

前沿电子信息专业教材系列

纳米材料 与结构 测试方法

张亚非 刘丽月 杨志 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

前沿电子信息专业教材系列

纳米材料 与结构 测试方法

上架建议：电子信息

ISBN 978-7-313-20893-4



9 787313 208934 >

定价：58.00元

前沿电子信息专业教材系列



纳米材料 与结构 测试方法

张亚非 刘丽月 杨志 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

纳米结构的材料通常具有独特的电学、光学、磁学以及力学性能,而纳米测试方法在纳米材料与器件研究过程中起着至关重要的作用。本书结合实际科研经验介绍了纳米分析和表征技术。全书共8章,具体内容为:第1章概述纳米材料的定义、特性以及表征技术;第2章介绍了纳米材料的膜厚测量方法;第3、4章介绍了材料的形貌及成分表征;第5至8章分别介绍了纳米材料的光学、力学、电学以及磁学性能的表征方法;第9章讲述了纳米微细结构的分析方法。

本书可作为纳米科学与技术领域研究人员的参考;也可作为高等院校相关专业研究生、本科生参考教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料与结构测试方法 / 张亚非, 刘丽月, 杨志
编著. —上海: 上海交通大学出版社, 2019
ISBN 978-7-313-20893-4

I. ①纳… II. ①张… ②刘… ③杨… III. ①纳米材料—结构测试—测试方法 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 004597 号

纳米材料与结构测试方法

编 著: 张亚非 刘丽月 杨 志
出版发行: 上海交通大学出版社
邮政编码: 200030
印 制: 江苏凤凰数码印务有限公司
开 本: 787 mm×1092 mm 1/16
字 数: 345 千字
版 次: 2019 年 4 月第 1 版
书 号: ISBN 978-7-313-20893-4/TB
定 价: 58.00 元

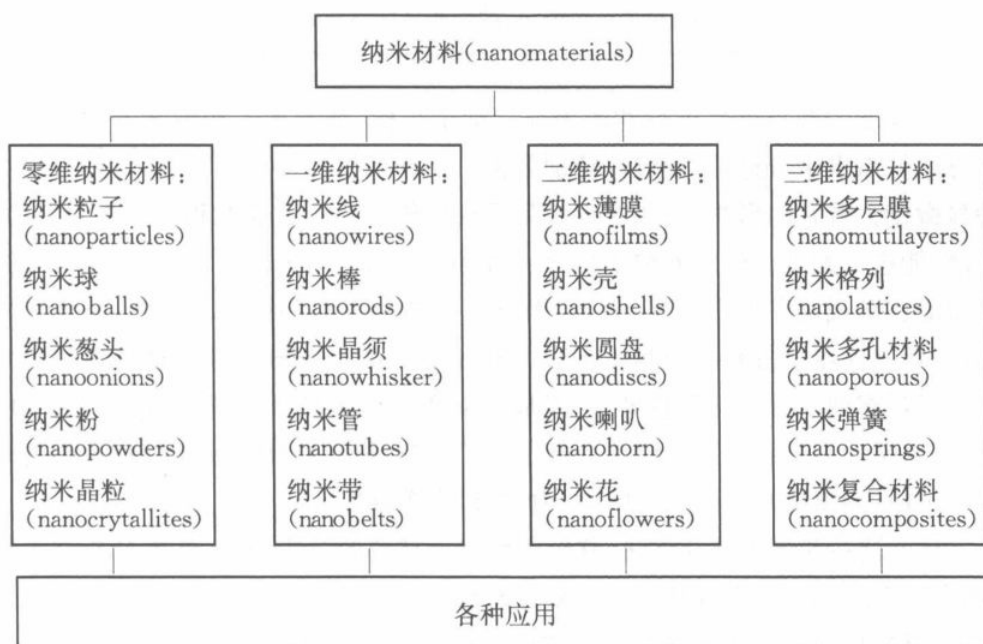
地 址: 上海市番禺路 951 号
电 话: 021-64071208
经 销: 全国新华书店
印 张: 15.25

印 次: 2019 年 9 月第 2 次印刷

版权所有 侵权必究

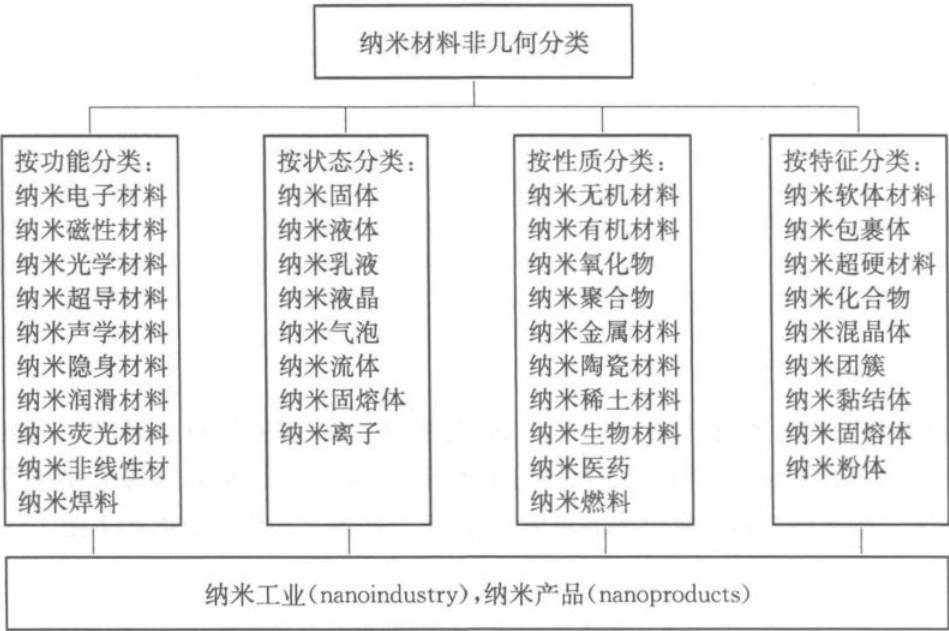
告读者: 如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话: 025-83657309

