

材料科学经典著作选译

第二版

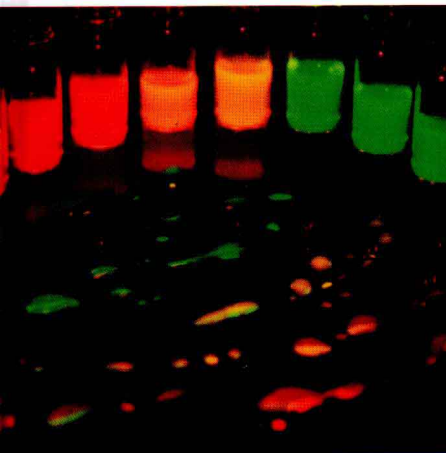
# 纳米结构和纳米材料

## 合成、性能及应用

### Nanostructures and Nanomaterials

#### Synthesis, Properties, and Applications

#### 2nd Edition



Guozhong Cao Ying Wang 著

董星龙 译

NAMI JIEGOU HE NAMI CAILIAO

第二版

# 纳米结构和纳米材料

合成、性能及应用

Nanostructures and Nanomaterials

Synthesis, Properties, and Applications

2nd Edition

Guozhong Cao Ying Wang 著

董星龙 译

# 译者的话

纳米科技已经成为世界高新技术战略竞争的前沿，是未来新技术发展的重要源泉。目前已经出版了大量有关纳米科技的专著、科普读物和教材，但是由于本领域发展迅速，新现象、新理论层出不穷，需要不断地进行知识更新。本译著的特点在于，以当今最新的纳米结构和纳米材料的研究成果为实例，阐述纳米科学与技术的基础知识和应用范围，有助于人们对该领域的全面了解，也有助于从事具体研究工作的专家在特定领域中发现更多的信息。

由于在高校中从事纳米材料的教学和科研工作，所以译者一直希望能够找到一本适合于研究生使用的通用教材，使学生们能够对纳米材料及其结构有全面的了解，也期望该通用教材具备专业教材的特点，使即将从事纳米材料研究的学生们能够在相关研究方向上获得更多的背景知识。在科学研究和人才培养日益国际化的形势下，有关纳米材料的通俗科普读物以及侧重研究成果的众多作者共同完成的专著已经不能作为一本很好的教材。

2008年译者有幸作为访问学者赴美国华盛顿大学，在曹国忠教授领导的研究团队中从事短期合作研究。曹国忠教授将他所编写的《*Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*》一书赠与译者，译者惊奇地发现这正是寻找的那一本书：论述系统而全面，强调基础知识，且易于学习。毫不迟疑，回国后译者就开始了翻译工作，并将此书作为教材在教学中使用。

本书英文版的第一版于2004年首次印刷，已经作为教科书在美国、加拿大、瑞典、日本、法国、荷兰、澳大利亚、南非、印度、韩国、伊朗、俄罗斯及中国等多个国家的高校中使用，例如美国的斯坦福大学、南加州大学、加州大学、马里兰大学、弗吉尼亚理工大学，日本的东京大学，法国的法国高等理工学院，荷兰的爱因霍芬科技大学，澳大利亚的昆士兰大学等。此书获得了广泛的国际认可和极高的评价，出版至今一直都是畅销书，并于2011年被翻译成俄文出版。本译著是在2011年新出版的英文第二版的基础上翻译的，在保持第一版原有内容和特点的基础上，第二版对有些章节进行了重新表述和安排，并加入了7年来在纳米结构和纳米材料加工、制造方面的最新成就，替换了部分图表，更新修改了部分内容。

能够将这样好的一本书翻译成中文是很多人的愿望，也是曹国忠教授和王

颖助理教授报效祖国的一种方式，译者感觉到做了一件非常有意义的工作。翻译过程也是一个学习的过程，作为作者的曹国忠教授和王颖助理教授亲自校对，避免了因译者的理解局限所带来的错误。译者的学生王飞、赵亚楠、郭道远、谢昌江、于瀛秀、刘春静参与了所有章节和索引的翻译工作，在此感谢他们的努力和贡献。

