

# 前 言

人类文明发展史，简而言之，可以说是一部材料的发展史。材料的大规模使用某种程度上决定了人类文明的发展水平。材料、能源与信息被公认为现代文明的三大支柱，新材料、信息技术、生物技术也是新技术革命的重要标志。当今材料的发展创新常常成为高新技术领域的突破口，在很大程度上决定着新兴产业的进程与未来。微电子技术、通信技术、超导技术、航空航天技术等，几乎所有高新技术的发展与进步，都以新材料和新材料制备技术的发展及突破为前提，材料制造技术反映了一个国家的科技与工业水平。

先进材料是新材料和高性能传统材料的总称，既包括新出现的具有优异性能和特殊功能的新材料，又包括传统材料改进后性能明显提高和产生新功能的材料。近一百年间，每种先进材料的广泛使用都带来了社会生产力的巨大进步，深刻而持久地改变着社会生产和人们生活的各个方面。没有先进的半导体材料，就不会有如今规模庞大的微电子工业和计算机产业；没有石英光导纤维，也不会有现在高速快捷的通信和互联网络，更不会有今天如此丰富多彩的信息社会。先进材料的发展，大则关系国计民生和国家安全，小则牵涉老百姓的衣食住行和日常生活，因此世界各国均把大力研究和开发新材料作为 21 世纪的重大战略决策。同时，材料的发展和应用也离不开合成与加工技术的进步，每当一种新的合成制备技术或加工制造工艺出现时，都很可能伴随着材料发展中的一次飞跃，推动着材料的创新。

在今天强调绿色节能环保、重视生态环境与资源协调发展的大背景下，先进材料合成与制备技术的重要性日益凸显，发展和研制新的材料合成、制备与加工技术，或者挖掘已经成熟的技术在先进材料合成与制备上的新应用，就成为当今材料科学与工程领域一项重要的任务。它不仅涉及材料、物理、化学、力学、机械、电子、信息、环境等多学科、多领域的交叉与融合，而且是基本原理与工程实践并重的一门课程。

目前国内大学某些专业课程相对滞后，特别是面向高年级本科生和研究生层次的先进材料合成与制备技术教材较为匮乏，已不适应现代材料学科的发展。南京大学材料科学与工程系组织教师编撰并于 2014 年 1 月出版了《先进材料合成与制备技术》(李爱东、刘建国等编著，科学出版社出版)，是南京大学材料科学与工程系列丛书之一。本书是在《先进材料合成与制备技术》基础上重新编写的，除了对原有的 14 章内容进行了修订更新，又增加了 5 章内容，包括高温油相法、限域合成、原子层刻蚀、3D 打印和 DNA 自组装纳米技术。

本书着重介绍先进材料的合成与制备技术，对新型材料与器件的微纳加工方面也有涉及。内容上不追求大而全，而是结合南京大学材料科学与工程系多年来的研究方向和特色，从先进材料，特别是先进功能材料的角度入手，对涉及薄膜材料领域的主要制备技术和纳米材料合成领域的一些最新工艺方法，以及微纳加工领域新兴的纳米压印、3D 打印、DNA 自组装纳米技术及其在微纳结构批量制造方面的应用等，进行相对系统的梳理与较为深入的介绍。

因本书主要面向高年级本科生、研究生和研发人员，内容上不追求面面俱到，而是特色鲜明，强调与作者的研究领域和已有的研究工作相结合。与国内外已经出版的材料合成与制备(加工)方面的书籍相比，本书注重介绍先进材料的合成与制备技术及其在新材料领域的最新应用。既有基本原理的介绍，又突出材料的先进性和应用的前沿性，涉及纳米材料、信息材料、新能源材料、智能材料、超构材料、生物材料、有机-无机杂化材料等，反映了材料合成、制备与微纳加工技术中的一些最新进展。不少工作都是作者多年或最新研究成果的总结，是理论与实际应用的有机结合。

本书由李爱东教授主编和统稿。第1章由李爱东教授、刘建国教授编写，第2章由刘文超副教授编写，第3章由高峰教授编写，第4章由鲁振达教授编写，第5章由刘建国教授编写，第6章由唐少春教授编写，第7章由鲁振达教授编写，第8章由李爱东教授、郝玉峰教授编写，第9、10章由李爱东教授编写，第11章由韩民教授编写，第12章由陈晓原副教授编写，第13章由芦红教授、顾正彬副教授、吴迪教授和聂越峰教授编写，第14章由顾正彬副教授编写，第15章由袁长胜副教授编写，第16章由姚淑华副教授编写，第17章由葛海雄教授编写，第18章由顾正彬副教授编写，第19章由李喆教授编写。

南京大学现代工程与应用科学学院、南京大学固体微结构物理国家重点实验室的同事对本书提出了许多有益的建议。此外，在本书编写过程中，材料工程硕士研究生房昌在图表制作和参考文献整理方面付出了辛勤的努力。在此对以上单位和个人的无私帮助表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中难免存在疏漏和不足之处，恳请读者给予批评和指正。

作 者

2018年8月

# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 材料的发展历史	1
1.2 先进材料及其重要性	4
1.3 先进材料的合成与制备技术	10
参考文献	13
第 2 章 溶胶-凝胶法	14
2.1 概述	14
2.1.1 溶胶-凝胶法简介	14
2.1.2 溶胶-凝胶法的主要用途和基本流程	14
2.1.3 溶胶-凝胶法的优缺点	19
2.2 溶胶-凝胶法制备薄膜	20
2.2.1 制备氧化物薄膜	21
2.2.2 制备硫化物薄膜	24
2.2.3 制备有机金属卤化物钙钛矿薄膜	26
2.2.4 制备有机-无机杂化薄膜	27
2.3 溶胶-凝胶法制备纳米晶	30
2.3.1 制备氧化物纳米晶	31
2.3.2 制备金属纳米晶	33
参考文献	34
第 3 章 水热和溶剂热法	38
3.1 概述	38
3.1.1 水热法	38
3.1.2 水热物理化学	39
3.1.3 水热技术类型	40
3.1.4 溶剂热法	42
3.2 水热和溶剂热法在纳米材料制备中的应用进展	43
3.2.1 金属、半金属及合金纳米材料的合成	44
3.2.2 二元氧族化合物纳米材料的合成	52
3.2.3 氮族和碳族化合物纳米材料的合成	58
3.2.4 多元化合物纳米材料的合成	60
3.2.5 介孔和介结构材料的合成	62

3.2.6 复合纳米材料的合成	63
3.3 水热和溶剂热法在材料合成中的应用展望	68
参考文献	68
<b>第4章 高温油相法</b>	<b>72</b>
4.1 概述	72
4.1.1 高温油相法简介	72
4.1.2 高温油相法的三要素	73
4.1.3 高温油相法的优缺点	74
4.2 高温油相法成核、生长与提纯机理	74
4.2.1 均匀成核基础	74
4.2.2 晶核的后续生长	77
4.2.3 分离提纯机理	81
4.3 半导体纳米颗粒的合成与形貌控制	83
4.3.1 量子点 CdSe 的合成	84
4.3.2 纳米棒 CdSe 的合成	86
4.3.3 四针状 CdSe 的合成	87
4.4 其他纳米颗粒合成	88
4.4.1 氧化物纳米颗粒合成	88
4.4.2 金属纳米颗粒合成	91
4.4.3 多元杂化纳米颗粒合成	92
参考文献	94
<b>第5章 微波合成技术</b>	<b>98</b>
5.1 概述	98
5.1.1 微波与物质的相互作用	98
5.1.2 微波技术的特点	99
5.1.3 微波技术的发展	100
5.2 微波在材料合成中的应用	101
5.2.1 微波合成的应用领域	101
5.2.2 微波促进反应的机理	102
5.2.3 微波合成中存在的问题	103
5.3 液相微波合成	103
5.4 固相微波合成	107
5.4.1 间歇微波法合成 $\text{WO}_3\text{-C}$ 复合材料用于直接甲醇燃料电池	107
5.4.2 间歇微波法制备掺氮石墨烯用于质子交换膜燃料电池中的 Pt 催化剂载体	111
5.4.3 微波法合成超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用于光催化还原 $\text{CO}_2$	117
5.5 小结	123
参考文献	123

