

Nano Materials

郭子政 时东陆 编著

纳米材料 和器件导论

清华大学出版社

郭子政 时东陆 编著

纳米材料和器件导论

清华大学出版社
北京

内 容 提 要

纳米材料具有许多传统材料无法媲美的奇异特性和特殊功能,具有广阔的应用前景,纳米科学与技术的概念和研究方法已经融入很多学科和领域。本书全面系统地介绍了各种纳米材料的特性、制备方法和应用,特别是对过去十几年来中备受瞩目、有着巨大发展潜力的一些纳米材料给予了重点论述,对发展中的新型纳米器件也给予了特别关注。本书内容分为12章,包括纳米材料及其基本特性、纳米材料的检测与分析、碳纳米管、半导体量子点、纳米磁性材料、纳米氧化钛光催化材料、氧化锌的光电和压电应用、纳米超导材料、纳米生物材料、纳米能源材料、纳米复合材料、DNA纳米技术。每章分别附有参考文献,便于读者进一步阅读和研究。

本书可作为大专院校材料及相关专业高年级学生和研究生的教学用书,也可作为高校和科研院所相关专业的师生和科技人员的参考用书。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料和器件导论 / 郭子政,时东陆编著. —北京:清华大学出版社,2009.9

ISBN 978-7-302-20619-4

I. 纳… II. ①郭… ②时… III. 纳米材料—研究 IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第122518号

责任编辑:黎强

责任校对:王淑云

责任印制:孟凡玉

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦A座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京市清华园胶印厂

装 订 者:三河市溧源装订厂

经 销:全国新华书店

开 本:185×230

印 张:14.75

字 数:316千字

版 次:2009年9月第1版

印 次:2009年9月第1次印刷

印 数:1~3000

定 价:30.00元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。
联系电话:010-62770177 转 3103 产品编号:025640-01

纳米的概念已经全面进入我们的生活,“纳米冰箱”等广告铺天盖地而来就是例证。如何在材料、物理、化学等专业的教学中讲授纳米尺度和纳米科技的概念,引导学生尽快理解并走进纳米科技之路,这是本书作者经常思考的问题。尽管目前关于纳米科技的著作和教材已有很多,但纳米科技研究日新月异,新的概念和技术进展层出不穷,这方面的评介、著述也需要紧跟时代的步伐。我们只有经常更新自己的知识并不断从新的视角去梳理原有的知识和体系,才能跟上纳米科技发展的脚步。另一方面,当代网络技术的进步又为人们开辟了学习知识和进行交流的新的空间和渠道,而网上关于纳米科技的信息又非常丰富,如何指导学生对这些网络知识进行归纳整理,去粗取精,去伪存真,这也是摆在我们教师面前的一项重要任务。基于以上思考,我们深感有必要从新的视角对纳米科技研究的进展进行归纳、整理和介绍,本书就是在这种背景下编写完成的。

纳米材料与器件是纳米科技的核心和基础,随着纳米材料的制备方法、结构表征、性能测试技术的发展,利用这种特殊的纳米效应,研制出新的器件并推动纳米科技的应用和发展,这是科学技术发展的必然规律。我们根据国内外纳米材料与器件的发展趋势和热点对本书内容进行了精心选择,编写主要围绕以下三部分内容,即纳米材料的一般性质和检测手段、潜力巨大的纳米材料和应用、新型的纳米器件和分子器件的设计与研制而展开。我们希望本书和对应的课程既能够开启相关专业学生获取这方面知识的便捷之门,又能够帮助学生们理解这方面的应用,甚至走向实际应用的研究之路。

本书的内容来自三个方面:一是作者自己的研究,二是选自图书期刊中的文献,三是取自网络资源。有些内容来自一些经典的影响较大的文献,这些文献的引用率相当高,提供的信息很有借鉴意义。对于选自网络的信息,我们都进行了核实和甄别,对于一些网上没有注明出处,经检索仍无法确定出处而确实又需要引用的信息,我们谨向原作者表示歉意和感谢。由于纳米材料和器件方面的参考资料众多,涉及的文献可能仍有遗漏,在此,我们要再一次为自己的疏失而表示歉意,同时我们要向这些内容的原作者表达我们的敬谢之意。

出版有关纳米科技的中文版教材是我们多年的夙愿。感谢清华大学出版社的大力支持,使我们的愿望能够顺利实现。

鉴于我们的水平所限,加之编写时间仓促,书中的缺点和遗漏在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2009年3月

