

神奇的纳米世界

烨子 编著

西藏人民出版社

神奇的纳米世界

烨子 编著

出版社: 西藏人民出版社

书 号: ISBN 7 - 223 - 116 - 3

版权所有: 烨子工作室

类 别: 成功心理 - 通俗读物

出版时间: 2004 - 06 - 05

字 数: 25 万字

内容提要:

科学研究表明, 当微粒尺寸小于 100nm 时, 由于量子尺寸效应, 小尺寸效应。表面和界面效应及宏观量子隧道效应, 物质的很多性能将发生质变, 从而呈现出既不同于宏观物体, 又不同于单个独立原子的奇异现象: 熔点降低, 蒸气压升高, 活性增大, 声、电、光、磁、热、力学等物理性能出现异常。

第一章 纳米技术的大体概括

1.1 纳米的概念

我们的古人常用“芥子之微”、“秋毫之末”来形容东西很小。古文《核舟记》里描述了一艘用橄榄核雕刻的舟,窗子可以开合,上面居然还写着“山高月小,水落石出”八个字,令人叹为观止。这艘船的最小部件只有0.1毫米(mm),即100微米(μm)。现代象牙微雕,据说小如米粒,竟能刻下《唐诗三百首》全文。粗略估算一下,在 $1\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的面积上刻两万字,每个字的面积只有 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。然而,现在看来这些还不算最小。又如,人们往往用“细如发丝”来形容东西纤细。其实,人的头发直径一般为 $20 \sim 50\mu\text{m}$,可见并不细小。单个细菌虽然用肉眼看不见,但用显微镜

测出其直径约为 $5\mu\text{m}$,也不算是最小的。就拿目前世界上最小的硅集成电路来说,线宽已经减小至 $0.13\mu\text{m}$ 。据美国半导体工业协会预计,到2010年半导体器件的大小还将继续减小至 $0.1\mu\text{m}$ 即100纳米(nm)以下,到时候就会呈现出量子效应,所有的芯片必须按照新的原理来设计。在这种纳米尺度上制造出的计算机性能将比目前微米技术下的计算机性能呈指数倍提高,从而在信息产业和其它相关产业中将引发一场深刻的革命。这正验证了哲学中“量变导致质变”的原理。

纳米(nanometer)是长度单位,原称“毫微米”,用nm表示。正如米是长度单位,用m表示一样。 $1\text{nm} = 10^{-9}$,即1nm等于10亿分之一米。我们知道,原子是组成物质的最小单位,自然界中氢原子的直径最小,仅为 0.08nm ,非金属原子直径一般为 $0.1 \sim 0.2\text{nm}$,而金属原子直径一般为 $0.3 \sim 0.4\text{nm}$ 。因此,1nm大体上相当于数个金属原子直径之和。由n个 $\sim$ n百个原子组成或粒径小于1nm的原子集合体称为“原子簇”或“团簇”(cluster)。当前能大量制备的团簇有 C_{60} 和富勒烯。 C_{60} 是由60个碳原子组成的足球结构的中空球形分子;由三十二面体构成,其中20个六边形、12个五边形。 C_{60} 的直径为 0.7nm 。通常所说的纳米是指尺度在 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间。可见,纳米微粒度大于原子簇,但用肉眼和一般的光学显微镜仍然是看不见的,而必须用电子显微镜放大几万倍甚至十几万倍才能看得见单个纳米微粒的大小和形貌。血液中的红血球大小为 $200 \sim 300\text{nm}$,一般病菌如大肠杆菌的长度为 $200 \sim 600\text{nm}$,而引起人体发病的病毒的般仅为几十纳米,因此,纳米微粒化红血球和细菌还要小,而与病毒大小相当或略小些。

1.2 纳米微粒的特性

科学研究表明,当微粒尺寸小于 100 nm 时,由于量子尺寸效应,小尺寸效应。表面和界面效应及宏观量子隧道效应,物质的很多性能将发生质变,从而呈现出既不同于宏观物体,又不同于单个独立原子的奇异现象:熔点降低,蒸气压升高,活性增大,声、电、光、磁、热、力学等物理性能出现异常。

量子尺寸效应——当粒子尺寸下降到某一最低值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。Kv60 提高了相邻电子能级间距 δ 与颗粒直径 α 的关系式:

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \propto \alpha^{-3}$$

式中: N 为一个微粒子的总导电电子数, E_F 为费米能级。对于大粒子或宏观物体包含无限个原子,导电电子数 $N \rightarrow \infty$, 由上式可知,能级间距 $\delta \rightarrow 0$, 即能级是连续的。而对于纳米微粒,所包含原子数有限, N 值很小,于是 δ 就有某一定值,即能级分裂。当能级间距 δ 大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,必须考虑量子尺寸效应,这就会导致纳米微粒的光、电、磁、热、声及超导电性与宏观特性有着显著的不同。例如,纳米微粒的磁化率、比热与所电子奇偶性有关,光谱线的频移、催化性质、介电常数变化等也与所包含电子数的奇偶性有关。例如,纳米 A_g 微粒在温度的 1K 时出现量子尺寸效应(即由导体变为绝缘体)的临界粒径为 20 nm。

小尺寸效应——当微粒尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或穿透深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,导致声、光、电、磁、热、力学等特性均会呈现新的小尺寸效应。例如,光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态转变为磁无序态;超导相能变为正常相;声子谱发生改变等。

