



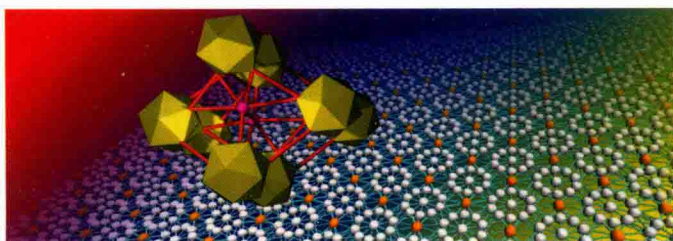
装备科技译著出版基金



高新科技译丛
纳米材料系列

二维纳米材料

Two-Dimensional Nanostructures



[伊朗] Mahmood Aliofkhazraei

NasarAli

著

戴瑛 魏巍 俞琳

译



国防工业出版社
National Defense Industry Press



CRC Press
Taylor & Francis Group



装备科技译著出版基金

二维纳米材料

Two - Dimensional Nanostructures

[伊朗] Mahmood Aliofkhazraei

(穆罕穆德·阿里夫哈拉尔) 著

NasarAli

(纳萨尔·阿里)

戴 璞 魏 巍 俞 琳 译

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2013-124号

图书在版编目(CIP)数据

二维纳米材料/(伊朗)穆罕穆德·阿里夫哈拉尔
(Mahmood Aliofkhazraei),(伊朗)纳萨尔·阿里(Nasar
Ali)著;戴瑛,魏巍,俞琳译. —北京:国防工业出版社,
2017.5

书名原文:Two-Dimensional Nanostructures

ISBN 978-7-118-10980-1

I. ①二… II. ①穆… ②纳… ③戴… ④魏…
⑤俞… III. ①纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第086693号

Two-Dimensional Nanostructures by Mahmood Aliofkhazraei Nasar Ali.

ISBN:978-1-4398-6665-8

Copyright© 2012 by Taylor & Francis Group, LLC

CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business

The Chinese translation edition copyright © 2016 by National Defense Industry Press.

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, scanning or otherwise, without either the prior written permission of the Publisher.

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal.

All rights reserved.

本书封面贴有Taylor & Francis公司防伪标签,无标签者不得销售。

本书简体中文版由Taylor & Francis Group, LLC授权国防工业出版社独家出版发行。

版权所有,侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售



*

开本 710×1000 1/16 印张 15 字数 272 千字

2017年5月第1版第1次印刷 印数 1—1500 册 定价 90.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776

发行业务:(010)88540717

译者序

2004年,英国曼彻斯特大学 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 通过实验得到了碳原子的二维单层结构即石墨烯,并由此于 2010 年获得了诺贝尔物理学奖。石墨烯的出现引发了全球范围内的二维纳米结构的研究热潮。石墨烯具有许多特殊的性质,在纳米电子学及光电子学等多个领域具有重要的应用潜力。石墨烯的出现打破了人们的常规认识,其独特的性质也激励了研究人员去开发更多的二维纳米结构。近年来,实验上成功合成或制备了越来越多的二维纳米材料,关于二维纳米结构材料应用的研究也方兴未艾。

正是在这样一个背景下,本书对纳米结构的发展、制备、表征及应用做了详尽的描述。从结构特点上来说,内容涵盖了纳米颗粒、纳米薄膜和二维纳米结构等,并举例说明了不同条件和方法制备的纳米结构材料的性质和表征。从制备方法上来说,本书不但详细介绍了传统的纳米材料制备方法,而且充分阐述了最新的纳米材料制备方法,并指出了不同方法的优缺点。针对不同的纳米结构材料,介绍了常用的表征方法及其测定手段。在纳米材料性质方面,概括地叙述了材料的宏观性质,包括物理性质、化学性质、力学性质等。在实验设备方面也详细介绍了设备的工作原理和要求等。此外,本书还对纳米结构材料的未来应用做了展望。

本书内容全面,叙述详尽,结构完整,通过大量实例叙述各类纳米结构材料的制备、表征和性质,及相关的理论推导和依据,几乎涵盖了纳米结构材料研究的各个方面。本书内容与物理学、材料学和化学等学科相关,对研究纳米结构尤其是二维纳米结构的研究生和研究人员有很大的指导和参考作用。

