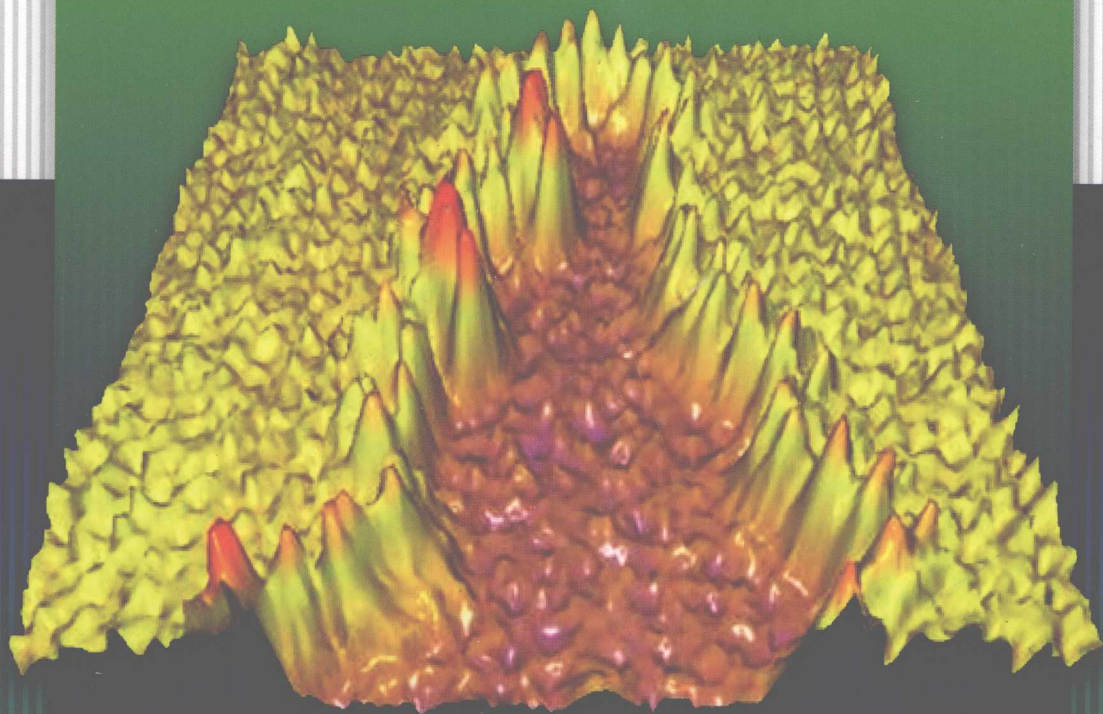




张邦维 著

Physical fundamentals  
of nanomaterials

纳米材料物理基础



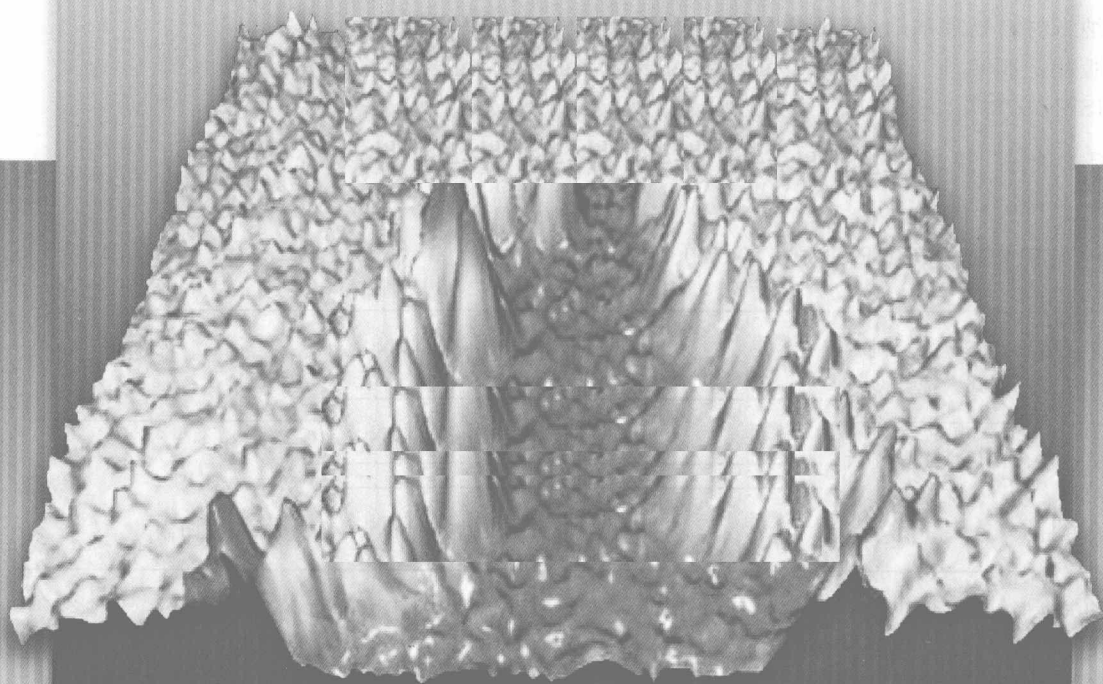
化学工业出版社



张邦维 著

# Physical fundamentals of nanomaterials

# 纳米材料物理基础



化学工业出版社

·北京·

进入 21 世纪以来, 纳米材料一直都是科学研究的热点。本书以作者多年的研究成果及国际上最新的原始论文为依据, 系统地介绍了纳米材料物理学基础的发展现状, 包括纳米材料最主要的制备方法、纳米材料的结构和形成机理, 特别是纳米材料的力学、热学、光学、电学、磁学等物理学性能方面的内容。本书没有按门类对各种纳米材料进行介绍, 而是将其共性问题抽提出来进行阐述和讨论, 使读者从物理学的角度对纳米材料有更深入的了解。作者对纳米材料物理学各种理论、技术进展的点评和分析是本书的亮点, 本书还独特地强调了纳米材料的双刃性。

