

纳米材料

〔德〕H. 格莱特

原



社

纳 米 材 料

[德]H. 格莱特 著

崔 平 方 永 葛庭燧 译

(京)新登字 077 号

内 容 简 介

新近发展的新型的高技术材料——纳米材料因其具有特殊的性能,而显示出巨大的潜力,正在广泛地引起广大科技工作者的关注和重视。在我国,纳米材料的研究已被国家科委、中国科学院列入“八五”期间的重点支持项目。

作者 H. Gleiter 教授是纳米固体块状材料的创始人。书中引用了作者本人和他人近期发表的论文 400 多篇,详细综述了纳米材料的各种制备方法,纳米材料的结构,纳米材料在热学、电子、磁学、光学、力学等方面所显示的特性以及纳米材料的应用前景。作者还为中译本写了他的最新实验方法和最新观点。中译本另附有著名金属物理学家葛庭燧教授的一篇论文。

本书深入浅出,具有权威性。它对于我国纳米材料研究和应用具有重要的指导作用。

©

纳 米 材 料

[德]H. 格莱特 著

崔 平 方 永 葛庭燧 译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 850×1168 1/32·印张 6.125·字数 164 千字

1994 年 2 月北京第一版·1993 年 2 月北京第一次印刷

印数 1—1000

ISBN7-5022-0777-5

TL·498 定价: 6.00 元

序 言

综述新的科学领域必须谈到下述三个问题。(1)这个新领域所根据的新观念、新观察是什么?(2)在创始性研究发表后所获得的进展如何?(3)将来可想象到的发展是什么?

序言中将要评论这些问题:评论的目的是透视过去三年来的进展,采用三年期间是由于我在三年前所写的评述性论文的中文译稿也在本书中发表。

纳米结构材料的研究是1980年开始的。当时提出来要利用晶体结构的核心部分的原子排列来发展新型材料。具体来说,就是把许许多多的缺陷组合到原来是完整的晶体里,从而缺陷核心的总体积分数可与缺陷间的剩余点阵区域相比。这个建议的基础是假定在缺陷核心中所形成的原子排列是与相同化学成分的其它固态(例如晶体和玻璃)不同的一种固体物质状态,它的密度有显著的减小并且具有不同的配位数。今天在第一篇论文发表的十二年以后,纳米结构材料这个领域已经变得如此地成熟,从而有了一份单独的杂志以及连续的一系列的国际会议专门献身于材料科学和固体物理的这个年轻的后一代。

显然,在约十年的研究以后,这个领域仍然处于它的幼年时期,要全面了解它的原子结构和性质,我们或许还要作长期的努力。但是今天已有的实验和理论证据似乎已经明确地指出纳米结构材料的缺陷核心中的密度和最近邻位形明显地偏离了具有相同化学成分的晶体或者玻璃中的情况。

另一方面说,第一篇论文里所根据的假定似乎与正在增长中的大量证据相合。它提出,纳米结构材料的缺陷核心部分确实是一种与玻璃态或结晶态不同的固体物质态。由于固体的性质主要控制于

密度和最近邻位形,所以纳米结构材料很可能是获得在其它结构的材料中并不存在的性质的候选者。已经指出,纳米结构材料可以把用其它方法不能配成合金的化学元素或化合物配成合金。这些特色使纳米结构材料领域的研究活动迅速增长,这些活动不仅将加深我们的物理解,也可能最后导致能够开辟新技术应用道路的发现。

从历史上来说,对于纳米结构材料的兴趣好象与材料科学和固体物理的总趋向一致。这个趋向的特征是逐渐把研究的重点从较简单的典型结构(譬如完整硅晶体或高纯完整金属晶体)的研究转移到具有较复杂的原子排列的固体,其中有些远离平衡的状态。属于这个范畴的材料少数几个例子有:快速淬火、高能粒子辐照以及各种机械变形所产生的不平衡微结构,金属玻璃,量子阱结构,人工超晶格,二维系统,准晶材料,由快速挤压或旋压主链液晶高聚物所得到的高聚物微结构,高 T_c 超导体,碳 60 及其衍生物等。

研究这些材料所得的结果在近年来已经揭示出大量的新的物理现象,其中一些具有可望的技术上的潜力。根据密度的减小和不同的最近邻配位数,纳米结构材料很可能具有新的物理效应,因为主要是上述这两个参量控制着固体的性质。换句话说,关于纳米结构材料的进一步研究工作应当瞄准到下述三个方面:

- (1)关于具有密度远较晶体或玻璃为低的固体的物理解;
- (2)探寻与缺陷之间的结晶区域的密度减小和尺度变小有关的新效应。这种效应的发现可能开辟用目前材料所得不到的新技术的道路。

(3)探索用纳米结构材料代替现有材料以得到改进的性能。

目前致力于纳米材料的应用的大多数论文是关于第三个方面,但是长远来说,揭示新物理效应的工作或许是最能得到有效益的结果。在这种意义上来讲,纳米结构材料与半导体领域的发展有一些相似之处。在半导体领域里,基础研究与应用研究之间的紧密交互作用已被证明是关键的,这或许同样适用于纳米结构材料的发展。