董星龙

2011年8月

于大连

# 第二版前言

我们很高兴世界科技出版公司出版本书第二版。第一版出版于纳米技术突飞猛进的时代，而今纳米科技继续吸引着很多关注。因此，这个新版本的主要目的是充实过去七年来关于纳米材料和纳米结构制备的新发展，但保留第一版的范围和特点：包括总结关于纳米结构和纳米材料合成、制备、加工的基础知识以及技术方法，给读者提供一个关于该领域的系统而连贯的蓝图，并为刚刚进入该领域的读者和寻求其他分支领域信息的专家提供大致的介绍。

新版本对部分内容进行了改写，包括重新措辞、重新安排段落顺序，以提高本书的可读性。更新主要体现在第3、4、6和9章中。第3章纳入了关于纳米粒子和核-壳纳米结构合成的信息。第4章添加了对无机纳米管的合成和性质(非碳纳米管)的综述。第6章同样增加了更多关于介孔材料合成以及反转蛋白石和生物诱导材料的信息。第9章的增改最为广泛，添加了纳米结构和纳米材料在锂离子电池、储氢、热电器件、光子晶体以及等离子激元器件方面的应用介绍。其他修订包括对第1、5和8章中一些图片的更换。

我们希望借此机会，感谢来自世界各地读者的支持，尤其感谢那些指出第一版中的错误、遗漏和含糊地方的读者。我们在第二版中努力更正错误并改善表达方式。然而很显然，我们无法把所有关于纳米结构和纳米材料新进展的重要议题都囊括到这本书中。

我们同样感激来自同事、学生、朋友和家人的帮助与支持。在此致谢蔡川和管东升，谢谢他们帮忙整理图片以及取得本书所引用图片的版权许可。

曹国忠

西雅图，华盛顿州，美国

王颖

巴吞鲁日，路易斯安那州，美国

2010年5月10日

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 纳米技术的产生 .....	3
1.3 “自下而上”法和“自上而下”法 .....	6
1.4 纳米技术的挑战 .....	9
1.5 本书概况 .....	9
参考文献 .....	11
<b>2 固态表面的物理化学</b> .....	13
2.1 引言 .....	13
2.2 表面能 .....	15
2.3 化学势与表面曲率 .....	21
2.4 静电稳定化 .....	25
2.4.1 表面电荷密度 .....	25
2.4.2 固态表面附近电势 .....	27
2.4.3 范德瓦耳斯吸引势 .....	28
2.4.4 两粒子间相互作用：DLVO 理论 .....	30
2.5 空间稳定化 .....	33
2.5.1 溶剂和聚合物 .....	34
2.5.2 聚合物层间相互作用 .....	35
2.5.3 空间和静电复合相互作用 .....	37
2.6 总结 .....	38
参考文献 .....	38
<b>3 零维纳米结构：纳米粒子</b> .....	41
3.1 引言 .....	41
3.2 均匀成核形成纳米粒子 .....	42
3.2.1 均匀成核基础 .....	43
3.2.2 晶核的后续生长 .....	46
3.2.2.1 扩散控制的生长 .....	47
3.2.2.2 表面过程控制的生长 .....	47



3.2.3	金属纳米粒子的合成	50
3.2.3.1	还原剂的影响	53
3.2.3.2	其他因素的影响	55
3.2.3.3	聚合物稳定剂的影响	56
3.2.4	半导体纳米粒子的合成	62
3.2.5	氧化物纳米粒子的合成	67
3.2.5.1	溶胶-凝胶法	68
3.2.5.2	强制水解	70
3.2.5.3	离子的控制释放	71
3.2.6	气相反应	73
3.2.7	固态相分离	74
3.3	非均匀成核形成纳米粒子	76
3.3.1	非均匀成核基础	76
3.3.2	纳米粒子合成	78
3.4	纳米粒子的动力学限域合成	79
3.4.1	胶束或微乳液中合成	80
3.4.2	气溶胶合成	81
3.4.3	生长终止	82
3.4.4	雾化热解	82
3.4.5	模板合成	83
3.5	外延核-壳纳米粒子	83
3.6	总结	86
	参考文献	86
<b>4</b>	<b>一维纳米结构：纳米线和纳米棒</b>	<b>95</b>
4.1	引言	95
4.2	自发生长	97
4.2.1	蒸发(溶解)-冷凝生长	97
4.2.1.1	蒸发(溶解)-冷凝生长基本原理	97
4.2.1.2	蒸发-冷凝生长	102
4.2.1.3	溶解-冷凝生长	106
4.2.2	气相(或溶液)-液相-固相(VLS或SLS)生长	109
4.2.2.1	VLS和SLS生长的基本原理	109
4.2.2.2	不同纳米线的VLS生长	112
4.2.2.3	纳米线尺寸的控制	114
4.2.2.4	前驱体和催化剂	118

