

# 纳米薄膜的分类、特性、制备方法与应用

沈海军, 穆先才

(南京航空航天大学航空宇航学院, 南京 210016)

**摘要:** 介绍了纳米薄膜的分类以及纳米薄膜的光学、力学、电磁学与气敏特性; 综述了现有的溶胶-凝胶法、L-B膜法、电化学沉积法、化学气相沉积、低能团簇束沉积法、真空蒸发法、溅射沉积、分子与原子束外延、分子自组装等纳米薄膜制备技术; 概括了纳米薄膜的应用。

**关键词:** 纳米薄膜; 特性; 制备方法; 应用

中图分类号: TB383; TB43 文献标识码: A 文章编号: 1671-4776 (2005) 11-0506-05

## Classification, Properties, Preparation Methods and Application of Nano-Membranes

SHEN Hai-jun, MU Xian-cai

(School of Aeronautics and Astronautics, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The classification and the optical, mechanical, electro-magnetical, and gas-sensitive properties of nano-membranes are introduced. Some current methods to produce nano-membranes, such as, sol-gel method, L-B membrane method, electro-chemical deposit, chemical vapor deposition, low-energy cluster beam evaporation, vacuum evaporation, spatter deposition, molecular or atomic beam epitaxy and molecular self-organization, are reviewed. Applications of nano-membranes are summarized.

**Key words:** nano-membranes; properties; preparation method; application

### 1 引言

纳米薄膜是指尺寸在 nm 量级的颗粒(晶粒)构成的薄膜或者层厚在 nm 量级的单层或多层薄膜, 通常也称作纳米颗粒薄膜和纳米多层薄膜<sup>[1]</sup>。由于纳米薄膜具有独特的光学、力学、电磁学与气敏特性, 因而在重工业、轻工业、军事、石化等领域表现出了广泛的应用前景。为了获得各种具有某种特性或功能的纳米薄膜, 人们已发掘了包括溶胶-凝胶法、L-B膜法、电化学沉积法、化学气相沉积、低能团簇束沉积、真空蒸发法、溅射沉积、分子与原子束外延、分子自组装等在内的诸多方法。

### 2 纳米薄膜的分类

关于纳米薄膜的分类, 目前有多种分法<sup>[2,3]</sup>。

#### (1) 据用途划分

纳米薄膜可按用途分为纳米功能薄膜和纳米结构薄膜。纳米功能薄膜是利用纳米粒子所具有的力、电、光、磁等方面的特性, 通过复合制作出同基体功能截然不同的薄膜。纳米结构薄膜则是通过纳米粒子复合, 对材料进行改性, 是以提高材料在机械性能为主要目的的薄膜。

#### (2) 据层数划分

按纳米薄膜的沉积层数, 可分为纳米(单层)

收稿日期: 2004-12-13

薄膜和纳米多层薄膜。其中，纳米多层薄膜包括我们平常所说的“超晶格”薄膜，它一般是由几种材料交替沉积而形成的结构交替变化的薄膜，各层厚度均为 nm 级。组成纳米（单层）薄膜和纳米多层薄膜的材料可以是金属、半导体、绝缘体、有机高分子，也可以是它们的多种组合，如金属-半导体、金属-绝缘体、半导体-绝缘体、半导体-高分子材料等，而每一种组合都可衍生出众多类型的复合薄膜。

### (3) 据微结构划分

按纳米薄膜的微结构，可分为含有纳米颗粒的基质薄膜和 nm 尺寸厚度的薄膜。纳米颗粒基质薄膜厚度可超出 nm 量级，但由于膜内有纳米颗粒或原子团的掺入，该薄膜仍然会呈现出一些奇特的调制掺杂效应；nm 尺寸厚度的薄膜，其厚度在 nm 量级，接近电子特征散射的平均自由程，因而具有显著的量子统计特性，可组装成新型功能器件，如具有超高密度与信息处理能力的纳米信息存贮薄膜、具有典型的周期性调制结构的纳米磁性多层膜等。

