

导电聚合物微米/纳米结构的制备和性质*

龙云泽^{1,3} 万梅香² 陈兆甲^{1,†}

(1 中国科学院物理研究所 北京 100080)

(2 中国科学院化学研究所 北京 100080)

(3 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 文章综述了导电聚合物微米/纳米结构(微米管、纳米管、纳米线和微米球等)近几年来所取得的研究进展.重点介绍了三种制备方法(模板合成、无模板法、电纺丝技术)和导电聚合物微米/纳米管的电学、力学、热学、磁学等性能.

关键词 导电聚合物 纳米管 纳米纤维 电导率 聚苯胺 聚吡咯

Synthesis and properties of conducting polymer micro-/nanostructures

LONG Yun-Ze^{1,3} WAN Mei-Xiang² CHEN Zhao-Jia^{1,†}

(1 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The development of conducting polymer micro-/nanostructures (microtubes, nanotubes, nanowires, microspheres etc.) in recent years is reviewed. We describe three synthesis methods (template, template-free and electrospinning), and also the physical properties (electrical, mechanical, thermal, and magnetic) of conducting polymer micro-/nanotubes.

Key words conducting polymers, nanotube, conductivity, polyaniline, polypyrrole

1 导电聚合物概述

塑料、橡胶、合成纤维等高分子材料一般被认为是绝缘材料.1977年,化学家 MacDiarmid 和 Shirakawa 以及物理学家 Heeger 等^[1]发现聚乙炔薄膜经过碘掺杂后呈现金属电导特性(电导率达到 10^3 — 10^4 S/cm).“聚合物 = 绝缘体”的观念从此被打破.经过二十多年的研究和发展,导电聚合物(conducting polymers)已经成为一门新型交叉学科.2000年的诺贝尔化学奖授予三位导电聚合物的开拓者,充分肯定了导电聚合物在科学和技术上的重要意义.常见的导电聚合物有聚乙炔(polyacetylene)、聚苯胺(polyaniline)、聚吡咯(polypyrrole)、聚噻吩(poly-

thiophene)、聚对苯撑乙烯[poly(phenylene vinylidene)]等.

本征态导电聚合物的禁带宽度通常为 1.4—4.0 eV,电导率通常在绝缘体到半导体的范围(10^{-10} — 10^{-4} S/cm).但是,经过化学或电化学掺杂(doping),它们可获得较高的,甚至是类似金属的电导率.例如,掺杂聚乙炔的电导率最高可到 10^4 — 10^5 S/cm,比本征聚乙炔提高 10 个数量级.可见,导电聚合物的最大特点是通过控制掺杂,其电导率可以在绝缘体—半导体—金属态(10^{-10} — 10^5 S/cm)较

* 国家自然科学基金项目(批准号:10374107, 29974037, 50133010)资助项目

2004-05-12 收到初稿 2004-08-12 修回

† 通讯联系人. E-mail: zjchen@aphy.iphy.ac.cn

宽的范围内变化。

值得注意的是,导电聚合物中的“掺杂”与无机半导体的“掺杂”术语有很大差别:第一,导电聚合物中的掺杂是氧化还原过程,而不是无机半导体中原子的替代,常用的掺杂剂有碘、氯气、 LiBF_4 、 NaClO_4 、 KPF_6 ,以及各种有机、无机质子酸(例如盐酸、硫酸)等;第二,导电聚合物的掺杂量很大,可高达30%—50%,而无机半导体的掺杂量一般仅为万分之几;第三,导电聚合物中存在脱掺杂过程,且掺杂—脱掺杂过程完全可逆,而无机半导体中没有脱掺杂过程。

导电聚合物的导电机理也不同于金属和无机半导体。现在一般认为导电聚合物的载流子是孤子(soliton)、极化子(polaron)和双极化子(bipolaron),而不是通常金属中的自由电子、无机半导体中的电子和空穴。有关孤子、极化子和双极化子的详细理论模型,可参考 Heeger 等人的综述文章^[2]。

本文主要介绍导电聚合物微米/纳米结构(微米管、纳米管、纳米线和微米球等)的制备和物理、化学性质。关于传统导电聚合物的详细介绍,可参考万梅香等人的专著^[3]。

2 导电聚合物微米/纳米结构的合成

由于纳米科学和纳米技术的迅速发展,聚合物微米/纳米结构的研究也引起了科学家们的高度重视。目前,制备导电聚合物微米/纳米结构的方法很多,主要有模板法(template synthesis)^[4-6]、无模板自组装法(template-free synthesis)^[7-9]、电纺丝技术(electrospinning)^[10,11]等。

