

总主编 曹茂盛 蒋成禹 田永君

总主审 吴 林 马莒生 方洪渊

材料科学与工程系列教材(二)

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

曹茂盛 关长斌 徐甲强 编著

荆天辅 王亭杰 吉泽升 审

纳米材料导论

哈尔滨工业大学出版社

1025370

材料科学与工程系列教材(二)

总主编 曹茂盛 蒋成禹 田永君

总主审 吴 林 马莒生 方洪渊

纳米材料导论

曹茂盛 关长斌 徐甲强 编著

荆天辅 王亭杰 吉泽升 审

哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨

0182801

内 容 简 介

本书主要介绍纳米材料的基本概念和基本性质,着重介绍纳米粒子、纳米薄膜、纳米固体等材料的制备方法和基本性能。结合作者的科研实践,加设纳米材料合成制备专题。

本书可作为高等学校材料科学与工程各专业本科生教材、研究生教学参考书,也可供相关专业工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料导论/曹茂盛编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001.8

材料科学与工程系列教材(二)

ISBN 7-5603-1645-X

I. 纳... II. 曹... III. 纳米材料-教材
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048656 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451—6414749
印 刷 肇东粮食印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 11.25 字数 264 千字
版 次 2001 年 8 月第 1 版 2002 年 3 月第 2 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-1645-X/TB·15
印 数 3 001 ~ 8 000
定 价 15.00 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大型系列教学丛书,其中第一系列、第二系列教材已分别被列为国家新闻出版总署“九五”、“十五”重点图书出版计划。第一系列教材9种已于1999年陆续出版。编写本系列教材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较为广泛的知识平台的原则,并根据培养目标,确定书目、编写大纲及主干内容。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专家,对本系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各册的体系结构。经过全体编审人员的共同努力,第二系列教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等学校材料工程专业教育发展的需要,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专业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,以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、够用的原则,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

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、硕课程。为了满足高等教育及广大读者的需要,哈尔滨工业大学出版社材料科学与工程系列教材编审委员会组织编写了《纳米材料导论》、《超微粒子工艺学》、《超微粒子制备科学与技术》、《纳米材料学》、《纳米材料与纳米结构导论》等,本书为其中之一。

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。全书分为六章,第一章介绍了纳米材料的基本概念与性质;第二章介绍了纳米粒子的制备方法,分为物理方法、化学方法及综合方法;第三章介绍了纳米薄膜材料的功能特性、制备技术及应用;第四章介绍了纳米固体材料的结构特点、界面研究方法、性能、制备技术及应用;第五章介绍了纳米复合材料的分类、性能;第六章为纳米材料合成制备专题。

本书绪论和第一、二章由哈尔滨工程大学曹茂盛编写;第三章、第六章第三节由郑州轻工业学院徐甲强编写;第四章、第五章、第六章的第四节、第六节和第七节由燕山大学关长斌编写;第六章第一节由哈尔滨工程大学张义、田秋编写,第二节由哈尔滨工程大学曹茂盛、侯彦芬编写,第五节由哈尔滨工程大学杨会静编写。全书由曹茂盛统稿,由燕山大学荆天辅、清华大学王亭杰、哈尔滨理工大学吉泽升审。

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,并得到了哈尔滨工业大学出版社“材料科学与工程系列教材编审委员会”的大力指导,和清华大学、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、燕山大学、哈尔滨理工大学、黑龙江大学等学校的大力支持,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

2001 年 7 月于哈尔滨

目 录

绪 论	1
0.1 纳米科技的兴起	1
0.2 纳米材料的研究历史	1
0.3 纳米材料的主要研究内容	2
第一章 纳米材料的基本概念与性质	5
1.1 纳米材料的基本概念	5
1.2 纳米微粒的基本性质	6
1.3 纳米微粒的物理特性	14
参考文献	23
第二章 纳米粒子的制备方法	24
2.1 纳米粒子制备方法评述	24
2.2 制备纳米粒子的物理方法	25
2.3 制备纳米粒子的化学方法	33
2.4 制备纳米粒子的综合方法	39
参考文献	46
第三章 纳米薄膜材料	48
3.1 纳米薄膜材料的功能特性	48
3.2 纳米薄膜材料制备技术	51
3.3 纳米薄膜材料的应用	73
参考文献	75
第四章 纳米固体材料	77
4.1 纳米固体材料结构特点	77
4.2 纳米固体材料界面的研究方法	81
4.3 纳米固体材料的性能	89
4.4 纳米固体材料制备方法	102
4.5 纳米固体材料的应用	107
参考文献	111

