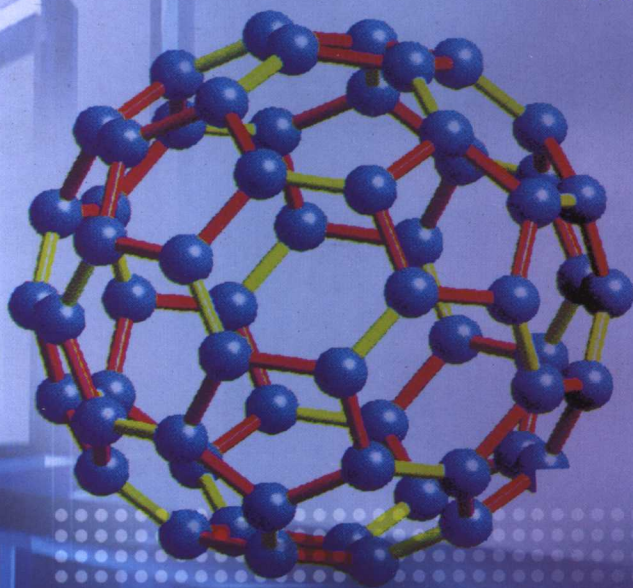


 上海紧缺人才培养工程

纳米科技基础

NAMI KEJI JICHU

施利毅 等编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

上海紧缺人才培训工程

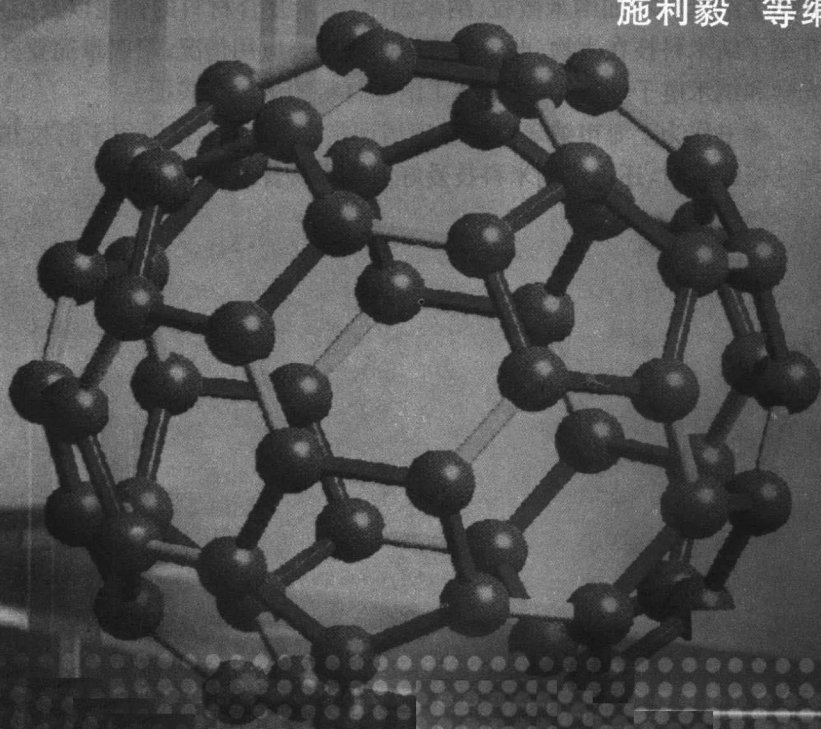
TB383

53

纳米科技基础

NAMI KEJI JICHU

施利毅 等编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

纳米科技基础 / 施利毅等编. —上海:华东理工大学出版社,2005.9

(上海紧缺人才培养工程)

ISBN 7-5628-1794-4

I. 纳... II. 施... III. 纳米材料—技术培训—教材 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 099304 号

上海紧缺人才培养工程

纳米科技基础

施利毅等编

.....