第 6 章 超声电化学法	127
6.1 概述	127
6.1.1 超声化学法	127
6.1.2 电化学法	129
6.1.3 超声电化学法的原理与特点	129
6.1.4 超声电化学法的分类	130
6.2 超声电化学法在纳米材料制备中的应用进展	132
6.2.1 纳米颗粒的可控制备	132
6.2.2 一维纳米材料的制备	137
6.2.3 树枝状纳米材料的制备	141
6.2.4 多孔纳米材料的制备	144
6.2.5 微纳分级结构材料的制备	145
6.2.6 复合纳米材料的制备	146
6.3 超声电化学在材料合成中的应用展望	153
参考文献	154
第 7 章 限域合成技术	157
7.1 概述	157
7.2 模板合成	157
7.2.1 硬模板法合成	157
7.2.2 软模板法合成	170
7.2.3 气泡模板法	175
7.3 雾化热解法	177
7.4 纳米颗粒原位转换法	179
7.4.1 克肯达尔效应	180
7.4.2 离子交换法	183
7.4.3 电镀置换法	185
7.5 限域合成的优缺点	186
参考文献	187
第 8 章 化学气相沉积技术	191
8.1 概述	191
8.2 化学气相沉积原理	192
8.2.1 化学气相沉积定义	192
8.2.2 化学气相沉积中的化学反应	193
8.2.3 化学气相沉积中的化学热力学和动力学	195
8.2.4 化学气相沉积的特点与分类	196
8.3 化学气相沉积前驱体和材料	199
8.3.1 化学气相沉积前驱体的要求和种类	199

8.3.2 化学气相沉积材料 .....	202
8.4 化学气相沉积与新材料 .....	204
8.4.1 金属有机化学气相沉积生长 $\text{LaAlO}_3$ 栅介电薄膜及其电学性能 .....	204
8.4.2 新型无水金属硝酸盐化学气相沉积先驱体的合成、表征及其应用 .....	208
8.4.3 聚焦离子束化学气相沉积在复杂三维纳米结构制备上的应用 .....	214
8.4.4 化学气相沉积制备金刚石薄膜和碳纳米管 .....	216
8.4.5 化学气相沉积制备二维材料石墨烯 .....	220
参考文献 .....	226
第 9 章 原子层沉积技术 .....	231
9.1 概述 .....	231
9.2 原子层沉积原理、特点及分类 .....	231
9.2.1 原子层沉积原理 .....	231
9.2.2 原子层沉积特点 .....	235
9.2.3 原子层沉积分类 .....	236
9.3 原子层沉积先驱体和材料 .....	239
9.3.1 原子层沉积先驱体 .....	239
9.3.2 原子层沉积材料 .....	241
9.4 等离子体增强原子层沉积 .....	242
9.4.1 等离子体增强原子层沉积原理 .....	242
9.4.2 等离子体增强原子层沉积特点 .....	243
9.5 原子层沉积应用 .....	244
9.5.1 高 $k$ 栅介质和新型半导体沟道材料的集成与性能 .....	245
9.5.2 超高密度存储器 .....	251
9.5.3 生物相容性涂层 .....	259
9.5.4 纳米结构和图案的制备及其在能源与光学领域的应用 .....	261
参考文献 .....	265
第 10 章 原子层刻蚀技术 .....	270
10.1 概述 .....	270
10.2 原子层刻蚀原理与特点 .....	270
10.2.1 基本原理 .....	270
10.2.2 等离子体原子层刻蚀原理 .....	272
10.2.3 热原子层刻蚀原理 .....	275
10.2.4 原子层刻蚀特点 .....	280
10.3 原子层刻蚀材料 .....	281
10.3.1 等离子体原子层刻蚀材料 .....	281
10.3.2 热原子层刻蚀材料 .....	283
10.4 展望与挑战 .....	283
参考文献 .....	284

第 11 章 团簇束流沉积技术 .....	288
11.1 概述 .....	288
11.2 团簇束流的产生 .....	290
11.3 团簇束流沉积制备纳米结构薄膜 .....	296
11.3.1 团簇束流沉积纳米粒子薄膜制备技术 .....	296
11.3.2 团簇束流沉积过程的在线监控 .....	300
11.3.3 定向团簇束流沉积 .....	302
11.3.4 团簇束流掠角沉积制备三维纳米粒子柱状多孔阵列 .....	306
11.3.5 团簇束流沉积制备纳米合金 .....	309
11.4 荷能团簇束流沉积 .....	310
参考文献 .....	313
第 12 章 脉冲激光沉积技术 .....	317
12.1 概述 .....	317
12.2 激光与靶的相互作用 .....	318
12.2.1 概述 .....	318
12.2.2 靶对激光的吸收及靶的熔化和气化 .....	319
12.2.3 表面等离子体形成及与激光的相互作用 .....	321
12.2.4 碰撞及喷嘴效应 .....	323
12.2.5 蒸气及等离子体与靶表面的相互作用 .....	328
12.3 羽焰的传输 .....	330
12.3.1 概述 .....	330
12.3.2 激光脉冲结束后表面等离子体的初始膨胀 .....	331
12.3.3 烧蚀物传输的流体行为——激波的形成和传输 .....	332
12.3.4 激波的效应 .....	335
12.3.5 沉积粒子速度的双峰现象 .....	337
12.3.6 真空及低气压下烧蚀物对膜表面的再溅射效应 .....	339
12.4 沉积粒子的化学状态、能量、沉积时间和空间分布 .....	339
12.4.1 概述 .....	339
12.4.2 沉积粒子化学状态 .....	339
12.4.3 沉积粒子能量 .....	341
12.4.4 沉积时间和沉积速率 .....	343
12.4.5 沉积粒子的空间分布 .....	343
12.4.6 脉冲激光沉积与分子束外延的比较 .....	344
12.5 薄膜的形成及生长 .....	344
12.5.1 薄膜生长的基本过程 .....	344
12.5.2 脉冲激光沉积中薄膜生长的特征 .....	345
12.5.3 薄膜取向控制 .....	346