第 1 章 纳米材料及其基本特性	1
1.1 纳米简史	1
1.2 纳米材料的特性	3
1.2.1 纳米材料的完美定律	3
1.2.2 纳米效应	3
1.2.3 天然纳米效应	6
1.3 纳米效应的物理原理	7
1.3.1 电子能级的不连续性	8
1.3.2 久保理论	8
1.3.3 量子尺寸效应	9
1.3.4 小尺寸效应	10
1.3.5 表面效应	12
1.3.6 介电限域效应	12
参考文献	13
第 2 章 纳米材料的检测与分析	14
2.1 纳米材料粒径检测分析	15
2.2 纳米材料电学性质检测与分析	16
2.3 纳米材料磁学性质检测与分析	17
2.4 纳米材料力学性质检测与分析	18
2.5 纳米材料热学性质检测与分析	19
2.6 纳米材料光学性质检测与分析	21
2.7 扫描式探针显微术	22
2.7.1 STM 的工作原理	23
2.7.2 STM 的工作模式	23
2.7.3 STM 的应用——原子操纵术	24

2.7.4	STM 的优点	25
2.8	原子力显微镜	26
2.8.1	AFM 的工作原理	26
2.8.2	AFM 扫描模式比较	27
2.8.3	AFM 应用举例	28
	参考文献	28
第 3 章	碳纳米管	30
3.1	碳的同素异形体及结构	30
3.1.1	碳的同素异形体	30
3.1.2	碳的同素异形体的结构	30
3.1.3	单层石墨材料	32
3.2	碳纳米管的种类和性质	32
3.2.1	碳纳米管的种类	32
3.2.2	碳纳米管的特性	32
3.2.3	碳纳米管的电子结构	35
3.3	碳纳米管的制备	35
3.4	碳纳米管的应用	37
3.4.1	碳纳米管与微电子学	37
3.4.2	碳纳米管的其他应用	48
	参考文献	50
第 4 章	半导体量子点	52
4.1	半导体量子点的物理基础	52
4.1.1	量子限域效应	52
4.1.2	激子和发光	54
4.1.3	激子结合能计算	56
4.2	半导体量子点制备技术	58
4.3	半导体量子点在纳米电子和光电子中的应用	60
4.3.1	砷化镓量子点激光器	60
4.3.2	量子点之光学特性	62
4.4	单光子光源	65
4.4.1	量子光学与 HB-T 干涉实验	66
4.4.2	单量子点光谱与单光子辐射	68
	参考文献	70

第 5 章 纳米磁性材料	71
5.1 纳米磁性材料的类型	71
5.1.1 人工纳米磁性材料和天然纳米磁性材料	71
5.1.2 磁性纳米材料的分类	72
5.2 纳米磁性材料的基本特征	75
5.2.1 磁畴	75
5.2.2 超顺磁性	76
5.2.3 交换作用	77
5.2.4 矫顽力 H_c	78
5.2.5 居里温度	78
5.2.6 磁化率	79
5.3 一些具体的纳米磁性材料	79
5.3.1 磁性液体	79
5.3.2 磁性微球	82
5.3.3 一维纳米丝	82
5.3.4 二维纳米薄膜	84
5.3.5 磁性纳米复合物	85
5.3.6 纳米双相复合硬磁	85
5.3.7 高频微波纳米磁性材料	86
5.4 纳米磁性材料的制备方法	88
5.4.1 制备方法分类	88
5.4.2 制备方法的具体实例	89
5.5 巨磁电阻材料	94
5.5.1 巨磁电阻效应和应用	94
5.5.2 磁电阻的分类及比较	96
5.5.3 巨磁电阻效应的物理机制	98
5.5.4 GMR 生物传感器	100
参考文献	104
第 6 章 纳米氧化钛光催化材料	105
6.1 纳米氧化钛光催化原理	105
6.1.1 光催化技术的发展概况	105
6.1.2 半导体(TiO_2)光催化原理	106
6.2 纳米氧化钛材料的制备	108
6.3 纳米氧化钛光催化材料的应用	110
参考文献	113