责任编辑 / 覃思晗

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 张波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 江苏句容市排印厂

开 本 / 787×960 1/16

印 张 / 15.75

字 数 / 288 千字

版 次 / 2005 年 9 月第 1 版

印 次 / 2005 年 9 月第 1 次

印 数 / 1—4100 册

书 号 / ISBN 7-5628-1794-4/TB·5

定 价 / 24.00 元

内 容 简 介

本书由上海市活跃在纳米科技领域第一线的十多位专家、学者联合编写而成。全书共 5 章,比较系统地介绍了纳米科技的发展与现状,并在内容上力求加强基础理论的教学。第一章从原子结构、分子与物质相态出发过渡到纳米尺寸效应,使读者能正确理解和认识物质在纳米尺度的新现象、新规律;第二章重点介绍了纳米材料如纳米微粒、纳米固体、纳米复合材料的性能以及应用;第三章介绍了纳米科技在生物、电子等领域的研究与应用情况;第四章简要介绍了纳米光学和纳米电子学;第五章讲述了纳米材料的测试与表征。

本书作为上海市纳米科技基础培训指定教材,不仅适用于高校相关专业作为选修课教材,还可供纳米科技爱好者作为科普读物。

序

FOREWORD

纳米科技发展的战略地位和商机已日渐为各国政府及人们所认识,当人们都把目光聚焦在占领纳米科技制高点和改造传统产业、培育经济增长点以带动国民经济实现跨跃式发展时,对其发展起支撑作用的人才供需及人才综合素养的矛盾就显得愈加突出。据预测随着我国纳米材料技术行业的发展,近期将至少需要 10 000 名复合型科研人员。就纳米科技与产业发展的整体来说,其人才需求总量则更大,至 2010 年可能需要数十万名科研技术人员。培养和造就一支高水准的纳米科技人才队伍,将是实施纳米科技发展战略的一个基础工作和重要步骤。

为此,上海紧缺人才培养工程联席会议办公室、上海市纳米科技与产业发展促进中心推出“纳米科技与应用能力”紧缺人才培养考核项目,旨在通过短期强化培训,提升纳米科技人员、高校学生及纳米科普人员的前沿学科知识水平和实验应用能力,造就一支具有创新、探索能力的纳米科技队伍,为纳米科技与产业的发展提供人才支撑。

“纳米科技与应用能力”培训分为六个系列,即“纳米科技基础”、“纳米测试”、“纳米材料”、“纳米加工”、“纳米生物医药”和“纳米电子”。

由施利毅教授等编写的《纳米科技基础》一书为纳米科技基础培训指定教材。该书在参阅国内外大量文献及最新成果基础上,结合了作者近年来在纳米科技与应用方面的科研实践编著而成,内容丰富,深入浅出。相信该教材将能激发您的兴趣,启迪您的灵感,能使各专业人员在更大的背景下了解纳米科技。

钮晓鸣

2005年8月

前言

PREFACE

纳米科技是 20 世纪 90 年代发展起来的一个覆盖面极广、多学科交叉的领域,近年来在全世界范围得到飞速发展。在不远的将来,纳米科技将使材料加工和产品制造产生根本性的变革。计算机和信息网络技术的发展极大地推进了社会的进步,然而纳米科技对未来社会的影响将远远超过计算机和信息产业。纳米科技将成为 21 世纪除基因工程外的另一大发展领域。它的重要意义已受到各国政府的高度重视。

应上海市紧缺人才培训工程联席会议办公室、上海市纳米科技与产业发展促进中心推出“纳米科技与应用能力”紧缺人才培训考核项目的需求,我们编写了《纳米科技基础》教材,旨在通过短期强化培训,提升纳米科技人员、高校学生及纳米科普人员的前沿学科知识和实践能力,培养一支具有创新、探索能力的纳米科技队伍。本书在内容上力求加强基础理论的教学,使受培训人员全面理解纳米科技内涵。即从原子结构、分子与物质相态出发过渡到纳米尺寸效应,使读者能正确理解和认识物质在纳米尺度的新现象、新规律;介绍了纳米材料中涉及的纳米微粒、纳米固体、纳米复合材料的制备方法,尤其强调了纳米材料性能以及它们的应用;介绍了纳米科技在生物、电子等领域的研究与应用情况;同时本书还讲述了纳米材料的测试与表征。

全书共分五章,第一章为纳米科技的基本知识,第二章为纳米材料学,第三章为纳米生物学,第四章为纳米光学和纳米电子学,第五章为纳米材料的测试与表征。第一章由李春忠编写;第二章由马学鸣、孙卓、姜继森、钟庆东和雷红等人编写;第三章由蓝闽波、奉建芳、