12.6	液体中的激光烧蚀	349
12.6.1	概述	349
12.6.2	液体中激光烧蚀对硅表面形貌的调制	349
12.6.3	液体中激光烧蚀制备纳米颗粒	350
12.7	总结和展望	352
	参考文献	353
第 13 章	分子束外延	361
13.1	半导体分子束外延	361
13.1.1	概述	361
13.1.2	技术原理与系统构成	364
13.1.3	技术特点	366
13.1.4	分子束的产生	367
13.1.5	RHEED 监控原理	369
13.1.6	新型纳米复合材料的分子束外延	370
13.2	激光分子束外延	371
13.2.1	概述	371
13.2.2	高压 RHEED 监控	371
13.2.3	二维薄膜生长——逐层生长和台阶流生长	373
13.2.4	衬底处理	375
13.2.5	钙钛矿薄膜、超薄膜和超晶格制备	376
13.3	氧化物分子束外延	378
13.3.1	概述	378
13.3.2	同质外延生长 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜	381
13.3.3	异质外延生长 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜	384
	参考文献	387
第 14 章	磁控溅射	390
14.1	溅射原理概述	390
14.1.1	溅射的工作原理	390
14.1.2	磁控溅射的工作原理	392
14.1.3	磁控溅射薄膜生长特点	393
14.1.4	溅射产额	395
14.2	磁控溅射技术	398
14.2.1	射频溅射与反应溅射	398
14.2.2	非平衡磁控溅射技术	400
14.2.3	高功率脉冲磁控溅射	402
14.3	磁控溅射应用于材料沉积的实例	404
14.3.1	磁控溅射 $\text{ZnO}$ 薄膜的生长	404



---

14.3.2	磁控溅射铁氧化物薄膜的生长	408
14.3.3	高功率脉冲磁控溅射 AlN 薄膜的生长	409
	参考文献	411
<b>第 15 章</b>	<b>蒸发沉积技术</b>	<b>414</b>
15.1	蒸发沉积的物理基础	414
15.1.1	蒸发与凝结	414
15.1.2	蒸发物质的空间角分布	415
15.2	蒸发沉积膜层的生长与结构特性	416
15.3	平坦表面柱状微结构的蒸发沉积	417
15.3.1	表面扩散与柱状微结构薄膜生长	417
15.3.2	倾角沉积的微孔柱状微结构生长	418
15.3.3	预置图案化表面的微孔柱状微结构生长	420
15.3.4	微孔柱状结构薄膜的物理特性及其应用	421
15.4	微结构表面的蒸发沉积	422
15.4.1	蒸发沉积的台阶覆盖性能	422
15.4.2	定向沉积与沉积膜层的图案化	423
15.4.3	图案化沉积膜层的遮蔽蒸发沉积	424
	参考文献	430
<b>第 16 章</b>	<b>提拉法晶体生长技术</b>	<b>433</b>
16.1	概述	433
16.2	提拉法简介	433
16.3	提拉法晶体生长理论	435
16.3.1	输运理论	435
16.3.2	热力学理论	440
16.3.3	动力学理论	441
16.3.4	晶体生长形态	442
16.4	提拉法晶体生长过程	447
16.4.1	提拉法晶体生长程序	447
16.4.2	影响晶体生长的因素	448
16.5	晶体结构与缺陷	451
16.5.1	晶体结构	451
16.5.2	晶体缺陷	452
16.6	提拉法晶体生长技术进展	455
16.6.1	自动等径控制技术	455
16.6.2	双坩埚连续加料技术	456
	参考文献	457

第 17 章 纳米压印技术	459
17.1 纳米压印技术的发展	459
17.2 纳米压印技术的种类	461
17.2.1 热压印与紫外光固化压印	461
17.2.2 滚轴压印	462
17.3 纳米压印胶材料	463
17.3.1 紫外光固化纳米压印胶材料	463
17.3.2 双层纳米压印胶体系	465
17.4 纳米压印的技术挑战	466
17.4.1 纳米压印的缺陷与对准问题	466
17.4.2 纳米压印的工艺要求	467
17.4.3 纳米压印模板与低表面能处理	468
17.5 复合纳米压印技术	470
17.5.1 复合纳米压印模板	470
17.5.2 曲面压印	472
17.5.3 改善纳米压印缺陷	473
17.6 纳米压印技术的应用与前景	474
17.6.1 磁记录与存储器件	474
17.6.2 粒径单一、形貌可控的纳米颗粒	476
17.6.3 有序金属纳米结构阵列	477
参考文献	479
第 18 章 金属 3D 打印技术及其粉体材料制备	482
18.1 3D 打印概述	482
18.1.1 3D 打印技术发展简介	482
18.1.2 3D 打印原理及基本流程	484
18.2 金属 3D 打印技术	487
18.2.1 金属 3D 打印技术分类及技术特点	487
18.2.2 激光选区烧结与熔化	488
18.2.3 电子束选区熔化	489
18.2.4 激光近净成形	491
18.3 金属 3D 打印材料	493
18.3.1 金属 3D 打印用粉体材料的要求	493
18.3.2 金属 3D 打印材料简介	496
18.4 3D 打印用金属粉体材料的制备	500
18.4.1 水雾化法	501
18.4.2 气雾化法	501
18.4.3 超声雾化法	503

---

18.4.4 其他制备技术·····	505
参考文献·····	507
<b>第 19 章 DNA 自组装纳米技术·····</b>	<b>511</b>
19.1 概述·····	511
19.1.1 DNA 的分子结构·····	511
19.1.2 DNA 纳米结构的设计与合成·····	512
19.1.3 DNA 纳米结构的自组装·····	512
19.1.4 DNA 纳米结构的表征·····	513
19.2 DNA 自组装纳米结构·····	513
19.2.1 DNA 分子瓦二维结构自组装·····	514
19.2.2 DNA 分子瓦三维结构自组装·····	516
19.2.3 DNA 折纸术·····	518
19.2.4 DNA 折纸术二维结构自组装·····	519
19.2.5 DNA 折纸术三维结构自组装·····	520
19.3 DNA 自组装结构的动态变化·····	522
19.3.1 链置换反应驱动 DNA 结构变化·····	522
19.3.2 环境因素驱动 DNA 结构变化·····	525
19.4 DNA 纳米结构的应用·····	527
19.4.1 DNA 纳米结构引导的纳米材料定向组装·····	527
19.4.2 DNA 纳米结构的生物医学应用·····	531
参考文献·····	532



# 第 1 章 绪 论

材料是具有一定性能，可用于制作器件、构件、工具、装置、物品的物质。纵观人类历史长河，从石器时代、青铜器时代、铁器时代到如今的信息时代，材料与人类的关系密不可分，一直扮演着举足轻重的角色。材料的大规模使用某种程度上决定了人类文明的发展水平，材料既是人类赖以生存和发展的必需品，又是人类社会进步的催化剂。材料、能源与信息被公认为现代文明的三大支柱，新材料、信息技术、生物技术也是新技术革命的重要标志<sup>[1]</sup>，材料还是能源、信息、生物技术的物质基础和技术先导。当今材料的发展创新常常成为高新技术领域的突破口，在很大程度上决定着新兴产业的进程与未来，反映着一个国家的科技与工业水平。而先进材料的合成与制备技术，在如今强调绿色节能环保、重视生态环境与资源协调发展的大背景下，其重要性也日益凸显，不仅决定产品的质量、成本和竞争力，也决定产品能否大规模生产和应用。

## 1.1 材料的发展历史

人类文明发展史，简而言之，可以说是一部材料的发展史。历史学家将石器、青铜器、铁器等当时的主导材料作为标志，划分了人类的不同历史时期。在近代，钢铁材料的发展对于西方工业革命进程起了决定性的作用。20 世纪初，人工合成的有机高分子材料相继问世，很大程度上改观了人们的生产和生活。伴随着高分子材料、先进陶瓷材料和复合材料的发展壮大，钢铁作为龙头的地位受到了挑战。而 20 世纪中叶，以硅基为主导的半导体材料、激光材料和石英光纤的迅猛发展，则把人类带入了辉煌的信息时代。回溯人类历史，每种新材料的广泛使用都会带来社会生产力的巨大进步<sup>[2]</sup>。