4.2.2.5	溶液-液态-固态生长	119
4.2.3	应力诱导再结晶	121
4.3	基于模板合成	121
4.3.1	电化学沉积	122
4.3.2	电泳沉积	128
4.3.3	模板填充	134
4.3.3.1	胶态分散体填充	135
4.3.3.2	熔融和溶液填充	137
4.3.3.3	化学气相沉积	137
4.3.3.4	离心沉积	137
4.3.4	通过化学反应转换	138
4.4	静电纺丝	141
4.5	光刻	144
4.6	总结	146
	参考文献	146
<b>5</b>	<b>二维纳米结构：薄膜</b>	<b>155</b>
5.1	引言	155
5.2	薄膜生长的基本原理	156
5.3	真空科学	160
5.4	物理气相沉积(PVD)	162
5.4.1	蒸发	162
5.4.2	分子束外延生长(MBE)	164
5.4.3	溅射	165
5.4.4	蒸发和溅射的比较	166
5.5	化学气相沉积(CVD)	167
5.5.1	典型的化学反应	167
5.5.2	反应动力学	169
5.5.3	输运现象	169
5.5.4	CVD方法	171
5.5.5	CVD法制备金刚石薄膜	173
5.6	原子层沉积	175
5.7	超晶格	179
5.8	自组装	181
5.8.1	有机硅单分子层或硅烷衍生物	182
5.8.2	烷基硫醇和硫化物的单分子层	184



5.8.3 羧酸、胺、乙醇的单分子层 .....	186
5.9 朗缪尔-布洛杰特薄膜 .....	187
5.10 电化学沉积 .....	190
5.11 溶胶-凝胶薄膜 .....	192
5.12 总结 .....	195
参考文献 .....	195
<b>6 特殊纳米材料 .....</b>	<b>203</b>
6.1 引言 .....	203
6.2 碳富勒烯和纳米管 .....	204
6.2.1 碳富勒烯 .....	204
6.2.2 富勒烯衍生晶体 .....	205
6.2.3 碳纳米管 .....	205
6.3 微孔和介孔材料 .....	211
6.3.1 有序介孔结构 .....	211
6.3.2 无序介孔结构 .....	218
6.3.3 晶态微孔材料: 沸石 .....	222
6.4 核-壳结构 .....	228
6.4.1 金属-氧化物结构 .....	229
6.4.2 金属-聚合物结构 .....	231
6.4.3 氧化物-聚合物纳米结构 .....	231
6.5 有机-无机杂化物 .....	233
6.5.1 第一类杂化物 .....	233
6.5.2 第二类杂化物 .....	234
6.6 插层化合物 .....	235
6.7 纳米复合材料和纳米晶材料 .....	237
6.8 反转蛋白石 .....	239
6.9 生物诱导纳米材料 .....	241
6.10 总结 .....	242
参考文献 .....	242
<b>7 物理法制备纳米结构 .....</b>	<b>255</b>
7.1 引言 .....	255
7.2 刻蚀 .....	256
7.2.1 光刻 .....	257
7.2.2 相移光刻 .....	259
7.2.3 电子束光刻 .....	260