### (4) 据组分划分

按纳米薄膜的组分，可分为有机纳米薄膜和无机纳米薄膜。有机纳米薄膜主要指的是高分子薄膜，而无机纳米薄膜主要指的是金属、半导体、金属氧化物等纳米薄膜。

### (5) 据薄膜的构成与致密度划分

按薄膜的构成与致密程度，可分为颗粒膜和致密膜。颗粒膜是纳米颗粒粘在一起形成的膜，颗粒间可以有极小的缝隙，而致密膜则是连续膜。

### (6) 据应用划分

按纳米薄膜在实际中的应用，可分为纳米光学薄膜、纳米耐磨损与纳米润滑膜、纳米磁性薄膜、纳米气敏薄膜、纳米滤膜等。

## 3 纳米薄膜的光学、力学、电磁学与气敏特性

### 3.1 光学性能

#### (1) 吸收光谱的“蓝移”、宽化与“红移”

由于具有小尺寸效应、量子尺寸效应以及界面效应，因而，当膜厚度减小时，大多数纳米薄膜能

隙将有所增大，会出现吸收光谱的蓝移与宽化现象。如纳米  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  纳米颗粒膜具有特殊的紫外-可见光吸收光谱，其吸收光谱较块体发生了显著的“蓝移”与宽化，抗紫外线性能和光学透过性良好。尽管如此，在另外一些纳米薄膜<sup>[4]</sup>中，由于随着晶粒尺寸的减小，内应力的增加以及缺陷数量增多等因素，材料的电子波函数出现了重叠或在能级间出现了附加能级，又使得这些纳米薄膜的吸收光谱发生了“红移”。

#### (2) 光学非线性

弱光强的光波透过宏观介质时，介质中的电极化强度常与光波的电场强度具有近似的线性关系。但是，当纳米薄膜的厚度与激子玻尔半径相比拟或小于激子玻尔半径  $a_0$  时，在光的照射下，薄膜的吸收谱上会出现激子吸收峰。这种激子效应将连同纳米薄膜的小尺寸效应、宏观量子尺寸效应、量子限域效应一道使得强光场中介质的极化强度与外加电磁场的关系出现附加的 2 次、3 次乃至高次项。简单地讲，就是纳米薄膜的吸收系数和光强之间出现了非线性关系，这种非线性关系可通过薄膜的厚度、膜中晶粒的尺寸大小来进行控制和调整。

### 3.2 力学性能

#### (1) 硬度

位错塞积理论认为，材料的硬度  $\sigma$  与微结构的特征尺寸  $A$  之间具有近似的 Hall-Petch 关系式<sup>[5]</sup>

$$\sigma = \sigma_0 + (A/A_0)^n$$

式中， $\sigma_0$  为宏观材料的硬度； $A_0$  为常数。对于纳米薄膜来说，特征尺寸  $A$  为膜的厚度。由该关系式可以得出，特征尺寸  $A$  很小的纳米薄膜将具有很高的硬度。

此外，纳米多层膜的硬度还与薄膜的组分、组分的相对含量有关。一般来说，在纳米薄膜中添加适量的硬质相可使薄膜的硬度得到进一步的提高。

#### (2) 耐磨性

研究表明，多层纳米膜的调制波长越小，其磨损临界载荷越大，抗磨损力越强。之所以如此，可从以下几个方面来进行解释。首先，从结构上看，多层膜的晶粒很小，原子排列的晶格缺陷的可能性较大，晶粒内的晶格点阵畸变和晶格缺陷很多，这

畸变和缺陷使得晶粒内部的位错滑移阻力增加；此外，多层膜相邻界面结构非常复杂，不同材料的位错能各异，这也导致界面上位错滑移阻力增大；最后，纳米薄膜晶界长度也比传统晶粒的晶界要长得多，这也使晶界上的位错滑移障碍变得显著。总之，上述的这些因素影响纳米多层膜发生塑性变形的流变应力增加，且这种作用随着调制波长的减小而增强。

### (3) 韧性

纳米薄膜，特别是纳米多层膜的增韧机制可归结为裂纹尖端钝化、裂纹分支、层片拔出以及沿界面的界面开裂等诸多因素。这种增韧机制通常可通过薄膜界面作用和单层材料的塑性来加以解释。当调制波长不是很小时，多层膜中的子层材料基本保持其本征的材料特点，即薄膜的塑性主要取决于基体本身的变形能力；但是，当调制波长减小至 nm 量级，多层膜界面含量增加时，各单层膜的变形能力增加，同时裂纹扩展的分支也增多，但是，这种裂纹分支又很难从一层薄膜扩展至另一层薄膜，因此，纳米多层薄膜的韧性增大。

### 3.3 电磁学特性

纳米薄膜的电磁学特性包括纳米薄膜的电学特性、磁学特性与巨磁电阻特性。研究表明，纳米薄膜的电学特性不仅与纳米薄膜的厚度有关，而且还与纳米薄膜中颗粒的尺寸有关。当薄膜的厚度或者颗粒的尺寸减小至 nm 量级时，导电性会发生显著变化，甚至材料原本的电学性能丧失。纳米薄膜磁学特性主要来自纳米薄膜的磁性各向异性。一般的薄膜材料大都是平面磁化的，但是 nm 级厚度的磁性薄膜的易磁化方向却是薄膜的法向，即纳米磁性薄膜具有垂直磁化的特性。纳米薄膜的巨磁电阻效应指的是纳米磁性薄膜的电阻率受材料磁化状态的变化而呈现显著改变的现象。