早在 250 万年前的旧石器时代，人类就开始使用天然石头与打制石头作为工具，抵御猛兽袭击，猎取食物。学会用燧石人工取火后，人类结束了茹毛饮血的生活。约 170 万年前，云南元谋人就开始用捶击法制造刮削器和尖状器等简单工具。50 万年前，北京周口店的北京人发明了 3 种不同的打片方法，加工出了石锤、石钻、雕刻器、石锥和球形器等工具。

新石器时代约开始于一万年前，人类学会了加工和磨制石器。又是大自然的巧妙安排，利用地球上的水、火、土资源，人类发明了与当时生活方式相适应的生产形式——制陶。陶器是人类合成的第一种人工材料制品，可以用来烹饪和储存粮食，标志着人类从游猎生活进入了农牧生活。中国浙江余姚出土的黑陶猪纹钵，就是公元前 4000~公元前 5000 年河姆渡文化的代表作，反映了长江下游地区古老并富有特色的黑陶文化。而差不多时期的仰韶文化则以彩陶为主，是黄河中游地区重要的新石器文化。已发现上千处仰韶文化的遗址，其中西安半坡出土的彩陶网纹船形壶，则以几何图案为其纹饰的主体，体现了仰韶文化中发达的制陶业。山东大汶口文化出现的慢轮制陶技术，在距今 4000~4600 年的龙山文化中得到进一步的发展；快轮成型技术制作出厚度仅 1mm、薄如蛋壳的黑陶杯，表面光亮如漆，为新石器晚期中国制陶史上的一个巅峰之作。埃及古遗址中出土的青色玻璃球，是迄今为止发现的最早玻璃，距今约 9000 年。

8000 年前, 中国人开始用蚕丝做衣服, 4500 年前, 印度人开始种植棉花<sup>[3]</sup>, 人类从用树叶、动物皮毛遮身蔽体, 过渡到穿纤维织物, 也是经过了漫长的岁月。服装织物除了具有御寒保暖功能, 还让人们学会了审美, 出现了绵延至今的服饰文化。另外, 先民还用稻草做增强材料, 掺入黏土中制砖。然后以石头和砖瓦作为建筑材料, 创造了历史上辉煌的奇迹, 如埃及金字塔和狮身人面像、巴比伦空中花园、古希腊奥林匹亚的宙斯神庙、埃及亚历山大灯塔、以弗所的阿耳忒弥斯神庙、摩索拉斯王陵墓、秦始皇陵兵马俑以及阿房宫等。尽管除了埃及金字塔、狮身人面像和秦始皇陵兵马俑, 它们大部分已经灰飞烟灭, 消失在历史的长河中。然而, 留存下来的文物至今令人叹为观止。汉字中“砼”为人工的石头, 即混凝土的意思。早在 2000 年前, 古希腊人和古罗马人就将火山灰与石灰混合制作水泥<sup>[4]</sup>, 然后掺入沙子和碎石子中, 加水形成混凝土, 用于建造房屋。现今水泥已经发展成庞大的家族, 成为无机材料中使用量最大的工程建筑材料。

需要指出的是, 一些考古学家认为, 在石器时代之前, 应该还有一个木器时代<sup>[4]</sup>。原始人首先得到并使用的是棍、棒之类的天然木质工具, 只是由于时代久远, 木器难以保存, 无法予以证实。另外, 对于一直崇尚玉的中国人来说, 在新石器时代和青铜器时代间, 应该还存在一个中国独有的玉器时代<sup>[4]</sup>。它是在新石器时代中晚期出现的, 以浙江良渚文化和内蒙古红山文化为代表。那时候玉器代表着王权、神权和财富, 出现了大量造型别致、制作精美的玉制礼器和装饰品, 还有少数玉制兵器和工具, 然而其装饰功能已经远大于使用功能。例如, 玉龙、玉鸟代表图腾神物, 玉琮、玉璧、玉圭、玉璋为宗庙礼器, 玉戈、玉刀、玉箭簇、玉斧以及玉锐、玉钺是玉制兵器和工具, 玉珏、玉簪、玉环、玉玦、玉璜是佩玉, 还出土了不少栩栩如生的玉雕人物和动物。后来发展到登峰造极的汉代丧葬玉器“金缕玉衣”更是巧夺天工, 精美绝伦, 成为中国玉文化中的瑰宝。

青铜器时代, 是人类历史上有过的又一个辉煌灿烂的时代, 是人类大量利用金属的开端。早在新石器时代, 人们就已经接触天然的金属, 如金和铜。在寻找石料的过程中认识了矿石, 在烧制陶器的过程中偶然发现了铜。先民发现在铜中添加部分锡, 可提高铜的硬度和韧性, 由此诞生了色泽鲜艳可浇铸的青铜合金, 这是人类历史上发明的第一种金属合金。公元 2700 年前, 中国就开始使用青铜器, 到商周进入鼎盛时期。河南安阳商代的后母戊鼎, 重达 832.84kg, 高为 133cm, 是迄今为止世界上出土的最重青铜器, 享有“镇国之宝”的美誉。在四川广汉三星堆祭祀坑中发现的一系列形象奇特、含义难明的青铜器中, 最引人注目的是两棵高达 4m 的青铜神树和高为 2.6m 的大型青铜人立像, 令人过目难忘的还有同坑出土的大型兽面具, 宽 138cm, 重 80 多 kg, 造型极为夸张, 方形的脸看起来似人非人, 似兽非兽, 长长的眼球向外凸出, 角形大耳高耸, 面容十分狰狞、怪诞, 可谓青铜艺术中的极品, 让人浮想联翩。另外, 湖北随县的编钟、秦始皇陵青铜马车也都折射出高超的中国青铜冶炼和铸造水平。

早在 5000 年前, 先民就已经开始用陨铁制作武器或工具。公元前 10 世纪, 当从铁矿石中冶炼铁的工艺被发明出来时, 人类就进入了铁器时代。相对于稀缺的铜矿石, 铁矿石分布和储量极为可观, 因此铁制工具比青铜工具更价廉耐用。随着炼铁术工艺水平的不断改进, 铁制工具在农业、水利和军事等各个方面获得了广泛应用, 极大地促进了当时生产力的发展。中国是世界上较早掌握炼铁术的国家之一, 冶金技术一直居于世界前列。1000 年前建于宋代湖北当阳的铁塔, 高约 18m, 由 44 块质量为 38.3t 的铸件构成, 其拼装天衣无缝, 至今巍然挺立在玉泉寺山门外。