本书可供从事纳米材料研究的技术人员参考, 也可供高等院校物理学、材料物理、材料化学、材料科学与工程等专业的师生参考, 同时也可作为关心纳米技术发展的相关人士的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料物理基础/张邦维著. —北京: 化学工业出版社, 2009. 5

ISBN 978-7-122-05069-4

I. 纳… II. 张… III. 纳米材料-物理学-研究  
IV. TB383. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 036317 号

---

责任编辑: 路金辉 傅聪智

装帧设计: 张 辉

责任校对: 郑 捷

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20½ 字数 522 千字 2009 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

进入 21 世纪后，纳米材料急速发展，人类因此迈入了纳米材料时代。这种状况的出现，得力于人类科技发展至今的深厚积淀和科技知识总量的巨大增加，当然还有其他一些重要原因。在第 1 章绪论中将对此作出较详细的分析讨论。如果从现在起就充分注意纳米材料乃至整个纳米科技带来的利弊，使之稳当地走在其正确的发展轨道上，那么给人类带来的将是无与伦比的巨大利益，给地球村带来的会是更加璀璨的繁荣。

纳米材料，尤其是整个纳米科技，包括了许多方面的内容。物理基础是指从物理角度去理解和解释纳米材料的有关现象和问题，给从多方面理解、说明，特别是为更深入地研究和更广泛地应用纳米材料和纳米科技，提供基础方面的知识。因此，纳米材料物理基础在其中占据着重要的位置。

作者的研究组从 20 世纪 80 年代中期起就陆陆续续地进行了一些有关纳米材料的实验研究，所使用的实验方法包括化学还原法、机械合金法以及均匀沉淀法等，研究的内容除了这些纳米合金材料的制备和结构外，还对它们的热学和磁学等性能进行过测定。在准备、构思和写作本书的过程中，认定必须遵守下面的两条原则。

首先是尽一切努力使书能够反映学术发展的现状和水平，但又不能割断历史。要切实做到这些，必须握有充分的资料，而且必须是原始论文。作者研究组在多年的实验研究过程中掌握了相当一部分资料，但对于写书来说，却觉得远远不够。多谢 Internet，使今天的资讯之获得变得如此之快速和便当。今天，纳米材料发展如此之快速，原始论文数量之多，特别是比较热门的领域和课题，是不那么易于全面无遗漏地掌握的。同一个问题的资料，作者尽量使用最近期的，同时时候的那就按自己的构思和想法选取。采用得对不对、好不好、准不准确、是不是真正较好地反映了纳米材料发展的现状和水平，只有请读者去评论了。

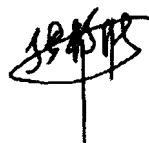
其次，就是如何写的问题。多少年来，我总是告诫自己和学生，写东西，不论是论文还是书，要设身处地地为读者着想，站在他们的角度去构思和成文，因为论文和书不仅是你的研究劳动成果，更是为了给读者看和读的。不少的书和论文，不仅读起来一目了然，内容交代得清清楚楚，还涉及问题的来龙去脉，而且也有作者的看法或评论，看过之后确实能得到启发。可总是有那么极少数的例外，不那么易于揣测其原意。写书的过程中看了  $C_{60}$  的发现者之一、Nobel 奖得主 Smalley 教授 1997 年发表在“Mod Phys Rev”上他接受 Nobel 奖时的演说词，他特别费口舌讲了为什么讲演的题目采用“发现中的富勒烯”（Discovering the fullerenes），而不用“富勒烯的发现”（The Discovery of the Fullerenes）的原因，就是因为这一发现当时远未完备，全世界的科学家还都在努力地研究着，还需要大力发展。使人一看就见底，多么诚实、胸襟坦白的科学家，令人肃然起敬。还有一件令作者至今难忘的事是中国物理学会 60 周年开幕式上，我国物理学界前辈黄昆教授应邀作半导体超晶格的报告，开场没几句话，就把什么是超晶格交代得清清楚楚，明明白白，不熟悉的人立即释疑，了解超晶格的人也很舒服，并为他一下子就抓住问题的实质佩服不已。当然，这都是些学问大家。本书在这方面做得何如，达没达到我自己一贯所坚持的，也都得请读者去评论。

本书写作意图是想将现今纳米材料的最主要和通常使用的制备原理和方法、纳米材料的



结构、它的形成机理、纳米材料各种物理性能的现象和物理理论描述，一句话就是纳米材料物理基础的内容、再加上必要的来龙去脉的情况，呈现给读者。目的是想给读者在读完之后对现今纳米材料的主要内容和发展现状有一个较明确的较全面的了解，并希望能够引发对于纳米材料的兴趣，给立志在纳米材料的未来发展中做出贡献的年轻朋友们起到点指引和帮助的作用。如是，作者就很欣慰了。纳米材料的应用很重要，但超出纳米材料物理基础的内容范围，故没有被涉及。纳米材料的负面效应已经呈现，为了引起各方面的充分注意和重视，虽然只是在绪论中用了很少的篇幅，但却是非常醒目地强调了纳米材料的双刃性，目的是提出警示、保护地球村，使纳米材料能够朝着正确的道路前进。

作者的夫人给予了生活上的大力帮助，使作者能够全力以赴地从事写作，没有她的贡献是难以一气完成的。湖南大学图书馆和网络中心在资料供应和 Internet 保障方面，尽了他们的努力。作者还得到了一些朋友们的鼓励和支持。在此一并表示衷心感谢。本书中所有的图形，除了一少部分是出自于作者所发表的论文或作者绘制外，其余引用的都经过原有版权持有者（学会、出版机构、杂志或论文和网上资料作者）一明细将另表列出一同意，允许使用，作者对他们表示感谢。