### 3.4 气敏特性

纳米薄膜的气敏特性指的是一些纳米薄膜借助于其大的比表面积或大量表面微观活性中心，如不饱和键等，对特定气体进行物理吸附和化学吸附的特性，如 SnO<sub>2</sub> 超微粒薄膜可吸附很多氧，而且只对醇敏感。因此，可以利用该纳米薄膜制作出相应的气敏感应器件。

## 4 纳米薄膜的制备技术

目前诸多的纳米薄膜制备技术，从原理上进行归类，大致可归为化学方法与物理方法两大类。其中，化学方法主要包括 sol-gel 法、L-B 膜法、电沉积法、化学汽相沉积 (CVD) 等，而物理方法则主要包括低能团簇束沉积法、真空蒸发法、溅射沉积、分子束与原子束外延技术和分子自组装技术等。

### 4.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法<sup>[6]</sup>通常是：先采用金属醇盐水解制备溶胶；再将基片溶入其中，以一定速度向上提拉出液面时形成液膜，或者是将溶胶滴到清洁的基体上，在匀胶机上匀胶；然后将基体放入烘箱内烘烤或在自然条件下干燥，从而制备出各种相应所需的纳米薄膜。溶胶-凝胶法是一种经济、方便、有效的薄膜制备方法。目前，人们已用溶胶-凝胶法制备了纳米微孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜和 SnO<sub>2</sub> 纳米粒子膜、SiC/AlN 膜、ZnS/Si 膜、CuO/SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 膜等。

### 4.2 L-B 膜技术

能形成 L-B 膜的材料，大都是表面活性分子，即双亲分子。若将这些双亲性分子置于水面，便会在气-液界面形成紧密定向排列的单分子膜。当固体基板一次或多次侵入并拔出该溶液时，基体表面便会形成单层的或多层的分子薄膜。一般说来，一种好的 L-B 成膜材料，其亲水基团和疏水基团的性能比例要合适。比如最典型成膜物质——脂肪酸，它具有亲水基团的头—COOH 和疏水基团的尾—(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>3</sub>，常被用来制备分子层次性和膜厚可控的分子薄膜。

### 4.3 电化学沉积

电沉积法是在含有金属离子和非金属离子氧化物或非金属水溶液中，通过恒电压，在不同电极表面合成金属或化合物薄膜，电沉积法通常可制得较为致密的纳米薄膜。如 Shirkh 等人在硝酸钠和甲醇电解液中，通过 5~20 μA/cm 的恒电流，电解 Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 溶液，最终在电极上生成了厚 40 μm 的氧化钛膜等<sup>[7]</sup>。

### 4.4 化学汽相沉积

化学汽相沉积法主要被用来制备纳米微粒薄膜



材料, 制备过程中常涉及常压、低压、等离子体的辅助气相反应。在高温等离子体辅助汽相制备纳米薄膜时, 气压、气流流速、基片温度等因素在纳米微粒薄膜生长过程中起到至关重要的作用。此外, 一些采用化学汽相沉积制备的半导体、氮化物、碳化物薄膜还需要后处理来控制非晶薄膜的晶化过程, 如刘学建等人在高纯氮载气中, 以三氯硅烷 (TCS) 和氨气为硅源和氮源制备的氮化硅薄膜 ( $\text{SiN}_x$ )<sup>[8]</sup>。

### 4.5 低能团簇束沉积法

低能团簇束沉积方法制备纳米薄膜时, 先将所沉积材料激发成原子状态, 然后以 Ar, He 作为载气使之形成团簇, 同时采用电子束使团簇离化, 利用质谱仪进行分离, 从而控制一定质量、一定能量的团簇沉积而形成薄膜。在这种条件下沉积的团簇在撞击表面时并不破碎, 而是近乎随机分布; 当团簇的平均尺寸足够大, 其扩展能力受到限制, 沉积薄膜的纳米结构对团簇尺寸具有很好的记忆特性。

### 4.6 真空蒸发法

真空蒸发法, 即物理汽相沉积法, 其实质是将镀膜的物质蒸发气化, 并使气化的分子或原子在蒸发源与基体之间运动, 由于基体的温度常常远低于蒸发源的温度, 因此气化的分子或原子就会在基体上凝聚、成核、生长, 最终形成连续的薄膜, 由气相变为固相。