所谓模板法,是以某些特殊形貌的材料作为反应或加工的模板,合成具有相对应形貌的目标材料的方法。模板法所用的模板通常有多孔材料、纳米纤维、胶体颗粒等。Martin 等^[4-6]最早利用多孔聚碳酸酯和氧化铝模板成功制备了导电聚吡咯、聚苯胺和聚三甲基噻吩等微米/纳米线(管)。清华大学石高全等^[12]以三氟化硼乙醚为电介质,采用电化学模板法,得到高强度的聚噻吩、聚苯胺微米/纳米管。图1给出了模板法合成的聚苯胺和聚吡咯纳米管/纳米线的电镜照片。模板法的优点是(1)尺寸可控性好,导电聚合物微米/纳米结构的尺寸可以通过调节模板孔洞的尺寸来实现;(2)应用范围较广;(3)容易实现微米/纳米结构的有序排列。但是,模板的使用,使得制备过程变得相对繁琐和复杂。并

且,模板的清除,不仅增加反应步骤,也会对产物的形貌和结构造成一定破坏。

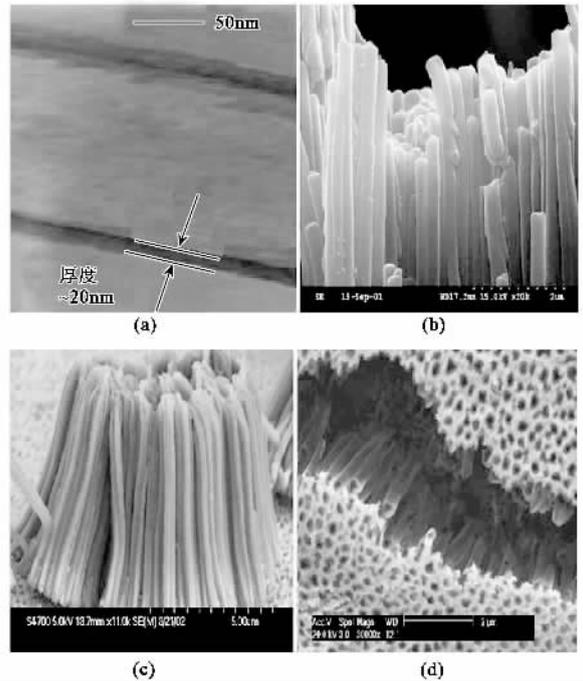


图1 模板法制备的聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺纳米管/纳米线^[31]
(a)聚吡咯纳米管的透射电镜照片 (b)聚吡咯纳米线的扫描电镜照片 (c)聚噻吩纳米线的扫描电镜照片 (d)聚苯胺纳米管的扫描电镜照片

近年来,采用自组装过程直接制备聚合物微米/纳米结构材料的研究发展很快。自组装是利用分子间的氢键、范德瓦耳斯力和配位键等弱相互作用,通过自发过程,形成管、线、球等复杂结构及二维和三维有序结构。1998年,中国科学院化学研究所万梅香研究小组^[7-9]提出了一种“无模板”的方法制备导电聚合物微米/纳米结构。在这种方法中,采用通常合成导电聚合物的步骤,只要改变和控制反应温度、掺杂剂和聚合物单体的浓度以及它们的比例,就可以得到导电聚合物微米/纳米管、纳米线和空心微米球等(见图2)。实验表明,掺杂剂和聚合物单体通过自组装形成的超分子结构在导电聚合物微米/纳米管的形成过程中起到了“类模板”的作用。与“模板”法相比,“无模板”自组装方法简单、廉价,对实验条件要求不严格,可以通过化学和电化学手段来实现聚合。经过几年的研究,这种方法在可行性、适用性和可重复性等方面得到广泛验证,已经采用无机酸(盐酸、硫酸、磷酸等)、有机酸(萘磺酸、樟脑磺酸、水杨酸)及磺化 C_{60} 和磺化碳纳米管等数十种掺杂剂,得到了聚苯胺和聚吡咯的微米/纳米结

构^[7-9, 13-16]. 并可以通过选择掺杂剂(偶氮苯磺酸)或与无机纳米粒子(γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 TiO_2)复合赋予这种纳米结构以磁性^[17]、光活性(光异构)^[18]等特殊性能. 图3给出了用无模板法合成的聚苯胺/ Fe_3O_4 纳米棒的透射电镜照片.