第 7 章 氧化锌的光电和压电应用	114
7.1 氧化锌的光电应用	114
7.1.1 氧化锌的光电特性.....	114
7.1.2 ZnO 的外延生长	116
7.1.3 ZnO 量子点的光学特性	117
7.1.4 有序排列 ZnO 纳米线阵列的控制合成	117
7.2 氧化锌的压电应用	120
7.2.1 压电效应.....	120
7.2.2 氧化锌的压电应用——纳米发电机.....	121
参考文献.....	127
第 8 章 纳米超导材料	128
8.1 超导电性	128
8.2 超导电性的物理原理	129
8.3 超导体的分类	130
8.3.1 低温超导体.....	130
8.3.2 高温超导体.....	130
8.3.3 其他新型超导体.....	131
8.4 纳米超导体	131
8.4.1 纳米超导体的研究进展.....	131
8.4.2 纳米超导研究的难点.....	134
8.5 纳米超导体的应用	136
8.5.1 量子计算机.....	136
8.5.2 纳米超导体量子比特.....	137
参考文献.....	147
第 9 章 纳米生物材料	148
9.1 纳米生物材料	149
9.1.1 概述.....	149
9.1.2 药物和基因纳米载体材料.....	149
9.1.3 纳米生物陶瓷材料.....	151
9.1.4 磁性纳米粒子.....	152
9.1.5 纳米生物复合材料.....	152
9.2 纳米生物医药材料	153
9.2.1 纳米无机生物材料.....	153
9.2.2 纳米有机生物材料.....	154

9.2.3	药物的纳米化技术	155
9.2.4	生物芯片	155
9.2.5	纳米生物医药材料的发展方向	156
9.3	磁性微粒子在医学上的应用	157
9.4	纳米粒子在生物分析中的应用	159
9.4.1	金属纳米粒子在生物分析中的应用	159
9.4.2	荧光纳米球乳液在生物分析中的应用	160
9.4.3	发光量子点在生物分析中的应用	161
9.5	量子点在生物及医学分析中的应用	162
9.5.1	量子点在生物及医学分析中的应用	162
9.5.2	量子点用于活体方面的研究	165
9.6	纳米磁性材料在热疗中的研究进展	166
9.6.1	热疗的背景	166
9.6.2	磁热疗	167
9.6.3	热疗用磁性材料	168
9.6.4	磁热疗用磁性材料的产热机理	168
	参考文献	170
第 10 章	纳米能源材料	171
10.1	纳米储能材料	172
10.1.1	氢能源特点和发展目标	173
10.1.2	不同储氢方式的比较	173
10.1.3	储氢材料技术现状	174
10.2	燃料电池	177
10.2.1	燃料电池的基本概念	177
10.2.2	各种燃料电池的比较	178
10.2.3	质子交换膜	180
10.2.4	纳米燃料电池	182
10.3	染料敏化纳米晶体太阳能电池	182
10.3.1	太阳能电池的现状	182
10.3.2	太阳能电池的种类	183
10.3.3	染料敏化纳米晶体太阳能电池	186
	参考文献	193
第 11 章	纳米复合材料	195
11.1	复合材料的概念和历史	195

11.2	纳米材料的表面改性及其应用	196
11.2.1	纳米表面工程	196
11.2.2	纳米粒子表面改性的机理	197
11.2.3	纳米粒子的表面改性剂	198
11.2.4	纳米粒子改性的方法	199
11.2.5	改性纳米粒子的应用	200
11.3	核壳结构复合纳米材料	201
11.3.1	核壳型复合结构的特点	201
11.3.2	复合方法	201
11.3.3	核壳结构形成机理	203
11.3.4	材料性质的改变	204
11.3.5	核壳型复合纳米材料的应用前景	205
	参考文献	206
第 12 章	DNA 纳米技术	208
12.1	DNA 的基本特性	208
12.1.1	DNA 的特殊结构	208
12.1.2	DNA 的导电性	208
12.1.3	一个最简单的 DNA 传导等效模型	211
12.1.4	DNA 分子器件的优势	212
12.2	DNA 纳米技术	213
12.2.1	DNA 用于纳米粒子的组装	213
12.2.2	DNA 模板自组装的驱动力	214
12.2.3	DNA 作为模板制备分子导线	215
12.3	DNA 分子马达	217
12.3.1	Drexler 猜想	217
12.3.2	DNA 分子马达的发展	218
12.3.3	DNA 分子马达的基本原理	219
12.3.4	DNA 分子马达的应用	220
	参考文献	222

