

# 纳米技术

翟庆洲 主编

兵器工业出版社

# 纳 米 技 术

翟庆洲 主 编

兵器工业出版社

## 内 容 简 介

纳米技术是一门涉及化学、物理学、材料学、生物学等多学科交叉的新兴学科,具有强大的生命力。

本书内容包括绪论、纳米材料的基本概念与性质、纳米材料制备方法、纳米材料表征技术、纳米微粒尺寸的评估、纳米微粒的表面修饰改性和纳米材料的应用、纳米薄膜材料、纳米固体材料的性能、纳米复合材料、生物材料、生物矿化与生物模拟纳米材料、纳米生物医药材料、沸石分子筛主体-纳米客体复合材料、分子纳米技术、纳米光器件及纳米电子器件以及纳米科技的发展。

本书可供化学、物理学、材料学、生物学、环境科学等相关学科及产业部门的科技工作者参考,也可供大专院校有关专业师生作教学参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

纳米技术 / 翟庆洲主编. —北京: 兵器工业出版社,  
2005.5

ISBN 7-80172-375-9

I. 纳... II. 翟... III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 014526 号

出版发行: 兵器工业出版社

发行电话: 010-68962596, 68962591

邮 编: 100089

社 址: 北京市海淀区车道沟 10 号

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京市登峰印刷厂

版 次: 2006 年 3 月第 1 版第 2 次印刷

印 数: 651—2650

责任编辑: 张小洁

封面设计: 李 晖

责任校对: 赵春云

责任印制: 王京华

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 34.75

字 数: 882 千字

定 价: 45.00 元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

## 《纳米技术》编委会

**主编：**翟庆洲（教授，博士生导师，长春理工大学纳米技术研究中心）

**编委：**（以下按姓氏笔画排列）

于 辉（长春理工大学纳米技术研究中心）

于源华（长春理工大学生命科学学院）

王 巍（长春理工大学生命科学学院）

冯玉玲（长春理工大学理学院）

张晓霞（长春理工大学纳米技术研究中心）

李景梅（长春理工大学生命科学学院）

李 霜（长春理工大学理学院）

杨秀云（长春理工大学纳米技术研究中心）

邹明强（中国检验检疫科学研究院）

苗润忠（长春理工大学生命科学学院）

邵 晶（长春理工大学材料与化工学院）

胡伟华（长春理工大学纳米技术研究中心）

耿爱芳（长春理工大学纳米技术研究中心）

翟庆洲（长春理工大学纳米技术研究中心）

蔡建岩（长春理工大学纳米技术研究中心）

**主审：**杨 桦（教授，博士生导师，吉林大学化学学院）

# 前 言

纳米技术的产生堪称科学史上的一次革命，纳米技术的发展又为化学、物理学、材料学、生物学及仿生学等学科的交叉发展提供了新的机遇。由于纳米材料所具有的独特性质及新规律的发现，近年来这一领域形成了新的交叉学科研究热点。目前某些高等院校已开设了纳米材料的本科生和研究生课程。为了满足高等教育及相关专业读者的需要，适应普及基础知识和提高理论水平要求，编写出版一本理论和应用并重的《纳米技术》是非常必要的。

本书各章的作者如下：第一章，翟庆洲；第二章，于 辉，张晓霞，杨秀云，李景梅，邹明强，翟庆洲；第三章，于 辉，耿爱芳，李景梅，邹明强，苗润忠，翟庆洲；第四章，张晓霞，于 辉，邵 晶；第五章，杨秀云；第六章，张晓霞；第七章，张晓霞，杨秀云，李景梅，王 巍；第八章，于 辉；第九章，冯玉玲；第十章，胡伟华；第十一章，于源华，李景梅；第十二章，于源华，李景梅；第十三章，于源华，李景梅；第十四章，翟庆洲，蔡建岩，苗润忠；第十五章，李 霜；第十六章，冯玉玲；第十七章，于 辉。作为本书的主编，我对他们的贡献是非常感谢的。

本书内容包括绪论、纳米材料的基本概念与性质、纳米材料制备方法、纳米材料表征技术、纳米微粒尺寸的评估、纳米微粒的表面修饰改性、纳米材料的应用、纳米薄膜材料、纳米固体材料的性能、纳米复合材料、生物材料、生物矿化与生物模拟纳米材料、纳米生物医药材料、沸石分子筛主体-纳米客体复合材料、分子纳米技术、纳米光器件及纳米电子器件以及纳米科技的发展等十章。全书由翟庆洲教授（英国剑桥大学博士后、博士生导师）主编。

