

B.S.Murty P.Shankar Baldev Raj / 著
B.B.Rath James Murday
谢 娟 王 虎 张晗凌 / 译



nanoscience and Nanotechnology

纳米科学与纳米技术



科学出版社

015016597

TB383
232

纳米科学与纳米技术

Nanoscience and Nanotechnology

B. S. Murty P. Shankar Baldev Raj 著
B. B. Rath James Murday

谢 娟 王 虎 张晗凌 译

TB383
232

科学出版社

北 京

图字 01-2014-6053

内 容 简 介

《纳米科学与纳米技术》是由印度金属学会组织编撰，由美国CRC出版社和大学出版社（东方黑天鹅协会）共同出版并在海外销售的教材。该书作为“冶金与材料科学”丛书中的一本，拥有大量的读者。本书主要介绍纳米科学及其在工程中的应用。在强调纳米技术在科研和应用探索中的优越性外，也提出它可能对环境 and 生态带来的影响。本书语言通俗易懂，有利于初学者和本科生的学习。

本书可作为材料科学与工程及其相关专业本科生或研究生的教材或教学参考书，同时适合从事材料相关领域的科研人员和工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

纳米科学与纳米技术/(印)穆尔蒂(B. S. Murty)等著;
谢娟,王虎,张哈凌译. — 北京:科学出版社, 2014.10

书名原文: Textbook of Nanoscience and Nanotechnology

ISBN 978-7-03-042041-1

I. ①纳… II. ①穆…②谢…③王…④张… III. ①纳米
技术 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 225393 号

责任编辑: 杨 岭 黄 嘉 / 责任校对: 杨悦蕾
责任印制: 余少力 / 封面设计: 墨创文化

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 11 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2014 年 11 月第一次印刷 印张: 11 3/4

字数: 240 千字

定价: 52.00 元

原作者简介

B. S. Murty, IIT(金奈)冶金材料工程学院教授, 通过使用高能球磨法/机械合金法将纳米材料合成推向了科学前沿, 并在块状金属玻璃及其纳米晶化领域做出了杰出贡献。同时, 他对原位复合材料和金属泡沫材料也很感兴趣。

P. Shankar, 印度萨维沙工程学院院长, 该学院拥有印度国内及国际文凭的高水平学者和教师。他在原子能源部门为该领域先进核材料的特性和应用于核反应中新型表面工程处理的发展做出了开创性的贡献。

Baldev Raj, 印度 PSG 机构学术带头人, 在无损检测、缺陷评价以及结构战略材料中的微结构和应力领域做出了开创性的贡献。同样, 他也致力于核材料的设计和发展, 如奥氏体钢、低活化马氏体/铁素体钢、核燃料, 这些都广泛应用于裂变和聚变反应堆、先进的清洁能源系统和航空航天结构中。他是材料、焊接、腐蚀和结构-性能相关性研究的权威带头人。他的研究主要涉及纳米流体、纳米传感器以及纳米涂料等相关领域。

B. B. Rath, 美国华盛顿海军研究实验室材料科学与组件技术局副局长, 他既是教育工作者、研究学者, 也是一名管理者。主要研究固态转换和结构-性能相关性, 在美国政府部门及相关院校的规划咨询处任职。

James Murday, 美国华盛顿特区南加利福尼亚大学物理科学研究推进办公室主任, 在海军研究实验室化学分室工作了 20 年。在 2001 年和 2002 年担任美国国家纳米科技联合办主任, 并于 2001~2006 年担任美国国家科技纳米科学与工程与技术(NSET)小组委员会执行秘书。

序

纳米科技的出现为众多领域提供了革新的可能，如从化妆品到空间技术的革新。纳米技术对诊断与治疗也做出了重要的贡献，尤其在癌症治疗领域。在工程技术方面，纳米科学同样发挥了举足轻重的作用，例如对能源环境污染的控制以及在纺织业、汽车工业和电子产品中的应用等。纳米科技是多学科领域知识的结晶，是真正跨学科领域的瑰宝。无疑我们的下一代将会在日常生活中受益于纳米科技的应用。因此，我们应该高度重视该领域的发展。

本书以纳米科学技术的各方面及其在工程中的应用为基础，虽以材料科学家的视角来写，但内容对初学者和本科生来说简单易懂。字里行间贯穿了作者作为老师和科学家的宝贵经验。在着重强调纳米技术在应用探索中的优越性外，作者也提出了它可能对环境和生态带来的影响。