萨尔布吕肯,1992年7月。

用新发现的典籍篇目。文中有不少地方引用朴面来附有关于高句丽王
孙修伯自号元表被俘的记载，为公元四世纪末，又金徽王四年（即
西历四百一十三年）所撰碑文，内容多与史书相异，因此对高句丽
历史要有所显现。

译序

1990年3月和1991年11月在中国科学院数理化学局组织下在固体物理研究所(合肥)前后两次召开了纳米固体讨论会。1992年7月,我们国家把“纳米材料科学”列入“八五”期间由30项基础性研究重大关键项目组成的“攀登计划”。这说明我国对于 10^{-9} 米(纳米、毫微米、纤)领域的研究和技术工作的重视。

90年代初,在世界范围内出现了一门全新的科学技术,即纳米技术或纳米科学技术。它包括纳米材料学、纳生物学、纳电子学和纳机械学等等,它的目的就是利用越来越小的精细技术生产出所需要的产品。

这本小册子的内容主要是介绍纳米固体的制备、结构、性质及其应用,属于纳米材料科学或纳米物理学的范围。纳米材料是由直径为纳米(nm)数量级的粒子压结而成。它包括体积分数相等的两个部分。一是直径为几个 nm 的粒子,一是粒子间的界面,前者基本上是具有长程序的晶状结构,后者是既没有长程序也没有短程序的无序结构。这个结构的特点使纳米材料具有与传统材料极不相同的性能,从而关于纳米材料的研究将为发展新材料和新技术提供可行的途径。

从 1860 年代胶体化学这个学科的诞生开始,人们就对于直径为 $1\sim 100\text{nm}$ 的弥散粒子进行了研究,大小约为 $1\sim 100\text{nm}$ 的弥散粒子被称为胶体,尺度小于 1nm 、由约 100 个原子组成的粒子被称为原子团簇。

本书的主要作者格莱特教授(H. Gleiter)是最先把 nm 级的粒子压结成 nm 固体并且用各种近代的实验方法对于这种固体的结构和性质进行系统性研究的人。1989~1990 年,他在“材料科学进展”杂

志上发表了关于纳米固体的长篇的综述性论文。这篇经典性文献里引用了近 400 篇论文,详细论述了纳米材料的制备方法及其结构和性质,深入浅出,具有权威性,对我国在这门新的科学领域的研究和应用具有重要的指导和促进作用,把它翻译出版是很有必要和及时的。我们十分感谢格莱特教授对于这次翻译工作的支持。并于今年七月寄来了一份长篇的补充性综述论文,详细介绍了这个迅速发展的领域的最新内容。

格莱特教授是一位在晶粒间界研究上有突出贡献的专家,他在 1972 年与卡尔莫教授(B·Chalmers)合著的“大角晶粒间界”一书久已脍炙人口,而纳米固体材料正是为晶粒间界或界面的研究提供了一种极其有用的样品。笔者在与格莱特教授的交往和协作中,在 1988 年根据他的尚未公开发表的许多论文的内容写了一篇题为“纳米材料的制备、结构和性能”的综述性论文,主要是介绍他和他的合作者(萨尔布吕肯)的工作,曾在 1988 年 10 月在武汉召开的第二届中国材料研讨会上作报告,并在会议论文集“新材料研究”上册发表(页 30~46)。这篇文章还在“兵器材料科学与工程”月刊 1989 年第 4 期(总第 91 期)上发表(页 1~16)。现在把这篇论文包括在这本小册子里,可能对于读者阅读格莱特教授的文章时有一些帮助。另外,笔者还在“科学”杂志 1989 年第 4 卷第 4 期发表了一篇题为“纳米材料结构与性能”的文章(页 163~167),也可能对读者有一些参考价值。

关于纳米材料的名称问题,目前还没有一致的意见,过去曾用过的名词有“纳米晶体材料”、“纳米相材料”和“团簇集合材料”。格莱特教授在他最近写的补充性综述论文里认为这些名词都不能完全描写这一类固体所可能具有的全部的各色各样的结构,从而提出了纳米结构材料(nanostructured materials)这个名词。应该注意,这个名词意指着纳米结构的材料,只是为了简便而省略了其中的“的”字。

葛庭燧

目 录

1. 引言	(1)
1.1 基本概念	(1)
2. 制备	(6)
2.1 纳米级团粒的产生	(6)
2.1.1 真空法	(6)
2.1.2 气相法	(8)
2.1.3 凝聚相法	(12)
2.1.4 包覆团粒	(14)
2.1.5 团粒排列	(15)
2.2 团粒沉积	(16)
2.2.1 高速沉积	(17)
2.2.2 用电离团粒束沉积	(17)
2.2.3 固结	(18)
2.3 其他方法	(20)
2.3.1 高能球磨法	(20)
2.3.2 合金混合法	(21)
2.3.3 沉积法	(21)
2.3.4 溶胶-凝胶法	(22)
3. 结构	(23)
3.1 化学成分	(23)
3.2 密度	(24)
3.3 微结构	(27)
3.3.1 纳米金属	(27)
3.3.2 纳米陶瓷	(32)

