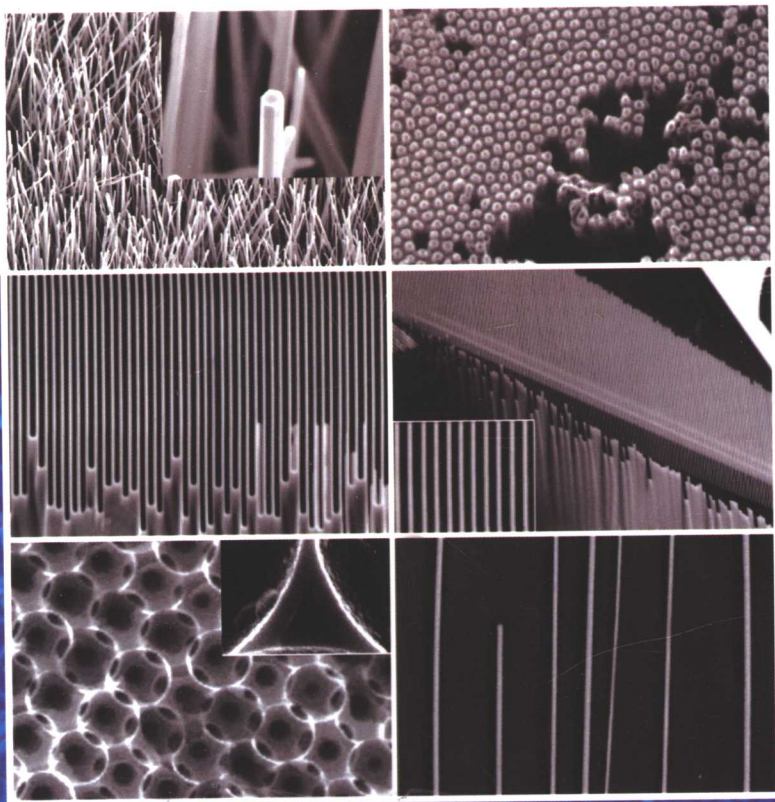


有序纳米结构 薄膜材料

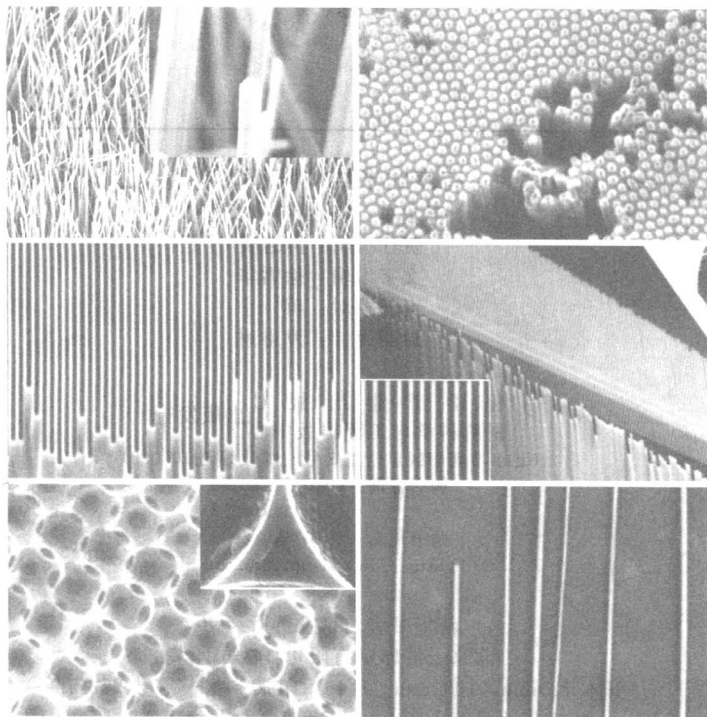
李永军 刘春艳 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

有序纳米结构 薄膜材料

李永军 刘春艳 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

有序纳米结构薄膜材料/李永军, 刘春艳编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-8197-9

I. 有… II. ①李…②刘… III. 纳米材料: 薄型材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 005193 号

有序纳米结构薄膜材料

李永军 刘春艳 编著

责任编辑: 陈志良

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14¼ 字数 252 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8197-9