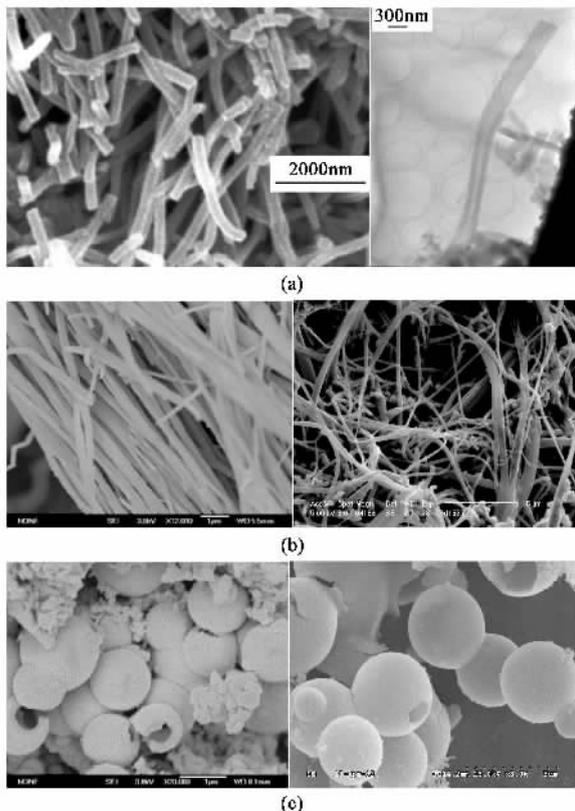


图2 无模板法制备的(a)聚苯胺纳米管^[13, 14] (b)聚吡咯纳米管/纳米线^[15] (c)聚苯胺微米球^[16]

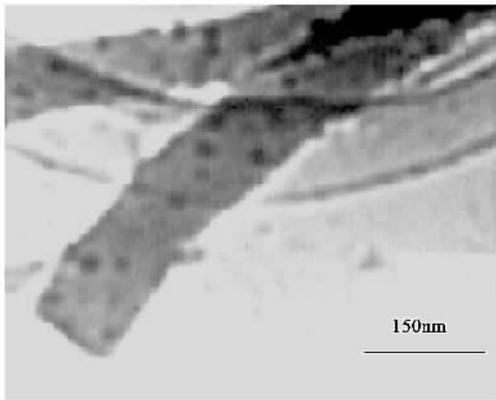


图3 无模板法制备的聚苯胺/ Fe_3O_4 纳米棒的透射电镜照片^[17](图上黑点是 Fe_3O_4 纳米颗粒)

电纺丝技术^[10, 11]可用于聚合物微米/纳米纤维的制备. 由于操作工艺比较简单以及较广泛的适用

性, 近几年来越来越引起人们的重视. 在制备过程中, 聚合物溶液被装入纺丝容器内, 在高压电场作用下, 聚合物液体从喷丝嘴喷射出去, 形成细流. 由于电荷的排斥作用, 细流发生劈裂, 同时溶剂挥发, 于是形成微米/纳米纤维并沉积在收集电极上(如图4所示). 到目前为止约有上百种聚合物纤维被电纺丝技术制备出来, 最长的纤维可达一公里以上.

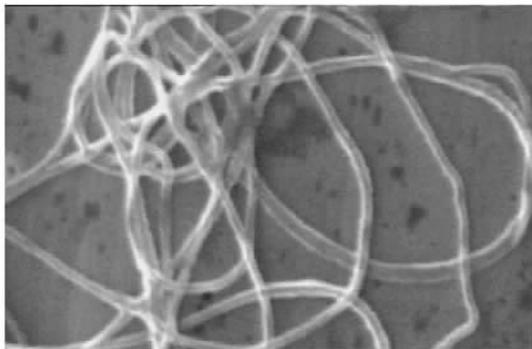


图4 电纺丝技术制备的聚苯胺纳米纤维(平均直径139 nm)^[32]

3 电学性能

3.1 影响导电聚合物微米/纳米结构电导率的几个因素

导电聚合物微米/纳米结构的电导率强烈地依赖于掺杂浓度、掺杂剂、合成条件、形貌、管径、测量温度、外界压力等因素. 以聚苯胺纳米管压片样品为例, 本文作者的实验研究表明, 质子酸掺杂浓度的增大, 掺杂质子酸酸性的增强, 以及苯胺与质子酸聚合时反应浓度的增大, 都能提高样品的电导率^[19, 20]. 原因在于直接或间接地增加了聚苯胺主链上极化子的密度.

