

普通高等教育材料科学与工程专业规划教材

纳 米 材 料

主编 丁秉钧

参编 王亚平 宋小龙 唐远河

陈光德 杨志懋

主审 魏炳波

机 械 工 业 出 版 社

本书是编者在多年讲授“纳米材料”研究生课程的基础上,结合国内外近年来公开发表的文献编写而成的。全书共九章,介绍了有关纳米材料的基本知识,结合一些具体材料介绍了纳米材料的力学、电、磁、光、热等基本性能,以及纳米材料的基本合成与制备方法。

本书是高等工科院校的材料、机械、动力等专业研究生学习纳米材料的入门教材,部分章节也可作为高年级本科生学习纳米材料的选修课教材,亦可供从事纳米材料科研及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料 顾秉钧主编 北京:机械工业出版社, 2004.12
普通高等教育材料科学与工程专业规划教材
陈子星 陈立群陈树源

I ④纳... II ④顾... III ④纳米材料—高等学校—教材 IV ④TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第 046246号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22号 邮政编码 100037)

策划编辑:张祖凤

责任编辑:董连仁 版式设计:冉晓华 责任校对:申春香

封面设计:张 静 责任印制:

印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2004年 12月第 1版·第 1次印刷

开本:787mm×1092mm 1/32 印张:7.5

定价: 12.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010) 68995196

封面防伪标均为盗版

前言

自20世纪80年代以来，纳米科学和技术已成为全世界材料、物理、化学、生物、力学等多学科的研究热点及前沿之一。在1993~1995年，美国世界技术评估中心（[链接](#)）组织了八位专家对全世界纳米科技的研究现状及发展趋势进行了考察和研究后，于1995年、1996年在[增通网](#)网站上发表了源份研究报告：

員 暈 焚 爆 擊 爆 擊 贈 雜 焚 焚 炸 焚 空 爆 雷 雷 爆 是 遭 雷 雷 爆 是 援

◎ 臺灣省立美術館藏 鄭成功畫像——蘇峯呈獻 鄭成功畫像 鄭成功畫像 鄭成功畫像

[illegible][illegible]

这份报告的发表进一步推动了世界范围内的纳米科技研究的迅猛发展，许多国家包括我国在内都制订了相应的国家纳米技术创新计划。许多政界领导、科学家和公司都认识到纳米技术将引导(引导词)21世纪技术的发展，纳米技术的创新将诱发下一次工业革命。

纳米 (nanometer, nm) 是一个长度的单位。1 纳米等于 1 米的十亿分之一 (10⁻⁹ 米)。在国内一些有关出版物中, 将纳米科技理解为在纳米的尺寸范围内认识和改造世界, 通过直接操纵和安排原子创造新的物质。而在美国关于纳米科技的报告中, 将纳米技术定义为在纳米的尺度范围内创造有用的材料、器件和系统, 以及开发和利用新的现象和性能的技术。显然, 纳米材料是纳米科技领域的一个基本的、核心的组成部分。

纳米材料研究的范围非常宽广，内涵非常丰富。纳米材料的研究领域从原子团到大块体材料，包括无机材料、有机材料、金属材料及生物材料等。本书不可能全部涵盖上述研究内容，因此只对纳米材料的基本性能、制备以及当前纳米材料的几个研究热点进行简要的阐述。全书分为九章，第一章介绍有关纳米材料的基础知识；第二章介绍纳米材料的合成与制备；第三章介绍纳米材料的力学性能；第四章介绍纳米材料的电学性能；第五章介绍纳米材料的磁学性能；第六章介绍纳米材料的光学性能；第七章介绍纳米材料的热学性能；第八章介绍几种重要的纳米功能材料；第九章介绍碳纳米材料。第一章、第二章的第一与第四节、第三章、第四章、第五章和第八章由丁秉钧编写；第六章由唐远河、陈光德编写；第七章及第二章的第二、三节由王亚平编写；第九章由宋小龙编写；由杨志懋翻译和整理了全书的图表。全书由丁秉钧主编；由魏炳波主审。

本书可作为高等工科院校材料、机械、动力等专业研究生学习纳米材料的入门教材，部分章节可作为本科生的选修教材，也可供从事纳米材料研究的人员参考。

编者衷心感谢西安交通大学研究生院给予的经费资助。郭聪慧在本书的编写过程中做了大量的文秘工作。编者对关心和支持过本书编写的有关人士表示最诚挚的谢意。

由于编者学识所限，书中不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2006年 9月于西安交通大学

目 录

前言	
第一章 纳米材料的基本特征	员
第一节 纳米材料及其分类	员
第二节 纳米材料的基本效应	愿
第三节 纳米材料的晶界组元	愿
第四节 纳米材料的晶粒组元	愿
第五节 纳米材料的电子结构	愿
思考题	愿
第二章 纳米材料的合成与制备	猿
第一节 气相法合成与制备纳米材料	猿
第二节 液相法合成与制备纳米材料	猿
第三节 固相法合成与制备纳米材料	猿
第四节 自组装、模板合成和纳米平版印刷术	猿
思考题	猿
第三章 纳米材料的力学性能	缘
第一节 纳米材料力学性能概述	缘
第二节 纳米金属的强度和塑性	远
第三节 纳米复合材料的力学性能	远
第四节 纳米复合 粤基合金的力学性能	猿
第五节 纳米材料的蠕变与超塑性	猿
思考题	愿
第四章 纳米材料的电学性能	愿
第一节 纳米晶金属的电导	愿
第二节 单电子效应及其应用	猿
第三节 纳米材料的介电性能	猿
第四节 纳米复合阴极材料分散电弧的特性	猿
思考题	猿
第五章 纳米材料的磁学性能	愿
第一节 磁学性能的尺寸效应	愿
第二节 巨磁电阻效应	愿

