



高等学校“十二五”重点规划教材
机械工程系列丛书

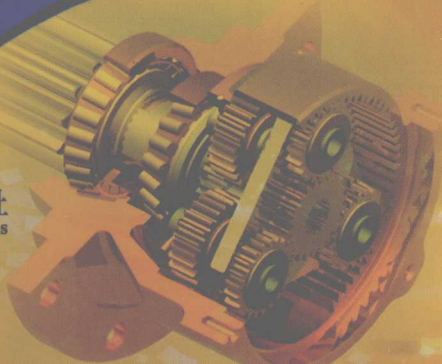
机械零件表面沉积纳米镀层及测试技术

夏法锋 马春阳 王 明 邢子健 张晓光 主编



YZLI0890116670

机械工业出版社
China Machine Press



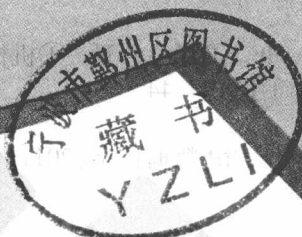


高等学校“十二五”重点规划教材
机械工程系列丛书

机械零件表面沉积纳米镀层及测试技术

夏法锋 马春阳 王 明 邢子健 张晓光 主编

楚殿庆 于佳丽 副主编



YZLI0890116670

HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

内 容 简 介

本书以处于国内外前沿的纳米材料制备理论和纳米材料成形机理为基础,结合纳米材料的测试分析技术,较系统地介绍了国内外有关超声辅助制备复合材料技术、机械搅拌-电沉积镍基 TiN 纳米镀层、超声-电沉积镍基 TiN 纳米镀层以及其他制备新技术等,并涉及声学、电化学、电磁学、材料物理学等领域的知识。其中重点介绍了纳米材料的成形机理及其结构设计、纳米复合材料和复合镀层的制备技术、纳米材料的粒度和结构测试分析技术、纳米材料的性能测试分析技术、超声辅助制备复合材料技术、机械搅拌-电沉积镍基 TiN 纳米镀层、超声-电沉积镍基 TiN 纳米镀层、超声波在电沉积纳米镀层中的作用及镀层表征、镍基 TiN 纳米镀层的主要性能研究等方面的知识。

本书具有体系全、理论新、覆盖面广、理论与实践并重等特点,比较适合作为机械工程材料类研究生课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

机械零件表面沉积纳米镀层及测试技术/夏法锋等
主编.——哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2011.5
ISBN 978-7-81133-943-7

I. ①机… II. ①夏… III. ①机械元件-纳米材料-镀层 IV. ①TG174.44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 094027 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省教育厅印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 13.75
字 数 331 千字
版 次 2011 年 5 月第 1 版
印 次 2011 年 5 月第 1 次印刷
定 价 27.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail:heupress@hrbeu.edu.cn

前言

PREFACE

纳米镀层材料是 21 世纪发展潜力最大的高性能结构材料之一。金属基纳米镀层的制备技术相对复杂和困难,这是由金属熔点较高、对增强基体表面润湿性差等因素造成的。因此,对有效而实用的金属基纳米镀层制备技术的研究是决定此类复合材料能否广泛应用的关键问题。世界各国都投入了大量人力、物力开展金属基纳米镀层制备新技术的研究。目前,开发出的新技术有超声-电沉积制备技术、激光沉积技术、电子束沉积技术、离子辅助沉积技术等。这些新技术的应用有效地解决了传统制备工艺中存在的复合材料界面润湿性差、增强体分布不均匀等缺点,所制备的材料结构稳定、性能优良,在航空、航天等高科技领域具有广阔的研究价值和应用前景。

虽然国内外关于金属基纳米镀层制备新技术领域的研究成果较多,但大都以期刊论文的形式出现,尚未形成系统的论著,这不利于金属基纳米镀层制备新技术在工程技术人员中的普及和推广。因此,编者参考了国内外相关的科技文献,并结合作者们多年从事金属基纳米镀层的教学和研究成果,编著了本书。同时,编者还采用了国内外有关专家、学者公开出版物中的数据和资料(详见本书各章节的参考文献),由于联络上的困难,未能征求原作者的意见。借本书出版之机,向本书引用的所有参考文献的原作者以及支持和帮助本书出版的专家和同仁们表示由衷的谢意。

另外,本书是在吴蒙华教授主持的国家自然科学基金项目“基于超声-电沉积机理的纳米金属陶瓷复合层制备技术及其性能研究”(项目编号 50475108)和“多场复合作用下纳米晶微型构件的微细电铸技术研究”(项目编号 50975034)支持下完成的,在此表示衷心感谢。本书由东北石油大学机械科学与工程学院夏法锋、马春阳、张晓光,黑龙江八一农垦大学工程学院王明,大庆油田技术培训中心邢子健,大庆油田有限责任公司第四采油厂第三油矿楚殿庆,齐齐哈尔高等师范专科学校于佳丽编著。具体分工如下:夏法锋编写第二章、第六章、第十二章(共计 9.7 万字);马春阳编写第一章、第三章(共计 6.1 万字);张晓光编写第九章和附录(共计 2.2 万字);王明编写第五章、第八章和第十章(共计 6.1 万字);邢子健编写第四章和第十一章(共计 5.5 万字);于佳丽编写第七章(共计 2.3 万字);楚殿庆编写第十三章(共计 1.2 万字)。全书由夏法锋和马春阳统稿。本书体系全、理论新、实践性强,在国内相关研究领域具有一定的前瞻性,可作为高等院校机械专业或材料专业研究生的教材,对从事纳米复合材料研究的专业技术人员也具有一定的参考价值。