纳米材料与结构主要指的是 0.1~100 nm 为关键尺度的纳米点(直径纳米尺度范围的粒子和斑点)、纳米线(直径在纳米尺度范围的管、棒、晶须)、纳米薄膜(厚度在纳米尺度范围的膜)和纳米三维复杂构体及其组成的块体等等,可以按照几何构形分类如下图。



纳米尺度的材料和结构往往表现出异于一般材料的特性,已经成为材料科学、物理、化学化工、环境等领域的研究热点,纳米材料的种类很多,特性也各种各样,其中一个普遍的重要特性是比表面积(单位重量材料的表面积)很大,尤其是单层原子构成的管、笼、壳、片状纳米材料的比表面积十分巨大,在催化、吸附、涂料等领域具有特别重要的应用价值。有些纳米材料在一定的极小尺寸范围内具有传统材料所不具备的奇异纳米效应。例如,电子学纳米材料的量子尺寸效应,特殊的光、磁、声学效应,纳米材料的小尺寸效应等,可以按照非几何构形分类如下图所示。

纳米材料的制备和应用发展较快,大量研究课题已经从实验室走向工程化和产业化,其应用渗透到各个广泛的应用领域,成为推动经济发展的新型动力。随着纳米科技的研究深入,新的纳米材料和结构不断被制备出来,但随之而来的问题是如何看到、摸到,甚至是对



这些处于纳米尺度的微小世界进行性能表征。纳米结构、纳米加工和纳米器件的研究对于测试分析方法的需求十分迫切,依赖性特别紧密。在纳米材料发展之初,常用的分析方法是采用各种显微镜去看它的形貌,制成宏观样品后利用传统的测试仪器和手段去对其力学、电学、磁学等性能进行测试。但随着纳米科学(包括纳米材料、纳米器件、纳米应用等)的发展,人们更希望能在微观世界中去观察、分析、操纵这些纳米材料和结构。因此,传统仪器不断拓展新功能、新的仪器设备和新的测试方法大量出现。例如,扫描电子显微镜和透射电子显微镜除了可以观察纳米材料的形貌外,还发展了对单个纳米粒子或薄膜进行力学和电学的性能测试;扫描探针显微镜可以操纵单个分子原子,进行可控的微小区域结构重排或局部化学反应,甚至可以测出纳米级区域的电学、力学、磁学等性能。

了解并学会这些测试手段和方法,并应用到纳米材料的结构制备、性能分析和工程研究中,对于纳米材料的科技工作者和学生无疑是十分重要的。然而作者在十几年的纳米科研工作中发现,很难找到一本能将纳米材料结构表征和性能测试融合在一起的测试类教材或书籍。因此感觉有必要编写这本以纳米材料为重点的测试分析类教材。

本书介绍了大部分可用于纳米研究的仪器的原理、结构,并重点介绍了其在纳米材料领域的应用和研究实例。可供从事纳米研究的科技工作者、研究生、本科生使用。尤其是初次接触纳米测试领域的人员,可以较好地利用书中的实例了解测试方法和设备的应用领域,为以后科研中测试手段的选择提供参考和思路。由于纳米测试技术涉及的方法、设备和知识领域较广,这本书是一种尝试,书中有不妥之处,恳请广大读者批评指正。

张亚非

2018 年 12 月

目 录

第 1 章 纳米材料及其性能	1
1.1 引言	1
1.2 纳米材料的特性	9
1.3 纳米测量/表征技术	13
第 2 章 纳米尺度及薄膜厚度的测量方法	17
2.1 纳米定位和测量技术简介	17
2.2 台阶仪	19
2.3 椭圆偏振仪	23
第 3 章 纳米材料的形貌分析	33
3.1 基本理论与概念	33
3.2 扫描电子显微镜	37
3.3 透射电子显微镜	49
3.4 扫描隧道显微镜	69
3.5 原子力显微镜	75
3.6 激光粒度仪	88
第 4 章 纳米材料的 X 射线粉末衍射仪	99
4.1 X 射线的基本理论	99
4.2 X 射线衍射装置	105
4.3 X 射线粉末衍射仪在纳米材料中的应用	110
第 5 章 纳米材料的拉曼散射测试	117
5.1 拉曼光谱基础	117

5.2	拉曼散射仪的结构	121
5.3	拉曼散射在纳米材料领域的应用	125
第 6 章	纳米结构的力学性能测试方法	137
6.1	传统力学和纳米力学	137
6.2	基于显微镜的力学测试方法	139
6.3	纳米压痕仪	148
第 7 章	纳米材料电学性能的测试	175
7.1	纳米材料的电学性质	175
7.2	纳米材料电学特性的测试方法	178
7.3	纳米硅体系电学性质的研究进展	185
第 8 章	纳米材料磁学性能的测试	189
8.1	磁性的基本概念与基本量	189
8.2	磁性测量的基本原理和仪器	194
8.3	纳米材料磁学性能的测量实例	203
第 9 章	纳米结构的化学组成及微细结构分析方法	211
9.1	核磁共振波谱	211
9.2	顺磁共振波谱法简介	219
9.3	BET 氮吸附法	221
索引		234