第五章 纳米复合材料	112
5.1 纳米复合材料分类	112
5.2 纳米复合材料性能	114
5.3 陶瓷基纳米复合材料	119
5.4 金属基纳米复合材料	128
5.5 高分子基纳米复合材料	136
参考文献	140
第六章 纳米材料合成制备专题	142
6.1 激光驱动气相合成纳米硅基陶瓷粉末	142
6.2 热管炉加热气相合成纳米铁基磁性粉末	145
6.3 纳米粒子的化学合成理论与技术	148
6.4 Y-PSZ 纳米粒子团聚性研究	157
6.5 Ni-P-纳米粒子化学复合镀理论与技术	161
6.6 TiO ₂ 纳米薄膜性能研究	165
6.7 Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 纳米复相陶瓷材料研究	168
参考文献	171

绪 论

0.1 纳米科技的兴起

1959年,美国著名物理学家(1965年诺贝尔物理学奖获得者)费因曼教授(R. P. Feynman)曾指出:“如果有一天人类能够按人的意志安排一个原子和分子,那将会产生什么奇迹?”今天,这个美好的愿望已经开始走向现实。目前,人类已经能够制备出包括有几十个到几万个原子的纳米颗粒,并把它们作为基本单元构造一维量子线、二维量子面和三维纳米固体,创造出相同物质传统材料完全不具备的奇特性能。这就是面向21世纪的纳米科学技术。1990年纳米科技正式有了自己的名称——Nano Science and Technology。其标志是美国巴尔的摩首届NST会议和两种专业国际刊物“Nanotechnology”和“Nanobiology”的出版。

0.2 纳米材料的研究历史

人类对物质的认识分为宏观和微观两个层次。宏观是指研究的对象尺寸很大,并且下限有限,上限无限(肉眼可见的是最小宏观,而上限是天体、星系)。到目前为止,人类对宏观物质结构及运动规律已经有相当的了解,一些学科领域都已建立,如力学、地球物理学、天体物理学、空间科学等。微观指原子、分子,以及原子内部的原子核和电子,微观有上限而无法定义下限。

19世纪末到20世纪初,人类对微观世界的认识已延伸到一定层次,时间上达到纳秒、皮秒和飞秒数量级。建立了相应的理论,例如原子核物理、粒子物理、量子力学等。

相对而言,在原子、分子与宏观物质的中间领域,人类的认识还相当肤浅,被誉为有待开拓的“处女地”。近20年以来,人类已经发现,在微观到宏观的中间物质出现了许多既不同于宏观物质,也不同于微观体系的奇异现象。下面对纳米材料的研究历史作简要介绍。

事实上,人工制备纳米材料的历史至少可以追溯到1000年以前。当时,中国人利用燃烧的蜡烛形成的烟雾制成碳黑,作为墨的原料或着色染料,科学家们将其誉为最早的纳米材料。中国古代的铜镜表面防锈层是由 SnO_2 颗粒构成的薄膜,遗憾的是当时人们并不知道这些材料是由肉眼根本无法看到的纳米尺度小颗粒构成。1861年,随着胶体化学(colloid chemistry)的建立,科学家们开始对1~100nm的粒子系统(colloids)进行研究。但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,而仅仅是从化学角度作为宏观体系的中间环节进行研究。

20 世纪初,有人开始用化学方法制备作为催化剂使用的铂超微颗粒。1929 年, Kehlshuthe 用 Al、Cr、Cu、Fe 等金属作电极,在空气中产生弧光放电,得到了 15 种金属氧化物的溶胶。同年, Welesley 等人开始对超微颗粒进行 X 光射线实验研究。1940 年, Ardeume 首次采用电子显微镜对金属氧化物的烟状物进行观察。1945 年, Balk 提出在低压惰性气体中获得金属超微粒子的方法。现在看来,20 世纪上半叶的研究特点是,人类已经自觉地把纳米微粒作为研究对象来探索纳米体系的奥秘。

