

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅

总主审 吴 林 王 彪 田永君

材料科学与工程系列教材

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

曹茂盛 曹传宝 徐甲强 编著

纳米材料学

哈尔滨工程大学出版社

材料科学与工程系列教材

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅

总主审 吴 林 王 彪 田永君

纳 米 材 料 学

编著 曹茂盛 曹传宝 徐甲强

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料学/曹茂盛,曹传宝,徐甲强编著. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社,2002.8
ISBN 7-81073-352-4

I. 纳... II. ①曹...②曹...③徐... III. 纳米材料
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 056348 号

内 容 简 介

本书简要介绍了纳米材料的性质、结构表征及合成制备方法,以及纳米材料合成制备专题。

本书适合作为普通高等学校物理类、化学化工类、物理科学与工程类本科生的教材,也可作为这些专业的研究生的学习参考书。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市南通大街145号 哈工程大学11号楼
发行部电话:(0451)2519328 邮编:150001
新华书店经销
黑龙江省教育委员会印刷厂印刷

*

开本 787mm×1 092mm 1/16 印张 12 25 字数 287 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—3 000 册

定价:18.00 元

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的第二套大型系列教学丛书,被列为国家新闻出版署“十五”重点图书出版计划。编写本套丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个捷径的原则,确定培养目标,编写大纲、书目及主干内容。为确保图书品位、体现较高水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了长期细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。在此基础上,聘请了国内一批知名的科学家,对本套系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各分册的体系结构。经过全体编审人员的共同努力,现在这套教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等院校材料工程类专业教育改革发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校学科归并的现实需求,坚持面向一级学科、加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 注重协调材料科学与材料工程的关系,既加强材料科学基础的内容,又强调材料工程基础,能满足培养宽口径材料学人才的需要。
5. 坚持体现教材内容深广度适中,够用为原则,增强教材的适用性和针对性。
6. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本套系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本套系列教材编审工作的单位有:清华大学、哈尔滨工业大学、北京科技大学、北京航空航天大学、北京理工大学、哈尔滨工程大学、北京化工大学、燕山大学、哈尔滨理工大学、华东船舶工业学院、北京钢铁研究总院等 22 所院校 100 余名专家学者,他们为本套系列教材的编审付出了大量心血。在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。此外,编审委员会特别鸣谢中国科学院资深院士肖纪美教授、中国工程院院士徐滨士少将、中国工程院院士杜善义教授,感谢他们对本套系列教材编审工作的指导与大力支持。

限于编审者的水平,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正。

材料科学与工程系列教材
编审委员会
2001 年 7 月

材料科学与工程系列教材编审委员会

总 顾 问	肖纪美	徐滨士	杜善义	
主 任 委 员	曹茂盛			
副主任委员	吴 林	马莒生		
委 员	王 彪	方洪渊	田永君	刘勇兵
	吴 峰	吴杏芳	李大勇	荆天辅
	徐文国	徐庭栋	徐惠彬	曹传宝
	蒋成禹			

前 言

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末期兴起的,它是物理学、化学、材料学、生物学及电子学等多学科交叉的新的分支学科。目前,各行各业的技术人员都迫切需要了解和掌握纳米材料和纳米科技的基本知识和基本理论,国内高等学校材料科学类和材料工程类专业也已陆续开设了纳米材料本科生和硕士生课程。

本书系统地介绍了纳米材料的基础知识,总结了纳米材料研究的部分最新成果。全书分为 6 章,第 1 章介绍了原子团簇的概念、制备方法及其结构与性质;第 2 章介绍了纳米颗粒的基本概念,表征与测试、制备方法及其表面改性等;第 3 章介绍了一维纳米材料的制备,微结构表征,生长机制及特性;第 4 章介绍了纳米薄膜的分类、性质及制备方法;第 5 章介绍了纳米固体材料的结构特征及研究方法,主要性能,制备方法及其纳米复合材料的一些基础知识;第 6 章是纳米材料合成制备专题。

本书第 1、3 章由哈尔滨工程大学曹茂盛编写;第 2 章由哈尔滨工程大学曹茂盛、陈玉金、田秋、彭智慧、马文有共同编写;第 4 章由北京理工大学曹传宝和哈尔滨工程大学杨会静编写;第 5 章由哈尔滨工程大学曹茂盛、彭智慧、侯彦芬共同编写;第 6 章由哈尔滨工程大学曹茂盛、郑州轻工业学院徐甲强、燕山大学关长斌、哈尔滨工程大学杨会静共同编写。全书由曹茂盛统稿。