本书在编写过程中，得到了出版社的大力支持，在此表示感谢。

由于本书为一集体创作，加之主编者水平有限，如书中有不妥之处，恳请读者批评指正。

翟庆洲

长春理工大学纳米技术研究中心

2004 年 6 月于长春

# 目 录

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| <b>第一章 绪论</b> .....           | 1   |
| 第一节 纳米材料的基本概念.....            | 1   |
| 第二节 纳米材料的研究历史.....            | 2   |
| 参考文献.....                     | 4   |
| <b>第二章 纳米材料的基本概念与性质</b> ..... | 5   |
| 第一节 纳米微粒的定义和基本性质.....         | 5   |
| 第二节 纳米微粒的结构与性质 .....          | 15  |
| 第三节 纳米材料 .....                | 40  |
| 参考文献 .....                    | 45  |
| <b>第三章 纳米材料制备方法</b> .....     | 47  |
| 第一节 纳米粒子与纳米材料的制备 .....        | 48  |
| 第二节 制备纳米粒子的物理方法 .....         | 50  |
| 第三节 制备纳米粒子的化学方法 .....         | 52  |
| 第四节 制备纳米粒子的综合方法 .....         | 71  |
| 第五节 纳米复合材料制备方法 .....          | 77  |
| 第六节 由固态制备纳米粒子 .....           | 90  |
| 第七节 液相法制备纳米粒子 .....           | 97  |
| 第八节 由气相制备纳米粒子.....            | 113 |
| 第九节 纳米材料的制备实例.....            | 116 |
| 参考文献.....                     | 122 |
| <b>第四章 纳米材料表征技术</b> .....     | 126 |
| 第一节 纳米测试技术的起源和分类.....         | 126 |
| 第二节 纳米材料测试主要仪器简介.....         | 127 |
| 第三节 纳米材料表征方法.....             | 130 |
| 参考文献.....                     | 134 |
| <b>第五章 纳米微粒尺寸的评估</b> .....    | 135 |
| 第一节 几个基本概念.....               | 135 |
| 第二节 透射电子显微镜观察法.....           | 135 |
| 第三节 X-射线衍射线宽法 .....           | 136 |
| 第四节 X-射线小角散射法 .....           | 137 |
| 第五节 激光衍射散射法.....              | 138 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第六节 拉曼散射法·····               | 139 |
| 第七节 比表面积法·····               | 139 |
| 第八节 沉降法·····                 | 142 |
| 第九节 电超声粒度检测法·····            | 144 |
| 第十节 纳米微粒的其他评估方法·····         | 144 |
| 参考文献·····                    | 144 |
| <b>第六章 纳米微粒的表面修饰改性</b> ····· | 145 |
| 第一节 纳米微粒团聚的机理·····           | 145 |
| 第二节 局部化学反应改性·····            | 146 |
| 第三节 机械-化学反应表面改性·····         | 154 |
| 第四节 高能表面改性·····              | 157 |
| 第五节 表面包覆改性·····              | 161 |
| 第六节 胶囊化改性·····               | 163 |
| 参考文献·····                    | 172 |
| <b>第七章 纳米材料的应用</b> ·····     | 173 |
| 第一节 光电转化·····                | 173 |
| 第二节 纳米催化·····                | 173 |
| 第三节 纳米陶瓷材料·····              | 176 |
| 第四节 纳米医用材料·····              | 178 |
| 第五节 纳米材料在健康和环保方面的应用·····     | 178 |
| 第六节 纳米材料在其他领域中的应用·····       | 190 |
| 参考文献·····                    | 191 |
| <b>第八章 纳米薄膜材料</b> ·····      | 192 |
| 第一节 纳米薄膜材料的功能特性·····         | 193 |
| 第二节 纳米薄膜材料的制备技术·····         | 196 |
| 第三节 纳米薄膜材料的应用·····           | 223 |
| 参考文献·····                    | 225 |
| <b>第九章 纳米固体材料的性能</b> ·····   | 227 |
| 第一节 纳米固体材料结构·····            | 227 |
| 第二节 纳米固体材料的光学性质·····         | 232 |
| 第三节 纳米固体材料的电学性能·····         | 238 |
| 第四节 纳米固体材料的磁学性能·····         | 247 |
| 第五节 纳米固体材料的热学性质·····         | 251 |
| 第六节 纳米固体材料的力学性能·····         | 257 |
| 第七节 纳米固体材料中的扩散问题·····        | 265 |
| 第八节 纳米固体材料的应用·····           | 270 |
| 参考文献·····                    | 273 |
| <b>第十章 纳米复合材料</b> ·····      | 275 |
| 第一节 纳米复合材料分类·····            | 275 |