表面和界面效应——纳米微粒由于尺寸小,表面积大,表面能高,位于表面的原子占相当大的比例。10nm 的纳米微粒,表面原子数占总原子数的 20%,1nm 的纳米微粒表面原子数占总原子数的 99%。这些表面原子处于严重的缺位状态,因其活性极高,极不稳定,很容易与其它原子结合,从而产生一些新的效应。

宏观量子隧道效应——微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,称之为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息存储的时间极限。量子尺寸效应,隧道效应将会是未来微电子器件的基础,或者说它确立了现有微电子器件进一步微型化的极限。因此,当微电子器件进一步细微化时,必须要考虑上述的量子效应。

(1) 普通块状金(Au)的熔点为 1064℃,而 2nm 的金微粒的熔点仅 327℃。普通银(Ag)的熔点为 900℃,而纳米银微粒的熔点为 100℃。大块铜(Pb)的熔点为 327℃,而 20nm 铜微粒的熔点降为 39℃。

(2) 当铜(Cu)粉的粒径从 100nm 减小至 10nm、1nm 时,相应地纳米粉末的表面积从 6.6m²/g 增大至 66m²、660m²/g,表面能从 590J/mol 增大至 5900J/mol、59000J/mol,因而微粒表面原子具有极高的反应活性。纳米金属微粒在空气中会燃烧;纳米无机微粒暴露于空气中会吸附气体,并与气体反应。

(3) 将通常的金属催化剂铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)制成纳米微粒,可大大改善催化效果。30nm 的纳米 Ni 粉可将有机化学加氢和脱氢反应速率提高 15 倍。在甲醛的氢化反应生成甲醇的反应中,以纳米 Ni 粉和纳米 TiO₂、SiO₂ 或 NiO₂ 粉分别作催化剂和载体,可将选择性提高 5 倍。利用纳米 Pt 作催化剂效在 TiO₂ 载体上,在含甲醇的水溶液中可通过光照射制取氢,且产出率比原来提高几十倍。

(4) 10nm 的纳米陶瓷粉末的烧结速度比 10 μm 的粉末提高 12 个数量级;1nm 粉末的效应化程率比 1 μm 粉末提高 8 个数量级(即 10⁸ 倍)。常规 Al₂O₃ 粉末的烧结温度高达 1800 ~1900℃,而纳

米 Al_2O_3 粉末可在 1150 ~1500 烧结到理论密度的 99.7%。纳米 TiO_2 在 500 加热即呈现明显的致密化, 而晶粒尺寸仅有微小的增加。纳米 ZrO_2 的烧结温度比微米级 ZrO_2 的烧结温度降低 400 。常规 Si_3N_4 的烧结温度高于 2000 , 而纳米 Si_3N_4 的烧结温度可降至 1500 ~1600 。

(5) 纳米晶体铜的强度比普通铜高 5 倍, 在室温轧制过程中出现超塑性延展性, 延伸率超过 5000%, 且不出现普通铜冷轧过程中的加工硬化现象。纳米 Fe 多晶体的强度比常规 Fe 高 12 倍。纳米晶 Cu 或 Ag 的硬度和屈服强度分别比常规材料高 50 倍和 12 倍。许多纳米陶瓷的硬度和强度比普通陶瓷高出 4 ~5 倍。在 100 下, 纳米 TiO_2 陶瓷的显微硬度为 1300Kg/mm^2 , 而普通 TiO_2 陶瓷的显微硬度低于 200Kg/mm^2 。“纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径”。纳米 TiO_2 陶瓷在室温下就产生塑性形变。晶粒尺寸为 150nm 的亚微米四方晶 ZrO_2 (Y - TZP) 陶瓷在 1250 下呈现超塑性, 起始应变速率达到 $3 \times 10^{-2}\text{S}^{-1}$, 压缩应变量达到 380%。预计当晶粒尺寸小于 100nm 时, 形变还会增大。在相同应力水平下, 纳米 Y - TZP 的超塑性应变速率比 0.3 μm 的亚微米 Y - TZP 高出 34 倍。纳米 Si_3N_4 在 1300 即可产生 200% 以上的形变。纳米 SiC 陶瓷的断裂韧性 K_{IC} 比常规材料提高 100 倍。纳米 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合瓷的 K_{IC} 比常规材料提高 4 ~5 倍。在 Al_2O_3 陶瓷中加入 5% 纳米钨(W) 粉, 断裂强度提高至 110MPa, 断裂韧性从 $3.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高到 $4.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 最高工作温度由 800 提高到 1200 。在 高分子材料中加入纳米材料制成刃具, 比金刚石制品还坚硬。将 3% 纳米 TiO_2 加入到环氧树脂中, 拉伸强度提高 44%, 冲击韧性提高 878%, 拉伸弹性模量提高 370%。

(6) 传统金属是导体, 但纳米金属微粒强烈地趋向电中性, 如纳米铜就不导电。且电阻随粒径减小而增大, 电阻温度系数也下降甚至出现负值。而原本绝缘的 SiO_2 , 在 20nm 尺度时开始导电。一般地, PbTiO_3 , BaTiO_3 和 SrTiO_3 等是典型的铁电体, 但当其尺寸进入纳米量级时就会变成顺电体。纳米氧化物和氮化物在低频下的介电常数增大几倍。甚至增大一个数量级, 表现出极大的增强效应。纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米 TiO_2 块体试样出现介电常数最大值的对应的粒径分别为 84nm 和 17.8nm。

