[研究新領域報導]

奈米微粒中之新穎物理性質

一、奈米微粒簡介

當一個物體縮小到幾個或數十個奈米大小 的微粒,我們稱之為奈米微粒或稱量子點。基本 上這些奈米微粒僅含數十到數千個原子,此一原 子數遠小於一般我們所認知的塊材,其與塊材最 大的區別為具有高比例之表面原子、明顯之電子 能階劈裂等。過去廣為人知存在於奈米微粒的兩 個主要物理特性,為聲子軟化(Phonon Softening) 與電子能階劈裂 (Electronic Energy Level Splitting)。由實驗與理論計算發現晶體軟化,可 由 Debye 溫度變小反映出來。理由是相較於塊 材,奈米微粒所含的原子數目與自由度極為有 限,存在之聲子從較低能量之長波聲子開始排 起,因此奈米微粒內之聲子以長波為主(圖一 上),因此 Debye 溫度相對變的較小[1];同樣的 緣故, 奈米微粒內所含的自由電子數 No 也較塊 材少很多(正比於晶體內有限的原子數,約為其 一至數倍),電子能階劈裂 $\delta = \epsilon_{\rm F} / N_0$,因奈米微 粒其所含的電子數遠少於塊材, EF 值又幾乎不變 的形況下, δ 便變的很大[2](圖一下)。半導體 奈米微粒中觀察到的紅位移便是一個具體的例 子。以 8 nm 的 Pd 為例, $\delta \sim 0.5$ K。近年來在奈 米微粒中發現的一些意想不到的新穎物理現 象,如磁性與非磁性的轉換、超導的存歿等。除 因源於以上所提奈米微粒內這些聲子與電子獨 具的特性外,奈米微粒的介面與微觀結構與缺陷 也扮演了重要的角色。下面將介紹我們在奈米微 粒研究中所發現的一些新穎的物理性質。

二、奈米微粒中之新穎物理性質

(一)奈米微粒充滿了晶格上的缺陷、亂度與異 位等各種微觀結構上的缺失,此為奈米微 粒之重要特徵

基本上製造奈米微粒有化學合成與物理沉 積兩種方法,無論是化學的共沉法或物理蒸鍍、 中央研究院物理研究所 陳洋元



圖一 上圖: 奈米微粒所含有限的原子數目與自 由度,限制了聲子數,且以較低能量之長 波聲子為主。如最低能量之聲子,波長 λ = 2 d,次低能量為波長 λ = d之聲子,依此 類推。下圖: 若奈米微粒内所含的原子數 為 N,則自由電子數 N₀約為其一至數倍, 電子能階劈裂 $\delta = \epsilon_F / N_0$,因奈米微粒其所 含的電子數遠少於塊材, ϵ_F 值幾乎為常 數, δ 便相對的變的很大

濺鍍、磊晶法,合成之奈米微粒多以球形呈現(圖 二),當然也有線狀與柱狀等各種各樣你想像的 到的各種形狀。在這裡我們將重點擺在球形之奈 米微粒,主要取其形狀單純可簡化後續的研究與 理論分析。奈米微粒多以單晶之型態呈現,看似 完美之原子排列,其實充滿了原子尺度的缺陷、 亂度與異位等種種微觀結構上的缺失。這些看似 微不足道之結構缺失,是造就奈米微粒新穎物理 性質的主要根源之一。以同步輻射 XAFS (X-ray Absorption Fine Structue)研究 Ce 與 Pt 之 L₃ edge,發現 CePt₂奈米微粒之結構、錯位與缺陷



圖二 上圖:平均粒徑~8 nm 之 CeAl₂ TEM 圖 像。下圖:金的奈米棒 50 nm x 18 nm

甚為嚴重,且 Ce-Ce 鍵結從塊材的 3.43 Å 縮小 到奈米微粒(4.8 nm)的 3.37 Å [3]。在奈米材料中 結構亂度與無序對配位數與鍵長關係之研究:延 伸 X 光吸收精細結構 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structue)實驗數據顯示,Pd 之配 位數與 Pd-Pd 之鍵長為粒徑 d 之函數,且當樣品 尺寸小於一臨界點 d₀~100Å 後,晶格內會顯得 較為鬆散[4]。

