

纳米固体的界面效应和结构重排¹⁾

王广厚

(固体微结构物理国家重点实验室;南京大学物理系,南京 210008)

纳米固体是人工合成的,一类具有纳米微结构的固态材料,由尺寸为5—50nm范围的原子团簇经原位压制而成,其界面原子数占30%—50%,致使许多物理化学性质不同于化学成分相同的晶态或非晶态,有广阔的应用前景.论述纳米材料的某些最新研究进展,重点说明其界面效应和结构重排.

纳米固体是人工合成的一类具有纳米微结构的新型固态材料,其特征是:晶粒(或晶区)尺寸在5—50nm范围,界面区域的原子数约占总数的30%—50%,晶体与晶粒之间存在相互作用.纳米材料包括:零维原子团簇和团簇集合体、一维调制的多层膜和三维结构的纳米固体.

人们通过陨石研究,知道早在宇宙形成初期就存在纳米材料^[1].许多生物机体的构件(如动物牙齿)就是一种性能优异的纳米结构材料.然而,有计划地进行人工合成纳米材料却是近些年的事.1963年,Ryozi Uyeda及其合作者^[2]发展了气体蒸发法,通过在纯净的惰性气体中蒸发和冷凝过程获得干净的超微颗粒,并用电镜和电子衍射研究单个金属微粒的形貌和晶体结构.从那以后,对各种超微颗粒的制取、性质和应用研究做了大量工作,目前仍方兴未艾^[3].80年代初,H. Gleiter等人^[4,5]用气体冷凝法制得具有清洁表面的纳米颗粒在超高真空条件下原位压制得多晶固体,称之为纳米晶材料,具有很高浓度的界面组元(晶粒尺寸为10nm时界面组元浓度可达 $6 \times 10^{19}/\text{cm}^2$,分布在这些界面内的原子数目占原子总数的50%左右),界面结构中原子间距分布相当弥散,既不同于长程有序的晶态,又不同于短程有序的非晶态.随后,R. W. Siegel等人^[6]把这种方法应用于制备纳米陶瓷.此外,溅射、电子束或激光蒸发,等离子体放电以及化学溶胶等方法也都成功地应用于纳米团簇及其组成纳米材料的制备研究中^[7].同时,各种现代实验方法,如X射线衍射^[8],EXAFS^[9],小角中子散射^[10],氢溶解

度^[11],穆斯堡尔谱学^[12],正电子湮灭谱学^[13],高分辨电镜^[14]和扫描隧道显微镜^[15],原子力显微镜^[16]等用于纳米材料结构和性质的研究.研究表明这类材料具有一系列与尺寸大小有关的新效应,例如非局域价电子空间禁锢引起电子效应(量子尺寸效应)和交替协作(多体)原子现象,如位错的产生和移动,这些新效应为进一步制备光、电、磁、机械性能和化学特性可控的新材料开辟新途径.

一、制备方法和基本性质

目前制备清洁界面并具有三维结构的纳米固体的方法是改进型惰性气体冷凝法,如图1所示.在真空蒸发室内充入低压(1kPa)惰性气体(He或Ar),将坩埚内物质加热蒸发产生原子雾,与惰性气体原子碰撞而失去能量,凝聚形成纳米尺寸的团簇,并在液氮冷却棒上聚集起来.将集聚的颗粒粉刮下,通过漏斗传至真空挤压成型装置,在数百MPa至几GPa压力下压制成直径为5—8mm,厚度为 $10\mu\text{m}$ —1mm圆片.纳米合金可通过同时蒸发两种或数种金属物质得到.纳米氧化物的制备可在蒸发过程中或制得团簇后,真空室内通以纯氧使之氧化得到.

这种方法制得的纳米固体界面成分约占整个体积50%左右,其原子结构与相应晶态和非晶态均不相同,因此纳米材料的性质与化学成

1) 本文部分内容在第一届全国凝聚态物理会议上的邀请报告.

