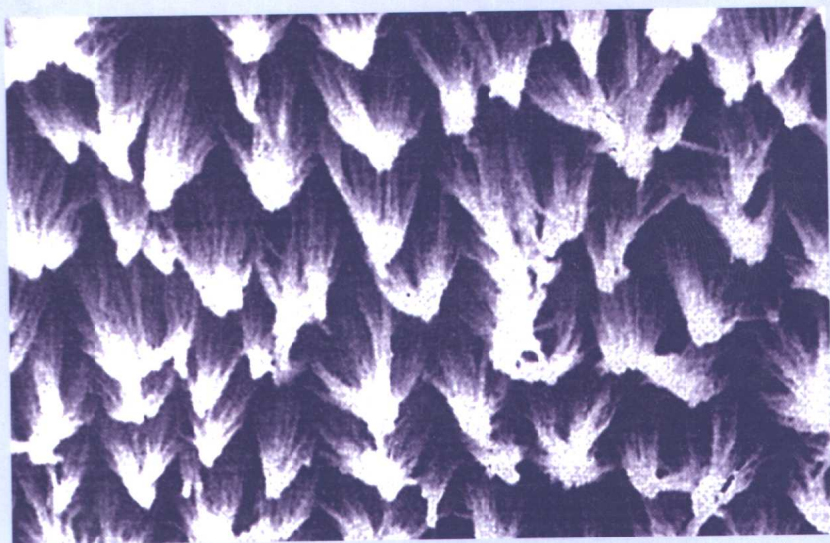




应用物理学丛书

纳米材料和纳米结构

张立德 牟季美 著



科学出版社

应用物理学丛书

纳米材料和纳米结构

张立德 牟季美 著

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书为《应用物理学丛书》之一。纳米技术和纳米材料科学是20世纪80年代末发展起来的新兴学科。由于纳米材料具有许多传统材料无法媲美的奇异特性和非凡的特殊功能,因此在各行各业中将有空前的应用前景,它将成为21世纪新技术革命的主导中心。本书全面系统地介绍纳米材料和纳米结构。全书共14章,主要论述纳米结构单元、纳米微粒的基本理论、物理特性、化学特性、制备与表面修饰、尺寸评估、纳米固体及其制备、纳米固体材料的微结构、纳米复合材料的结构和性能、纳米粒子和离子团与沸石的组装体系、纳米结构、测量与应用等。每章末都附有参考文献。

本书可作为大专院校有关纳米专业的高年级学生、研究生的教学用书,也可供有关专业师生、科技人员、技术工人、工程技术人员及企业家参考、阅读。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料和纳米结构/张立德,牟季美著. -北京:科学出版社, 2001

(应用物理学丛书/吴自勤,杨国桢主编)

ISBN 7-03-008459-4

I. 纳… II. ①张…、②牟 III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第06571号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

丽源印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2001年2月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2001年2月第一次印刷 印张:17

印数:1—5 000 字数:441 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

《应用物理学丛书》编委会

主 编：吴自勤 杨国桢

编 委：(以姓氏笔画为序)

王之江	王业宁	王 琛	叶朝辉
华中一	肖定全	张泰永	冼鼎昌
姜承烈	莫 党	阎守胜	章 综

8601102

《应用物理学丛书》出版说明

1978年夏在庐山召开的中国物理学会年会(“十年动乱”结束后的全国物理学界第一次大型学术会议)上,部分与会专家与学者经过充分酝酿和热烈讨论后一致认为,为了迎接科学春天的到来和追赶世界先进科学技术水平,有必要编辑出版一套《实验物理学丛书》,并组成以钱临照院士为主编,王淦昌等5位院士为副主编,王之江、王业宁等26位院士或专家为编委的《实验物理学丛书》编委会。

20年来,这套丛书在钱临照院士的主持下,通过编委们的积极工作(有的编委还亲自撰稿),先后出版了《实验的数据处理》,《X射线衍射貌相学》、《粒子与固体相互作用物理学》、《压电与铁电材料的测量》、《电介质的测量》、《物理技术在考古学中的应用》及《材料科学中的介电谱技术》等20部实验物理学著作。这些著作都是实验、科研和教学的系统总结,出版后受到读者的欢迎和好评,有不少被评为国家级、部级和院校级的优秀科技图书,如《实验的数据处理》一书获第一届全国优秀科技图书一等奖。这套丛书的陆续出版,在社会上引起较大影响,在科研、教学、经济建设和国防建设中发挥了积极的作用。