于岳麓山下 2008年3月

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 纳米材料时代 .....	1
1.2 什么是纳米材料 .....	3
1.3 纳米材料发展史 .....	4
1.3.1 萌芽发生阶段 .....	4
1.3.2 初步准备阶段 .....	5
1.3.3 迅速发展阶段 .....	6
1.3.4 工业和商业实用化阶段 .....	8
1.4 纳米材料的重要性 .....	8
1.4.1 世界各主要国家国家级纳米科技计划 .....	8
1.4.2 世界各主要国家纳米科技投资 .....	9
1.4.3 纳米科技重要性原因分析 .....	10
1.5 纳米材料可能的问题 .....	11
1.6 纳米材料物理基础主要研究内容 .....	13
参考文献 .....	14
<b>第 2 章 气相制备纳米材料的原理、方法、形成机理和结构</b> .....	15
2.1 气相淀积物理原理 .....	15
2.1.1 成核 .....	16
2.1.2 长大 .....	17
2.2 物理气相淀积 .....	20
2.2.1 电阻加热法 .....	20
2.2.2 等离子体加热法 .....	22
2.2.3 激光加热法 .....	24
2.3 化学气相淀积 .....	28
2.3.1 CVD 的热力学和动力学 .....	29
2.3.2 制备纳米材料的 CVD 工艺 .....	31
2.3.3 催化 CVD 与 CNT .....	35
2.4 过滤阴极真空电弧淀积 .....	42
2.4.1 磁过滤与 fcva 设备 .....	43
2.4.2 fcva 淀积膜的实例 .....	44
2.5 各类气相淀积方法的比较 .....	47
参考文献 .....	48
<b>第 3 章 液相制备纳米材料的原理、方法、形成机理和结构</b> .....	53
3.1 沉淀法 .....	53

3.1.1	共沉淀和分步沉淀 .....	53
3.1.2	均匀沉淀 .....	55
3.2	溶胶-凝胶法 .....	59
3.2.1	sol-gel 法的工艺流程 .....	60
3.2.2	sol-gel 反应机理 .....	60
3.2.3	sol-gel 法制备纳米材料实例 .....	61
3.3	化学还原法 .....	68
3.3.1	化学还原法制备工艺 .....	68
3.3.2	化学还原法的反应机理 .....	72
3.3.3	化学还原法制备晶态纳米材料 .....	73
3.4	几种液相制备方法的比较 .....	77
	参考文献 .....	77
<b>第 4 章</b>	<b>固相制备纳米材料的原理、方法、形成机理和结构 .....</b>	<b>81</b>
4.1	机械合金法 .....	81
4.1.1	球磨机 .....	82
4.1.2	MA 的工艺参数 .....	82
4.1.3	MA 制备纳米粉末的形成机理 .....	86
4.1.4	MA 制备纳米材料实例 .....	87
4.2	纳米体材料的固相制备 .....	90
4.2.1	纳米粉末压制成体纳米材料 .....	91
4.2.2	非晶纳米晶化 .....	98
4.3	体纳米材料的微观结构和缺陷 .....	108
4.3.1	体纳米材料的晶粒 .....	108
4.3.2	体纳米材料的晶界 .....	110
4.3.3	体纳米材料的缺陷 .....	114
	参考文献 .....	120
<b>第 5 章</b>	<b>纳米材料的自组装制备原理、方法、形成机理和结构 .....</b>	<b>127</b>
5.1	什么是自组装 .....	127
5.2	自组装的种类和共同特点 .....	128
5.2.1	自组装的种类 .....	128
5.2.2	自组装的共同特点 .....	130
5.3	自组装制备各种纳米材料 .....	131
5.3.1	金属和合金组分 .....	131
5.3.2	半导体组分 .....	134
5.3.3	聚合物超分子和生物分子组分 .....	137
5.4	纳米材料的模板制备 .....	144
5.4.1	纳米有序孔洞模板的制备 .....	144
5.4.2	模板自组装金属和合金纳米材料 .....	145

5.4.3 模板自组装半导体纳米材料 .....	147
参考文献 .....	148
<b>第6章 纳米材料的力学性能 .....</b>	<b>151</b>
6.1 纳米材料的弹性 .....	152
6.2 纳米材料的强度、硬度与 Hall-Petch 关系 .....	154
6.2.1 强度的实验资料 .....	155
6.2.2 硬度与 Hall-Petch 关系 .....	159
6.3 纳米材料的断裂和疲劳 .....	160
6.3.1 断裂强度和韧性 .....	160
6.3.2 疲劳 .....	162
6.4 纳米材料的蠕变和超塑性 .....	164
6.4.1 蠕变 .....	164
6.4.2 超塑性 .....	170
6.5 纳米材料的形变和断裂机理 .....	174
6.5.1 纳米材料的形变机构 .....	174
6.5.2 纳米材料的断裂机构 .....	176
参考文献 .....	177
<b>第7章 纳米材料的热学性能 .....</b>	<b>181</b>
7.1 熔点 .....	181
7.1.1 纳米材料熔点的降低和升高 .....	181
7.1.2 纳米晶材料熔点的模拟 .....	182
7.1.3 纳米材料熔化焓和熔化熵 .....	185
7.1.4 纳米合金相图 .....	186
7.2 热导 .....	188
7.2.1 纳米材料热导率的实验测定 .....	188
7.2.2 纳米材料热导的理论模拟 .....	192
7.3 比热 .....	194
7.3.1 纳米材料的 Debye 温度 .....	194
7.3.2 纳米材料的比热容 .....	199
7.4 热膨胀 .....	202
参考文献 .....	206
<b>第8章 纳米材料的光学性能 .....</b>	<b>209</b>
8.1 纳米材料的光吸收 .....	209
8.1.1 纳米材料光吸收实例 .....	209
8.1.2 光吸收中的红移和蓝移现象 .....	211
8.2 纳米材料的颜色 .....	213
8.3 纳米材料的光发射 .....	215