1959 年,美国物理学家、著名的诺贝尔奖得主费曼(Richard Feynman)首次提出了“纳米”材料的概念。今天,纳米科技的发展使费曼的预言逐步成为现实。纳米材料的奇特物性正对人们的生活和社会的发展产生重要的影响。纳米材料在医药、家电、电子计算机和电子工业、环境保护、纺织工业、机械工业等多个方面开始有了越来越多的应用。

1.1 纳米简史

纳米是度量单位 nanometer(nm)的译名,就像毫米、微米一样,纳米是一个尺度概念(见图 1.1),是 1 m 的 10 亿分之一(即 $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)。1 nm 是 2~3 个金属原子排列在一起的长度,或 10 个氢原子排列在一起的“宽度”。一般病毒的直径为 60~250 nm,红血球的直径约为 2000 nm,头发的直径则为 30 000~50 000 nm。

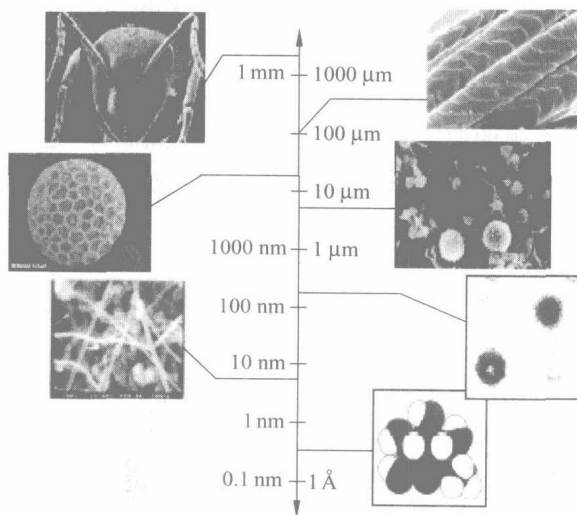


图 1.1 物质尺度比较

以“纳米”来命名的材料最早出现在 20 世纪 80 年代,纳米级材料一般是指 1~100 nm 的材料。1990 年 7 月,在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学技术学术会议,正式把

纳米材料科学作为材料科学的一个新的分支公布于世。此后,众多的科技人员迅速投身于纳米领域的研究,使世界性的“纳米热”很快形成。

1962年,日本学者久保(Ryogo Kubo)提出超微颗粒的量子限域理论,推动了实验物理学家对纳米微粒进行探索。1984年,德国的H. Gleiter教授等合成了纳米晶体Pd、Fe等。1987年,美国阿贡国家实验室Siegel博士制备出纳米TiO₂多晶陶瓷,呈现良好的韧性,在100多度的高温条件下弯曲仍不裂,这一突破性进展造成第一次世界性纳米热潮,使其成为材料科学的一个分支。

碳元素是自然界最普遍的元素之一,其特有的成键轨道可形成丰富的碳家族。长期以来人们以为自然界只有三种碳的同素异形体:金刚石、石墨、无定形碳。1985年,Kroto等人发现幻数为60的笼状C₆₀分子,其60个碳原子分别位于由20个六边形环和15个五边形环组成的足球状多面体的顶点上。W. Kratschmer用石墨电极电弧放电首次宏观量地合成了C₆₀,引发又一次纳米研究热。其后,又发现一大家族球形和椭球形的碳的同素异形体。

1991年,日本NEC公司Iijima教授在Ar气氛直流电弧放电后的阴极棒沉积炭黑中,通过透射电镜发现一种直径在纳米或几十纳米、长度在几十纳米到1mm的中空管。几十个管子同轴构在一起,相邻管的径向间距约0.34nm,即石墨的(002)面间距。这就是现在统称的碳纳米管。其独特的一维管状分子结构开辟了一维纳米材料研究的新领域,碳纳米管的发现又一次促成纳米研究的热潮。

目前,纳米研究已经形成纳米器件、纳米材料、纳米检测与表征技术三大领域。研究纳米材料和纳米结构的重要科学意义在于它开辟了人们认识自然的新层次,是知识创新的源泉。由于纳米结构单元的尺度(1~100nm)与物质中的许多特征长度,如电子的德布罗意波长、超导相干长度、隧穿势垒厚度、铁磁性临界尺寸相当,从而导致纳米材料和纳米结构的物理、化学特性既不同于微观的原子和分子,也不同于宏观物体,这样就把人们探索自然、创造知识的能力延伸到介于宏观和微观物体之间的中间领域。在纳米领域发现新现象,认识新规律,提出新概念,建立新理论,为构筑纳米材料科学体系新框架奠定基础,也将极大地丰富纳米物理和纳米化学等新领域的研究内涵。