第三节	纳米磁性材料	156
第四节	磁性液体	156
思考题		156
第六章	纳米材料的光学性能	157
第一节	基本概念	157
第二节	纳米材料的光吸收特性	157
第三节	纳米材料的光发射特性	157
第四节	纳米材料的非线性光学效应	157
第五节	纳米光学材料的应用	157
思考题		157
第七章	纳米材料的热学性质	157
第一节	纳米材料的热学性质及尺寸效应	157
第二节	纳米晶体的熔化	157
第三节	纳米晶体的晶粒成长	157
第四节	纳米晶体的点阵热力学性质	157
第五节	纳米晶体的界面热力学	157
思考题		157
第八章	纳米功能材料	157
第一节	纳米材料的光催化材料	157
第二节	电致变色材料	157
第三节	纳米气敏材料	157
第四节	高比表面材料	157
思考题		157
第九章	碳纳米材料	157
第一节	概述	157
第二节	碳 纳米管	157
第三节	碳纳米管	157
第四节	纳米金刚石膜	157
思考题		157
参考文献		157

第一章 纳米材料的基本特征

第一节 纳米材料及其分类

一、纳米材料和纳米结构

任何至少有一个维度的尺寸小于 100nm 或由小于 100nm 的基本单元（ 100nm 以下）组成的材料称为纳米材料。纳米材料可由晶体、准晶、非晶组成。纳米材料的基本单元或组成单元可由原子团簇、纳米微粒、纳米线或纳米膜组成，它既可包括金属材料，也可包括无机非金属材料和高分子材料。近年来，纳米材料的基本单元的尺寸有大幅降低的趋势。例如在 悦霖 主编的《纳米材料》中，基本单元的典型尺寸小于 100nm ，而 郎慧敏 认为纳米材料基本单元的典型尺寸应在 1nm ~ 100nm 之间。

纳米材料亦可定义为具有纳米结构的材料。纳米结构（ 1nm ~ 100nm ）是一种显微组织结构，其尺寸介于原子、分子与小于 100nm 的显微组织结构之间。纳米结构也是某种形式的材料或物质，本身就是一种纳米材料。原子团簇、纳米微粒、纳米孔洞、纳米线、纳米薄膜均可组成纳米结构。在自然界中，存在着大量的纳米结构。图 1-1 所示的是蛋白质中的纳米管状结构，其直径为 10nm ~ 100nm ，长度为 100nm 。图 1-2 为在磁性细菌中约 100nm 的磁性粒子组成的纳米线，每个纳米粒子内部为由宽 10nm 间距为 10nm 的纳米线组成纳米结构（图中箭头所示），这种天然的磁性纳米结构用作导航的“指南针”。在分子生物中，纳米结构是驱动组蛋白等细胞的“机器”，是线粒体、叶绿体、核糖体的组成部分。在沸石矿中板条围成的空洞也是一种天然的纳米结构。应用纳米结构，可将它们组装成各种包覆层和分散层、高表面材料、固体材料和功能纳米器件，如图 1-3 所示。当纳米结构由有限数量的原子组成时，可适用于原子尺度的精细工程，这是纳米技术的基础。纳米结构的基本特性，特别是电、磁、光等特性是由量子

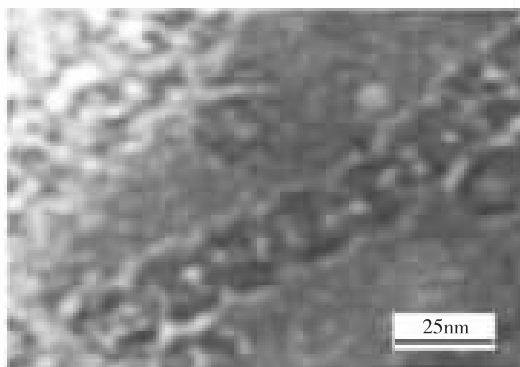


图 1-1 蛋白质中的纳米结构

图 1-2 为在磁性细菌中约 100nm 的磁性粒子组成的纳米线，每个纳米粒子内部为由宽 10nm 间距为 10nm 的纳米线组成纳米结构（图中箭头所示），这种天然的磁性纳米结构用作导航的“指南针”。在分子生物中，纳米结构是驱动组蛋白等细胞的“机器”，是线粒体、叶绿体、核糖体的组成部分。在沸石矿中板条围成的空洞也是一种天然的纳米结构。应用纳米结构，可将它们组装成各种包覆层和分散层、高表面材料、固体材料和功能纳米器件，如图 1-3 所示。当纳米结构由有限数量的原子组成时，可适用于原子尺度的精细工程，这是纳米技术的基础。纳米结构的基本特性，特别是电、磁、光等特性是由量子

效应所决定的，使纳米材料的性能具有尺寸效应，从而纳米结构具有许多大于圆肥皂的显微组织所不具备的奇异特性。纳米结构与纳米材料在科学内涵上既有联系又有一定的差异。目前许多文献中已将纳米材料和纳米结构相提并论，甚至只提纳米结构而不提纳米材料；也有人将纳米结构体系归结为纳米材料的一个特殊分支。