刘昌胜和袁慧慧等人编写；第四章由沈军和陈国荣编写；第五章由李和兴和王荣编写。本书由施利毅教授统稿，闵国全、费立诚、杭建忠和冯欣等人参与了组稿及审阅工作。

由于该书编写时间短，涉及的知识面广，因此编写中定有许多不足、错误和不当之处，敬请同行专家和广大培训者、读者指正。

编 者

2005年8月

目录

CONTENTS

第一章 纳米科技的基本知识

1.1 纳米科技发展历程	1
1.1.1 科学发展简述	1
1.1.2 纳米科技的提出与发展	2
1.1.3 纳米科技发展的主要特征	4
1.2 纳米科技的概念及分类	5
1.2.1 纳米科技定义	5
1.2.2 纳米科技特征	6
1.2.3 纳米科技分类	6
1.3 纳米科技基本知识	8
1.3.1 元素周期表	8
1.3.2 原子结构	9
1.3.3 分子与物质的相态	10
1.3.4 能量	12
1.3.5 分子和原子尺寸	14
1.3.6 表面和三维空间	15
1.3.7 “自上而下”和“自下而上”	16
1.4 纳米颗粒基本特性	16
1.4.1 量子尺寸效应	17
1.4.2 小尺寸效应	17
1.4.3 表面效应	18
1.4.4 宏观量子隧道效应	18
1.5 纳米科技应用领域	19
1.5.1 材料与制造	20
1.5.2 微电子与计算机	20
1.5.3 医药与健康	21

1.5.4	生物技术与农业	22
1.5.5	环境与能源	22
1.5.6	航空与航天	22
1.5.7	国家安全	23
1.6	纳米科技的国际发展动态	23
	参考文献	24
	思考题	25

第二章 纳米材料学

2.1	纳米微粒	26
2.1.1	纳米微粒的结构与形貌特征	26
2.1.2	纳米微粒的主要性能	29
2.1.3	纳米微粒的制备方法	39
2.2	纳米固体	49
2.2.1	纳米固体的结构特征	49
2.2.2	纳米固体的性能	56
2.2.3	纳米固体的制备方法	67
2.2.4	一维纳米材料	76
2.3	纳米复合材料	87
2.3.1	纳米复合材料的分类	87
2.3.2	纳米复合材料的性能与应用领域	89
2.3.3	纳米功能复合材料的制备方法	94
2.4	纳米结构	96
2.4.1	纳米结构与自组装	96
2.4.2	纳米阵列	102
2.4.3	介孔材料	107
	参考文献	112
	思考题	116

第三章 纳米生物学

3.1	生物分子及相关器件	117
3.1.1	脂质体	117
3.1.2	自组装膜	122

3.1.3 纳米器件	127
3.2 纳米生物传感器	131
3.2.1 生物传感器简介	131
3.2.2 纳米技术在生物传感技术中的应用	133
3.2.3 纳米生物传感器	135
3.3 纳米生物材料	144
3.3.1 几种典型纳米生物材料	144
3.3.2 纳米复合生物材料	149
3.3.3 纳米生物材料的应用	151
3.4 纳米药物给药系统	154
3.4.1 纳米给药系统的常见类型、常用材料及制备方法	154
3.4.2 纳米药物给药系统的质量评价	162
3.4.3 纳米药物给药系统的应用	165
参考文献	169
思考题	172

第四章 纳米光学和纳米电子学

4.1 纳米光学与光子学	173
4.1.1 纳米技术与光的基本特性	173
4.1.2 纳米结构和光的相互作用	177
4.1.3 纳米孔洞和光子	180
4.1.4 新型成像技术	181
4.1.5 基于纳米技术的新型光学材料	183
4.1.6 光子晶体、表面光波导和光路控制	187
4.1.7 光子学与电子学	188
4.2 纳米电子学	191
4.2.1 传统电子学面临的现状	191
4.2.2 微电子学的发展历程	192
4.2.3 微加工和纳米加工技术	194
4.2.4 纳米电子器件的用途	199
4.2.5 从经典物理到量子物理	199
4.2.6 量子电子器件	200
4.2.7 量子计算机	206

参考文献	213
思考题	213

第五章 纳米材料的测试与表征

5.1 电子显微技术	214
5.1.1 扫描隧道显微镜的工作原理	215
5.1.2 中国第一批 STM 诞生记	216
5.1.3 STM 成像应用实例	217
5.1.4 用 STM 操纵单个原子和分子	218
5.1.5 全天候的原子力显微镜	220
5.1.6 扫描和透射电子显微技术	222
5.1.7 电子衍射分析	225
5.1.8 SPM 针尖化学	226
5.2 光谱技术	226
5.2.1 X 射线衍射分析	226
5.2.2 红外光谱和拉曼光谱	230
5.3 光电子能谱分析	235
参考文献	236
思考题	237