纳米技术提供给人类一种在纳米尺度空间内的生产方式和工作方式,以及与传统意义迥然不同的新工具和新技能。比如进入血管的机器人很小,将来它工作要使用的工具就必须是纳米材料。最近,科学家已经发明了纳米铲子、纳米勺子,血管机器人可以在血管里用这些工具来进行操作,这就是纳米工具。

纳米技术的内涵非常广泛,它包括纳米材料的制造技术,纳米材料向各个领域应用的技术(含高科技领域),在纳米空间构筑一个器件实现对原子、分子的翻切、操作以及在纳米微区内对物质传输和能量传输新规律的认识等。但是,我们不要把纳米技术仅仅看作是纳米材料,也不能把纳米材料仅仅理解为是纳米粉体。纳米粉体仅仅是纳米材料的一个部分,实际上纳米丝、纳米管、纳米线、纳米电缆、纳米薄膜、三维纳米块体、复合材料等都是纳米材料,范围相当广。另外,纳米材料不单纯是固态的,也有液态,例如纳米水,就是用高频超声

处理水后,使水分子结成的小汽团。

1.2 纳米材料的特性

1.2.1 纳米材料的完美定律

1959年,费曼曾设想:“如果有一天人们可以按照自己的意志排列原子和分子,那会产生什么样的奇迹!”“毫无疑问,如果我们对细微尺度的事物加以控制的话,将大大扩充我们可以获得物性的范围”。现在我们已经知道,其实人们并不能随心所欲地按照自己的意志排列原子和分子来形成纳米结构的材料,纳米材料的形成要满足一些特殊规律,比如所谓的纳米材料的完美定律。

描述材料结构的常用术语是原子结构和电子结构。原子结构的主要参量是晶格常数、键长、键角;电子结构的主要参量是能带、量子态、分布函数。对于我们熟悉的宏观体系,这些参量多是确定的常数,但对于纳米体系,多数参量随着原子数量的改变而变化,这是纳米材料和器件的典型特征,它决定了纳米材料的多样性。其中有个重要规律,我们称之为纳米材料的完美定律,用简单语言表述即为:“存在是完美的,完美的才能存在。”它包括了纳米晶粒的魔数规则,即含有 13、55、147... 数量原子的原子团是稳定的。比如,对于富勒烯结构,碳 60 和碳 70 存在的几率最大,而碳 59 或碳 71 等结构体系根本不存在。这就是为什么斯莫利(Smmolley)等人^[1]当初能在大量的富勒烯中首先发现碳 60 和碳 70,从而获得了诺贝尔奖。对于一维纳米结构,包括纳米管和纳米线,存在类似的规则。一维纳米结构可以认为是由壳层构成的,每个壳层中更精细的结构称为股,每一股是一条原子链。中心为 1 股、包裹壳层为 7 股的结构表示为 7-1 结构,如果此结构外还包裹有 11 股的外壳层,则表示为 11-7-1 结构,等等。只有 7-1、11-7-1 这样的结构才是最稳定的,这是一维纳米结构的魔数规则。对二维纳米膜存在类似的缺陷熔化规则,即不容许存在很多缺陷,一旦超过临界值,缺陷自发产生,完全破坏二维晶态结构。上述这些低维结构特征是完美定律的具体表述。

1.2.2 纳米效应^[2~4]

当物质到纳米尺度以后,即 1~100 nm 这个范围,物质的性能就会发生突变,出现特殊性能。这种具有既不同于原来组成原子或分子,也不同于宏观物质的特殊性能的材料,即为纳米材料。如果仅仅是尺度达到纳米,而没有特殊性能的材料,也不能叫纳米材料。过去,人们只注意原子、分子或者宇宙空间,常常忽略这个中间领域,而这个领域实际上大量存在于自然界,只是以前没有认识到这个尺度范围的性能。第一个真正认识到它的性能并引用纳米概念的是日本科学家,他们在 20 世纪 70 年代用蒸发法制成了超微离子,并研究了它们的性能。他们发现:导电、导热的金属铜、银在尺度减小到纳米以后,就会失去原来的性质,既不导电,也不导热。