8.3.1	量子产额	216
8.3.2	纳米材料的光致发光	218
8.3.3	纳米材料的电致发光	221
8.4	纳米材料的磁光性能	228
8.4.1	磁光效应	228
8.4.2	金属纳米粒子和纳米粒子薄膜的磁光效应	230
8.4.3	氧化物纳米粒子的磁光效应	233
8.4.4	非晶磁性纳米粒子复合结构的磁光效应	234
	参考文献	236
<b>第9章</b>	<b>纳米材料的电学性能</b>	<b>239</b>
9.1	纳米材料的电阻率	239
9.1.1	金属纳米材料的电阻率	239
9.1.2	合金纳米材料的电阻率	243
9.1.3	半导体纳米材料的电阻率	245
9.1.4	氧化物纳米材料的电阻率	246
9.2	纳米材料电阻率的理论模拟	248
9.2.1	FS和MS电阻率理论	248
9.2.2	金属纳米丝电阻率的理论计算	249
9.2.3	纳米材料电阻率的经验公式	250
9.3	纳米材料的热电转换效率	250
9.3.1	热电转换效率和相关参数	251
9.3.2	纳米材料的热电转换效率	254
9.3.3	纳米材料热电转换效率的理论计算	255
9.4	纳米材料的超导电性	258
9.4.1	纳米粒子的超导电性	258
9.4.2	纳米薄膜的超导电性	258
9.4.3	纳米丝的超导电性	262
	参考文献	268
<b>第10章</b>	<b>纳米材料的磁学性能</b>	<b>273</b>
10.1	纳米磁性材料的磁矩	273
10.1.1	3d铁磁金属原子团的磁矩	273
10.1.2	超晶格中3d铁磁金属原子团的磁矩	276
10.1.3	非3d铁磁金属原子团的磁矩	278
10.2	纳米磁性材料的Curie温度	279
10.2.1	Curie温度的降低	279
10.2.2	超晶格Curie温度的振荡	282
10.3	纳米磁性材料的磁化强度和矫顽力	284
10.3.1	磁化强度	284

10.3.2 矫顽力 .....	289
10.4 纳米磁性材料的磁电阻和巨磁电阻 .....	296
10.4.1 MR 和 AMR .....	296
10.4.2 纳米钙钛矿锰化物的 MR .....	298
10.4.3 BMR .....	300
10.4.4 GMR .....	306
参考文献 .....	312

# 第1章 绪论

## 1.1 纳米材料时代

人类在自己发展的最初阶段，就学会了使用火和石头作工具。工具和器械的使用加快了人类自身从野蛮走向文明、从被动利用自然变成主动改造自然的速度。人类因此创造了灿烂辉煌的世界文明。而在人类主动改造和征服自然的过程中，工具和器械的使用起了至关重要的作用，是不可或缺的。而工具和器械的制造离不开材料，材料因此是人类社会发展和现代文明的重要基石。没有材料的发展，就不会有人类社会的发展进步和繁荣的文明与经济。

纵观人类发展史，材料的发展及其应用是社会文明和经济进步的重要里程碑。某一类新材料的问世及其应用，往往会引起人类社会的重大变革，因此人们把这种材料的名字冠为时代的名字。这种以材料命名人类各种时代，除了新旧石器，青铜器和铁器时代，大家的看法基本一致之外，对于近代的命名人们的看法则不尽相同。图 1.1 表示的是美国 Cornell 大学 Ober 教授的看法和命名，显然，聚合物、水泥/钢铁，硅和信息时代是互相重叠的，而其中当今及往后的时代被命名为信息时代，则不是以材料冠名的。当今国际社会公认，材料、能源和信息技术是现代文明的三大支柱。在三大支柱中，材料又是能源和信息的基础，这是因为任何工具、器件和系统都必须依靠材料来制造，根本无法离开材料。因此，应当像前面各种时代的命名那样仍以最典型和最有代表性的材料来命名为好。那么，究竟以何种材料来命名呢？似乎以纳米材料为好，即命名为纳米材料时代。

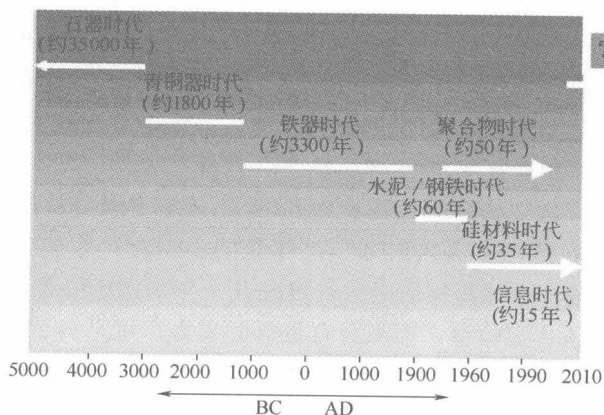


图 1.1 人类发展史各种时代的划分

以最有代表性的特征材料来命名人类发展的历史时代，既体现了材料在人类发展进步过程中的基础作用，是用任何其他器件和物品的名称或某种综合抽象的名称所无法取代的，又真实地反映了历史实际。早在 2000 多年前的春秋战国时代，我们的祖先就逐步