第 1 章 纳米材料及其性能

分析科学是人类知识宝库中最重要、最活跃的领域之一,它是观察和探索世界特别是微观世界的重要手段。随着科学技术的迅速发展,分析科学也在不断进步。由于前者的发展对后者形成一定的促进作用,而更重要的是前者的发展对后者提出了新的和更高的要求,这就需要后者不断升级甚至研制新的仪器和寻找新的分析方法才能满足新的要求。纳米测量技术则是为了适应纳米尺度上的测量要求而发展起来的一门分析科学技术,能够在纳米尺度上研究材料和器件的新规律,以求发现新现象、发展新方法和创造新技术。

纳米科学和技术是在纳米尺度上(0.1~100 nm 之间)研究物质(包括原子、分子)的特性和相互作用,并且利用这些特性的多领域交叉学科。纳米科技是未来高科技的基础,而适合纳米科技研究的仪器分析方法是纳米科技中必不可少的实验手段。因此,纳米材料的分析和表征对纳米材料和纳米科技发展具有重要的意义和作用。

1.1 引言

1.1.1 纳米材料的概述

1. 长度的定义

中国古代哲学家韩非子(公元前 280—233)曾说:“凡物之有形者,易裁也,易割也。何以论之?有形,则有短长,有短长则有大小。”由此可见,物质是有大小之别的。这就需要定义一种长度单位来衡量物质的大小。米(m)是最常用的一种长度单位,我们知道,人的高度通常在 1~2 m 之间,学校操场的长度为 400 m……但随着人类对客观世界认识的深入,长度的概念也在不断扩展:小到构成物质的电子(10^{-18} m),大到浩瀚的宇宙天体(10^{23} m)。因此,除了米之外,还有一系列的长度单位,为了对这些单位之间实现换算及简单的描述,我们定义了不同的符号,见表 1-1。

纳米(nanometer)也是一种长度单位,计为 nm。前缀“nano”来源于希腊语“nanos”,是“矮小”的意思。1 纳米等于十亿分之一米($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$)。

金原子的直径为 0.1 nm;单壁碳纳米管的直径为 1~2 nm;双螺旋 DNA 的直径约为 3 nm;艾滋病毒(HIV)的直径约为 100 nm^[1]……

表 1-1 单位换算进制

倍 乘 因 子	词头名称	符号	倍 乘 因 子	词头名称	符号
0.000 000 000 000 001=10 ⁻¹⁵	法	f	10=10 ¹	十	Da
0.000 000 000 001=10 ⁻¹²	皮	p	100=10 ²	百	h
0.000 000 001=10 ⁻⁹	纳	n	1 000=10 ³	千	k
0.000 001=10 ⁻⁶	微	μ	1 000 000=10 ⁶	兆	M
0.001=10 ⁻³	毫	m	1 000 000 000=10 ⁹	吉	G
0.01=10 ⁻²	厘	c	1 000 000 000 000=10 ¹²	太	T
0.1=10 ⁻¹	分	d			
1=10 ⁰					

2. 纳米材料的定义

材料是指可以用来制造有用的构件、器件或物品的物质。材料构成了我们的客观世界，也为人类提供了衣食住行的最基本的保障。为了能更好地改造世界和改善人类的生活，大量的普通工人和科学家都在探索材料的产生、性能及应用。可以说，材料的发展取决于社会生产力和科学技术的进步，同时又可促进社会和科学技术的进一步发展。

所谓纳米材料，是指在一维、二维或三维的空间始终处于 1~100 nm 范围内的晶体或非晶体。其性质完全不同于常规材料，通常具有某些特异的性能。实际上，纳米材料的尺度划分并不是很严格。在考虑其是否属于纳米材料时有两点要考虑具体如下。

一是临界尺寸。就是当颗粒大小减到这一特定尺寸后，材料的性能会发生突变，与同样组分的常规材料性质不同，这个尺寸就是临界尺寸。值得注意的是，同一种性能的不同纳米材料的临界尺寸会有较大差异，而同一纳米材料的不同性质的临界尺寸也不尽相同。

二是纳米结构材料。它是以尺寸效应为特征的材料，不具备明确的微小尺度，可能表现为宏观材料，但其性质和应用却具有纳米效应。

其实纳米材料并不是近代才有的新概念，在很早以前就已经有纳米材料的存在。例如中国古代字画之所以历经千年而不褪色，是因为所用墨的主要成分是纳米碳黑；古代铜镜之所以明艳照人，是因为铜镜表面覆盖的防锈层是纳米氧化锡颗粒。在当时的条件下，人们并不知道纳米材料的概念，更没有手段去研究、分析这些材料。到了近代，随着人类科学技术的进步，才真正认识了纳米材料及其性能，并提出了纳米材料和纳米科技的概念。现在，人们已经以纳米材料为开端，发展出以纳米材料为基础的一门学科——纳米科学与技术，并衍生出纳米化学、纳米物理学、纳米电子学、纳米生物学等学科。而由此派生出纳米技术、纳米工艺等新的工艺技术，相应地又为纳米材料的发展提供了科学基础，进一步推动了纳米材料的发展。

1.1.2 纳米材料的分类

纳米材料可简单地分为离散的纳米材料和纳米结构材料。离散的纳米材料是指至少在

一个维度上具有纳米量级的外观特征的材料,如纳米粒子、纳米线和纳米薄膜。纳米结构材料是指材料具有块状材料的外观特征,且由离散的纳米颗粒或连续的纳米结构单元构成的。如,纳米粉通过固结或烧结形成的块体材料,多孔材料,包括微孔($<2\text{ nm}$)材料、介孔($2\sim 50\text{ nm}$)材料和大孔($>50\text{ nm}$)材料等。除此之外,纳米材料还存在很多其他的分类方法。