由于纳米颗粒压片样品的电阻主要来源于颗粒之间的接触电阻, 因而改变纳米结构的形貌以及外界压力可以改变样品的电导率. 实验发现, 纳米管形貌的聚苯胺的电导率要高于颗粒形貌和微米球形貌的聚苯胺^[21]. Mikat等^[22]研究了压力对聚吡咯微米管的影响, 发现增大外界压力能显著提高样品的电学性能.

Martin等人^[4-6]最早研究了由模板法制备的导电聚合物微米/纳米管(线)的电导率与直径的关系. 他们发现当聚吡咯和聚苯胺微米/纳米结构的直径减小到100nm时, 电导率急剧增大(如图5所示). 进一步研究表明: 这与它们的结构是相对应

的,直径较大时,由模板限制而导致的聚合物分子链有序排列形成的有序层在整个管壁中占的比例很低;当直径减小时,有序层在管壁中所占比例增加。Martin等^[4-6]认为这种分子链的有序排列是电导率升高的主要原因。

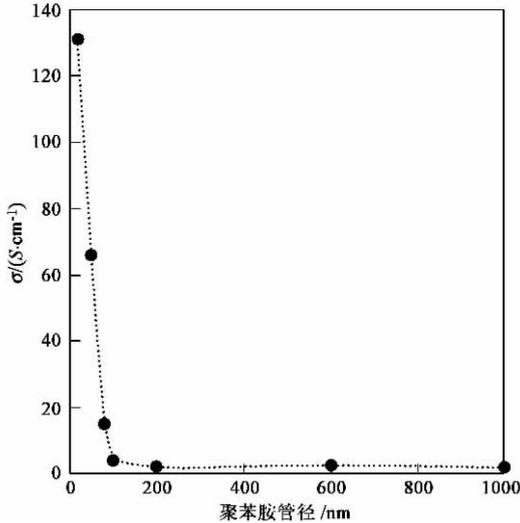


图5 导电聚苯胺纳米管的室温电导率随着聚苯胺管径的减小而增大^[29]

3.2 导电机理和物理模型

导电聚合物通常具有颗粒或纤维的微观形貌。实验发现,颗粒或纤维本身具有较高的电导率^[23],而它被绝缘的空洞所包围,通常用“金属岛”模型来描述^[24]。导电聚合物的电导率-温度依赖关系通常呈现半导体性质,也就是说,电导率随着温度的降低而减小,一般用变程跳跃模型^[25]、电荷能量限制隧道模型^[26]、受限涨落诱导隧道模型^[27]、热激活模型^[25]等来描述。变程跳跃模型描述的是,在无序材料中载流子的传导是受费米能级附近的定域态之间的电子的跳跃控制的。电荷能量限制隧道模型描述的是,金属颗粒无序分散到绝缘介质体系的电子传导过程。

对于导电聚苯胺纳米管样品,龙云泽等人^[21,28]在仔细分析样品的结构形貌特征的基础上,综合变程跳跃和隧道效应两种传导机制,提出了变程跳跃-隧道穿透混合模型:在质子酸掺杂的纳米管结构聚苯胺样品中,跳跃和隧穿两种机制同时起作用,载流子沿纳米管传导是变程跳跃过程起主要作用,而载流子在纳米管之间的传导是隧穿过程起主要作用。

3.3 单根导电聚合物微米/纳米结构的电导率

电导率是导电聚合物最重要的性质之一,实验所测到的宏观电阻实际上是聚合物颗粒的电阻及颗粒间接触电阻的总体效果,不能真实反映聚合物本身的物理规律。因而研究单根微米/纳米结构的电学性质非常重要。目前,研究人员已用好几种方法测量了单根导电聚合物微米/纳米结构的电导率。(1)对于用模板法制备的微米/纳米管(线)阵列,比较常用的方法是,通过用两引线法测量模板及微孔内样品的总电阻,从而估算出单根微米/纳米管(线)的电导率^[4,29,30]。(2)近几年来,半导体工艺中的电子束暴光和光刻技术被用于在氧化硅衬底上预先制作微电极,然后将样品分散在衬底上,找到恰好搭在两个(或多个)电极上的单根纳米管(线),进而直接测量其电导率^[31-33]。(3)Park等人^[34]还报道了一种利用扫描探针电子显微镜来测量单根聚吡咯纳米管的电导率的方法。(4)最近两年,中国科学院物理研究所龙云泽等人^[22,35,36]利用聚焦离子束沉积技术直接给单根样品制作微电极,比较系统地研究了单根聚苯胺纳米管、单根聚吡咯微米/纳米管的电学性质。下面对这种方法及其实验结果予以介绍。