磁性材料也是如此,像铁钴合金,把它做成 20~30 nm 大小,磁畴就变成单磁畴,它的矫顽力要比原来高 1000 倍。纳米磁性金属的磁化率是普通金属的 20 倍,而饱和磁矩是普通金属的 1/2。当多层膜的单层厚度达到纳米尺寸时会有巨磁阻效应等。

一般 PbTiO_3 、 BaTiO_3 和 SrTiO_3 为典型铁电体,当尺寸为纳米级时变成顺电体。纳米级氮化硅陶瓷以不具有典型共价键为特征,界面键结出现部分极性,在交流电下电阻很小。惰性之铂金属制成纳米微粒(铂黑)后却成为活性极好的催化剂。

比表面积的变化使得纳米材料的灵敏度比体材料要高得多。纳米光学材料会有异常的吸收,纳米金属的光反射能力明显下降,这都是由于小尺寸和表面效应使纳米微粒对光吸收表现出极强能力。

纳米 Cu 晶体的自扩散为传统晶体的 $10^{16} \sim 10^{19}$ 倍,是晶界扩散的 10^3 倍。纳米 Cu 比热为传统纯铜的两倍。纳米固体 Pd 热膨胀性提高 1 倍。纳米 Ag 晶体作为稀释致冷机的热交换器效率较传统材料高 30%。

当晶体小到纳米尺寸时,由于位错的滑移受到边界的限制而表现出比体材料高很多的硬度;铜的纳米晶体硬度是微米尺度的 5 倍。纳米 Fe 晶体(6 nm)断裂强度较多晶 Fe 提高 12 倍。

下面我们从光学、热学、磁学、力学和电学等几个方面较为详细地介绍纳米材料的一些特殊性质。

1. 特殊的光学性质

人们早就发现,随着尺度变化,物质的颜色也会发生变化。比如,较大颗粒的 CaSe 粉末呈现红色,而较小颗粒的 CaSe 粉末呈现黄色(见图 1.2,上部为较大颗粒,呈红色或深色;下部为较小颗粒,呈黄色或浅色)。

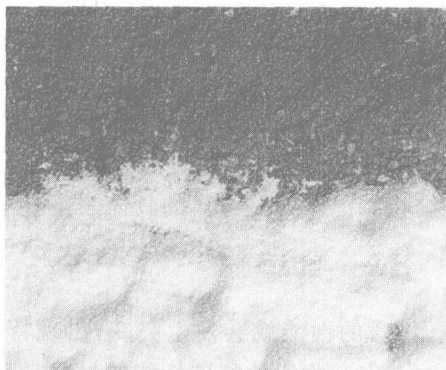


图 1.2 不同尺寸颗粒组成的 CaSe 粉末的颜色变化

当黄金被细分到小于光波波长的尺寸时,便失去了原有的富贵光泽而呈黑色。事实上,所有的金属在超微颗粒状态都呈现为黑色,尺寸愈小,颜色愈黑,银白色的铂(白金)变成铂黑,金属铬变成铬黑。

金属超微颗粒对光的反射率很低,通常可低于 1%,大约几微米的厚度就能完全消光。利用这个特性可以高效率地将太阳能转变为热能、电能。这种特性还可能应用于红外敏感器件、红外

隐身技术等。在 1991 年春的海湾战争中,美国 F-117A 型隐身战斗机外表所包覆的材料中就包含有多种纳米超微颗粒,它们对不同波段的电磁波有强烈的吸收能力,可以欺骗雷达,达到隐形目的。美国利用这种战斗机成功地实现了对伊拉克重要军事目标的打击。

2. 特殊的热学性质

固态物质在大尺寸时,其熔点是固定的,超细微化后其熔点将明显降低,当颗粒小于 10 nm 量级时这种降低尤为显著。

例如,金的常规熔点为 1064℃,当颗粒尺寸减小到 10 nm 时,其熔点降低 27℃,当尺寸减小到 2 nm 时熔点仅为 327℃左右;银的常规熔点为 670℃,而超微银颗粒的熔点可低于 100℃(见图 1.3)。因此,超细银粉制成的导电浆料可以进行低温烧结,此时器件的基片不必采用耐高温的陶瓷材料,甚至可用塑料。