7.2.4	X 射线光刻	262
7.2.5	聚焦离子束 (FIB) 光刻	263
7.2.6	中性原子束光刻	266
7.3	纳米操纵和纳米光刻	267
7.3.1	扫描隧道显微镜 (STM)	267
7.3.2	原子力显微镜 (AFM)	269
7.3.3	近场扫描光学显微镜 (NSOM)	270
7.3.4	纳米操纵	271
7.3.5	纳米光刻	275
7.4	软光刻	279
7.4.1	微接触印刷	280
7.4.2	模塑	281
7.4.3	纳米压印	282
7.4.4	蘸笔纳米光刻	283
7.5	纳米粒子及纳米线的组装	284
7.5.1	毛细管力	284
7.5.2	弥散相互作用	287
7.5.3	剪切力辅助组装	287
7.5.4	电场辅助组装	287
7.5.5	共价键连接组装	288
7.5.6	重力场辅助组装	288
7.5.7	模板 - 辅助组装	288
7.6	其他微制造方法	289
7.7	总结	290
	参考文献	290
<b>8</b>	<b>纳米材料的表征和性能</b>	<b>299</b>
8.1	引言	299
8.2	结构表征	300
8.2.1	X 射线衍射 (XRD)	300
8.2.2	小角度 X 射线散射 (SAXS)	301
8.2.3	扫描电子显微镜 (SEM)	303
8.2.4	透射电子显微镜 (TEM)	307
8.2.5	扫描探针显微镜 (SPM)	308
8.2.6	气体吸附	311
8.3	化学表征	312

8.3.1	光谱	312
8.3.2	电子谱	315
8.3.3	离子谱	316
8.4	纳米材料的物理性能	318
8.4.1	熔点和晶格常数	318
8.4.2	力学性能	322
8.4.3	光学性能	324
8.4.3.1	表面等离子共振	324
8.4.3.2	量子尺寸效应	329
8.4.4	电导	331
8.4.4.1	表面散射	332
8.4.4.2	电子结构的变化	335
8.4.4.3	量子输运	335
8.4.4.4	微结构效应	337
8.4.5	铁电体和电介质	338
8.4.6	超顺磁性	341
8.5	总结	343
	参考文献	343
9	纳米材料的应用	353
9.1	引言	353
9.2	分子电子学和纳米电子学	354
9.3	纳米机器人	355
9.4	纳米粒子的生物应用	356
9.5	金纳米粒子催化剂	358
9.6	带隙工程量子器件	359
9.6.1	量子阱器件	359
9.6.2	量子点器件	360
9.7	纳米力学	362
9.8	碳纳米管发射器	363
9.9	纳米材料的能源应用	365
9.9.1	光电化学电池	365
9.9.2	锂离子充电电池	367
9.9.3	储氢	370
9.9.4	热电器件	372
9.10	纳米材料的环境应用	374

9.11 光子晶体和等离子波导 .....	375
9.11.1 光子晶体 .....	375
9.11.2 等离子波导 .....	377
9.12 总结 .....	377
参考文献 .....	378
<b>附录</b> .....	<b>389</b>
附录 1 元素周期表 .....	389
附录 2 国际单位 .....	390
附录 3 基本物理常数 .....	390
附录 4 14 种三维晶格类型 .....	391
附录 5 电磁波谱 .....	392
附录 6 希腊字母表 .....	392
<b>索引</b> .....	<b>394</b>
中文版后记 .....	406
作者和译者简介 .....	408

# 1

## 绪论

### 1.1 引言

纳米技术是以小结构或小尺寸材料为研究对象的一种技术。典型的尺寸范围为从亚纳米到几百个纳米。1 纳米(nm)是 10 亿分之一米,或  $10^{-9}\text{m}$ 。图 1.1 为部分零维纳米结构的典型尺寸范围。<sup>1,2</sup> 1 纳米大约相当于 10 个氢原子或 5 个硅原子线状排列的长度。小尺寸的特征使得在给定的空间内可实现更多的功能化,但纳米技术不仅仅是从微米到纳米微型化的简单延续。微米尺度的材料体现出与块体材料基本上相同的特征,但纳米尺度的材料可能体现出与块体材料截然不同的物理性能。在这个尺寸范围内的材料往往表现出特殊的性能,从原子或分子过渡到块体形式的转变就发生在纳米尺度范围内。例如,纳米晶体的熔点低(与块体比较可以相差 1 000  $^{\circ}\text{C}$ )、晶格常数小,这是由于表面的原子或离子数在整体中所占的比例明显增大,表面能在热稳定性中起到重大作用的原因。在纳米尺寸时,晶体稳定存在的温度较块体材料要低很多,因此,铁电体和

铁磁体可以随着其尺寸减小到纳米尺度而失去原有的铁电性和铁磁性。如果尺寸变得足够小(几个纳米长度), 块状半导体可能转变成绝缘体。又如尽管块体的金并不表现出催化性能, 但金纳米晶体可以成为优异的低温催化剂。