微电极的制作过程:首先,将“无模板”法制备的聚合物微米/纳米结构粉状物浸在乙醇中用超声波进行充分的分散,再取一滴“溶液”滴到二氧化硅底上,干燥后用扫描电镜找到合适的单根样品,然后采用聚焦离子束系统为选定的单根样品沉积铂电极。图6给出了做好电极后的单根样品的扫描电镜照片。实验结果表明^[22,35],单根聚苯胺纳米管的电导率高达32 S/cm(比大块样品高2—3个数量级),单根纳米管本身的室温电阻30kΩ远小于管与管之间的接触电阻500kΩ。单个聚苯胺微米球的电导率为 8×10^{-2} S/cm,也远大于压片样品(5.6×10^{-4} S/cm)^[36]。这些结果给出了直接的实验证据来支持“金属岛”模型和变程跳跃-隧道穿透混合模型。实验还发现当单根聚吡咯微米/纳米管的管径从500 nm减小到150 nm时,其电导率从0.13—0.29 S/cm增大到73 S/cm。由于排除了管与管之间的接触电阻,单根纳米结构更能反映导电聚苯胺本身的性质,我们发现其电导率-温度依赖关系、磁电阻和I-V曲线,表现出与大块样品截然不同的行为。例如,单根纳米管样品的电导率满足三维变程跳跃模型(如图7所示),而大块压片样品满足一维变程跳跃模型或电荷能量限制隧道模型;单根聚苯胺纳米管的低温磁电阻非常小,而库仑相互作用却非常大,这是用大块样品不能观察到的。

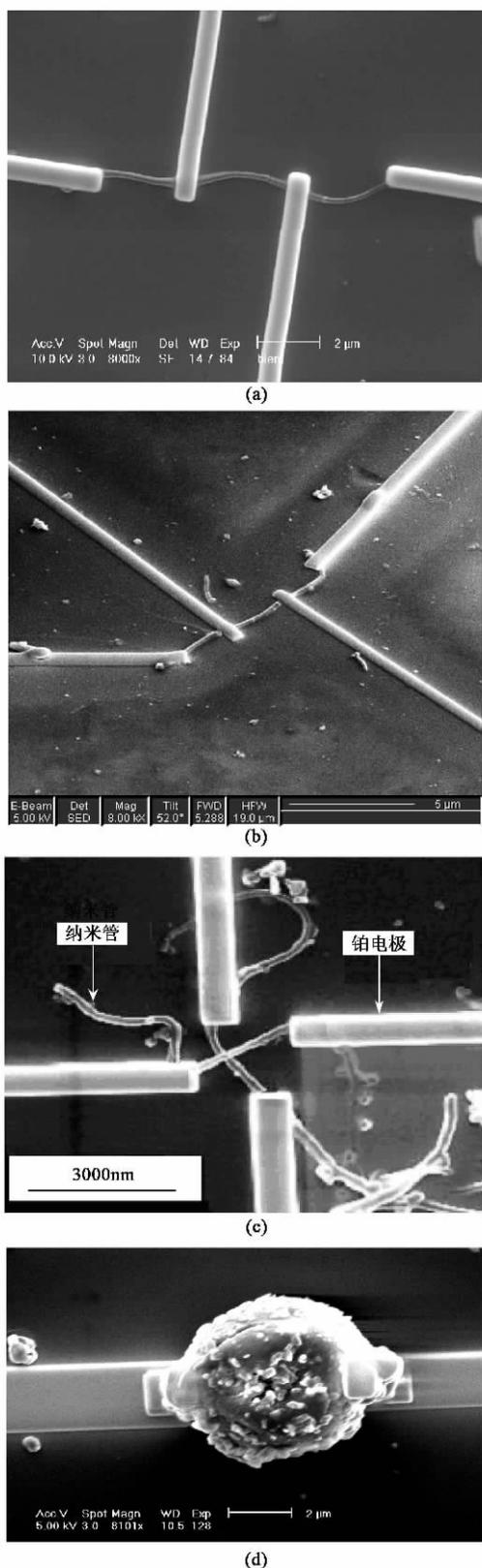


图6 制作好铂电极的样品

(a)单根聚苯胺纳米管^[23] (b)单根聚吡咯纳米管;
 (c)两根交叉的聚苯胺纳米管^[35] (d)单个聚苯胺微米球^[36]

