

1995 年第 9 期《物理》内容预告

知识和进展

光子学和电子学的比较(于荣金);
 M_3C_{60} ($M = K, Rb$) 超导机理研究(侯建国);
凝聚态中的维度性渡越(王晓斌等);
多孔介质中的声传播(钱祖文);
超导体/半导体界面处的电子相互作用——JOSEF 器件和 Andreev 反射(刘剑等);
音乐与物理(龚镇雄)。

物理学经济建设

磁场处理对啤酒品质的影响(仲伟纲);
10 年来我国电离辐射、电磁生物技术的农业应用研究

与发展(武秀荣等)。

实验技术

一座新的低湍流度风洞(何克敏等);
Mach-Zender 干涉显微术原理及其在矿物学中的应用(周汉明)。

讲座

薄膜物理及其应用讲座第七讲 铁电薄膜神经元器件(陆昉等)。

物理学史和物理学家

顺序共振发现 50 周年(李国栋)。

纳米材料研究的现状和发展趋势¹⁾

——介绍第二届国际纳米材料学术会议

张立德

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要 详细介绍了第二届国际纳米材料学术会议的概况,对高强、高韧、高硬度纳米结构材料、纳米磁性材料和纳米功能材料的现状及发展趋势进行了评述。对纳米材料界面结构描述的几种不同观点及本届大会对纳米材料界面结构的看法全面进行了介绍,此外,还对纳米材料科学的发展趋势和新动向进行了一些展望。

关键词 纳米材料,界面结构,纳米复合

第二届国际纳米材料学术会议于 1994 年 10 月 3 日至 7 日在德国斯图加特大学召开。来自 34 个国家和地区的 369 名代表参加了这次学术会议。大会共提交学术论文 287 篇,其中邀请报告 34 篇,口头报告 66 篇,张贴报告 (poster) 187 篇。按论文内容分类: 纳米材料的制备与合成 83 篇,结构 65 篇,纳米材料的性能 62 篇,理论 21 篇, C_{60} (碳 60) 5 篇,应用 14 篇,其他 37 篇。图 1 给出了这次会议学术论文分类图。从这个图中我们可以看到: 纳米材料的制备合成方面的论文占论文总数的比例最大,

这表明纳米材料的制备合成在当前纳米材料科学研究中占有极其重要的地位; 结构和特性方面的研究论文在这次会议学术论文中占有举足轻重的地位, 这说明纳米材料微观结构的研究和性能的探索在过去几年一直是纳米材料科学研究的热点。从这次会议的学术讨论和交流情况来看, 纳米材料特性的研究和探索在未来将一直保持兴旺的势头。这次学术会议对纳米材料界面结构的描述在某些方面取得了一些共

1) 1994 年 11 月 28 日收到。

识,从80年代末到1993年底关于纳米材料界面结构模型和界面微结构的描述存在的争论基本上告一段落。今后在纳米材料微结构的研究上很可能集中在对不同类型纳米材料的微结构进行具体描述上。尽管关于纳米材料的应用方面的学术论文数量不多,但这次会议却非常注意纳米材料的应用,专门安排一个分会讨论纳米材料的应用。代表们一致认为纳米材料的应用已经提到议事日程,必须给予足够的重视。下面根据本届学术会议内容介绍一下当前纳米材料发展的趋势。

