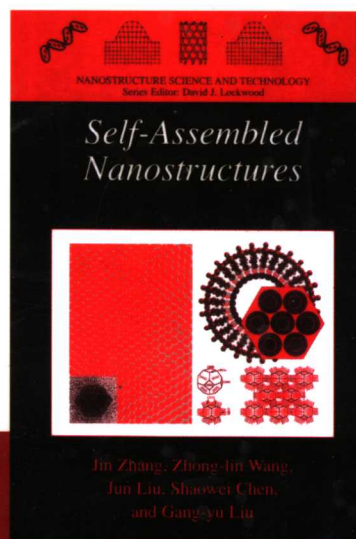


自组装纳米结构

[美] 张金中 王中林 刘俊 陈少伟 刘刚玉 著
曹茂盛 曹传宝 译

Chemical Industry Press




化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

自组装纳米结构

[美] 张金中 王中林 刘俊 陈少伟 刘刚玉 著
曹茂盛 曹传宝 译

 **化学工业出版社**
材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

自组装纳米结构/[美]张金中等著;曹茂盛,曹传宝译. —北京:化学工业出版社,2004.11
书名原文:Self-Assembled Nanostructures
ISBN 7-5025-6262-1

I. 自… II. ①张…②曹…③曹… III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 111421 号

Self-Assembled Nanostructures

ISBN 0-306-47299-6

Edition/by Jin Z. Zhang, Zhong-lin Wang, Jun Liu, Shaowei Chen, Gangyu Liu
Copyright©2003 by Kluwer Academic/Plenum Publishers. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Kluwer Academic/Plenum Publishers.

本书中文简体字版由 Kluwer Academic/Plenum Publishers 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2003-6687

自组装纳米结构

[美]张金中 王中林 刘俊 陈少伟 刘刚玉 著

曹茂盛 曹传宝 译

责任编辑:窦臻

文字编辑:徐雪华 王琪

责任校对:陈静

封面设计:潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 350 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6262-1/TB·94

定 价:46.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

编写人员

Jin Z. Zhang

University of California
Santa Cruz, California

Zhong-lin Wang

Georgia Institute of Technology
Atlanta, Georgia

Jun Liu

Sandia National Laboratories
Sandia, New Mexico

Shaowei Chen

Southern Illinois University
Carbondale, Illinois

Gang-yu Liu

University of California
Davis, California

译者前言

本书是根据 Kluwer Academic/Plenum Publishers 图书出版公司出版的《自组装纳米结构》(Self-Assembled Nanostructures) 译出的。本书的原著是由海外长期从事纳米材料科学研究的五位华裔科学家联合编写的, 作者们都是年轻有为、才华横溢的纳米材料专家, 全书内容汇集了他们在纳米材料科学与技术领域取得的最新成就。本书主要从纳米材料的组装与合成、性能表征、应用等三个方面系统概括自组装纳米材料基础, 主要内容包括: 纳米材料导论、分子自组装与合成自组装纳米结构、天然自组装纳米材料、纳米晶体自组装、纳米材料的结构特性和化学功能性、光刻照相术工程中的纳米结构和纳米制作、纳米结构的化学反应性、纳米结构的光和电子功能、金属纳米材料的光学和动力学性质、纳米结构的电化学性质和传输性质。

本书是自组装纳米材料方面的一部系统、完整的科技参考书, 可供研究院所的研究人员参考使用, 特别适合高等院校相关专业的本科生、研究生、教师以及科技工作者参考使用。

在本书翻译和策划过程中, 化学工业出版社给予了很多关心和支持, 同时赵玉娜、邹桂真、李金刚、吕瑞涛、黄福林、薛守洪、项项等几位研究生分担了大量文字录入和部分翻译工作。在此, 译者对他们的辛勤劳动表示衷心感谢。

译者

2004年6月

序

由 Jin Z. Zhang, Zhong-lin Wang, Jun Liu, Shaowei Chen 和 Gang-yu Liu 合著的《自组装纳米结构》是当代纳米科学中不同活动领域工作的全面编辑和总结。应当感谢他们在本套图书编写中所作出的巨大贡献。他们集聚了纳米科学中不同研究领域的 10 章内容, 覆盖了纳米材料合成、天然纳米材料、纳米晶体自组装、结构表征、刻蚀技术、化学与光化学反应性、半导体和金属纳米粒子的光电动力学性质及其电化学性质等内容。