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

作为介观材料，纳米材料是 20 世纪前的科学界很少关注的材料领域。纳米材料具有很多特殊的物理和化学性质，是一门全新的材料科学。随着科学的发展，纳米材料和纳米科技必将促进生产力大幅度提高。在 21 世纪，纳米科技将带给人类更高的生产效率和更为健康的生活方式。

在纳米科学领域，科技与材料的发展几乎是同步的。纳米科技刚刚发展十余年，纳米材料就已迅速发展起来。这与其他技术与材料的发展规律有很大的不同。今天，世界范围内，每个研究领域或研究小组的工作几乎都会涉及到纳米科技或纳米材料研究。有关纳米科技和材料知识的爆炸式发展使我们目不暇接。

目前，国内介绍纳米材料的制备和组装方面的书籍和著作很多，但是涉及面都比较宽泛，对特定领域的论述不充分。针对有序纳米结构薄膜材料在各类器件（电子、存储等）发展中的重要作用，本书的内容集中在有序纳米结构薄膜的制备及其性质研究上。重点突出“有序”纳米材料的制备，分别从金属和半导体自组装、“惰性”胶体粒子自组装、分子自组装、模板组装、纳米刻印技术等几个方面分章节进行了讨论，并且对有序纳米材料的性质作了一个概括性的分析和介绍。在编写过程中，我们力图做到条理清楚、层次显明。书中的内容包括国内外学者的最前沿研究工作。尽可能详尽分析和介绍各种方法在有序纳米结构薄膜制备过程中可能遇到的问题及其解决方法。相信本书能够为相关领域的工

作者提供一些参考和借鉴。

因编写时间仓促，编者水平有限，对于书中存在的缺点和不妥之处，我们衷心希望得到各位读者的批评和指正。

编著者

2005 年 10 月

目录

第1章 导论

1.1 纳米技术及纳米材料	1
1.2 纳米材料的基本物理特性	3
1.3 纳米结构及纳米结构薄膜材料	5
1.4 有序纳米结构薄膜材料	7
1.5 有序纳米结构薄膜材料在高科技领域中的作用	8
参考文献	9

第2章 单分散纳米微粒的制备及性能

2.1 单分散纳米微粒的制备技术	11
2.1.1 分离技术获得单分散纳米微粒	12
2.1.2 直接合成法	15
2.2 纳米微粒的性能	36
2.2.1 热学性能	36
2.2.2 力学性能	37
2.2.3 贮氢性能	38
2.2.4 润滑性能	39
2.2.5 气敏性能	40
2.2.6 光学性能	40
2.2.7 (光)催化性能	45
2.2.8 电磁学性能	48
参考文献	49

第3章 金属和半导体自组装有序纳米结构薄膜

3.1 自然蒸发组合法	58
3.2 水-气界面自组装	65
3.3 层层组装 (LBL) 水溶性纳米粒子	71
3.4 其他自组装方法	74

3.4.1	热处理自组装无序纳米粒子膜	74
3.4.2	气相沉积法自组装 (CVD)	75
	参考文献	77

第4章 “惰性”胶体粒子纳/微米结构薄膜 81

4.1	单分散纳米球的制备方法	81
4.2	自组装方法	81
4.2.1	自然沉降法	82
4.2.2	平面毛细组装技术	83
4.2.3	恒温垂直/斜面毛细作用组装技术	84
4.2.4	垂直提拉技术	85
4.2.5	特殊装置组装技术	86
4.3	胶体粒子在基底上的晶化方式	89
	参考文献	91

第5章 分子组装的有序纳米结构薄膜 95

5.1	单分子自组装	95
5.1.1	脂肪酸单层膜	95
5.1.2	有机硅衍生物单层膜 (OTS)	96
5.1.3	在金和半导体上的有机硫化物单层膜	97
5.1.4	在硅表面上的烷基单层膜	99
5.2	共聚物自组装	101
5.2.1	直接控制共聚物微区结构形成微区定向排列的薄膜	103
5.2.2	共聚物薄膜的制备	108
5.2.3	共聚合物薄膜微区结构的控制	108
5.2.4	共聚物在纳米技术中的应用介绍	118
5.3	生物大分子自组装	120
5.3.1	直接自组装	120
5.3.2	刻印技术组装法	121
5.3.3	分子识别组装法	123
	参考文献	124