本书在编写过程中,参考和引用了一批国内外重要文献的有关内容,并得到了哈尔滨工程大学出版社“材料科学与工程系列教材编审委员会”的大力指导,谨此一并致谢。

由于编者水平有限,书中定有不足之处,恳请同行和读者批评指正。

编者

2002 年 7 月于哈尔滨

目 录

第 1 章 原子团簇	1
1.1 团簇的研究简史	1
1.2 原子团簇的概念和研究内容	2
1.3 团簇的制备方法	5
1.4 团簇的结构与性质	9
1.5 模拟计算理论与方法	21
参考文献	28
第 2 章 纳米颗粒	32
2.1 纳米颗粒的概念与性质	32
2.2 纳米颗粒的表征与测试	39
2.3 纳米颗粒的制备方法	44
2.4 纳米颗粒的表面改性	54
参考文献	58
第 3 章 一维纳米材料	62
3.1 一维纳米材料的制备方法	62
3.2 一维纳米材料的微结构表征	67
3.3 一维纳米材料的生长机制	73
3.4 一维纳米材料的特性	76
3.5 一维纳米材料的应用前景	79
参考文献	81
第 4 章 纳米薄膜	87
4.1 纳米薄膜的分类与性质	87
4.2 纳米薄膜的制备方法	91
4.3 纳米薄膜的制备举例及结构表征	93
参考文献	110
第 5 章 纳米结构材料	115
5.1 纳米结构材料结构特征及研究方法	115
5.2 纳米结构材料的性能	127
5.3 纳米固体材料制备方法	137
5.4 纳米复合材料	141
参考文献	152
第 6 章 纳米材料合成制备专题	154
6.1 激光驱动气相合成纳米硅基陶瓷粉末	154
6.2 热管炉加热气相合成纳米铁基磁性粉末	158
6.3 纳米粒子的化学合成理论与技术	161

6.4 Y-PSZ 纳米粒子团聚性研究	170
6.5 Ni-P-纳米粒子化学复合镀理论与技术	174
6.6 TiO ₂ 纳米薄膜性能研究	178
6.7 Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 纳米复相陶瓷材料研究	181
6.8 铁原子团簇的红外与微波吸收特性研究	184
参考文献	186

第 1 章 原子团簇

1.1 团簇的研究简史

团簇研究可追溯到 20 世纪 50 年代后期, B. K. Pecker 等人最初采用超声喷注法获得了团簇^[1]。随后, 法国科学家 Leleyter 和 Joyes 在研究溅射的过程中发现各种带电和中性团簇^[2]。令人遗憾的是, 当时有关团簇的研究并未得到科学界足够的重视。80 年代, 国际上团簇研究有了迅速的发展, 取得了令人瞩目的进展。其中最为突出的是, 1984 年美国加州大学伯克利分校 Knight 等人发现超声膨胀可以产生 Na_n 团簇具有幻数结构, 与其价电子结构呈壳层分布相对应。接着发现 C₆₀ 笼状团簇, 并且可以大量制备 C₆₀ 的简单方法也相继被提出, 这些研究成果引起了科学界的轰动^[3,4]。一些著名大学和研究机构都积极开展团簇研究, 如瑞士无机分析和物化研究所, 美国的能源部、阿贡国立实验室、海军研究所、芝加哥大学、德国马普研究所、萨尔兰大学, 日本分子科学研究所和东京大学等。有关团簇科学的一系列国际会议频繁举行^[5]。例如, 从 1976 年开始已连续召开了八届小颗粒和无机团簇国际会议(ISSPIC), 其中有 1986 年举行的“小团簇物理和化学国际会议(NATO)”, 1987 年举行的“元素和分子团簇国际会议(Italy)”, 1987 年微团簇的第一届 NEC 会议(Japan), 1989 年美国能源部材料科学委员会、基础能源局和材料科学部联合主持召开了来自学术界和工业界的物理、化学和材料等各方面专家对“团簇和团簇合成材料的研究机遇”进行战略讨论, 分析了当时研究状况, 提出了进一步发展该领域的必要性、规划和蓝图^[6]。这次会议被誉为划时代的科学会议, 它标志着团簇科学研究由初创时期的分散孤立状态向有目的地组织跨学科协作以便建立新型学科体系的方向发展, 由简单体系和单一特性的纯基础研究向复杂系统和综合性质以及基础研究向应用开发密切结合的方面发展。