本书是很富有价值的, 因为它既考虑了内容的覆盖面, 又汇集了重点内容。其章节内容覆盖面很宽, 涉及自组装纳米材料科学领域的很多焦点主题。同时, 作者们出色地将他们的贡献集成于一体, 并形成很有可读性的图书。

作者们意识到自组装技术对促进纳米科学进展将产生重要作用, 因为我们已经具有使用纳米粒子开发有用技术应用的潜力, 这在很大程度上, 取决于我们正确自组装纳米粒子的能力。

Professor Mostafa A. El-Sayed
Julius Brown Chair and Regents Professor
Director, Laser Dynamics Laboratory
School of Chemistry and Biochemistry
Georgia Institute of Technology
Atlanta, Georgia

前 言

纳米结构材料，又称为纳米材料，是指维度在纳米长度范围且处于孤立原子（或分子）和块状体之间的介观体系。与块体材料相比，纳米材料具有独特的物理和化学性质，明显不同于块体材料。纳米材料的尺寸依赖特性，表面的敏感度现象，以及空间排列方式等，对我们如何理解这类材料的性质提出了极大的挑战。纳米技术和纳米器件的巨大的经济利益和技术效益，已经引起人们对纳米材料的极大兴趣。纳米材料已经在光电子、光电池、光催化剂、微电子、传感器和探测器等方面展现出极大的应用潜力。这些领域的发展将会在各个方面影响我们的日常生活，例如，从如何设计更快速度的计算机到如何利用和储存能源，保护环境，以及如何诊断和治疗疾病。

纳米材料的研究与发展涉及到三个关键方面：组装与合成、性能表征、应用开发。在过去的几年时间里，已出版了关于纳米材料的几部专著。其中大多数专著是为本领域专业人员或专家而编写的，主要集中在纳米材料的理论和物理方面。就我们所知，目前还没有系统概括自组装与合成、表征、应用等三个重要方面纳米材料基础的导论层次的图书。本书的出版正是为了填补这一层次图书的空白，本书具有如下几个特色。

1. 本书内容介于纳米材料导论和科学前沿之间，注意平衡基础和发展课题的研究成果。这样，它既适合初学者，也适合专家以及研究生和高年级本科生。

2. 本书强调了纳米材料化学与物理原理知识内容的平衡。

3. 本书精彩之处在于基于建筑层次的纳米材料，包括组装与自组装体系，而不是孤立的纳米粒子。

4. 本书对“纳米建筑物”的应用或潜在应用的重要实例进行了深入讨论，范围从物理到化学及生物体系。

本书的结构如下，第1章是纳米材料导论，包括关键的发展历史、新特性及纳米材料基本物理原理。第2章主要介绍了分子自组装与合成自组装纳米结构，包括LB (Langmuir-Blodgett) 膜、合成自组装纳米材料及用分子直接组装的薄膜和复合材料。第3章介绍了天然自组装纳米材料在生物和生物医学中

的应用。例如，骨组织、贝壳中的层合复合材料和细胞膜。讨论的主题包括分子形核与生长，层次有序化及功能选择性。第4章讨论了纳米晶体自组装，包括纳米晶体的不同合成方法，主要是湿化学法，也涉及组装与制作所需的二维和三维结构及其磁性质。第5章介绍了采用不同显微技术研究纳米材料的结构特性和化学功能性。第6章重点讨论了利用纳米结构和化学表征方法实现光刻照相术工程的纳米结构和纳米制作。第7章的讨论主题是纳米结构的化学反应性，举例说明了纳米材料的各种化学反应性，其中包括涉及催化、光催化剂、光电化学、分子识别、比表面作用的氧化还原反应。第8章特别介绍了纳米结构的光和电子功能。主要是利用频率和时效光技术研究半导体纳米材料的光和电子性质。第9章是金属纳米材料的光学和动力学性质。第10章介绍了应用电化学和电学技术研究纳米结构的电化学性质和传输性质等内容。很多章节都涉及了纳米结构对科学和技术的影响。此外，对纳米结构的重要应用的例子也做了介绍，包括纳米电器件、太阳能电池、光催化剂、光电化学、发光二极管、激光、探测器、传感器和生物影像。

