

材料物理的新进展——纳米固体材料

朱 星

(北京大学物理系, 北京 100871)

纳米固体材料 (nanometer sized materials) 的出现, 引起了国际上物理、材料、化学及工程科学家们的很大兴趣。这是由晶粒或颗粒尺寸为 1—15 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) 的超细金属、陶瓷、高分子组成的固体材料。与固体中传统的晶体、非晶体不同的是, 纳米晶体材料中存在着既无长程序、又无短程序的新的固态结构。由于其特殊的原子组态, 已观察到一系列不寻常的物理学和力学效应。同时也为制备相图限制之外的合金或具有特殊结合键的新型材料提供了可能性。

十年前的一天, 一位德国物理学家驾驶着一部租来的汽车, 独自跨越横穿澳大利亚的大沙漠。寂寞和孤独使他的头脑格外活跃。正像他在生活中充满冒险和创新精神一样, 在科学上他同样不停地创新, 开辟新的领域。他就是德国萨尔州材料物理研究所所长格莱特教授 (H. Gleiter)。作为一位在晶界和相界的结构与物理性能方面很有成就的科学家, 他对完整晶体、双晶以及晶体的界面重合点阵提出过许多重要模型。此时, 他苦苦地思索着一个问题: 在材料物理高度发展的今天, 如何能脱凡超俗, 制备出具有不同寻常性能的新材料呢?

在发展新型材料中, 如果要使材料具备不寻常的性能, 人们的注意力集中在两方面: 改变材料的微结构, 使其具有新的原子组态; 或设计新的化学成分。在原子组态方面, 现有的材料可以大致分为晶态或非晶态。后者以其具有短程序而无长程有序而区别于前者。然而, 一种甚至连短程序都不具备的材料则更有吸引力。在化学成分方面, 不同的化学组分在原子尺度的合金还仅限制在相图上所允许的范围

内。因而, 至今还不能制备出金属和离子材料或金属和高分子化合物的合金。

格莱特想到, 在研究晶体时, 人们把空位、间隙原子、位错、晶界和相界看作缺陷, 而视完整晶体为主体。而结果我们从完全相反的方向来思考问题, 即把缺陷作为主体, 制备出一种缺陷 (如晶界) 占相当大的体积百分比, 而晶体部分处于从属地位, 世界会变成什么样子呢? 换言之, 如果制成具有大量晶界的多晶体, 以至晶界所占的体积百分比与晶体相当, 从而产生一种新的无序组态, 会是一个新材料研究的突破口吗? 是否能解决上面两个难题呢?

一、最初的尝试

格莱特教授回到德国后, 立即组织了一个精干的研究小组, 着手试制“含有大量晶界的新材料”。最初的设想变成现实用了三、四年时间^[4]。我们研究组在自己设计的设备上用惰性气体沉积法制备了一系列金属黑粉 (任何金属颗粒在几个 nm 以下都呈黑色)。尽管经测定

可见, 未来的研究任务是艰巨的。

- [1] B. K. Rao et al., *Phase Transition B*, 24—26 Pt 1 (1990), 39.
- [2] A. B. Елецкий и Б. М. Смирнов, *Успехи Физических Наук*, 159 (1989), 45.
- [3] M. A. Duncan and D. H. Rouvray, *Scientific American*, 261—12 (1989), 111, 114.
- [4] J. H. Futress (ed), *Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, N. Y., (1986), 259.

- [5] S. C. O'Brien et al., *J. Chem. Phys.*, 88(1988), 1588.
- [6] M. Vala et al., *J. Mol. Structure*, 222 (1990), 209.
- [7] A. W. Castleman et al., *Z. Phys. D*, 3(1986), 323.
- [8] P. G. Lethbridge et al., *J. Chem. Phys.*, 89 (1988), 4062.
- [9] *ibid*, 91(1989), 7685.
- [10] S. C. O'Brien et al., *Chem. Phys. Lett.*, 132(1988), 99.
- [11] A. Stamatovic et al., *Z. Phys. D*, 12(1989), 229.
- [12] C. Bréchnignac et al., *ibid* 17 (1990), 61.
- [13] R. E. Leuchtuer et al., *J. Chem. Phys.*, 92(1990), 6527.
- [14] P. Pradel et al., *Chem. Phys. Lett.*, 158(1989), 412.