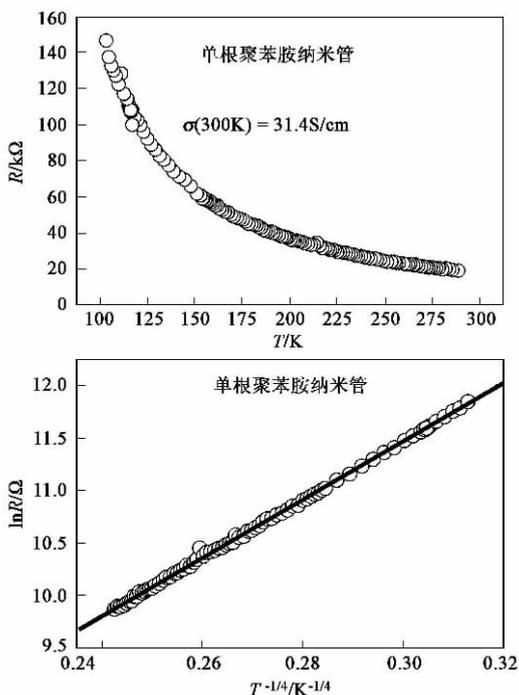


图7 单根聚苯胺纳米管的电阻-温度依赖关系满足三维变程跳跃规律^[22]

4 力学性能、热学性能、磁学性能、电磁波吸收性能、气体传感性能

4.1 力学性能

Cuenot 等^[37]利用原子力显微镜(AFM)研究了单根聚吡咯纳米管的弹性模量,发现聚吡咯纳米管的直径从 160 nm 降低到 30 nm 时,其弹性模量升高了 2—3 个数量级(管径为 30 nm 时,弹性模量为 60 GPa)。

4.2 热学性能

龙云泽、雒建林等^[38]研究了聚苯胺纳米管样品在 1.8 至 45K 范围内的比热。实验中没有观察到电子比热的贡献,而“晶格比热”可以用非晶态和晶态两部分的贡献来解释。计算结果表明,聚苯胺纳米管中的分子链大部分是无序排列的(非晶态),有序排列部分(晶态)仅占 10% 左右。

4.3 磁学性能

纳米管结构聚苯胺的磁化率可以表示为高温下表现出与温度无关的泡利顺磁性和低温下表现出符合居里定律的顺磁性之叠加,两者的转变温度约为 40K^[19,38]。

4.4 电磁波吸收性能

万梅香等人^[39]对“无模板”法制备的聚苯胺微

米管的微波吸收性能进行了研究. 研究表明: 颗粒形貌的聚苯胺在 1—18GHz 范围内只存在电损耗, 而微米管形貌的聚苯胺不但有电损耗, 而且有很强的磁损耗(如图 8 所示), 可以作为一种新型的电磁波吸收材料.

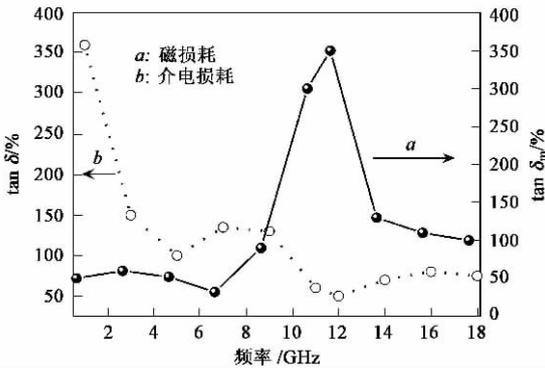


图 8 聚苯胺微米管在微波频率范围(1—18 GHz)的电磁损耗特性^[39]

4.5 气体传感性能

导电聚合物纳米结构由于具有很高的比表面积, 因而比普通导电聚合物具有更高的灵敏度. Huang 等^[40]发现, 用纳米线组成的聚苯胺薄膜作为氯化氢气体和氨气传感材料时, 其响应速度和灵敏度都有较大提高(见图 9).