根据纳米材料的来源分类,可分为天然纳米材料和合成纳米材料。天然纳米材料是指自然界已经存在的纳米材料。例如,纳米结构组织的天然骨质材料。合成纳米材料是指通过“自上而下”或“自下而上”的加工工艺合成的材料。目前我们所认识和研究的绝大部分是合成纳米材料。

根据纳米材料的属性分类,可分为金属纳米材料、氧化物纳米材料、硫化物纳米材料、碳(硅)化合物纳米材料、氮(磷)化合物纳米材料、含氧酸盐纳米材料和复合纳米材料。

根据纳米材料的性能分类,可分为半导体型纳米材料、光敏型纳米材料、增强型纳米材料和磁性纳米材料。

根据纳米材料的形态分类,可分为零维纳米材料(纳米点)、一维纳米材料(如纳米线、纳米带和纳米管)和二维纳米材料(如纳米薄膜)等。

1. 零维纳米材料

(1) 纳米点。纳米点是具有代表性的零维纳米材料,又称为量子点。很多纳米材料很容易以纳米点的形式表现出来,纳米材料最初也是以纳米点的形式为人们所认识的。见图1-1(a)~(d)是各种组分及形态的纳米点。

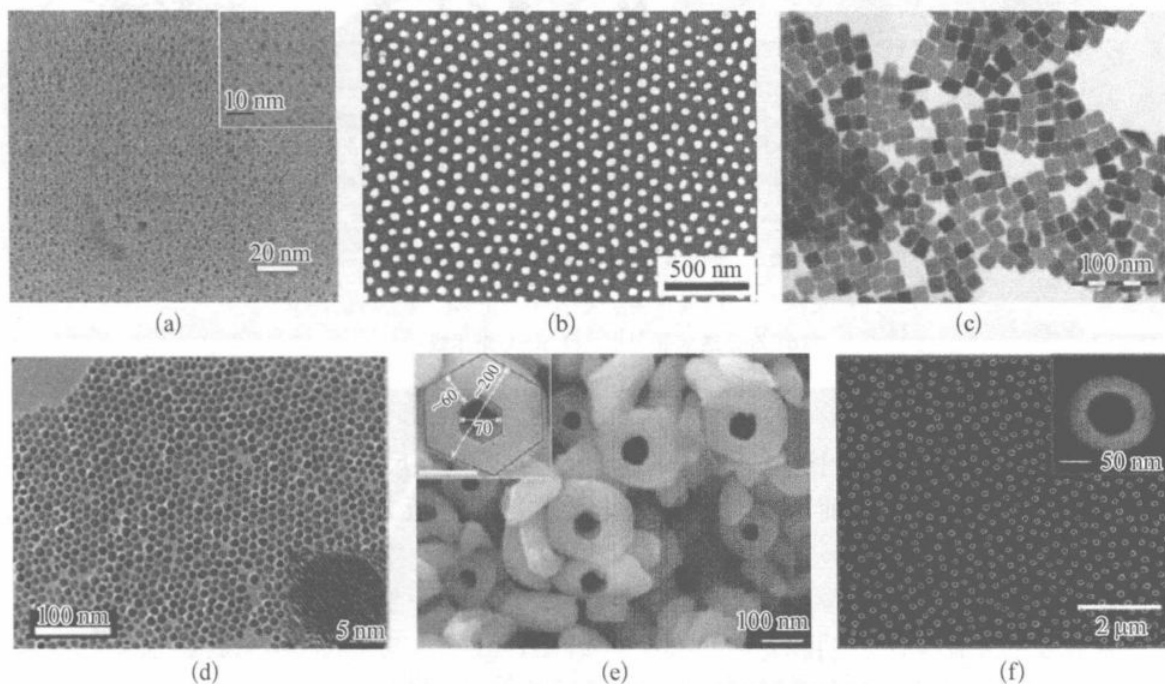


图1-1 不同组分和形貌的一维纳米材料

(a) 碳量子点^[2] (b) $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ 纳米点^[3] (c) Pt 纳米点^[4] (d) CdSe/CdS 量子点^[5]
(e) $\text{Hap}[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 纳米环^[6] (f) 金纳米环^[7]

(2) 纳米环。纳米环是低维纳米体系中的一个新成员,是由量子点家族派生而来,由大小、形状和组分相同的多个自组装生长的半导体量子点排列成环状。见图 1-1(e)和(f)。