掌握了熔化比青铜（铜锡铝等元素组成的合金）熔点更高、硬度和强度更好的铁的技术，由铁制作的农具、手工工具及各种兵器，得以广泛应用，大大促进了社会的发展，为中华民族创造了璀璨的古代文明。铁易锈，发脆等缺点，对生产和社会发展带来严重制约。在新生的资本主义世界国家里的科技人员，通过控制铁中的碳含量，逐步掌握了制钢技术。钢的出现，大大地提高了铁的性能和使用寿命，刺激了生产和社会发展和进步，再加上水泥的发现和运用，一个崭新的空前繁荣的工业社会就逐步出现和形成了。工业社会中人们创造了许多有代表性的用具和系统，汽车、火车、飞机和钢筋水泥的高楼大厦等最为典型，但是我们总不能将那个时代称之为汽车、火车、飞机或高楼大厦吧，因为这些了不起的东西，都主要是由钢材和水泥制成的。20世纪50年代后，随着Si研究和开发的深入，晶体管和集成电路的发现和广泛应用，计算机和电视等一大批家电产品的出现和普遍使用，一个以Si材料为标志的人类历史时代出现和形成了，较之孕育她的钢铁和水泥时代更为活跃，更加朝气蓬勃，在许多方面都比钢铁和水泥时代有过之而无不及。钢铁工业因而有时被人们称之为夕阳工业。虽然至今以及今后很长时间内我们仍无法离开钢铁材料，它们仍然会起着很重要的作用，特别是近年来人们通过微观结构控制开发超细晶粒钢所创造出来的超级钢，使碳素钢的强度提高到了400~500MPa，用同等重量的这种超级钢，现在高为300m的艾菲尔铁塔，可以建起到达1500m高。更何况铁的理论强度为13734MPa，现在实际已开发和利用的强度只不过1/5~1/10，增大钢的强度还有很大余地。所以，即便是属于所谓夕阳工业的材料，仍然值得科研人员去努力研究和开发。但是从总体和全局上来说，它只能是被Si材料时代的光辉所笼罩，钢铁时代毕竟不能像过去那样独家辉煌了。而现在Si材料时代又只得眼看着被纳米材料时代所取代。这种人类社会时代逐次被取代和更替，不仅不会给人们带来任何惋惜和伤感，即便是最念旧的人，只要他看到由此所带来的是社会和文明更高度的发展，以及人类生活质量的更进一步提高时，他也一定会拍手欢迎的。

值得进一步指出的是，如果不以最有代表性的特征材料，而用著名器件和物品的名称或某种综合抽象的名称来命名人类发展的历史时代，不仅如上所说的不符合历史事实，而且往往会犯只重表面忽视根本的指导性错误，容易使人们迷失方向。在Si材料时代，计算机应当是很了不起的产品，一代又一代，性能变化之快，就连最追赶时髦的人都会有点跟不上的感觉。计算机中的关键部件是其处理器和芯片，其中起决定作用的是晶体管，晶体管速度和其他性能的提高决定于其小型化速度的快慢<sup>[1]</sup>，而晶体管小型化速度的快慢又取决于Si片质量和性能的提高和有关制造技术的改进。总之，计算机是表，Si和加工工艺则是里，是根本。没有Si，何来今日这么普遍的计算机？Intel公司正是因为从她20世纪60年代建立起就紧紧地抓住了Si材料的逐步深入研究和晶体管的小型化，才使得她推出了一代又一代的处理器。尽管她并不是生产计算机的老大，可是几十年来她始终是该领域里执牛耳的公司之一。而发明晶体管的Bell实验室，本来具有足够的实力，可是自20世纪60年代起，由于在这方面迷失了方向，因而在相当一段时期内处于被动地位。这是很多人都知道的经验教训。今天，在后Si材料时代，如果将她冠以信息时代的名称，那么人们就会搞不清楚究竟是哪一种信息产品代表了这个时代，就会有意无意地忽视起决定作用的纳米材料的开发和研制。实际上，有报道指出，有些国家在决策时，已经出现过这样的偏向，只注重于信息产品的发展和投资，而减少或忽视对纳米材料开发研制的投资。因此，称之为纳米材料时代是适当的。

## 1.2 什么是纳米材料

纳米是一种几何尺寸的量度单位，长度仅为一米的十亿分之一， $10^{-9}\text{m}$ 。那么究竟有多么小呢？图 1.2 是 Holister 所列出的从  $1\text{m}$  到  $0.1\text{nm}$  的长度变化范围，两边示出的一些物品许多是人们所熟悉的，从而可使我们有一些具体想像。猫大约是  $0.3\text{m}$  高，蜜蜂大小约为  $15\text{mm}$ ，销钉头大小为  $1\sim 2\text{mm}$ ，微机电系统约为  $10\sim 100\mu\text{m}$ ，人的头发丝粗细为  $50\mu\text{m}$  左右，花粉粒为  $10\mu\text{m}$  左右，红白血球细胞约为  $2\sim 5\mu\text{m}$ ，可见光波长为  $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ ，Au 原子半径的实验测定值为  $0.144\text{nm}$ ，Si 原子的半径则为  $0.117\text{nm}$ <sup>[2]</sup>，砷化镓量子点大小为  $10\text{nm}$ ，DNA（脱氧核糖核酸）约为  $2\text{nm}$ 。在这个图中，将  $1\sim 100\mu\text{m}$  区域称之为微米世界，而将  $1\sim 100\text{nm}$  区域称之为纳米世界。这是大家比较普遍接受的想法。