(7) 铁磁性物质进入纳米尺度($\sim 5\text{nm}$) 时, 由于多畴变成单畴, 显示出极强的顺磁效应。10 ~ 25nm 的铁磁性金属微粒的矫顽力比相同的常规材料大 1000 倍; 而当微粒尺寸小于 10nm 时, 矫顽力变为零, 表现出超顺磁性。纳米磁性金属的磁化率是常规金属的 20 倍, 而饱和磁矩是普通金属的 1/2。将纳米 Co 微粒嵌于 Cu 膜中, 发现了巨磁电阻效应。

(8) 6nm 的 Si 在靠近可见光范围内就有较强光致发光现象。在纳米 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 中也观察到在常规材料中看不到的发光现象。纳米金属微粒的光反射能力显著下降, 通常可低于 1%。由于小尺寸效应和表面效应而使纳米微粒具有极强的光吸收能力。纳米氧化物和氮化物对红外和微波具有良好的吸收特性。纳米复合多层膜在 7 ~ 17GHz 频率的吸收峰高达 14dB, 在 2GHz 频率的吸收峰为 10dB。与大块材料相比, 纳米微粒的吸收带普遍存在“蓝移”现象, 即吸收带向短波长方向移动, 如纳米 C_{60} 微粒等。

(9) 纳米 Cu 晶体的自扩散速率是传统晶体的 $10^6 \sim 10^9$ 倍, 是晶界扩散的 10^3 倍。纳米 Cu 晶体的比热是传统 Cu 的 2 倍。纳米 Pd 的热膨胀是传统材料的 2 倍。80nm 的纳米 Al_2O_3 的热膨胀系数(室温 ~700) 也是 5 μm 粗晶 Al_2O_3 的 2 倍。纳米非晶 Si_2N_4 的热膨胀系数为常规晶态 Si_3N_4 陶瓷的 1 ~26 倍。传统非晶 Si_3N_4 在 1520 晶化成 α 相, 而纳米非晶 Si_3N_4 微粉在 1400 保温 4h 全部变成 α 相。

总之, 纳米材料由于具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面和界面效应、宏观量子隧道效应, 从而呈现如下的客观物理、化学特性: (a) 低熔点、高比热、高热膨胀系数; (b) 高反应活性, 变扩散率; (c) 高强度, 高韧性, 高塑性; (d) 奇特磁性; (e) 极强的吸波性。

1.3 纳米科技的研究领域

由于纳米科技的多学科交叉性质, 纳米科技的研究对象涉及诸多领域, 它的基础研究问题又往往与应用密不可分。纳米科技是指在纳米尺度上研究物质的特性和相互作用, 以及利用这些特性开发新产品的一门多学科交叉的科学和技术。通俗地说, 纳米科技就是与纳米微粒、“团簇”甚至分子、原子打交道。根据纳米科技与传统学科领域的结合, 可将纳米科技细分为纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学、纳米化学、纳米机械学与纳米加工等等。但是这种与学科紧密联系的分类方式, 无法简单便捷地勾勒出纳米科技的大致轮廓, 而且各类之间又有交叉和重叠。因此, 将纳米科技分为纳米材料、纳米器件、纳米检测与表征三大类功用性很强的研究领域, 应该还是比较合适的。

纳米材料是纳米科技发展的重要基础,是纳米科技最为重要的研究领域。可以说,谁掌握了纳米材料,谁就掌握了 21 世纪纳米科技发展的主动权。纳米器件的研制和应用水平是进入纳米时代的重要标志。纳米科技的最终目标就是直接利用物质在纳米尺度上所表现出来的新颖的物理、化学和生物学等特性来制造出具有特定功能的产品。纳米检测与表征是为在纳米尺度上研究材料和器件的结构、性能提供研究手段。

(1) 纳米材料

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,因此使用什么样的材料制造工具往往成为人类文明发达程度的一个重要标志。金属材料、无机非金属材料(包括陶瓷、玻璃、水泥、人工晶体等)和有机高分子材料是材料的三大支柱。根据性能特性分类,材料又可分为结构材料和功能材料,前者以力学性能(如强度、韧性等)为主,后者以物理、化学特性(如电、磁、光、热等)为主。纳米材料是指材料的显微结构尺寸均小于 100 nm(包括微粒尺寸、晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、气孔尺寸、缺陷尺寸等均达到纳米级水平),并且具有某些特殊性能的材料。纳米材料的主要类型有:纳米粉末、纳米涂层、纳米薄膜、纳米丝、纳米棒、纳米管和纳米固体。

纳米材料由于其结构的特殊性,如大的比表面以及一系列新的效应(小尺寸效应、界面效应、量子效应和量子隧道效应),决定了纳米材料出现许多不同于传统材料的独特性能,进一步优化了材料的电学、磁学、热学及光学性能,从而推动了纳米科技的研究和开发。对于纳米材料的研究包括两个方面:一是系统地研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征,通过与传统材料对比,找出纳米材料特殊的规律,建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论。例如少量原子即“团簇”状态下的物理结构还不清楚,换句话说,在尺寸小到纳米级甚至原子尺度时,很多客观和微观的物理定律不再适用了。比如,在电学方面,欧姆定律就不适用于纳米材料;过去常用的能带逸出功等描述原子集体行为的概念也不再适用。因此,纳米科技迫切需要新的物理学。二是发展新型纳米材料。21 世纪材料科学技术的发展重点将向具有功能化、智能化、复合化、微型化及与环境协调化等特征的方向发展。最活跃的材料领域将是信息功能材料、纳米材料、生物材料、开发新能源(如太阳能等)及节能(如超导、燃料电池等)材料以及高比强度、高比刚度、耐高温、耐磨、耐蚀和其它在极端条件下具有优良性能的结构材料。材料的开发与生产将逐步摆脱以经验为主的局面,将更多地通过计算机辅助,从微观到客观实现分子成分设计和工艺设计。随着材料科学技术的进步,传统材料的性能将会大幅度提高,资源与能源消耗不断降低,环境污染受到有效的控制。