晶粒尺寸已达 10nm 以下,但是很高的表面能使它们极易氧化,甚至在保护性措施下,仍能观察到氧化物的存在.为此,我们采用了真空原位加压的方法,成功地制备出铁、铜、金等纳米固体.实际上,制备纳米晶体或非晶材料的方法可以是多样的,条件是要制出尺度为几个纳米并且具有随机取向的晶粒.目前常用的方法是惰性气体沉积加原位加压法,即将初始材料在 ~ 1 kPa 的惰性气氛中蒸发,蒸发后的原子与惰性气体原子相互碰撞,并沉积在冷阱上(~ 77 K)而形成尺寸为几个纳米的松散粉末,然后将粉末收集在专门装置中,在真空中将其压成纳米晶体材料(~ 5 GPa).用质谱仪、气相色谱、X 射线荧光原子吸收谱等方法测定杂质浓度表明,蒸发引入的金属杂质浓度小于 10^{-4} at%. 氮浓度小于 50 ppm. 金属的纳米晶体材料密度可达理论密度之 90%. 用透射电镜法、小角度 X 射线或中子衍射法,测定 Fe, Cu, Au, Pd 等纳米晶体材料的平均晶粒尺寸为 5—10 nm.

二、结构研究

用衍射的方法获得干涉函数是研究物质结构,特别是无序材料的有力工具.我们用 X 射线衍射法测定纳米固体的衍射谱,再将其转换成干涉函数.图 1 是纳米铁的实验干涉函数.样品是将用惰性气体蒸发沉淀法制成的平均尺寸为 6 nm 的超细微粒在真空中加压成块.对测出的衍射强度进行偏振、吸收和非弹性散射修正,转换为绝对单位的每原子干涉函数,并扣除异常散射.与一般晶体衍射不同的是,图 1 中强度的峰很宽,且背底强度很高.我们用了各种已知的原因来解释造成这种特殊谱线的原因,如尺寸效应、热振动等,仍不能解释这种异常的高背底和峰宽.看来主要原因是样品中存在着大量缺陷,即晶界组分中原子的无序组态对 X 射线散射造成的.

进一步的分析表明,纳米晶体材料包括两个结构组分:晶体组分和晶界组分.晶体组分是由晶粒中的所有原子构成.晶界组分由处于

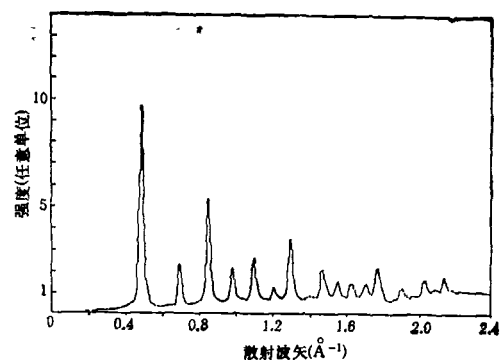


图 1 纳米晶体铁的实验干涉函数

各晶体之间的晶界或相界的所有原子组成.根据固体的晶界理论,界面的原子结构取决于相邻晶粒的取向关系及界面的倾角.如果晶粒是随机取向,那么纳米晶体材料中所有晶界将有不同的原子结构.在晶粒尺度为 5 nm 的材料中会有 $10^{19}/\text{cm}^3$ 个晶界.晶界组分即为这 10^{19} 不同结构的总和.由于所有这些晶界中原子间距不同,从统计平均来讲, 10^{19} 个不同界面中不具有择优的原子间距.换言之,晶界组分可能是既无长程序又无短程序的固态结构.

格莱特指出,与固体中已知的晶态、非晶态不同的是,纳米晶体材料中存在着既无长程序、又无短程序的新的固态结构.由于其特殊的原子组态,观察到一系列不寻常的力学、电磁学和热学效应.

为什么会形成这种新的固体组态呢?原来,处于晶界中的原子的排列与弛豫受到晶体学的限制.在晶界中,这些原子仅能在与相邻晶体点阵相适应的范围中弛豫.而在非晶态或晶体材料中,并不存在这种限制.

三、结构模型和计算方法

在一次物理年会上,著名金属学家,哥廷根大学的哈森教授(P. Haasen)对纳米固体材料表示了很大的兴趣.他认为,如果对结构模型作傅里叶变换,就可以直接将不同模型与实验结果相对照.