### 4.7 溅射沉积

所谓溅射沉积, 就是通过高能粒子 (通常包括高能电子、离子、中性粒子等) 轰击靶面, 使靶面上的原子或分子溅射出靶面, 并在待镀膜的基体上沉积成膜。目前溅射沉积技术中最常用的是离子束溅射沉积, 这主要原因是离子束在电场作用下更容易获得较大的动能。此外为了增加成膜速度, 常在靶面与基体之间施加电磁场, 即采用所谓的磁控溅射技术, 以提高气体分子的电离速度与薄膜生长速度。

### 4.8 分子与原子束外延技术

分子与原子束外延生长通称 MBE (molecular beam epitaxy) 或 ABE (atomic beam epitaxy), 是高真空环境下的薄膜沉积技术。所谓“外延”就是

在一定的晶体材料的衬底上, 沿着衬底表面外延伸生长出一层其他晶体薄膜。它类似于真空热蒸镀, 可把构成晶体的各个组分和预掺杂的原子 (或分子) 以一定的热运动速度按一定比例从束源炉中喷射到基片上, 进行晶体外延生长单晶膜。它是真空热蒸镀方法的进一步发展。目前, 采用外延生长最常见的纳米硅基半导体薄膜有绝缘体上硅 (SoI) 材料、锗硅 (SiGe) 异质材料等<sup>[9]</sup>。

### 4.9 分子自组装技术

自组装是依赖分子间非共价键力自发结合成稳定的聚集体的过程。自从 80 年代最早被提出以来, 人们已从双液态隔膜 (BLM) 技术发展到了 SBLM 技术, 已在分子组装有序分子薄膜方面取得了丰硕的成果。如 Yang 等人采用多孔纳米结构自组装技术将正硅酸乙酯 (TEOS) 与氯代十六烷基三甲铵的酸性水溶液混合, 然后让其在新解理云母表面上于 80 °C 下成核生长, 得到了取向生长连续的介孔  $\text{SiO}_2$  薄膜等<sup>[11]</sup>。美国伊利诺斯大学的工作者成功地合成了蘑菇形状的高分子聚集体, 并以此为结构单元, 自组装了具有纳米结构的超分子多层膜<sup>[12]</sup>等。

## 5 纳米薄膜的应用

### 5.1 纳米光学薄膜

利用纳米薄膜吸收光谱的蓝移与红移特性, 人们已制造出了各种各样的紫外吸收薄膜和红外反射薄膜, 并在日常生产、生活中取得应用。如在平板玻璃的两面镀制的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜, 在紫外线作用下, 该薄膜可分解沉积在玻璃上的有机污物, 氧化室内有害气体, 杀灭空气中的有害细菌和病毒<sup>[12]</sup>; 在眼镜上镀制的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子树脂膜或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米微粒聚醇酸树脂膜, 可吸收阳光辐射中的紫外线, 保护人的视力; 在灯泡罩内壁涂敷的纳米  $\text{SiO}_2$  和纳米  $\text{TiO}_2$  微粒多层干涉膜, 灯泡不仅透光率好, 而且具有很强的红外线反射能力, 可大大节约电能等。此外, 利用 Si 纳米晶粒薄膜的紫外线光致发光特性, 还可获得光致变色效应<sup>[13]</sup>, 从而产生新的防伪、识别手段。

### 5.2 纳米耐磨损膜与纳米润滑膜

在一些硬度高的耐磨涂层/薄膜中添入纳米

相,可进一步提高涂层/薄膜的硬度和耐磨性能,并保持较高的韧性<sup>[14]</sup>。此外,一些表面涂层/薄膜中加入一些纳米颗粒,如C<sub>60</sub>富勒烯、巴基管等还可达到减小摩擦系数的效果,形成自润滑材料,甚至获得超润滑功能。事实上,在Ni等基体表面上沉积纳米Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜后,除了可以增加基体的硬度和耐磨性外,材料的耐高温、抗氧化性也显著提高。

### 5.3 纳米磁性薄膜

经过纳米复合的涂层/薄膜具有优异的电磁性能<sup>[15]</sup>。利用纳米粒子涂料形成的涂层/薄膜具有良好的吸波能力,可对飞行器、重型武器等装备起到隐身作用;纳米氧化钛、氧化铬、氧化铁和氧化锌等具有半导体性质的粒子,加入到树脂中形成涂层,有很好的静电屏蔽性能;纳米结构的Fe/Cr, Fe/Cu, Co/Cu等多层膜系统具有巨磁阻效应,可望作为应用于高密度存储系统中的读出磁头、磁敏传感器、磁敏开关等。