对于纳米金属材料,将着重研究利用纳米微粒的小尺寸效应造成的无位错或低位错密度区域达到高强度和高硬度。对于纳米陶瓷材料,将着重研究通过改善界面脆性或纳米复合来提高断裂韧性。在 20 世纪 60 年代曾经热闹过一阵子的金属陶瓷(硬质合金),原本希望集金属与陶瓷各自的长处于一身而得到一种新型材料。然而不幸的是,实践结果表明正好相反,以致金属陶瓷因脆性问题未能解决而不能用于发动机叶片。这并非是思路上的失误,更多地应归咎于工艺问题。最近,通过纳米技术的发展,为金属陶瓷的设想又重新点燃了一线光明,即利用纳米技术有可能制备出兼具金属和陶瓷各自处于一身的新型材料。对于高分子材料,一个重要研究方面即是通过有机/无机纳米复合技术,提高材料的力学强度和耐热性,并根据设计要求赋予它们一定的功能特性。

纳米材料大部分是人工合成的,但是自然界中早就存在纳米微粒和纳米固体,其中有许多秘密等待人们的揭示。例如,每一个细胞是一个活生生的纳米技术的例子,它不仅燃料转变成能量,而且还能按 DNA 中的遗传密码生产并排出蛋白质和酶等。通过重组不同特种的 DNA 基因工程技术,已能制造出新的纳米器件——如能分泌荷尔蒙的细菌细胞。又如,蜜蜂的腹部存在纳米磁性微粒,这种磁性微粒具有指南针的作用,蜜蜂就是利用这种“罗盘”来确定其周围环境在自己头脑里

的图像从而判明飞行方向。人体和兽类的牙齿是由羟基磷灰石组成的,它具有纳米结构,晶界有接近生物体的薄层,因而具有较好的韧性。然而,人工合成羟基磷灰石需要 1000℃ 以上的高温,也难以得到定向的纳米结构。为什么人体却能够在十分温和的环境中合成这类牙齿或骨骼呢?这就引发出一个十分有趣的新领域——仿生合成。

(2) 纳米器件

纳米科技的最终目标是以原子、分子为起点,从纳米材料出发或者利用纳米加工技术,制造出具有特殊功能的产品,即纳米器件。纳米科技最初发展的一个主要推动力来自于信息产业。由于采用了纳米技术,集成电路的几何结构进一步减小,超越目前发展中遇到的极限,因而使得功能密度和数据通过量率达到新的水平,并且研制成本急剧上升。在纳米尺度下,现有的电子器件把电子视为粒子的前提不复存在,因此会出现种种新现象和新效应,如量子效应。利用量子效应而工作的器件称为量子器件,如共振隧道二极管、量子阱激光器和量子干涉器件等。与电子器件相比,量子器件具有高速(速度可提高 1000 倍)、低耗(能耗降为千分之一)、高效、高集成度、经济可靠等优点。对我国而言,通过化学和生物学方法组装纳米器件可能更能发挥我们的技术优势,即研制分子计算机和生物计算机。

为制造具有特定功能的纳米产品,其技术路线可分为“自上而下”和“自下而上”两种方式。“自上而下”是指通过微加工或固态技术,不断在尺寸上将人类创造的功能产品微型化。而“自下而上”是指以原子、分子为基本单元,根据人们的意愿进行设计和组装,从而构筑成具有特定功能的产品。显然,“自下而上”的技术路线有利于减少对原材料的需求,并降低环境污染。

科学家还希望通过对纳米生物学的研究,进一步掌握在纳米尺度上应用生物学原理制造生物分子器件。目前,科学家在纳米生物传感器、生物分子计算机、纳米分子马达等方面都做了重要的尝试。

未来所有的纳米电子器件都将具有更小、更快、更冷的特点。“更小”是指器件和电路的尺寸更小,对集成电子来说就是集成度更高。“更快”是指响应速度更快。“更冷”是指单个器件的功率更小,否则很多器件堆积在一起时,既耗能源,可造成升温。但是,“更小”并没有限度。以硅集成电路而言,目前国际上做出的最小线宽是 130nm(据报,最近已在实验室做到 100nm 的精度)。如果线宽小于 100nm,则量子效应就要出来,常用的电路设计方法就不再适用,常用技术也可能很快达到它们的极限,因此需要迅速更新。可能的早期突破是在超立密度存储器(如量子磁盘)、超灵敏传感器、医疗诊断用元件、数码信息的高速输入和输出、平板显示器用的微小电子源阵列等方面。中期目标则是 10^{12} 位存储器及 10^{12} 次/秒运算器、共振隧道器件、实时语音识别系统、自主决策系统、虚拟实感训练系统等。

(3) 纳米结构的检测与表征

为了在纳米尺度上研究材料和器件的结构性、发现新现象、发展新方法、创造新技术,必须建立主尺度的检测与表征手段。这包括在纳米尺度上原位研究各种纳米结构的电、磁、光、热、力学等特性、纳米空间的化学反应过程,物理传输过程,以及原子、分子的排列、组装与奇异物性的关系。