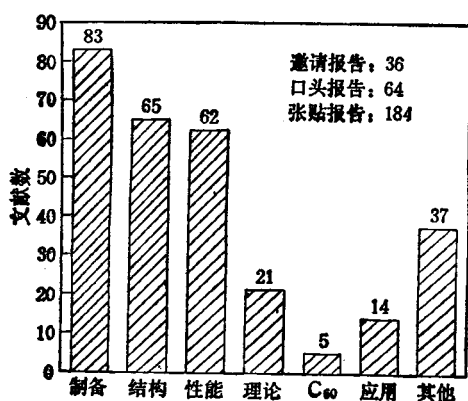


图1 第二届国际纳米材料会议学术论文分类图

1 纳米高强、高韧、高硬度材料有新的进展

在这方面,研究的趋势已从简单系统进入复杂体系,在方法上也突破了单一学科的简单方法,体现了多学科的交叉。例如德国 Jalowicki 等人用高分子热解制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 纳米复合材料,具体方法是将聚甲基硅氮烷 (polyhydridomethyl-silazane) 在 1000°C 惰性气体下热解成非晶态碳氮化硅,然后在 1500°C 氮气下热处理,相变成晶态 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合粉体,在较低温度下将这种粉体压制、烧结成高强度、高耐热和化学稳定的块体材料。过去获得这种复合材料多半是采取 LICVD 或 PECVD (激光诱导沉积或等离子增强化学气相沉积)法,这些制备方法设备昂贵、产量低,而高分子热解法

与上述两种方法相比较优点很明显,向产品实用化迈进了一大步。美国在会上报道了用 CVC 法(化学气相凝聚法)制备 SiC_2N 纳米粉体和晶须产量很大,引起与会者极大兴趣,大家认为 CVC 法是当前制备纳米材料从实验室过渡到规模生产的最有前途的方法之一。

在这次会上,日本仙台东北大学材料研究所 Akihisa Inoue 报告了用晶化法制备了高强、高延展性的 Al-过渡金属-金属钨化合物合金,这种合金有好的弯曲延展性,拉伸强度达 156MPa ,是非晶单相合金的 1.4 倍。美国 Rutgers 大学的 Kear 教授领导的研究组报告了他们近期的研究成果,引起了人们的注意,其中高硬度的和热稳定性好的 WC-Co 纳米结构涂料和块体材料为改善常规刀具、工具的力学性能或设计高硬度纳米材料刀具、工具提供了有价值的依据。德国 Jülich 将纳米 SiC ($\leq 2\%$) 掺入粗晶 $\alpha\text{-SiC}$ 粉体中,在低于 1700°C 进行热等静压,压力为 350MPa ,然后在 $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ 下热处理,当掺杂量达 20% 时, K_{1c} 提高 25%。

2 纳米磁性材料研究成果引人注目

这次会议提交有关磁性材料方面的学术论文占有相当大的比例,内容涉及磁场致冷超软磁材料及高硬磁材料,在方法上以晶化法和机械合金化为主。

2.1 磁致冷材料

美国国家标准总局 Robert D. Shull 从 90 年代初开始一直进行纳米磁致冷材料的探索,1992 年,在 Boston MRS 秋季会议上就报道了在 GGG (钐钴石榴石)中加铁得到的纳米复合材料 GGIG (钐铁石榴石)有磁致冷效应,磁致冷效果优于传统的 GGG。其原理是纳米材料 GGIG 熵变大,磁热效应明显。在这次会上他又报道了这种磁致冷材料研究的最新成果,即通过控制纳米复合材料颗粒尺寸和铁的加入量使熵变比传统 GGG 提高了 3—4 倍,大大增强了 GGIG 的磁致冷效果,这种新型磁致

冷材料可以在低于 2T 和高于 30K 下使用,使得该材料的使用温度由原来的约 15K 提高到 30K 以上,这为新型的磁致冷材料研究开辟了新的途径。

2.2 超软磁材料和硬磁材料

日本人在这方面做了大量的工作, Yamachi 等人将含有 1%Cu, 3%Nb 的 Fe-Si-B 非晶晶化后得到的纳米晶 *bcc* 相合金, 具有很好的软磁性, 例如 B_s 为 1.3T, 磁导率 μ_e 在 1 kHz 时为约 10^5 。作者发现纳米晶 Fe-M-B, Fe-M-C, Fe-M-N ($M: Zr, Hf, Ta, Nb$ 等) 均具有超软磁性。Akihisa Iwoue 报告了 Fe-M-B ($M: Zr, Hf$ 或 Nb) *bcc* 纳米结构材料具有高磁导率和高饱和磁化强度, 前者为 20000 (在 1 kHz 下), 后者大于 1.5T。这些纳米结构材料超软磁性主要归结为纳米结构使表观磁各向异性 K_1 下降, 磁畴壁易翻转以及纳米 *bcc* 粒子通过其间残余非晶相磁耦合的结果。这类材料的制备方法一般采用非晶晶化法。在讨论中, 大家认为在非晶晶化过程中保留部分残余的非晶相, 很可能有利于提高纳米材料的软磁性。