值得一提的还有在考古和对外文化商贸交往中留下了深远影响的中国古瓷器文明。很难

说世界上究竟是哪个文明古国最早发明了陶器。但是中国人创造了璀璨的瓷器文明，率先进入瓷器时代，则是举世公认、无可争议的。中国的英文名称“China”，还有瓷器的意思，可见中国瓷器影响之大。且不说三国时代南京出土的青瓷虎子的敦实，也不说五代时白釉莲花口六管瓶的秀美，唐朝法门寺地宫里秘色瓷的玄妙，单是宋朝瓷器就百花齐放，名窑遍布大江南北。五大名窑：定窑、汝窑、官窑、哥窑、钧窑。八大窑系：定窑、磁州窑、耀州窑、钧窑、龙泉窑、饶州窑、建窑、吉州窑。其中河南宝丰县汝窑，北宋仅烧制20年，存世只有67件半。世人常说“纵有家财万贯，不如汝瓷一件”，就点明了物以稀为贵的道理。更别提后来横空出世、异军突起的元青花，融合了汉文化、波斯文化和蒙古文化的精华，其富丽雄浑、豪放大气的风格，成为中国陶瓷史上的一朵奇葩，也造就了收藏界中国瓷器拍卖价格的传奇。2005年，一个“鬼谷子下山”的元青花罐，在英国伦敦嘉士德拍出天价，折合人民币2.3亿元。最后再来说说明朝瓷都景德镇的繁华，10万工人，独树一帜的手工业制瓷工场，创造了中国陶瓷史上最辉煌灿烂的一段历史，产品以“白如玉，明如镜，薄如纸，声如磬”的独特风格蜚声国外。“陶舍重重倚岸开，舟帆日日蔽江来”，诗句描写了当年景德镇瓷器远销海内外的壮观景象。如果说陆上“丝绸之路”给中国带来了佛教等宗教的传播和中西文明的碰撞，那么海上的“陶瓷之路”则给中国带来了巨大的商业财富。后来由于明清统治者的闭关锁国、不思进取，再加上西方列强的殖民侵略和巧取豪夺，中国曾经辉煌灿烂的瓷器文明最终走向了衰落。

近代工业革命的标志性事件就是18世纪蒸汽机的发明和大量使用，19世纪电的发明和广泛应用，机械劳动取代了笨重和重复的体力劳动，使人类从手工艺时代进入了机器工业和电气化时代。随着各种机械的发展，社会对钢铁材料产量和性能的要求越来越高，促使高炉、转炉、平炉实现了工业化制造高性能钢材。到了21世纪，金属材料的重要性逐步下降，但钢铁产量仍然是衡量一个国家工业发展水平的重要指标。而建于19世纪末的法国巴黎埃菲尔铁塔，高达324m，质量约9000t，矗立在塞纳河畔100多年，不仅是游客喜爱登高的景点，也成为20世纪钢铁机器文明的象征。

高分子材料是由小分子单体聚合而成的相对分子质量高达上万甚至上百万的聚合物。人类社会从新石器时代就开始利用蚕丝、棉、麻等天然高分子材料作为生活资料和生产资料，随着有机化学的发展和合成方法的进步，从20世纪初，各种高分子材料相继问世，巨大的分子量赋予这类材料崭新的物理化学性质。20世纪50年代开始，石油工业的发展又为高分子材料开拓了丰富的单体来源，其发展进入全盛时期，产量以惊人的速度在增长。聚乙烯和聚丙烯这类通用合成高分子材料走入了千家万户，确立了合成高分子材料作为当代人类社会文明发展阶段的标志。20世纪90年代初，全世界每年的塑料产量已经超过1亿吨，按体积算已经超过了钢。20世纪末，高分子材料总产量为20亿吨，已经全面超过了钢铁的产量。塑钢比从一个角度反映了国家的工业化进程，同时是合成材料对传统材料替代水平的标志之一，成为衡量国家综合实力的一种统计方法。2014年，世界平均的塑钢比达到50:50，美国的塑钢比更是达到70:30，我国塑钢比只有30:70。可见我国的塑钢比还有较大的提升空间，未来市场对改性塑料的需求巨大，然而废弃难降解塑料所造成的全球“白色污染”问题也必须引起政府、企业和民众的高度重视，从而采取有效措施加以解决。

当均一材质的材料无法满足当今社会高新技术日新月异的发展需求时，复合材料就应运而生。众所周知，天然材料很多都是复合材料，如木材、皮革和竹子。此外，几乎所有的生物体，如牙齿、皮肤及内脏等，也都是以复合材料的方式构成的。前已述及，人类很早就开始利用复

合材料作为建材建造房屋。20 世纪 40 年代,因航空工业的需要,发展了玻璃纤维增强塑料(俗称玻璃钢),从此出现了复合材料这一名称。近几十年来,复合材料以其综合性能优于单一组成材料的特点,在树脂基、金属基、陶瓷基复合材料方面,获得了长足的发展。特别是碳-碳复合材料,在航空航天以及军事领域广泛应用,不但减轻了重量,提高了安全性,延长了使用寿命,而且更高效、环保。西方国家将其列入战略材料,实行了严格的出口管制政策,并将其合成加工技术列为不准许输出的高新技术<sup>[2]</sup>。如今复合材料与金属、陶瓷和高分子材料并列为最重要的材料,因此也有人认为,21 世纪是复合材料的时代。

回顾历史,人类社会的发展无不与材料的进步密切相关。越是文明的社会,越是先进的技术,就越需要先进的材料来推动发展。如图 1.1 所示,材料发展史可划分为五代<sup>[5]</sup>。第一代材料为天然原始材料,包括石器时代的石器、骨器、木器和玉器;第二代材料为矿物炼制材料,包括陶器、青铜器、铁器和瓷器;第三代材料为高分子材料,包括塑料、纤维、橡胶、胶黏剂和涂料等;第四代材料为复合材料,主要包括树脂基、金属基、陶瓷基复合材料。第一代到第三代材料基本上是各向同性的,而复合材料一般表现为各向异性的特征。第五代材料即先进材料,是指正在发展中且具有优异性能和应用前景的一类材料。先进材料是 1.2 节将重点介绍的内容。



图 1.1 材料发展史

## 1.2 先进材料及其重要性

材料的分类方法有很多,通常按组成、结构特点可分为四大类:金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料。按用途又可以分为电子材料、能源材料、建筑材料、生物医用材料、航空航天材料等。更常见的分类方法还有以力学性能为其应用基础的结构材料和以物理化学性能为其应用基础的功能材料;在工业中批量生产、大量应用的传统材料,如钢铁、水泥、塑料等,以及正在发展中、具有优异性能和应用前景的新型材料。先进材料是新型材料和高性



能传统材料的总称,既包括新出现的具有优异性能和特殊功能的新型材料,又包括传统材料改进后性能明显提高和产生新功能的材料。传统材料是发展新型材料和高技术的基础,而新型材料的研发又往往能推动传统材料的进一步发展。两者在特定条件下还可相互转化。

先进材料涉及领域广泛,主要包括新型功能材料、高性能结构材料和先进复合材料,其范围随着经济发展、科技进步、产业升级不断发生变化。与传统材料类似,先进材料可以分为先进金属材料、先进无机非金属材料、先进高分子材料、先进复合材料及先进粉体材料等。随着社会和科技进步,人们不仅需要性能更为优异的各类高强、高韧、耐热、耐磨、耐腐蚀、超轻的新型结构材料,更需要各种具有光、电、磁、声、热、力和化学等特殊性能及其耦合效应的新型功能材料,同时对材料与环境的协调性、材料与资源的有效利用性和可循环性也提出更高要求。信息材料、新能源材料、智能材料、超导材料、生物医用材料、纳米材料、生态环境材料及先进复合材料等成为先进材料研究的重要领域。