为了检验固体中是否存在没有短程序的组态这

一看法,我们建立了不同的纳米晶体材料结构模型,计算了其干涉函数,并且和X射线衍射实验得出的干涉函数进行了比较。

在晶粒随机取向的多晶体系中,其干涉函数可以简化为仅考虑一个小单晶体.以铁为例,模型系统含有 10^4 个原子,等效晶粒尺寸为 6nm . 它的内部是体心立方结构,并且模拟热振动造成的原子位移.用其外部原子层模拟晶界结构.改变原子位移的幅度和方式,我们可以模拟长程有序,短程有序,或无序结构,并将三维的傅里叶变换转换为一维的干涉函数.计算结果表明,使用 6nm 孤立的晶粒(晶态)加上热振动修正的模型不能产生高的背底强度;具有近程序的晶界模型(非晶态)与图1也不符合.仅当晶界模型中的原子呈无序排列时,并考虑到实际样品中的尺寸分布,才可完全“复制”实验干涉函数^[2](见图2).图2中晶体尺寸均为 6nm ;晶界结构由两层无规分布的原子模拟,峰位置、相对强度、背底高度均符合得很好。

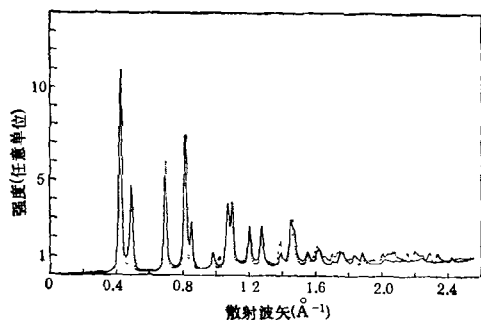


图2 计算(实线)与实测(虚线)的纳米晶体铁的干涉函数比较

干涉函数计算结果为纳米晶体材料不具备短程序的假设提供了有力的依据.分析表明,在超细晶粒尺寸为纳米的体材料中,处于晶界的原子数与在晶粒中原子数相当.晶界组分的原子排列具有既无长程序又无短程序的新的固体结构.EXAFS, Mossbauer 谱以及正电子湮没等研究结果均支持这一结论。

图3是对晶粒尺度为 10nm 的纳米Cu晶体的EXAFS研究.用这种方法,我们可以区别处于周期排列的原子和短程序或无序排列的

物理

原子.只有周期排列的原子对谱线的强度做贡献.可以看出,第一至第五壳层强度相对于晶体Cu分别下降了32—57%,这个结果支持晶界组分中原子是随机分布的说法。

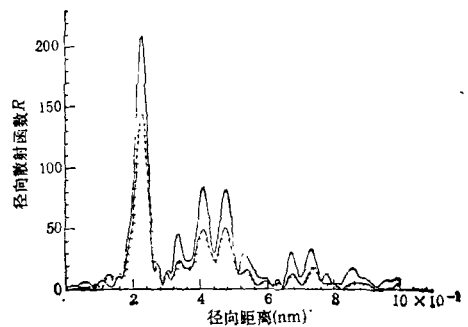


图3 多晶铜(+号线)与纳米铜(实线,晶粒尺寸为 10nm)的EXAFS $\chi(k)^3$ 的傅里叶变换
[纳米铜的FT($\chi(k)^3$)振动减弱表明相当多原子在纳米铜中处于无序状态]

四、纳米非晶材料

纳米非晶材料是1988年开始研制的.它的研制给纳米固体材料家族增加了新成员.当把非晶材料制成纳米非晶材料时,其短程有序度继续破坏.其结构(径向分布函数)与过冷液体明显不同.图4为纳米非晶材料 $\text{Si}_{75}\text{Au}_{25}$ 的分布函数.使人吃惊的是,径向分布函数仅在原子间距为 0.3nm 处出现一个高几率峰,而后便很快衰减.换言之,纳米非晶材料中的有