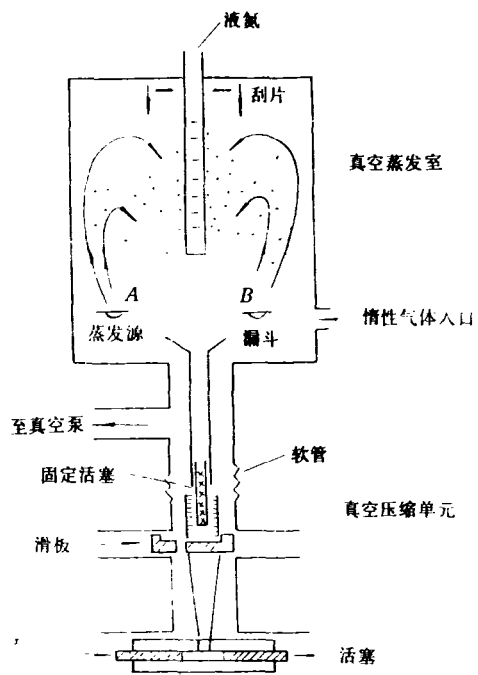


图1 合成纳米材料的惰性气体冷凝装置示意图

分相同的晶态和非晶态差别甚大. 表1列出一些物质晶态、玻璃态和纳米相材料的性质. 一般来说, 晶态和玻璃态之间相差5%, 而纳米晶与晶体的性质相差可从50%至 10^{21} 倍. 例如, 铜晶的自扩散系数为 2×10^{-49} (m^2/s), 而纳米铜为 2×10^{-19} . TiO_2 陶瓷为金红石结构, 是脆性的, 而纳米陶瓷 TiO_2 具有超塑性. 图2示出纳米陶瓷 TiO_2 和 ZnO 进行纳米硬度试验的结果, 其应变率的灵敏度随着晶粒尺寸减小而显著增高^[17]. 虽然纳米 TiO_2 和 ZnO 的密度分别是其晶体的75%和85%, 但是它们的应变特性十分相似, 表明塑性为纳米陶瓷的内禀性质. 图2右上角插图还示出纳米 TiO_2 在810°C (远低于 TiO_2 熔点温度(1830°C))时经15小时受压前后的变形情况, 从最初高度为3.5mm的圆筒状变成小于2mm高度的小圆环, 而不产生裂纹和碎裂. 这些可贵性质来源于纳米固体存在高浓度界面和短扩散距离, 使边界滑动所产生的初裂能迅速得到原子愈合, 而不致引起样品破碎. 因此, 进一步研究纳米固体界面结构不仅对深入理解其奇异物性产生机制, 而且为进一步开发其应用, 都是十分必要的.

物理

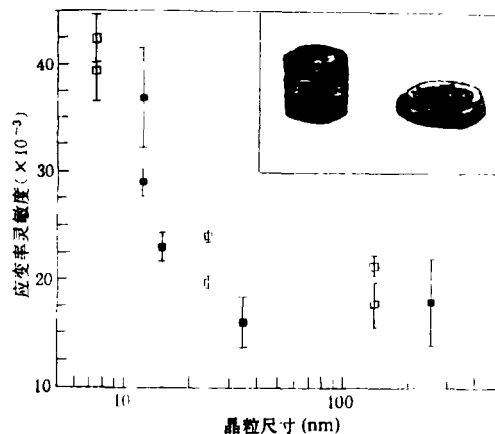


图2 纳米 TiO_2 (■)和 ZnO (□)应变率灵敏度随颗粒尺寸的变化(右上角插图是纳米 TiO_2 样品在810°C温度受压15小时前后的变形特征)

表1 纳米晶与化学成分相同的晶态和玻璃态材料某些性质的比较

性质	材料	纳米晶	玻璃态*	晶态	条件
自扩散(m^2/s^{-1})	Cu	2×10^{-19}		2×10^{-49}	
热膨胀系数(10^{-6}K^{-1})	Cu	36	18	17	300K
比热($\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$)	Pd	0.38	0.26	0.25	150, 300K
溶质溶解度	H ₂ /Cu	4%		0.001%	373K
饱和磁化率(emu/g)	Fe	130	215	222	4K
塑性	TiO_2 CaF_2	可变形		脆性	

* 为金属玻璃外推至纯金属的情况

二、纳米固体的界面结构

高分辨电镜^[14]、扫描隧道显微镜^[15]、原子力显微镜^[16]等用于直接观察纳米固体的结构. 研究表明, 纳米固体主要有两部分组成: 一是具有不同取向的纳米晶粒构成的“晶相成分”; 一是结构各不相同的晶界构成的“界面网络”. 当然, 纳米固体(特别是纳米陶瓷)存在的空隙、自由表面和晶格缺陷也会对其性质产生影响. 图3是纳米固体二维原子结构示意图. 其中黑圈代表“晶体”中心的原子, 白圈代表处在晶界芯区域的原子. 晶界网络的结构随晶粒取向不同而变化, 其特征是: (1)晶界区域比相应晶体内部平均原子密度下降10%—30%, 并依赖于