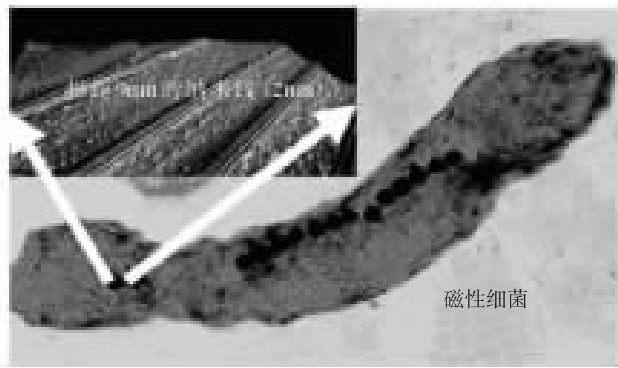


图 圆 磁性细菌中用于导航的纳米结构

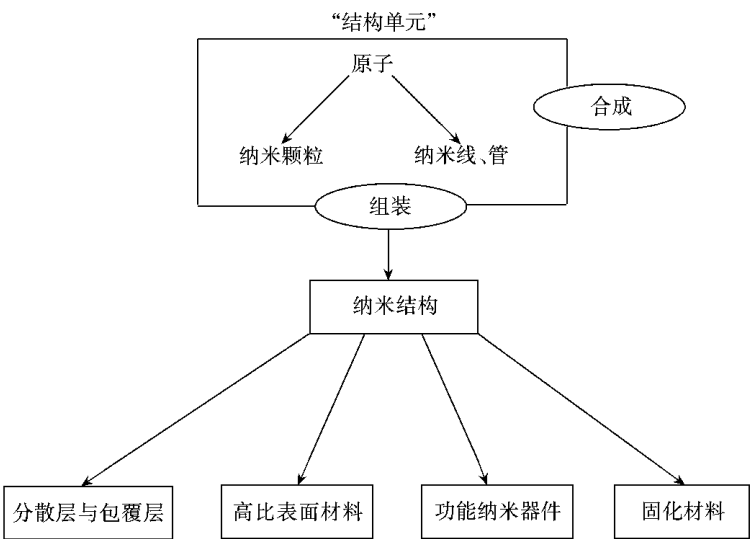


图 圆 基本单元组装成纳米结构、纳米材料及器件的示意图

二、纳米材料的分类

纳米材料通常按照维度进行分类。原子团簇、纳米微粒等为 圆维纳米材料，纳米线为 灵维纳米材料。纳米薄膜为 圆维纳米材料。纳米块体为 猿维纳米材料。

园维纳米材料通常又称为量子点，因其尺寸在猿个维度上与电子的德布罗意波的波长或电子的平均自由程相当或更小，因而电子或载流子在三个方向上都受到约束，不能自由运动，即电子在猿个维度上的能量都已量子化。员维纳米材料称为量子线，电子在两个维度或方向上的运动受约束，仅能在一个方向上自由运动。圆维纳米材料称为量子面，电子在一个方向上的运动受约束，能在其余圆个方向上自由运动。园维、员维和圆维纳米材料又称为低维材料。对于圆维和猿维纳米材料，当其组成单元或组元的成分不相同，即构成纳米复合材料。例如将纳米粒子和纳米线弥散分布到不同成分的猿维纳米或非纳米材料中时，即构成园猿型纳米复合材料。将园维纳米粒子弥散分布到圆维纳米薄膜中时，即构成园圆型纳米复合材料。将两种纳米膜交替复合为圆圆维复合纳米材料。此外，还有一类广义的圆维纳米材料，即圆维的纳米结构仅局限于猿维固体材料的表面。例如采用等离子气相沉积（孕况况）、化学气相沉积（悦况况）、离子注入、激光表面处理等方法在块体材料表面获得纳米结构，以增加硬度，改善抗腐蚀性能或其他性能等。又如在半导体材料表面采用电子束、鞣射线平版印刷等技术实现图案转移（孕鞣鞣），在材料表面形成所需要的纳米结构或图案等。

郅源对不包括聚合物的圆维和猿维纳米材料进行了较详细的分类。根据晶体形状的不同，纳米材料可分为猿个类别。根据成分的不同，这猿个类别可分为源个系列，如图源所示。第一系列为同成分的多层膜、杆状晶和等轴晶组成的猿个类型的纳米材料。第圆系列为不同成分的多层膜、杆状晶和等轴晶组成的纳