20 世纪 50 年代末, Y. Aharonov 和 D. Bohm 预计,在微米、亚微米(纳米材料尺寸上限)的细小体系中,一束电子分成两束,以形成不同的位相,重新相遇后会产生电子波函数干涉现象,从而导致电导的波动性。60 年代初, R. G. Chambers 等人用实验观察到了电子束的波动性,证明了 Y. Aharonov 的预言。几乎在同一时期,日本理论物理大师 R. Kubo 在金属超微粒子的理论研究中发现,金属粒子显示出与块状物质不同的热性质,被科学界称做 Kubo 效应。1963 年, Ryozi Uyedo 及其合作者发展了气体蒸发法(gas evaporation method)或称为气体冷凝法(gas condensation method),通过在纯净气体中的蒸发和冷凝过程获得了单个金属微粒的形貌和晶体结构。

70 年代末,美国 MIT 的 W. R. Cannon 等人发明了激光驱动气相合成数十纳米尺寸的硅基陶瓷粉末(Si、SiC、Si₃N₄),从此,人类开始了规模生产纳米材料的历史。1977 年, 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,并称其为纳米技术——Nano Technology。70 年代末到 80 年代初,人类对纳米微粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究,在描述金属微粒方面可达电子能级状态的 Kubo 理论日臻完善,在用量子尺寸效应解释超微粒子等特性方面也获得了极大成功。

1984 年,原联邦德国萨尔蓝大学 Gleitor 教授采用惰性气体蒸发原位加压法制备了具有清洁界面的纳米晶体 Pd、Cu、Fe 等多晶纳米固体。1987 年,美国 Argon 实验室 Siegol 博士用同样方法制备了人工纳米材料 TiO₂ 等晶体。90 年代初,采用各种方法制备的人工纳米材料已多达百种,其中,引起科技界极大重视的纳米粒子应属于团簇粒子。团簇的尺寸一般在 1nm 以下,它由几个到几百个原子构成。1985 年,美国科学家 Kroto 等人用激光加热石墨蒸发法在甲苯中形成碳的团簇 C₆₀ 和 C₇₀。1991 年,日本 NEC 公司电镀专家 Iijima 在用 HRTEM 检查 C₆₀ 分子时意外发现了完全由碳原子构成的纳米碳管。

纵观 90 年代纳米材料研究现状,可以证明人类已在各个学科层面上开展了深入细致的研究并逐渐形成了纳米科学与技术群和高科技生长点。

0.3 纳米材料的主要研究内容

所谓纳米材料,从狭义上说,就是有关原子团簇、纳米颗粒、纳米线、纳米薄膜、纳米碳管和纳米固体材料的总称。从广义上看,纳米材料应该是晶粒或晶界等显微构造能达到纳米尺寸水平的材料。当然,纳米材料的制备原料首先必须是纳米级的。按传统的材料学科体系划分,纳米材料又可进一步分为纳米金属材料、纳米陶瓷材料、纳米高分子材料和纳米复合材料。若按应用目的分类,可将纳米材料分为纳米电子材料、纳米磁性材料、纳米隐身材料、纳米生物材料等等。为了便于叙述纳米材料的主要研究内容,笔者将从狭

义的角度加以介绍。

1. 原子团簇

原子团是由多个原子组成的小粒子,它们比无机分子大,但比具有平移对称性的块体材料小,它们的原子结构(键长、键角和对称性等)和电子结构不同于分子,也不同于块体。描述原子团簇特性的学科是近年来才发展起来的,称之为原子团簇物理。原子团簇的尺寸一般小于 20nm,约含几个到 10^5 个原子。原子团簇具有很多独特性质:

- (1)具有硕大的表面积比而呈现出表面或界面效应;
- (2)幻数效应;
- (3)原子团尺寸小于临界值时的“库仑爆炸”;
- (4)原子团逸出功的振荡行为等。