第6章 模板法组装有序纳米结构薄膜 133

6.1	双功能有机分子模板法	133
6.2	固态薄膜材料模板法	134
6.3	胶体粒子模板法	140
6.3.1	有序微孔结构薄膜材料制备概述	141

6.3.2 有序微孔结构薄膜的制备方法	142
6.4 共聚物模板法	149
参考文献	153

第7章 刻印技术制备有序纳/微米结构薄膜 159

7.1 光刻印技术	161
7.2 软刻印技术	162
7.2.1 微接触印刷术 (microcontact printing, μ CP)	164
7.2.2 其他软刻印技术	168
7.3 浸笔纳米印刷术	169
7.4 电子束刻印技术	173
7.5 纳米掩膜刻印术	174
7.5.1 纳米球刻印术 (nanosphere lithography, NSL)	175
7.5.2 共聚物掩膜刻印术	177
参考文献	179

第8章 有序纳米结构薄膜的性质及其应用 185

8.1 有序纳米结构薄膜的性质	185
8.1.1 电学特性	185
8.1.2 光学特性	192
8.1.3 磁学性质	195
8.1.4 场发射特性	197
8.2 有序纳米结构薄膜的应用	198
8.2.1 电子器件研究领域	198
8.2.2 环境检测研究领域	202
8.2.3 光学器件研究领域	202
8.2.4 磁学器件研究领域	204
8.2.5 高效能量转化研究领域	205
8.2.6 催化研究领域	205
8.2.7 医学研究领域	207
8.3 光子晶体	208
8.3.1 光子晶体简介	208
8.3.2 人工光子晶体	209
8.3.3 光子晶体的应用	211
参考文献	213

第 1 章 导 论

20 世纪末以来,“纳米”尺度成为热门话题。随着纳米科技的迅速发展,某些纳米材料已经在人们的实际工作和生活中得到应用。纳米材料科学是一门新生的学科,也是一门包含材料学、原子物理、凝聚态物理、无机化学、胶体化学、配位化学、表面和界面化学等多种学科交叉的学科。纳米技术必将推动信息、医学、自动化、环境及能源科学的迅速发展,给人类生活带来日新月异的变化。正如我国著名科学家钱学森曾预言的那样:“纳米左右及纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的特点,会是一次技术革命,从而将是 21 世纪的又一次产业革命。”

1.1 纳米技术及纳米材料

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由纳米结构为基本单元所构成的材料。作为一个长度单位 ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$), 纳米与其他的量度单位没有什么不同。在自然界, 纳米材料早已存在, 如天体陨石微粒、动物的牙齿等均是由纳米微粒所构成。可见, 纳米尺寸物质早已存在, 并不新鲜, 只是过去人们对这个尺度范围内的材料缺乏认识 and 了解而已。化学科学主要研究小于 1nm 的原子和分子的运动形式, 而固态物理学则研究大于 100nm 的原子或分子的聚集体。在这两者之间存在一个未经深入探索之区域, 即介于宏观和微观领域中的过渡区“介观领域”, 这是人类研究自然的盲点之一。图 1-1 给出了不同研究领域的尺度范围。

限制材料的尺寸, 将会使其具有新的物理和化学性质。尺寸在 1nm 以下的材料实质上是一个原子。组成原子的电子因受到核力的作用, 被局限在这一尺度范围内, 占据壳层模型的离散能级。原子中的电子的运动状态可由能级的

主量子数 (n)、轨道角动量量子数 (l) 以及自旋量子数 (m) 来描述, 这涉及到 Pauli 不相容原理和 Hund 规则。块体材料是由无数个原子或离子通过周期排列形成的大块材料, 原本属于单个原子的电子已经在组成块体的过程中形成金属键、共价键或离子键, 它们的电子能量状态可由固体能带理论来描述。当纳米材料接近 10nm 或更小时, 颗粒一般具有高度的对称性, 一般为球形、椭圆形或多面体形状。如果颗粒继续生长, 则存在几种情况: ①各个方向同时生长, 保持原有形状, 得到更大的纳米粒子, 直至块体材料; ②一个方向优先生长, 生长速率快于其他的方向, 甚至其他方向几乎不生长, 可得到纳米线或纳米棒; ③有两个方向的生长速率较快, 则可以得到片状纳米粒子。其实纳米粒子成核之后继续生长的过程是十分复杂的, 由于材料本身的晶体结构限定以及各个方向的生长速率差异, 将导致形成不同形状的纳米粒子。