由于编著者水平有限,书中难免存在不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2011 年 3 月

第一章 绪论	1
第一节 纳米材料概述	1
第二节 纳米复合材料概述	14
第三节 纳米复合镀层概述	16
参考文献	24
第二章 纳米材料的成形机理及其结构设计	26
第一节 纳米材料的基本单元结构	26
第二节 纳米微粒的成形机理	30
第三节 纳米管的成形机理	35
第四节 纳米薄膜的成形机理	39
第五节 新材料的设计和计算方法	43
参考文献	47
第三章 纳米复合材料的制备技术	49
第一节 无机纳米复合材料的制备方法	49
第二节 有机-无机纳米复合材料的制备方法	52
第三节 纳米复合镀层的制备方法	61
参考文献	62
第四章 纳米材料的粒度和结构测试分析技术	63
第一节 粒度分析	63
第二节 X射线衍射分析(XRD)	66
第三节 透射电子显微镜(TEM)	70
第四节 扫描电子显微镜(SEM)	74
第五节 原子力显微镜(AFM)	76
第六节 扫描隧道显微镜(STM)	78
第七节 X射线光电子能谱分析(XPS)	80
第八节 俄歇电子能谱(AES)	82
第九节 电子探针X射线显微分析仪(EPMA)	85
第十节 原子吸收分光光度计(AAS)	87
参考文献	88
第五章 纳米材料的性能测试分析技术	89
第一节 硬度测试法	89
第二节 结合力测试法	89
第三节 孔隙率测试法	91
第四节 耐腐蚀性能测试法	91
第五节 红外光谱测试法	93
第六节 拉曼散射测试法	95
第七节 核磁共振谱测试法	97
第八节 差热分析测试法	99

第九节 热重测试法	101
第十节 微商热重测试法	101
第十一节 差示扫描量热测试法	102
参考文献	105
第六章 超声波辅助制备纳米复合材料技术	106
第一节 超声波辅助制备技术的发展现状	106
第二节 超声波对复合镀液的作用	107
第三节 超声波辅助机械搅拌技术	126
第四节 超声波辅助沉积纳米复合镀技术	129
第五节 超声波在纳米复合镀技术中的发展趋势和问题	130
参考文献	130
第七章 镍基 TiN 纳米镀层的制备及其表征方法	132
第一节 镍基 TiN 纳米镀层的制备理论	132
第二节 基体前处理	135
第三节 粗糙表面的整平处理	139
第四节 镍基 TiN 纳米镀层的制备过程	142
第五节 镍基 TiN 纳米镀层的表征及其性能测试方法	144
参考文献	145
第八章 机械搅拌-电沉积镍基 TiN 纳米镀层工艺研究	147
第一节 机械搅拌-电沉积镍基 TiN 纳米镀层的工艺参数研究	147
第二节 机械搅拌-电沉积镍基 TiN 纳米镀层的工艺优化	150
第三节 镀层表征	152
参考文献	156
第九章 超声-电沉积镍基 TiN 纳米镀层工艺研究	158
第一节 超声-电沉积镍基 TiN 纳米镀层的工艺参数研究	158
第二节 超声-电沉积镍基 TiN 纳米镀层的工艺优化	165
参考文献	169
第十章 超声波在电沉积纳米镀层中的作用及镀层表征	170
第一节 超声波在电沉积镍基 TiN 纳米镀层过程中的作用	170
第二节 镍基 TiN 纳米镀层的表征	173
参考文献	180
第十一章 镍基 TiN 纳米镀层的主要性能研究	181
第一节 镀层的显微硬度	181
第二节 镀层的结合力	182
第三节 镀层的孔隙率	183
第四节 镀层的耐腐蚀性能	183
第五节 镀层的耐磨性能	186
参考文献	189
第十二章 纳米镀层的 BP 神经网络预测及其应用	190
第一节 人工神经网络概述	190

第二节 BP 神经网络概述	194
第三节 镍基 TiN 纳米镀层 TiN 粒子复合量和显微硬度的 BP 神经网络预测模型.....	197
第四节 BP 神经网络预测模型的验证及应用	200
参考文献.....	202
第十三章 其他制备纳米镀层新技术.....	203
第一节 电沉积制备镍基 TiN 纳米镀层总结.....	203
第二节 电沉积制备纳米镀层的展望.....	205
第三节 其他制备新技术.....	208
参考文献.....	210
附录 镍基 TiN 纳米镀层 TiN 粒子复合量和显微硬度的预测程序.....	211

第一章 绪 论

第一节 纳米材料概述

一、纳米材料的定义和分类

1990 年在美国巴尔的摩召开了第一届纳米科学技术学术会议,把国际上采用的 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ 的加工技术的公差作为纳米技术的标准。会议第一次正式提出了有关纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学和纳米机械学等方面的术语和概念。从此以后,这些术语被广泛应用于各类相关的国际学术会议、研究工作、工程应用的报告、文献和协议书等。

尽管许多年来,有关纳米材料及其制备技术的理论和实验研究都十分活跃,研究内涵和研究手段继续不断扩大,但对于纳米材料的基本定义还是比较明确的。所谓纳米材料是指该材料的基本单元至少有一维的尺度在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围内。

图 1.1 是纳米材料的分类,纳米材料的基本单元按维数可以分为以下四类。

1. 零维

零维是指空间三维尺度均处于纳米尺度范围的材料,如纳米尺度颗粒、原子团簇等。

2. 一维

一维是指在三维空间中有两维处于纳米尺度范围的材料,如纳米丝、纳米棒、纳米管等。

3. 二维

二维是指在三维空间中有一维处于纳米尺度范围的材料,如超薄膜、多层膜、超晶格材料等。

4. 三维

三维是指在三维空间中含有上述纳米材料块体存在的材料,如纳米陶瓷等。因为这些单元往往具有量子性质,所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。随着纳米科学技术和制备技术以及实际需求的发展,人们已不满足于单一的纳米材料,许多纳米材料的复合体和具有纳米结构的材料应运而生。因此,也不妨称它们为继上述四类之后的第五类和第六类纳米材料。

典型的零维纳米材料是纳米微粒,通常也称为超微粉或超细粉,一般指粒度在 100 nm 以下的粉末或颗粒,是一种介于原子、分子与宏观物体之间处于中间物态的固体颗粒材料,可作为高性能保温隔热材料、吸波隐身或防辐射材料、磁流体材料、高密度磁记录材料、精密器件抛光材料、微芯片导热基片与布线或封装材料、光电子或其他敏感功能材料、先进的电池和电极材料、高强或高韧性陶瓷材料、高效催化或助燃剂、人体修复材料、抗癌制剂等。