扫描探针显微镜(SPM)的出现,标志着人类在对微观尺度的探索方面进入到一个全新的领域。作为纳米科技重要研究手段的 SPM 被形象地称为纳米科技的“眼”和“手”。所谓“眼睛”,即可利用 SPM 直接观察原子、分子以及纳米粒子的相互作用与特性。所谓“手”,是指 SPM 可用于移动原子、构造纳米结构,同时为科学家提供在纳米尺度下研究新现象,提出新理论的微小实验室。

同时,与纳米材料和结构的制备过程相结合,以及与纳米器件性能检测相结合的多种新型纳米检测技术的研究和开发也受到广泛重视。例如激光镊子可用于操纵单个生物大分子。

纳米科技诞生 10 多年来所取得的成果及对各个领域的影响和渗透一直引人注目,它给人们带来了无限的遐想,许多媒体报道更是令人感到好象明天我们就能享受到纳米科技带来的神奇。然而,一种技术从理论到实践是一个漫长的过程,纳米科技也不例外。就目前技术水平而言,纳米科技还难以大规模地应用。世界各国科学家把主要精力放在研究如何将纳米技术与现有技术有机地结合起来,以使纳米科技更快地应用于实践。不管怎样,纳米时代正向我们走来!

第二章 纳米科技的发展

2.1 20 世纪 80 年代末正式诞生

1959 年,著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼最早提出了纳米尺度上的科学和技术问题。他在一次演讲中提出:“如果人类能够在原子/分子尺度上来加工材料和制造装置,我们将有许多激动人心的新发现。”这是关于纳米科技的最早梦想。

1962 年,久保(Kubo)等人提出了超微粒子的量子限制理论(或叫量子限域理论),推动了向纳米尺度的微粒进行探索。

1974 年,Taniguchi 最早使用纳米技术(nanotechnology)一词描述精细机械加工。

20 世纪 70 年代后期,美国麻省理工学院德雷克斯勒提昌开展纳米科技的研究,但当时多数主流科学家对此持怀疑态度(历史如此相似:早在 1912 年就提出来的大陆漂移学说,在当时也受到忽视,直到 20 世纪 60 年代才能广泛接受,并使地质学活跃起来)。

20 世纪 80 年代初,由于发明了扫描隧道显微镜(STM),原子力显微镜(AFM)等微观表征和操纵技术,对一些纳米微粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究,并在用量子尺寸效应解释超微粒子的某些特性时获得成功。

1984 年,德国萨尔大学 Gleiter 等人首次采用惰性气体蒸发冷凝法制备了具有清洁表面的纳米 Fe、Cu、Pd 等金属粉末,然后在真空室中原位加压制得纳米固体。随后又发现纳米 TiO_2 陶瓷在室温下呈现良好的韧性,使人们看到了改善陶瓷脆性的希望。

1985 年,Kroto 等人采用激光加热石墨蒸发并在甲苯中形成 C_{60} ,于是在全世界兴起了 C_{60} 的研究热潮。

1990 年 7 月,在美国巴尔的摩同时举办了第 1 届国际纳米科学技术会议和第 5 届国际扫描隧道显微学术会议,标志着纳米科技的正式诞生。正式提出了纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学和纳米机械学的概念,并决定出版《纳米技术》、《纳米结构材料》和《纳米生物学》三种国际性专业期刊。从此,一门崭新具有潜在应用前景的科学技术——纳米科技得到了全世界科技界的密切关注。

诺贝尔物理奖获得者、美国哥伦比亚大学的斯托默(Stormer)说:“纳米技术给了我们工具来摆弄自然界的极端——原子和分子。万物都由它而制成……创造新事物的可能性看来是无穷无尽的。”诺贝尔化学奖获得者、美国康奈尔大学的霍夫曼(Hoffman)说:“纳米技术是一种天才的方法,能够对各种大小、性质错综复杂的结构进行控制。这是未来的方法,精确而且对环境保护十分有利。”一时间,“纳米热”遍及全球,纳米科技成为世界各国竞相投巨资,加紧攻关的一项热门技术。

从纳米科技诞生之日起,纳米科技就已经取得了很多新的研究成果。其显著特点是,基础研究和应用研究的衔接十分紧密,实验室成果的转化速度之快出乎人们的预料。1989 年,美国斯坦福大学搬动原子团写下了“斯坦福大学”的英文名字。1990 年,美国国际商用机器公司在镍表面用 36 个氩原子排出“IBM”字样。1991 年,日本首次发现纳米碳管,它的质量是相同体积钢的 $1/6$,而

强度却是钢的 10 倍, 于是, 纳米碳管立刻成为纳米热点。1993 年, 中国科学院北京真空物理实验室自如地操纵原子写出“ 中国 ”二字, 标志着我国开始在国际纳米科技领域占有一席之地。1998 年, 美国明尼苏达大学和普林斯顿大学成功地制备出量子磁盘。这种磁盘是由磁性纳米棒组成的纳米阵列体系, 美国商家已组织有关员将这项技术迅速转化为产品, 预计 2005 年市场销售额可达 400 亿美元。1999 年 7 月, 美国加利福尼亚大学与惠普公司合作研制成功 100nm 芯片。2000 年, 美国柯达公司成功地研制了一种既具有颜料, 又具有染料功能的新型纳米粉体, 预计将给彩色印像业带来革命性的变革……