原子 / 分子	纳米颗粒		浓缩物质	
1	125	70000	6×10^6	∞N^0 原子
	1	10	100	∞ 直径 / nm
量子化学	?		固态物理	

图 1-1 化学、固态物理以及纳米尺度研究

按基本结构单元, 纳米材料可分为零维、一维以及二维结构。零维纳米材料是已经研究了几十年的内容, 比如, 直径为 100nm 的金粒子在 20 世纪 70 年代就被用作生物电子显微镜的对比剂; 照相工业材料以银和卤化银纳米团簇进行光化学反应等。自 1984 年德国科学家 Gleiter 等首次用惰性气体凝聚法成功地制备铁纳米微粒以来, 零维纳米材料在制备、性能和应用等各方面的研究均取得了重大进展。二维纳米材料, 如超薄膜、多层膜等, 在微型传感器中已得到应用。只有一维纳米材料的研究起步较晚, 大约在 20 世纪 90 年代中期才开始得到广泛的研究。这主要归功于 1991 年日本 Lijima 等人对碳纳米管的发现。中国科学家在纳米材料的研究中也取得了重大突破。1997 年被 Science 杂志评选为十大科学突破之一的成果就是范守善等利用碳纳米管制备了 GaN 一维纳米棒; 解思深用化学气相法合成了大面积定向排列的碳纳米管, 成为定向合成碳纳米管的经典工作之一; 2004 年, 厦门大学郑兰荪首次合成 C_{50} , 填补了多年来科学界合成 C_{50} 的空白; 此外, 张立德、钱逸泰等都在纳米材料研究领域做出了突出的贡献。

纳米科技主要包括: ①纳米体系物理学; ②纳米材料学; ③纳米化学; ④纳米生物学; ⑤纳米电子学; ⑥纳米力学; ⑦纳米加工学。其实, 纳米技术

覆盖了科学技术的各个领域，人们正在逐渐明白化学家 Nobel Laureate, Richard Smalley 的预言：“只是等待而已——下个世纪将变得令人不可置信。我们将用原子来组装最小尺度的设备装置，这些纳米物质将给我们的工业和生活带来革命性的变化。”

1.2 纳米材料的基本物理特性

纳米颗粒小到接近原子尺度时，体系中的电子数目较少，其基态性质与所包含电子数的奇偶性有关，因此，纳米材料表现出与本体材料不同的物理特性。另外，纳米材料内所包含的电子数目容易变化，电子数目的涨落也会强烈地影响材料的能级结构和物理性质。纳米材料的化学性质主要取决于材料的电子和能级状态。因此，要研究纳米材料就必须掌握纳米材料的物理化学特性。

(1) 纳米材料的量子效应

尺度小到纳米级的材料的电子被限制在一个微小的空间内运动，电子的输运受到限制，平均自由程很短，局域性和相干性增强。尺度减小使得原来宏观固体的准连续能带消失，电子能级发生进一步分裂，表现为分立能级的现象，称之为量子尺寸效应。纳米粒子有不连续的被占据的高能级分子轨道，也存在着未被占据的能级最低的分子轨道，并且高低轨道能级间的间距随纳米微粒的粒径变小而增大。Kobu 等人提出超微粒中相邻电子能级间距和颗粒直径的关系：

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

式中， N 为一个超微粒的总电子数； V 为超微粒体积； E_F 为 Fermi 能级，即

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

式中， n_1 为电子密度； m 为电子质量。由上式中 δ 与 V 的关系可以看出，当粒子为球形时，随着粒径的减小，能级间隔增大，使得体系所处的基态性质相应地发生变化。因此，纳米粒子中的电子存在着较强的、具有相互关联的电子系统，而不能再把它们看成彼此独立的自由电子。电子能级的分裂使得电子占据的布里居数发生变化。当能级间距 δ 大于热能、磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，就要考虑量子尺寸效应。纳米微粒的磁、光、声、电以及超导电性将会与其本体材料特性有显著的不同。如量子尺寸效应所带来的能级改变和变宽使得纳米粒子的发射能量增加，光学吸收向短波方向移动，这表现为纳米粒子的颜色将发生改变而不再与本体材料相同。量子尺寸效应也会使纳米材料的导电性发生变化。例如，金属纳米材料的电阻随尺寸下降而增大，