5 导电聚合物及其微米/纳米结构的应用前景

导电聚合物具有特殊的结构和物理化学性能, 可应用于电致发光、太阳能电池、场效应晶体管和非线性光学器件等方面; 其掺杂后表现出较高的电导率, 可以应用于防静电涂层、电磁屏蔽和微波吸收等方面; 导电聚合物的掺杂—脱掺杂过程可逆, 可以应用于制备二次电池、人工肌肉、电子鼻和防腐材料等^[6].

导电聚合物微米/纳米结构在电学、力学、气体传感等方面具有优于普通导电聚合物的性能, 并且可以与其他材料(碳纳米管、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 、生物酶等)实现纳米层次的复合, 得到多功能复合材料, 因此在纳米电子学、传感器及先进复合材料等方面具有广阔的应用前景. 例如, Pinto 等^[41]利用电纺丝技术合成的单根聚苯胺/聚氧化乙烯纳米纤维制备了场效应晶体管. 张志明等^[17]在反应体系中加入 Fe_3O_4 粒子, 得到了具有超顺磁性质的聚苯胺纳米线/棒. Martin 等^[42]利用模板法合成了含酶的导电聚吡咯

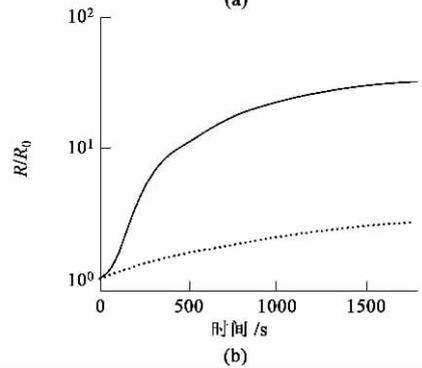
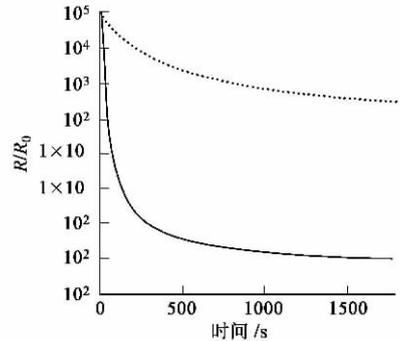


图 9 在 (a)氯化氢气体和 (b)氨气氛围中, 样品相对电阻随时间的变化^[40]. (实线是聚苯胺纳米纤维组成的薄膜样品; 虚线是聚苯胺传统薄膜样品)

微米管. 这种微米管具有很好的酶催化性能. 黄琨等^[18]采用偶氮苯磺酸为掺杂剂, 得到了具有光异构化功能的聚苯胺纳米管, 其中掺杂剂的偶氮苯基团起到了光异构化的作用.

致谢 感谢中国科学院化学研究所张丽娟、黄琨、魏志祥、杨永胜博士以及张志明博士后提供大量的导电聚苯胺和聚吡咯微米/纳米结构样品. 单根样品的微电极是在中国科学院物理研究所微加工实验室完成的, 感谢金爱子工程师和顾长志研究员在微电极制作方面的支持和帮助.

参 考 文 献

[1] Chiang C K, Fincher Jr C R, Park Y W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1977, 39 : 1098
 [2] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R *et al.* Rev. Modern Phys., 1988, 60 : 781
 [3] 万梅香, 李永舫. 导电高聚物. 见朱道本、王佛松主编. 有机固体. 上海: 上海科学技术出版社, 1999 [Wan M X, Li Y F. Conducting Polymers. In: Zhu D B, Wang F S (Eds.). Organic Solids. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999 (in Chinese)]
 [4] Martin C R. Science, 1994, 266 : 1961
 [5] Martin C R. Chem. Mater., 1996, 8 : 2382
 [6] Skotheim T, Elsenbaumer R, Reynolds J (Eds.). Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York, 1998