改革开放以来,我国在各个方面发生了翻天覆地的变化,经济体制由计划经济逐步转向社会主义市场经济,科学技术和教育也得到了空前的发展。为了适应社会主义市场经济的需要和满足社会的需求,我们决定对原丛书的出版宗旨、选题方向做相应的调整,重新组建编委会,并将原丛书更名为《应用物理学丛书》,使新丛书能在“科教兴国”和将科学技术转化为生产力的伟大实践中发挥更大的作用。

《应用物理学丛书》的出版宗旨和选题方向如下:

1. 密切联系当前科研、教学和生产的实际需要,介绍应用物理学各领域的基本原理、实验方法、仪器设备及其在相关领域中的应用,并兼顾有关交叉学科。

2. 反映国内外最新的实验研究与技术水平和发展方向,并注重实用性。

3. 以大专院校师生以及科研单位、国防部门、工矿企业的科研人员为对象,理论与实践紧密联系。

这套丛书将按照“精而准,系统化”的原则,力求保持并发展原《实验物理学丛书》已形成的风格和特色,多出书、出好书。

需要强调的是,《应用物理学丛书》将优先出版那些有助于将科学技术转化为生产力以及对社会和国民经济建设有重大作用和应用前景的著作。

我们坚信,在编委们的共同努力下,在广大科研和教学人员的积极参与和大力支持下,《应用物理学丛书》的出版将对我国科学技术和教育事业的持续发展发挥积极的作用!

《应用物理学丛书》编委会

序

富有挑战性的 21 世纪把人们带进了一个关键的历史时期,一场以节省资源和能源,保护生态环境的新的工业革命正在兴起.正像 20 世纪 70 年代微米技术一样,纳米技术将成为 21 世纪主导技术.社会发展、经济振兴和国家安全对高科技的需求越来越迫切,元器件的超微化、高密度集成和高空间分辨要求材料的尺寸越来越小,性能越来越高,纳米材料将充当重要的角色.纳米材料包含丰富的科学内涵,也给人们提供了广阔的创新空间.纳米材料、纳米结构和纳米技术的应用不但节省资源,而且能源的消耗少,同时在治理环境污染方面也将发挥重要的作用,纳米科学技术向各个领域的渗透日益广泛和深入.当前,人们迫切需要了解和掌握纳米材料和技术的基本知识和发展趋势,为知识创新、技术创新和产品创新奠定基础.在这种情况下,《纳米材料和纳米结构》这本书的出版非常及时.这本书内容丰富,总结了近几年来纳米材料研究的最新结果,系统地归纳了纳米材料和纳米结构的基础知识.全书分为十四章,第一章至第六章介绍团簇和纳米微粒等基本单元的结构、特性、表征及制备科学问题;第七章至第十章主要介绍了纳米薄膜、纳米固体材料和纳米复合材料研究的新进展;第十一章和第十二章是本书比较重要的章节,这两章的内容包括纳米结构基本概念、纳米组装体系的设计和合成,从合成组装方法、结构和物性几个方面全方位地介绍了该领域的最新发展;第十三章和第十四章还重点介绍了纳米材料和纳米结构的测量方法和纳米材料、纳米结构在各个领域的应用.

我们相信读者会从本书中得到有益的启示,有利于知识创新和技术创新,对推动纳米科技的发展将会起到积极的作用.

葛延燧

2000 年 1 月

目 录

《应用物理学丛书》出版说明	i
序	iii
绪论	1
§ 0.1 纳米科技的基本概念和内涵	2
§ 0.2 纳米材料和技术领域研究的对象和发展的历史	5
§ 0.3 纳米材料与其他学科的交叉、渗透	11
§ 0.4 纳米结构研究的进展和趋势	14
§ 0.5 纳米家族中的重要成员——纳米半导体	16
§ 0.6 纳米材料在高科技中的地位	19
第一章 纳米结构单元	23
§ 1.1 团簇	23
§ 1.2 纳米微粒	24
§ 1.3 人造原子	26
§ 1.4 纳米管、纳米棒、纳米丝和同轴纳米电缆	27
1.4.1 碳纳米管	28
1.4.2 纳米棒、纳米丝和纳米线	34
1.4.3 同轴纳米电缆	45
参考文献	49
第二章 纳米微粒的基本理论	51
§ 2.1 电子能级的不连续性	51
2.1.1 久保理论	51
2.1.2 电子能级的统计学和热力学	54
§ 2.2 量子尺寸效应	59
§ 2.3 小尺寸效应	60
§ 2.4 表面效应	61