一维的纳米材料是指直径为纳米尺度,而长度则为较大的管状、线状或棒状的材料。碳

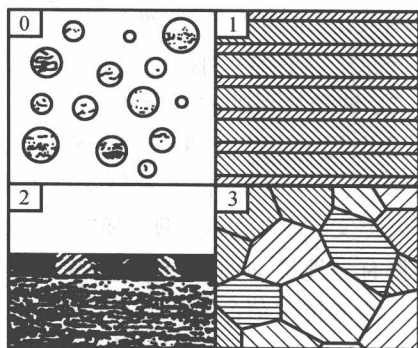


图 1.1 纳米材料的分类

纳米管就是一种典型的一维纳米材料。大量的一维纳米材料可被用作微导线、微光纤材料以及新型的激光或发光二极管材料等。

二维的纳米材料主要是纳米薄膜,根据纳米薄膜的分布情况可分为颗粒膜和致密膜。颗粒膜是纳米微粒粘在一起形成的薄膜,颗粒间有极为纤细的间隙;致密膜则是膜层致密,晶粒尺度均为纳米级的薄膜。纳米薄膜可用于气体催化(如汽车尾气处理)材料、高密度磁记录介质、过滤膜材料、平面显示器材料、光敏体、超导材料等。

三维的纳米材料块体是将纳米粉末高压成形或控制金属液体结晶而得到的纳米单元聚集材料,主要用途为制作超高强度材料、保温隔热材料、智能或特种功能材料等。

从几何角度来分析,纳米材料学的研究对象还包括以下几个方面:横向结构尺度小于 100 nm 的物体,粗糙度小于 100 nm 的表面,纳米微粒与常规材料的复合,纳米微粒与多孔介质的组装体系。人们在关注纳米尺度颗粒、原子团簇、纳米丝、纳米棒、纳米管、纳米电缆的同时,也非常关注纳米组装体系。所谓纳米组装体系是以纳米微粒或纳米丝、纳米管为基本单元在一维、二维和三维空间经过人工或自组装排列成具有纳米结构的体系,如人造超原子体系、介孔组装体系、有序阵列等。对于纳米组装体系,不仅包含了纳米单元的实体组元,还包括支撑它们的具有纳米尺度空间的基体,由此引出了关于纳米材料的设计和制备的思想和实践。纳米结构是以纳米尺度的物质为基础单元,按一定规律构筑或制成的一种新体系,进一步可以说是按照材料设计者的意愿排列分子和原子或量子点。制得的纳米结构包括零维的体系、一维的体系、二维的体系、三维的体系。这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造原子、纳米棒、纳米管、纳米丝以及纳米尺度的孔洞等。

二、纳米材料的发展历程

20 世纪 80 年代,纳米科学技术的出现标志着人类能够能动地改造自然的能力已经延伸到原子、分子水平,标志着科学技术水平已进入一个新时代——纳米科学技术时代,也标志着人类文明从“毫米文明”和“微米文明”时代迈向了“纳米文明”时代。纳米科学技术的发展将有力地推动信息、材料、能源、环境、农业、生命、国防等领域的科技创新,将导致 21 世纪一次新的技术革命。

大约在 1861 年,随着胶体化学(Colloid Chemistry)的建立,科学家们就开始了对直径为 1~100 nm 的粒子系统即所谓胶体(Colloid)的研究,只是当时仅从化学的角度将其作为从宏观到微观物质体系的中间环节开展研究,并没有意识到就此揭示了人们认识物质世界的一个新的层次,即所谓的“纳米世界”。

人们自觉地把具有纳米相的材料作为研究对象始于 20 世纪 50 年代,前联邦德国的 Kanzig 等人观察到了 BaTiO_3 中的“极性微区”,并将这一微区取名为 Kanzig(极性)微区,它们的尺度在 10~100 nm 之间。后来,前苏联的 G. A. Smolensky 推断复合钙钛矿铁电体中的介电弥散就是由于存在“极性微区”导致成分不均匀而引起的。从这个意义上说,纳米相结构早就在铁电陶瓷中存在,并对电性能产生影响,不过当时人们对此还缺乏足够的认识。

直到 20 世纪 60 年代,科学家们才开始有意识地把纳米粒子作为研究对象来探索纳米世界的奥秘。著名的物理学家、诺贝尔物理学奖获得者 Richard Feynman 首次提出了合成纳米粒子的设想。1962 年,日本物理学家 Ryoyo Kubo 及其合作者在针对金属超微粒子的研究中,提出了著名的 Kubo 理论,也就是超微颗粒的量子限制理论或量子限域理论,从而推动了实验物理学家开展对纳米尺度微粒的探索。

此前,大家都知道“纳米”只是一个长度单位,但把它作为专门的术语用到一门科学技

术上是 1974 年底在日本召开的一次国际会议上,而以“纳米”来命名一类材料则是在 20 世纪 80 年代。以“纳米”命名的材料的几何尺度被界定在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围内。实际上,在此之前对这一范畴的材料的研究已经有很多。在纳米材料发展初期,纳米材料一般是指纳米颗粒和由它们构成的纳米薄膜和固体。而到现在,纳米材料已经可以泛指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。

1970 年,江琦与朱兆祥考虑到量子相干区域的尺度,首先提出了半导体超晶格的概念,这是按照一定的规则将规定厚度的纳米薄层由人工堆积起来的结构。随后张立纲和江琦等人利用分子束外延技术,制备了能隙高低不同的半导体多层膜,在实验中实现了量子阱和超晶格,观察到了极其有趣的纳米量子效应,使得量子阱和超晶格的研究成为半导体物理学最热门的领域,也为纳米材料的制备和研究开创了新天地。