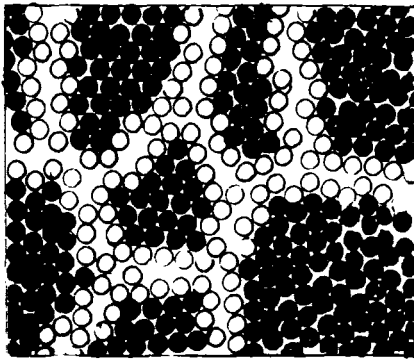


图3 纳米材料二维原子结构示意图

原子间的键合方式；(2)晶界上最近邻原子组态的变化范围大，导致原子间距分布很宽。例如，对晶粒尺寸为11nm且内部没有空隙的纳米固体Pd进行精确的密度测量和热膨胀系数的测定，得到其界面的平均密度为晶体Pd的80%—85%^[18]。此外，纳米 α -Fe穆斯堡尔谱界面分量中同质异能移的增强， FeF_2 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中磁有序随温度的展宽，以及界面扩散率和固溶度的增加，都证明纳米固体晶界密度降低，而一些纳米材料(如Fe, Pd, Cu和 TiO_2 等)正电子湮灭寿命谱测量，证明界面还存在自由体积。通过X射线衍射、小角中子散射以及EXAFS的研究，可得到界面宽度和界面芯原子最近邻组态的信息，表明界面原子间距分布很宽。

将纳米铁团簇和其合成的纳米固体直接进行比较研究^[19]，表明直径为6nm的铁团簇具有 α -Fe晶体的bcc结构，其超精细相互作用参数与 α -Fe相同。而由此团簇压制成(在1GPa压力下)的纳米铁晶的穆斯堡尔参数则与 α -Fe显著不同。纳米铁的穆斯堡尔谱可分解为两个量：第一分量与 α -Fe相同，第二分量线宽是晶态谱的两倍。图4(a)和(b)分别示出铁团簇粉和相应纳米固体的超精细分布曲线，团簇的内场分布峰窄(在331kOe处FWHM为12.1kOe)，纳米固体的内场分布峰要宽得多(在320kOe处FWHM为20.4kOe)。图4(c)是“界面分量”的超精细场分布。纳米固体界面超精细场分布的展宽和弥散表明，界面分量的原子排布类型宽广。这种状况在团簇的自由表面上是不会发生

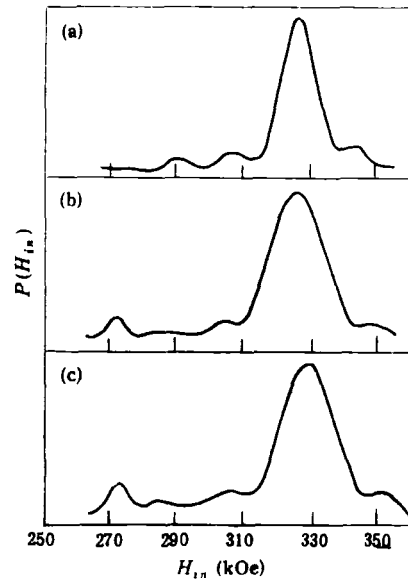


图4 纳米铁粉(a)和纳米铁固体(b)的超精细场分布。

(c)扣除“晶态部分”的“界面部分”的内场分布

的(当然有原子弛豫)。按照目前对于晶界的理解，纳米固体中界面分量的结构起源于相邻晶格中原子施加在界面芯原子上的约束，并使晶格应变，而这种约束不仅孤立团簇不存在，就是处于晶态和玻璃态物质也不存在。因此，纳米固体的界面分量结构既不同于化学成分相同的晶态也不同于非晶态。

三、纳米合金的界面效应

用不同化学组分的纳米尺寸团簇合成纳米固体可以制备新型金属合金。例如，银和铁两种金属在固态和液态时均不互溶。然而，若将两种物质(Ag-30at%Fe)在图1所示的装置中同时蒸发(或溅射)，在惰性气体作用下可形成平均尺寸约为8nm的Ag和Fe晶粒(团簇)的粉状混合物，经原位压制成纳米合金固体^[20]。经过X射线衍射和穆斯堡尔分析可以看到有四种组分存在，即，bcc结构的纯 α -Fe，fcc结构的Ag，以及含Ag的bcc α -Fe和含Fe的fccAg等，如图5(a)所示。其中除了纯的 α -Fe和Ag晶粒外，固溶体的形成均是发生在Ag/Fe相界，或Fe/Fe, Ag/Ag晶界附近的应变区。有些晶体内

部,溶质的固溶度很小,如室温下 Bi 在 Cu 中的固溶度小于 10^{-3} ,但若做成纳米 Cu-Bi 合金,Bi 的含量可高达 7.2%,研究表明 Cu 晶粒内部不存在 Bi 原子,而是固溶在晶界中能量上有利的位置,如自由体积较大的位置,并有可能形成溶质粒子簇或溶质原子膜。