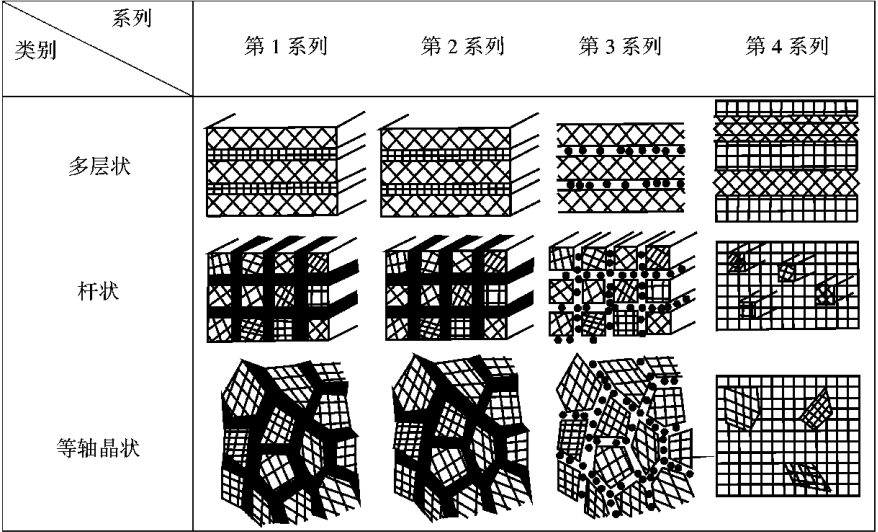


图 源 纳米材料的分类

（图中第 员系列和第 圆系列较薄的层状和黑色部分表明晶界；第 猿系列的黑点表明晶界的不同成分；第 源系列较黑线组成部分表明分散在基体中不同成分的晶体）

米材料，其中不同成分的多层膜为超晶格材料，具有人们熟知的量子阱结构。第Ⅱ系列为不同成分的第二相分布于多层膜间和晶粒间的纳米材料。如将偏析在纳米尺度的等轴晶界，将第二相和基体放在一起球磨，形成纳米尺寸的晶界，被网状的非晶相分离的纳米材料均属此系列。第Ⅲ系列为纳米尺寸的晶体（层状、杆状和等轴晶）弥散分布在不同成分基体中的复合纳米材料。例如纳米尺寸的晶粒沉淀粒子分布在基体中的金属合金就属此系列，为Ⅲ型复合。Ⅲ型复合已广泛用于高温合金和其他材料中。例如将某种纳米陶瓷粒子弥散到金属或高分子材料中，可显著提高金属及高分子材料的室温及高温强度；将某种纳米粒子复合到陶瓷中，可显著改善陶瓷的塑性和韧性。因此，这类复合纳米材料在结构材料中获得了广泛的应用，已成为复合纳米材料研究热点之一。

三、纳米材料的发展历史

纳米材料和纳米结构无论在自然界还是在工程界都不是新生事物。在自然界存在大量的天然纳米结构，只不过在透射电镜应用以前人们没有发现而已。例如在许多动物中就发现存在由铁磁性粒子组成的用于导航的天然线状或管状纳米结构（图1-1），在花棘石鳖类、座头鲸、候鸟等动物体内都发现了这种纳米磁性粒子。此外，还发现珍珠、贝壳是由无机层状与有机纳米薄膜交替叠加形成的更为复杂的天然纳米结构，因而具有和釉瓷相似的强度，同时具有比釉瓷高得多的韧性。

在工程界，人类制备和应用纳米材料的历史至少可以追溯到几千年以前。例如中国古代利用燃烧蜡烛的烟雾制成纳米碳黑，用于制墨和染料。中国古铜镜表面的防锈层经分析被证实为纳米级的薄膜。最近发现，古玛雅的绿色颜料也是具有纳米结构的混合材料，抗酸和生物侵蚀。约19世纪，胶体化学的建立开始了对小于100nm的胶体系统的研究，但是那时人们并没有纳米材料的意识。19世纪发现的马氏体合金的时效硬化，经精细X射线和透射电镜研究发现，它是由铁原子偏析形成的原子团（缺陷区）和与母相共格的纳米 θ' 沉淀析出而引起的。因此，时效在金属材料内沉淀析出小于100nm的粒子早成为提高金属材料特别是提高有色金属材料强度的重要技术，至今已在材料工程中得到广泛的应用。然而，这些都是人们非自觉地研究和应用纳米材料的过程，属于纳米材料发展的初始阶段。

1959年，美国物理学家、诺贝尔奖获得者费曼在题为“底部还有很大空间”的著名演讲，可以认为是纳米科技发展的一个重要里程碑。费曼提出了许多超前的设想，如在原子或分子的尺度上加工制造材料和器件，将《大不列颠百科全书》存贮到针尖大的空间，制造100个原子高度的机器，计算机的微型化——几千 μm 的电路和100个原子直径的导线。更为重要的是，他提出要实现微型化应采用蒸发的方法和需要更好的电子显微镜。该讲话

后来被许多关于纳米技术和纳米材料的重要文章所引用。

20世纪50年代有关纳米材料的理论有了一定的进展。1958年日本物理学家 远藤(久保)及其合作者对金属超细微粒进行了研究,提出了著名的久保理论。由于超细粒子中原子个数的减少,费米面附近电子的能级既不同于大块金属的准连续能级,也不同于孤立原子的分立能级,变为不连续的离散能级而在能级之间出现间隙。当该能隙大于热起伏能 $k_B T$ (k_B 为波尔兹曼常数, T 为热力学温度),金属的超细微粒将出现量子效应,从而显示出与块体金属显著不同的性能,这种效应称为久保效应。1961年 远藤对久保理论进行了较全面的归纳,并用量子效应成功地解释了超细粒子的某些特性。1972年 萩原(江崎)和 朱肇祥(朱肇祥)提出了超晶格的概念。所谓超晶格,是指两种或两种以上极薄的薄膜交替叠合在一起形成的多周期的结构。由固体物理可知,布里渊区的大小与材料的晶格周期密切相关。超晶格材料由于在两种交替生长的方向上引入了一个远大于原晶格常数 a 的周期 d ,而 d 值又小于电子的德布罗意波的波长,这样,在原来周期性晶格势场上再加上这样一个人为引进的一维周期势场,使原来的能带结构分离为许多由能隙分开的狭窄的亚能带,使电子的共振隧穿发生了很大的变化。在生长方向上原来边界为 π/a 的布里渊区会分裂成边界为 π/d 的许多微小布里渊区,如图 5.5 所示。图中虚线表示原来的抛物线型能带分裂成许多实线所示的子带,称之为布里渊区的折叠。子带中的电子在此周期势方向的外加电场作用下很容易通过 鞍点 曲线上的 $\partial E/\partial k$ 越过的点从正加速区进入负加速区,从而在宏观上出现负阻效应。1980年,张立刚等人利用分子束外延技术生长出 多个周期的 超晶格材料,并在外加电场超过 10kV/cm 时观察到与理论计算基本一致的负阻效应,从而证实了理论上的预言,江崎因此获得 1987 年的诺贝尔物理奖。超晶格材料的出现,使人们可以像 云岭社 设想的那样能在原子的尺度上设计和制备材料。超晶格材料及其物理效应已成为当今凝聚态物理和纳