20 世纪 70 年代末到 80 年代初,科学家们对一些纳米颗粒的结构、形态和特性进行了最初的比较系统的研究。在这段时期,描述金属纳米颗粒费米面附近电子能级状态的 Kubo 理论日臻完善,在用量子尺度效应解释超微颗粒的某些特性方面获得成功。此后又在 20 世纪 90 年代初,发现了纳米颗粒硅和多孔硅在室温下的光致可见光发光现象。这些研究的进展为纳米材料的制备和研究的深入发展打下了非常有益的基础。

1990 年 7 月,在美国巴尔的摩召开第一届纳米科学技术学术会议上,科学家们正式把纳米材料学作为材料学的一个新的分支公布于世,这标志着纳米材料学作为一个相对比较独立的学科的诞生。从此以后,纳米材料引起了世界各国材料界和物理界的极大兴趣和广泛重视,并很快形成了世界性的“纳米热”。

1991 年,日本 NEC 公司的物理学家 Sulnio Iijima 等人首次正式报道合成了碳纳米管,其质量比钢小 6 倍,而强度却比钢大 10 倍。这引起材料界和科技界的极大关注,展示了在介观领域和纳米器件研制方面良好的应用前景。碳纳米管可以看作分子尺度的纤维,是准一维纳米材料,结构与富勒烯有关。物理和电子领域的科学家特别重视碳纳米管的电学性质,碳纳米管可用作扫描隧道显微镜 (STM) 的针尖、纳米器件和超大集成电路 (ULSIC) 中的连线,光导纤维、微电子学方面的微型钻头等;化学和生物领域的科学家则把碳纳米管看作“纳米试管”,可以在化学催化及生命科学等方面发挥重要作用;材料学家对碳纳米管的韧性、强度和弹性非常看好,碳纳米管可作为特殊的高强材料以及复合材料的增强剂等。

1997 年,美国科学家运用扫描电子显微镜技术成功地移动了单个原子,该技术可望用于量子计算机,这清晰地表明了纳米科技在量子世界的深远前景。美国科学家还利用非接触式 AFM 将纳米颗粒进行了平面移动,排列成 IBM。

纳米科学理论研究的深入发展是与纳米材料制备技术的形成与发展密切相关的。应该说存在于自然界中的纳米材料为数不少,但能够为人类所自觉应用的纳米材料大多还得靠人工制造。为此,我们简单回顾一下人类制备纳米材料的历史。

早在一千多年以前,我们的祖先就有了制造和使用纳米材料的历史。如我国古代利用燃烧蜡烛的烟雾制成炭黑,再将其作为墨的原料以及用于着色的染料,这大概可以算是最早的人工制备的纳米材料。再如,在出土的我国古代铜镜表面发现被涂有一层防锈层,现经检验,这层防锈层实际是由纳米氧化锡颗粒构成的薄膜。当然,那个时代的人们根本无法清楚地了解这些人的肉眼根本看不到的仅有纳米尺度大小的小颗粒的结构和特性,也完全没意识到自己是在制备一种被称为“纳米材料”的东西。

1963 年, R. Vyeda 及其合作者采用气体冷凝法,通过在高纯的惰性气体中金属的蒸发

和冷凝过程获得清洁表面的超微颗粒,并利用透射电镜对单个金属超微颗粒的形貌和晶体结构进行了研究。

1984年,德国萨尔兰大学的 H. Gmter 教授等人首次采用惰性气体凝聚法制备了具有清洁表面的纳米粒子,然后在真空室中原位加压成纳米固体,并提出了纳米材料界面结构模型。随后他们又发现 CaF_2 纳米离子晶体和 TiO_2 纳米陶瓷在室温下具有良好韧性,使人们看到了陶瓷增韧的新途径。

1985年,Kroto 等人采用激光加热法使石墨蒸发并在甲苯中形成了碳的团簇,这是碳纳米管材料的基本单元。通过质谱分析碳的团簇发现了 C_{60} 和 C_{70} 的新谱线。 C_{60} 具有高稳定性的新奇结构,由 60 个碳原子组成,呈封闭的足球型,由 32 面体构成,其中有 20 个六边形和 12 个五边形。这种结构与常规的碳的同素异构体金刚石结构和石墨层状结构完全不同,而且物理性质十分奇特。纯 C_{60} 固体是绝缘体,用碱金属掺杂之后就成为具有金属性的导体,加入适当的掺杂成分可以使 C_{60} 固体成为超导体。Hebard 等人首先发现了 K_3C_{60} 为 $T_c = 18 \text{ K}$ 的超导体,随着改变掺杂元素,可获得 T_c 更高的超导体,如 $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ 为 33 K , $\text{Rb}_{2.7}\text{Ti}_{2.2}\text{C}_{60}$ 为 45 K 。这些研究结果表明,掺杂 C_{60} 的 T_c 仅次于铜氧化物超导体。另外,因为 C_{60} 固体在低温下呈现铁磁性,所以科学家开展了以 C_{60} 为基础单元的碳纳米管的研究。

1994 年在美国波士顿召开的国际材料会议上,科学家们正式提出纳米材料工程的概念,从此开拓了纳米科学和纳米材料制备研究的新领域。1994 年以来,特别是在纳米材料制备方面,在对大量的纳米材料基本理论和相应工艺及设备加以研究的基础上通过纳米合成、纳米添加发展了众多新型纳米材料。通过纳米添加对传统材料进行改性,大大扩展了纳米材料的应用范围,形成了纳米材料制备技术的基础研究和应用研究并驾齐驱的新局面。

由于纳米材料具有独特的力学、电学、磁学、热学以及光学等特性,使其在国防、电子、冶金、轻工、航空、陶瓷以及核技术等领域具有重要的应用价值。目前,美国的“星球大战计划”和“信息高速公路”,欧洲的“尤里卡计划”等都将纳米材料的研究列入重点发展计划;日本将在 10 年内投资 250 亿日元发展纳米材料和纳米科学技术;英国也将发展纳米材料科学技术作为重振英国工业的突破口;我国的自然科学基金、“863 计划”、“973 计划”、“攀登计划”以及国家重点实验室都将纳米材料列为优先资助项目。纳米材料将会成为 21 世纪最有前途的材料,纳米科学技术必将对生产力的发展产生深远的影响,并将有可能从根本上解决目前人类所面临的许多问题。