在本书翻译校订过程中,课题组博士研究生吕英波、荆涛、马向超、孙启龙和李新茹也参与了部分工作,在这里对他们的辛勤工作表示感谢。本书最后的定稿由戴瑛、魏巍、俞琳和尹娜共同完成。由于水平有限,书中难免会有不妥之处,请读者指正。

译者
2017 年 1 月

前言

在过去的十年中,人们对二维纳米结构的关注度大大增强,除了传统的纳米层状结构外,新发现的这种结构的材料以及它们独特的性质引起了研究者的高度重视。这种纳米结构新的尺寸效应为其未来应用提供了巨大的潜力。石墨烯是这类重要材料中一个很好的例子,也是最近几十年研究人员关注的焦点。作为碳的二维晶体结构,石墨烯是六角形排列的碳原子的单层结构,这种二维晶体结构看起来不可能合成,但曼彻斯特大学的物理学家(Geim 教授课题组)于 2004 年第一次指出了石墨烯引人注目的特性。经过对这类材料的深入研究,科研人员已经具备了表征这类材料独特性质的能力。石墨烯的一个崭新应用在于其可用于通信功能的纳米级可调光学调制器以及其他电子仪器。石墨是碳元素的一个众所周知的相,同样也用于制造其他材料。石墨由碳原子层构成,这些碳原子紧密排列并堆积在同一个表面内,尽管 2004 年之前没有对这些碳原子层单独进行研究,但石墨的每一个构成层就是石墨烯。作为一个晶体,二维石墨烯和硅这样的三维材料是非常不一样的。石墨烯的一个值得注意的电子结构特点是电子可以自由移动,和其他材料不同,即使在室温下石墨烯中电子也可以自由运动很远的距离而不会发生碰撞,因此,石墨烯中电子传导电流的能力是其他半导体(例如硅)的 10 ~ 100 倍。

在 2010 年的诺贝尔物理学奖颁发之前,石墨烯就曾经被认为是下一个神奇的材料。许多人相信,石墨烯终将终止硅的时代,成为硅的替代品。石墨烯的一些独特的性质震惊了科学界,例如,它是人类已知的传导能力最好的材料。它比钢坚硬 200 倍,如果要用铅笔戳穿石墨烯薄层,需要用等同于大象体重的力来实现。由于石墨烯还有许多性质未被揭示,越来越多的研究人员开始了相关的研究工作。现在,约有 200 家公司在从事石墨烯相关的研究,仅 2010 年就有 3600 篇石墨烯相关的文献^①。这带给公司和消费者的利益是很明显的,即更快速、更廉价的器件可以变得更薄和更具有柔韧性。想象一下,你可以卷起你的智能手机并把它像木匠的铅笔一样夹在耳朵上。如果石墨烯和今天使用的塑料一样,我们可以期待未来有一天所用的东西从零食袋到衣服都将变得数字化。将来,信用卡将和你现在的智能手机一样具有强大的处理能力。石墨烯将在透明电子学、柔性电子学

^① 在 Scopus 数据库(摘要+题目+关键词)中搜索“graphene”。

以及更加高速的电子学应用方面打开一个全新的局面。除了数字化应用外,在橡胶轮胎中添加石墨烯粉末使得轮胎更加坚韧是其应用的另一个例子。三星公司是目前石墨烯最大的研究机构之一,该公司展示了采用这种技术研制的 25 英寸柔性可触摸屏幕,其目标是在未来五年内制造出更多的基于石墨烯的商用产品。同时,另外一些公司如 IBM 和诺基亚也对石墨烯的未来充满信心,IBM 已经实现了 150GHz 的晶体管,而相应的硅器件的最高频率为 40GHz。