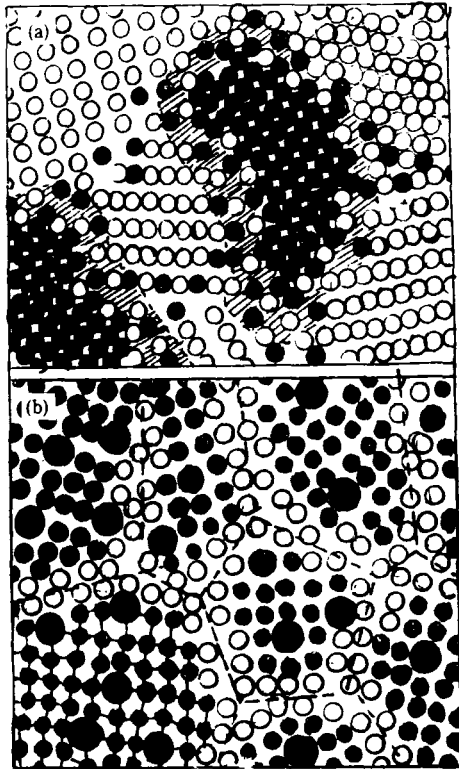


图 5 (a)纳米 Ag-Fe 合金原子结构示意图;
(b)由弹性畸变颗粒合成的纳米材料的二维结构模型

如果把缺陷引入晶粒内部,使合成纳米材料的团簇变成玻璃态,再把纳米尺寸的玻璃态颗粒压制成纳米材料,就成为纳米玻璃态固体。它包含界面和晶粒内部两种缺陷,如图 5(b)所示。晶粒内部包含较大的溶质原子使晶格畸变,有序度降低,降低的程度随溶质原子的含量、尺寸和晶粒大小而变化。例如, Si 中含 30% 的 Fe,有序度扩展到第三近邻,而 Si 中含 25% 的 Au,有序度局限于最近邻。因此,人们可以通过畸变纳米颗粒的原子键合来调制纳米固体的结构在纳米晶态和玻璃态之间变化。

四、晶界徒动和结构重排

扫描隧道显微镜 (STM) 不仅具有极高的空间分辨率 (横向分辨率好于 1 \AA , 纵向分辨率好于 0.1 \AA), 可直接给出固体表面的原子图象和形貌, 并且可避免高分辨透射电镜研究时对样品进行特殊减薄和处理。用 STM^[15] 和原子力显微镜^[16] 实时研究纳米金属钯和铜的结构, 得到一些新结果。图 6(a) 是用图 1 所示方法制得新鲜纳米 Pd 晶表面的三维 STM 图象。采用 Pt(10%Ir) 合金针尖, 隧道电流为 6 nA, 所加偏压是 -40 mV (针尖为负), 扫描范围是 $400 \times 400 \text{ nm}$ 。图中示出纳米钯晶粒 (团簇) 尺寸约为 10 nm , 呈无序排列, 在相邻晶粒间形成晶界, 晶界排布也是无规的, 无择优取向。此外, 晶粒间还存在一些尺寸大小不等的空隙。经过一定时间的 STM 扫描后, 纳米钯表面的结构发生变化, 靠近空隙处的晶界开始变形, 并作蚯蚓式运动, 一些晶粒相连接呈链状结构, 而晶界逐渐形成宽 10 nm 、长 200 nm 的沟。图 6(b) 是图 6(a) 所示位置经过 15 分钟扫描 (反复扫描 6—7 次) 后得到纳米钯表面的 STM 图。图 6(c) 则是固体纳米钯表面经过重构后的 STM 图象 (扫描范围 $40 \times 40 \text{ nm}$)。纳米晶粒相连并趋向排列成链状, 晶界由最初的无规 [图 6(a)] 转向有规排列。而且, 这种稳定的趋向排布不随扫描方向的改变而变化。纳米固体还存在一些超结构, 即由数十个纳米团簇组成的超团簇, 经过扫描电流的作用, 这些超团簇也出现趋向排布, 呈有序结构。但是, 原子力显微镜 (AFM) 研究则不出现结构重排, 表明在隧道电流作用下, 纳米固体的晶界可在远低于熔点温度的情况下作各向异性徒动。

完整晶体具有最低能态, 而晶界、空位、空隙和位错等缺陷处有多余空间, 而晶界能量与剩余空间成比例。由于纳米固体中晶界和缺陷浓度高, 故其中多余能量也高。减少自由能则可以给晶界提供大的驱动力并使其运动。当具有高隧道电流密度 (可达 10^6 A/cm^2) 的 STM 针尖触