三、纳米材料的特性

纳米世界介于宏观世界与微观世界之间,因此也有人把它叫做介观世界。众所周知,原子的半径在 10^{-10} m 这一量级上,而 1 nm 等于 10^{-9} m ,因此在纳米量级内物质粒子的尺度已经很接近原子的大小。当常态物质被加工到极其微细的纳米尺度时,会出现特异的表面效应、小体积(尺度)效应、量子效应和宏观隧道效应等,其光学、热学、电学、磁学、力学、化学等性质也就相应地发生十分显著甚至是奇特的变化。与普通材料相比,纳米材料在机械强度、磁、光、声、热等方面都有很大的不同,由此人们可制造出各种性能优良的特殊材料。纳米材料的特性主要表现在以下几个方面。

1. 量子尺度效应

当粒子的尺度下降到某一数值时,金属离子费米面附近电子能级由准连续变为离散能级;并且纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据的分子轨道能级和最低未被占据的轨道能级,使得能隙变宽的现象,称为量子尺度效应。能带理论表明,金属费米能级附近电子

能级一般是连续的,这一点只有在高温或宏观尺度情况下才成立。宏观物体可以看作包含了无限个原子(即导电电子数 $N \rightarrow \infty$),可以认为能级间距 $\delta \rightarrow 0$,即对大粒子或宏观物体而言,能级间距几乎为零。而对纳米微粒,所包含原子数有限, N 值相对很小,这就导致纳米微粒各原子间的能级间距发生变化。当能级间距大于热能、静电能、磁能、静磁能、光子能量或超导态的凝聚能时,就会导致纳米微粒的热、电、磁、光以及超导等性能与宏观特性有显著的不同,这将影响到纳米微粒的比热容、磁化率、光谱线的频移、物质的催化性质,具有导电性质的导体也被改变成绝缘体等。纳米微粒的比热容和磁化率与所含电子数的奇偶性有关。光谱线的频移、催化性质以及导体变绝缘体等,也都与粒子所含电子数的奇偶性有关。

2. 表面效应

纳米材料的表面效应是指纳米微粒的表面原子数与总原子数之比随着纳米微粒粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。纳米微粒尺度小,在单位体积中的比表面积非常巨大,最高可达数千平方米/立方厘米。巨大的比表面积使得纳米微粒的表面能极高。根据表面科学的原理可知,表面层原子所处的物理和化学环境不同于物体内部原子,从而使它们在材料中形成一种新的相——表面相。同时,由于微小颗粒的原因,位于纳米微粒表面的原子数占相当大的比例。当材料尺度小到 10 nm 左右时,处于纳米微粒表面的原子数目和体内的原子数目几乎相等。表 1.1 列出了纳米微粒尺度与表面原子数的关系。

由表 1.1 可看出,随着粒径的减小,表面原子数迅速增加。这是由于纳米微粒的粒径小,表面积急剧变大所致。这样高的比表面积,使处于纳米微粒表面的原子数越来越多,同时体现出表面能迅速增加。以铜为例,当纳米铜微粒粒径从 100 nm 到 1 nm 时,铜微粒的比表面积和表面能增加了 2 个数量级。

表 1.1 纳米微粒尺度与表面原子数的关系

纳米微粒尺度 d/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/ %
10	30 000	20
4	4 000	40
2	250	80
1	30	99

由于纳米微粒表面原子数增多、原子配位不足及其很高的表面能,使这些表面原子具有高的活性,因此很不稳定,很容易与其他原子结合。表面原子极不稳定,遇见其他原子,很快结合,以便使其稳定化,这就是高表面活性的基本原因。最常见的纳米微粒极易相互团聚的情况就是一个明显的例证。更值得注意的是,高的表面能极易使金属的纳米微粒在空气中氧化,发生燃烧现象。无机的纳米微粒曝露在空气中会大量吸附气体,并快速地与气体发生反应。这种表面原子的活性不但会引起纳米微粒表面原子运输和构型的变化,同时也会对表面电子自旋构像和电子能谱的变化发生作用。例如,具有化学惰性的金属铂在制成纳米微粒后也变得不稳定,使其成为活性极好的催化剂。

3. 小体积(尺度)效应

当超细微粒的尺度与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺度相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的粒子表面层

附近原子密度减小,导致声、光、电、磁及热力等物性呈现新的小尺度效应。例如,光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移,磁有序态向磁无序态转变,超导相向正常相转变,声子谱发生改变等。

纳米微粒的这些微小尺度效应具有非常广泛的实用意义。例如,当 Fe-Co 合金、氧化铁等这样一些强磁性材料的颗粒尺度为纳米尺度时,即单畴畴临界尺度时,就具有非常高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等,还可以制成磁性液体,用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等;在粉末冶金工业中,金属纳米微粒的熔点可远低于块状金属。又如,块状金的熔点为 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$,而 2 nm 的金颗粒熔点为 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着粒径的减小,熔点迅速降低;同样,纳米银粉熔点可降低到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。我们还可以利用小尺度效应控制材料对电磁波吸收边的位移,制造具有特定频宽的微波吸收纳米材料,可用于电磁波屏蔽(网或罩)、隐形飞机、舰船等。

4. 宏观量子隧道效应

在物理学中,微观粒子所具有的贯穿势垒能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,例如微粒子的磁化强度,量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,称为宏观量子隧道效应,早期曾用来解释超细镍微粒在低温下继续保持超顺磁性现象。近年来发现 Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。对此,有人提出量子力学的零点振动可以在低温下起着类似于热起伏的效应,使在零温度附近微粒的磁化矢量重新取向,保持有限的弛豫时间,即在绝对零度时仍然存在着非零的磁化反转率。

量子尺度效应和宏观量子隧道效应将是未来微电子器件的基础,或者说,它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。如在制造半导体集成电路时,当电路的尺度接近波长时,电子借助隧道效应而溢出器件,器件便无法工作。经典电路的物理极限尺度大约为 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 。目前研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子尺度效应而制成的新一代器件。