前已述及,材料是人类社会进步的里程碑,每种新材料的广泛使用都会带来社会生产力的巨大进步。特别是近 100 年间,科学技术的迅猛发展以前所未有的势头和威力持续而深刻地改变着社会生产、人们生活的各个方面,几乎每个人都感受到了现代科技所带来的巨大变化和冲击。先进材料的研发与应用常常成为高新技术领域的突破口,带动了一个产业的发展,下面就以几个典型事例来说明。

### 1. 微电子技术

微电子技术的核心就是集成电路,仅仅在其开发后半世纪,集成电路就变得无处不在,电脑、手机、多媒体和互联网成为现代社会不可或缺的一部分,更别提在计算机、通信、制造业、交通系统、军事国防、航空航天等领域的应用。集成电路所带来的数字革命是人类历史发展中最重要的事件之一,集成电路产业如今已经成为信息产业极其重要的支柱。

集成电路从无到有、从小到大的发展历程,很好地诠释了先进材料及其制备工艺在新兴产业中所起的至关重要的作用。晶体管是构成集成电路中微处理器和记忆元件的基本单元,它的尺寸直接关系到集成电路的集成度。1947 年 12 月,美国贝尔实验室制作出世界上第一个锗晶体管,使得电子器件走上小型化道路,成本降低,可靠性提高。肖克利、巴丁、布莱顿因此获得 1956 年的诺贝尔物理学奖。1958 年,美国德州仪器公司诞生了世界上第一块锗集成电路,锗晶片上只有 12 个器件。集成电路的诞生,使得单元体积、价格大幅度下降,性能与可靠性明显改进,为计算机的普及创造了条件,基尔比因该研究后来获得了 2000 年的诺贝尔物理学奖。1965 年英特尔公司创始人之一的摩尔提出了著名的摩尔定律:集成电路芯片上可容纳的晶体管数目(集成度)每隔 18 个月便会增加一倍,即加工线宽缩小 1/2,性能也将提升一倍。

众所周知,半导体工业界 50 年来一直遵循着摩尔定律稳步高速发展的惯例,从最初的小规模集成电路(SSI,集成度小于  $10^2$  个)、中规模集成电路(MSI,  $10^2 \sim 10^3$  个)、大规模集成电路(LSI,  $10^3 \sim 10^5$  个),到超大规模集成电路(VLSI,  $10^5 \sim 10^7$  个)、特大规模集成电路(ULSI,  $10^7 \sim 10^9$  个)和当今的极大规模集成电路(GLSI, 大于  $10^9$  个)。随着芯片集成度不断提高,单个晶体管尺寸和价格以令人吃惊的速度在下降。1971 年,一个硅芯片上只有 2300 个晶体管,最小加工线宽为  $10\mu\text{m}$ ,主频为 108kHz;1999 年,英特尔公司推出的奔腾 III 芯片上有 2800 万个晶体管,最小线宽为  $0.18\mu\text{m}$ ,主频高达 1GHz;2011 年,英特尔公司推出的奔腾 IV 芯片上有 10 亿个晶体管,最小线宽仅为 32nm,主频已经高达 2GHz。40 年间(1971~2011 年),芯片的

集成度提高了 100 万倍,主频提高了 1 万倍,每个晶体管的价格却下降到原来的  $10^{-6}$ 。可见集成电路的发展是多么迅猛,为近 50 年来发展最快的技术之一。倘若汽车工业按此速度发展,单台小汽车价格将不到 1 美分。2018 年,7nm 工艺在台湾积体电路制造股份有限公司率先进入量产,再一次向全球展示了集成电路芯片领域永不停息的发展脚步。

集成电路产业之所以有如此令人瞩目的速度和成就,离不开硅基集成电路的诞生,离不开半导体芯片制造工艺水平(如离子注入、扩散、光刻、硅平面工艺、化学气相沉积等)的不断提高,离不开大尺寸电子级纯度硅单晶生长技术的持续进步(现在为直径 12in、18in 的硅单晶,1in=2.54cm),同时与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  材料系统极为优异稳定的性能密不可分(极低的界面态密度,  $10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )。因此,尽管历史上锗曾经是最重要的半导体之一,第一个晶体管和第一块集成电路都是在锗基片上完成的,但是由于锗缺乏可与二氧化硅相媲美的高质量稳定的锗氧化物,最终互补型金属-氧化物-半导体(CMOS)硅基集成电路主导了整个微电子技术,成为集成电路技术发展的主流。

当然,随着硅基金属-氧化物-半导体(MOS),场效应晶体管特征尺寸越来越小,达到纳米尺度,趋近其物理极限,曾经叱咤风云的摩尔定律。也将走到尽头。发展后摩尔时代——后硅时代的信息技术,是人类在 21 世纪面临的严峻挑战。下一代唱主角的信息载体究竟是什么,现在还不明朗。是依靠三维芯片设计鱼鳍型场效应晶体管(finFET)继续改良挖掘硅材料的潜力,还是碳纳米管、石墨烯为代表的碳基电路登上历史舞台,抑或是以量子比特、可控的光子(分子、自旋电子)等新型信息载体获得革命性的突破,诞生量子计算机(或光子计算机、分子计算机)?一切还处在研发与激烈竞争中,鹿死谁手,尚无定论。但可以确定的是无论哪一种信息技术,都离不开对材料及其制备、制造工艺的突破。

## 2. 光纤通信技术

光纤通信技术能够脱颖而出,取代电缆和微波通信,成为现代远程通信的主要传输方式,原因不仅在于制造出高质量、低损耗的通信用石英光纤,还与通信用的半导体激光器研制成功密切相关。1966 年,英籍华人高锟提出用石英制作玻璃丝(光纤),其损耗小于 20dB/km 时,可实现大容量的光纤通信。1970 年,美国康宁公司通过高纯石英玻璃掺杂氧化锗,研制出损耗低达 20dB/km、长约 30m 的石英光纤。1976 年贝尔实验室在华盛顿亚特兰大建立了第一条实验线路,传输速率仅 45Mb/s,只能传输数百路电话,而用同轴电缆可传输 1800 路电话。1984 年,随着单色光源半导体激光器的研制成功,光纤通信速率达到 144Mb/s,超过了同轴电缆。1988 年建成了世界上第一条跨越大西洋的海底光缆,其造价只有同轴电缆的 1%,从此海底光缆开始全面取代海底电缆,人类进入了光纤通信的时代。光纤通信发展速度之快甚至超过了集成电路,短短 20 年,光纤通信作为一门新兴技术,已经历了三代:短波长多模光纤、长波长多模光纤和长波长单模光纤。1992 年一根光纤传输速率达到 2.5Gb/s,相当于 3 万余路电话。材料科学的发展使人们采用能带工程对超晶格半导体材料的能带进行各种精巧的裁剪,使半导体激光器的工作波长突破材料带隙(又称能隙、禁带宽度)的限制,扩展到更宽的范围。1996 年,各种波长的高速半导体激光器研制成功,可实现多波长、多通道的光纤通信,即波分复用(WDM)技术,随后光纤通信的传输容量倍增。2000 年,利用 WDM 技术,一根光纤传输速率达到 640Gb/s。2005 年,采用密集波分复用(DWDM)技术,每条光纤的单波段传输速度达到了 1.6Tb/s。2011 年,德国的研究人员在光纤通信线路中使单束激光的数据传输速率达到 26Tb/s,已接近光纤通信传输速度的极限。