|             |                         |     |
|-------------|-------------------------|-----|
| 第二节         | 纳米复合材料性能                | 277 |
| 第三节         | 纳米复合涂层材料                | 282 |
| 第四节         | 高力学性能纳米复合材料             | 283 |
| 第五节         | 高分子基纳米复合材料              | 286 |
| 第六节         | 磁性纳米复合材料                | 287 |
| 第七节         | 光学纳米复合材料                | 288 |
| 第八节         | 高介电纳米复合材料               | 289 |
| 第九节         | 纳米复合阻燃材料                | 289 |
| 第十节         | 纳米复合催化剂                 | 291 |
|             | 参考文献                    | 293 |
| <b>第十一章</b> | <b>生物材料</b>             | 294 |
| 第一节         | 天然生物材料                  | 294 |
| 第二节         | 生物医用材料                  | 296 |
| 第三节         | 仿生和组织工程材料               | 299 |
| 第四节         | 生物分子与纳米器件               | 300 |
|             | 参考文献                    | 312 |
| <b>第十二章</b> | <b>生物矿化与生物模拟纳米材料</b>    | 313 |
| 第一节         | 生物矿化纳米材料                | 314 |
| 第二节         | 生物模拟材料化学                | 322 |
| 第三节         | 生物模拟合成纳米材料              | 327 |
| 第四节         | 硅在生物体内的沉积及其意义           | 330 |
|             | 参考文献                    | 335 |
| <b>第十三章</b> | <b>纳米生物医药材料</b>         | 336 |
| 第一节         | 生物医学材料的定义和分类            | 336 |
| 第二节         | 生物医学材料的表征和评价            | 337 |
| 第三节         | 人工器官与生物医学材料             | 340 |
| 第四节         | 生物医学材料的发展趋势             | 349 |
| 第五节         | 天然药用生物分子材料              | 350 |
| 第六节         | 纳米生物医药材料                | 365 |
| 第七节         | 纳米生物医药材料的发展趋势           | 376 |
|             | 参考文献                    | 378 |
| <b>第十四章</b> | <b>沸石分子筛主体-纳米客体复合材料</b> | 379 |
| 第一节         | 沸石分子筛                   | 379 |
| 第二节         | 纳米沸石的合成与应用              | 385 |
| 第三节         | 沸石分子筛主体-纳米客体复合材料合成      | 391 |
| 第四节         | 沸石分子筛主体-纳米客体复合材料表征      | 396 |
| 第五节         | 沸石分子筛主体-纳米客体复合材料光电磁性质   | 399 |
| 第六节         | 沸石分子筛主体-纳米客体复合材料应用      | 400 |
| 第七节         | 沸石分子筛主体-纳米客体复合材料研究展望    | 402 |



---

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 参考文献.....                      | 403 |
| <b>第十五章 分子纳米技术</b> .....       | 405 |
| 第一节 分子组装技术.....                | 405 |
| 第二节 分子导线.....                  | 418 |
| 第三节 分子开关器件.....                | 425 |
| 参考文献.....                      | 428 |
| <b>第十六章 纳米光器件及纳米电子器件</b> ..... | 429 |
| 第一节 纳米器件的制造技术.....             | 430 |
| 第二节 纳米电子器件.....                | 439 |
| 第三节 纳米晶太阳能电池.....              | 451 |
| 第四节 纳米电子学的应用.....              | 458 |
| 参考文献.....                      | 462 |
| <b>第十七章 纳米科技的发展</b> .....      | 464 |
| 第一节 纳米科技的发展概况.....             | 464 |
| 第二节 纳米科技在材料领域中的进展及应用.....      | 471 |
| 第三节 纳米科技的发展趋势.....             | 537 |
| 参考文献.....                      | 542 |

# 第一章 绪 论

## 第一节 纳米材料的基本概念

“纳米”(nm)是一个尺度上的概念,  $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。最早把“纳米”这个术语用于技术上,是在1974年的日本,但用于命名材料是在20世纪80年代。纳米微粒尺寸为纳米数量级。一般纳米微粒尺寸限制在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围。纳米微粒的尺寸是细菌的几十分之一,与病毒大小相当,可用电子显微镜观测到。

从纳米颗粒所含原子数方面观察, $1\sim 100\text{nm}$ 之间的颗粒,其所含原子数范围应为 $10^3\sim 10^5$ 个。这将导致单位体积(或质量)的表面积比块体材料要大得多,因而出现纳米微粒电子状态发生突变,从而表现出表面效应、体积效应等特殊性质。纳米粒子具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,呈现许多特有的性质,在催化、光吸收、磁介质、医药及新材料等领域中具有广阔的应用前景。

纳米材料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。通常纳米材料指原子团簇、纳米颗粒、纳米薄膜、纳米碳管和纳米固体材料的总称。如果按维数划分,纳米材料的基本单元可以划分为三类:

- ① 零维:指在空间三维尺度均在纳米尺度,如原子团簇、纳米尺度颗粒等。
- ② 一维:指在空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等。
- ③ 二维:指在三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜、多层膜等。

由于这些单元常常具有量子性质,因此,通常对零维、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。

如果从尺寸概念上看,纳米材料包括原子团簇、纳米微粒、纳米薄膜、纳米碳管和纳米固体;从形态上,可分为粒子、晶粒或晶界等显微构造能达到纳米尺寸水平的材料。

### (1) 原子团簇

通常把仅包含几个到数百个原子或尺度小于 $1\text{nm}$ 的粒子称为“簇”,它是介于单个原子与固态之间的原子集合体。原子团簇还包括由数百个离子和分子通过化学或物理结合力组合在一起的聚集体。这类材料性质,既不同于单个原子和分子,又不同于固体和液体。它是介于气态和固态之间物质结构的新形态,常被称为“物质第五态”。