包括晶体管、内存、传感器等在内的所有微电子进展都有赖于采用这种纳米结构薄层。为了提高表面性能,如疲劳、腐蚀和侵蚀等,纳米涂层的应用得到了扩展。光学玻璃也采用了纳米材料涂层。这意味着,一个薄的纳米层(如 ZnO)会被有目的地沉积在玻璃上,从而改变其性质。热反射玻璃和紫外(UV)光反射玻璃采取的就是这种策略。这只是一少部分二维纳米材料在未来应用中的例子。正是考虑到上述重要性,我们决定写作本书,以介绍二维纳米材料特性和合成方法。科学家们利用厚度不超过 100nm 的不同材料的二维纳米结构来改变材料的表面性质,衬底材料和纳米涂层组成的体系具有不同的增强性质。纳米科技创造的设备可以控制二维纳米结构的三个重要参数:化学成分、厚度和表面几何。目前,几种不同的处理手段也用于合成二维纳米结构。我们于不同的章节中将其分为化学、力学和物理三类。本书也包含了纳米结构的基本介绍,并且从合成方法和不同性质等角度对其进行了分类。

第 1 章讨论了不同纳米结构的重要概念,描述了纳米结构材料的性质,并考虑了尺寸效应,用一些实例描述了纳米材料的性质如何受到各种不同因素的影响,也对未来纳米科技和纳米结构的应用进行了展望。第 2 章介绍了二维纳米结构的分类,并对主要的分类方法做了简要描述。第 3 章具体讨论了二维纳米结构的表征和合成方法。第 4 章是关于二维纳米结构的力学合成方法和力学性质的内容,对多纳米层的一般应用也进行了介绍,提及了一个合成石墨烯的新的力学方法,同时对多层体系中的超模块效应和多层涂层中的摩擦行为进行了讨论。第 5 章讨论了化学合成方法和二维纳米结构受影响的性质,描述了一个常用的化学沉积方法及其理论、共沉积的热力学方法以及成核、生长过程,此外还描述了二维纳米结构的相变过程。第 6 章讨论了二维纳米结构的物理性质尤其是光散射性质,以及纳米结构的重要物理合成方法,讨论了纳米结构薄膜的规格,并重点讨论相关的性质和结构模型。

最后,我们向 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 教授(诺贝尔物理学奖,2010)关于二维材料石墨烯的开创性工作表达谢意。同样要感谢曼彻斯特大学凝聚态物理课题组允许我们在本书的封面上使用相关图片。

Mahmood Aliofkhazraei

Nasar Ali

目 录

第 1 章 纳米结构的合成、加工和应用	1
1.1 纳米技术简介	1
1.2 纳米技术的历史	2
1.3 什么是纳米材料	3
1.4 纳米结构材料的性质	5
1.4.1 物理性质	8
1.4.2 力学性质	14
1.5 纳米结构的热稳定性	25
1.6 纳米技术与展望	29
1.7 纳米结构的应用举例	30
1.7.1 纳米电子学与分子电子学	30
1.7.2 纳米机器人	30
1.7.3 生物应用	31
1.7.4 催化应用	31
参考文献	31
第 2 章 二维纳米结构的分类	42
2.1 引言	42
2.2 纳米结构的制备方法	42
2.2.1 溶胶-凝胶法制备纳米颗粒	43
2.2.2 化学沉积法制备纳米颗粒	43
2.2.3 水热法制备纳米颗粒	43
2.2.4 热解法制备纳米颗粒	44
2.2.5 化学气相沉积法制备纳米颗粒	44
2.2.6 固相合成法	44
2.2.7 其他的先进方法	44
2.3 纳米颗粒的物理和化学分析方法	45
2.3.1 X 射线衍射	45

2.3.2	扫描电子显微镜	45
2.3.3	透射电子显微镜	46
2.3.4	光学光谱测定	46
2.3.5	紫外-可见光光谱	46
2.3.6	荧光光谱	47
2.3.7	傅里叶变换红外光谱测定	47
2.4	几种生长模式	47
2.5	生长和能量的关系	48
2.6	过饱和对生长过程的影响	49
2.7	薄膜生长初始阶段的定量描述	50
2.7.1	Volmer - Weber 理论	50
2.7.2	三维岛状生长	50
2.7.3	二维薄膜生长	51
2.8	生长动力学理论	52
2.9	薄膜的取向	54
2.10	薄膜的定向生长	55
2.11	薄膜-衬底界面	55
2.11.1	突变界面(单层-单层)	55
2.11.2	化学键合界面	55
2.11.3	分散薄膜-衬底界面	56
2.11.4	半分散薄膜-材料界面	56
2.11.5	力学薄膜-衬底界面	56
参考文献		57