2.2 21 世纪各加紧攻关

(1) 美国

1991 年, 美国正式把纳米技术列入“ 国家关键技术 ”和“ 2005 年的战略技术 ”, 并指出:“ 微米级和纳米级制造涉及微米和纳米材料、器件的制造和使用, 对先进的纳米技术的研究可能导致纳米机械装置和传感器的产生……纳米技术的发展可能使许多领域产生突破性进展。”

1998 年 4 月, 美国总统科技顾问莱恩(Lane) 说:“ 如果我被问及明日最能产生突破的一个科技领域, 我将指出这是纳米科学和技术。”

1999 年 1 月, 美国国家科学基金会发表了一个声明, 指出:“ 当我们进入 21 世纪的时候, 纳米技术将对世界人民的健康、财富和安全产生重大影响, 至少如同 20 世纪的抗生素、集成电路和人造聚合物那样。”

“ 纳米科技将与信息技术和生物技术一样, 对 21 世纪经济、国防和社会产生重大影响, 并可能引导下一场工业革命。”

“ 70 年代重视微米技术的国家如今都成为发达国家, 现在重新纳米技术的国家很可能成为下一世纪的先进国家。”

“ 纳米科技未来的应用将远远超过计算机工业。”

“ 纳米科技将对人类产生深远的影响, 甚至改变人们的传统思维方式和生活方式。”

美国《商业周刊》将纳米科技列为 21 可能取得重要突破的 3 个领域之一(其它两个为生命科学和生物技术, 从外星获得能源)。”

2001 年 1 月, 美国总统克林顿在加州理工学院正式宣布了美国的国家纳米技术倡议(NNI), 并在 2001 年财政年度增加科技支出 26 亿美元, 其中近 5 亿美元用于发展纳米技术。克林顿说:“ 我的预算支持一个比较重要的、新的国家纳米技术倡议, 即在原子和分子水平上操纵物质的能力、价值为 5 亿美元。试设想一下这些可能性: 材料将 10 倍于钢的强度而重量只有其几分之一; 国会图书馆内所有信息可以压缩在一块方糖 产大小的器件之中; 当癌病变只有几个细胞那样大小时就可以探测到。我们的某些目标可能需要 20 年或更长的时间才能达到, 但这恰恰是为什么联邦政府要在此起重要作用。”

对于纳米技术的前途和地位问题, 美国政府的结论是:“ 众所周知, 集成电路的发现创造了‘ 硅时代 ’和‘ 信息时代 ’, 而纳米技术在总体上对社会的冲击将远远比集成电路大得多, 它不仅应用在电子学方面, 还可以用到其它很多方面。有效的产品性能改进和制造业方面的发展, 将在 21 世纪带领许多产业革命 ”, 因此, 应把纳米科技放在科学技术的最优先地位。据说, 克林顿宣布的美国国家纳米技术倡议书中原来还有一个副标题:“ 领导下一次工业革命 ”。这就是美国真正的动机、

目标和野心——试图象微电子那样也在纳米科技这一领域独占老大地位。为此,美国还成立了一个纳米科学技术工程协作小组(IWGN), 该小组由物理学家、化学家、生物学家和工程师组成并准备成立 10 个纳米中心, 目标是尽快将纳米技术这一可行性变成现实。

美国 2000 ~2001 年联邦政府机构的纳米研究开发经费分配

政府机构	2000 财年 (百万美元)	2001 财年 (百万美元)	增长率 (%)
国家科学基金会	97	217	124
国防部	70	110	587
能源部	58	96	66
航空航天局	4	20	400
商务部	8	18	125
国家卫生研究院	32	36	13
总 计	270	497	84

美国按研究项目分配的纳米研究开发经费

项 目	经费(亿美元)	占总经费的比例 (%)
基础研究	1.95	39.2
重大挑战项目	1.10	22.1
杰出中心和研究网络	0.77	15.5
基础研究设施	0.87	17.5
伦理、法律、社会影响 及教育培训	0.28	5.6
总 计	4.95	100

(2) 日本

日本早在 20 世纪 80 年代初就斥巨资资助纳米技术研究。从 1991 年起又实施一项为期 10 年、耗资 2.25 亿美元的纳米技术研究开发计划。日本制订的关于先进技术开发研究规划中有 12 个项目与纳米技术有关。在 21 世纪刚刚到来的时候, 鉴于美国政府把纳米科技列为国家技术发展战略目标, 日本政府不会忘记 20 世纪美国在信息高速公路发展中的表现出的战略眼光, 这一历史教训迫使政府将纳米技术作为今后日本科研的新重点, 投入研究开发经费约 3.1 亿美元, 并设立了专门的纳米材料研究中心, 力争在这一高新技术领域中不落后于美国。日本决定从 2001 年起开始实行“ 官产学 ”联合攻关的方法加速开发这一高新技术。在未来 5 年科技基本计划中, 把以纳米技术为代表的新材料技术与生命科学、信息通讯、环境保护并列为 4 大重点发展领域。研究重点方面是纳米级材料的制造技术和功能, 通信用高速度、高密度的电子元件和光存储器等。日本的野心是组建“ 世界材料中心 ”, 以提高其材料技术的国际竞争力, 主要开展无机材料特别是陶瓷材料技术的研究和开发——“ 因为纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径。”