我相信该书有助于学生、研究者及老师们了解纳米科学与技术。

C. N. R. Rao

国家研究教授，荣誉院长

印度班加罗尔前沿科学研究所贾瓦哈拉尔尼赫努中心

前 言

与纳米相关的技术的影响力，已经可以与印度神话中众所周知的筏摩那相媲美了。筏摩那虽然身小，但钩钩手指就能征服全宇宙！同样，纳米科学广泛的应用也覆盖了几乎所有的工程技术领域。自工业革命以来，从曼哈顿计划的实施（核能的使用）、苏联人造地球卫星的部署（对宇宙的探索），到阿帕网（导致信息大爆炸），纳米科学是唯一一门将世界各地人们汇在一起的真正意义上的交叉学科的科学。“纳米”这个术语已不再局限于实验室和研究所这样的象牙塔中。它分布广泛，从简单的消费品，如牙膏、涂料、滤水器、冰箱，到复杂的化学催化剂、传感器、电子器件等，无不显现纳米技术的身影。

尽管当前市面上有很多关于纳米科技的书籍，但却很少有人想过要去介绍纳米技术的开创先驱，本书想弥补这个遗憾。本书内容表达通俗易懂，有利于初学者和本科生对全书有一个总体的把握。通过介绍在该领域做出杰出贡献的重要人物，可以激发读者的兴趣。不论是学生还是研究者都会从中受益。建立科技规范和合理应用纳米技术以避免其带来的负面影响，也许是未来人们要面临的最大挑战。

第1章将带领读者进入纳米世界，看到该领域令人兴奋的发展。第2章介绍了纳米材料的独特性能。第3章简要讨论了“自下而上”和“自上而下”的合成方法。第4章重点阐述了纳米材料从医学到电子领域的应用。第5章简要地描述了表征纳米材料的各种工具。第6章讲述了纳米材料可能对健康造成的危害。

本书致力于呈现印度科学家们在纳米科技领域所做出的杰出贡献。我们向为本书贡献出他们研究成果的来自班加罗尔印度科学院(IISc)的 N. Ravisankar 博士，来自海德拉巴印度国防冶金研究实验室(DMRL)的 Bhaskar Majumdar 博士，来自 IIT (孟买)的 V. Ramgopal Rao 教授，来自 IIT(金奈)的 M. S. Ramachandra Rao 教授、Uday Chakkingal 教授、T. S. Sampath Kumar 教授和 R. Sarathi 博士致谢。在此还要特别感谢 Murty 教授的研究团队：Joydip, Monikanchan, Kallol, Venugopal, Parashar, Barua, Sashank, Jatin, Varalakshmi, Shanmugasundaram, Udhayabanu, Srinivasulu, Ajeet, Ramakrishna, Murugan, Praveen Kumar, Karthikeyan, Anisha, Praveen, Susila and Prakash, 感谢他们一直以来对此领域的无私奉献。书中引用了他们的部分研究成果。另外还要特别感谢为本书提出宝贵意见和建议的专家们：S.

Ranganathan 教授、K. Chattopadhyay 教授、T. Pradeep 教授、S. Ramaprabhu 教授、S. K. Das 教授、I. Manna 教授、S. K. Pabi 教授、C. Suryanarayana 教授以及 A. K. Tyagi、G. K. Dey 和 B. L. V. Prasad 三位博士。

作者还要特此感谢大学出版社在本书出版前期准备阶段中的大力支持、精心编辑和协调事宜。向为本书出版工作做出不懈努力的 Javanthi Singaram 女士和 Madhavi Sethupathi 女士致以诚挚的感谢。我们欢迎广大读者对本书提出宝贵意见，你们的意见可能会出现在下一次的修订版中。

B. S. Murty, P. Shankar, Baldev Raj, B. B. Rath, James Murday

关于丛书

冶金与材料科学的研究对发展新型材料在各方面的应用至关重要。在过去的十年,该领域的发展迅速而广泛,让我们看到了一系列的材料被广泛应用到了不同领域,并且发现了各种各样加工和表征材料的方法。为了让这个迅速增长的知识普及,在2006年——印度金属学会的钻石禧年,我们首次出版了“冶金与材料科学”的丛书。丛书中有5本书与美国CRC出版社合作出版并在海外销售。这本书是丛书中的第6本,作为第2本教材出版。