第3章 二维纳米结构的表征及制备方法 65

3.1	引言	65
3.2	硅(Si)	65
3.3	二聚体-吸附原子-堆垛层错(DAS)模型	66
3.4	俄歇电子能谱	67
3.5	低能电子衍射技术	68
3.6	X射线光透射谱.....	68
3.7	物理气相沉积方法	69
3.7.1	热蒸镀	69
3.7.2	蒸发源	70
3.7.3	溅射法	73
3.8	化学气相沉积法	80

3.8.1	引言	80
3.8.2	CVD 的要求	83
3.8.3	等离子辅助化学气相沉积法	86
3.8.4	辉光放电系统	92
3.8.5	CVD 方法的优点	93
3.8.6	CVD 方法的局限性和缺点	93
3.9	分子束外延	94
3.9.1	超高真空系统	94
3.9.2	衬底加热器和保护器	95
3.9.3	MBE 的源腔	96
3.10	离子束辅助薄膜沉积	96
3.10.1	部分电离分子束外延	96
3.10.2	注入 - 外延装置	97
3.10.3	离子气相沉积技术	98
3.10.4	双离子束技术	99
3.10.5	离子团簇	100
3.11	脉冲激光沉积	102
3.12	化学浴沉积	103
	参考文献	106
第 4 章	二维纳米结构的力学加工及性能	112
4.1	引言	112
4.2	多层涂层	113
4.3	多层涂层的制备方法	114
4.3.1	单槽法多层电沉积	116
4.3.2	石墨烯层的机械剥离法	117
4.3.3	薄膜合成的化学机械法	119
4.3.4	增强力学性能的途径	123
4.4	多层涂层的性能测试	126
4.4.1	多层纳米结构的力学性能	126
4.4.2	多层体系的强化理论	126
4.4.3	立方氮化硼薄膜	129
4.4.4	多层体系中的超模量效应	132
4.4.5	多层涂层中的摩擦行为	133
4.5	力学因素影响的二维纳米结构性质	134
4.5.1	TiN/CrN 纳米多层薄膜	134

4.5.2	压痕技术测量薄膜的力学性质	136
4.5.3	氮化碳纳米薄膜	138
4.5.4	Au - TiO ₂ 纳米复合薄膜	139
4.5.5	内应力对 CN _x 薄膜力学性能的影响	142
	参考文献	144
第 5 章	二维纳米结构的化学/电化学合成及性质	150
5.1	引言	150
5.2	历史	150
5.3	金属纳米结构的直写	151
5.4	共沉积理论和热力学方法	153
5.4.1	成核作用	154
5.4.2	生长	156
5.4.3	Ostwald 熟化	157
5.4.4	稳定纳米颗粒的后期生长和形成	157
5.5	电化学势下二维纳米结构的相变	161
5.6	沉积法纳米材料的提取	164
5.6.1	水溶液中金属颗粒的提取	164
5.6.2	非水溶液的还原导致的金属沉积	166
5.6.3	水溶液中氧化物的沉积	172
5.6.4	非水溶液中氧化物的沉积	174
5.6.5	用于等离子阵列制备的纳米压印光刻技术	175
5.7	总结	178
	参考文献	179
第 6 章	二维纳米结构的物理制备方法与原理	185
6.1	引言	185
6.2	纳米薄膜的概念	185
6.3	重要的物理制备方法	187
6.3.1	受激准分子激光器	187
6.3.2	分子束外延	188
6.3.3	离子注入	188
6.3.4	纳米技术中的聚焦离子束	189
6.3.5	FIB - SEM 双束系统	189
6.3.6	Langmuir - Blodgett 薄膜	190
6.3.7	静电纺丝	190

6.4	刻蚀薄膜的规格	191
6.5	相位、长度和时间三明治	194
6.6	介电螺旋刻纹薄膜中关联性质和结构特征的模型	200
6.7	对入射横向波的精确耦合波分析	207
6.8	不同合成方法的物理原理和应用	214
6.8.1	受激准分子激光器	214
6.8.2	分子束外延	214
6.8.3	离子注入	216
6.8.4	纳米技术中的聚焦离子束	218
6.8.5	FIB - SEM 双束系统	219
6.8.6	Langmuir - Blodgett 薄膜	219
6.8.7	静电纺丝	220
	参考文献	220