§ 2.5	宏观量子隧道效应	63
§ 2.6	库仑堵塞与量子隧穿	65
§ 2.7	介电限域效应	65
	参考文献	67
第三章	纳米微粒的结构与物理特性	68
§ 3.1	纳米微粒的结构与形貌	68
§ 3.2	纳米微粒的物理特性	72
3.2.1	热学性能	72
3.2.2	磁学性能	74
3.2.3	光学性能	79
3.2.4	纳米微粒悬浮液和动力学性质	85
3.2.5	表面活性及敏感特性	87
3.2.6	光催化性能	88
	参考文献	94
第四章	纳米微粒的化学特性	96
§ 4.1	吸附	96
4.1.1	非电解质的吸附	96
4.1.2	电解质吸附	97
§ 4.2	纳米微粒的分散与团聚	99
4.2.1	分散	99
4.2.2	微粒的团聚	101
§ 4.3	流变学	102
4.3.1	典型胶体悬浮液的黏性	103
4.3.2	纳米 Al_2O_3 悬浮液的黏度	104
4.3.3	磁性液体的黏度	105
4.3.4	双电层对黏性的影响	109
	参考文献	111
第五章	纳米微粒的制备与表面修饰	112
§ 5.1	气相法制备纳米微粒	112
5.1.1	低压气体中蒸发法(气体冷凝法)	112

5.1.2	活性氢-熔融金属反应法	114
5.1.3	溅射法	114
5.1.4	流动液面上真空蒸度法	115
5.1.5	通电加热蒸发法	116
5.1.6	混合等离子法	117
5.1.7	激光诱导化学气相沉积(LICVD)	118
5.1.8	爆炸丝法	121
5.1.9	化学气相凝聚法(CVC)和燃烧火焰-化学气相凝聚法 (CFCVC)	122
§ 5.2	液相法制备纳米微粒	124
5.2.1	沉淀法	124
5.2.2	喷雾法	131
5.2.3	水热法(高温水解法)	133
5.2.4	溶剂挥发分解法	134
5.2.5	溶胶-凝胶法(胶体化学法)	135
5.2.6	辐射化学合成法	138
§ 5.3	纳米微粒表面修饰	140
5.3.1	纳米微粒表面物理修饰	140
5.3.2	表面化学修饰	141
	参考文献	145
第六章 纳米微粒尺寸的评估		146
§ 6.1	透射电镜观察法	146
§ 6.2	X射线衍射线线宽法(谢乐公式)	147
§ 6.3	比表面积法	148
§ 6.4	X射线小角散射法	152
§ 6.5	拉曼散射法	154
§ 6.6	光子相关谱法	154
6.6.1	基本原理	154
6.6.2	光子相关谱仪	156
6.6.3	数据分析	158

参考文献	160
第七章 纳米固体及其制备	161
§ 7.1 纳米固体的分类及其基本构成	161
§ 7.2 纳米固体的制备	164
7.2.1 纳米金属与合金材料的制备	164
7.2.2 纳米相陶瓷的制备	173
7.2.3 纳米薄膜和颗粒膜的制备	181
参考文献	192
第八章 纳米固体材料的微结构	194
§ 8.1 纳米固体的结构特点	194
§ 8.2 纳米固体界面的结构模型	196
8.2.1 类气态模型	196
8.2.2 有序模型	196
8.2.3 结构特征分布模型	197
§ 8.3 纳米固体界面的 X 光实验研究	198
8.3.1 类气态模型的诞生及争论	198
8.3.2 有序结构模型的实验依据	202
8.3.3 纳米非晶固体界面的径向分布函数研究	204
§ 8.4 界面结构的电镜观察	206
§ 8.5 穆斯堡尔谱研究	208
§ 8.6 纳米固体结构的内耗研究	211
8.6.1 界面黏滞性的研究	212
8.6.2 退火过程中纳米材料结构变化的内耗研究	214
§ 8.7 正电子湮没研究	215
8.7.1 纳米结构材料缺陷的研究	216
8.7.2 烧结过程中纳米材料致密化的研究	221
§ 8.8 纳米材料结构的核磁共振研究	223
§ 8.9 拉曼光谱	227
§ 8.10 电子自旋共振的研究	232
8.10.1 基本概念	233