第一章 纳米科技的基本知识

1.1 纳米科技发展历程

1.1.1 科学发展简述^[1]

在人类社会漫长的发展过程中,科学技术也在不断发展。从远古时代到石器时代,从第一次工业革命到第二次工业革命,科学技术的发展和尺度的概念紧紧关联在一起(图 1.1)。几百万年以前,人类社会发展到石器时代,这时我们的祖先开始利用石头作为工具,这也是人类最早使用的工具。在石器时代,工匠们选择不同石头制造出各种形状和用途的工具,这些工具的使用促进了社会的进步。石器的使用可能是人类改造世界和掌握自身命运的第一步,推动了如表 1.1 所示的其他方面的发展。

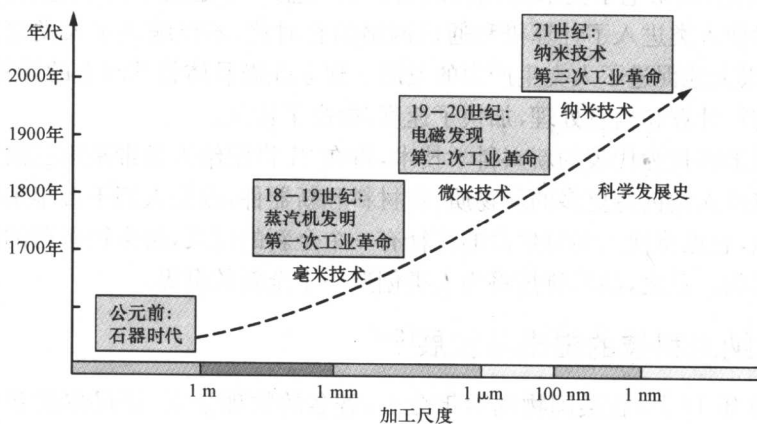


图 1.1 科学技术的发展与加工尺度的关系

火是一种非常具有价值的工具。大约在五六千年以前,铜矿石被放入火中冶炼,人类得到了金属铜。之后不久,像青铜这种由两种金属熔融而成的合金被发现。利用铁矿石提炼出金属铁,从铁进一步提炼得到钢。现在人们通过新的

冶金学方法,可以制备出自然界中没有的新物质。

表 1.1 科学发展历程

发明类型	名称	时代	起始时间
工业	工具	石器	公元前 2 200 000 年
工业	冶金	青铜器	公元前 3500 年
工业	蒸汽机	工业	1764
自动化	大规模生产	—	1906
自动化	计算机	信息	1946
健康	基因工程	基因	1953
工业	纳米科技	纳米时代	1991
自动化	分子组装	组装时代	2020

在 18 世纪中叶,以蒸汽机为代表的第一次工业革命是毫米技术应用的标志,它使人们从手工为主的时代跨进了以机械代替人力的工业时代,结束了人类进化以来最漫长的以体力劳动为标志的时代。在 18 世纪以前,人类所有的生产活动都依赖人力、畜力或者自然界的能源(比如水力和风力)。蒸汽机发明的意义不亚于金属铜的发现,因为蒸汽机使用了完全不同的能源。有了蒸汽机,就随之出现了火车和铁路,接着石油、汽车、喷气式飞机和宇宙飞船等也相继问世。

20 世纪,以微电子技术为代表的第二次工业革命是微米技术应用的标志。微米技术使人类进入了计算机和通讯网络的新时代,不仅缩短了人类之间的距离,而且极大地促进了人类生产力的发展。建立在微晶体管基础上的计算机,代替人脑进行计算和信息处理,加快了速度,提高了精度。

以纳米科技为代表的新兴科学技术,将在 21 世纪给人类带来第三次工业革命。它将给人类创造更多的新物质、新材料和新器件,改变人们千百年来形成的生活习惯,它也将使人类对生命的注释有一个全新的定义,给生物医药的发展带来重大影响。总之,纳米科技将为人类创造一个全新的世界。

1.1.2 纳米科技的提出与发展^[2-4]

1959 年 12 月,在美国物理学年会上,著名的物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费恩曼(Richard Feynman)教授作了题为“*There’s Plenty of Room at the Bottom*”的报告,费恩曼教授指出:“我认为物理学原理并不排斥通过操纵单个原子来制造物质。这样做并不违反任何定理,而且原则上是可以实现的”。如今理查德·费恩曼教授的演讲已经被看作是纳米科技概念的起源。