印度金属学会是最早的精英机构的前身,拥有一群来自印度学术界和工业界R&D机构的卓越的冶金学家和材料科学家。该学会是一家注册的专业学会,以促进和提高金属、合金及新型材料科技的研究和应用为目标,长期致力于提高学术研究与工业实践的互相结合。

大学出版社(东方黑天鹅协会)以其在工程科学领域长期享有出版高品质书籍的美誉,承办此次丛书的出版,并结合印度金属学会专业知识及大学出版社长期的出版经验,为推进高效的知识传播做出了努力。本丛书包括不同类型的图书:教科书满足本领域本科生和初学者的需求,专题论文适用于本领域的专家学者,还有一类为印度金属学会组织的国际会议摘要记录的同行评审的报告。为增加读者和知识传播的范围,丛书部分书籍将与国际出版商共同出版。

因为作者和编辑跨国际的身份,使得这些书籍拥有了大批国际读者。有一支拥有国内外精良专家的团队监管选题、重要内容和选择丛书作者。丛书的出版是为了满足在冶金材料科学领域中学生、研究学者和工程师们的需求。期待您对本书和丛书提出宝贵意见。

Baldev Raj
主编

目 录

第 1 章 纳米材料的大千世界	(1)
1.1 历史与范围	(2)
1.1.1 纳米材料并非新产物	(5)
1.1.2 纳米技术的早期应用：纳米金	(6)
1.1.3 纳米科学与纳米技术方面的出版物	(7)
1.2 小物质能有大不同吗	(8)
1.3 纳米结构材料的分类	(11)
1.4 令人惊叹的纳米结构	(14)
1.5 纳米材料的应用	(16)
1.6 自然：最好的纳米科学家	(21)
1.7 挑战与未来展望	(24)
第 2 章 纳米材料的独特性能	(27)
2.1 纳米晶体材料中的微结构和缺陷	(27)
2.1.1 层错	(28)
2.1.2 孪晶、堆垛缺陷和空隙	(29)
2.1.3 晶界、三结和旋转位移	(31)
2.2 材料的纳米尺寸效应	(33)
2.2.1 弹性性能	(33)
2.2.2 熔点	(34)
2.2.3 扩散率	(36)
2.2.4 晶粒生长特性	(37)
2.2.5 固体溶解度的增大	(39)
2.2.6 磁性能	(41)
2.2.7 电学性能	(45)
2.2.8 光学性能	(47)
2.2.9 热学性能	(48)
2.2.10 机械性能	(50)

第3章 合成路线	(59)
3.1 “自下而上”法	(59)
3.1.1 物理气相沉积	(59)
3.1.2 化学气相沉积	(62)
3.1.3 喷雾转换处理	(66)
3.1.4 溶胶-凝胶法	(67)
3.1.5 湿化学合成法	(70)
3.1.6 自组装	(72)
3.2 “自上而下”的方法	(75)
3.2.1 机械合金化	(75)
3.2.2 等通道转角挤压法	(82)
3.2.3 高压扭转	(83)
3.2.4 累积叠轧焊	(85)
3.2.5 纳米光刻	(86)
3.2.6 蘸笔纳米光刻技术	(88)
3.3 纳米粉末的固结成形	(88)
3.3.1 冲击波固结成形	(89)
3.3.2 热等静压成型和冷等静压成型	(90)
3.3.3 放电等离子烧结	(91)
第4章 纳米材料的应用	(95)
4.1 纳米电子学	(96)
4.1.1 半导体器件原理	(98)
4.1.2 MOSFET	(99)
4.1.3 固态量子效应器件	(100)
4.1.4 混合微纳米电子 RTT	(101)
4.1.5 分子电子器件	(101)
4.1.6 新型光电器件	(103)
4.2 MEMS 和 NEMS	(105)
4.3 纳米传感器	(105)
4.3.1 碳纳米管传感器	(107)
4.3.2 纳米线传感器	(108)
4.3.3 聚合物纳米纤维和纳米复合物	(109)
4.3.4 纳米粒子	(111)
4.3.5 等离子基纳米探针	(111)