目前,研究原子团簇的结构与特性主要有两方面的工作,一方面是理论计算原子团簇的原子结构、键长、键角和排列能量最小的可能存在结构;另一方面是实验研究原子团簇的结构与特性,制备原子团,并设法保持其原有特性压制成块,进而开展相关应用研究。

2. 纳米颗粒

纳米颗粒是指颗粒尺寸为纳米量级的超微颗粒,它的尺度大于原子团簇,小于通常的微粉,一般在 1~100nm 之间。这样小的物体只能用高分辨的电子显微镜观察。为此,日本名古屋大学上田良二教授给纳米颗粒下了一个定义:用电子显微镜才能看到的微粒称为纳米颗粒。纳米颗粒与原子团簇不同,它们一般不具有幻数效应,但具有量子效应、表面效应和分形聚集特性等。纳米颗粒的应用前景,除了光、电、磁、敏感和催化特性外,就是由 5~50nm 的纳米颗粒在高真空下原位压制纳米材料,或制作纳米颗粒涂层,或根据纳米颗粒的特性设计紫外反射涂层、红外吸收涂层、微波隐身涂层,以及其他的纳米功能薄膜。

3. 纳米碳球

纳米碳球的主要代表是 C_{60} 。由此可见,60 个 C 原子组成封闭的球形,是 32 面体,即由 20 个六边形(类似苯环)和 12 个五边形构成一个完整 C_{60} 。这种结构与常规的碳的同素异形体金刚石和石墨层状结构完全不同,物理化学性质非常奇特,如电学性质、光学性质和超导特性。

4. 纳米碳管

纳米碳管是纳米材料的一支新军。它由纯碳元素组成,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。纳米碳管有许多特性,有强烈的应用背景,预测它们在超细高强纤维、复合材料、大规模集成电路、超导线材和多相催化等方面有着广泛的用途。

5. 纳米薄膜与纳米涂层

这种薄膜具有纳米结构的特殊性质,目前可以分为两类:

- (1)含有纳米颗粒与原子团簇——基质薄膜;
- (2)纳米尺寸厚度的薄膜,其厚度接近电子自由程和 Debye 长度,可以利用其显著的量子特性和统计特性组装成新型功能器件。

例如,镶嵌有原子团的功能薄膜会在基质中呈现出调制掺杂效应,该结构相当于大原子-超原子膜材料,具有三维特征;纳米厚度的信息存贮薄膜具有超高密度功能,这类集成器件具有惊人的信息处理能力;纳米磁性多层膜具有典型的周期性调制结构,导致磁性材料的饱和磁化强度的减小或增强。对这些问题的系统研究具有重要的理论和应用意义。

6. 纳米固体材料

具有纳米特征结构的固体材料称为纳米固体材料。例如,由纳米颗粒压制烧结而成的三维固体,结构上表现为颗粒和界面双组元;原子团簇堆压成块体后,保持原结构而不发生结合长大反应的固体。原子团用高速高压气流带动等。其中,由原子团簇堆压成的纳米金属材料具有很大的强度和稳定性,以及很强的导电能力,这类材料存在大量晶界,呈现出特殊的机械、电、磁、光和化学性质。已经发现,由纳米硅晶粒和晶界组成的纳米固体材料,其晶粒和边界几乎各占体积一半,具有比本征晶体硅高的电导率和载流子迁移率,电导率的温度系数很小,这些特殊性正在被进一步研究。

7. 纳米复合材料

增强相为纳米颗粒、纳米晶须、纳米晶片、纳米纤维的复合材料称为纳米复合材料。增强相必须是纳米级;基体可以是纳米级,也可以是常规材料。纳米第二相的加入,可提高基体的性能。纳米复合材料包括金属基、陶瓷基和高分子基纳米复合材料。复合方式有:晶内型、晶间型、晶内-晶间混合型、纳米-纳米型等。

第一章 纳米材料的基本概念与性质

1.1 纳米材料的基本概念

从尺寸概念分析,纳米材料就是关于原子团簇、纳米颗粒、纳米薄膜、纳米碳管和纳米固体材料的总称。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。