### (2) 纳米微粒

它指尺寸大于原子团簇,小于通常的微粒,一般尺寸为 $1\sim 100\text{nm}$ 。

### (3) 纳米粒子薄膜与纳米粒子层系

它主要指含有纳米粒子和原子团簇的薄膜、纳米尺寸厚度的薄膜、纳米级第二相粒子沉积镀层、纳米粒子复合涂层或多层膜。这类“纳米薄膜”一般都具有准三维结构与特征,具有异常的性能。

#### (4) 纳米碳管

1991年1月,它由日本的饭岛澄男(Sumino Iijima)首次观察到。这些纳米碳管是多层同轴管,也叫巴基管(Bucky tube)。1996年,美国著名的教授诺贝尔奖获得者斯莫利(Smalley)等人合成了成行排列的单壁纳米碳管束。每一束中含有许多纳米碳管,这些纳米碳管的直径分布很窄。我国实现了纳米碳管的定向生长,成功地合成了超长纳米碳管。纳米碳管由于具有与金刚石相同的热导和独特的力学性质等(如理论计算纳米碳管的抗张强度比钢的高100倍),使其具有十分良好的潜在应用前景,引起了人们极大兴趣。

纳米碳管由纯碳元素组成,是由类似石墨六边形网格翻卷而成的管状物,管子两端一般由含五边形的半球面网格封口。

纳米碳管直径一般在1~20nm之间,长度可以从纳米至微米量级。

纳米碳管具有许多特殊性质,使其拥有特殊的潜在应用前景。预期纳米碳管在超细高强纤维、超导线材和多相催化等方面会具有广泛的实用前景。

#### (5) 纳米固体

它是由纳米尺度水平的晶界、相界或位错等缺陷的核中的原子排列来获得具有新原子结构或微结构性的固体。它包括纳米晶体材料和纳米结构材料。“纳米晶体材料”是指通过引入很高密度的缺陷核(密度高至50%的原子或分子位于这些缺陷核内)来获得一类新的无序固体(缺陷类型包括晶界、相界、位错等),从而得到不同结构的纳米晶体材料。“纳米结构材料”指把许多的缺陷(如晶界)引入原来的完整晶体,使坐落在这些缺陷的核心区里的原子的体积分数变得可与坐落在其余晶体中的原子的体积分数相比拟,从而产生了一种新型的固体。这种固体在结构与性质上不同于晶体和玻璃。按所引入的缺陷的类型(位错、晶界、相界)可得到不同种类的纳米结构材料。

#### (6) 纳米复合材料

它可分为三种类型:第一种是0-0复合,即不同成分、不同相或者不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体。第二种是0-2复合,即把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中。它又可分为均匀弥散和非均匀弥散两大类。均匀弥散指纳米粒子在薄膜中均匀分布;非均匀弥散指纳米粒子随机地、混乱地分散在薄膜基体中。第三种是0-3复合,指把纳米粒子分散到常规的三维固体中,这种纳米复合材料具有良好的优越性和广泛的应用前景,引起了人们的强烈兴趣。

纳米层状结构也可归为纳米材料。某些介孔固体,可以作为纳米复合材料的母体,通过物理或化学的方法将纳米粒子填充在介孔中(孔洞尺寸为纳米级)。这种介孔复合材料也是纳米复合材料。

纳米科技前景是非常激动人心的,其发展速度也是十分惊人的。纳米科技主要包括纳米物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学和纳米力学。这7个分支学科具有相对独立性。纳米科学研究属于非宏观、非微观的中间领域,从而开辟了人类认识世界的新层次。纳米新科技将成为21世纪科学的前沿和主导学科,目前正处于基础研究阶段,是物理学、化学、生物学、材料学、电子学等多种学科交叉汇合点。

## 第二节 纳米材料的研究历史

人工制备纳米材料的历史可以追溯到1000多年前。那时,我们的祖先就有了制造和使用

纳米材料的历史。当时,中国人利用燃烧蜡烛的烟雾制成炭黑作为墨的原料以及用于着色的染料,就是最早的纳米材料。

1861年,随着胶体化学的建立,科学家们就开始对直径为 $1\sim 100\text{nm}$ 的粒子系统即所谓的胶体进行研究。但是限于当时的科学技术水平,化学家们并没有意识到在这样一个尺寸范围是人类认识世界的一个崭新层次,而只是从化学的角度作为宏观体系的中间环节进行研究。