1962 年,久保(Kubo)等人提出超微粒子的量子限域理论,从而推动了实验

物理学家向纳米尺度微粒进行探索,人们开始认识到这一尺度范围内的粒子体系是介于微观与宏观之间的一个新的物质层次。

1963年,Uyeda及其合作者利用气相冷凝技术,通过在高纯惰性气体中的蒸发和冷凝过程制备了金属的超微颗粒,并借助于透射电子显微镜研究了其形貌和晶体结构。

1974年,坦尼盖茨(Taniguchi)将纳米科技应用于精细机械加工过程。

1984年,德国萨尔大学格莱特(Gleiter)教授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金属粉末,然后在真空条件下原位加压制备了纳米固体。随后发现纳米二氧化钛陶瓷在室温下表现出良好的韧性,使人们看到改善陶瓷脆性的希望。

1985年,英国科学家、诺贝尔奖获得者克罗托因(H. W. Kroto)教授等人采用激光加热石墨,令其蒸发并在甲苯中形成 C_{60} ,在全世界掀起了 C_{60} 的研究热潮。

同年,莫斯科国立大学年轻的物理学家康斯坦丁·利哈廖夫教授等人提出通过控制单个电子进入或离开所谓的库仑岛,实现一定规模电路才能实现的功能,这也是单电子器件的基础。

1986年,美国麻省理工学院的德瑞克斯勒(K. Eric Drexler)博士在《创造的动力——纳米时代的来临》一书中,对理查德·费恩曼提出的纳米科技概念进行了拓展。1990年,德瑞克斯勒指出:“纳米科技的基本思想是在分子水平上,通过操纵原子来控制物质的结构。它使我们可以利用单个原子组建分子系统,制备不同类型的纳米器件”。

1981年,IBM公司苏黎世研究实验室的宾尼(G. Binning)和罗雷尔(H. Rohrer)发明了扫描隧道显微镜,使得人类首次在大气及常温下观察到了原子,这为纳米科技的发展奠定了基础。1990年,IBM的研究中心借助于SPM(Scanning Tunneling Microscopy)搬动原子,利用35个氩原子排列成IBM字样,如图1.2所示,这是当时世界上最小的原子商标,

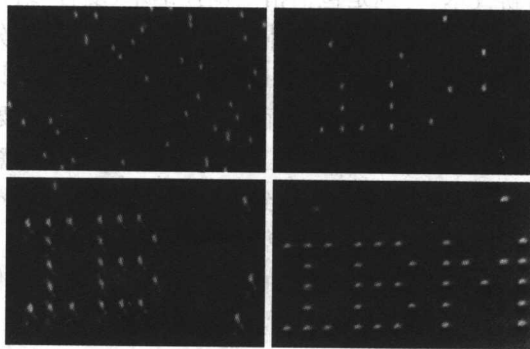


图 1.2 由 35 个氩原子在镍(110)单晶表面组成的 IBM 商标(液氮温度下)

它表明人类不仅可以采用 SPM 观察和测量物质表面的原子和分子结构,而且还可以根据人们的意志加工制造出最小的人工结构。

1990年7月,在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科技学术会议,对纳米科技的前沿领域进行了探讨和展望,正式提出纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学和纳米机械学的概念,并决定出版《纳米结构材料(Nanostructure Materials)》、《纳米生物学(Nanobiology)》和《纳米科技(Nanotechnology)》等正式学术刊物。此后,纳米科技等概念被广泛应用。

1994年,在美国波士顿召开的材料研究学会(MRS)秋季会议上正式提出纳米材料工程。它是纳米材料研究的新领域,是在纳米材料研究的基础上通过纳米合成、纳米添加等方法来发展新材料,并可能通过纳米添加对传统材料进行改性,扩大纳米材料的应用范围,从而开始形成了基础研究和应用开发并重的新局面。

2000年1月21日,美国前总统克林顿在加州理工大学宣布了纳米科技的国家计划(NNI),世界各国也都将纳米科技纳入国家发展规划,从此纳米科技进入了一个新的发展时期。

1.1.3 纳米科技发展的主要特征

从纳米科技发展的有关情况,我们可以发现纳米科技本身具有一些非常明显的特征:

(1) 从材料发展的角度看,纳米材料的制备将更多地考虑分子设计、材料结构设计等,包括将表面或界面的许多情况,如悬挂键密度、缺陷等因素加以考虑或处理。有关纳米材料的制备技术方面已出现了许许多多有别于一般材料制备的新技术,特别是包括精确调控纳米(复合)结构的超分子合成技术等,对材料的特征尺寸,如粒度或块体中相的尺寸以及尺寸分布等均有非常高的要求。

(2) 从纳米结构加工制造角度看,传统的以三束(光子束、电子束、离子束)技术为核心的微电子平面加工技术仍起着主要的作用。而采用SPM的分子组装技术,在纳米结构加工制造中的重要作用和意义已引起广泛的关注,因为这种加工技术可批量获得一致性好、特征尺寸分布窄、内部缺陷少以及可精确控制的纳米结构,因而具有非常诱人的应用前景。

(3) 对于纳米对象的表征测量,除了采用传统观察测量技术,如谱学技术、电子显微镜技术以及其发展所带来的新技术外,还采用了以STM、AFM以及扫描近场显微术(SNOM)为代表的扫描力显微技术。利用这些技术可以在常温、大气甚至溶液等环境条件下观察到具有原子尺度的结构,测得纳米尺度微区的特性,扩展人类视力和感觉的范围。

(4) 纳米器件的研制在一定时间内将沿着两条路线进行。其一,是目前基于微电子技术,加工尺寸不断缩小可能产生的一些新系统,如系统集成芯片

(system on a chip, SOC), 为此需要发展新的功能材料以及设计技术; 其二, 是量子效应纳米器件, 如分子器件。两条路线可能将汇合, 形成纳米集成电路以及纳米计算机。

(5) 利用分子组装, 特别是具有识别以及特异性装配特点的智能组装, 可以实现具有设计功能的一些机构。自然界中噬菌体消灭细菌、病毒传染及鞭毛马达动作等, 为我们制备纳米机器(人)提供了可借鉴的模型系统。因此可以设想出更多的“天人合一”的纳米机器。

1.2 纳米科技的概念及分类

1.2.1 纳米科技定义^[4,5]

纳米(nanometer)是一个长度单位, 用 nm 表示。1 nm = 10^{-9} m, 即 1 纳米等于十亿分之一米。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 0.08 nm, 非金属原子直径一般为 0.1~0.2 nm, 金属原子直径一般为 0.3~0.4 nm。因此 1 nm 大体上相当于数个纳米金属原子直径之和。由几个至几百个原子组成或粒径小于 1 nm 的原子集合体称为“原子簇”或“团簇”。当前能大量制备的团簇有 C₆₀ 和富勒烯。C₆₀ 是由 60 个碳原子组成的足球结构中空球形分子, 由三十二面体构成, 其中 20 个六边形、12 个五边形。C₆₀ 的直径为 0.7 nm。血液中的红细胞大小为 200~300 nm, 一般细菌, 如大肠杆菌的长度为 200~600 nm, 而引起人类发病的病毒一般仅为几十纳米, 因此纳米颗粒比红细胞和细菌还要小, 而与病毒大小相当或略小些, 如图 1.3 所示。

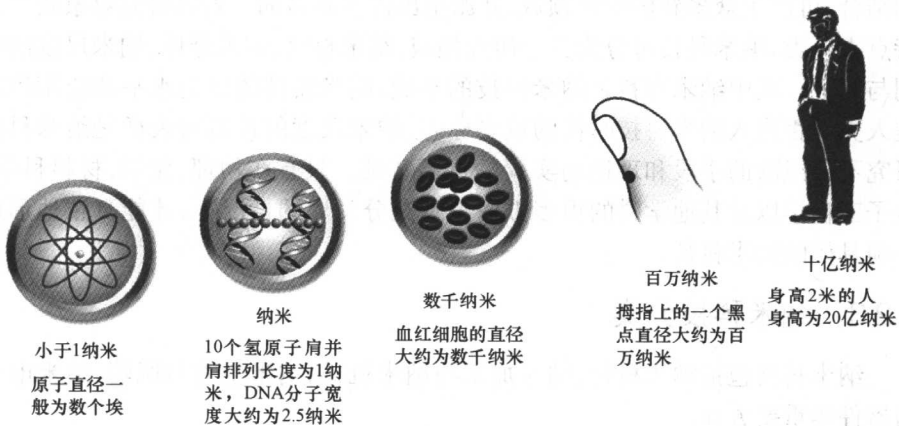


图 1.3 不同组织结构的相对尺度大小