国内有关团簇科学的研究一直处于跟踪状态。其中处于领先水平的研究小组也有十几个。1985 年, 南京大学率先成立了团簇研究组, 在溅射团簇、自由团簇、支撑团簇、嵌埋团簇和团簇构成纳米固体等方面, 取得了一些重要成果^[7~18]。随后, 厦门大学、中国科学院化学研究所、北京大学、清华大学等单位相继开展这一领域的研究工作, 建立了一批各具特色的团簇实验装置, 取得了一批引起国内外学术界重视的成果^[5]。应该指出, 这些工作为我国进一步深入开展团簇的基础和应用研究打下了良好基础。然而, 国内有关团簇的研究毕竟与国际相关研究存在一定差距。因此, 我们需要抓住机遇, 积极组织跨学科协作, 深入开展团簇制备、结构和性质研究。根据国内专家的建议^[5], 国内团簇科学的研究重点应该侧重在以下几个方面:

- (1) 向小尺度发展, 研究团簇内部原子和电子的结构与特性;
- (2) 向大尺度方向发展, 研究团簇构成各种材料的结构和性质;
- (3) 充分发挥我国在基础研究领域中的优势和知识积累, 寻求理论方法创新;
- (4) 开拓或培植团簇科学的新增长点, 迅速形成中国研究特色和自主知识产权。

1.2 原子团簇的概念和研究内容

1.2.1 原子团簇的概念

原子分子团簇,简称团簇(clusters)或微团簇(microclusters)是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理和化学结合力组成相对稳定的聚集体,其物理和化学性质随着所含的原子数目不同而变化。原子团簇的空间尺寸范围一般在1nm和100nm之间,其许多性质既不同于单个原子分子,也不同于固体和液体,也不能用两者性质作简单线性外延和内插来得到。因此,人们把团簇看成是介于原子分子与宏观物质之间的物质结构的新层次,是各种物质由原子分子向大块物质转变的过渡状态。也可以说,原子团簇代表着凝聚态物质的初始状态,有人称之为“物质的第五种状态”^[18]。

为了更好地揭示与团簇尺寸有关的团簇特征,一般按原子到固体之间的尺寸数量级划分四个尺寸区间,即分子、团簇、超微粒和微晶。表1-1是金属原子团簇聚集体不同尺寸区间的主要特征^[5]。应当指出,这里关于尺寸的划分不是绝对的,不同元素的各区间并没有严格界限,即使是同种元素构成的聚集体,不同性质所表现出的特征也可能反映在不同的尺寸区间。而且,形成团簇的方法和条件不同,对团簇结构和性质也会有很大影响。

表 1-1 金属原子各种尺寸聚集体的特征

聚集体分类	分子	微团簇	超微粒	微晶
原子数	$\leq 10^3$	$10^1 \sim 10^3$	$10^3 \sim 10^5$	$> 10^5$
半径尺寸 (Å)	> 1	~ 10	~ 100	> 100
体表比	0	$0.1 \sim 1$	$1 \sim 10$	> 10
原子排布	原子结合和能量由价态电子决定	体内和表面原子排布均与大块不同,与尺寸密切相关	体内部原子排布与大块类似,但其性质具有尺寸效应	具有大块物体的原子组构,但表面受极化效应影响
电子性质	价键结合,具有分立的能谱	价电子呈壳层结构,具有幻数特征	量子尺寸效应宏观量子隧道效应	表面等离子无激发,非定域性
理论描述	通过量子力规律,分子轨道理论	分子轨道理论相关联效应,固态理论并考虑尺寸效应和表面效应	固态理论及与尺寸相关的效应	修带理论和介观理论

1.2.2 原子团簇与原子核的区别与相似性

原子团簇是由几个至上千个原子或分子组成的稳定聚集体。在金属团簇中,价电子特性决定着团簇的性质并具有确定的密度和近零熵。原子核是由中子和质子组成的集合体,

是一种量子液体,具有特征密度和零熵。两个系统中的费米子都被约束在有限空间内,且具有长的平均自由程。因此,在一级近似下,用自洽束缚势来描述两体系中的费米子作独立粒子运动。对球形体系,存在壳结构。由于束缚场是自发产生的,会发生集体震荡,如原子核巨偶极共振、金属团簇的 Mie 等离子体激元共振。还可以把它们看成微正则系综,用统计模型来描述系统的热激发衰变、蒸发和裂变。然而,原子核的核力是短程强相互作用,团簇的凝聚力是长程库仑力,两者本质不同。反映在性质上也有本质的差异,如团簇的 Mie 振荡频率与波长无关,而核物质是非耗散介质,具有不变“声”速,振荡频率与波长成倒数关系。金属团簇中的电子可比较自由地跑出平均场范围,使团簇发生静电极化,导致团簇和原子核衰变过程有所不同。金属团簇中的正离子质量是电子的上万倍,因而正离子可以像分子或晶体那样构成一定的几何结构,在动力学过程中存在巨大的惯性,这是原子核所没有的。团簇的性质不仅与构成原子的数目有关,而且与原子种类、键合方式和所处的环境(自由的、支撑的或嵌埋的)有关。