致 谢

撰写本书期间，我们有幸得到许多人的支持与帮助，在此我们感谢他们的支持与帮助。

首先，本书的编辑，Mr. Kenneth Howell，自始至终给予友情支持，保证了整个编写计划顺利完成。作为本书的编辑，Mr. Kenneth Howell的组织能力和幽默性格，以及他在纳米科学方面的知识，自然地使他成为这个队伍的成员和同事。我们受益于Kluwer Academic/Plenum Publishers图书出版公司所有成员的协助，特别包括出版编辑Ms. Annette Triner在内。

其次，衷心感谢许多同事、同僚和合作者。特别致谢：Jin Z. Zhang感谢他的学生、博士后、同事和合作者，包括Julie Evans、Robert O'Neil、Donny Magana、Christian Grant、Thaddeus Norman、Adam Schwartzberg、Fanxin Wu、Bo Jiang，以及Trevor Robert、Archita Sengupta、Michael Brelle、Brian Smith、Nerine Cherepy、Greg Smestad、Michael Gratzel、Hongmei Deng、Alan Joly、Wei Chen、Anthony van Buuren、Frank Bridges、Jim Lewis、David Kliger、Greg Szulczewski、Tim Lian、Greg Hartland、Prashant Kamat、Arthor Nozik、Mostafa El-Sayed、Gunter Schmid和Rajesh Mehra等博士；Zhong-lin Wang感谢他的同事，感谢R. L. Whetten、M. A. El-Sayed、U. Landman、S. A. Harfenist、J. S. Yin、S. H. Sun、Z. R. Dai等博士以及许多合作组的学生；Jun Liu感谢M. J. Mcdermott和Z. R. Tian先生在第1、第2、第3章手稿写作中给予的帮助，第1、第2、第3章讨论的研究内容得到了“The Materials Division of Basic Energy Science Office of U. S. Department of Energy”的经费支持；Shaowei Chen衷心感谢现在和先前的学生及合作者们所作的贡献，他们是Yiyun Yang、Renjun Pei、Kui Huang、Fengjun Deng、Siyuan Liu、Ivan Greene、Jennifer Sommers；Gang-yu Liu对她的研究生表达衷心的感谢，他们是Nabil A. Amro、Jayne C. Garno、Yile Qian和Guohua Yang。

最后，感谢在编写本书期间家人的理解与支持。

内 容 提 要

本书的原作者是在海外长期从事纳米材料研究的五位年轻有为的知名华裔学者，全书汇集了他们在纳米结构自组装科学与技术领域取得的最新研究成果，也是对当代纳米材料科学与技术领域部分研究工作的阶段性总结。

纳米材料的研究与发展涉及组装合成、性能表征和应用开发，本书从基础层面入手，循序渐进，由浅入深，图文并茂，集思想性、知识性、趣味性和通俗性于一体，全面介绍了自组装化学与物理、自组装结构表征和自组装结构的性质。本书主要内容包括：分子自组装与合成自组装的纳米结构，天然自组装纳米结构，基于刻蚀技术的纳米结构制作，纳米晶体自组装，纳米材料的结构特性和化学功能性，纳米结构的化学反应性、电化学性质和传输性质、光和电子功能，金属纳米材料的光学和动力学性质。