1.1.1 原子团簇

通常把仅包含几个到数百个原子或尺度小于1nm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。原子团簇比无机分子大,比具有平移对称性的块体材料小。它们的原子结构(键长、键角和对称性等)和电子结构不同于分子,也不同于块体。事实上,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,其物理和化学性质也随所包含的原子数而变化,性质上既不同于单个原子和分子,又不同于固体和液体,它不能用两者性质做简单线性外延或内插来得到,而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”。

1.1.2 纳米微粒

纳米微粒尺寸为纳米数量级,它们的尺寸大于原子团簇,小于通常的微粒,一般尺寸为1~100nm。也就是说,纳米微粒是肉眼和一般显微镜下看不见的微粒子。我们知道,血液中的红血球大小为6000~9000nm,一般细菌(如大肠杆菌)为2000~3000nm,可见光波长为400~760nm,引发人体发病的病毒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,与病毒大小相当。日本名古屋大学上田良二教授曾经给纳米微粒下了一个定义:用电子显微镜(TEM)能看到的微粒称为纳米微粒。

从颗粒所含原子数方面考虑,1~100nm之间的颗粒,其原子数范围应该是 $10^3 \sim 10^5$ 个。纳米微粒单位体积(或质量)的表面积比块体材料要大很多,这将导致纳米微粒电子状态发生突变,从而出现表面效应、体积效应等。已经发现,当粒子尺寸进入纳米量级(1~100nm)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,因而表现出许多特有的性质,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。

从这个意义上说,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。

1.1.3 纳米粒子薄膜与纳米粒子层系

纳米粒子薄膜与纳米粒子层系主要是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。上述纳米膜系一般都具有准三维结构与特征,性能异常。

一般而言,金属、半导体和陶瓷的细小颗粒在第二相介质中都有可能构成纳米复合薄膜。这类二维复合膜由于颗粒的比表面积大,且存在纳米颗粒尺寸效应和量子尺寸效应,以及与相应母体的界面效应,故具有特殊的物理性质和化学性质。有关性质在后续章节中做详细介绍。

1.1.4 纳米固体

纳米固体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质的固体。

1. 纳米晶体材料

通过引入很高密度的缺陷核,密度高至 50% 的原子(分子)位于这些缺陷核内,可以获得一类新的无序固体(缺陷类型:晶界、相界、位错等),从而得到不同结构的纳米晶体材料。在纳米晶体材料中,各晶体间的边界的原子的取向和晶界倾斜导致特殊结构的形成,即边界区中集中了晶格错配,形成远离平衡的结构。

2. 纳米结构材料

纳米结构材料的基本概念是把许多的缺陷(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(在结构上和性质上不同于晶体和玻璃)。根据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,但所有这些都具有下述共同的微观结构特征:它们由弹性畸变结晶区所分隔的许多缺陷核心区所组成。这种不均匀结构使得纳米结构材料与玻璃那种均匀无序固体有所不同。

1.1.5 纳米复合材料

纳米复合材料大致包括三种类型: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 0-3 复合,即把纳米粒子分散到常规的三维固体中,用这种方法获得的纳米复合材料由于它的优越性能和广泛的应用前景,成为当今纳米材料科学研究的热点之一。第三种是 0-2 复合,即把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中,这种 0-2 复合材料又可分为均匀弥散和非均匀弥散两大类:均匀弥散是指纳米粒子在薄膜中均匀分布;非均匀弥散是指纳米粒子随机地、混乱地分散在薄膜基体中。此外,有人把纳米层状结构也归结为纳米材料,由不同材质构成的多层膜也称为纳米复合材料。近年来引人注目的凝胶材料(也称介孔固体),同样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(孔洞尺寸为纳米或亚微米级),这种介孔复合体也是纳米复合材料。

1.2 纳米微粒的基本性质

1.2.1 电子能级的不连续性

1. Kubo 理论

Kubo 理论是关于金属粒子电子性质的理论。该理论最初(1962 年)由 Kubo 及其合作

者提出,后经他们发展。1986年, Halperin 对这一理论又进行了比较全面的归纳,并对金属超微颗粒的量子尺寸效应进行了深入的分析。

对于金属超微颗粒,费米面附近电子能级状态分布与块体材料截然不同。由于颗粒尺寸进入到纳米级时,量子效应导致原块体金属的准连续能级产生离散现象,故有人将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,由此计算出单个超微颗粒的比热容为

$$c(T) = k_B \exp(-\delta/k_B T) \quad (1.1)$$

式中, δ 为能级间隔; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。

在高温下, $k_B T \gg \delta$, $c \propto T$, 此时超微颗粒与块体金属的比热容关系基本一致。然而,在低温下 ($T \rightarrow 0$), $k_B T \ll \delta$, $c(T)$ 呈指数关系。