8.10.2	电子自旋共振研究纳米材料的实验结果	236
§ 8.11	纳米材料结构中的缺陷	242
8.11.1	位错	243
8.11.2	三叉晶界	248
8.11.3	空位、空位团和孔洞	249
§ 8.12	康普顿轮廓法	250
8.12.1	康普顿轮廓与电子动量密度分布的关系	250
8.12.2	实验装置和数据处理	252
8.12.3	纳米材料的康普顿轮廓	253
	参考文献	258
第九章	纳米固体材料的性能	260
§ 9.1	力学性能	260
9.1.1	Hall-Petch 关系	260
9.1.2	模量	265
9.1.3	超塑性	269
9.1.4	强度、硬度、韧性和塑性	273
§ 9.2	热学性质	276
9.2.1	比热	276
9.2.2	热膨胀	279
9.2.3	热稳定性	281
§ 9.3	纳米结构材料中的扩散问题	287
9.3.1	自扩散与溶质原子的扩散	287
9.3.2	溶解度	291
9.3.3	界面的固相反应	298
§ 9.4	光学性质	300
9.4.1	紫外-可见光和红外光吸收	300
9.4.2	掺杂引起的可见光范围荧光现象	307
9.4.3	紫外到可见光的发射谱	309
§ 9.5	磁性	314
9.5.1	饱和磁化强度	315

9.5.2	抗磁性到顺磁性的转变及顺磁到反铁磁转变	315
9.5.3	超顺磁性	316
9.5.4	磁相变	317
9.5.5	居里温度	319
9.5.6	巨磁电阻效应	319
§9.6	电学性质	321
9.6.1	纳米材料的电阻(电导)	322
9.6.2	介电特性	326
9.6.3	压电效应	339
	参考文献	341
第十章	纳米复合材料结构和性能	345
§10.1	复合涂层材料	346
§10.2	高力学性能材料	346
10.2.1	高强度合金	346
10.2.2	增韧纳米复相陶瓷	347
10.2.3	超塑性	348
§10.3	高分子基纳米复合材料	348
§10.4	磁性材料	349
10.4.1	磁致冷材料	349
10.4.2	超软磁材料和硬磁材料	350
10.4.3	巨磁电阻材料	350
§10.5	光学材料	351
§10.6	高介电材料	352
§10.7	仿生材料	352
	参考文献	354
第十一章	纳米粒子和离子团与沸石的组装体系	355
§11.1	纳米粒子与沸石组装体系的合成	355
11.1.1	沸石结构的描述	355
11.1.2	金属纳米粒子和金属离子团簇与沸石组装体系的合成	358

§ 11.2 沸石中纳米粒子的表征·····	362
11.2.1 银和卤化银沸石·····	363
11.2.2 碱金属和离子团簇粒子·····	365
11.2.3 过渡族金属纳米粒子·····	370
11.2.4 其他类型的纳米粒子·····	374
参考文献·····	408
第十二章 纳米结构 ·····	411
§ 12.1 纳米结构自组织和分子自组织合成和性能·····	413
§ 12.2 厚膜模板合成纳米阵列·····	421
12.2.1 模板的制备和分类·····	422
12.2.2 纳米结构的模板合成方法和技术要点·····	424
§ 12.3 介孔固体和介孔复合体的合成和特性·····	431
12.3.1 介孔固体的合成与表征·····	431
12.3.2 介孔固体和介孔复合体荧光增强效应·····	437
§ 12.4 单电子晶体管·····	448
12.4.1 构造和制作·····	448
12.4.2 电荷宇称效应·····	450
§ 12.5 碳纳米管有序阵列体系的化学气相法合成·····	453
§ 12.6 MCM-41 合成与物性·····	456
参考文献·····	459
第十三章 纳米测量学 ·····	462
§ 13.1 纳米测量学的现状和进展·····	462
§ 13.2 纳米测量技术的展望·····	465
13.2.1 超薄层面及横向纳米结构的分析·····	465
13.2.2 电子与光子束分析技术·····	465
13.2.3 质谱分析技术·····	466
13.2.4 显微分析技术·····	466
13.2.5 扫描探针技术·····	469
13.2.6 纳米表面的测量技术·····	473
参考文献·····	475