第1章 纳米结构的合成、加工和应用

1.1 纳米技术简介

在过去几年里,科学家们在纳米科技方面取得了巨大的成就。纳米技术作为科学研究的一个分支,主要运用于处理尺寸小于 100nm 的精细结构和材料。“纳米(nano)”这一计量单位来源于前缀词“nano-”,在希腊语里意思是“极其精细的”。1nm(10^{-9} m)相当于 5 个 Si 原子或 10 个 H 原子并排的长度。为了让这一概念更清晰,我们可以看这样几个例子:一个 H 原子的长度约为 0.1nm;一个病毒的长度约为 100nm;一颗红细胞的直径约为 7000nm;而人类一根头发的直径约为 10000nm^[1-3]。

纳米技术属于应用科学领域,主要研究纳米尺度材料、零件和设备的设计、生产、检测和应用。人们应用尖端纳米技术努力改善工具与设备的同时,也注重于将它们运用到人类生活中。纳米科学是一门研究尺寸在 100nm 以内的原子或分子效应的学科。在化学中,这一范围包括胶体、微胶粒、聚合物分子、大分子结构以及密集聚合分子结构。在电气工程物理领域,纳米科学即指在纳米尺寸结构中的量子效应或电子运动。在生物学和生物化学领域,各种令人感兴趣的细胞组分,DNA、RNA 的分子结构以及细胞内组分都可视为纳米结构^[4-7]。

纳米技术是运用科学手段来控制分子尺寸下的现象。在这一尺寸下,物质的性质将迥然不同于块体状态。这些不同点与纳米材料的设计、性质检测分析、结构应用以及用于控制纳米形状、尺寸的工具与系统紧密相关。换句话说,纳米科技这一研究领域主要包括以下几方面内容。

(1) 改进制备材料的方法以用于制备材料和结构的表面分析设备。

(2) 认知物质在物理性质和化学性质上的改变,以便于材料精细结构的调控。

(3) 运用这些性质在设备中生产新型常用的材料。

活细胞可以被认为是在纳米范围内工作的机器的最好例子。纳米技术的研究领域与物理、化学、材料学、微生物学、生物化学和分子生物学相互关联。综合纳米技术、生物技术以及医学工程多个领域的新型纳米材料已经用于预测疾病、定义基因序列和运输药品等诸多方面^[8,9]。

纳米技术的主要应用包括以下几点:

(1) 医药领域:药物输运和组织工程学。

- (2) 化学与环境科学: 催化剂、过滤器。
- (3) 能源领域: 减少能源消耗, 提高电池的循环使用效率, 应用绿色能源。
- (4) 信息和通信领域: 新型半导体、新型电气器件、低能耗显示器、量子计算机。
- (5) 消费品领域: 粮食生产、食品安全及包装、自清洁系统、纤维和纺织品、光学设备和体育设施。

1.2 纳米技术的历史

与一般认知不同的是, 人类运用纳米技术已经有一段很长的历史。有证据表明, 玛雅人曾经使用过具有纳米结构性质的蓝色颜料。之后, 罗马人使用这种材料制作了色彩鲜艳的杯具, 并将其镀金。其中之一便是公元前 4 世纪制作的莱克格斯杯。这只杯子中含有 Au 和 Ag 成分, 并可以在光线照射下变幻各种耀眼的色彩。这种工艺在中世纪也用于制造教堂的玻璃彩窗^[10,11]。

在众多科学领域中, 生物学是第一个进入纳米世界的学科。因为在生物学领域中, 很多生物机器的基本运作机制都是纳米尺寸下的反应。比如蚊子、蚂蚁、苍蝇等, 这些都可以称作是天然的纳米机器。然而真正科学意义上的纳米技术, 如前面提到的, 是逐步发展的。早期针对纳米颗粒的研究始于法拉第。1811 年法拉第致力于研究 Ag 的红色胶体时, 发现红色胶体的色泽取决于金属粒子的大小, 并证实 2000 年前发现的那些 Au 和 Ag 实质上是纳米颗粒。

纳米催化剂的应用开始于 70 多年前。19 世纪 40 年代前期, 蒸发沉积的 Si 纳米颗粒诞生, 并作为炭黑微小颗粒的替代物应用于美国和德国的合成橡胶制造工业中。从咖啡伴侣、汽车轮胎到光学纤维, 这些产品有着极其广泛的应用。19 世纪 60 年代~70 年代, 金属纳米粉诞生并运用于电影制作过程中的信息储存。随后到 1976 年, 几名研究人员运用完备的气体蒸发法成功获得了纳米晶体。