事实上,根本无法用实验验证(1.1)式,这是因为我们无法对单个超微颗粒进行实验。Kubo 对小颗粒的大集合体的电子能态做了两点假设。

(1) 简并费米液体假设

Kubo 认为,超微颗粒靠近费米面附近的电子状态是受尺寸限制的简并电子气,他们的能级为准粒子态的不连续能级,准粒子之间交互作用可以忽略不计。当相邻二能级间平均能级间隔 $k_B T \ll \delta$ 时,这种体系费米面附近的电子能级分布服从 Poisson 分布,即

$$P_n(\Delta) = \frac{1}{n!} \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^n \exp\left(-\frac{\Delta}{\delta}\right) \quad (1.2)$$

式中, Δ 为二能态之间间隔; $P_n(\Delta)$ 为对应 Δ 的几率密度; n 为这二能态间的能级数。若 Δ 为相邻能级间隔,则 $n = 0$ 。

Kubo 指出,间隔为 Δ 的二能态几率 $P_n(\Delta)$ 与哈密顿量的变换性质有关。在自旋与轨道交互作用较弱和外加磁场小的情况下,电子哈密顿量具有时空反演的不变性。进一步地,在 Δ 比较小的情况下, $P_n(\Delta)$ 随 Δ 减小而减小。

显然, Kubo 的模型优于等能级间隔模型,它可以较好地解释低温下超微颗粒的物理性能。

(2) 超微颗粒电中性假设

Kubo 认为,对于一个超微颗粒,取走或移入一个电子都是十分困难的。他提出了一个著名公式

$$k_B T \ll W \approx e^2/d \quad (1.3)$$

式中, W 为从一个超微颗粒取走或移入一个电子克服库仑力所做的功; d 为超微颗粒的直径; e 为电子电荷。

由式(1.3)可以看出,随着 d 值下降, W 增加。所以低温下热涨落很难改变超微颗粒的电中性。有人曾作出估计,在足够低的温度下,当颗粒尺寸为 1nm 时, W 比 δ 小两个数量级,由式(1.3)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。

2. 电子能级的统计学和热力学

试样进行热力学实验时,总是处于一定的外界条件下。例如,外界磁场的强弱程度,自旋与轨道交互作用 $\langle H_{so} \rangle$ 的强弱程度都会对电子能级分布产生影响,使电子能级分布服从不同的规律。

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 δ 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 δ 的情况,然后在分布范围(粒径分布范围)内进行平均。设所有粒子的平均能级间隔处于 $\delta \sim \delta + d\delta$ 范围内,则这种小粒子的集合体称为子系统(subensemble),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。在这个子系统里所有粒子为近球形,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度对称性,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 δ 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 表示能级数, $a = 0, 1, 2, 4$, 它代表不同的分布,即泊松分布、正交分布、么正分布和耦对分布(见表 1.1)。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

$$P_{n_1}^a(\dots, -\Delta'_2, -\Delta'_1, \Delta_0, \Delta_1, \Delta_2, \dots) \quad (1.4)$$

实际上,影响材料热力学性能的只有接近费米面的几个能级($n_1 \leq 3$),因此只考虑电子能级的各种分布时,不需考虑整个能谱,一般只考虑费米面附近的两三个能级就足够了。为了解决低温($k_B T \ll \delta$)的问题,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

$$P_2^a(\Delta) = \Omega_2^a \delta^{-1} \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^a \exp\left[-B^a \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^2\right] \quad (1.5)$$

$$P_3^a(\Delta, \Delta') = \Omega_3^a \delta^{-(3a+2)} [\Delta \Delta' (\Delta + \Delta')]^a \times \exp\left[\frac{-a(\Delta^2 + \Delta \Delta' + \Delta'^2)}{3\delta}\right]^2 \quad (1.6)$$