5. 介电限域效应

介电限域效应主要是指纳米微粒分散在异质介质中,由各分散体的界面引起的体系介电效应增强的现象。当介质的折射率与微粒的折射率相差很多时,便产生了折射率边界,致使微粒的表面和内部的场强比入射场强明显增加。这种效应主要来源于微粒表面和内部的局域场的增强。这种局域场的增强称为介电限域。一般来说,过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生这种介电限域效应。纳米微粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等都会有重要的影响。在分析纳米材料的光学现象时,不仅要考虑量子尺度效应,还要考虑介电限域效应。

上述纳米材料的量子尺度效应、表面效应、小体积(尺度)效应、宏观量子隧道效应以及介电限域效应都是纳米材料的基本特性,它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质,而有些性质与常规的认识甚至完全相反。例如,通常金属总是导体,但通过上面的解说,可以看到纳米金属微粒在低温时由于量子尺度效应会呈现电绝缘性;当磁性材料物质的基本尺度进入纳米级(约 5 nm)时,使得多畴体系变成单畴体系,于是显示出极强的顺磁效应;一般来说, SrTiO_3 , PbTiO_3 和 BaLTiO_3 等都是典型的铁电体,但当其材料的基本尺度进入纳米尺度时,这些铁电体就变成了顺电体;当粒径为十几纳米的氮化硅微粒组成了纳米陶瓷时,已不具有完全的典型共价键的特征,界面的键的结构出现部分极性,结果在交变电场下其电阻很小;常态下具有化学惰性的金属铂制成纳米微粒(铂黑)后成为活性极好的催化剂;原本是高反光材料的金属,在光照射下会反射显现出各种美丽的特征颜色,但由于小

体积(尺度)效应和表面效应会使纳米微粒对光吸收表现出极强的能力,纳米金属微粒对光的反射能力显著下降,可低于1%;由纳米微粒组成的纳米固体在较宽的范围内显示出对光的均匀吸收性,纳米复合多层膜在7~17 GHz 频率的吸收峰高达14 dB,在10 dB 水平的吸收频宽为2 GHz;颗粒为6 nm 的纳米铁晶体的断裂强度较多晶铁提高12倍;纳米金属铜的比热容是传统纯铜的两倍;纳米磁性金属的磁化率是普通金属的20倍,而饱和磁矩是普通金属的一半;纳米固体铅的热膨胀提高一倍;纳米银晶体作为稀释制冷剂的热交换器效率约为传统材料的1.3倍。

四、纳米材料的制备技术

纳米材料的制备技术是指让材料的单位体积达到纳米尺度,并具有纳米效应和特性所使用的方法。人们可以通过制备纳米材料达到控制和发掘材料的各种基本性质,如熔点、硬度、磁性、光学特性、导电和节电特性等。人们还可以按照自己的意愿,对纳米材料进行设计,合成具有特殊性能的新材料,如把半导体硅制成“纳米硅”,使之成为良导体;把优良的导体铜制成“纳米铜”,使之成为绝缘体;把易碎的陶瓷制成“纳米陶瓷”,使之可以在室温下任意弯曲等。因此可以通过纳米材料的制备,使之具备其他一般材料所没有的优越性能,可广泛应用于电子、医药、化工、军事、航空航天等众多领域。如今,纳米材料的制备技术在整个新材料的研究和应用领域占据了越来越重要的位置。

纵观纳米材料制备技术发展的历史,大致可以划分为以下三个阶段。

在1990年以前的很长时间可以算作第一阶段。这一阶段主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体、合成块体(包括薄膜)。与此同时开展了许多研究评估表征纳米材料的方法,主要目的在于探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。对用不同方法制备获得的纳米颗粒和纳米块体材料的结构和特性的研究在20世纪80年代末期曾形成一股热潮。这一阶段研究的对象较多集中在单一材料和单相材料上,也就是国际上通常所称的纳米晶或纳米相(Nanocrystalline or Nanophase)材料。

第一阶段纳米材料研究的内涵不断扩大,主要集中在纳米颗粒(如纳米晶、纳米相、纳米非晶等)以及由它们组成的薄膜与块体,以后又涉及到纳米丝、纳米管、微孔和介孔材料(包括凝胶和气凝胶),例如气凝胶孔隙率高于90%,孔径大小为纳米级,这就导致孔隙间的材料实际上是纳米尺度的微粒或丝,这种纳米结构为嵌镶、组装纳米微粒提供了一个三维空间。纳米管的出现丰富了纳米材料研究的内涵,为合成组装纳米材料提供了新的机遇。

1990年以后的四五年可算作第二阶段。在这一阶段人们开始制备复合的纳米材料,关注的热点投入到如何利用单一或单相的纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能,设计和制备有多种或多相的纳米复合材料,使得相关的纳米性能得以更加充分的体现。人们还采用纳米微粒与纳米微粒复合(0-0复合)、纳米微粒与常规块体复合(0-3复合)及纳米微粒与纳米薄膜复合(0-2复合),国际上通常把这类材料称为纳米复合材料。这一阶段纳米复合材料的合成及物性的探索成为纳米材料研究的主导方向。

从1994年到现在可算作第三阶段。这一阶段关于纳米组装体系(Nanostructured Assembling System)、人工组装合成的纳米结构的材料体系或称为纳米尺度的图案材料(Patterning Mater on the Nanometer Scale)受到国内外有关学者越来越多的关注。它的基本内涵是以纳米微粒以及由它们组成的纳米丝、管为基本单元,在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。