### 5.4 纳米气敏薄膜

由于气敏纳米膜吸附了某种气体以后会产生物理参数的变化,因此可用于制作探测气体的传感器。目前研究最多的纳米气敏薄膜是SnO<sub>2</sub>超微粒膜<sup>[16]</sup>,该膜比表面积大,且表面含有大量配位不饱和键,非常容易吸附各种气体在其表面进行反应,是制备气敏传感器的极佳功能材料。

### 5.5 纳米滤膜

纳米滤膜是一种新型的分离膜,可分离仅在分子结构上有微小差别的多组分混合物,它常常被用来在溶液中截留某些有机分子,而让溶液中的无机盐离子自由通过<sup>[17]</sup>。目前商业化的纳米滤膜的材质多为聚酰胺、聚乙烯醇、醋酸纤维素等,这些纳米滤膜除了具有微筛孔外,滤膜上各基团往往还带有电荷,因此,还可以对某些多价的离子进行截留,而让其他离子通过滤膜。现在,纳米滤膜已经在石化、生化、食品、纺织以及水处理等方面得到广泛应用。

## 6 结 论

对纳米薄膜的分类、光学、力学、电磁学与气敏特性及纳米薄膜的制备方法与应用进行了全面综

述,对纳米薄膜的特性、制备技术及其应用做了全面的介绍。

### 参考文献:

- [1] 潘峰, 范旒殿. 纳米磁性多层膜研究进展 [J]. 物理, 1991, 22: 9.
- [2] 沈海军. 纳米科技导论 [A]. 南京航空航天大学教材 [M]. 2004.
- [3] 邱成军, 曹茂盛. 纳米薄膜材料的研究进展 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19 (4): 132-137.
- [4] 王汉春, 周志有. 纳米Ni薄膜的电化学制备及其异常红外效应 [J]. 科学通报, 2004, 49 (1): 57-60.
- [5] 卢柯, 卢磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展 [J]. 金属学报, 2000, 36 (8): 785-789.
- [6] QIU S Q, CHEN G X. Preparation of Ni nanoparticles and evaluation of their tribological performance as potential additives in oils [J]. Journal of Tribology, 2001, 123 (3): 441-443.
- [7] SKIRKH H, ZADEH M. Fabrication and characterization of alkoxy-derived nanophase TiO<sub>2</sub> coatings [J]. Nanostructured Materials, 1995, 5 (1): 33-40.
- [8] 刘学建, 金承钰, 张俊计. 低压CVD氮化硅薄膜的沉积速率和表面形貌 [J]. 无机材料学报, 2004, 19 (2): 379-384.
- [9] 沈海军. 纳米电子学与纳米电子技术 [J]. 微纳米电子技术, 2004, 41 (6): 14-18.
- [10] YANG H, KUPERMAN A, COOMBS N. Synthesis of oriented mesoporous silica films on mica [J]. Nature, 1996, 379: 703.
- [11] STUP S I. Super-amolecular materials; self-organized nanostructures [J]. Science, 1997, 276: 384.
- [12] 赵年伟, 王伟. 纳米材料和技术在玻璃行业的应用 [J]. 玻璃, 2002, (2): 36.
- [13] 吴广明, 杜开放. WO<sub>3</sub>纳米薄膜的制备与气致变色特性研究 [J]. 功能材料, 2003, 34 (6): 707-710.
- [14] 温诗铸, 雒建斌. 纳米薄膜润滑研究 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41 (4): 63-68.
- [15] 王合英, 马振伟. FeTiN纳米薄膜的结构和软磁性能 [J]. 材料研究学报, 1999, 13 (4): 343-346.
- [16] SHERBAUM K D, WEIMAR U, GOPEL W. Comparison of ceramic, thick-film and thin film chemical sensors based upon SnO<sub>2</sub> [J]. Sensors and Actuators B, 1992, (7): 709-716.
- [17] NYSTROM M, KAIPII L, LUQUE S. Fouling, detention and retention of nanofilter membranes [J]. J Membr Sci, 1995, 98: 249.

### 作者简介:

沈海军 (1971—), 男, 博士, 南京航空航天大学航空宇航学院副教授, 目前主编教材1部, 已发表(录用)论文60篇, 主要从事纳米电子器件表征、量子力学、破坏力学、有限元分析、腐蚀疲劳断裂等方面的研究工作。