式中, Δ 和 Δ' 为能级间隔,在 $n_1 = 2$ 时只有一个能级间隔 Δ ; $n_1 = 3$ 时有两个能级间隔 $\Delta, \Delta', a = 1, 2, 4$ 。式(1.5)和(1.6)中的参数 $B^a, \Omega_2^a, \Omega_3^a$ 如表 1.2 所示。

表 1.1 不同外磁场条件下电子能级分布函数的类型

a	分 布	磁能 $\mu_B H^*$	自旋 - 轨道交作用能
0	泊松分布	大	小
1	正交分布	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)

* μ_B — 波尔磁子 = $\frac{e\hbar}{2mc} = 3.708\pi \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{m/A}$ 。

表 1.2 两个和三个能级的近似分布函数的参数

a	分 布	Ω_2^a	Ω_3^a	B^a
1	正交	$\pi/2$	$(3\pi)^{-1/2}$	$\pi/4$
2	么正	$33/\pi^2$	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 δ 相比很小的情况。 $\langle H_{so} \rangle$ 很小的元素有 Li、Na、K、Mg、Al 等轻元素。

(2) 如果哈密顿量只具有时间的反演不变性,而且总角动量为 \hbar 的半整数倍时,则适用于耦对分布 ($a = 4$),也就是适用于外场很弱并且每个粒子的电子数为奇数的情况;如果哈密顿量具有时间的反演不变性,但总角动量为 \hbar 的整数倍时,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,则适用正交分布 ($a = 2$)。

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

Denton 等人利用式(1.5)和(1.6)计算了低温下实际试样的比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金属元素,一半金属粒子含有偶数电子,另一半粒子含有奇数电子。含有偶数导电电子的金属元素,如 Mg、Sn、Zn、Cd、Hg 或 Pb,粒子含有偶数电子。这种情况只有在金属粒子与支撑材料之间没有电子传递的条件下成立。由于粒子含有的电子数奇偶性不同,粒子的配分函数 Z 的表达式也会不同。这是因为电子数的奇偶性会影响电子的组态。图 1.1、1.2 给出粒子中含偶数或奇数电子时的电子组态。

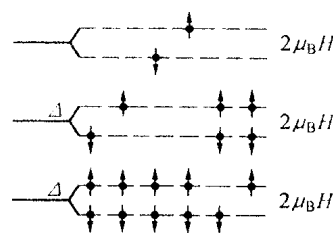
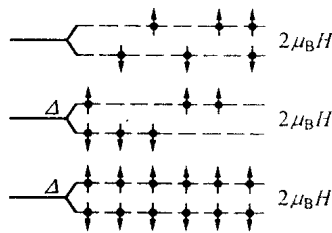


图 1.1 粒子含有偶数电子时的电子能级图

图 1.2 粒子含有奇数电子时的电子能级图

(在两种情况下,图中从左到右电子由基态逐渐进入较高的激发态)

粒子的配分函数 Z 、比热容 c 和磁化率 χ 可表示为

$$Z = 1 + \sum_{j \neq 0} e^{-\beta E_j} \quad (1.7)$$

$$c = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \quad (1.8)$$

$$\chi = \beta^{-1} \frac{\partial^2}{\partial H^2} \ln Z \quad (1.9)$$

式中, $\beta = (k_B T)^{-1}$; E_j 为允许出现的电子组态下的能谱。Denton 等人求实际试样的 c 和 χ 的过程是首先计算一个子系统(所有粒子的粒径, δ 值十分接近,即平均能级间隔分布在 $\delta \sim \delta + d\delta$ 范围内)的 χ 和 c ,然后计算在粒径尺寸分布范围内各个子系统的 χ 和 c 的平均值。下面是他们计算低温下 χ 和 c 的具体过程。

在低温下仅仅邻近基态的电子状态对 χ 和 c 起重要作用,因此考虑费米面附近三个能级(两个能级间隔 Δ 和 Δ')就足够了。在这种情况下电子组态如图 1.1 所示。图中从左至右电子由基态逐渐进入激发态。根据此图分别求出各种组态下的 E_j ,代入式(1.7)可以