1959 年, 理查德·费曼在一次会议上的演讲成为纳米科技发展史上的第一次突破。在会议上他发表了题为“*There Are Plenty of Rooms in the Bottom*”的文章, 阐述了纳米维度下材料的加工。如今, 这篇文章已被用作纳米技术委员会条例的一部分。费曼的这一独到见解来源于生物机制, 一方面来看它们很微小, 而另一方面却又异常活跃。他声称: 从物理定律来看, 没有理由不相信计算机组件以后会比它们现在小很多^①。

对材料和结构的精细化这一过程的首要推动力源于电子行业。其目标是推

① 译者注: “*There are Plenty of Rooms at the Bottom, An Invitation to Enter a New Field of Physics*”, 理查德·P. 费曼, 1959 年 12 月 29 日美国物理学会年度会议上理查德·费曼经典谈话的文字记录。

动设备的工业化,从而实现在 40 ~ 70nm 的硅芯片上制造体积更小的电子工具。现在纳米工程正在飞速发展,并带动机械、催化剂、磁学、光学和电学等各领域实现新的突破^[12-17]。

1.3 什么是纳米材料

纳米材料属于这样一组物质:外部维度或者组成相(至少在其中某一维度上)小于 100nm;但是,它们的许多特殊性质通常都在小于 50nm 的维度时呈现。基于这个定义,纳米材料分为以下几类^[18]:

- (1) 原子团簇或纳米颗粒。
- (2) 纳米层。
- (3) 纳米管和纳米棒。
- (4) 纳米晶体。
- (5) 纳米复合材料。

图 1.1 是根据尺寸对纳米材料进行的分类。原子团簇属于零维度的纳米材料,而颗粒状纳米晶体和纳米复合材料则属于三维(3D)纳米材料。在纳米晶体中,晶体颗粒都是共轴的,并且其尺寸均在纳米范围内。纳米复合材料是由两个或两个以上的相构成,其分别呈现零维(0D)、一维(1D)、二维(2D)或三维状态。纳米晶体和纳米复合材料通常被称为纳米结构材料。

所有纳米材料都有一个共同特征,即大多数原子都位于界面上,比如自由表面、晶界或者相间界面。许多纳米材料的性质都源于这一特征。人们发明了许多生产纳米材料的方法,如物理方法、化学方法以及机械法等。由于纳米材料是由一一并排的结构单元组成,一些制备纳米材料的方法首先利用原子分子构成这些结构单元,然后将它们连接成特定的纳米结构。这些方法被称作“自下而上”制备法。除此之外还有一些其他的制备方法,比如“自上而下”法,即将材料的大结构单元不断分解成更小的部分,直到得到纳米尺寸的材料^[19-22]。

制备纳米材料过程中的第一步可从气体、液体(或者熔融体),甚至是固体出发。表 1.1 展示了每个过程中的一些主要工序。图 1.2 则举例展示了一种用于制造还原石墨烯氧化物的方法。

表 1.1 纳米材料制作过程分类

从气相态制备	物理和化学气相沉积
从液相(或熔态)制备	溶胶-凝胶,电化学沉积,冻结
从固相制备	机械合金化,严重塑性变形,机械化学过程,无定型相的结晶

纳米结构维度分类 ($L < 100\text{--}500\text{nm}$)

名称: 纳米结构的维度 $\rightarrow kDlmn.. \leftarrow$ 基本单元的维度

$$k \geq 1, m, n \{k, l, m, n\} = \{0, 1, 2, 3\}$$

基本结构单元

1. 0D 分子, 团簇, 富勒烯, 环, metcarbs, ○ ● 圆环, domens, 粒子, 粉末, 晶粒, schwartzons	2. 1D 纳米管, 纤维, 细丝, 晶须, 螺旋, 带, 弹簧, 角, 圆柱, 针, 柱, 螺旋体, 线	3. 2D 带
--	---	---------

0D纳米结构

4. 0D0 均匀粒子阵列	5. 0D00 异质粒子阵列, “核-壳”枝状分子, 洋葱形结构
---------------	----------------------------------