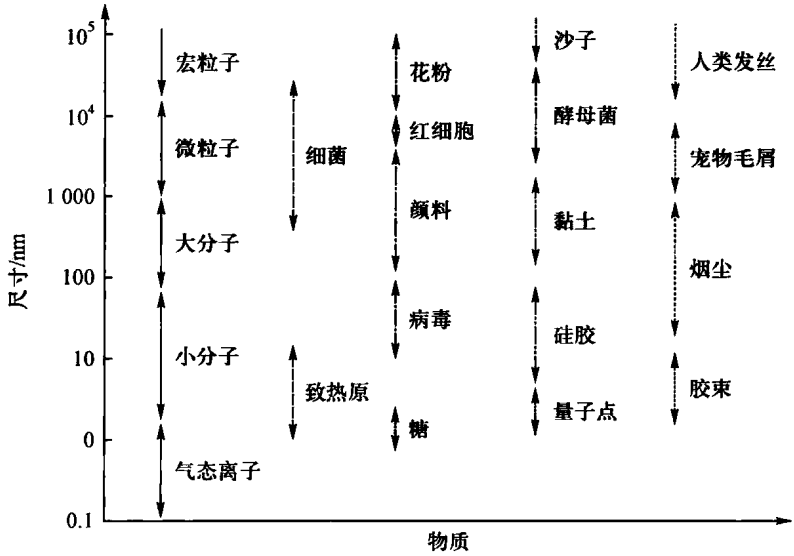


图 1.1 零维纳米结构或纳米材料的典型尺寸范围。

目前对于纳米技术的定义有许多不同的观点。例如, 有人认为利用电子显微镜研究材料的微结构, 研究薄膜的生长和表征为纳米技术。还有人认为采用“自下而上”的途径完成材料合成与制备, 如自组织或生物矿化形成像鲍鱼壳的层状结构为纳米技术。药物输送, 即将药物放入纳米管中完成输送, 也被认为是纳米技术。微机电系统(MEMS)和芯片实验室(lab-on-a-chip)被认为是纳米技术。还有许多着眼于未来的近乎科幻的观点认为, 纳米技术意味着新颖、奇特和超前的应用, 如在血液中游动的潜艇、监测人体的智能自修复纳米机器人、碳纳米管制造的太空电梯以及太空移民技术等。还有许多工作在具体研究领域的人所持的观点, 这些都是具有特定意义的纳米技术的定义, 不能覆盖全部的内涵。各种各样的纳米技术定义说明了一个事实, 即纳米技术覆盖了广阔的研究领域, 它要求多个学科以及学科之间的共同努力。

总体而言, 纳米技术可以理解作为一种设计、制备及应用纳米结构和纳米材料的技术。其中包括对纳米结构和纳米材料的物理性质和现象的基础理论的理解。研究纳米尺度范围内的物理性质、现象和材料维度之间的本质关系也称为纳米科学。在美国, 纳米技术定义为“由纳米尺寸而导致材料和器件具备全新的或显著改善的物理、化学和生物性质以及相应的现象和过程”。<sup>3</sup>

为了探索新的物理性质和现象，实现纳米结构和纳米材料的潜在应用，纳米结构和纳米材料的制备及加工能力成为纳米技术的首要基础。纳米结构材料是指其至少要有一个维度在纳米尺寸范围，包括纳米粒子(如具有量子效应的量子点)、纳米棒和纳米线、薄膜以及由纳米单元或结构组成的块体材料。许多技术用于合成纳米结构和纳米材料。这些技术方法可以按多种方式分类。一种方式是按照生长介质进行分类：