同传统通信方式相比,光纤通信具有信息容量大、传输距离远、信号干扰小、保密性好且节约战略铜金属资源等优点。目前全世界通信系统中,90%以上的信息量都是经过光纤传输的。现正在研发第四代超长波长氟化物玻璃光纤通信,它具有比石英光纤更低的色散与损耗,适用于更远的传输距离。光纤通信无疑引领了现代通信中一场史无前例的革命,这一技术得以实现的关键是光纤和半导体激光器的研制成功;而在这一重大突破中,化学气相沉积(CVD)制备出高纯石英光纤预制棒,金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)制作出异质结和量子阱的半导体激光器,先进的材料制备技术功不可没。最后值得一提的是,2009年高锟因发明石英光纤获得诺贝尔物理学奖。

### 3. 航空航天技术

现代文明的另一个标志是航空航天技术的进步,它实现了人类在空中自由飞翔的梦想。而这些梦想的实现,均是以材料的进步为前提的。高温材料及高性能结构材料使得喷气飞机在20世纪40年代出现。进入60年代末期,更轻的树脂基先进复合材料成为航空结构材料,接着在碳、硼纤维树脂基复合材料的基础上,又出现了金属基复合材料。21世纪全球经济一体化,更加需要运输工具的高效、远程和大容量。大型客机的高载荷、长航时以及长寿命,对其所用的材料提出了更高的要求。低密度、高比强度和高比刚度结构复合材料的不断进步使得大型客机有效载荷大为提高,续航时间不断延长,油耗不断下降。对大型飞机的发动机来说,每减重1kg,飞机可减重4kg,升限可以提高10m,因此先进复合材料已经成为现代飞机必不可少的材料。波音公司的最新型号787飞机中复合材料的占比已经超过50%。我国在2008年开始进行的大飞机项目提出发展大飞机动力、材料要先行的观点,且在C919的设计中规划使用不少复合材料。经过近十年的努力,2017年5月5日,C919第一架客机在上海成功首飞,标志着我国在大型客机研制项目上取得了重大突破,尽管目前C919的发动机还是依赖国外进口。

据估计,飞机性能的改善有2/3依赖于材料,而航空发动机性能的提高在很大程度上同样依赖于材料的改进。发动机的喷气温度每提高100℃,飞机的推动力就可以提高15%。为了提高涡轮温度,各种新型的高温合金以及抗氧化的涂层如特种陶瓷不断开发出来。同样,航天飞行器每减重1kg,则运载火箭减重500kg。此外,减轻导弹壳的质量也有利于提高导弹的性能,其每减重1kg,平均可以提高射程12km。如果使用全碳-碳复合材料(碳纤维增强体与碳基体组成的复合材料,密度是金属的1/4~1/3、陶瓷的1/2),与全金属材料的导弹相比,可以增加射程近千米。在航天和卫星领域,除了高比强度和高比刚度,还需要材料具有耐超高温、抗辐射、耐氧侵蚀等性能。例如,航天飞机及洲际导弹返回大气层的时候,与气体的摩擦使表面温度急剧升高。近些年发展起来的先进烧蚀放热材料,借助材料的分解、蒸发、升华等变化带走大量的热,从而达到耐高温的目的。目前中国载人空间站正在着手建设中,建成后将成为大规模空间科学实验与应用的太空实验基地,标志着我国的航空航天事业正进入一个全新的时代。

总之,先进复合材料在航空航天事业中有着广阔的应用前景。一些关键性航空材料达到的最新性能水平往往象征着材料世界的最高性能水平。

### 4. 隐身材料与技术

飞行器在飞行中具有不被敌方雷达和红外探测器发现的能力称为隐身能力。外形设计和隐

身材料的配合使用是保证飞机隐身的关键技术,目前使用的隐身材料主要是雷达吸波复合材料和表面的吸波涂料。在结构件方面减少铝合金和钛合金等金属的使用量,而且飞机蒙皮采用树脂基复合材料和导电塑料。在无法取代的铝合金表面喷涂铁氧体涂料,或者粘贴含有铁氧体的吸波薄板。除吸波材料外,结构设计也是保证隐身能力的关键。目前隐身复合材料已逐渐发展为多层结构,外表为耗损层,内部还含有蜂窝结构的夹层。

称为“幽灵轰炸机”的 B-2 美军飞机,就是一种典型的隐形飞机,红外线、声学装置、电磁及雷达波都不能监测到它。该飞机一方面在外观设计上采用翼身融合、无尾翼的飞翼构形,机翼前缘交接于机头处,机翼后缘呈锯齿形;另一方面机身机翼大量采用石墨-碳纤维复合材料、蜂窝状结构,表面有吸波涂层。这种独特的外形设计和吸波材料能有效地躲避雷达等的探测,达到良好的隐形效果。

隐身术是一个神话,但科学的发展使得神话变为现实,而实现这一幻想的就是隐身材料。近些年来,人们发明了一种称为“隐形斗篷”或者“隐身衣”的技术。在正常情况下,光照到物件后,光线就会弹离物件的表面,反射到人眼中,从而令物体可见。而光的偏斜就像流水一样绕过物体,令观者看到物体后方,因而令物体隐形。这种技术的关键就是材料的设计,把具有两种不同折射率的介质有机结合在一起,迫使光线持续地改变方向。目前能够制造出来的“大块超材料”最多也就是几平方毫米,还没有办法做出面积更大的可见光超材料,即目前还无法随心所欲地制造出所需形状的隐身物体。要实现真正的“隐身”,理论上需要对所有可见光波段实现负折射,而科学家目前还无法完全做到这一点。尽管这方面的研究还处在探索阶段,其巨大的应用前景令人期待。

以上几个例子充分说明先进材料是现代人类文明进步的阶梯,是社会现代化的先导,反映着国家的科技实力与工业水平,新材料的突破在很大程度上决定着新兴产业的未来。没有半导体材料,就不会有如今规模庞大的微电子工业;没有光纤,也不会有如今高速快捷的通信和互联网络,更不会有今天如此丰富多彩的信息社会;没有高温、超高温材料以及高比强度、高比刚度材料,就不会有今天的航空航天技术,地球村的概念就会成为一句空话,全球经济一体化也将变成纸上谈兵。可见先进材料的发展,大则关系国计民生、国家安全,小则牵涉老百姓的衣食住行、日常生活,因此世界各国均把大力研究和开发新材料作为 21 世纪的重大战略决策。美国、欧盟、日本、韩国等国家和地区纷纷制订了促进新材料产业发展的战略计划,投入巨资予以支持,如美国的 21 世纪国家纳米纲要、光电子计划、太阳能电池(光伏)发电计划、先进汽车材料计划,日本的纳米材料计划、21 世纪之光计划,德国的 21 世纪新材料计划,欧盟的纳米计划等。它们高度重视新材料产业的培育和发展,具有完善的技术开发和风险投资机制,大型跨国公司以其技术研发、资金、人才和专利等优势,在高技术含量、高附加值新材料产品中占据主导地位。例如,日本的材料加工研发投入占总科研投入的 18%,材料加工技术在世界一直处于领先水平,使得日本的电子技术、汽车、钢铁、造船、通信技术等领域处于世界领先水平。美国政府则一直把新材料研究的重点放在军事、信息等高新技术领域。在美国《国家关键技术报告》列举的六大关键技术领域共 22 项关键技术项目中,新材料位居六大关键技术之首。2011 年,美国推出一项超过 5 亿美元的“推进制造业伙伴关系”计划,通过政府、高校及企业间的合作,来强化美国制造业,其中投入超过 1 亿美元的“材料基因组”计划是其重要的组成部分。