1959年12月,在美国物理学会年会上,著名物理学家(1965年诺贝尔物理学奖获得者)理查德·费因曼(R. P. Feynman)教授作了“自底层构造的丰富结构”演讲。他说道:“如果我们能按照自己的愿望一个一个地安排原子,将会出现什么……这些物质将有什么性质?这是十分有趣的理论问题。虽然我不能精确回答它,但我绝不怀疑当我们能在如此小的尺度上进行操纵时,将得到具有大量独特性质的物质。”现在,理查德·费因曼演讲已被看作是纳米科技基本概念的起源。

1962年,日本理论物理大师久保亮武(R. Kubo)在金属超微粒子的理论研究发现,金属粒子显示出与块状物质不同的热性质,被科学界称做久保(Kubo)效应。

1974年,在日本精密机械学会等举办的一次国际生产工程技术会议上论及了纳米技术(Nanotechnology)的概念。当时,基于加工技术的进步和提高加工精度的可能性,以及固体物质结构的最小特征尺寸等因素,设想加工精度的界限应为纳米级。若要求加工精度为 $1\text{nm}$ ,必然要求亚纳米级精度的测量和控制技术。因此,归纳出纳米技术至少是包括材料、加工、测量以及控制技术的统一体。

1977年,美国麻州理工学院(MIT)的德雷克斯提出,从模拟活细胞中生物分子的人工类似物出发可以组装和排布原子,并称之为纳米技术(Nanotechnology)。

20世纪70年代末,人们对一些纳米颗粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究。有关描述金属颗粒费米面附近电子能级状态的久保理论日臻完善,用量子尺寸效应解释超微颗粒的某些特性也获得了成功。

1982年,IBM公司苏黎世研究实验室的海因里希·罗瑞尔博士和盖尔德·宾尼戈博士共同发明了扫描隧道显微镜,使得人类能首次在大气及常温下看见原子,也为相关的测量以及搬迁原子等奠定了基础。

1984年,德国萨尔大学的葛莱特(Gleiter)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微粒,然后在真空室中原位加压制成纳米相固体,并提出纳米材料界面的结构模型。他们发现氟化钙纳米离子晶体和二氧化钛纳米陶瓷在室温下具有良好的韧性,在 $180^\circ\text{C}$ ,经受弯曲不产生裂纹,表现出良好的陶瓷增韧。

1989年,美国加州大学洛伦兹-伯克力实验室的研究人员首次利用扫描隧道显微镜清晰地观察到了小牛胸腺DNA的右手双螺旋结构。该工作开辟了纳米生物学研究的新领域。

1990年7月,在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科学技术会议,会议决定出版三种杂志:《Nanostructured Materials》(纳米结构材料)、《Nanobiology》(纳米生物学)和《Nanotechnology》(纳米技术)。各国科学家们对纳米技术前沿领域和发展趋势进行了探讨和展望。

1991年,日本的饭岛澄男(Sumino Iijima)等人采用电弧放电合成球碳微粒时,在负极一端的沉淀物中分离获得了一种具有纳米尺度直径的碳管,即纳米碳管。1996年,美国赖斯大学的斯莫利教授等人合成了成行排列的单壁纳米碳管束,每一束中含有许多纳米碳管,并且这些纳米碳管的直径分布很窄。

纳米材料的研究,主要涉及到以下几个方面内容:制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体、薄膜,研究表征方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。制备纳米复合材料(0—0复合、0—2复合、0—3复合),研究纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构材料体系(纳米尺度的图案材料)越来越引起人们极大的兴趣。

纵观纳米科技的发展历程,可以说是一个充满创新的过程,并且是高科技及某些技术群交叉的生长点。无论是扫描隧道显微镜等纳米检测仪器的发明,还是制备纳米材料,都是创新构想并进行实践的结果。从费因曼教授提出的搬迁原子、分子来制造人类理想的结构,到目前有人探索制作“麻雀”大小的卫星,“蚊子”大小的导弹,“苍蝇”大小的飞机,“蚂蚁”大小的士兵,无一不表现出人类富于畅想,并为其实现而不断地努力。尽管目前有关纳米科技研究大多处于实验室探索阶段,很多理论并不成熟,但可以深信,通过人类的智慧,采用纳米科学技术,一定会改造自然和世界,创造出人类所希望的奇迹!

### 参考文献

- 1 曹茂盛,关长斌,徐甲强. 纳米材料导论. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2001. 5
- 2 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京:科学出版社, 2002. 1
- 3 张立德. 超微粉体制备与应用技术. 北京:中国石化出版社, 2001. 1
- 4 顾宁,付德刚,张海黔等. 纳米技术与应用. 北京:人民邮电出版社, 2002. 4
- 5 Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. Science, 1996, 274: 1701

## 第二章 纳米材料的基本 概念与性质

从尺寸概念分析, 纳米材料就是原子团簇、纳米颗粒、纳米碳管和纳米固体材料的总称, 表现为粒子、晶粒或晶界等显微构造能达到纳米尺寸水平的材料; 从特性内涵分析, 纳米材料能够体现尺寸效应(小尺寸效应)和量子尺寸效应<sup>[1]</sup>。