虽然原子团簇和原子核属于物质结构的两种不同的层次,但两者仍然存在不少相似之处,尤其是在团簇研究和发展过程中从核物理的类比中受益非浅。表 1-2 和表 1-3 列出原子核和原子团簇的一些相似点和不同点^[19]。

表 1-2 原子核和金属原子团簇的相似性

相似性	原子核	金属原子团簇
费米量子液体	是	是
均匀性、各向同性介质	是	是或基本是
非区域费米子	是	是
长的平均自由程	是	是
饱和性	$R = r_0 A^{1/3}$	$R = r_{\text{us}} N^{1/3}$
各向同性压力	是	是
平均场近似	是	是
壳结构和超壳结构	是-否	是-是
变形	是	是

表 1-3 原子核和金属原子团簇的不同点

相似性	原子核	金属原子团簇
关联	成对关联	各种关联
集体激发	巨偶极共振 $\nu \cdot \lambda = \text{常数}$	Mie 等离子体激元, $\nu \approx \text{常数}$
极化	小	大($\epsilon \rightarrow \infty$)
裂变	对称	?
凝聚力	强的短程核力	长程库仑力

1.2.3 团簇的基本研究内容

团簇科学是研究团簇的原子组态和电子结构、团簇的物理与化学性质、团簇向大块物质转变过程中与尺寸的关联规律、以及团簇与外界相互作用特征和规律的一门新的科学。团簇物理学属于多学科交叉的范畴,从原子分子物理、凝聚态物理、量子化学、表面物理和化学、材料科学,甚至原子核物理中引入或移植的概念和方法交织在一起,构成了当代团簇研究的中心课题,逐渐发展成为一门介于原子分子物理和固体物理之间的新型学科。

团簇的基本研究问题之一就是揭示团簇产生机理,即团簇如何由原子分子逐步发展而成,以及随着这种发展,团簇的结构和性质变化规律。其中包括团簇发展成宏观固体的临界尺寸与过程变化规律。当团簇尺寸小时,每增加一个原子,团簇的结构都会发生变化,这种变化被称为重构;而当团簇的大小达到一定程度时,则会变成大块固体的晶体结构^[20],此时,除了表面原子存在弛豫外,增加原子则不再发生重构,其性质也不会发生显著改变,对应的团簇尺寸就是临界尺寸,或称之为关节点。这种关节点对于各种不同物质可能是不同的,这种差异对于相同的物质也能表现出不同的生长特征,如图 1-1 所示^[21]。团簇研究的另一个基本问题是固体的电子能带结构是如何形成和发展的。图 1-2 给出了硅电子能级随着团簇尺寸的变化特征^[22],即由分立能级结合成能带,以及何处会在满带和未满带之间出现能隙。此外,研究多少个金属原子构成的团簇具有金属性质,也是电子能带结构的重要研究内容。

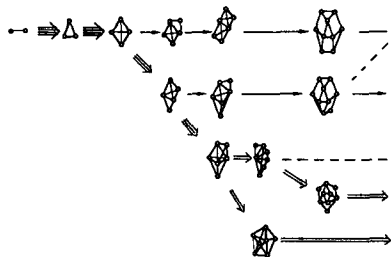


图 1-1 团簇结构随尺寸的可能演变

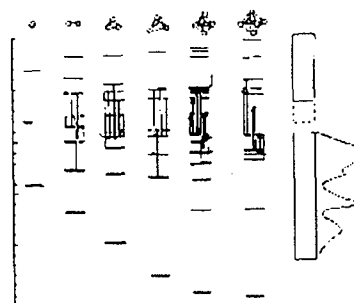


图 1-2 硅团簇的电子能级随团簇尺寸的变化

围绕着上述这两个基本问题,近年来团簇科学领域形成了几个热点课题^[20],主要有:

- (1) 团簇的结构和性质变化机制,澄清团簇的结构和力、光、电、磁等性质随所含原子数的变化规律;
- (2) 研究团簇成核和形成其规律,探索新的制备方法,以获得足够产额、尺寸均一的团簇束流;
- (3) 探索尺寸、性质以及结构确定的团簇,以此为单元构造团簇点阵的一维、二维和三维结构;
- (4) 配位包裹团簇的价键结构和方式如何影响材料的内禀性质,是否存在团簇的自组织性;
- (5) C_{60} 及其衍生物的新组构,布基球-布基管-布基洋葱的电子结构属性和应用前景;
- (6) N_{20} 、 P_{20} 、 B_{32} 和金属碳球的稳定结构和性质;
- (7) 寻找新的理论方法,预测团簇结构,模拟团簇动力学性质,指导实验,研制新材料;
- (8) 发展有效的鉴别方法,直接确定小团簇中的原子位置,对团簇表面进行修饰和剪裁。

1.2.4 团簇的研究意义

团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中,涉及到许多物质运动过程和现象,如催化、燃烧、晶体生长、成核和凝固、临界现象、相变、溶胶、照相、薄膜形成和溅射等,构成物理学和化学的学科交汇点,是材料科学一个新的生长点。不仅如此,还出现一些新现象,如团簇中的电子壳层和能带结构并存,气相、液相和固相并存与转化,幻数稳定性和几何非周期性,量子尺寸效应和同位素效应等,涉及到原子分子物理、凝聚态物理等基础,甚至环境和大气科学。团簇为固体形成规律提供了合适的研究对象,也是宇宙分子和尘埃、大气烟雾和溶胶、云层形成和发展等在实验室条件下的一种模拟,可能对天体演化、大气污染控制和气候人工调节的研究提供线索^[23,24]。

团簇是有限粒子构成的集合,其所含的粒子数可多可少,这就为量子 and 经典理论研究多体问题提供了合适的体系。由于团簇在空间上都是有限尺度的,通过对其几何结构的选择,可提供零维至三维的模型系统。在碱金属及其化合物团簇中测得轨道量子数 l 大于 6 时的电子壳层结构^[25],为量子理论在研究趋向经典极限时的特征,提供了原子和原子核系统所无法提供的条件。

团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了全新的技术途径。例如,团簇红外吸收系数、电导特性和磁化率的异常变化,某些团簇超导临界温度的提高,可用于研制新型敏感元件、贮氢材料、磁性液体、高密度磁记录介质、微波及光吸收材料、超低温和超导材料、磁流体和高级合金。在能源研究方面,可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂。通过超声喷注方法研究团簇形成过程,为未来聚变反应堆等离子注入提供借鉴。

用纳米尺寸的团簇原位压制成,具有很大的界面成分以及高扩散系数和韧性,这种纳米结构材料呈现出超延展性、优异的热学、力学和磁学特性,可用于制造新型高性能合金^[26,27]。由团簇构成半导体纳米材料,在薄膜晶体管、气体传感器、光电器件等应用领域的重要性而日益受到重视。

离子团簇束淀积技术是近年发展起来的新型制膜技术,不仅能生长通常方法难以复合的薄膜材料,而且还能在比分子束外延法低得多的温度下进行。已用来制备高性能金属、半导体、氧化物、氮化物、硫化物和有机薄膜等。团簇具有极大的表体比,催化活性好。金属复合原子簇和化合物原子簇在催化科学中占有重要地位。

1.3 团簇的制备方法

事实上,自然界广泛存在团簇聚集体,如宇宙尘埃的形成和演化、大气烟雾的成核和凝聚、物质燃烧过程中元素合成和分解等。目前,人工产生团簇的基本方法可分为三类,即物理方法、化学合成方法、综合方法。按团簇生成条件划分,又可以分为真空法、气相法、凝聚相合成法。

1.3.1 真空合成法

溅射和二次粒子发射是产生团簇的一种有效方法,其主要思想是用几至几十 keV 载能

粒子轰击固体表面,使固体表面溅射出各种次级粒子—电子、离子、原子和团簇等,如图 1-3 所示^[28]。如配合二次离子质谱实时监测,则可观察到系统所产生的带电团簇,相应的装置被称为 FAB/SIMS 法,如图 1-4 所示^[29]。