1999年,美国佐治亚理工学院的W. A. D. Heer等人利用碳纳米管所具有的极高弹性极

限与电磁共振原理,测得了飞克(Fg)量级的质量,制备出了世界上最精细衡量的纳米秤。就在同一年,美国联合信号公司的 R. H. Baughman 等人利用单壁碳纳米管制成了电驱制动器。这种制动器能够在电信号的刺激下产生高于自然肌肉的应力和高于高模量铁电体的应变,而仅需要很低的操作电压即能进行工作,有望作为人工肌肉的模型。还是在 1999 年,美国哈佛大学的 C. M. Lieber 等人将碳纳米管缚于电极上,制成了纳米镊子,可以用它来操纵、搬运亚微米的团簇和纳米线,如 SiO_2 纳米团簇和 GaAs 纳米线等。

2000 年,美国斯坦福大学的 H. Dai 等人利用单根半导体属性的单壁碳纳米管制成了化学传感器,可用来检测 NO_2 、 NH_3 等气体分子。当将其置于这些气体分子中时,传感器电阻会发生显著变化。同年,还有人研制成功了可用于分子计算机的基于碳纳米管的非挥发性随机处理器。以后又有许多针对基于碳纳米管阵列体系的场发射效应及场发射器件的研究报道,例如斯坦福大学的 H. Dai、美国西北大学的 R. P. H. Chang、香港城市大学的 S. T. Lee 以及韩国埔项理工大学的 K. H. Lee 等人所进行的碳纳米管场发射研究。

2002 年 4 月,哈佛大学的研究者报道了关于纳米机器人和微工具可以操纵单个细胞和分子的最重要的微机械电子系统的最新研究成果。其主要原理是采用激光驱动碳纳米管以大于 10^7 kHz 的频率进行旋转振动,通过碳纳米管的振动再带动微机械马达的运动,从而得到了供给微机械和微工具操纵分子和细胞的动力。

近年来,纳米材料制备技术的发展推动了传统的半导体芯片和晶体管技术的创新和突破。2002 年,英特尔公司副总裁宣布该公司运用纳米技术,成功地开发了双 CPU 芯片,扩大了芯片的功能。差不多与此同时,惠普公司也宣布开发了类似的技术,芯片的内存高达 19 G;还有美国 AMD 公司成功开发了栅极尺度达到 90 nm 的纳米级的三维三门晶体管,该晶体管体积小,节省了空间,特别是降低了能耗。此时惠普公司也宣布成功开发了纳米级的双栅极晶体管,栅极尺度达 70 nm,该晶体管的特点也是能耗低、漏电小、性能优异。

近年来,以纳米尺度为标记的芯片刻蚀技术的研发进展迅速。2003 年,日本松下公司宣布光刻线条的线宽可达 90 nm,2003 年底,日本的东芝公司、美国的 IBM 公司和英特尔公司也相继宣布刻蚀的线宽达到 90 nm,与此相配套的介电材料和其他加工技术也有重要的突破。另外在利用纳米生物技术制作微电子芯片方面,许多专家获得了可喜的突破。日本松下公司的科学家已在实验室研究成功了一种含金的纳米微生物所形成的网络,利用微生物(100~200 nm)自组织功能构筑各种图案,使每个微生物都与纳米金粒子组合在一起,纳米金粒子起到标记和导电的作用。日本科学家认为以这种微生物的刻蚀技术代替光刻技术不但节省能源和材料,而且大大降低了成本,这是突破微米技术的新一代纳米芯片刻蚀技术。2007 年,美国科学家也宣布了他们在微生物与纳米金属粒子自组装技术方面取得的突破性进展。

到目前为止,纳米材料的制备技术主要包括纳米微粒的制备、纳米膜的制备以及纳米管、纳米纤维(丝或棒)的制备,下面将详细地介绍纳米材料的制备方法。

1. 纳米微粒的制备方法

纳米微粒的制备方法大体可分为物理方法和化学方法两种。

(1) 物理气相沉积法

此种方法又称为蒸发冷凝法,根据蒸发方式的不同,可分为真空蒸发、激光加热蒸发、电弧高频感应、电子束照射等。

真空蒸发是在高纯度的惰性气体中,对蒸发材料进行真空加热,蒸气在气体介质中冷凝

形成超细微粒。1984 年 Gleiter 等人首次用惰性气体沉积和原位成形法,研制成功了 Pd, Fe 等纳米级金属材料。1987 年 Siegles 采用此法又成功地制备出 TiO₂ 纳米陶瓷材料 1101。真空蒸发法获得的纳米微粒具有纯度高、粒度可控等优点,但这种方法对设备要求高,并且仅适用于制备低熔点、成分单一的物质,在合成金属氧化物、氮化物等高熔点物质的纳米微粒方面还存在局限性。

激光加热蒸发法是以激光为加热源,使气相反应物分子内部快速地吸收和传递能量,在瞬间完成气相反应的成核、长大和终止。

热等离子体法、电子束照射法的原理与激光加热蒸发法近似,只是加热的方式分别采用等离子体和电子束,这些新的制备方法将在第十三章中详细论述。

物理粉碎法是通过机械粉碎、冲击波诱导爆炸反应等方法合成单一或复合的纳米微粒,该方法虽然操作简单、成本低,但易渗入杂质且粒度不容易控制。机械合金化法是利用高能球磨的方法,适当控制球磨条件以获得纳米及晶粒的纯元素、合金或复合材料。这种方法是 1970 年美国 INCO 公司的 Benjiamin 为制作镍基氧化物粒子弥散强化合金而研制成功的一种新工艺。1988 年,Shingu 首先报道了用机械合金化法制备出晶粒小于 10 nm 的 Al-Fe 合金;Echert 等人将微米级的 Fe 和 Cu 粉按一定比例混合,经高能球磨后制备出纳米晶 Fe_xCu_{100-x} 合金粉;中科院固体物理研究所在 1994 年利用机械合金化法合成了晶粒度为 7.2 nm 的碳化钨粉体。机械合金化法工艺比较简单、成本低,并且可以制备出高熔点金属或合金的纳米材料。但制备中容易引入杂质,纳米粉的粒子分布不均匀的缺点也有待改善。