### 第一节 纳米微粒的定义和基本性质

纳米微粒从广义来说, 是属于准纳米材料范畴。其尺寸为纳米数量级, 大于原子团簇, 小于通常的微粒, 一般为  $1\sim 100\text{nm}$  范围内。我们知道, 动物血液中的红血球大小为  $6\,000\sim 9\,000\text{nm}$ , 一般的细菌(如大肠杆菌)为  $2\,000\sim 3\,000\text{nm}$ , 可见光的波长为  $400\sim 760\text{nm}$ , 导致人体发病的病毒的尺寸一般为几十纳米。可以看出, 纳米微粒的尺寸小于红血球的千分之一, 是细菌的几十分之一, 与病毒的大小相当。这也就是说, 纳米微粒用肉眼和一般的光学显微镜是无法看到的, 只能在电子显微镜(TEM)下才能看到。日本名古屋大学的上田良二教授曾据此给纳米微粒下了一个定义: 用电子显微镜能看到的微粒称为纳米微粒。

从微粒所含原子数方面考虑,  $1\sim 100\text{nm}$  之间的颗粒, 其所含的原子数应该在  $10^3\sim 10^5$  个之间, 所以, 纳米微粒在单位体积(或质量)的表面积要比块体材料大得多, 从而导致纳米微粒电子状态发生突变, 出现表面效应和体积效应等物理效应。现在已经发现, 当粒子尺寸进入纳米量级( $1\sim 100\text{nm}$ )时, 粒子将具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 因而表现出许多特性, 在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景。

从这个意义上讲, 可以给纳米微粒下一个相对准确的定义: 物质颗粒体积效应和表面效应两者之一显著变化者或两者都显著出现的颗粒叫做纳米颗粒或纳米微粒。

#### 一、电子能级的不连续性

##### 1. 久保(Kubo)理论<sup>[2]</sup>

久保理论是关于金属粒子电子性质的理论。该理论是 1962 年由久保及其合作者<sup>[2,3]</sup>提出的。此后, 久保和其他的研究者进一步发展了这个理论<sup>[4~7]</sup>。1986 年, 霍尔珀林(Halperin)对这一理论进行了较全面的归纳, 并用这一理论对金属超微粒子的量子尺寸效应进行了深入的分析<sup>[6]</sup>。

与通常处理大块材料费米面附近电子态能级分布的传统理论不同, 久保理论是针对金属超微颗粒费米面附近电子能级状态分布而提出来。这种差别是因为当颗粒尺寸进入到纳米量级时, 由于量子尺寸效应原大块金属的准连续能级产生离散现象。为此, 曾经有人把低温下

单个小粒子的费米面附近电子能级看成等间隔的能级。按这一模型, 单个超微粒子的热容可表示如下:

$$C(T) = k_B \exp(-\delta/k_B T) \quad (2-1)$$

式中  $\delta$ ——能级间隔;  
 $k_B$ ——玻尔兹曼常数;  
 $T$ ——绝对温度。

在高温下,  $k_B T \gg \delta$ , 温度与热容呈线性关系, 此时超微粒与块体金属的热容关系基本一致。然而, 在低温下 ( $T \rightarrow 0$ ),  $k_B T \ll \delta$ , 它们之间为指数关系。

尽管用等能级近似模型可以推导出低温下单个超微粒子的热容公式, 但是无法用实验证明该公式的正确性。这是因为我们无法对单个超微颗粒进行实验, 因此需要寻找一个超微颗粒的新理论来解决理论和实验相脱离的问题。为此, 久保对小颗粒的大集合体的电子能态做了两点主要假设:

#### (1) 简并费米液体假设

久保把超微粒子靠近费米面附近的电子状态看作是受尺寸限制的简并电子气, 并进一步假设它们的能级为准粒子态的不连续能级, 而准粒子之间相互作用可忽略不计。当  $k_B T \ll \delta$  (相邻二能级间平均能级间隔) 时, 这种体系靠近费米面的电子能级分布服从泊松 (Poisson) 分布:

$$P_n(\Delta) = \frac{1}{n! \delta} (\Delta/\delta)^n \exp(-\Delta/\delta) \quad (2-2)$$

式中  $\Delta$ ——二能态之间间隔;  
 $P_n(\Delta)$ ——对应  $\Delta$  的几率密度;  
 $n$ ——这二能态间的能级数。

如果  $\Delta$  为相邻能级间隔, 则  $n = 0$ 。

久保等人指出, 找到间隔为  $\Delta$  的二能态的几率  $P_n(\Delta)$  与哈密顿量 (Hamiltonian) 的变换性质有关。例如, 在自旋与轨道交互作用较弱和外加磁场较小的情况下, 电子哈密顿量具有时空反演的不变性, 并且在  $\Delta$  比较小的情况下,  $P_n(\Delta)$  随  $\Delta$  减小而减小。久保的模型优越于等能级间隔模型, 比较好地解释了低温下超微粒子的物理性能。