(3) 欧洲

德国在 1993 年就提出了今后 10 年重点发展的 9 个关键技术领域, 其中 4 个领域就涉及纳米技术。最近, 德国以汉堡大学和美因茨大学为纳米技术研究中心, 政府每年出资 6500 万美元支持

微型技术的研究和开发。德国还拟建立或改组 6 个政府与企业联合的研发中心,并启动国家级的纳米技术研究计划。已取得的重大成果有纳米秤、原子激光束等。

英国也制订了纳米技术研究计划,在机械、光学、电子学等领域遴选了 8 个项目进行研究。

法国最近决定投资 8 亿法郎建立一个占地 8 公顷、建筑面积为 6 万平米,拥有 3500 人的微米/纳米技术发配中心,配备最先进的仪器和超净室,并成立微米纳米技术之家。

欧共体从 1998 年开始正式执行第 5 个框架计划,材料技术仍然是其中主要的领域之一,总投入约 5.4 亿欧元。提出了用纳米技术改变材料的生产工艺,提高材料和产品的性能,扩大其应用领域。到目前为止,欧洲已有 50 所大学,100 个国家级研究机构在开展纳米技术的研究。

1999 年美国对各国纳米技术的研究现状进行调合指出,当前美国在纳米材料合成、化学品和生物方面占优势,而在纳米器件、纳米仪器、超精度工程、陶瓷和其它结构材料方面略逊于欧洲。日本则在纳米器件和复合纳米结构主面有优势,而在分子电子学技术领域仅次德国在纳米测量技术、超薄膜等领域具有很强的优势。美国、日本、德国、英国、瑞典、瑞士等国家都已经建立了优秀的纳米技术研究中心。过去 10 年,西方发达国家纳米科技领域的投资以年均 25% 的速度增长,总投资达 100 亿美元。

(4) 中国

我国对纳米科技的重要性已有较高的认识,想方设法从经费上给予了一定的支持。从“八五”、“九五”开始就设立了“攀登计划”项目和相关的重点、重大项目。尽管如此,我国通过这些项目对纳米科技领域资助的总经费才约相当于 700 万美元,与发达国家相比,投入经费相差很

我国拥有一支比较精干的纳米科技队伍,他们主要集中于中科院和国内一批知名高校。我国的研究力量主要是纳米材料的合成和制备、扫描探针显微学、分子电子学以及极少数纳米技术的应用等方面。特别是在纳米材料方面获得了重要的进展,并引起了国际上的关注。1993 年,中国科学院北京真空物理实验室操纵原子成功写出“中国”二字,标志着我国进入国际纳米科技前沿。1998 年,清华大学范守善小组在国际上首次制备出直径 3 ~50nm、长度达微米级的发蓝光氮化镓(GaN)半导体的一维纳米棒。不久,中科院物理所解思深小组合成了目前世界上最长(达 3nm)、直径最小(0.5nm)的“超级纤维”纳米碳管。1999 年,中科院金属所成会明制备了高质量的半壁纳米碳管,并测定了其储氢容量。2000 年,中科院金属所卢柯在国际首次发现纳米晶体铜的室温延展超塑性,纳米晶体铜在室温下竟然可拉伸 50 倍而不断裂。1995 年,德国科技部对各国在纳米技术方面的相对领先程度的分析中,认为我国的纳米材料方面与法国同列为第 5 等级,前 4 个等级依次为日本、德国、美国、英国和北欧。但由于科研条件的限制,我国的研究工作只能集中在一些硬件条件要求不太高的领域,属世界首创的、具有独立知识产权的成果还很少。

在纳米产业方面,国内外都还处于起步阶段。我国已经建立 10 多条纳米材料生产线,涉及纳米科技的企业达到 102 家。我国在纳米科技领域的总体几乎与发达国家仍然存在很大差距——尤其是在纳米器件研制方面,这将对我国未来纳米产业参与世界竞争极为不利。抓住机遇,迎头赶上,才能使我国在国际纳米科技领域的竞争中占有一席之地。

第三章 纳米技术的意义与前景发展

3.1 重要意义

纳米科技的陡然升温不仅仅是尺度的缩小问题,实质是由于纳米科技在推动人类社会产业巨大变革方面所具有的重要意义决定的。

(1) 纳米科技将促使人类认知的革命

人类对客观世界的认识是随着科学技术的发展而不断深入的。认识从直接用肉眼就能看到的事物开始,然后不断深入,逐渐发展为两个层次:一是宏观领域;二是微观领域。这里的宏观领域是指以人的肉眼可见的物体为最小物体开始,直至无限大的宇宙天体。微观领域是指以分子原子为起点,下至无限小的领域。然而,在宏观领域与微观领域之间,还存在着一个过渡区称之为介观领域。它包括从微米、亚微米($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$)、纳米($1 \sim 100\text{nm}$)到团簇尺寸(由 n 个 $\sim$ 几百个原子组成)的范围。介观领域特别是纳米尺度范围内,出现了许多奇异的物理和化学特性,从而引起人们极大的研究兴趣。但是,纳米尺度内的物质世界及其特性是人类较为陌生的领域,也是一片新的研究疆土。在纳米尺度上有许多新现象,新规律有待发现,它充满了原始创新的机会,这也是新技术发展的源头。纳米科技是多学科交叉融合性质的集中体现,我们已不能将纳米科技归类为任何一门传统的学科领域。而且现代科技的发展几乎都是在交叉和边缘领域取得创新性突破的。因此,对于还比较陌生的纳米世界中尚待揭示的科学问题,科学家有着极大的好奇心和探索欲望。