1D纳米结构

6. 1D0 分子链, 聚合物

7. 1D00 异质聚合物	8. 1D1 束, 绳索, 电缆, 珊瑚状结构	9. 1D11 异质链, 抑制缆, 锯, 须, 异质束, 结, 梳, 弓形	10. 1D10 珠, 豆荚, 富勒烯-纤维
---------------	-------------------------	---------------------------------------	------------------------

2D纳米结构

11. 2D0 富勒烯薄膜	12. 2D1 纳米杆, PhC, 纤维薄膜
---------------	------------------------

13. 2D2 瓷砖, 马赛克, 层状薄膜	14. 2D00 富勒烯粉末, 异质粒子的异质薄膜	15. 2D10 豆荚薄膜, 富勒烯纤维	16. 2D11 纤维薄膜, 纳米管, PhC-波导
17. 2D20 富勒烯-板薄膜	18. 2D21 桥状, 纤维-层薄膜	19. 2D22 异质层 MOS-结构	20. 2D210 富勒烯-纤维-层薄膜

3D纳米结构

21. 3D0 富勒烯, 窗格, 粉末框架, 雾	22. 3D1 纤维框架, 纳米管	23. 3D2 层框架, 建筑物, 蜂巢结构, 泡沫	24. 3D00 溶胶, 胶体, 烟雾, 异质粒子复合物
25. 3D10 纤维-粉末框架	26. 3D11 纳米管 异质纤维框架	27. 3D20 植入, 层和粉末框架	28. 3D21 交叉条层, 层-纤维框架
29. 3D22 异质层	30. 3D30 猫眼石, 分散 粒子, 气孔, 成体富勒烯	31. 3D31 薄膜, PhC, 纤维, 复合物, 波导	32. 3D32 摩擦 对, 接触, 界面, 腔, 晶界
33. 3D210 复合层, 成体的纤维和 粒子	34. 3D10 含杂质薄膜, 粉末-纤维复合物	35. 3D320 复合粉末层	36. 3D321 成体的 复合层纤维, VCSEL

注释:

- (1) 构建单元之间的界面并不认为是额外的二维纳米结构。
- (2) 有空腔构建单元的反纳米结构并未单独考虑。
- (3) 此分类可用多种四重组形式延伸。

图 1.1 纳米结构维度的分类

(引自: Pokropivny, V. V., and Skorokhod, V. V., Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Materials Science and Engineering C* 27 (5-8 SPEC. ISS.), 990-993, Copyright 2007, 经 Elsevier 许可.)

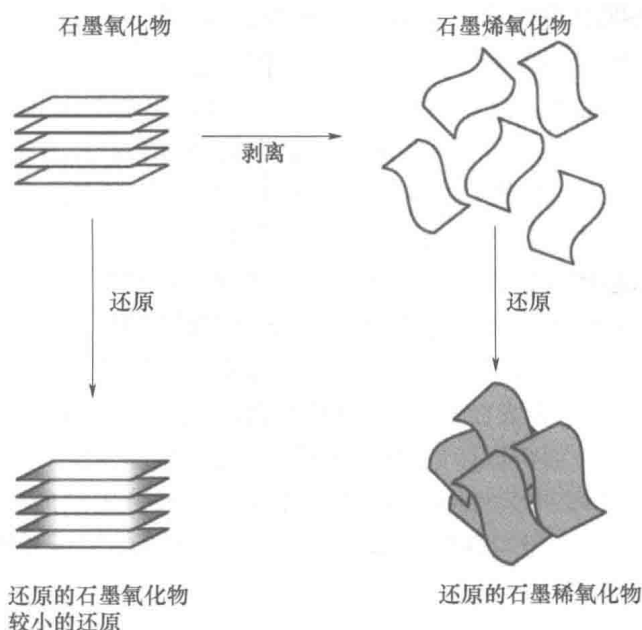


图 1.2 石墨烯/石墨烯氧化物一定程度还原的典型方案示意图

(引自: Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., and Ruoff, R. S., Hydrazine - reduction of graphite - and graphene oxide, *Carbon* 49 (9), 3019 - 3023, Copyright 2011, 经 Elsevier 许可.)