2. 一维纳米材料

一维纳米材料是指两个维度上都处于纳米尺度的材料。如纳米线(棒)、纳米带、纳米管、同轴纳米电缆等。见图 1-2。

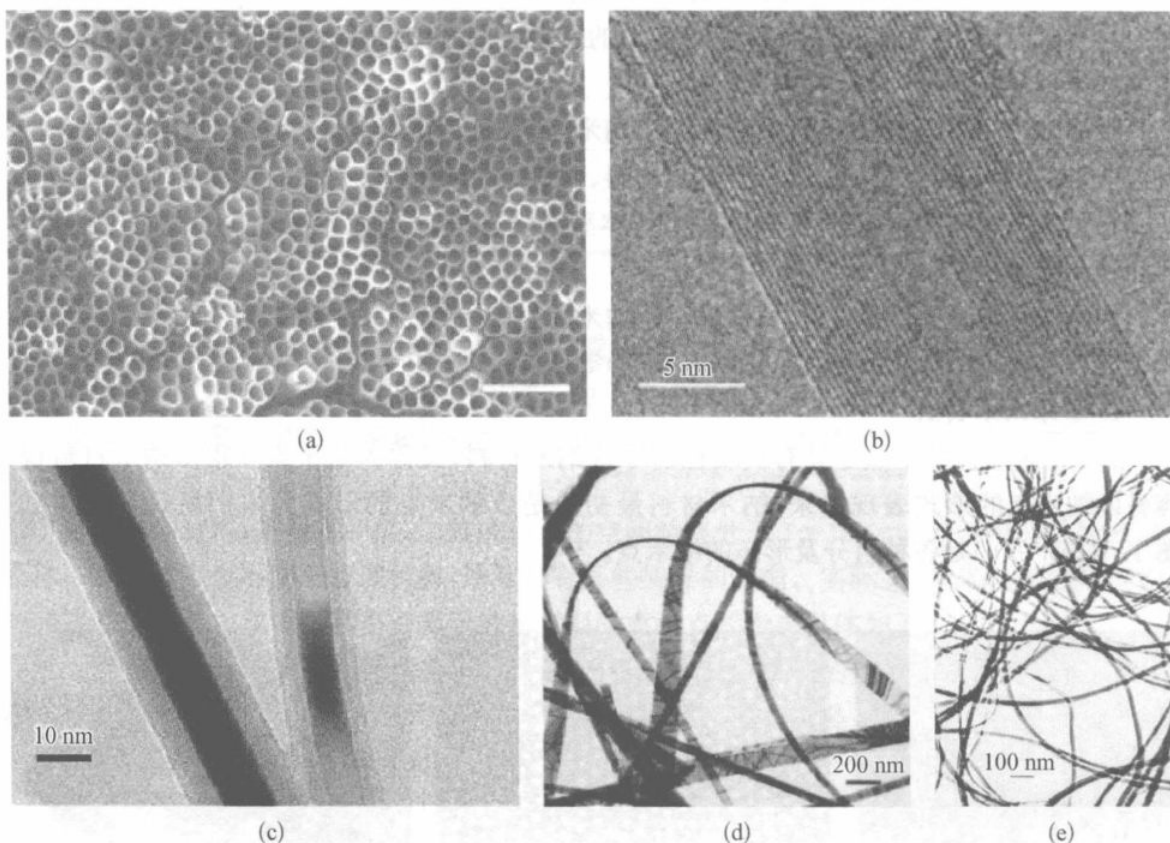


图 1-2 不同类型的一维纳米材料

(a) TiO_2 纳米管^[8] (b) 多壁碳纳米管^[9] (c) SiC/SiO_2 同轴电缆^[10]
(d) ZnO 纳米带^[11] (e) $\text{Si}-\text{C}$ 纳米线^[12]