4.3.6	光学纳米传感器	(112)
4.3.7	半导体量子干扰器件磁性纳米传感器	(112)
4.3.8	生物传感器	(113)
4.3.9	基于微悬臂梁的传感器	(113)
4.3.10	电子鼻	(115)
4.3.11	电子舌	(115)
4.4	纳米催化剂	(116)
4.4.1	黄金纳米粒子	(117)
4.4.2	磁性纳米粒子	(118)
4.4.3	其他纳米催化剂	(118)
4.5	食品工业和农产品业	(118)
4.6	化妆品和消费品	(119)
4.6.1	防晒霜	(120)
4.6.2	个人护理产品	(120)
4.6.3	抗衰老产品	(120)
4.6.4	其他用途	(120)
4.7	结构与工程	(121)
4.8	汽车行业	(121)
4.9	水处理与环境	(122)
4.10	纳米医学应用	(123)
4.11	纺织品	(124)
4.12	涂料	(125)
4.13	能源	(125)
4.14	防御和空间应用	(127)
4.15	结构应用	(129)
第5章	纳米材料的表征手段	(131)
5.1	XRD	(132)
5.2	小角 X 射线散射	(133)
5.3	SEM	(134)
5.3.1	电子-物质的相互作用	(134)
5.3.2	成像	(135)
5.4	TEM	(137)
5.4.1	先进的 TEM 技术	(137)
5.4.2	利用 TEM 定量分析	(138)

5.4.3 TEM 的功能 (139)

5.4.4 TEM 的制样 (140)

5.5 AFM (141)

5.5.1 AFM 和其他成像技术的对比 (143)

5.5.2 AFM 的常见模式 (144)

5.6 STM (147)

5.6.1 操作模式 (148)

5.6.2 STM 的构造 (149)

5.7 场离子显微镜 (150)

5.8 三维原子探针 (152)

5.9 纳米压痕 (153)

第 6 章 纳米技术的关注与挑战 (156)

词汇表 (164)

索引 (171)

第 1 章 纳米材料的大千世界

本章学习目标：

- 纳米晶体材料导论。
- 纳米材料研究简史。
- 纳米材料科技突飞猛进的发展。
- 纳米材料的分类。

自远古时代以来，人类就对材料产生了极大的兴趣。早在几百年前，人们发现使用石器可以砸开徒手无法弄开的东西。石器是最早的工具，甚至今天，在我们的厨房或实验室，仍能见到它的踪影，人们用它们进行研磨砸杵。大约5000~6000年前，人们偶然地发现，含有矿物质铜的岩石置于火上就能收集到被熔化的铜。这一发现减少了用于铸造生产工具和武器的铁矿的使用。石器工具的使用被更坚硬耐磨的新型材料取代。人类的成长与进步同金属冶金技术的发展齐头并进。

一般来说，一个文明时代的命名都是以其同时期使用的金属或材料为依据的。因此，我们命名了石器时代、青铜器时代和铁器时代(图 1. 1)。当前的时代常用的是硅和其他先进的材料。而在未来的几十年，将充斥着纳米材料(“纳米时代”)。这个纪元的命名已经建立在材料技术的基础上了。



(a)石器时代



(b)太空时代

图 1. 1 材料进化

图片来源：<http://rubens.anu.edu.au/raider5/greece/thessaloniki/museums/archaeological/neolithic/thessaloniki/museums/archaeological/neolithic>

新技术要求新材料具备优异的物理、化学和机械性能。材料科学与工程为我

们展现了利用热—化学—机械方法改变材料成分或调整其微观结构从而实现材料各种性能的景象。因此，微结构工程和结构—性能相关性研究非常重要。晶格缺陷、位错理论以及高分辨率显微镜技术(如电子、原子力、场离子显微镜等)的发展更好地解释了超细显微结构能够改变固体性能的现象。这些发展都有利于理解固体结构与性能之间的相互关系。

20 世纪初期，人们发现，超细颗粒的尺寸极小，使材料具有独特的性质。1959 年 12 月 29 日，Richard P. Feynman 在美国物理学会的年会上以“在底部有足够空间”为题目的经典学术报告开辟了一个全新的领域——纳米技术。他提到在小尺寸下操控物质(全文见 <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>)。他说：“在 2000 年，当人们再回首时，禁不住会问为什么这个方向在 1960 年才真正开始被大家重视。”

因其远见，Feynamn 被公认为是纳米技术的鼻祖。他深刻的见解在工程研究领域掀起了一场热烈的讨论。然而，为了将这一想法变成现实的工具和技术，研究花费了近 30 年的时间。