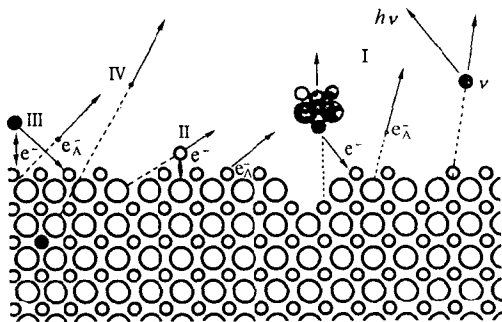


图 1-3 溅射产生团簇的原理

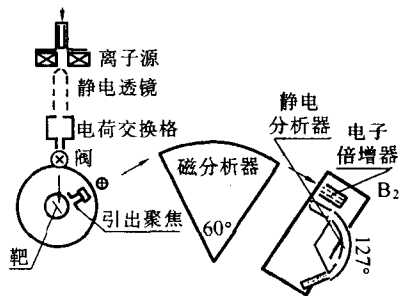


图 1-4 FAB/SIMS 法的实验系统

1.3.2 气相合成

气相产生团簇方式主要有两种:一种是单体在惰性原子的气氛中聚集;另一种是单体本身冷却而生长成团簇。气相团簇的形成条件包括:

- (1)产生大量单体(单原子或双原子分子);
- (2)通过急冷过程(与惰性气体原子碰撞或绝热膨胀)而使单体冷却;
- (3)单体聚集成簇或团簇之间碰撞而长大。

1.3.2.1 蒸发和气体冷凝法

热蒸发和气体冷凝法在研究团簇形成条件、机制和凝聚特性等方面起着重要作用^[30-32],广泛用于制备大尺寸团簇、超微颗粒、纳米固态材料^[33-35]。蒸发和气体冷凝法的基本过程是:将物质元素或化合物放在低压的惰性气体腔室的蒸发皿中,高温加热至气化。蒸发出的原子或分子与惰性原子或分子碰撞,迅速损失能量而冷却下来,在蒸发源附近形成的过饱和区中成核并长成原子团簇,如图 1-5 所示^[36]。团簇形成后,通过对流作用而迅速离开过饱和区,避免团簇进一步聚集而长大。显然,使用流动的气体对于控制团簇尺寸、提高团簇产生效率均是有利的。这种方法控制团簇形成有三个基本因素:

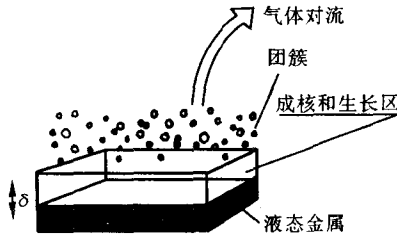


图 1-5 气体冷凝法形成团簇示意

- (1)给过饱和区提供单体原子的速率;
- (2)冷却惰性气体介质将蒸发原子能量带走的速率;
- (3)团簇形成后从过饱和区离开的速率。

对一给定的原物质,蒸发率低、惰性气体轻且气压低,则形成的团簇尺寸小。但是,即使严格控制实验条件,在惰性气氛下直接蒸发得到的团簇,其尺寸也存在较宽的分布,通常为对数正态分布(LNDF)。

$$f_{NF}(d) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma} \exp\left(-\frac{(\ln \bar{d})^2}{2 \ln^2 \sigma}\right) \quad (1-1)$$

$$\ln \bar{d} = \frac{\sum_i n_i \ln d_i}{\sum_i n_i} \quad (1-2)$$

$$\ln \sigma = \left[\frac{\sum_i n_i (\ln d_i - \ln \bar{d})^2}{\sum_i n_i} \right]^{1/2} \quad (1-3)$$

式中, n_i 是直径为 d_i 的团簇数目, $\bar{d}$ 是团簇直径的统计平均值, σ 是其标准偏差。当 $\ln \sigma$ 时, 式(1-2) 趋于高斯分布。图 1-6 为 Ar 气压在 466.6Pa(3.5Torr) 时, 由蒸发得到的铝团簇的尺寸分布^[30]。可以看出, 经正态分布拟合后, 团簇的平均直径, 标准偏差 σ 为 1.55 ~ 1.60nm^[45]。这种尺寸分布表明存在团簇-团簇聚集, 起因于团簇从蒸发源移走时的速率。

应该指出, 在惰性气氛中采用强制性对流方式不仅可减少团簇尺寸而且使尺寸分布变窄。图 1-7 是一种在流动惰性气体条件下, 产生金属团簇的蒸发源装置^[36]。

1.3.2.2 激光蒸发和激光热解

用脉冲激光蒸发金属材料可获得一些难熔物质的团簇。其基本原理是利用光学系统把激光聚焦到很小的区域。使焦耳级的能量作用到固体靶表面, 使靶表面微区温度高达上万度, 发生热离子发射和中性粒子蒸发, 再用超声膨胀或惰性气体碰撞将其冷却, 聚集成团簇。所以, 激光蒸发法实际上就是用脉冲激光代替炉加热。如图 1-8 所示^[37]。可以看出, 激光蒸发产生团簇的特点是:

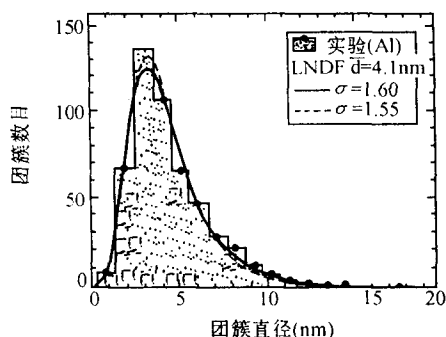


图 1-6 气压为 466.6Pa 时得到的铝团簇的尺寸分布

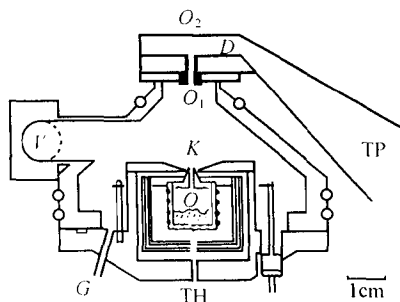


图 1-7 形成团簇的惰性气体冷凝法装置示意

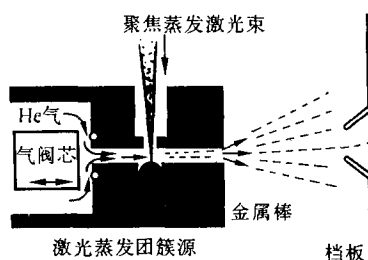


图 1-8 激光蒸发产生团簇的原理图

- (1) 蒸发的金属呈棒状, 并在激光照射时不停地转动和平移, 以维持足够的蒸发量;
- (2) 靶的蒸发是用聚焦的脉冲激光束;
- (3) 金属团簇是在高压管道区形成的, 团簇膨胀过程中不停地转动和振动而冷却下来。

劳尔芬(E. A. Rohlfing)等用上述激光蒸发加上超声膨胀、激光电离和飞行时间质谱组合装置研究 Ni 离子团簇分布与激光强度和频率之间的关系,从而得到这种团簇电离势和尺寸间的关系^[37]。

1.3.2.3 超声膨胀法

超声膨胀法主要是用来产生范德瓦尔斯团簇,特别是惰性气体团簇。主要思想是使处在高压下的纯净气体经过一个小孔,向真空室膨胀。这种绝热膨胀过程把气体内能转换成横向能量,从而“冷却”下来、凝聚成团簇。图 1-9 为用于生成范德瓦斯团簇的装置。超声膨胀技术的主要优点是可以得到相当冷团簇的连续束流,广泛地应用于团簇研究之中。

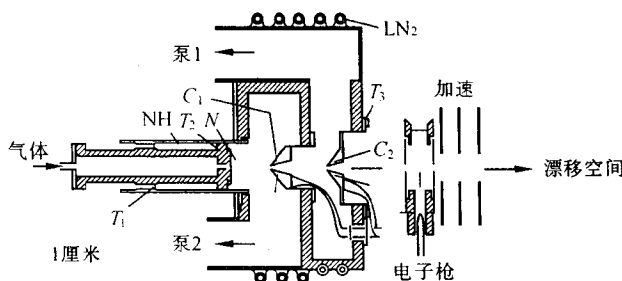


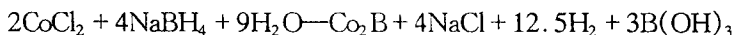
图 1-9 绝热膨胀法产生团簇的实验原理

1.3.3 凝聚相合成法

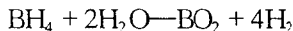
凝聚相合成团簇主要是各种化学方法制备金属、半导体和化合物分子团簇,如胶体化学、水解、共沉淀、溶剂蒸发等。如果利用挥发性金属化合物蒸气在气相中进行热分解,再与氧和甲烷等气体反应,淀积下来,也可以制备碳化物和氧化物超微颗粒。凝聚相合成的团簇尺寸较大,一般分布于几十至几百纳米的范围,但产量较大。最近,用化学方法已能制备尺寸小于 5 纳米的半导体团簇,具有量子约束效应,出现分子和固态混杂的奇特性质,值得人们关注。

1.3.3.1 胶体团簇

在金属离子酸性水溶液中加入适当的还原剂,即可形成中性的小团簇,再用隔膜分离法除掉剩余离子,加入明胶阻团簇进一步聚集长大,可以得到与惰性气体冷凝法尺寸分布相当的团簇^[38]。例如,把浓度为 10mol/m^3 的 CoCl_2 水溶液加上固态 NaBH_4 ($\text{Co}^{2+}:\text{BH}_4 = 1:2$),快速混合,制得非晶 Co_2B 团簇^[39],其化学计量反应是:



其中,水解起氧化作用,硼氢化钠是反应剂,金属离子 Na^+ 起催化作用,即



然后在缺氧条件下加热处理,得到 Co_2B 。适当地控制反应步骤和条件还可得到 Co 和 $\text{Co(BO}_2)_2$ 等金属及其化合物团簇。这种方法特别适用于制备纳米级的磁性超微粒材料^[40~42]。

把金属原子加入低温有机溶剂中也能得到金属团簇的悬浮胶体。金属原子聚集受到溶解过程调制,而且团簇的生长最终为强束缚溶剂分子所遏止。合成的悬浮液包含胶体金属

和溶剂^[58]。此外,利用金属醇盐水解和纯度高的特点,还可制备金属陶瓷超微粉。

用于化合物半导体团簇的液相淀积反应取决于均匀成核所形成的种核能否作为胶体稳定下来。适当地控制反应温度、浓度和溶剂有可能实现团簇尺寸小于 5nm。这种尺寸的半导体晶粒呈现分立的分子轨道的电子态^[44]。半导体小团簇也可在含离子键的聚合物中生成。离聚物是一类含离子边链基团的共聚物。这些离子基团相互聚集成畴区,类似于胶体微团中形成的负离子阱,金属离子很容易进入这些离子畴,形成理想的半导体团簇。

1.3.3.2 包裹团簇和团簇阵列

为了从液相反应物质中析出足够量的团簇,需要对团簇表面进行化学修饰,以防上团簇聚合长大。海伦等人^[45]用多聚高离子性的无机磷化物成功地保护 Cd_3P_2 和 CdS 等超细粉,分散至水中则不再聚集。对团簇表面修饰还可以采用有机金属直接合成法,有机基团化学键合到团簇表面上的硫族,团簇表面从亲水性变成疏水性,并形成包裹体的粉状物淀积下来^[46]。这种粉状物压成片材,团簇不会聚合。但可用有机溶剂使其溶解后,分散到高聚物薄膜中去,合成团簇固化材料。

化学的包裹反应控制着表面性质,开辟了设计特定团簇表面的可能性,为进一步制造单分散样品提供了技术途径。这些包裹纯团簇就是新型的大分子。近年来,直接用化学方法已经能够得到单分散金属和半导体团簇分子,并使其晶化,例如铁-硫团簇^[47]、金-银团簇^[48]。

1.4 团簇的结构与性质

1.4.1 稳定结构与幻数

在团簇质谱分析中,含有某些特殊原子数的团簇的强度呈现峰值,表明这些团簇特别稳定,所含的原子数称为“幻数”。团簇的幻数序列与构成团簇的原子键合方式有关,金属键来源于自由价电子,半导体键是取向共价键,碱金属卤化物为离子键,惰性元素原子间的作用为范德瓦尔斯键。团簇在形成时要经过冷却过程,因而其结构反映出某些有序化特征;位置序呈现经典粒子的特征,动量序则是德布罗意波的特征。究竟哪一种序占主导地位,要看粒子的间距 d 是否达到德布罗意波长 $\lambda = h/(mv)$ 的量级。令粒子的动能 $mv^2/2$ 等于平均热能 $3K_B/2$ (原子单位),温度的界限用简并温度 T 来表征,粗略估计为

$$T \leq \frac{h^3}{3mK_A a^3} = T_0 \quad (1-4)$$

若取 a 为 0.3nm,原子质量约为质子质量 1.6×10^{-24} 克乘以质子和中子的总数 A ,故得 $T_0 \sim 60 \text{ K}/A$ 。于是,在正常温度 $T > T_0$ 时,团簇内粒子的位置序应占主导地位。但是,对于低温下的轻元素(如氦)构成的团簇。由于电子质量轻, $m \sim 10^{-27}$ 克,故简并温度比较高, $T \sim 10^4 \text{ K}$ 。因而,以电子系统行为占主导因素的团簇就会反映动量序或波序的特征,并明显地表现出量子力学效应。

1.4.1.1 惰性元素团簇——Mackay 二十面体

惰性元素构成的团簇具有位置序起主导作用的壳层结构。这一结论已被超声喷注产生 Xen 簇的质谱分布证实,如图 1-10 所示^[18]。可以看出,在 13、19、55 和 147 等处出现了峰