在制备的每个过程中,可以通过控制相关参数来改变纳米结构材料的大小、形貌和质地,从而得到最理想的产品。但需要注意的是,在一些要改变物体相态的制备过程中(例如,使材料由气相变为固相或由液相变为固相),需要通过提高成核率、降低生长率来塑造材料结构。每一个制备过程都各有优缺点,所以究竟选择哪种制备方式要取决于多重因素,比如最终材料结构的特征(颗粒大小、体系相态等)和产品的纯度。制备固态纳米材料的过程成本较低,因为整个生产过程都在低温状态下(通常在室温下)进行。固态制备过程可应用于加工不同的材料,比如纯金属、金属合金、金属化合物、陶瓷以及聚合物等。另外,这种生产过程更容易控制制备条件,从而构造出理想的材料结构。这一特征已被广泛运用于制备三维纳米材料,特别在对纯度要求不是很高的条件下。在本章接下来的内容中,将简要阐述用于制备纳米结构材料的技术^[24-27]。

1.4 纳米结构材料的性质

一般来说,材料的性质取决于其内部结构中原子的组合与排列方式。比如,铁的性质与铜不同,是因为它们的原子不同。再比如,面心立方(FCC)晶钢与体心立方(BCC)晶钢不同,是因为两种物质晶体结构中原子排列方式不同。

纳米材料的明显特性之一就是其在宏观和微观状态下的不同表现。所有材料,不管其成分如何,当其缩小至小于 100nm 时,都会展现出新的特质(例如光学性质改善、熔点降低、张力增加、催化性能增强、半导体带隙增加、磁性增强或者电阻减小等)。同样地,当物质尺寸缩小到一个特定的范围内时,尺寸将会成为另一个影响其性能的关键因素。材料之所以会有这样的特性,原因如下:

(1) 材料的大小接近原子与分子的尺度范畴。

(2) 纳米材料较大的表面积-体积比。这意味着原子与表面的距离非常短,因此原子间力与化学键变得十分重要,甚至起决定性作用。

(3) 晶界的扩大以及晶粒体积的缩小反过来又影响到材料的物理特性。

需要注意的是,随着表面比变大,材料的自由能上升,这将引起材料特性的变化。这可以从另一方面得以印证:如上所述,材料的特性也取决于其原子的排列,所以随着个体颗粒体积变大,将有很大一部分原子被挤压到外部表面,即与一般材料相比,这些原子处于特殊的环境中,并且位于表面的原子其所处的环境也与内部原子的情况不同^[28-30]。

材料的性质很大一部分取决于其内部结构的维度。随着粒子的大小和材料的组成相缩小到纳米范围内,机械和物理性能的一般原理都不再适用,并且材料的性能会发生很大的变化。例如纯微晶金属,由于粒子间比较容易发生位错和变动,其屈变力较弱。但当纯金属晶粒体积缩小到纳米范围内,错位将不再易于发生,从而使得材料的屈变力大大增强。

纳米结构材料的性质取决于以下三个因素:

(1) 物质的组成相与粒子的大小。

(2) 现有界面的结构和性质,比如粒子接触和相间表面。

(3) 衬底的化学性质。

在有些情况下,可能只有上述三个因素中的一个对决定某种纳米结构材料的性质起到主要作用。在不同的控制方法中,可以选择上述三个控制因素中的一个或两个,通过对加工过程中参数的控制获得理想的材料性质。但与运用不同的方法控制全部三个因素的功效是不同的。

纳米结构材料的重要特征之一是它们彼此间具有很大的界面区域^[31-36],所以相当大比例的原子是位于界面上的。比如,假设一个球形或立方形纳米晶材料,其粒子的直径是 d ,将晶界的厚度(δ)也计算在内,那么其表面积和体积的比是 $6/d$,又因为两个相邻的粒子具有同一个晶界,所以位于粒子接触面上的原子的比例(X_b)可以用下式计算:

$$X_b = 3\delta/d \times 100 \quad (1.1)$$

一般来说,随着晶粒体积的减小,粒子表面上的原子数会急剧增加(例如,当粒子的大小为 5nm 时,位于厚度为 0.5nm 晶界上的原子数目比例将会达到 50%)。如果晶界的厚度为 1nm,那么 80% 的原子将会位于晶界上。因此可以预