纳米科技是对人类认知领域新疆域的开拓,人类将承担对新发现和新理论重新学习和理解的任务。而一旦对这一领域探索过程中形成的理论和概念在我们的生活中得以广泛应用,那么人类将建立不同于我们肉眼所能观察到的物质世界的新概念,它将极大地丰富我们的认知世界,并给人类社会带来观念上的变革。这种影响绝不亚于信息社会和生物技术对人类的影响。

(2) 纳米科技是人类实现可持续发展的保证

20 世纪是大发展的年代,但也是对环境大破坏的年代。从人类未来发展的角度看,可持续发展将是人类社会进步的唯一选择。纳米科技是从原子、分子出发制造材料和产品,原材料消耗少,对环境造成的污染程度低。因此,纳米科技推动产品的微型化、变性能化以及对环境友好化,这将极大地节约资源和能源,减少人类对其过分的依赖,并促进生态环境的改善。从此,将在新的层次上为可持续发展的理论变为现实提供物质和技术保证。

(3) 纳米科技将引发一场新的工业革命

纳米科技是未来信息技术和生物技术等各种学科深入发展的一个重要基础。它本身又可以形成一个很大的新兴产业。最初,纳米科技的一个主要推动力来自于信息产业。由于量子效应,一般认为微电子器件的极限线宽是 70nm 。如果半导体器件的尺寸能做到 100nm 以下,则纳米技术下的计算机运算和存储能力将比目前向来主技术下的计算机性能呈指数倍提高,这将对信息产业和其它相关产业的一场深刻革命。美国和日本都已经研制成功单个电子晶体管,它可以控制单个

电子的运动状态并完成特定功能;还可以使功耗降低到原先的 1/1000,从而将根本上解决日益严重的功耗问题。与传统的电子之器件相比,这种量子器件具有响应速度快、结构简单、可靠性强、成本低等优点。美国 IBM 公司于 1991 年制造出了一种氦原子开关,开关速度居然达到了 30.05 纳秒(200 亿分之一秒)。有关专家预计,这一突破性的发明可能使美国国会图书馆的全部藏书存储在一个直径约 0.3 米的硅电上。

同样,生命科技和生物技术也面临着纳米科技影响下的变革。例如,以 20 种氨基酸为原料,利用纳米技术按分子设计合成所需的蛋白质“零件”,并进一步利用肌肉细胞的纤维结构骨架和纤维结构,从而制造出分子机器人。可利用这种分子机器人在人体血液中循环,对身体各部位检测、诊断,并实施特殊治疗,疏通脑血管中的血栓,清除心脏动脉脂肪沉积物,甚至可以用其吞噬病毒,杀死癌细胞。又如将药物储存在纳米碳管中,随血液流动输送到人体的各个部位,并通过一定的机制激发药剂的释放,使定位病变治疗和可控药剂成为现实。在人工器官外表面涂上纳米粒子可预防移植后的排斥反应。研究耐用的与人体友好的人工组织、器官复明和复聪器件。研制生物仿生化学药品和生物可降解材料,研制测定 DNA 用的基因芯片,对动植物进行基因改善和治疗等。

纳米科技不仅对信息和生物技术产生革命性的影响,而且也促使传统产业技术升级和“旧貌换新颜”。这是目前出现纳米研究热的重要原因之一。纳米技术已经渗透到衣、食、住、行等,传统产业中,如染料、涂料、食品、建材等。通过纳米材料的研究,在化纤和纺织制品中加入主 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等微粒,可以起到除味、杀菌、防静电、保暖等作用。无菌餐具、无菌玩具、自洁瓷砖、自洁玻璃、抗老化塑料、防紫外化妆品等新产品相继问世。把纳米 Al_2O_3 微粒加入到金属或合金中,可以细化晶粒,大大改善力学性能;加入到橡胶中可提高橡胶的介电性和耐磨性;加入到透明的玻璃中,既不影响透明度,又提高了高温冲击韧性;加入到有机玻璃(PMMA)中,表现出良好的宽频带红外吸收性能。通过纳米技术的应用,使建筑物外墙涂料的耐洗刷性由原来的 1000 多次提高到 10000 多次,老化时间也延长了 2 倍多。利用纳米粉末,可以使废水彻底变成清水,在环保方面具有极为广阔的应用前景。

3.2 产业前景

德国科学技术部曾经对 2000 年纳米技术市场进行预测。他们认为,到 2000 年纳米结构器件市场容量将达到 6357 亿美元,纳米粉末、纳米复合陶瓷以及其它纳米复合材料的市场容量将达到 5457 亿美元,纳米加工技术市场容量将达到 442 亿美元,纳米材料的评价技术市场容量达到 27.2 亿美元。1996 年,德国科学技术部又对 2010 年的纳米技术市场做了预测,估计 2010 年能达到 14400 亿美元。目前,全世界纳米技术的实际应用每年可创造 500 亿美元的营业额。

1997 年,德国研究技术部预测 2000 年纳米技术市场的情况表明,微电子器件、微传感器、光学器件、精密喷嘴、精密过滤器等将成为最主要的市场突破领域。实际上,利用纳米技术生产的计算机硬驱动器的关键部件——“读磁头”,已经实现年产值 340 亿美元。

1997 年德国对世界纳米技术市场的调查和预测(亿英镑)

年份	纳米结构器件	薄膜	超精密工程	纳米计量	纳米晶体
1991	434.8	57.8	32.6	3.9	0.3