电阻温度系数的下降甚至变为负值；某些绝缘体的氧化物本体材料电阻反而会减小。而且，量子尺寸效应使得半导体纳米粒子产生较强的光学三阶段非线性响应。用电子自旋共振、磁化率、磁共振、磁弛豫以及比热容等测量都已证实了超微粒的量子尺寸效应。

(2) 纳米材料的小尺寸效应

由于纳米颗粒的尺度小，与电子的德布罗意波长、超导相干波长以及激子波尔半径相比，电子被限制在更小的空间中，晶体的周期性边界条件消失，因此纳米微粒表面层附近的原子密度减小。这将导致声、光、磁、电、热、力学等特性呈现新的现象，这即为纳米材料的小尺寸效应。纳米材料与本体材料相比，将发生熔点降低、光吸收能力增强等性质变化。这对于一些高科技研究领域（存储、屏蔽和磁性等）有着重要的意义。

(3) 表面效应和界面效应

随着微粒粒径的减小，比表面积增大，位于表面的原子占整个颗粒的原子数的比例增大，粒子表面结合能亦随之增加，因此纳米粒子有很高的表面能。当材料尺寸小到 10nm 左右时，表面层的原子数目和内部原子数目几乎相当。研究表明：粒径为 5nm 的粒子，其表面原子的比例达到 50%；粒径为 2nm 时，表面原子可达到 80% 的比例；而 1nm 的微粒，则几乎所有原子都处于表面状态，称之为“类原子材料”。表面层上的原子因所处的化学环境与内部原子不同，形成新的特性表面。由于表面原子数的增多，原子配位不足，出现了许多活性中心；并且随着表面能的增加，这些原子变得很不稳定，特别容易与其他原子结合，出现非化学平衡、非整数配位的化学价，导致纳米体系的许多化学性质不同于平衡体系，这就是所谓的“表面效应”。这种效应使得许多物理化学过程中的物种吸附和输运发生变化，例如，10nm 以下的 Pt 纳米粒子就具有很高的催化活性。

把粒径为 1~100nm 的粒子压制成块状固体时，会产生许多异常的物理现象。纳米固体是由不同取向的晶粒构成的，不同晶粒间的晶界不同。这有别于长程有序的晶态固体和长程无序、短程有序的非晶态固体，而是处于一种更高无序状态，具有“类气体 (gas-like)”结构，有很高的活性和可移动性。粒径为 5~50nm 的微粒所构成的纳米固体，微粒间的界面占体积百分数的 50%~30%。在研究纳米材料的各种性质时，通常考虑的是微粒的整体效应，而不是单个粒子的效应，粒子间的相邻状态将对材料的性质有很大影响。由于纳米微粒构成的固体不同于通常的晶态和非晶态材料，微粒间的界面以及粒子间相互作用将使纳米固体中的界面自由能增加，从而导致载流子的运动状态有所改变，使得纳米固体的热力学、电学、力学以及磁性性质随之发生相应变化，这

就是纳米固体的界面效应。

(4) 库仑阻塞效应

当物质尺度达到纳米级时,电子运动在方向上会受到限制,此时体系的电荷是“量子化”的,即充电和放电过程是不连续的,充入一个电子所需的能量 E_c 为 $e^2/2C$ (C 为体系的电容),体系越小,所需能量越大,故称此能量为库仑阻塞能。也就是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能,这导致了一个小体系的充放电过程,电子不能集体输运,而是一个一个单电子的传输。这种单电子输运行为即为库仑阻塞效应。当一维纳米结构的尺寸与电子波函数的相位相干长度接近时,电子的输运是弹道式的、无电阻的。量子点接触电导随栅压变化而产生阶跃式变化。由于纳米材料体系中电子输运的相位相干性,经典的欧姆定律不再成立,电流电压的关系是非线性的。这种非局域性的电导现象充分体现了电子的波动性。