Eric Drexler，纳米技术的另一位提出者，勾画出了更远的蓝图。他提出化学的力量可用于构筑分子机器，并预测其在技术领域将产生巨大的影响。他在其畅销书《引擎的制造》中提到：纳米技术纪元的到来，跨学科领域的研究成果将使纳米科技取得突飞猛进的成功。Drexler 在 1986 年说过的话至今仍然深刻：“通过天然大分子及其现有机件功能间的对比，蛋白质分子结构设计能力的提高将使分子机器的构筑成为可能。这些分子机器可以催生第二代机器来操控极其普通的三维分子结构的合成，从而允许以种类繁多的原子来构筑器件和制备材料。这种能力预示着无论在普通还是专业领域里，对计算、表征、操纵以及生物材料修复的技术都有着巨大的意义。”

1.1 历史与范围

“纳米”这个词出自希腊语，作为前缀意为侏儒或非常小的东西，它表示一个单元的十亿分之一(10^{-9} ，如表 1.1 所示)。因此，纳米材料是指至少有一个维度在纳米尺度范围内的材料。

表 1.1 小尺度世界

数量	名称	符号
0.1	十分之一	d
0.01	百分之一	c
0.001	千分之一	m
0.000 001	百万分之一	μ

续表

数量	名称	符号
0.000 000 001	十亿分之一	n
0.000 000 000 001	兆分之一	p
0.000 000 000 000 001	千万亿分之一	f
0.000 000 000 000 000 001	毫尘分之一	a
0.000 000 000 000 000 000 001	zepto	z
0.000 000 000 000 000 000 000 001	yocto	y

那么纳米晶体到底有多小呢？来作个直观的对比：一纳米相当于一根头发横截面直径的万分之一。从图 1.2 中可以清晰地看到从宏观尺度到纳米尺度的不同物体。在多晶材料中，晶粒尺寸通常是 $1\sim100\ \mu\text{m}$ ($1\ \mu\text{m}=10^{-6}\ \text{m}$)。纳米晶体材料的晶粒尺寸是 $1\sim100\ \text{nm}$ ，因此，它比传统意义上的晶粒尺寸要小 $100\sim1000$ 倍。但是，跟原子(直径为 $0.2\sim0.4\ \text{nm}$)的大小相比，纳米晶粒仍然大得多。

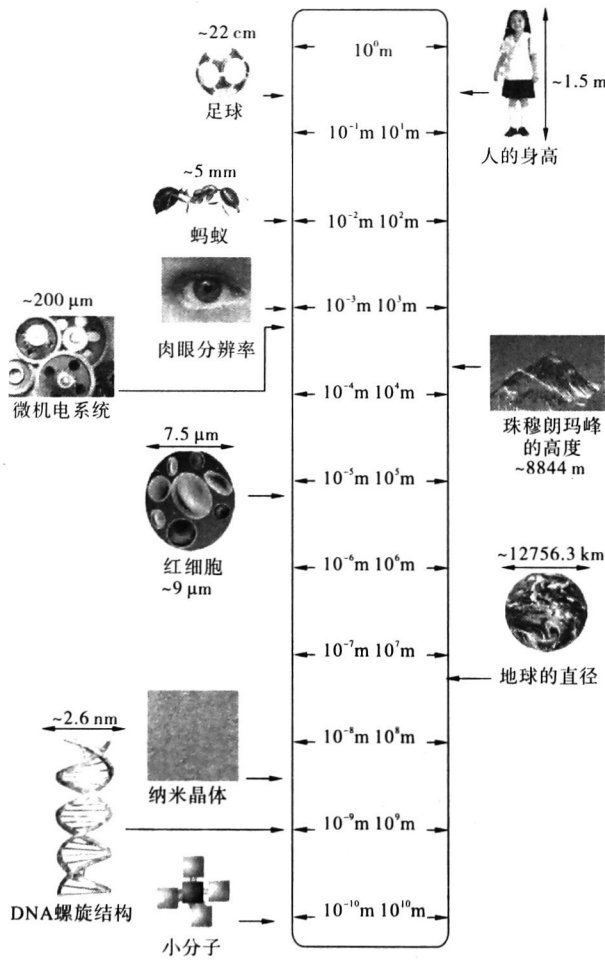


图 1.2 不同尺度的物质：微米到纳米

例如：一个 10 nm 大小的纳米晶体足以覆盖成千上万个原子(假设将 10 nm 大小的球形纳米晶粒与 0.2 nm 的原子直径比较)，其性质与单个原子或原子团簇的性质大不相同。当材料的尺寸下降至 50~100 nm 时，它们不再被定义为无限大的系统，边界效应导致这些材料具有独特的性能，因此可以开发出结构各异的材料或具有多功能的材料。