(1) 气相生长，包括激光反应热解法合成纳米粒子和原子层沉积(ALD)法生长薄膜。

(2) 液相生长，包括胶质处理形成纳米粒子和单分散层的自组织过程。

(3) 固相生成，包括相分离方式形成的玻璃基体中的金属粒子和双光子诱导聚合化形成的三维光子晶体。

(4) 混合生长，包括纳米线的气-液-固(VLS)生长。

另外一种方式是按照产物类型进行分类：

(1) 纳米粒子，通过胶质处理、火焰燃烧和相分离技术合成。

(2) 纳米棒或纳米线，通过模板辅助电镀、溶液-液态-固态(SLS)生长和自发异向生长的方式合成。

(3) 薄膜，通过分子束外延(MBE)和原子层沉积技术(ALD)合成。

(4) 纳米结构块体材料，例如纳米粒子自组织形成的光子带隙晶体。

此外，还存在多种其他的合成技术的分类方式，如“自上而下”法和“自下而上”法，自发和外力作用技术。“自上而下”法实际上是光刻技术的扩展，而“自下而上”法在材料科学和化学中也不是新的概念。大分子聚合物的合成就是典型的“自下而上”的制备方法，包括结构单元(单体)聚合成大分子或块体材料。晶体生长是另外一种“自下而上”的方法，其生长单元(如原子、离子或分子)有序聚集在生长表面形成所期望的晶体结构。

## 1.2 纳米技术的产生

纳米技术是新出现的，但纳米尺度上的研究并不是新近开始的。许多生物系统研究和材料工程如胶态分散体、金属量子点和催化剂等，已经在纳米领域进行了几个世纪的研究。例如，中国在上千年前就知道将金纳米粒子作为无机染料加入到陶瓷产品中。<sup>4,5</sup> 尽管首篇关于胶质金制备和性能的论文发表在19世纪中叶，但其应用具有悠久的历史。<sup>6</sup> 1857年法拉第制备的胶质金分散体<sup>7</sup>，稳定保存了近1个世纪后在第二次世界大战中被损坏。<sup>6</sup> 胶质金还可用来合成药物，用于关节炎的治疗，以及通过与病人脊髓液的作用来诊断多种疾病。<sup>8</sup> 当然，目前人类在纳米尺度上的成像、工程化和操作系统的能力都显著提高。纳米技术的“新”，体现在人们在纳米

尺度上分析和操纵的能力，以及人们对材料中原子尺度上相互作用的认知。

尽管纳米尺度上的材料研究可以追溯到几个世纪以前，但目前的纳米技术热潮与当代半导体工业器件微型化的需求和纳米水平上材料表征和操纵技术的实现紧密相关。图 1.2 所示为著名的摩尔定律，即 1965 年提出的关于晶体管尺寸不断变小的预言。<sup>9</sup>该图表明晶体管的尺寸大约每 18 个月减小一半，而今天的晶体管尺寸已经完全进入纳米范围。图 1.3 所示为 1947 年 12 月 23 日由

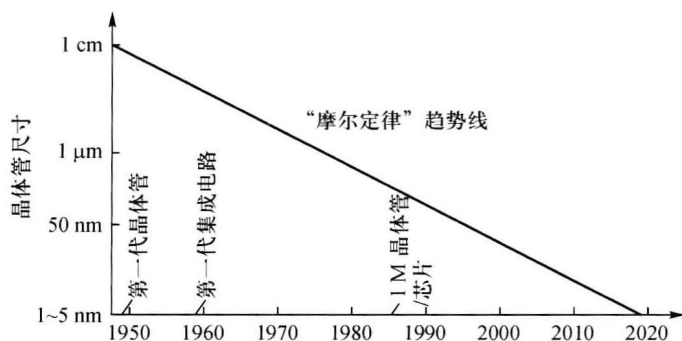


图 1.2 反映晶体管尺寸和年代之间关系的“摩尔定律”图。趋势线表明晶体管尺寸从 1950 年开始每隔 18 个月减小一半。

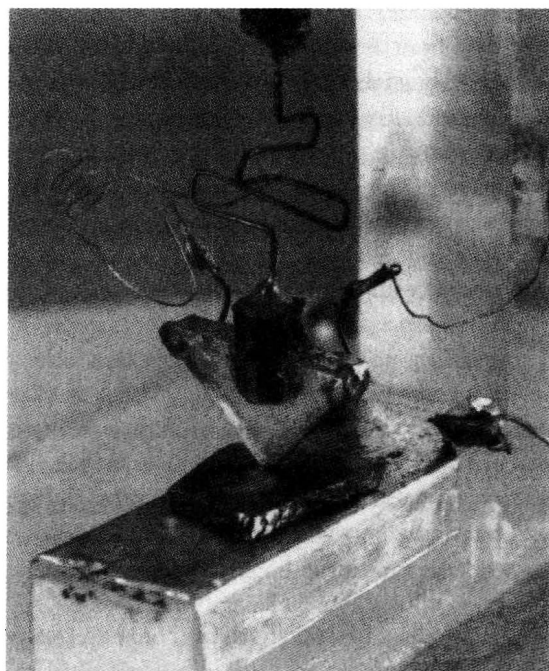


图 1.3 1947 年 12 月 23 日，由贝尔实验室的巴丁、布拉顿和肖克利发明的首个接触式晶体管。[M. Riordan and L. Hoddeson, *Crystal Fire*, W. W. Norton and Company, New York, 1997. ]