(5) 量子隧穿效应

尽管电子被限制在纳米材料的内部,但是电子仍然能从材料内部逃逸出去。这种贯穿能垒的现象,称之为量子隧穿效应。量子隧穿的概率与势阱的深度、壁厚和形状有关。通过对纳米材料的表面进行改性,可以改变势阱的深度、壁厚、形状,从而改变其对电子的约束。量子隧穿效应在微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等研究中都有体现。因此,隧穿效应是研究微电子器件中必须考虑的问题,因为它可能导致器件的误操作。

(6) 介电限域效应

介电限域是指纳米微粒分散在异质介质中,由界面引起的体系介电增强的现象。这种介电增强,主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当介质的折射率与微粒的折射率相差很大时,产生了折射率边界,导致微粒表面和内部的场强比入射场强明显增强,这种局域场增强的现象称为介电限域效应。一般来说,过渡金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域效应。这种效应对材料的光吸收、光化学、光学非线性等都有重要的影响。因此在研究材料的光学特性现象时,必须同时考虑量子尺寸效应和介电限域效应。

纳米材料的特殊结构决定了其基本的物理特性,从而也决定了它的特殊性能。纳米材料在热学、磁学、光学以及催化等方面均显示出与其块体材料不同的特性,这些特性必然对今后新型材料的发展产生划时代的影响。

纳米材料科学
是材料科学和
化学的交叉学
科,是材料科学
的重要组成部分

1.3 纳米结构及纳米结构薄膜材料

迄今为止,纳米材料科学的发展历程可以分两个阶段:第一阶段为纳米材

料的制备和性质研究,这是纳米科技高度发展的基础。到目前为止,基本上可以制备各种属性的纳米微粒。但对纳米微粒的尺寸、结构和形状控制的研究仍属于探索阶段,要严格地将所得到的纳米微粒限制在一个很窄的尺度范围内,使所得到的纳米微粒具有相同规则的外形是很大的挑战。因此,人们一直在致力研究纳米微粒的规模、廉价、可控制备,期待能够找到大规模生产和制备单分散纳米微粒的方法。

纳米粒子纵然有很多独特的性质,诸如上述的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、库仑阻塞与量子隧穿以及介电限域效应等,但在实际应用中,经常考虑的是纳米粒子所组成的材料的整体行为。很多研究表明,任何宏观材料的功能均源于组成该材料单元之间相互作用的结果,在一个复合体系中可以观察到单个组分所不具备的性质。因此,纳米材料发展的第二阶段就是制备或组装纳米结构材料或器件。纳米结构薄膜是纳米材料第二阶段发展的一个重要分支。在限定的基底上用纳米结构组装得到纳米结构薄膜,或直接在基底上构筑具有独特结构的纳米结构,研究其在电子、医疗、环境、信息等领域的应用。

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础,按一定的规律构筑或营造的一种新体系。基本构筑单元包括纳米微粒、纳米管、纳米线、纳米棒、纳米丝等。制备纳米结构体系涉及到纳米加工技术,从目前的研究来看,大体可分为两种方法:①自组装法;②人工构筑法。纳米结构自组装是指通过较弱的作用力,如氢键、范德华力和弱的离子键等,把原子、离子或分子连接在一起构成一个纳米结构或纳米结构图案。人工构筑法是指用物理或化学方法,将单个的纳米粒子组装在一起构成纳米结构薄膜或者直接在基底表面形成纳米结构薄膜。

目前文献中对纳米结构薄膜材料的概念以及分类还没有明确的定义。所谓的纳米结构薄膜是指用纳米微粒为基本单元(也可能以其他有机物为骨架)进行组装或者在材料表面直接进行刻印,形成具有纳米结构特性的稳定薄膜。纳米结构薄膜材料可以从以下几个方面进行分类。

(1) 按薄膜的结构特点划分

① 有序纳米结构薄膜。有序纳米结构薄膜又可以分为二维(2D)和三维(3D)薄膜。

② 无序纳米结构薄膜。

(2) 按薄膜的制备方法划分

① 自组装方法 单分散纳米粒子通过范德华静电力相互作用能够很容易组装成有序的结构。简单地讲就是将一滴胶体溶液滴到一个合适的基底上,让

溶剂慢慢蒸发而形成的二维膜或三维膜。所组装的粒子与基底的性质决定着组装成膜的结构及其稳定性。

② 人工组装方法 包括LB膜组装法、电泳法、电沉积法、溅射、刻蚀以及模板法等多种方法。

③ 直接涂膜法 包括滴涂法、旋转套膜法、喷涂法等。

纳米结构薄膜的应用十分广泛。在很多研究领域中,材料在制备成薄膜后才能够应用,而不是直接使用溶液。有序纳米结构薄膜不仅能够为研究提供严格意义上的模型,而且能够为设计高性能的器件提供合适的组件。