3. 二维纳米材料

二维纳米材料仅在一个方向存在纳米尺度范围内的尺寸,其他两维的尺寸不限。常以薄膜的形式存在,目前最常见的、最引人注意的是近几年被广泛研究的石墨烯。见图 1-3。

4. 异型结构纳米材料

纳米材料的结构形态在自然界中是多种多样的,同样,人工合成的纳米材料也是多姿多彩、形态各异的。图 1-4 列出了纳米 ZnO 的几种常见异型结构^[17-21]。

5. 孔材料

这是一类空腔尺寸处于纳米尺度范围内的结构材料。如图 1-5 所示。

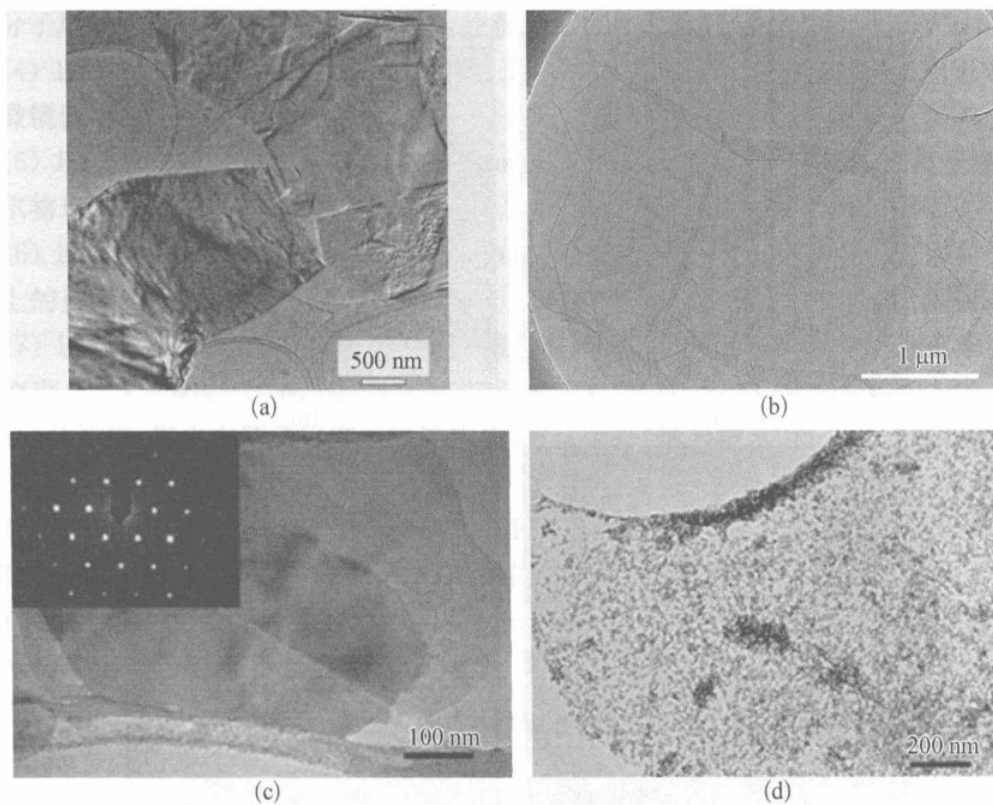


图 1-3 各种二维纳米材料

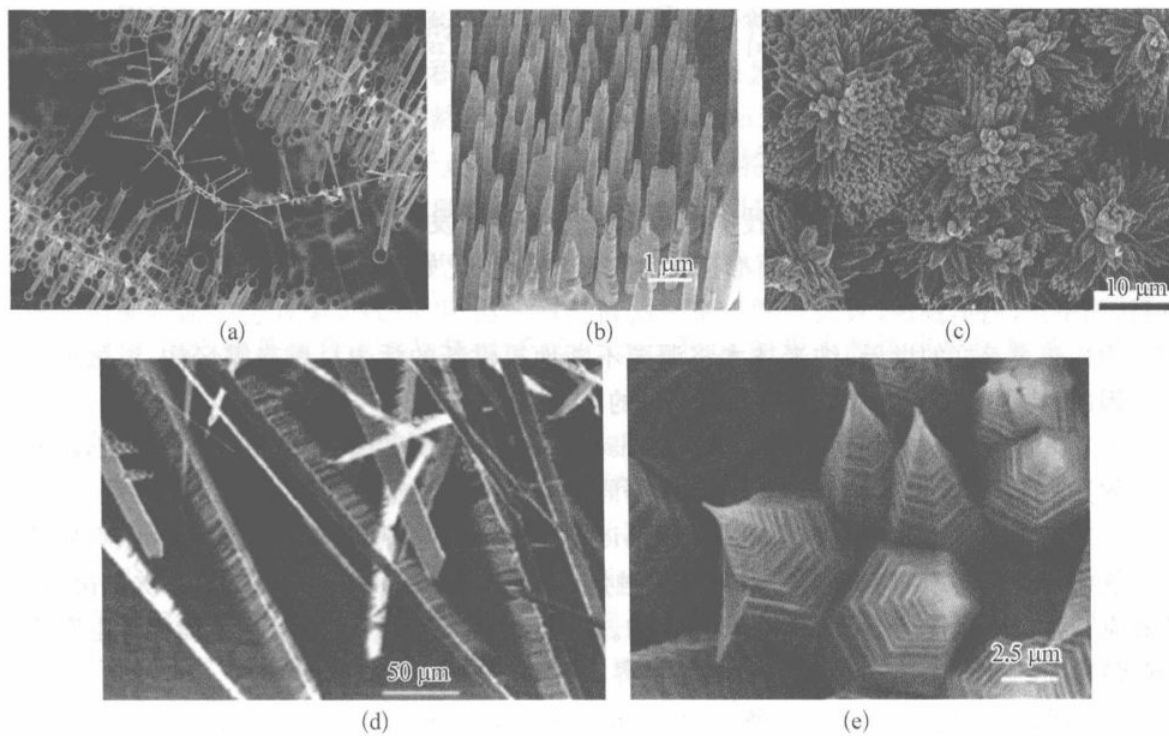
(a) BN^[13] (b) 石墨烯^[14] (c) MoS₂^[15] (d) 负载 SnO₂ 的石墨烯^[16]

图 1-4 纳米 ZnO 的各种形态

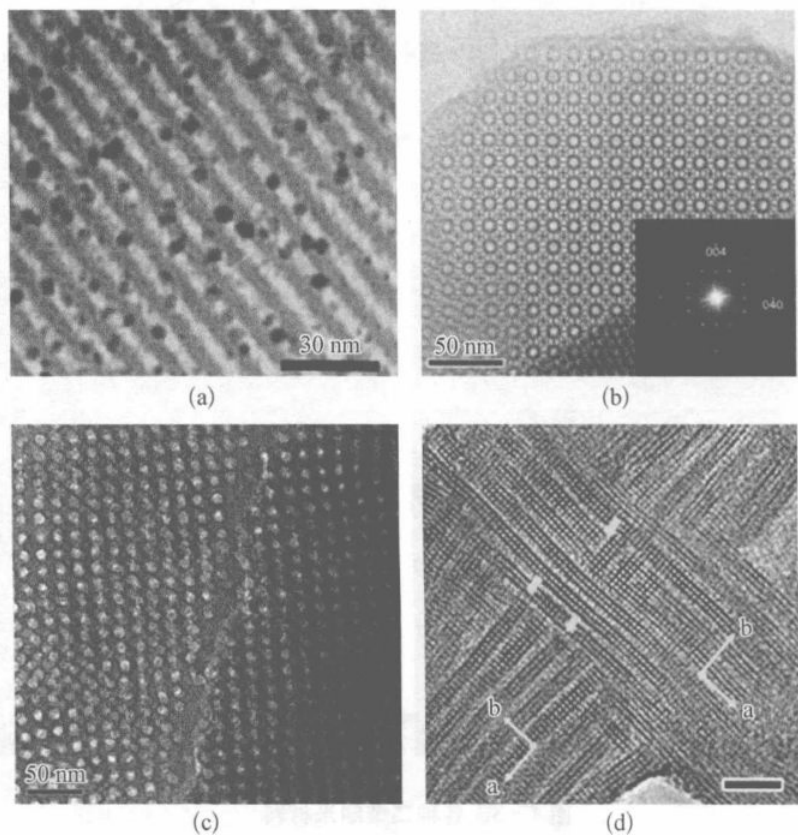


图 1-5 各种孔材料

(a) 为填充 Pt 的 SBA-15(SiO_2)介孔材料^[22] (b) 为 SBA-13(SiO_2)的(100)面的高分辨图像^[23]
(c) 为具有孔结构的碳材料^[24] (d) 为具有微孔结构的沸石^[25] (e) 为 SiO_2 微孔材料^[26]