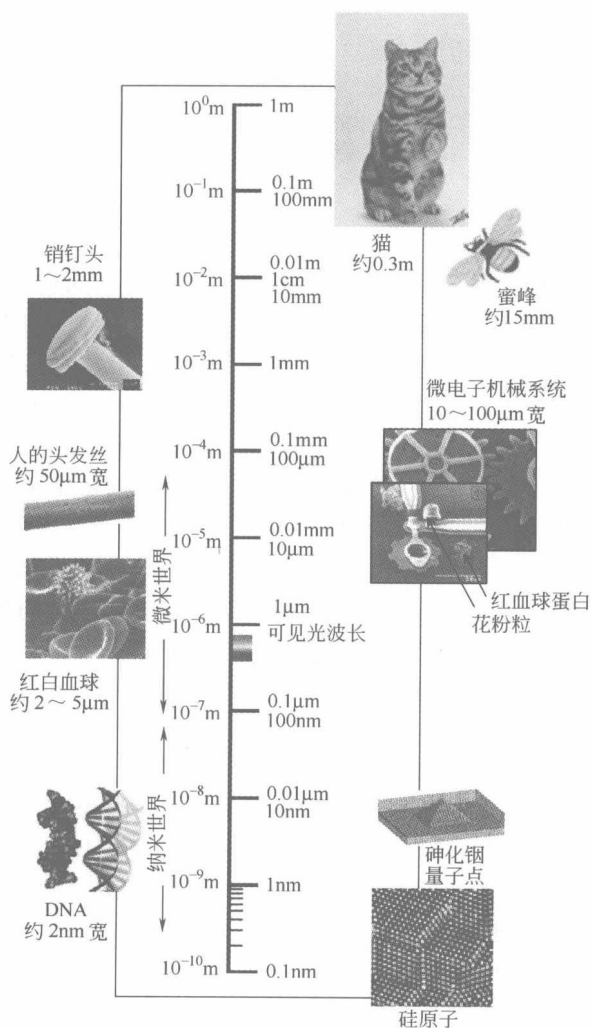


图 1.2 纳米世界与某些物体的大小

因此，对于纳米科学技术大家比较普遍接受的定义是美国纳米科学、工程和技术小组委员会 (NSET) 在 2000 年下的定义：“在原子、分子或大分子级别，尺度在  $1\sim 100\text{nm}$  范围

内的一切科学研究和技术发展,提供在纳米尺度内的现象和材料的基本了解,创造和使用由于小和/或中等尺寸而具有新特性和功能的结构、器件与系统。”纳米材料是一切纳米技术的基础。因此,我们可以给出纳米材料的定义为:一切尺度在1~100nm范围内以及含有此类尺度大小的材料,由于其如此小的尺度,必然具备以往材料所难以具备的新特性和功能。

必须指出,目前文献中关于纳米技术的定义各种各样,并不很统一。最早(1974年)给纳米技术下定义的本国科学科学家 Taniguchi<sup>[3]</sup>说,纳米技术是一种能得到非常高准确度和极高精细度的产品技术,其准确度和精细度可以达到1nm即 $10^{-9}$ m量级。英国纳米材料专家保尔·华伦说<sup>[4]</sup>,纳米技术是指用数千个分子或原子制造新型材料或微型器件的科学技术。还有许多其他关于纳米技术的定义,不一一列举。

### 1.3 纳米材料发展史

本书中所要论及的只是人造纳米材料,不涉及天然纳米材料。

纵观纳米材料的发展历史,可以将它划分为四个阶段:远古至1959年,萌芽发生阶段;1960~1990年,初步准备阶段;1991~2000年,迅速发展阶段;2001年后,工业和商业实用化阶段。

#### 1.3.1 萌芽发生阶段

人类使用简单的方法制造纳米材料并加以应用,可以追溯到远古时代,它发生在中国,这就是炭黑、黑色颜料和文房四宝中的墨。1982年10月,考古工作者在甘肃省秦安县五营乡大地湾的仰韶文化晚期遗址中,发掘到一座距今约5000年左右的绘有地画的房基。地画在房内近后壁中部的地面上,用黑色颜料绘制,经甘肃省博物馆文物保护实验室的初步鉴定,颜料为炭黑。表明我们的先祖在5000年前就已经知道制造炭黑和利用炭黑来制造黑色颜料了。后来,在1800年前东汉末年曹植(192~232年)的诗中更做了明确的记载,他的第六首乐府诗曰:“墨出青松烟,笔出狡兔翰。古人感鸟迹,文字有改判。”明明说了我们的古人是如何利用燃烧松枝形成烟,收集而得到炭素,然后混以胶质以制成墨的。到了南唐徽墨的创始人李廷圭,创造了有名的徽墨,继李廷圭之起的徽墨名工有宋代的潘谷,明代的程君房,以及清代的徽州四大墨家胡开文、曹素功、汪近圣和汪节庵。用炭黑造颜料和墨在我国历史上,洋洋洒洒数千载,创造了早期制造和利用纳米材料的辉煌。

进入20世纪后,人们将炭黑掺入橡胶中以增加其强度和耐磨性,同时黑色颜料也需要不少炭黑,因此各主要国家都制造生产大量的炭黑。炭黑是纳米材料,现今有关炭黑的ASTM标准(N110~N990)就是依照纳米粒子大小而定义炭黑等级的,其中第一数字代表纳米粒子十位数字范围,例如N110对应炭黑粒子平均直径约15nm。

1951年,德国的Kanzig观察到了 $BaTiO_3$ 中的极性微区,尺寸在10~100nm之间<sup>[5]</sup>。这表明人们已开始从实验上进行研究。这段时期很长,人们对于纳米材料的认识是非常肤浅的,对它的利用也只是点滴和零散的。

这段时期内,有一件非常重要的事件,它也是开启人们自觉主动进入纳米材料准备阶段的信号,那就是著名理论物理学家、Nobel奖得主Feynman1959年12月9日在美国加州工学院(CIT)所召开的美国物理学会议上所作的经典报告:“在材料的微小区域,有着广阔的天地”<sup>[6]</sup>。在这篇引用广泛的著名演讲中,Feynman从几个方面对纳米材料和技术作了预测性的论述。首先,他远见卓识地发问,为什么我们不能将24卷集的大英百科全书储存在