1.4 有序纳米结构薄膜材料

1.4 有序纳米结构薄膜材料

无序纳米结构薄膜是纳米微粒在基底表面没有一定规则的排布形成的。一般而言,成膜过程不加以人工控制,所得到的均为无序薄膜。直接涂膜法制备的基本上以无序性薄膜居多,但也有例外,比如,用旋转套膜法可以得到 SiO_2 、聚合物微球有序排列的薄膜。无序纳米结构薄膜制备相当简单,但应用是很普遍的。

有序纳米薄膜材料是指由纳米微粒、纳米孔或分子构筑的,在长程范围内具有一定排布规律,有序稳定的纳米结构薄膜,可以是单层膜,也可以是多层膜。从目前的发展来看,有序纳米结构薄膜的制备主要有以下几种方法:①自组装法;②模板法;③纳米刻印技术。

在上述三种方法中,除了自组装法外,其他两种方法均属于人工组装方法。但自组装法也是需要人工控制条件来完成的。在纳米结构薄膜的形成过程中,进行一定的人工干预和控制,就可以按照人类自己的意愿构筑任意想要的结构薄膜,具有一定的可控性和目的性。一般而言,通过上述方法形成的纳米微粒薄膜倾向于2D结构薄膜,但通过层层叠加的办法也可以制得3D纳米结构薄膜。据目前预测,在将来,2D纳米结构薄膜应该比3D纳米结构有更广泛的应用,因为纳米微粒很小,精确地定位是电子、信息工业的首当其冲要解决的问题。但要定位3D纳米结构中的某几个单元粒子几乎是不可能的。这并不是说3D纳米结构薄膜材料没有实际意义,在磁存储、催化、光通讯以及3D人工神经网络方面,3D纳米结构薄膜依然是十分重要的材料。像二氧化硅和氧化锆这类胶体粒子通常是无色的,当组装成为3D有序的薄膜时,薄膜则呈现美丽的彩虹色,且具有光子晶体(PBG)的特性。这种性能在技术应用上是十分重要的,因为这类材料可以用来制备更有效的光源、检测器以及波导结构。3D $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 纳米粒子薄膜具有很好的稳定性,可以用于高密度反向磁化

转换装置。2D 有序纳米结构薄膜表面的粒子分布具有周期性，比较易于单独定位任何一个粒子，是未来芯片生产的主导材料。2D 有序纳米结构薄膜的发展是纳米电子学从实验室走向工业生产的先决条件。

有序纳米结构薄膜材料具有不同于单个纳米微粒和无序纳米微粒薄膜的特性。比如，当球形胶体粒子晶化成为长程有序结构薄膜时，可以观察到该薄膜具有一些有趣、有用的功能，这不仅归功于胶体粒子的构成材料，而且归功于长程有序的结构。本书将集中讨论有序纳米结构薄膜的构筑和性能研究。

1.5 有序纳米结构薄膜材料在高科技领域中的作用

薄膜材料一直都是影响一个国家生产力的关键因素，这主要由它在国民经济中的重要地位所决定的。薄膜材料可以用在传感器、磁存储、电子线路、催化以及功能涂层材料等众多领域中。纳米材料的广泛研究为纳米结构薄膜材料的开发和研究提供了坚实的基础。纳米薄膜材料的诞生必然会引起薄膜材料研究的新一轮热潮，为人类的生活和工业生产带来革命性的变化；也必然会引领以下高科技领域进一步飞速发展。

(1) 纳米薄膜传感器具有更小的体积和更高的分辨率——更能精确地检测环境中所存在的多种有害物质，用于检测和改善环境质量；小到可以在人体内直接与病灶接触“对话”，免除手术的痛苦和无奈，为人类疾病的治疗提供更加快捷的途径；灵敏到可以作为智能机器人的视觉和嗅觉，为人类提供更加舒适的生活空间，也可以用于危险和恶劣地带的矿业探测以及科学研究。