1.1.3 纳米技术的发展史

纳米技术,是 21 世纪的三大技术之一,经过十数年的发展,已经蔚然成风。因为纳米技术的发展,使社会生活的方方面面都在发生变化,有的变化如春雨,润物无声;有的变化则如春雷,如革命,浩浩荡荡,轰轰烈烈。每一次新技术的出现,都为人类社会生活带来巨大改变。为构建更美好的世界,纳米技术将源源不断地提供新的活力! 思来需忆往,温故而知新。因此,特别整理了纳米技术自肇始至今的 51 件里程碑大事。

(1) 1857 年首次观察到纳米粒子: Michael Faraday 首次发现,制备的纳米金溶胶,随着尺寸的大小不同,会发生颜色变化,呈现出不同的丁达尔散射现象。

(2) 1907 年首次发现超疏水现象: Ollivier 首次报道了一种超疏水表面: 油烟、石松粉和三氧化二砷材料表面实现接近 180° 的接触角。随后, Barthlott 和 Neinhuis 首次提出“荷叶效应”,将超疏水性能归因于表面微米结构。后来,江雷等人发现,超疏水性能实际上归因于粗糙表面的微纳米结构,并首次制备了世界上第一个超疏水纳米材料。

(3) 1917 年首次制备单分子薄膜的 Irving Langmuir 首次提出并证实单分子薄膜的可行性。随后,和 Katharine Blodgett 发明了制备单层分子薄膜(LB 膜)的技术,首次实现脂肪

酸单分子层从水面向固体基底上的转移,并获诺贝尔化学奖(Irving Langmuir, 1932)。

(4) 1928年首次提出近场光学显微镜: Edward Hutchinson Synge 提出以近场扫描光学显微镜获得超越衍射极限的图像。

(5) 1931年发明电子显微镜: Ernst Ruska 和 Max Knoll 发明了第一台电子显微镜,获诺贝尔物理学奖(Ernst Ruska, 1986)。

(6) 1946年首次实现分子自组装: Zisman、Bigelow 和 Pickett 实现了有序单分子层在表面上的自组装。

(7) 1959年首次提出“纳米技术”概念雏形: Richard Feynman 在加州理工学院举办的美国物理学会年会上发表题为《底部有足够的空间》(*There's Plenty of Room at the Bottom*)的演讲,提出在原子尺度上操控物质,被认为是“纳米技术”概念的雏形,并从根本上开启了纳米技术有意识地科学发展的序幕!

(8) 1968年发明分子束外延技术: John R. Arthur 和 Albert Y. Cho 发明分子束外延方法,可制备高质量单晶薄膜,广泛应用于半导体器件的制备。

(9) 1974年诞生“纳米技术”一词: Norio Taniguchi 创造“nano-technology”这一术语,为纳米技术定名。

(10) 1974年发现表面增强拉曼散射: Martin Fleischmann、Patrick Hendra 和 James McQuillan 发现吸附在银电极表面的吡啶分子具有异常增强的拉曼散射现象;随后, Richard van Duyne 首次提出 SERS 的概念,并和 Alan Creighton 独立地将 SERS 机理解释为纳米级粗糙表面产生的表面等离子激元及电磁场增强。

(11) 1974年首次提出分子二极管的想法: Mark Ratner 提出分子二极管的想法,单个分子可以作为整流器,一个单向的电流导体,开创分子电子学。

(12) 1976年发明原子层沉积技术: Tuomo Suntola 发明原子层外延薄膜制备技术。

(13) 1980年首次观察到自然形成的量子点: Alexei Ekimov 和 Alexander Efros 首次半导体掺杂的玻璃中发现量子点纳米晶的存在及其独特的光学性能。

(14) 1981年发明扫描隧道显微镜: Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 发明扫描隧道显微镜,获诺贝尔物理学奖(Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer, 1986)。

(15) 1982年首次提出 DNA 纳米技术: Nadrian Seeman 提出 DNA 纳米技术的概念。

(16) 1983年首次合成半导体量子点: Louis Brus 实现了胶体半导体量子点的控制合成。

(17) 1985年发现富勒烯: Harold Kroto、Sean O'Brien、Robert Curl 和 Richard Smalley 发现了 C₆₀ 富勒烯分子,揭开了碳纳米材料的序幕! 获诺贝尔化学奖(Harold Kroto、Robert Curl 和 Richard Smalley, 1996)。

(18) 1986年发明原子力显微镜: Gerd Binnig、Calvin Quate 和 Christoph Gerber 发明了原子力显微镜。

(19) 1986年首次系统介绍纳米技术: K. Eric Drexler 出版书籍《创新引擎: 即将到来的纳米技术时代》(*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*),并被翻译成多种文字,正式向全世界系统介绍纳米技术。

(20) 1988 年发现巨磁电阻: Albert Fert 和 Peter Grünberg 在多层膜中发现了巨磁电阻效应,使信息存储发生了革命性新突破。获得诺贝尔物理学奖(Albert Fert 和 Peter Grünberg, 2007)。

(21) 1988 年发明染料敏化太阳能电池: Brian O'Regan 和 Michael Grätzel 利用 TiO_2 纳米颗粒多孔薄膜和分子染料发明了染料敏化太阳能电池。

(22) 1990 年首次实现原子尺度的操控: Don Eigler 和 Erhard Schweizer 使用扫描电子显微镜操控镍表面上的单个氦原子,写出字母“IBM”。