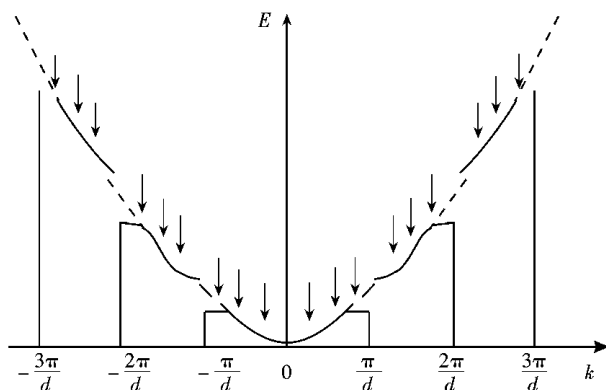


图 5.5 超晶格的微小布里渊区和子能带

米材料最主要的研究前沿领域之一。

20世纪 80 至 90 年代是纳米材料和科技迅猛发展的时代，其标志有三点：①是纳米块体材料的出现；②是扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）的出现和应用；③是纳米材料学成为相对独立的学科。

1981 年，德国 格罗特教授等人首先采用惰性气体凝聚法制备了具有清洁表面的纳米粒子，然后在真空中原位加压制备了 硅、铝等金属纳米块体材料。1984 年，美国 史密斯等人用同样的方法制备了纳米陶瓷 氧化铝多晶材料。这些研究成果促进了世界范围的 低维纳米材料的制备和研究热潮。

1981 年以后 STM、AFM 的出现和应用，为纳米材料的发展提供了强有力的工具，使人们能观察、移动和重新排列原子。图 1-1 为在 硅基底上 铝原子自组装堆积成的 硅基铝的“金字塔”的 STM 图像。用 STM 针尖搬动 一个 铝原子组成半径为 0.5 nm 的圆形“量子栅栏”（图 1-2）和使 铝原子在 硅（硅）面上组成的人工点阵，分别如图 1-3 和图 1-4 所示。用 STM 可在 硅表面构成中国古老的、

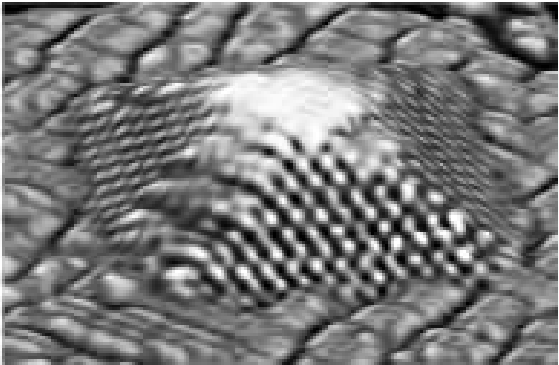


图 1-1 铝原子在 硅基底上自组装形成的金字塔 STM 图像（图中每个圆点是单个 铝原子）

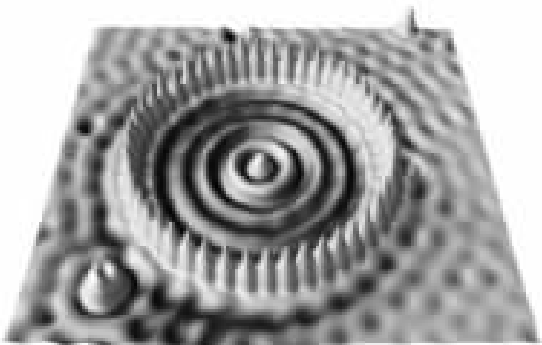


图 1-2 量子栅栏的 STM 图像

图 1-3 和图 1-4 所示。用 STM 可在 硅表面构成中国古老的、

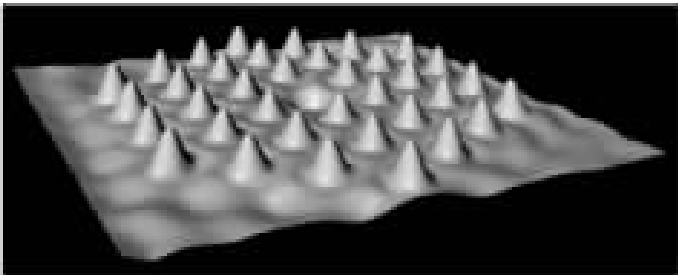


图 1-3 铝原子在 硅的（硅）面上形成的人工点阵

世界上最小的计算工具——布基球算盘，如图 1-10 所示。

1991 年 7 月在美国巴尔的摩召开了世界上第一届纳米科技学术会议，会议正式提出了纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米机械学等概念，并决定正式出版《纳米结构材料》、《纳米生物材料》和《纳米技术》等学术刊物。这是纳米材料和纳米科技发展的又一个重要的里程碑，从此纳米材料和科技正式登上科学技术的舞台，形成了全球性的“纳米热”。