一个针尖大小的范围内呢？在他看来，是应当完全可以的。他甚至进行了计算，说只要缩小25000倍，就能做到这一点。那么人们如何来做呢？Feynman设想普通的机器可以用小的机器来制造，然后再用它制造更小的机器，一步一步地小下去，直到制造出分子级的机器；按照这样的方法就可以由宏观水平达到微观水平。这种方法就是我们今天经常所说的从上至下的方法。Feynman明确地提出，我们可以按照自己的需要来排列原子，试设想一旦人们能够做到这一点，那将会产生多么了不起的奇迹！Feynman期待发明更好的电子显微镜，能够看到单个原子。他惊呼：如果我们能够清楚地看到单个原子，那将是多么美妙的事情！他还意味深长地说，如果从现在起不在微小领域内进行严肃而认真的研究工作的话，那么，到了2000年，人们反观20世纪60年代，就会责怪我们这些现时代的人。责怪当然没有必要，因为不解决任何问题，但历史事实不幸被Feynman所言中，当时的多数主流科学家确实并没有对Feynman的论述引以为然，反而持怀疑态度。这种情况直到20世纪80年代初期也没有太大的改变。1981年，MIT（麻省理工学院）的Drexler教授继承Feynman的思想继续提倡纳米科技的研究<sup>[7]</sup>，同样也没有得到主流科学界的认同。一直到90年代初，也就是说，Feynman的创议一直差不多搁置了近30年，才从根本上得到扭转。这种情况，使得Zyvex公司的首席研究员Merkle写了篇“这是不可能的”文章，详细分析了为什么Feynman关于纳米技术这样好的创议被科学家拒绝接受，得出坏的结论的情况。

作为理论物理学家，Feynman早在40多年前，科技还并不是那么很发达的1959年，就能够如此深邃地对纳米科技做出预测和创议，的确是件了不起的事。今天，当初Feynman的一些设想，有的已经实现。比如IBM Zurich研究实验室的Binnig和Rohrer在1981年发明的扫描隧道电子显微镜（Scanning tunneling microscope, STM）以及随后在1986年发明的原子力显微镜（Atomic force microscope, AFM），不仅能够看见，而且能够操纵金属表面的原子。1989年IBM的Foster使用STM直接操纵35个Xe原子，成功地在Ni的基片上写出了“IBM”三个英文字。人类从此能够真正操纵原子，多么了不起的发现！有的则正在实现中，比如分子机器。而且，Feynman关于将大英百科全书储存到针尖大小范围的梦想，根据操纵原子随意写字的实现，是完全可以做到的。甚至有人估计，美国国会图书馆的全部藏书可以储存到直径只有0.3 μm的Si片上。物理理论以及确实具有深厚物理理论知识的优秀物理学家所做出的预言，再一次向人们表明是多么正确，多么具有威力。

### 1.3.2 初步准备阶段

在经过漫长的萌芽发生阶段之后，以Feynman 1959年号角性的创议为契机，纳米材料蹒跚地走进了它的第二个发展阶段。这一阶段的特点是，主流科学界仍然没有对它引起重视，只有少数的科学家在进行些零碎的、分散性的研究，步伐缓慢。因此，算作准备期。这一准备阶段不短，一晃就是30年。在这一阶段中，只简述最重要的几件事。

1961年，日本的Kubo对金属纳米粒子的量子尺寸效应进行了理论研究<sup>[8]</sup>，发现，随着粒子中原子数目的减少，Fermi能级附近的电子能级由连续状态分裂为分立状态，能级的平均间距与粒子中的电子数成反比，在能级间距大于热能、磁能、静电能、光子能量以及超导态的凝聚能时，就会产生与宏观物体不同的所谓量子效应（Quantum effect），这就是著名的Kubo效应。Kubo理论的提出，对纳米粒子的实验研究起了一定的推动作用。

1970年，Benjamin发明了机械合金化（Mechanical alloying, MA）制造合金粉末的方法<sup>[9]</sup>。由于MA法是将元素粉末在硬质球的球磨下固态反应过程而制得合金粉末的，因此，文献中又称之为球磨法。

进入 20 世纪 80 年代后,对纳米材料的研究工作多了一些。在这 10 年中,最突出的工作当是 Gleiter 小组<sup>[10]</sup>关于制备纳米金属粉末并原位压制成块体和 Smalley 小组<sup>[11]</sup>发现  $C_{60}$  这两项。发表于 1986 年的 Gleiter 小组的工作开创了纳米体材研究的先河。

1985 年, Kroto, Smalley 和 Curl 等人用激光加热石墨电极使之蒸发并在甲苯中形成碳的原子团簇,质谱分析发现了  $C_{60}$  的谱线,此外还有少数  $C_{70}$  的谱线,还发现,  $C_{60}$  具有 60 个碳原子的封闭体结构,有 12 个 5 边形和 20 个 6 边形所组成,恰似个足球,因此,文献中又称之为布基球 (Buck ball),也称之为富勒烯 (Fullerenes)。其实,这都是借用美国建筑学家 Richard Buckminster Fuller (1895~1983) 的名字而命名的,因为这位建筑学家发明“高能聚合几何学”,并应用于建筑上来建造多面体穹隆。而且, Kroto 等人的那篇文章的题目就用的这位建筑学家的名字:“ $C_{60}$ : Buckminsterfullerene”。图 1.3(a) 是  $C_{60}$  的结构,(b) 是建筑学家 Fuller 为 1967 年加拿大 Montreal 世界博览会设计的美国馆,建筑物高 60m,请看这两者是何等的相似。正是因为 Kroto, Smalley 和 Curl 首先发现了  $C_{60}$  并确定了其结构,开辟了一个新的研究领域,因此,在 1996 年共同获得了 Nobel 化学奖。

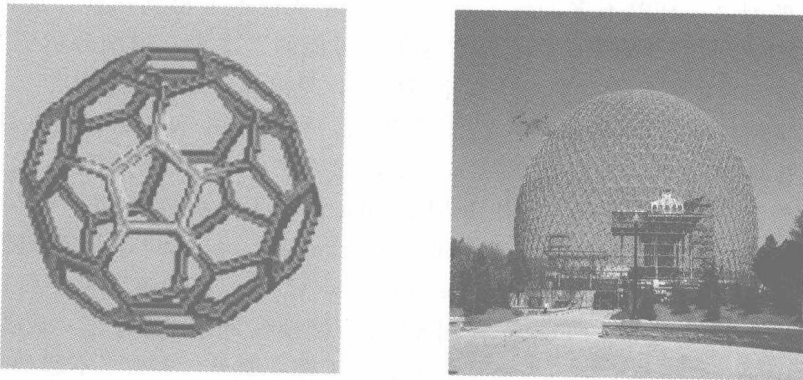


图 1.3  $C_{60}$  结构 (a) 和 1967 年加拿大 Montreal 世界博览会上的美国馆 (b)