#### (2) 超微粒子电中性假设

久保认为, 对于一个超微粒子取走或放入一个电子都是十分困难的。他提出了一个著名公式:

$$k_B T \ll W \approx e^2/d \quad (2-3)$$

式中  $W$ ——从一个超微粒子取出或放入一个电子克服库仑力所做的功;  
 $d$ ——超微粒直径;  
 $e$ ——电子电荷。

此式表明, 随  $d$  值下降,  $W$  增加, 所以低温下热涨落很难改变超微粒子电中性。为此, 有人估计, 在足够低的温度下, 当颗粒尺寸为 1nm 时,  $W$  比  $\delta$  小两个数量级, 根据公式 (2-3) 可知,  $k_B T \ll \delta$ , 可见 1nm 的小颗粒在低温下量子尺寸效应很明显。

针对低温下电子能级是离散的, 并且这种离散对材料热力学性能起很大作用, 久保及其合作者指出, 相邻电子能级间距和颗粒直径的关系如图 2-1 所示, 并提出下面这个著名的公

式:

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} \propto V^{-1} \quad (2-4)$$

式中  $N$ ——一个超微粒的总导电电子数;

$V$ ——超微粒体积;

$E_F$ ——费米能级。

$E_F$  可以用下式表示:

$$E_F = \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2 n_1)^{2/3} \quad (2-5)$$

式中  $n_1$ ——电子密度;

$m$ ——电子质量。

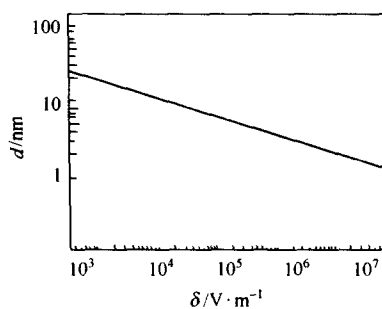


图 2-1 粒径与能级间隔的关系

由 (2-4) 式可以看出, 当粒子为球形时,  $\delta \propto \frac{1}{d^3}$ , 即随粒径的减小, 能级间隔增大。

由于久保理论与某些实验的结果存在一些分歧, 所以, 久保理论提出后, 20 多年来一直存在争论。1986 年, 霍尔珀林经过深入的研究指出,  $W$  的变化是由于在实验过程中电子由金属粒子向氧化物或其他支撑试样的基体传输量的变化所引起的。因此, 他认为实验结果与久保理论的偏差并不能说明久保理论是错误的, 而应该从实验本身找原因。

20 世纪 70~80 年代, 超微粒制备技术的发展和实验条件的不断完善, 在超微粒物性的研究上取得了一些突破性的进展。例如, 用电子自旋共振、磁化率、磁共振和磁弛豫及热容等测量结果都证实了超微粒存在量子尺寸效应, 这就进一步支持和发展了久保理论。

## 2. 电子能级的统计学和热力学<sup>[6~10]</sup>

在试样进行热力学实验时, 外界磁场的强弱程度、自旋与轨道交互作用  $\langle H_{so} \rangle$  的强弱程度, 以及其他的一些外界条件, 都会对电子能级分布产生影响, 使电子能级分布遵循不同的规律。

实际上由小粒子构成的试样中粒子的尺寸有一个分布, 因此它们的平均能级间隔  $\delta$  也有一个分布。在处理热力学问题时, 首先考虑粒子具有一个  $\delta$  的情况, 然后在  $\delta$  分布范围 (粒径分布范围) 内进行平均。设所有小粒子的平均能级间隔处于  $\delta \sim \delta + d\delta$  范围内, 这种小粒子的集合体称为子系统。这个子系统的电子能级分布依赖于粒子的表面势和电子哈密顿量的基本对称性。在这个子系统里的所有粒子都为近球形, 只是表面有些粗糙 (原子尺度的), 这就导致粒子的表面势不同。球形粒子本来具有高的对称性, 产生简并态, 但粒子表面势的不同使得简并态消失。在这种情况下电子能级服从什么规律 (几率密度) 取决于哈密顿量的变换性质。哈密顿量的变换性质主要取决于电子自旋与轨道相互作用  $\langle H_{so} \rangle$ 、外场  $\mu_B H$  与  $\delta$  相比较的强弱程度。根据  $\langle H_{so} \rangle$  和  $\mu_B H$  强弱程度不同, 电子能级分布存在四种情况, 即几率密度  $P_{n_1}^a$  可能具有四种分布。这里  $n_1$  表示电子能级数;  $a=0, 1, 2, 4$ , 代表不同的分布, 即泊松分布、正交分布、么正分布和耦对分布 (见表 2-1)。