关于 1991 年以后纳米材料和科技的发展，可参考美国国家科技委员会下属纳米科学、工程与技术分会主席詹姆斯·曼多在 1994 年美国量子讨论会上发表的观点：

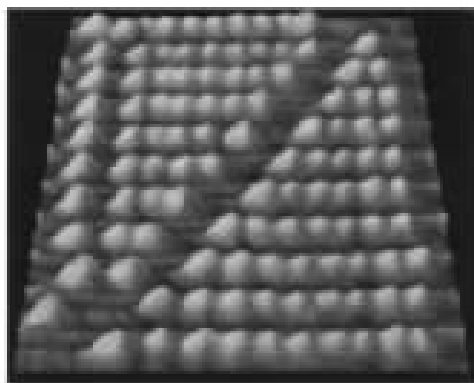


图 1-10 由 C₆₀ 组成的世界上最小的算盘
(每个 C₆₀ 珠子可由 STM 针尖移动代表 1 个 1)

1. 1991-1995 年为第一发展阶段（即纳米材料），其标志是在镀层、纳米粒子和块体纳米结构材料中的被动的（即非主动的）纳米结构。

2. 1995-1999 年为第二发展阶段，其标志是主动的（即主动的）纳米结构，如晶体管、传动操作机构、自适应结构等。

3. 1999-2003 年为第三发展阶段，即纳米系统。这种纳米系统具有非均质的纳米构件，可用多种技术进行人工组装。

4. 2003 年后为第四阶段，即分子纳米系统阶段。

以上提法主要从工业和商业角度考虑。随着科学和技术的进步，上述各阶段的许多目标在实验室已提前实现。例如原预言 1999 年出现的单电子晶体管早已在许多实验室研制成功，其工作温度可接近室温，碳管的组装、生物芯片都已进入实用阶段。

四、纳米材料的发展趋势

纳米材料展现了异常的力学、电学、磁学、光学特性、敏感特性和催化以及光活性，为新材料的发展开辟了一个崭新的研究和应用领域。纳米材料向国民经济和高技术各个领域的渗透以及对人类社会进步的影响是难以估计的。然而，纳米材料毕竟是一种新兴的材料，要使纳米材料得到广泛的应用，还必须进行深入的理论研究和攻克相应的技术难关。这就要求人们采用新的和改进的方法来控制纳米材料的组成单元及其尺寸，以新的和改善的纳米尺度评价材料的方法，以及从新的角度更深入地理解纳米结构与性能之间的关系。

纳米材料的发展趋势至少包括以下三个方面：

愿

探索和发现纳米材料的新现象、新性质
这是纳米材料研究的长期任务和方向，也是纳米材料研究领域的生命力所在。

根据需要设计纳米材料，研究新的合成和制备方法以及可行的工业化生产技术

根据指定的性能设计所需的材料，不仅是纳米材料的发展趋势，也是所有材料设计的目标。纳米材料的性能取决于其组成单元的尺寸，是由尺寸决定的性能（~~奈米材料其性能与尺寸密切相关~~），具有尺寸效应。因此纳米材料的许多性能都具有临界尺寸。当组成单元的尺寸小于或相当于这一临界尺寸时，决定材料性能的物理基础发生变化，从而引起材料性能的改变或突变。因此，根据指定的性能设计纳米材料的关键之一是确定对应于该性能的临界尺寸。纳米材料的合成与制备是保证材料高性能的基础。因此，纳米材料的发展与进步在很大程度上取决于合成与制备方法的发展与进步，其中工业化的生产方法和技术的进步尤为重要。可以认为，纳米材料、结构和器件只有实现了工业化生产，才能真正造福于人类。

深入研究有关纳米材料的基本理论

目前，人们还不能很好地理解许多在纳米材料中出现的新现象。例如人们不能很好地理解或解释纳米材料的宏观变形与断裂机制。因此，需要大量的理论工作以指导关键性的实验和优化材料的性能，此外还需要计算机模拟。随着计算机科学的进步，人们能通过计算机模拟，利用分子动力学模拟指导进行纳米结构的合成与研究。可以认为，只有在有关纳米材料的基本理论取得长足的进步后，纳米材料的研究和开发才能迈上新的台阶和实现新的突破。

第二节 纳米材料的基本效应

纳米材料具有强烈的尺寸效应，其性能是由尺寸所决定的。纳米材料具有尺寸效应的基础是量子效应和表面（或界面）效应。

一、尺寸效应

所谓尺寸效应，就是当纳米材料的组成相的尺寸如晶粒的尺寸、第二相粒子的尺寸减小时，纳米材料的性能会发生变化，当组成相的尺寸小到与某一临界尺寸相当时，材料的性能将发生明显的变化或突变。图 1-1 表明 制造纳米复合材料的流变应力随 粒子的减小而发生变化。当 粒子的尺寸大于 的临界尺寸时，流变应力随 粒子尺寸的减