巴丁(Bardeen)、布拉顿(Brattain)和肖克利(Shockley)在贝尔实验室制作的最早的厘米级接触式晶体管。<sup>10</sup>图 1.4 是某电子元件的示意图,它由单个金纳米粒子连接 2 个单分子层而构成。<sup>11</sup>许多科学家正在从事由单个分子或单分子层所构成的分子和纳米电子元件的研发工作。<sup>12-14</sup>尽管目前器件的使用条件还远远没有达到热力学和量子力学所规定的物理极限<sup>15</sup>,但在晶体管设计中已经出现了有关材料极限和器件物理的挑战。<sup>16</sup>例如,金属氧化物半导体场发射晶体管(MOSFET)的截止电流随器件尺寸缩小而呈幂次方增加。芯片散热和过热也将成为未来器件尺寸减小后的严重问题。晶体管尺寸的缩小最终会触及材料的物理极限。例如,当材料尺寸接近德布罗意波长时会出现半导体带隙的增大。

简单微型化已经带来了许多令人兴奋的发现,但微型化并不仅仅限于半导体电子学。<sup>17</sup>纳米技术在未来医学上的应用通常称为纳米医学,已经吸引了广泛的关注并成为迅速发展的领域。其应用之一是制造纳米尺寸的器件以扩展诊断与治疗的能力。这样的纳米器件被看做是纳米机器人或者纳米设备<sup>18</sup>,可能成为人体内的运载工具以输送治疗药剂,或者成为探测器或监视器以发现早期疾病和修复代谢或基因损伤。纳米技术的研究不仅仅限于器件的微型化。纳米尺度的材料通常表现出独特的物理性能,其各种应用也不断得到探索。研究发现,金纳米粒子因具有特殊的表面化学性质和均匀的尺寸,而获得了许多潜在的应用途径。例如,金纳米粒子可以作为一种运载工具,通过连接各种功能有机分子或生物组元以实现功能多样化。<sup>19</sup>带隙工程量子器件通过利用其独特的电子输运性能和光学效应而获得发展,如激光和异质结双极晶体管。<sup>20</sup>人工合成材料的发明,碳富勒烯<sup>21</sup>、碳纳米管<sup>22</sup>和多种有序介孔材料的成功制备<sup>23</sup>,进一步促进了纳米技术和纳米材料的发展。

20 世纪 80 年代早期发明的扫描隧道显微镜(STM)<sup>24</sup>,以及后来出现的扫描探针显微镜(SPM)如原子力显微镜(AFM)<sup>25</sup>,为人们提供了多种表征、测试和操纵纳米结构和纳米材料的全新手段。结合其他已经完善的表征和测试技

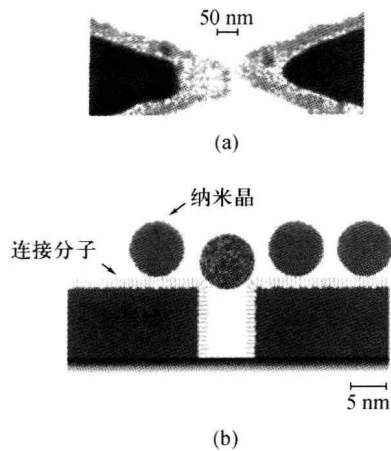


图 1.4 (a) 引入纳米晶体之前的金导线结构的场发射扫描电子显微照片。浅灰色区域由角蒸发沉积形成,其厚度约 10 nm。深色区域由常规角蒸发沉积而成,厚度约 70 nm。(b) 由生物功能分子连接纳米晶和金导线的横截面示意图。导线之间的传输通过斑纹纳米晶桥梁作用而实现。[ D. L. Klein, P. L. McEuen, J. E. Bowen Katari, R. Roth, and A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* 68,2574(1996). ]