我国对先进材料的研发也极为重视,早在 20 世纪 80 年代,国家高技术研究发展计划(863

计划)和90年代国家重点基础研究发展计划(973计划)中,就将其列入重点发展领域。进入21世纪,国家发展和改革委员会关于组织实施新材料高技术产业化专项的公告,明确了发展新材料对国民经济发展的重要支撑作用,“十五”规划、“十一五”规划和“十二五”规划均把新材料作为最重要的发展领域之一。《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》已将材料设计与制备的新原理和新方法列入了面向国家重大战略需求的基础研究,而2011年度出台的《当前优先发展的高技术产业化重点领域指南》中,国家优先发展的十大高科技产业就包含新材料产业,信息、生物、航空航天、先进能源、先进制造、节能环保和资源综合利用等产业也与新材料密切相关。十大产业涉及137项高技术产业化重点领域,其中新材料独占鳌头,为24项,先进材料的重要性由此可见一斑。目前我国新材料产业发展迅速,2012年新材料产业规模为1万亿元,2016年我国新材料产业总产值增加到2.65万亿元,年均增长率为27.6%,其中,稀土功能材料、先进储能材料、光伏材料、有机硅、超硬材料、特种不锈钢、玻璃纤维及其复合材料等产能居世界前列<sup>[6]</sup>。预计到2025年,我国新材料产业总产值将达到10万亿元。

《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》<sup>[7]</sup>明确指出,要加快发展壮大新一代信息技术、高端装备、新材料、生物、新能源汽车、新能源、节能环保、数字创意等战略性新兴产业,促进高端装备与新材料产业突破发展,引领中国制造新跨越。中国政府发布的《中国制造2025》也将新材料列为重点发展领域之一。已经过去的两次产业革命使人类由农业社会进入了工业社会,进而开始了以集成电路、激光、光纤等为标志的信息社会。伴随着全球化进程的进一步加速,新的产业革命正向我们走来。解决人类生存发展面临的能源、资源制约,应对工业化带来的环境污染、气候异常、疾病传播,保证人类的生存健康;发展后摩尔时代新一代信息技术,培育发展战略战略性新兴产业,推进产业升级换代和经济发展方式转变,促进人、自然、社会以更加智慧、有效、和谐的方式互联互通,已经成为21世纪所必须解决的迫切问题。世界新科技革命发展势头迅猛,正孕育着新的重大突破,先进材料在其中所承载的历史使命、所扮演的重要角色,是不言而喻的。

目前,先进材料的发展涉及多学科、多领域的交叉与融合,物理、化学、力学等学科的发展推动了对物质结构、物性和材料本质的研究与了解,冶金学、金属学、陶瓷学、高分子科学等的发展推动了对材料的制备、结构、性能及其相互关系的研究,先进材料作为信息、新能源、航空航天、先进制造、节能建筑、环保等工业的支撑与技术先导,也将随着这些领域的发展而不断突破与完善。新材料产业正成为“知识、技术、资金密集”和“性能、产值、效益高”的新型产业。

总之,21世纪以云计算、大数据、物联网、互联网为代表的新一代信息技术,以基因工程、靶向药物治疗、克隆技术为代表的生物技术,以太阳能、核能、风能为代表的新能源技术,以探索太空为代表的宇航技术,以防止和治理污染为核心的环境工程,以及正在蓬勃发展中引领未来的人工智能技术,都对先进材料的开发提出了更高和更新的要求。目前,先进材料的总体发展趋势可概括为<sup>[4,8]</sup>:实现微结构不同层次上的材料设计及在此基础上的新材料开发;材料的复合化、低维化、智能化和多功能化;结构材料-功能材料一体化设计与制备技术;新材料的研发、生产、应用一体化趋势;新材料的发展与生态环境和资源的协调性。可见,在材料设计的基础上,发展先进材料的合成、制备与加工技术,是促进材料更新换代、实现新材料在新兴产业中规模化应用的基础与关键。

### 1.3 先进材料的合成与制备技术

材料科学与工程是研究材料的组成与结构 (composition-structure)、合成与加工 (synthesis-processing)、性质 (properties) 和使用性能 (performance) 等要素和它们之间相互关系的学科, 因而流行材料科学与工程四要素 (四面体) 模型。其实考虑到组成与结构之间的区别, 材料科学与工程五要素 (六面体) 模型 (图 1.2)<sup>[1]</sup>, 无疑更全面一些, 特别是把材料设计放在六面体中心, 体现了现代材料科学与工程中材料理论、材料计算模拟与材料设计的日益重要性, 让其拥有了恰如其分的位置。

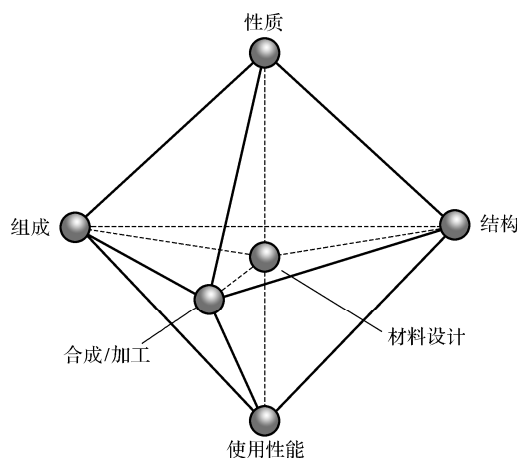


图 1.2 材料科学与工程五要素 (六面体) 模型示意图

无论四要素模型还是五要素模型, 材料的制备工艺——合成与加工都是不可或缺的重要环节, 特别是先进材料的发展过程, 与合成、加工技术的关系更为紧密。半导体工业中, 如果没有大规模集成电路制造工艺的发展, 就不可能有今天日新月异的计算机技术; 如果没有真空熔炼、精密铸造、近净成形、定向凝固与单晶技术、精密数控加工、粉末冶金、弥散强化、热压/等静压烧结等工艺的发展, 就没有高强度、轻质的高温合金和耐极高温的碳-碳复合材料, 就不可能有今天这样发达的航空航天技术; 而分子束外延、液相外延、金属有机化学气相外延等新的薄膜制备技术的出现, 才使得人工合成超晶格、薄膜异质结等成为可能。日本的中村修二就是因为利用金属有机化学气相沉积制得 GaN 蓝色发光二极管方面的突出贡献, 获得 2014 年诺贝尔物理学奖。原子层沉积技术的诞生, 解决了极大规模集成电路制造中几纳米厚的超薄膜大面积沉积均匀性和在含深高宽比通孔 (via-hole) 等复杂形状表面的三维贴合性问题, 才使得集成电路 32nm 及以下技术节点得以遵循摩尔定律继续发展。目前工业上用波长 193nm 的深紫外光并结合高折射率浸没式光刻技术和一系列先进材料制备与制造技术, 已经可以大规模生产最小线宽为 7nm 的集成电路芯片。

另外, 材料合成与加工存在的问题也会极大地影响新材料和新技术的使用。高温超导材料自 1986 年发现到现在, 已经过去了 30 多年, 可仍然不能在电力输送、超导磁场线圈和超导磁悬浮列车上普遍应用, 与没有找到价廉而稳定的生产线材的工艺以及高性能的大尺寸块材制备方法有关。2004 年英国两位科学家发现单层石墨烯, 因此获得 2010 年诺贝尔物理学奖。尽管