- [7] 万梅香,申有青,黄洁. 中国专利,ZL. 9810099165,1998 [Wan M X, Shen Y Q, Huang J, Chinese Patent, ZL. 9810099165,1998 (in Chinese)]
- [8] Wan M X, Liu J, Qiu H J *et al.* Synth. Met. ,2001,119 :71
- [9] Wan M X, Wei Z X, Zhang Z M *et al.* Synth. Met. ,2003,135—136 :175
- [10] Kameoka J, Craighead H G. Appl. Phys. Lett. ,2003,83 :371
- [11] Norris I D, Shaker M M, Ko F K *et al.* Synth. Met. ,2000,114 :109
- [12] Shi G Q, Li C, Liang Y. Adv. Mater. ,1999,11 :1145
- [13] Liu J, Wan M X. J. Mater. Chem. ,2001,11 :404
- [14] Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X. Macromolecules ,2002,35 :5937
- [15] Yang Y S, Liu J, Wan M X. Nanotechnology ,2002,13 :771
- [16] Wei Z X, Wan M X. Adv. Mater. ,2003,15 :136 ; Zhang L J, Wan M X. Adv. Funct. Mater. ,2003,13 :815
- [17] Zhang Z M, Wan M X. Synth. Met. ,2003,132 :205
- [18] Huang K, Wan M X. Chem. Mater. ,2002,14 :3486
- [19] 龙云泽,陈兆甲,张志明等. 物理学报,2003,52 :175 [Long Y Z, Chen Z J, Zhang Z M *et al.* Acta Physica Sinica ,2003,52 :175 (in Chinese)]
- [20] Long Y Z, Chen Z J, Wang N L *et al.* Physica B ,2003,325 :208
- [21] 龙云泽,郑萍,张志明等. 物理学报,2002,51 :2090 [Long Y Z, Zheng P, Zhang Z M *et al.* Acta Physica Sinica ,2002,51 :2090 (in Chinese)]
- [22] Mikat J, Orgzall I, Lorenz B *et al.* Physica B ,1999,265 :154
- [23] Long Y Z, Chen Z J, Wang N L *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2003,83 :1863
- [24] Ginder J M, Epstein A J, MacDiarmid A G. Synth. Met. ,1989,29 :395
- [25] Shklovskii B I, Efros A L. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [26] Abeles B, Sheng P, Coutts M D *et al.* Adv. Phys. ,1975,24 :407
- [27] Sheng P, Klasfiter J. Phys. Rev. B,1983,27 :2583
- [28] Long Y Z, Chen Z J, Zheng P *et al.* J. Appl. Phys. ,2003,93 :2962
- [29] Delvaux M, Duchet J, Stavaux P Y *et al.* Synth. Met. ,2000,113 :275
- [30] Mativetsky J M, Datars W R. Physica B,2002,324 :191
- [31] Joo J, Park K T, Kim B H *et al.* Synth. Met. ,2003,135—136 :7
- [32] MacDiarmid A G, Jones W E, Norris I D *et al.* Synth. Met. ,2001,119 :27
- [33] Park J G, Kim G T, Krstic V *et al.* Synth. Met. ,2001,119 :53
- [34] Park J G, Lee S H, Kim B *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2002,81 :4625
- [35] Long Y Z, Zhang L J, Ma Y J *et al.* Macromol. Rapid Commun. ,2003,24 :938
- [36] Long Y Z, Chen Z J, Ma Y J *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2004,84 :2205
- [37] Cuenot S, Demoustier-Champagne S, Nysten B. Phys. Rev. Lett. ,2000,85 :1690
- [38] Long Y Z, Luo J L, Xue J *et al.* J. Phys. :Condens. Matter ,2004,16 :1123
- [39] Wan M X, Li J C, Li S Z. Polym. Adv. Technol. ,2001,12 :1
- [40] Huang J, Virji S, Weiller B H *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2003,125 :314
- [41] Pinto N J, Johnson A T, MacDiarmid A G *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2003,83 :4244
- [42] Lei J, Menon V P, Martin C R. Polym. Adv. Technol. ,1992,4 :124

· 读者和编者 ·

2004 年第 12 期《物理》内容预告

研究快讯

时域统计分析在疾病传播动力学中的应用(熊诗杰);
单壁碳纳米管单原子空位缺陷的紧束缚理论研究(陆爱江等).

评述

高温超导机制研究近期重要进展(韩汝珊);
地球的层圈结构、力学性质和地幔矿物的高压相变(白武明等);

纳米光学和生物单分子探测(白永强等);
复杂网络研究概述(周涛等).

前沿进展

光子晶体光纤非线性特性的研究(王清月);
硅基光电集成器件研究进展(孙飞等).

实验技术

阿秒脉冲测量的研究进展(霍义萍等);
声致发光的流体动力学实验方法(陈岱岐等).

更正

本刊 2004 年第 9 期有一处更正如下:

第 623 页英文摘要的第 1 行“ at modest magnetic fields magnetic fields ”,应更正为“ at modest magnetic fields ”. 特此说明并向读者和作者致歉.

《物理》编辑部