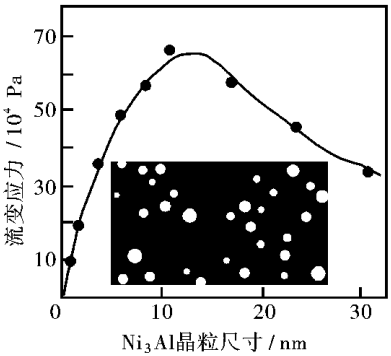


图 1-1 合金的流变应力与沉淀粒子尺寸的关系

小而升高；当 α -Fe₂O₃ 的尺寸小于临界尺寸时，流变应力随 α -Fe₂O₃ 尺寸的减小而急剧降低。图 15-10 为纳米 α -Fe₂O₃ 的光致发光谱。由图可以看出，随着 α -Fe₂O₃ 尺寸的减小光致发光强度随激发光的波长减小而增加。

又如 α -Fe₂O₃ 云母的 α -Fe₂O₃ 的矫顽力随着粒径的减小而增加，但当粒径小于临界尺寸时它们将由铁磁体变为超顺磁体，矫顽力变为零。此外，当 α -Fe₂O₃ 云母等典型的铁电体在尺寸小于临界尺寸时就会变成顺电体。

库仑阻塞效应是纳米材料具有尺寸效应的又一实例。将一个电子注入一个纳米粒子或纳米线等称之为库仑岛的小体系时，该库仑岛的静电能将发生变化，变化量与一个电子的库仑能大体相当，即 $\frac{e^2}{2C}$ （ C 为库仑岛的电容， e 为电子的电量），其中 C 为库仑岛的电容。当 C 足够小时（如为 10^{-15} F 数量级），只要注入一个电子，它给库仑岛附加的充电能 $\frac{e^2}{2C}$ 跃噪哉，从而阻止第二个电子进入该岛，这就是库仑阻塞效应， $\frac{e^2}{2C}$ 称作库仑阻塞能。库仑阻塞效应造成了电子的单个传输，是单电子晶体管、共振隧穿二极管和晶体管的基础。

纳米材料的尺寸效应还涉及纳米结构的稳定性。通过对纳米晶体材料和与其相应的非晶态的自由能进行的计算机模拟计算结果表明，当纳米结构的尺寸小于某一临界尺寸时就要发生纳米晶向非晶态转变的相变。图 15-11 表明在不同的温度范围内 α -Fe₂O₃ 纳米晶自由能随 α -Fe₂O₃ 晶粒尺寸的变化，图中虚线和实线分别代表完整晶体和非晶态的自由能变化。由图可知，随着 α -Fe₂O₃ 晶粒尺寸 D 的减小， α -Fe₂O₃ 的自由能增大，当尺寸 D 小于大约 10 nm 时，纳米晶的自由能大于非晶态 α -Fe₂O₃ 的自由能而不能维持晶态。类似的还有用硅烷分解形成的纳米 α -Fe₂O₃ 晶体材料。由 α -Fe₂O₃ 光谱分析表明，当 α -Fe₂O₃ 晶体小于某一临界尺寸（约几 nm）时，多晶 α -Fe₂O₃ 就会相变成非晶 α -Fe₂O₃。

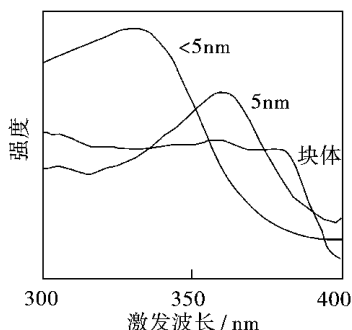


图 15-10 纳米 α -Fe₂O₃ 的光致发光谱

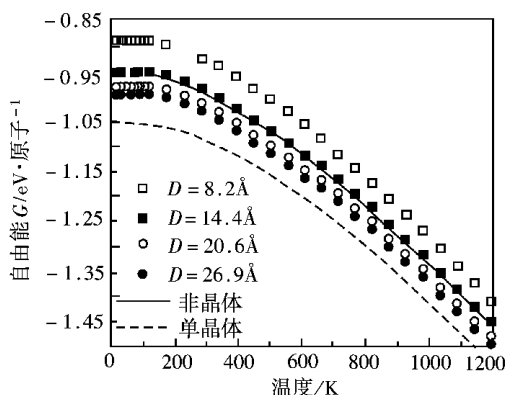


图 15-11 纳米晶 α -Fe₂O₃ 的自由能随晶粒尺寸 D 和温度的变化

二、量子效应

小尺寸（ 10^{-9} ）系统的量子效应，是指电子的能量被量子化，形成分立的电子态能级，电子在该系统中的运动受到约束。类似的提法还有量子限域效应、量子尺寸效应或量子尺寸限制等。

随着金属微粒尺寸的减小，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，以及半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道，能隙变宽的现象，均称为量子效应。由固体物理可知，孤立的原子、微粒和块体金属与半导体材料具有不同的电子能带结构和态密度。图 1-1-1 分别为金属和半导体的原子、微粒和块体的能带结构。由图可知，对于块体金属，其费米能级位于导带的中心，导带的一半被占据（图中黑色部分）。金属超细微粒费米面附近的电子能级变为分立的能级，出现能隙。