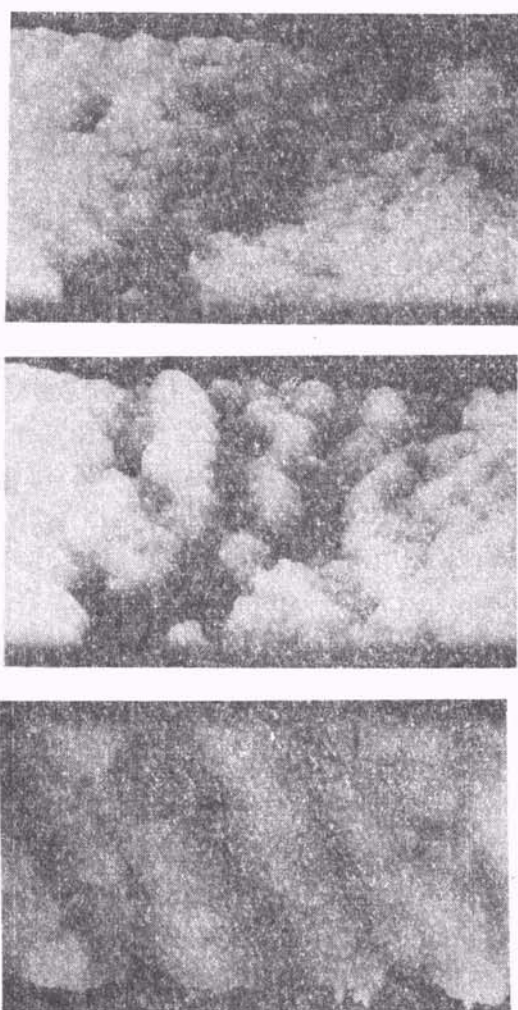


图6 纳米钡表面 STM 图象

(a)新鲜样品表面;(b)经过 15 分钟扫描后表面形貌;(c)重构后的纳米钡表面(放大)

发晶界时,空隙附近首先受到扰动,以减少多余能量.随着空隙附近原子弛豫运动的加剧,破坏了晶界其他部分力的平衡,从而进一步触发原子移动,直至晶粒间原子相互作用力建立新的平衡.通过空位、空隙和晶界在移动过程中重新组合,建立一个新的能量更低的“紧边界”.这种

稳定构形包含许多紧束缚的链状结构,并被空位组成的沟状界面所分开,使纳米晶体成为具有趋向排布的重构表面.纳米固体晶界涉动和结构重排现象的研究,不仅表明在一定条件下固体界面效应起着决定性作用,控制着结构敏感性,而且为按照人们意愿修饰和改变纳米材料结构和性质提供新的可能途径.

- [1] L. Grossman, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**(1972), 597.
- [2] K. Kimoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**(1963), 702.
- [3] Chikara Hayashi, *Phys. Today*, **40**(1987),44.
- [4] H. Gleiter, in *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures*, eds., N. Hansen et al., RisØ National Laboratory, Roskilde, (1981),15.
- [5] R. Birringer et al., *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Met.*, **27**(1986),43.
- [6] R. W. Siegel and H. Hahn, in *Current Trends in Physics of Materials*, M. Yussouff, ed., World Scientific Publ. Co., Singapore. (1987),403.
- [7] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.*, **33**(1989),223.
- [8] X. Zhu et al., *Phys. Rev. B*, **35**(1987),9085.
- [9] T. Håubold et al., *Phys. Lett. A*, **135**(1989),465.
- [10] E. Jorra et al., *Phil. Mag. B*, **60**(1989),159.
- [11] T. Mulschele. *R. Kirchheim. Scr. Metall.*, **21**(1987),135.
- [12] U. Herr et al., *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987),472.
- [13] H. E. Schaefer et al., *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 9545.
- [14] G. T. Thomas et al., *Scr. Metall.*, **24**(1990),201.
- [15] G. H. Wang et al., *Ultramicroscopy*. **42-44**(1992), 594.
- [16] J. Y. Ying et al., *Materials Lett.*, **15**(1992),180.
- [17] M. J. Mayo et al., *J. Mater. Res.*, **5**(1990),1073.
- [18] M. Wagner. *Phys. Rev. B*, **45**(1992),635.
- [19] 王广厚,中国材料研讨会论文集,中国材料学会,广州,(1992),418.
- [20] U. Herr et al., *Solid State Comm.*, **76**(1990),197.