本书的主要译者都是在国内长期从事纳米材料基础研究的中青年专家，他们力求能够准确地将这部著作的中文版呈现给国内的广大读者。

本书适合于从事纳米材料与工程、物理学、化学化工、生命科学等领域的纳米科学技术的科研人员使用，也可作为高等院校相关专业的研究生及高年级本科生学习参考书。

目 录

第1章 导论	1
第2章 合成自组装材料：原理和应用	6
2.1 微观和宏观的相互作用	6
2.1.1 分子间的相互作用能	6
2.1.2 宏观相互作用能	8
2.1.3 氢键、疏水作用和亲水作用	9
2.2 表面活性剂和亲水性分子.....	10
2.3 从分散状态到凝聚状态的转变：自组装的开始.....	11
2.4 堆积几何：获得所需的自组装结构.....	14
2.4.1 表面活性剂浓度的影响.....	16
2.4.2 链长的影响.....	16
2.4.3 共溶剂的影响.....	16
2.4.4 盐和离子的影响.....	17
2.5 自组装嵌段共聚物纳米结构.....	17
2.6 液晶结构和无机材料的自组装.....	19
2.6.1 阳离子表面活性剂和阴离子硅酸盐的相互作用.....	22
2.6.2 其他表面活性剂、聚合物和陶瓷间的相互作用.....	24
2.7 智能纳米材料.....	26
2.7.1 分子识别.....	26
2.7.2 响应性纳米材料.....	34
参考文献	39
第3章 自然界中纳米材料	47
3.1 生物纳米材料中的多尺度有序和功能.....	47
3.2 天然纳米材料的层次有序性.....	48
3.2.1 生物世界中的基本“建筑材料”——蛋白质.....	48
3.2.2 骨组织中的层次结构.....	49
3.2.3 贝壳——复合矿物质.....	51

3.3 生物纳米材料中有机相的多功能性	52
3.3.1 对力学性能的贡献	52
3.3.2 无机矿物质的分子直接自组装	56
3.3.3 传感、制动和响应	58
参考文献	66
第4章 纳米晶体的自组装	69
4.1 纳米晶体	69
4.2 多面体纳米晶体的形状	70
4.2.1 类立方体纳米晶体	71
4.2.2 四面体纳米晶体	72
4.2.3 八面体和平截八面体纳米晶体	72
4.2.4 孪晶和堆垛层错	73
4.2.5 多孪二十面体、十面体粒子	74
4.2.6 类棒状纳米晶体的晶面形状	76
4.2.7 表面缺陷	77
4.2.8 纳米晶体的表面重构	78
4.2.9 超微粒子和幻数	79
4.3 纳米晶体的自组装	81
4.3.1 表面钝化	82
4.3.2 粒子间的键合	84
4.4 粒子的溶液相自组装	84
4.4.1 金属纳米晶体	85
4.4.2 半导体纳米晶体	86
4.4.3 金属磁性纳米晶体	88
4.4.4 氧化物纳米晶体	89
4.5 自组装技术	91
4.5.1 单分散纳米晶体的尺寸选择	91
4.5.2 具有固定尺寸/相的纳米粒子的组装	92
4.5.3 纳米晶体自组装的生长机理	92
4.6 自组装纳米晶体的性能	94
4.7 模板辅助自组装	97
4.7.1 纳米孔道阵列辅助自组装	97
4.7.2 自组装的自然结构	98
4.7.3 碳纳米管阵列的催化辅助生长	98

4.7.4 QDs 的应力驱动自组装	99
4.8 小结	100
参考文献	100
第 5 章 纳米结构的表征	106
5.1 X 射线衍射	106
5.1.1 自组装晶体学	106
5.1.2 纳米晶体的结构	107
5.2 扫描探针显微镜	109
5.3 扫描电子显微镜	111
5.4 透射电子显微镜	114
5.4.1 像的形成	114
5.4.2 衬度机理	115
5.4.3 纳米晶体的形状	117
5.4.4 自组装结晶学	119
5.4.5 形状可控纳米晶体的自组装	120
5.4.6 自组装的缺陷	125
5.4.7 自组装结构的化学成像	132
5.4.8 原位结构转变	135
5.5 小结	137
参考文献	137
第 6 章 利用刻蚀技术制作纳米结构	140
6.1 制作技术和纳米刻蚀	140
6.2 X 射线、电子束和离子束刻蚀技术	141
6.2.1 X 射线刻蚀技术	142
6.2.2 电子束和离子束刻蚀技术	142
6.3 纳米粒子的刻蚀技术	143
6.4 扫描探针刻蚀技术	146
6.4.1 分辨率和纳米制作	146
6.4.2 以 STM 为基础的纳米刻蚀技术	148
6.4.3 以 AFM 为基础的纳米刻蚀技术	150
6.5 小结	153
参考文献	154
第 7 章 纳米结构的化学和光化学反应	159
7.1 纳米材料的氧化还原电位	159