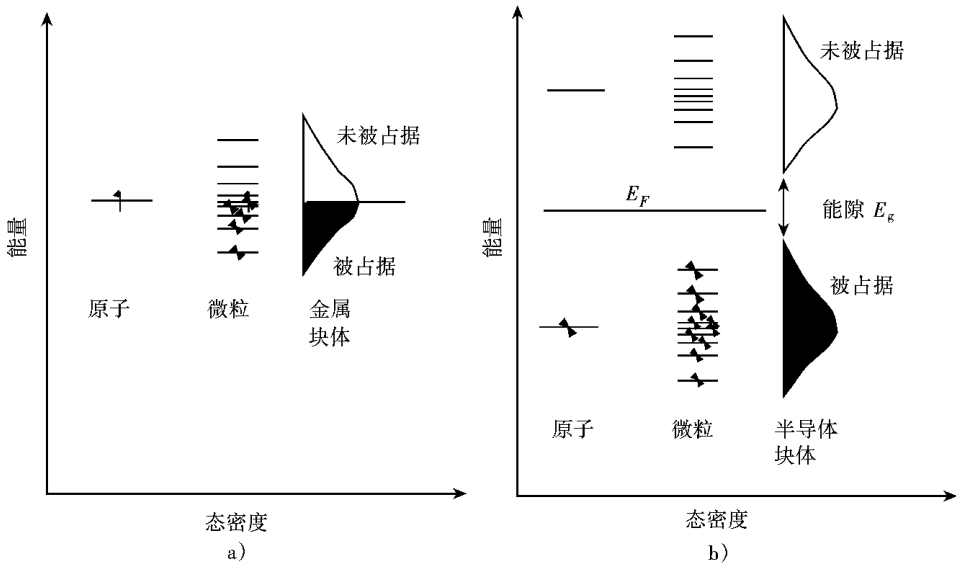


图 1-1-1 金属和半导体的原子、单个粒子及块体的电子能级示意图

久保（ 1931 ）等人研究了金属超细微粒费米面附近电子能级状态的分布，提出了两个著名的公式。久保假设超细微粒呈电中性，认为从一个超细粒子中取走或放入一个电子都是十分困难的。从一个超细粒子中取走或放入一个电子克服库仑力所作的功 率 为：

$$W \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \frac{1}{kT} \quad (1-1-1)$$

式中， e 为电子的电量； d 为超细粒子的直径； k 为波尔兹曼常数； T 为热力学温度。这表明随着 d 值的下降， W 值增加，所以低温下热涨落很难改变超微粒

子的电中性。

久保提出的另一个著名公式表达了相邻电子能级间隙 E_g 和微粒直径 d 之间的关系：

$$E_g \propto \frac{E_F}{d} \propto \frac{1}{d^3} \quad (1.10)$$

式中， E_F 为一个超细粒子的总导电电子数； V 为粒子的体积； E_F 为费米能级。若假设粒子为球形，则式 (1.10) 可表达为：

$$E_g \propto \frac{1}{d^3} \quad (1.11)$$

比较式 (1.10) 和式 (1.11) 可知，随着粒子直径的减小， E_g 的增大比 d 的增大要大两个数量级。因此，当粒子直径减小到某一临界值时， E_g 要大于 kT ，也即：

$$E_g > kT \quad (1.12)$$

式 (1.12) 是产生量子效应的判据，其中 kT 为热能。在温度 T 下电子的平均动能约为 kT 数量级。当微粒的能隙大于电子的 kT 时，热运动不能使电子跃过能隙，电子的状态受到限制，表现出量子效应。对于金属纳米材料，由于费米面附近的能隙很小，只有当其颗粒非常小时才会产生明显的量子效应。

在大块体半导体材料中，价带和导带被宽度为 E_g 的能隙或禁带分离。在价带的顶部或最高被占据分子轨道和导带的底部或最低未被占据的分子轨道之间的能隙称为带隙 (E_g)。在光和热的作用下，价带中的电子可被激发跃迁至导带使半导体材料具有导电性，同时在价带形成相对应的空穴。纳米半导体微粒的导带与价带间的带隙变宽且出现能级分离的量子效应，如图 1.13 所示。对于半导体材料，出现量子效应的尺寸要比金属粒子的尺寸大得多。纳米半导体粒子中的有效带隙可表达为：

$$E_g(d) = E_g(bulk) + \frac{h^2}{8m^*d^2} \left(\frac{m_e}{m^*} + \frac{m_h}{m^*} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d} \quad (1.13)$$

式中，第一项 $E_g(bulk)$ 为块体材料的带隙；第二项中 d 为颗粒的半径， m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量，表明带隙的增加与 $1/d^2$ 成正比；第三项中 ϵ_r 为光频相对介电常数， e 为电子的电量，表明由于电子和空穴的库仑作用而使带隙减小，与 $1/d$ 成比例，当 d 足够小时， $1/d^2$ 项起决定的作用，使带隙随 d 的减小而增加。量子效应反映了激子能量 (E_{exc}) 的变化。在大块半导体中，激子结合能在几个至几十个 kT 的数量级，而在一些典型的半导体纳米粒子中，能级的间隙在 10^{-2} - 10^{-1} kT 数量级。当 d 小于激子半径时，量子效应非常显著。激子可理解为被束缚的电子空穴对，其半径可表达为：

$$r_{ex} \propto \frac{1}{\epsilon_r} \propto \frac{1}{\epsilon_r} \quad (1.14)$$