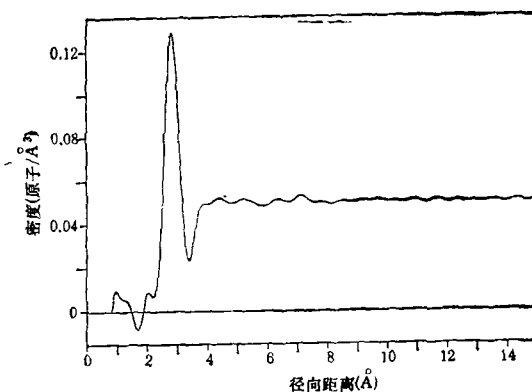


图4 纳米非晶材料 $\text{Si}_{75}\text{Au}_{25}$ 的径向分布函数

序度仅仅出现在第一原子近邻尺度内,而普通非晶材料中则至少在 3—4 原子近邻内呈现有序度。

五、物理性能

由于纳米晶体材料结构的特殊性,其与结构有关的性能将和具有相同成分的处于晶态或非晶态的材料有显著差异。

铜的纳米晶体材料(8 nm)在 110—293K 之间的平均热膨胀系数为 $31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。这比单晶铜($16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)增加了一倍。由于纳米晶体材料中的晶体组分对热膨胀系数变化贡献不大,可以推算晶界组分的热膨胀系数高达 $60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。纳米晶体铁(6 nm)的饱和磁矩(M_s)由 $\alpha\text{-Fe}$ 的 220 emu/g 下降到 130 emu/g,而铁在非晶态时, M_s 仅下降到 215 emu/g。这表明纳米晶体铁的原子和磁结构与它在晶态与非晶态时不相同。另一个使工程人员感兴趣的结果是:普通状态下脆性的陶瓷在纳米晶体材料中变为韧性^[3]。例如,合成的 TiO_2 纳米晶体陶瓷在室温下可被弯曲,塑性形变高达 100%,而具有与烧结陶瓷相同的韧性,这很可能来自低应变率下的晶粒间界之间的加速扩散流。铜的同位素自扩散(^{67}Cu)表明,自扩散系数比晶格扩散增大了 10^{19} 倍^[4]。比晶界扩散提高约 100 倍。由于纳米晶体材料中的原子

组态的改变引起溶质原子化学势的改变,使 H 在 Pd, Bi 在 Cu 纳米晶体中的溶解度大大增加。另一个结构敏感的性能是比热。纳米晶体 Pd(6 nm)的比热比其多晶态 Pd 增加 Δc_p , 为 29% (150 K) 至 53% (300 K),而非晶态与晶态 Pd 的 Δc_p 仅为 4%。在纳米晶体 Cu 中也观察到类似的结果。

纳米固体材料的合成为材料、物理、化学等学科开辟了一个新的领域。这个进展被美国科学院称为近年来材料科学最重要的新成就之一。可以预料,在不久的将来,人们可以合成在原子尺度上用常规方法不能得到的材料,如互不固溶的两元或多元合金,金属和分子材料合成。在格莱特教授指导下,德国已经建成一个以研究纳米固体材料为主的新材料研究所。有关纳米固体材料研究已在西欧、北美及日本的材料、物理会议上列为专题。我国的科学工作者也正准备迎接纳米材料学科的新挑战。在前不久召开的全国首届纳米固体材料及物理的研讨会上,已制定出我国发展纳米材料的规划。这一崭新的领域将会吸引材料、物理、化学和工程各方面研究人员。

- [1] R. Birringer et al., *Phys. Rev. Lett. A*, **102** (1984), 365.
- [2] X. Zhu et al., *Phys. Rev. B*, **35** (1987), 9085.
- [3] H. Karch et al., *Nature*, **330** (1987), 556.
- [4] J. Harvath et al., *Solid State Comm.*, **62**(1987), 319.

(上接第 240 页)

处理涉及的许多问题的研究方面已取得重要进展,并且将会对 90 年代热等离子体处理的更广泛的技术应用起重要的促进作用。

- [1] S. L. Camacho, *Pure Appl. Chem.*, **60** (1988), 619.
- [2] E. Pfender, *Pure Appl. Chem.*, **60**(1988), 591.
- [3] M. Mutchner and C. H. Kruger, Jr., *Partially Ionized Gases*, Wiley, (1973), 126.
- [4] D. R. MacRae, *Pure Appl. Chem.*, **60**(1988), 721.
- [5] R. W. Smith et al., *Plasma Chem. Plasma Processing*, **9** (1989 Supplement) 135S.
- [6] L.-S. Wen et al., *Thin Solid Films*, **152**(1987), 1143.
- [7] T. Okada et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989), 2111.
- [8] H.-L. Zhu et al., *Proceedings of the 9th International*

Symposium on Plasma Chemistry, University of Bari, Vol. 2, (1989), 876.

- [9] D. M. Chen et al., *IEEE Trans. Plasma Science*, **8** (1980), 425.
- [10] 陈熙, *力学学报*, **19**(1987), 52.
- [11] P. Fauchais et al., *Metallurgical Transactions B*, **20** (1989), 263.
- [12] M. El-Hage et al., *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 4178.
- [13] A. Capetti and E. Pfender, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **9** (1989), 329.
- [14] E. Pfender, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **8**(1989), Supplement, 167S.
- [15] Xi Chen, *Pure Appl. Chem.*, **60**(1988), 651.
- [16] S. L. Girshick et al., *Plasma Chem. Plasma Processing*, **8**(1988), 145.