在纳米结构硬磁材料的研究方面, 英国 Sheffield 大学 Davies 等取得了很好的结果, 他用熔体淬火法制备了晶体的 Fe-Nb-B 合金, 这种材料具有高的矫顽力, 晶粒度为 40nm 时残余磁化率 M_r 高于 $M_s/2$ (M_s 为饱和磁化强度), 晶粒度为 60—100nm 时 $M_r = M_s/2$ 。高矫顽力的原因可归结为材料的纳米结构, 由晶粒为单磁畴以及 $Fe_{14}Nd_2B$ 四方相的磁各向异性场使得磁翻转困难。

3 纳米材料功能特性的研究动向

这次会议关于纳米材料功能特性的学术讨论涉及光、电、巨磁阻以及催化等多方面物理特性, 一些有代表性的研究工作综述如下:

3.1 光、电特征

德国 Stuttgart 大学 Wachtel 等发现光致光电导变化现象, 这种现象是有机 Ag 盐或 Cu 盐转化成金属纳米颗粒膜中观察到的, 十分

有趣的是这种现象是可逆的。具体过程是: 用真空蒸发制备金属和四氨基喹啉并二甲烷 (TCNQ) 多层膜, 退火后形成半导体性质的金属盐 $[Cu(TCNQ)_2$ 或 $Ag(TCNQ)_2]$, 经电子束辐照成金属纳米颗粒膜, 悬浮 (Suspend) 在 TCNQ 基体上, 这种金属颗粒膜使电导大大下降, 重新退火, 金属颗粒膜消失又转化为上述有机盐, 电导又上升, 利用这种特性有可能制成纳米结构的光电开关。另一个很有兴趣的工作是 PbI_2 半导体纳米粒子镶嵌在 SiO_2 薄膜中观察到光致发光现象, 这个工作是以色列 Dag 等人报道的, 他们在 2.8—110K 温度范围内观察到三个发射带, 其中一个为激子发光带, 另两个带位于可见光范围, 一个为宽的绿带, 另一个为宽的红带。瑞士 Dutta 等人在非晶 SiH/Si_3N_4 纳米结构多层膜观察到隙态光致发光。

在纳米结构材料的发光方面, 比较系统的工作是我国科技工作者完成的, 笔者代表中国科学院固体物理研究所和中国科技大学材料工程系材料物理教研室在这个会上应邀就纳米材料的发光作了综合性报告, 引起代表们的兴趣。特别是在报告中提到的过渡族金属离子 Fe^{3+} , Cr^{3+} 在纳米结构 Al_2O_3 块体中在可见光范围引起的两个宽发光带, 纳米结构非晶氮化硅能隙中由于缺陷能级引起的六个分立的发光带, 以及在纳米结构 TiO_2 块体材料中由于选择定则的破坏引起的新的发光带等都是常规材料中没有看到的, 这些现象的发现很可能为新型的纳米发光材料的设计提供理论及实验上的依据。

3.2 巨磁阻现象

1986 年在 Fe-Cr-Fe 多层膜中首次观察到巨磁阻现象, 引起了世界强烈的反响。随后在 Fe/M (M 为 Cu, Al, Ag, Au) 多层膜中也观察到上述巨磁阻现象。90 年代初在纳米结构颗粒合金膜 $[Co(Au, Ag, Cu)]$ 在较低磁场下就能观察到巨磁阻现象, 这使巨磁阻效应的研究向前推进了一大步。在这次会上, 一个引人注目的工作是瑞士实验物理所的 Lommel 等首次报道他们研制成功的巨磁阻丝, 他们在聚