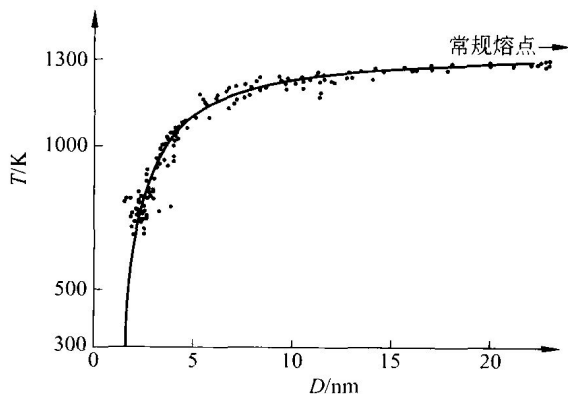


图 1.3 Ag 熔点随尺度大小的变化^[3]

金属纳米颗粒表面上的原子十分活泼。根据这一特性,可用纳米颗粒的粉体作为火箭固体燃料的催化剂。例如,在火箭发射的固体燃料推进剂中添加 1%(质量比)的超微铝或镍颗粒,每克燃料的燃烧热可增加 1 倍。

3. 特殊的磁学性质

有些材料从块材到纳米变化时,其磁性发生很大变化。比如铑(Rhodium)就是这样,这一点我们可以通过增加铑团簇中铑原子数目得到验证(见图 1.4)。

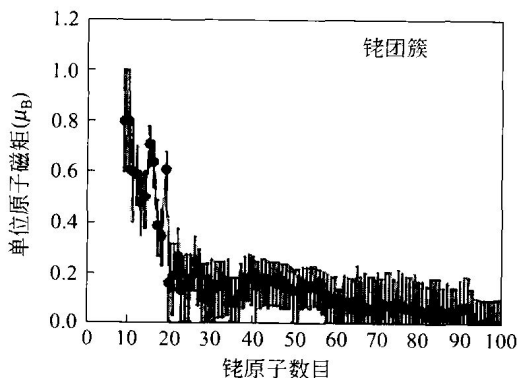


图 1.4 铑团簇磁性随铑原子数目的变化^[4]

当颗粒尺寸减小到 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下时,其矫顽力可增加 1000 倍;但若进一步减小其尺寸,大约小于 $6 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 时,其矫顽力反而降低到零,呈现出超顺磁性。

磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性可用于制作高储存密度的磁记录磁粉。目前,这种高密度磁粉大量应用于磁带、磁盘及磁卡中。利用超顺磁性可将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。

4. 特殊的力学性质

由于纳米材料粒度非常微小,具有良好的表面效应,1 g 纳米材料的表面积达到几百平方米,因此,用纳米材料制成的产品的强度、柔韧度、延展性都十分优越,就像一种有千万对脚的毛毛虫,当它吸附在光滑的玻璃面上时,由于接触面积大,12 级台风也吹不掉它。

陶瓷材料在通常情况下呈脆性,陶瓷茶壶一摔就碎,然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料,竟然可以像弹簧一样具有良好的韧性。

研究表明,人的牙齿之所以具有很高的强度,是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬 3~5 倍。至于金属-陶瓷等复合纳米材料,其应用前景也十分宽广。

5. 特殊的电学性质

由于颗粒内的电子运动受到限制,电子能量被量子化了,结果表现为在金属颗粒的两端加上合适电压时,金属颗粒导电;而电压不合适时金属颗粒不导电。原来是导体的铜等金属,在尺寸减少到几个纳米时就不导电了;而绝缘的 SiO_2 等,电阻会大大下降,失去绝缘特性,变得能导电了。

还有一种奇怪的现象,当金属纳米颗粒从外电路得到一个额外的电子时,金属颗粒具有了负电性,它的库仑力足以排斥下一个电子从外电路进入金属颗粒内,从而切断了电流的连续性,此即所谓的库仑阻塞效应。库仑阻塞效应启发人们想到是否可以发展用一个电子来控制电子器件,即所谓的单电子器件。单电子器件的尺寸很小,把它们集成起来做成计算机芯片,其容量和计算速度不知要提高多少倍。