(2) 纳米薄膜磁存储材料有更小的体积、更高的存储密度和更永久的存储能力，“正是纳米尺度材料将使最小的器件达到自然界的原子和分子水平上”。例如，常规的磁性材料由许多磁畴构成，磁畴之间由畴壁隔开，磁化是通过各个磁畴运动来实现的，而单磁畴 Fe、Fe-Co 合金和氮化铁等纳米颗粒具有较高的矫顽力，用在磁记录介质材料中不仅可以提高音质和图像的质量，而且还具有很好的信噪比，磁记录密度比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 高出十几倍。

(3) 纳米薄膜功能涂层材料可以用于物质的改性，使之具有阻燃、防静电、高介电、不同波长光波的吸收和反射（如隐身材料）等特性。

(4) 纳米结构电子薄膜材料以其新的特性用于压敏电阻、线形电阻、非线性电阻等。

(5) 纳米结构薄膜电极材料可以用于电催化、传感器以及光催化等领域。

(6) 纳米结构薄膜可用于制备低电压、宽视角和高清晰度的显示器。

(7) 用纳米线或纳米棒阵列薄膜可以制备超微型纳米阵列激光器。

从以上这些研究领域不难看出, 纳米薄膜材料涉及到人类行为的各个方面, 因此, 也就不难理解“纳米科学技术将几乎改变下一个世纪每一种人造物体的本质”这句话的深刻意义。纳米技术研究领域的竞争一向激烈, 包括美国、日本、欧洲、中国在内的几个研究“大户”都希望在这一领域“技压群雄”。各国都将花大力气解决纳米技术的开发应用问题。例如, 美国加大力度执行 2001 年启动的“国家纳米计划”。政府还将在纳米技术的基础研究方面投入巨资, 以期解决基础研究和应用开发相脱节的问题。根据美国总统布什 2003 年 12 月签署的一项联邦法案, 从 2004 年开始的 4 年内, 政府将投入 37 亿美元用于纳米技术的研究。日本为了在纳米技术方面保持世界领先水平, 在加大投入的同时加快将纳米技术转化为产品的步伐。各国均在对纳米科技的研究上投入了大量的财力、物力和人力, 这说明了纳米科技的发展程度将决定一个国家在世界经济、军事以及政治中的地位, 直接影响着国家的综合国力。谁掌握了先进材料的主动权, 谁就是强者。

参 考 文 献

- 1 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 2001
- 2 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 3 Klabunde K J. Nanoscale Materials in Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2001
- 4 Roco, M C Williams, R S alovisatos P. (editors), Interagency Working Group in Nanoscience Engineering and Technology (IWGN) Workshop Report: Nanotechnology Research Directions; Vision for Nanotechnology R and D in the Next Decade, Published by Int. Tech. Research institutes, WTEC Division, Loyola College, 1999, 58, 118, 67, xxvii, 70, 7, 102, 103
- 5 Hayat M. (Ed.). Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications. Vol. 1. CA, San Diego: Academic, 1989
- 6 Trösken, B. Willig, F. Schwarzburg, K. Ehret, A. Spitler. M. Adv. Mate, 1995, 7: 448
- 7 Mostafa A. El-Sayed. Acc. Chem. Res, 2001, 34: 257
- 8 Sumio Lijima. Nature, 1991, 354: 56
- 9 Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, Bright R M, Davis J A, Guthrie A P, Hommer M B, Jackson M A, Smith P C, Walter D G, Natan M J. Science, 1995, 267: 1629
- 10 Terrill R H, Postlethwaite T A, Chen C, Poon C-D, Terzis A, Chen A, Huthison J E, Clark M R, Wignall G, Londono J D, Superfine R, Falvo M, Johnson C S, Jr., Samulski E T, Murray R W. J. Am. Chem. Soc, 1995, 117: 12537
- 11 Alivasatos A P. Science, 1996, 271: 933
- 12 Xia Y, Kim E, Mrksich M, Whitesides G M. Chem. Mater, 1996, 8: 601; Kumar A, Whitesides G M. Science, 1994, 263: 60
- 13 Hahn R E, Seraphin B O. In Physics of Thin Film. New York: Academic Press, 1978