(23) 1991 年发现碳纳米管: Sumio Iijima 报道碳纳米管的生长。虽然大量研究认为,1991 年之前,就已经有一些关于碳纳米管的报道。但是,由于 Sumio Iijima 将碳纳米管带向全世界,所以他仍然被认为是碳纳米管之父。一年之后,Millie Dresselhaus 及同事提出一种可以准确预测金属与半导体纳米管比例的理论。

(24) 1991 年发明分子梭: Fraser Stoddart 基于轮烷发明了首个分子梭。随后改进得到了可通过化学方法切换的双稳态分子梭,获诺贝尔化学奖(2016)。

(25) 1992 年发明介孔分子筛: Charles Kresge 发明了 MCM-41 和 MCM-48 等一系列介孔分子筛材料。

(26) 1992 年实现球差校正 TEM: Harald Rose、Knut Urban 和 Maximilian Haider 通过调节多极子校正装置和控制电磁透镜的聚焦中心,实现对球差的校正,使透射电镜达到亚埃级的分辨率。

(27) 1993 年发现量子围栏: Michael Crommie、Christopher Lutz 和 Don Eigler 发现铁原子在铜表面形成的量子围栏囚禁了电子。

(28) 1993 年发明微接触印刷术: George M. Whitesides 和 Amit Kumar 发明了一种基于 PDMS 制成的表面具有微观图案的印章构造微纳结构的软刻蚀技术。

(29) 1994 年发明受激发射损耗显微技术: Stefan Hell 和 Jan Wichmann 提出受激发射损耗显微术,打破了光学成像的衍射极限,获诺贝尔化学奖(Stefan Hell, 2014)。

(30) 1994 年首次合成模板纳米线: Martin Moskovits 使用多孔阳极氧化铝作为模板,首次制备得到有序的纳米线阵列。

(31) 1995 年首次提出 MOF 概念: Omar M. Yaghi 首次提出了 MOF (metal-organic framework (金属有机框架)) 的概念,并在随后的时间里,将 MOF 的合成、性能调控以及应用发扬光大。

(32) 1996 年发明纳米孔基因测序: Daniel Branton 将一个 DNA 单链穿过脂质双层膜内的纳米孔。

(33) 1998 年发现光异常透射: T. W. Ebbesen 观察到当光通过亚波长金属孔阵列时,得到的透射率在特定波长位置会比经典的小孔透射理论预言的数值高若干个数量级。光异常透射的发现,标志着表面等离激元纳米光子学 (plasmonics) 进入活跃发展期。

(34) 1998 年发明电子墨水: Joseph Jacobson 发明了电子墨水,革新信息显示行业。

(35) 1998 年首次合成晶态纳米线: Charles Lieber、Lars Samuelsson 和 Kenji Hiruma 独立开发出制备晶态半导体纳米线的技术。

(36) 1998 年发明 SBA-15 大孔介孔材料: Galen D. Stucky 和赵东元发明了一种控制合成 5~30 nm 大孔介孔硅的方法。

(37) 1999 年发明分子马达: Ben Feringa 和 Ross Kelly 分别首次独立报告了光驱动分子马达和化学驱动分子马达, 获诺贝尔化学奖(Ben Feringa, 2016)。

(38) 1999 年发明浸笔微刻技术: Chad A. Mirkin 发明 dip-pen nanolithography 技术, 利用 AFM 针尖在基底表面构建化学稳定的单分子层。

(39) 2000 年首次实现半导体纳米晶形貌控制: A. P. Alivisatos 和彭笑刚发明了一种 CdSe 纳米晶形貌控制策略。

(40) 2001 年发明纳米线激光器: 杨培东基于 ZnO 半导体纳米线发明了第一台室温纳米线激光器。

(41) 2001 年首次提出聚集诱导发光概念: 唐本忠团队首次提出聚集诱导发光(AIE)的概念, 从根本上解决了有机发光分子的 ACQ 问题, 有效提高有机分子固态发光效率。

(42) 2002 年首次合成单分散贵金属纳米晶: 夏幼南和孙玉刚发明了一种精确控制合成几乎单分散的银和金纳米晶的醇热法。

(43) 2004 年发现石墨烯: Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 发明了一种剥离单层石墨烯的技术。

(44) 2005 年发明普适性的纳米溶胶合成技术: 李亚栋和王训发明了一种液相合成各种元素纳米晶的通用技术。

(45) 2006 年发明纳米发电机: 王中林利用 ZnO 纳米线的压电效应, 在纳米尺度下将机械能转换成电能, 首次成功研制纳米发电机。

(46) 2006 年发明 DNA 折纸术: Paul Rothemund 发明了一种将 DNA 单链折叠成复杂的二维形状的方法。

(47) 2009 年发明钙钛矿太阳能电池: Tsutomu Miyasaka 首次将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿纳米晶引入染料敏化太阳能电池, 随后 Henry Snaith 利用 spiro-OMeTAD 作为固态空穴传输层, 正式揭开钙钛矿太阳能电池的序幕。

(48) 2011 年首次合成 MXene: Yury Gogotsi 首次合成出第一个二维 MXene 纳米材料—— Ti_3C_2 。

(49) 2013 年首次实现分子机器合成蛋白: David Leigh 创造了一个相当于人工核糖体的小分子机器, 可将氨基酸按特定顺序连接起来, 实现复杂的蛋白合成过程。

(50) 2015 年发明全集成的人工光合作用系统: 杨培东通过半导体纳米线结构, 构建了首个人工光合作用全集成系统。

(51) 2016 年首次实现 1 nm 晶体管: Ali Javey 利用碳纳米管和 MoS_2 首次构建出 1 nm 晶体管, 使摩尔定律仍然有效。

1.2 纳米材料的特性

纳米材料具有尺寸小、比表面积大、表面能高及表面原子比例大等特点, 因此纳米材料