1.2.3 天然纳米效应

纳米材料一般都是人工合成的,但实际上,自然界存在许多纳米材料并表现出奇特的纳米效应。比如,我们注意到植物叶面常可保持洁净而不被玷污。经多年来的探讨发现,这种特性与叶面上呈纳米(100~200 nm)规则排列的粗糙结构表面和最外层蜡质低表面能疏水材料有关。纳米粗糙面是保护叶面不被污染的首要因素,即使被污染物附着于其上,也可轻易地以水冲刷带走洗掉,达到自清洁效果(self-cleaning effect),此即所谓的莲花效应(lotus effect),见图 1.5。

荷叶表面有纳米尺寸纤毛,若透过电子显微镜观察叶子表面,发现叶子表面纤毛形成凸起,会使叶子表面不容易被水粒子及污泥沾附,而达到自洁的功效,这就是“莲花出淤泥而不染”的原因。用更专业的语言讲,荷叶表面具有绒毛结构,加强其疏水能力。所谓疏水作用

是指:物体表面与水分子作用力微弱,不易吸附水分子。

昆虫的自洁作用(见图 1.6)与此原理类似。昆虫飞行需保持平衡,翅膀上的污物会造成翅膀重量的不平衡,从而给飞行带来困扰,所以昆虫必须时时清洁自己的翅膀。大型翅膀的昆虫无法利用自己的腿部进行翅膀的局部清洁,但昆虫翅膀表面具有纳米构造,可以达到自洁的功用。

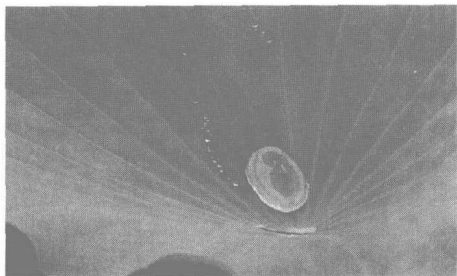


图 1.5 莲花效应

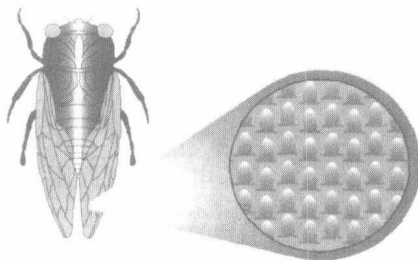


图 1.6 昆虫翅膀的自洁作用

人们发现鸽子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及生活在水中的趋磁细菌等生物体中也存在超微磁性颗粒,这些磁性颗粒使这类生物在地磁场导航下能辨别方向,具有回归的本领。蜜蜂体内的磁性超微颗粒(见图 1.7 和图 1.8 中的 G)实质上是一个生物磁罗盘,可以对地磁场进行准确定位,确定磁偏角和磁倾角,这是蜜蜂飞行的导航系统。通过电子显微镜的研究表明,生活在水中的趋磁细菌体内通常含有直径约为 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 的磁性氧化物颗粒,趋磁细菌依靠它游向营养丰富的水底。

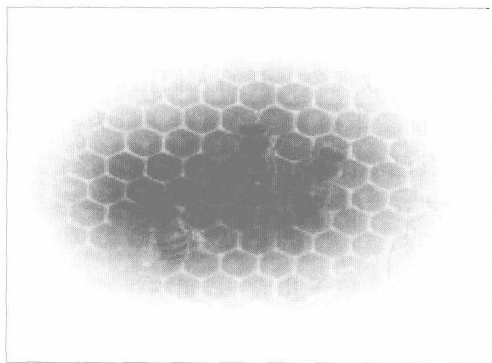


图 1.7 蜜蜂翅膀

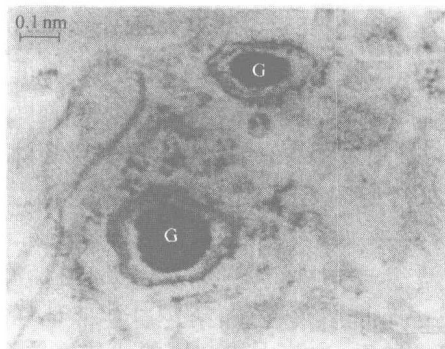


图 1.8 蜜蜂体内的磁性纳米粒子

1.3 纳米效应的物理原理

如前所述,纳米材料的物理性质和化学性质既不同于宏观物体,也不同于微观的原子和分子。当组成材料的尺寸达到纳米量级时,纳米材料表现出的性质与体材料有很大的不同。