80 年代中期,丹麦科技大学的 van Wonerghem 等人以及他们的英国合作者<sup>[12]</sup>使用化学还原方法来制备非晶态合金纳米粉末。这是一种很经济的制备纳米粉末的方法。

### 1.3.3 迅速发展阶段

通过了孕育和准备,纳米材料逐步在科学界建立了自己的声望,赢得了愈来愈多科学家的重视,因而进入了它的迅速发展阶段。尤其是 20 世纪的最后几年里,出现了有些人偏爱的称呼:纳米热。纳米材料的迅速发展,不仅牢固地确立了自己的学科地位,同时也为应用开拓了可能的途径。说这是个迅速发展的阶段,可以从这段时间内世界上所发表的论文总数以及专利数的状况加以佐证。图 1.4 是由美国科技情报所关于全世界在 1991~2000 年间所发表的纳米科技论文总数按年分布情况,显然,逐年增加的很快。1990 年之前的并没有统计,但显然是很少的。

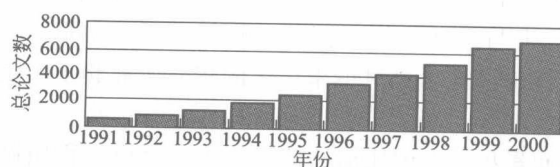


图 1.4 1991~2000 年世界上纳米科技论文总数按年分布图

图 1.5 是美国 NSF 的 Roco 博士率领的小组对世界上 14 个主要工业化国家从 1976 年到 2002 年所有关于纳米技术的专利按年度分布状况图<sup>[13]</sup>。这份调查分析报告很翔实,除了按国家的分布之外,还按各学科和美国的大公司的专利进行了统计分析,所得图形趋势与图 1.4 的很相同。显然,在 1990 年以前,世界各国的专利数很少,1990 年以后急剧增加了,特别是 1995 年之后,增加的尤为迅速。这种情况与论文数的分析结果相吻合。在这个阶段,科学家们对纳米材料的各种性能以及可能的应用进行了多方面的研究、测定和探索。由于研究成果很多,我们只能择其要者,加以叙述。

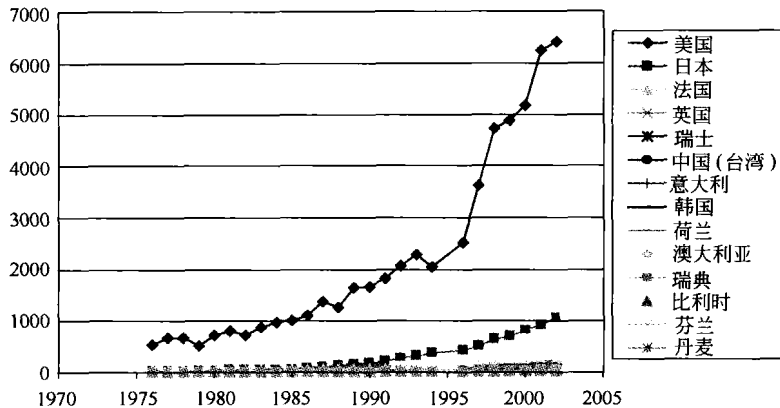


图 1.5 14 个主要工业国家 1976~2002 年专利数按年分布状况<sup>[13]</sup>

一个学术领域能够确立自己的学科地位,一个相当重要的标志是有关其学术内容的专门国际学术会议的召开。1990 年 7 月,在美国 Baltimore 举办了第一届国际纳米科学技术会议,同时召开的还有第 5 届国际 STM 学术会议,正式提出了“纳米材料学”,“纳米生物学”等学科名称,并决定出版《纳米结构材料》(“Nanostructured Materials”)等国际学术杂志,明显地标志着纳米材料学这个学科的正式诞生。

1991 年,日本科学家 Iijima 首先用高分辨率电子显微镜发现了碳纳米管(carbon Nanotube, CNT)<sup>[14]</sup>。Iijima 所发现的碳纳米管是多壁纳米管(multiwall carbon nanotubes, MWCNT),沿着圆柱管方向呈螺旋结构。

两年之后, Iijima 本人<sup>[15]</sup>和 Bethune 等人<sup>[16]</sup>独立地观察到了单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNT),为 CNT 深入研究和日后的应用迈进了新的一步。

1996 年, Sandia 国家实验室宣布他们创造了带有集成电路控制器的智能微机械。科学家们将电马达埋入薄的蚀刻沟道中,保证只有 1mm<sup>2</sup> 大小的整个微机械系统制作在一块小 Si 片上。

1997 年,澳大利亚的 Cornell 等人<sup>[17]</sup>将生物识别机理和物理转换技术相结合创造了生物传感器。

1998 年, Dekker 小组<sup>[18]</sup>和 Martel 等人<sup>[19]</sup>先后研制成功碳纳米管场效应晶体管(CNTFET)。1999 年 11 月美国 Yale 大学在网上宣布,由该校的 Reed 和 Rice 大学的 Tour 共同领导的研究组,首次制造了分子尺度的存储器。1999 年 8 月 Princeton 大学的 Chou 等<sup>[20]</sup>发现,不使用抗蚀剂、曝光、化学显影和蚀刻等一整套常用的蚀刻制版技术,可直接制作出任意形状的聚合物微结构图形。这种取名为平版印刷诱导自组装(lithographically induced self-assembly, LISA)技术在聚合物电子和光电子器件的制作中具有重要作用。

特别要指出的是 2000 年 1 月 21 日当时的美国总统克林顿在 CIT 发表了著名的关于纳