻(TMR)是利用電子自旋與磁性物質間的作用力，達到觀測電子磁阻的不同。此種效應需要利用量子井(Quantum Well)結構。自旋電流的產生可經由自旋向上與自旋向下電子與磁性材料散射的不對稱性（巨磁阻原理）與經由穿隧效應下到磁場可改變的有效能階(Available States)(穿隧磁阻原理)得到。目前發展成自旋電子學(Spintronics)。

其他如量子漲落效應，奈米導線有限傳輸管道效應等等，無法一一詳列說明。

二、光與聲子

1. 光晶體

光與物質間的作用是經由物質的介電函數或是光學常數。若能將不同介質材料呈現週期性排列，做成“光晶體”，就出現光的能譜與能障結構，與電子在晶體的情形類似。這意味著有些頻率波段的光是無法穿透此種光晶體。此種材料可做成中空方式，形成光的理想導線，且可做任意的彎曲，如同水流過水管，光不會在傳導時有任何能量的損失（見圖七）。光的波長在次微米數量級，所以光晶體的週期長度也在此數量級，且必

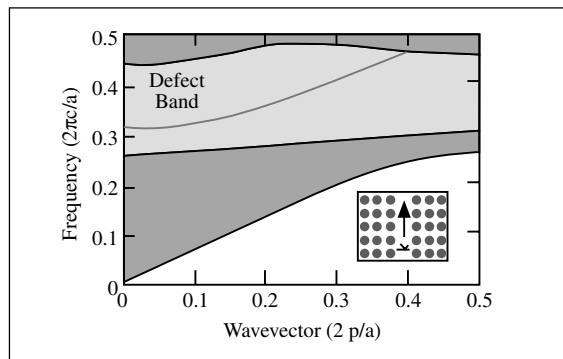


▲圖六 單電子電晶體(SET)

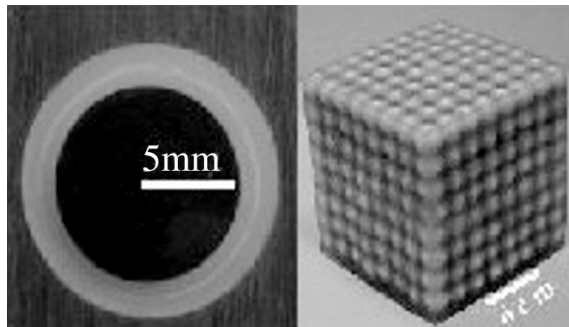
須選擇折射率很大的材料，才能達到好的效果。

2. 聲晶體

聲亦有同樣的現象。香港科技大學沈平教授領導的研究群研製出“聲晶體”，可以有效的隔絕噪音。聲晶體是由 1cm 半徑大小的鉛球，裹上 2.5 mm 矽膠薄膜，放置於有機樹脂(Epoxy Matrix)整齊排列（見圖八）。聲波在此種週期性結構中會形成譜障(Spectral Gap)，類似電子在晶體內有能障(Energy Gap)，恰好阻止某段頻率聲波的傳遞。聲晶體單位個體的長度選擇要與聲波在晶體中的波長相當，所以其特徵長度是在 mm 的數量級。



▲圖七 光晶體的能帶結構。Defect Band 是去除一系列光材料桿的結果



▲圖八 聲晶體



◀圖九 介孔性
奈米結構隔絕火
焰對扶桑花之熱
效應

3. 孔洞結構的 SiO_2 材料：

熱的傳遞絕大多數是經由離子的震動達到的，亦即經由聲子的傳遞。如同在晶體電子有能帶結構，離子週期性的結構，造成聲子有其能帶結構。一顆扶桑花隔著有奈米孔洞的 SiO_2 材料被本生燈燒，一樣保持鮮艷美麗，就是因為具有奈米孔洞的 SiO_2 破壞了聲子的能帶結構，阻止熱的傳遞，使得此種材料只有空氣傳遞熱的 1/3 速度，所以可達到比空氣更能絕熱的效果（見圖九）。

結 語

利用近代物理知識對例如半導體材料基本性質的了解，進而操控其技術，是二十世紀科技與經濟突飛猛進的原因之一。新的物理現象指出近代物理理論的不足，一個物理特徵長度與材料晶體大小相當的介觀物理世界顯現了。面對一個新世界所帶來的新現象，我們必須要有的新思維來建構其理論與模型。新性質也帶來新的運用與新的機會。期望我們對介觀世界之技

術與知識的掌握，能帶給我們下一波奈米科技與經濟的發展。

參考文獻

1. “奈米材料和奈米結構”，張力德和牟季美著（北京：科學出版社）。
2. M. S. Dresselhaus, G. D. Dresselhaus and P. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press.).
3. R. A. Webb, S. Washburn, C. P. Umbach, and R. B. Laibowitz, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2696 (1985).
4. M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* 258, 218 (1993).
5. Manoharan, H. C., C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Science* 403, 512 (2000).
6. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science* 281 (5385) 2013-2016 (1998).
7. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade and J. N. Winn, *Photonic Crystal* (Princeton, New York, 1995).
8. Yukihito Kondo and Kunio Takayanagi, *Science* 289, 606 (2000).
9. A.N. Korotkov, “Coulomb blockade and digital single-electron devices”, in: “Molecular Electronics”, edited by J. Jortner and M. Ratner (Blackwell, Oxford, 1997), pp. 157-189.
10. M. Baibich, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2472 (1988).
11. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2509 (1987); S. John, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2436 (1987).
12. Zhengyou Liu, X. X. Zhang, Yiwei Mao, Y.Y. Zhu, Zhiyu Yang, C. T. Chan and Ping Sheng, *Science* 289, 1734 (2000).
13. 在奈米尺度有另一重要指標，即表面(surface)原子比體(bulk)原子多，其重要性請見本刊奈米化學。