原则上说，我们无法在纳米材料中定义出一个晶粒的具体尺寸，这是因为它本身的主观性，而且还取决于它的应用或最终的性能。当晶粒大小减小到 10 nm 时，其光电性能就发生了变化。而当它们从块材减小到 50~100 nm 时，其机械、化学及诸多物理性质才会发生明显的改变。因此，纳米材料定义为至少有一个维度上的尺寸在纳米范围内的材料，与微晶材料相比，其性能呈现显著的变化。

纳米材料包括金属、陶瓷、高分子或复合材料等。纳米技术是诸多领域中研究至少有一个维度在几百纳米范围的物质的涵盖性术语。“纳米技术”最初是由 Norio Taniguchi 于 1974 年提出来的，它被用来描述诸如薄膜沉积和离子束铣等半导体加工过程。在这些过程中，在纳米尺度下，其特性可以得到有效的控制。NASA 主页上关于纳米技术的定义是当前最为人们所接受的：“……通过控制纳米长度范围(1~100 nm)创造功能材料、设备和系统，以及开发在此范围内的新现象和新性能(物理、化学、生物性能)。”

团簇与幻数

当原子聚集，它们最开始形成的是二维团簇。当更多的原子聚集成团簇时，且在形成晶体结构之前，它们形成三维密堆积排列的形貌。研究发现，具有某种临界尺寸的团簇(如由一定数量的原子构成的团簇)更加稳定。这种团簇不论在几何学还是电子学范畴内都具有稳定的特征。幻数指的是具有高度稳定性的临界大小的团簇中的原子数。20 世纪 80 年代早期，在气态金属原子中发现了这种效应。随后，在基底表面气相沉积原子的过程中也发现了类似的效应，如薄膜沉积过程。

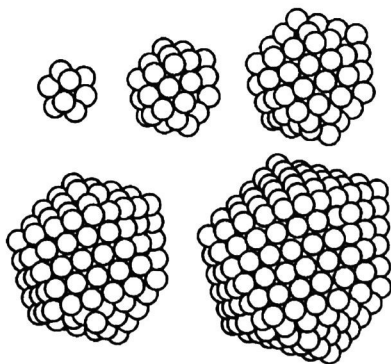


图 1.3 原子数为 13, 55, 147, 309, 561...的稳定态氩原子簇示意图

基于电子层上的幻数最初是在碱金属团簇的质谱中发现的。团簇稳定性与尺寸大小的函数不是连续函数。在团簇中有一些特殊的原子数目(N), $N=2, 8, 20, 40, 58, 92$ 等, 其自由能较低, 因此团簇稳定。

原子的小团簇所表现出来的性能与块材的性能大相径庭。研究表明, 块材性能的提高只取决于某种临界晶粒尺寸, 因此, 小团簇原子的性能不可预测。近期的研究报告显示, 含有某种原子幻数的原子团簇具有相当明显的性能。比如: 当 60 个碳原子结合在一起时, 具有独特的二十面体对称(晶体具有二十个规则的三角面)结构, 此时的团簇就构成了具有特殊性能的富勒烯。

氦气是一种惰性气体, 它不能与其他原子或自身形成很强的化学键。但是, 苏塞克斯大学的 Lethbridge 和 Stace 却成功地通过二十面对称体合成了氦原子簇。这项成果使在真空中突然膨胀的氦气穿过小介孔成为可能。目前, 通过质谱法发现了原子数目为 147 和 309 的团簇。这些模型表明, 当幻数为 13, 55, 147, 309, 561 和 923 时, 团簇具有更高的稳定性。

1.1.1 纳米材料并非新产物

纳米材料的制造与使用已有上百年历史。然而, 对某些纳米结构材料的认识却是近几年的事, 这是由于先进工具的出现使得在纳米范围内信息处理的能力变成可能。

我们现在明白, 那些沉积在红宝石和古代玻璃画作中的红色是金和银纳米颗粒沉淀在玻璃基体中的现象(图 1.4)。



图 1.4 彩色玻璃面板的颜色取决于引入的金和银纳米颗粒的尺寸

图片来源: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Museum_Su%C5%82kowskich_Zabytkowy_Witra%C5%BC.jpg