碳酸酯的膜上腐蚀有规则排列的纳米孔洞,用电沉积的方法将纳米 Co 粒子填充到孔洞中,在其上再电镀一层 Cu 膜,以此类推,重复上述过程形成多层膜,在膜的垂直方向,孔洞是同心的,因此形成了 Co/Cu 纳米粒子交替排列的丝,这种丝在室温下具有明显的巨磁阻效应, $\Delta R/R$ 几乎达到 15% 至 20%。这种巨磁阻丝可以作为微弱磁场及超导量子相干器、霍耳系数探测器。

3.3 非线性电阻

纳米 ZnO 粉体与其他氧化物 (Co, Sb, B, Bi 和 Cu 的氧化物) 的混合体使 ZnO 的非线性指数 α 和击穿电压明显改善。这个工作是由印度的 Viswanath 等人首先发现的。其原理是其他氧化物掺入在纳米 ZnO 粒子周围形成了连续的纳米结构绝缘层,提高了界面的绝缘性,由于纳米结构界面占庞大的比例,界面绝缘性的增加使材料击穿电压大大提高,这就使这种非线性电阻的实用化成为可能。

3.4 贮氢材料

纳米贮氢材料的优点是不经过活化就能吸氢。加拿大科学家用高能球磨法制备出 Mg_2Ni , $LaNi_5$, $TeTi$ 及 Ti 纳米粉体,在球磨状态下就能表现出比常规材料高得多的吸氢能力,加少量 Pb 进行粉体表面改性,吸氢效果更好。

此外纳米材料在催化、太阳能转换和电色性等方面均有一些报道。

4 纳米材料结构的描述取得了一些共识

近年来,对纳米材料界面结构的研究一直成为人努力探索的热点课题。尽管在实验上用各种不同种类的纳米微晶和纳米非晶材料的界面进行研究,得到了很多实验结果。许多人根据实验事实和计算从不同角度提出了一些关于纳米材料界面结构的看法,有些是针锋相对的。从 80 年代末到 1990 年初关于界面结构的模型一直进行争论,已持续了 5—6 年之久。1987 年 Gleiter 首先提出了纳米材料界面结构的类气态模型,他认为纳米微晶界面内原子排列既

无长程序,又无短程序。以 Argonne 实验室 Siegel 和 Eastman 为首的美国科学家认为,纳米晶界面与粗晶材料界面结构没有本质上的差异,基本上是有秩序的或局域有序的。日本的 Ishida 等人认为纳米材料的界面是有秩序的。1992 年, Lupo 等人通过理论计算,提出了纳米材料的界面有序是有条件的,主要取决于界面的原子间距和颗粒大小,原子间距 $R_a \leq d/2$ 时,界面为有序结构,反之为无序的。我们在《纳米材料科学》专著中提出了纳米结构材料的界面并不是具有单一的同样的结构,界面结构是多种多样的。在庞大比例的界面内,由于在能量、缺陷、相邻晶粒取向以及杂质偏聚上的差别,这就使得纳米材料中的界面存在一个结构上的分布,它们处于无序到有序的中间状态,有的更接近无序,有的是短程有序或是扩展有序,甚至长程有序。这个结构特征分布受制备方法、温度、压力等因素的影响很大。随着退火温度的升高或者压力增大,有序或扩展有序界面的数量增加。

在这次会议上,大家基本同意目前很难用一个统一的界面模型来描述纳米界面结构的观点。Gleiter 在第一天的邀请报告中把纳米结构材料分为两类:第一类是“由小变大”,即由纳米微粒制成纳米块体;第二类是“由大变小”,即由机械合金化或非晶晶化法使粗晶或大块非晶条件变成纳米晶粒。这两类纳米固体界面结构是截然不同的。前者界面原子密度低于晶粒内部,缺陷较多,与粗晶材料界面差别很大;而后者界面原子密度与晶粒内部比较相近,缺陷少,与常规粗晶界面差别不大。上述两类纳米固体由于制备方法不同,历史不同以及环境条件的差异,界面结构也是有差异的,因此很难用一个统一的模型进行描述。

5 结束语

在这次会上许多科学家对纳米材料的发展作了一些展望。美国 Princeton 大学的 Aksay
(下转第 502 页)