7.1.1	量子尺寸限域效应	159
7.1.2	表面效应	160
7.1.3	光效应	160
7.2	光化学和化学反应	161
7.2.1	光化学反应	161
7.2.2	无光化学反应	162
7.3	光电化学反应	163
7.4	光催化作用和环境方面的应用	164
7.4.1	小无机物分子	164
7.4.2	大有机分子	165
7.4.3	水污染控制	165
7.4.4	控制空气污染	167
7.5	分子识别和表面特殊相互作用	167
	参考文献	171
第8章	半导体纳米材料的光、电及动力学性质	180
8.1	在低维体系中的能级和态密度	180
8.1.1	能级	180
8.1.2	态密度	181
8.2	电子结构和电学性质	182
8.2.1	纳米材料的电子结构	182
8.2.2	电子-声子相互作用	183
8.3	半导体纳米材料的光学性质	184
8.3.1	吸收: 直接和间接跃迁	184
8.3.2	发射: 光致发光和电致发光	189
8.3.3	非线性光学性质	192
8.3.4	单粒子波谱	194
8.4	光学性质的应用	197
8.4.1	激光器和发光二极管	197
8.4.2	光伏打太阳能电池	198
8.4.3	滤光器: 光子带隙材料	199
8.4.4	其他应用	199
8.5	半导体纳米粒子的载流子动力学	201
8.5.1	谱线宽度和电子退相	201
8.5.2	电荷载流子弛豫	202

8.5.3 电荷载流子俘获	202
8.5.4 电子-空穴复合	203
8.5.5 电荷转移	209
参考文献	213
第9章 金属纳米材料的光学、电学和动力学性质	230
9.1 金属纳米粒子和组装体的静态吸收性质	230
9.2 金属粒子发光	234
9.3 表面增强拉曼散射	235
9.4 谱线宽度和电子退相	235
9.5 电子弛豫动力学	236
9.6 电子-声子的相互作用	237
9.7 金属纳米粒子的单一粒子波谱学	238
9.8 金属纳米粒子应用	238
参考文献	239
第10章 纳米粒子组装体的电化学性质	243
10.1 引言	243
10.2 经典库仑阶跃现象	244
10.3 纳米粒子量子化电容充电	246
10.3.1 单分子层保护纳米粒子的合成与分离	246
10.3.2 纳米粒子量子化电容充电行为	250
10.3.3 纳米粒子的自组装单分子层	257
10.3.4 纳米粒子量子化电容充电行为的溶剂效应	258
10.3.5 整流充电行为的电压控制	263
10.3.6 电子传递动力学	264
10.4 纳米粒子的体相电化学	272
10.4.1 固态电导率	272
10.4.2 电催化功能基团	273
10.5 结束语	276
参考文献	276
中英文词汇对照	280

第 1 章 导 论

在科学研究历史中几乎没有一个专题像纳米技术在科技领域和公众当中令人如此兴奋和充满想像。纳米技术的重要性已得到世界范围内的学术界和工业界研究人员的普遍认可。2000年1月21日,克林顿在加州理工大学的演讲当中明确指出了纳米技术的潜在应用。他说:“纳米技术可以将议会图书馆的所有信息缩小在糖块一样大小的器件中……能探测到只有几个细胞大小的肿瘤。”纳米技术是指在纳米长度($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)范围内物质的合成和控制。对于更小的器件,其制作方法预示着新的经济机遇。纳米尺寸的制作有特别重要的意义,因为其尺寸大小和生物的最大分子(蛋白质和DNA)相似。按目前的发展速度,10年以后,人类将会同时制造出自然界中最小尺寸和最大尺寸的分子。显然,纳米技术将为制备提高生活质量的材料和装置带来了新的机遇。

纳米材料作为纳米科学和纳米技术的基础,在很短一段时间内就成为最热门的话题之一。对纳米材料和纳米技术的极大兴趣主要来源于以下几个领域内的巨大经济、技术和科学利益。

① 半导体芯片的速度和容量成幂指数增长,实现了所有现代技术的关键部分,迅速达到了技术极限,并需求纳米尺寸的新技术和新材料。

② 新型的纳米材料和纳米器件在能源、环境、生物医学及医疗保健方面有很大的潜力,能够有效地利用能源,正确处理环境的破坏以及快速准确地探测、诊断疾病,更好地治疗疾病。