设电子的整个能谱用能态间隔表示为  $\dots, -\Delta'_2, -\Delta'_1, \Delta_0, \Delta_1, \Delta_2, \dots$ , 外场  $H=0$  时找到  $n_1$  个电子能级的几率可以写成:

$$P_{n_1}^a(\dots, -\Delta'_2, -\Delta'_1, \Delta_0, \Delta_1, \Delta_2, \dots) \quad (2-6)$$

实际上, 影响材料热力学性的只有接近费米面的几个能级 ( $n_1 \leq 3$ ), 因此在只考虑电子能



级的各种分布不需考虑整个能谱时,一般只需考虑费米面附近的两三个能级就足够了。为了解

表 2-1 不同外场条件下电子能级分布函数 ( $P_n^a$ ) 的类型

| $a$                                                                        | 分 布  | 磁能 $\mu_B H^*$ | 自旋-轨道交互作用能    |
|----------------------------------------------------------------------------|------|----------------|---------------|
| 0                                                                          | 泊松分布 | 大              | 小             |
| 1                                                                          | 正交分布 | 小              | 小 大 (偶数电子的粒子) |
| 2                                                                          | 么正分布 | 大              | 大             |
| 4                                                                          | 耦对分布 | 小              | 大 (奇数电子的粒子)   |
| * $\mu_B$ (玻尔磁子) = $\frac{e\hbar}{2mc} = 3.708 \times 10^{-24} \text{J/A}$ |      |                |               |

决低温 ( $k_B T \ll \delta$ ) 的问题,丹顿 (Denton) 等人在 1973 年对  $n_1 = 2$  和  $n_1 = 3$  情况给出了费米面附近电子能级几率密度  $p_2^a(\Delta)$  和  $p_3^a(\Delta, \Delta')$  的表示式:

$$P_2^a(\Delta) = \Omega_2^a \delta^{-1} (\Delta/\delta)^a \exp[-B^a(\Delta/\delta)] \quad (2-7)$$

$$P_3^a(\Delta, \Delta') = \Omega_3^a \delta^{-(3a+2)} [\Delta \Delta' (\Delta + \Delta')]^a \cdot \exp[-a(\Delta^2 + \Delta \Delta' + \Delta'/3\delta)]^2 \quad (2-8)$$

在上式中,  $\Delta$  和  $\Delta'$  为能级间隔。在  $n_1 = 2$  时只有一个能级间隔  $\Delta$ ;  $n_1 = 3$  时,有两个能级间隔  $\Delta, \Delta'$ ;  $a = 1, 2, 4$ 。式 (2-6) 和 (2-7) 中的参数  $B^a, \Omega_2^a, \Omega_3^a$  如表 2-2 所列。

表 2-2 2 个和 3 个能级的近似分布函数 ( $P_2^a$  和  $P_3^a$ ) 的参数  
(丹顿等人采用的参数)

| $a$ | 分 布 | $\Omega_2^a$  | $\Omega_3^a$     | $B^a$     |
|-----|-----|---------------|------------------|-----------|
| 1   | 正交  | $\pi/2$       | $(32\pi)^{-1/2}$ | $\pi/4$   |
| 2   | 么正  | $32/\pi^2$    | 0.7017           | $4/\pi$   |
| 4   | 耦对  | $(64/9\pi)^3$ | 2.190            | $64/9\pi$ |

电子哈密顿量的性质与几率密度类型之间的关系可归纳如下:

① 如果哈密顿量具有时间的反演不变性、空间的反演不变性或总角动量为  $\hbar$  的整数倍时,则适用正交分布 ( $a=1$ ),也就是适用于自旋-轨道耦合 ( $\langle H_{so} \rangle$ ) 和外场作用能与  $\delta$  相比很小的情况。 $\langle H_{so} \rangle$  很小的有 Li、Na、K、Mg、Al 等轻元素。

② 如果哈密顿量只具有时间反演不变性,而且总角动量是  $\hbar$  的半整数倍时,则适用于耦对分布 ( $a=4$ ),也就是适用于  $\langle H_{so} \rangle$  很强,但外场很弱,并且每个粒子的电子数为奇数的情况;如果哈密顿量只具有时间反演不变性,总角动量为  $\hbar$  整数倍时,则适用于正交分布,也就是  $\langle H_{so} \rangle$  很强,外场作用能很低,每个粒子含有电子数为偶数的情况适用此分布。

③ 当  $\langle H_{so} \rangle$  和外场都很强时,哈密顿量的时间反演不变性被强外场破坏了,则适用于么正分布 ( $a=2$ )。

④ 当外场很强,而  $\langle H_{so} \rangle$  很弱,不同自旋态不再耦合,适用于泊松分布。

有人利用 (2-6) 和 (2-7) 式计算了低温下实际试样,即粒径有一个分布 ( $\delta$  有一个分布) 情况下的热容  $C$  和磁化率。格林伍德 (Greenwood) 等人指出每个小金属粒子含有的电子数的奇偶性会使得试样的热容和磁化率有很大的差别。对于每个原子只含有一个导电电子的