其他制备纳米材料的物理方法还有溅射法、金属蒸气合成法、混合等离子法以及流动液面上真空蒸镀法等。

(2) 化学方法

化学方法中包括化学气相沉积法、化学气相合成法、沉淀法、水热合成法、溶胶-凝胶法、电解法、反胶团法、模板法、辐射合成法以及爆炸法等。其中使用较为普遍的要算沉淀法和溶胶-凝胶法。沉淀法是液相化学合成高纯度纳米微粒时采用最为广泛的方法之一,它是将沉淀物加入到金属盐溶液中进行沉淀处理,再将沉淀物加热分解。其中包括共沉淀法、水解法、均匀沉淀法、氧化水解法等。溶胶-凝胶法是将易于水解的金属化合物(无机盐或金属醇盐)在某种溶剂中与水发生反应,经过水解与缩聚过程逐渐凝胶化,再经干燥、烧结等后处理得到所需的材料。它可在低温下制备纯度高、粒径分布均匀、化学活性高的单、多组分混合物,并可制备用传统方法不能或难以制备的产物,特别适用于制备非晶态材料。

2. 纳米膜的制备方法

纳米膜的制备方法有许多是与纳米微粒的制备方法和设备相同的,但许多工艺条件不一样,最终得到的产品是薄膜。长期以来,人们发展了多种制膜技术和方法,包括真空蒸发沉淀、脉冲激光沉积、等离子体增强化学气相沉淀、自组装模板法等,不断改进和控制其成膜参数,制造出了更加稳定的纳米膜。制备纳米膜的新技术将在第十三章中论述,在此,我们仅简要介绍四种常用的纳米膜制备方法。

(1) 真空蒸发镀膜法

真空蒸发镀膜工艺是采用在真空腔内加热蒸发原材料,使其原子从固有状态表面气化逸出,形成蒸气后经冷却沉淀到衬底或基片表面,从而凝结成固态薄膜的物理沉积法。其基本装置包括真空腔、加热器、样品槽、衬底等。其形成过程大致可分为:加热蒸发过程、蒸气传送过程、固化凝结过程。首先,该方法要求在真空环境下进行,真空的质量直接决定形成

膜的纯净度、连续性与稳定性。其次,不同金属薄膜形成所需要的温度、蒸发速率、功率等各不相同,主要由分子质量、原材料纯度、材料辐射损耗、热传导失热等因素决定。真空镀膜在现代科技和工业生产中得到广泛应用,其优点在于成本低,节省原材料,可控制成膜时间与成膜厚度,但是不利于形成均匀薄膜。

(2) 脉冲激光沉淀法

脉冲激光沉淀是将脉冲激光器产生的高功率脉冲激光束聚焦于靶材料表面,使其产生高温熔蚀,继而产生金属等离子体。同时,这种等离子体定向局域发射沉积在衬底上而形成薄膜。整个物理过程可分为:等离子体产生、定向局域膨胀发射、衬底上凝结。由于高能粒子的作用,薄膜倾向于二维生长,这样有利于连续纳米薄膜的形成。随着科技的发展,超快脉冲激光、脉冲激光真空弧、双光束脉冲激光等最新的激光发生器被用于激光沉淀纳米粒子膜制备技术。脉冲激光沉积能在较低的温度下进行,形成复杂多层膜,过程易于控制,但并不利于沉积大面积的均匀薄膜。通过控制其参数,可制备不同的纳米粒子膜,其主要参数包括激光波长、激光能量强度、脉冲重复频率、衬底温度、气压大小、离子束辅助电压电流、靶基距离等的优化配置等。合理改善脉冲激光沉积参数,是加速脉冲激光沉积技术的商业化使用进程最有效的途径之一,也是制备理想薄膜的前提条件。

(3) 化学气相沉淀法

化学气相沉淀是在溶液中利用化学反应或者电化学反应等化学方法在基底表面沉积形成薄膜的方法。其中,化学反应包含热分解、金属还原、等离子体激光反应、光激发反应等,不同的反应方式需要选择不同的反应环境。化学气相沉淀过程包括源物的输送、化学反应、产物输送、基底表面吸附等。化学气相沉淀的工艺装置结构主要由反应室、供气系统和加热系统构成,反应器的形式和结构材料由系统的物理和化学特性以及工艺参数决定。化学气相沉淀法按照化学反应的类别、沉淀方法以及源物等的不同,大体可分为低压化学气相沉淀、等离子体增强化学气相沉淀、催化剂化学气相沉淀以及有机金属化学气相沉淀。低压化学气相沉淀的显著特点是减少反应物之间的寄生反应。反应物的表面扩散系数较大,易于外延增长,但同时要求压力控制精确,提高膜的均匀性。等离子体增强化学气相沉淀利用辉光放电激活化学气相沉淀反应,其要求温度不高,内部却处于激发状态,高电子能量使反应在常温下形成金属固体薄膜。等离子还可增强表面迁移率,提高成膜速度,加强膜与基底的附着力。另外,影响化学气相沉淀产量和质量的参数较多,例如反应室的形状和直径、反应气体及流速、催化剂、反应温度等,故控制比较困难。

(4) 自组装模板法

自组装模板法是一种很好的制备纳米粒子膜的化学方法。特别在制备各种不同一维纳米结构方面,是控制并改进纳米粒子的排列、改善纳米薄膜性能的有效手段,能使纳米材料的性能得到提高,具有良好的可控制性,可利用空间限制和模板剂的调试对生成膜的大小、形貌、结构和排布等进行控制。模板法通常是用孔径为纳米到微米级的多孔材料作为模板,结合电化学、沉淀法、气相沉淀法等技术使物质原子或离子沉淀在模板的孔壁上,形成所需的纳米结构体。模板印刷法制备金属纳米膜具有膜容易制备、合成方法简单等优点,由于膜孔孔径大小一致,制备的材料同样具有孔径相同、单分散的结构。其过程可分为:模板的制备、溶胶的制备、沉淀成膜。其中,模板可分为硬模板和软模板,常见的模板有多孔氧化铝膜和多孔氧化硅等硬模板,以及某些高分子高聚合物软模板。此种方法在电池、光催化、药物合成和生命科学等领域得到了广泛的应用。目前,对于合成模板的影响因素、模板的结构以