第十四章 纳米结构和纳米材料的应用	476
§ 14.1 纳米结构的应用.....	476
14.1.1 量子磁盘与高密度磁存储	476
14.1.2 高密度记忆存储元件	478
14.1.3 单电子晶体管的用途	478
14.1.4 高效能量转化纳米结构	480
14.1.5 超微型纳米阵列激光器	483
14.1.6 光吸收的过滤器和调制器	484
14.1.7 微型传感器	485
14.1.8 纳米结构高效电容器阵列	488
14.1.9 超高灵敏度电探测器和高密度电接线头	489
14.1.10 纳米结构离子分离器	489
§ 14.2 纳米材料的应用.....	490
14.2.1 陶瓷增韧	490
14.2.2 磁性材料	491
14.2.3 纳米微粒的活性及其在催化方面的应用	503
14.2.4 在生物和医学上的应用	509
14.2.5 光学应用	513
14.2.6 在其他方面的应用	519
参考文献.....	522
后记.....	524

绪 论

人类对客观世界的认识是不断深入的.认识从直接用肉眼能看到的事物开始,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为下限,上至无限大的宇宙天体;这里的微观领域是以分子原子为最大起点,下限是无限的领域.然而,在宏观领域和微观领域之间,存在着一块近年来才引起人们极大兴趣和有待开拓的“处女地”.在这个不同于宏观和微观的所谓介观领域,由于三维尺寸都很细小,出现了许多奇异的崭新的物理性能.这个领域包括了从微米、亚微米,纳米到团簇尺寸(从几个到几百个原子以上尺寸)的范围.以相干量子输运现象为主的介观物理应运而生,成为当今凝聚态物理学的热点.从广义上来说,凡是出现量子相干现象的体系统称为介观体系,包括团簇、纳米体系和亚微米体系.但是,目前通常把亚微米级($0.1 \sim 1\mu\text{m}$)体系有关现象的研究,特别是电输运现象的研究称为介观领域.这样,纳米体系和团簇就从这种“狭义”的介观范围独立出来.我们就有了纳米体系.早在1959年,著名的理论物理学家、诺贝尔奖金获得者费曼曾预言:“毫无疑问,当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话,将大大扩充我们可能获得物性的范围.”在这里,通常界定为 $1 \sim 100\text{nm}$ 的范围的纳米体系是细微尺度的事物的主角. IBM 公司的首席科学家 Armstrong 在1991年曾经预言:“我相信纳米科技将在信息时代的下一阶段占中心地位,并发挥革命的作用,正如(20世纪)70年代初以来微米科技已经起的作用那样.”这些预言十分精辟地指出了纳米体系的地位和作用,有预见性地概括了从现在到下个世纪的材料科技发展的一个新的动向.这也就是纳米材料体系的吸引人之处,随着对纳米材料体系和各种超结构体系研究的开

展和深入,他们的预言正在逐渐成为现实.

§ 0.1 纳米科技的基本概念和内涵

纳米科学技术(Nano-ST)是20世纪80年代末期刚刚诞生并正在崛起的新科技,他的基本涵义是在纳米尺寸($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$)范围内认识和改造自然,通过直接操作和安排原子、分子创制新的物质.

早在1959年,美国著名的物理学家,诺贝尔奖获得者费曼就设想:“如果有朝一日人们能把百科全书存储在一个针尖大小的空间内并能移动原子,那么这将给科学带来什么!”这正是对纳米科技的预言,也就是人们常说的小尺寸大世界.

纳米科技是研究由尺寸在0.1~100nm之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术.

在纳米体系中,电子波函数的相关长度与体系的特征尺寸相当,这时电子不能被看成处在外场中运动的经典粒子,电子的波动性在输运过程中得到充分的展现;纳米体系在维度上的限制,也使得固体中的电子态、元激发和各种相互作用过程表现出与三维体系十分不同的性质,如量子化效应,非定域量子相干,量子涨落与混沌,多体关联效应和非线性效应等等.对这些新奇的物理特性的研究,使得人们必须重新认识和定义现有的物理理论和规律,这必将导致新概念的引入和新规律的建立,如纳米尺度上的能带、费米能级及逸出功将意味着什么?另外,在纳米化学中,对表面的化学过程,如原子簇化合物的研究对吸附质/载体系统的电子性质和对基底表面结构的影响;在纳米生物学中,除了对细胞、膜、蛋白质和DNA的微观研究外,还要解决人工分子剪裁以及进行分子基因和物种再构;在纳米电子学中,电阻的概念已不是欧姆定律;在纳米力学中,机械性质如弹性模量、弹性系数、摩擦和粗糙概念亦有质的变化.作为纳米科技中的一个重要领域的纳米加工学,也将以崭