③ 当材料的尺寸降低到纳米尺寸时,仅有几十个氢原子的大小,即使其化学组成(或组成物质)基本相同或构成材料的原子(或分子)相同,其性质也将完全不同于看得见摸得到的块体材料。因此纳米材料在科学发现及探索方面有很大的发展空间。

纳米材料可以定义为至少有一个维度的尺寸在纳米范围内,而其性质受这种维度限制的影响。与相应的大分子或孤立的原子和分子相比,纳米材料有独特的化学和物理性质,而且热力学、动力学、力学性、光学性质、电性质、磁性以及化学性质也明显不同。这些性质不仅依赖于尺寸大小,而且取决于形态和空间排布。除此之外,由于材料尺寸减少到纳米范围,将会有更多的原子暴

露在表面。因此，像湿度这样的表面现象变得非常重要。虽然纳米材料已众所周知，但其种类比大多数人们所想像的要多得多。由于纳米材料独特的化学性质，在人体内像肌肉和骨骼这样的软硬组织，要比任何人造的、相同化学成分的纳米材料优越得多。命令和移动身体某部分的能力，细胞的移动、生长和分裂等都与体内只有几个纳米大小的分子的运动密切相关，没有人能制造出如此小的功能性的动力机器，更不用说具有生物组织的高效率（40%~100%）了。在自然界中，细菌是用细胞内纳米大小的磁粒子来感应运动方向的。在没有认识这种特殊尺寸材料的重要性之前，人们已经使用它很久了。例如，通过在玻璃内分散纳米粒子来生产有色玻璃器皿，照相中使用的银胶。在这两个例子中，颜色主要取决于粒子的大小和聚集方式。日常生活中使用的很多材料像金属和陶瓷，实际上都是纳米材料。通常用特殊的方式处理，使一种材料以纳米的形式部分分散到另一种材料中来提高其力学性能。

在过去的 10 年里，微电子和计算机进入了生活的各个方面。工业上已经能够通过增加内存和提高半导体芯片的速度来满足需求，导致存储能力每 3 年增长 4 倍。维持这种幂指数增长的机制是通过降低每个芯片的尺寸来实现的。目前，人们制造的许多新器件已达到了纳米的尺寸范围。例如，商业生产的电脑芯片尺寸大约 150nm。为了满足消费者的需求，预计在不久的将来，其尺寸会降到 50nm 左右。但是纳米尺寸的电电子表征将受到严重的挑战。第一，生产这种器件的方法和工具还不成熟；第二，在如此小的尺寸内，电性能和其他的物理性能还没有被全面了解。在此范围内，材料出现了新的性质如量子尺寸限制，因此表面性质就变得越来越重要。纳米材料的这种非同寻常的特性在器件的可靠性和性能上有很好的体现。例如，在纳米尺寸范围内，接线处的绝缘材料（如二氧化硅）不再绝缘了，致使不能分离信号。为了生产在某一方向上小于 100nm 的硅层互补金属氧化物半导体（CMOS），要求把半导体层和金属层分离的氧化物层厚度仅为 1.2nm，并且只有 4 个 Si 原子穿过该层。但问题是我们如何确定这个 1.2nm 的氧化物层是均匀的，并且不会漏掉电流，如何确保其没有降低或影响它的长期可靠性。在半导体器件中的重要材料——明胶，在大小为纳米尺寸时变得非常有趣。对于小于 100 个原子的纳米粒子，不是所有的粒子都能掺杂 1% 甚至更少的掺杂水平。那么，如何使掺杂的粒子能混合均匀，掺杂的粒子与未掺杂前在性质上有何区别？

在生物医学和人类健康领域，对更好地诊断、探测和有效治疗的需求是无止境的。在过去的几年里，出现了许多基于纳米器件和纳米材料的技术。经过特殊 DNA 处理的金粒子，被称为磁性粒子的抗体以及纳米棒编译成的抗体能快速简便地探测蛋白质分子、DNA 序列和其他生物组织。许多基于 AFM 的