(二) 奈米微粒在價位與磁性上有 Core-Shell 的特徵

以稀土合金鈰元素 Ce 所形成之金屬化合物 CePt₂為例,由於 Ce 內層之 4f 電子,每個 Ce 離 子(Ce³⁺)具有 2.54 μ_b 的磁矩,在 CePt₂塊材中百 分之百的 Ce 離子都帶有磁矩。惟在 CePt₂奈米 微粒中,我們發現奈米微粒中核心的 Ce 與表面 殼上的 Ce 具有不一樣的價位,在核內之 Ce 仍為 具磁性之正三價 Ce³⁺離子,惟在殼上的 Ce 則幾 乎為無磁性之正四價 Ce⁴⁺離子。無磁性之正四價 Ce⁴⁺離子之出現可由 XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure)的實驗來應證,在 CePt₂塊 材中祇出現屬於磁性之 Ce³⁺離子;但在 3.8 nm 的 CePt₂奈米微粒樣品中,有第二個峯出現,它 是由無磁性 Ce⁴⁺離子所造成(圖三)。由 CePt₂塊 材與奈米微粒的比熱結果顯示,塊材比熱積分出



圖三 (a) 3.8 nm 之 CePt₂ XANES 實驗結果, 奈米樣品明顯比塊材樣品在高能量處多 一個^峯·(b) CePt₂塊材與奈米微粒的比熱 結果,3 K 峰値隨著粒子直徑縮小而逐漸 下降,目低溫比熱逐漸凸起



圖四 在 CePt₂ 奈米微粒中,在核内之 Ce 為具 磁性之 Ce³⁺離子,在殼上的 Ce 則幾乎為 無磁性之 Ce⁴⁺離子,類似此 Core-shell model 之示意圖

來的熵約為 Rln2, 顯示其中的 Ce 百分之百都是 磁性的 Ce³⁺離子。但奈米微粒比熱積分出來的熵 卻隨顆粒縮小而變小(圖三),顯示無磁性 Ce⁴⁺ 離子逐漸增加。我們進一步分析,對此一磁性與 無磁性 Ce 離子的分佈,我們可以以一簡單之 Core-Shell 模型來描述(圖四)[5]。



圖五 CdSe 奈米微粒表面與 TOPO 的鍵結示意 模型



圖六 在T=300 K 時測得之磁滯曲線顯示 CdSe 在室溫下為鐵磁

(三)室溫鐵磁性奈米微粒半導體—CdSe

以 CdSe 為例, CdSe 為一無磁性之半導體, 廣泛運用於太陽能元件。過去發現之磁性半導體 多由磁性原子之摻雜造成,如Zn_{1-x}Co_xO[6]。最 近我們發現 CdSe 奈米微粒表面包含一層沒有磁 性之 TOPO 後 (圖五), 實驗證明 CdSe 在室溫 下為鐵磁性(圖六)。為探討鐵磁性之成因我們 以X光近邊結構 XANES 測量特定原子的電子組 態,以延伸 X 光吸收精細結構 EXAFS 來探討原 子之區域結構,藉而獲得探測原子與其鄰近原子 間之種類、距離及數量等。由圖七 Cd K-edge XANES 的光譜,發現吸收強度的變化是隨著奈 米微粒粒徑的縮小漸漸增加,這裡代表的是電子 空軌域是隨著奈米微粒粒徑的縮小而變多,意味 著 Cd 失去了一些電荷。在圖八的 Cd K-edge (EXAFS)光譜中,經過傅立葉轉換後可發現 CdSe 奈米微粒隨著尺寸的變化,其局域結構是有所不 同的。主吸收峰值約在2.3 Å左右是代表著Cd-Se 鍵,在隨著尺寸慢慢減小,主吸收峰的強度



圖七 扣完背景值後的 Cd K-edge 之 X 光吸收 近邊結構,其吸收強度隨奈米微粒粒徑縮 小而增加



圖八 不同尺寸的 CdSe 奈米微粒的傅立葉轉換 圖,吸收峰值在~2.3 Å 及 2.0 Å 分別代表 Cd-Se 及 Cd-O 鍵結

明顯減弱並在 2.0 Å 左右有一個新的吸收峰 (Cd-O 鍵)形成,意味著當 CdSe 奈米微粒尺寸縮 小後有較多的 Cd-O 鍵形成。再比較其電負度後 發現 Cd~1.69 小於 Se 的 2.55 甚至更小於 TOPO 上 O 的 3.44。因此在圖七中發現的 Cd 電荷轉移 的行為極有可能是傳遞到了 Se 及 TOPO 上的 O。 以上的實驗結果證明,Cd 有電荷轉移到 TOPO 及 Se,形成 Cd 上 d 軌道產生電洞,此電洞之磁矩 是造成 CdSe 在室溫下成為鐵磁之原因。

 (四)奈米微粒的超導,除要遵守 Anderson 的 準則外,超導溫度 T_C>近藤溫度 T_κ亦為 條件之一

根據 Anderson 對奈米微粒之超導性存歿檢



小到 4.7 nm 的奈米微粒,超導依然存在



圖十 CeCo2 超導溫度 1 K,對直徑小於 24 nm 的奈米微粒,比熱實驗證明超導已不復存 在

驗準則,當一個超導體尺寸縮小到其電子能隙 δ 大於超導能隙 Δ 時,超導便不復存在[7]。CeRu₂ 超導體之超導溫度為 6 K,由磁化率的實驗發 現,直徑為 4.7 nm 的 CeRu₂奈米微粒,超導依 然存在(圖九),理由是此時之電子能隙 δ ~3-8 K,遠小於超導能隙 Δ ~3 T_C~18 K,完全符合 Anderson 超導存在的檢驗準則。反之另一系統 CeCo₂超導體,超導溫度為 1 K,對直徑為 24 nm 的 CeCo₂奈米微粒,其電子能隙 δ 僅~0.02-0.06 K 遠小於其超導能隙 Δ ~3 K,根據 Anderson 對超 導性存歿的檢驗準則,24 nm 的 CeCo₂應仍有超 導,惟比熱實驗證明超導已不復存在(圖十)。 顯然對 CeCo2 而言,其奈米微粒之超導性存在與 否,應該還有其他的條件需要滿足。Ce 金屬化 合物有一特性,它是屬於重費米子系統,也就是 都存有近藤效應。由於 Ce³⁺正三價的離子,來自 4f 軌域的電子具有 2.54 μb的磁矩,自由電子與 磁矩間之交互作用會使得 4f 軌域的電子有效質 量 me 變的很大,這種現象就是所謂的近藤效應 (Kondo effect)。近藤效應的大小可以以近藤溫度 T_K做為指標,其與電子有效質量 m_e的關係為電 子有效質量 $m_e \alpha 1/T_K$ 。是否近藤溫度 T_K 與超導 溫度 T_C之間是否也存在彼此競爭的關係,顯然 答案是肯定的。比較以上兩系統中之近藤溫度 T_K 與超導溫度 T_C ,發現 24 nm 的 CeCo₂ 近藤溫 度 T_K~8.6 K 顯然遠大於其超導溫度 T_C~1 K;反 之 4.7 nm 的 CeRu2 奈米微粒其近藤溫度 TK~2 K, 遠小於超導溫度 T_C~6 K。我們推論 Ce 化合 物之奈米微粒超導性存在,應該還要滿足超導溫 度 Tc 大於近藤溫度 TK 之條件。

參考資料

- Y. Y. Chen, Y. D. Yao, S. U. Jen, B. T. Lin, H. M. Lin, C. Y. Tung and S. S. Hsiao, *Phys. Rev. B*, **52**, 9364 (1995).
- [2] W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.*, 58, 533 (1986).
- [3] S.-W. Han, C.H. Booth*, E. D. Bauer, P. H. Huang, Y. Y. Chen and J. M. Lawrence, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 097204 (2006)
- [4] C.-M. Lin, T.-L. Hung, Y.-H. Huang, K.-T. Wu, Ma.-T. Tang, Ch.-H., Lee, C. T. Chen and Y. Y. Chen, *Phys. Rev.*, *B*, **75**, 125426 (2007).
- [5] Y. Y. Chen, P. H. Huang, Y. D. Yao, T. K. Lee, M. N. Ou, M. Y. Ho, J. M. Lawrence and C. H. Booth, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 157206 (2007).
- [6] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 40, L334 (2001)
- [7] P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids, 11, 26 (1959).