3.4	固结压力对微结构的影响	(33)
3.5	热稳定性	(35)
3.5.1	纳米金属	(35)
3.6	原子结构	(41)
3.6.1	X射线衍射研究	(41)
3.6.2	EXAFS研究	(46)
3.7	谱分析	(49)
3.7.1	正电子寿命谱	(49)
3.7.2	μ 子自旋研究	(51)
3.7.3	穆斯堡尔谱	(51)
3.7.4	氢吸收谱	(58)
3.7.5	喇曼散射	(61)
3.8	纳米晶体合金	(63)
3.8.1	纳米尺寸的三明治结构	(70)
4	特性	(72)
4.1	自扩散	(72)
4.2	溶质扩散	(74)
4.3	高的溶质固溶度	(78)
4.4	比热	(79)
4.4.1	低温下的比热测量	(81)
4.5	熵	(83)
4.6	热膨胀	(86)
4.7	光学和红外吸收	(86)
4.8	磁特性	(88)
4.9	电阻率	(91)
4.10	力学性质	(93)
4.10.1	弹性性质	(93)
4.10.2	内耗	(96)
4.10.3	硬度和断裂	(97)

4.10.4 纳米晶体陶瓷的低温延性.....	(100)
4.10.5 纳米晶体金属的塑性变形.....	(103)
4.11 动力学效应.....	(105)
4.12 再结晶.....	(107)
4.13 辐照损伤.....	(108)
5. 纳米玻璃.....	(109)
致谢.....	(111)
参考文献.....	(113)
纳米结构材料(增补).....	格莱特(132)
* * *	*
纳米材料的制备、结构和性能	葛庭燧(160)

1. 引言

在材料科学和固体物理领域中,研究工作的进展常常是通过下述两个途径之一取得的。一个途径是开发和应用新的研究方法,另一个途径是制备具有新奇结构特征和(或)性质的材料。属于第一个途径的例子有透射电子显微镜、穆斯堡尔谱仪和隧道显微镜。而金属玻璃、高温超导体和准晶的发现则代表了产生具有新奇结构特征和(或)性质的材料的开发工作。在纳米材料方面,则曾试图利用在晶界、相界或位错等缺陷的核中的原子排列来获得具有新原子结构和性质的固体。

1.1 基本概念

固体在低温下具有最低自由能的状态是完整晶体,即原子的三维的周期性或准周期性排列^{*}。然而,自本世纪初叶以来,人们就知道偏离这种完整有序结构的固体可能呈现出诱人的特点。实际上,大量的固体结构研究已经揭示了各种各样的偏离,这些名目繁多的偏离可以分成如下两类。第一类是由材料晶体结构的热致无序化和通过淬火方法冻结无序态得到的。玻璃(例如由熔融态快速固化得到的透明石英)、通过把高温下无序材料淬火产生的部分有序合金或全部无序态或者在一些分子化合物中冻结的取向无序,都是属于这一类的结构。图1和图2作为例子分别表示出玻璃和完整晶体的二维硬球模型,以供比较。在大多数具有玻璃态结构的材料中,密度和

* 在某些聚合固体中,一些空间排列上的原因,例如庞大的无规侧群,妨碍了完整晶体的形成。

最近邻配位数相对于完整晶体来说一般有百分之几的变化。

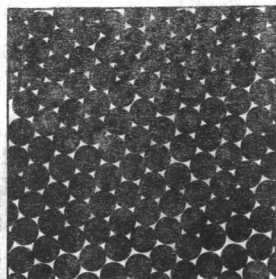
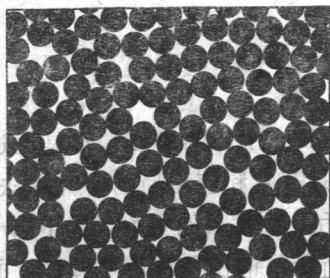


图1 二维玻璃结构的硬球模型

图2 二维完整晶体结构的硬球模型

原子密度和最近邻配位数与理想晶格(如图2)相比稍有改变。原子呈六角形排列。

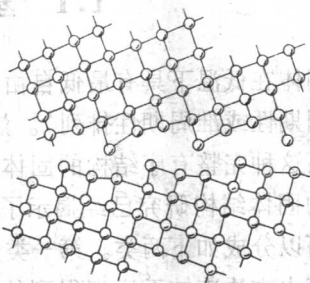
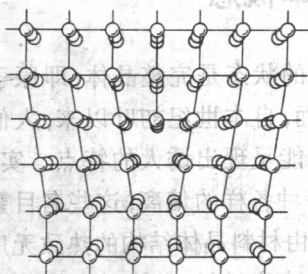


图3 简单立方晶体中的刃型位错
在位错核中,原子密度和配位数与完整立方点阵相比有所改变。

图4 NiO 中的 $\Sigma = 5310$ 晶界的原子结构,是由图5中的A段所示的高分辨电子显微照片推断得到的^[14]

在第二类无序材料中,与完整晶体的偏离是由引入空位、位错或相界等缺陷引起的。从图3、图4和图5可以看出,与引入缺陷相

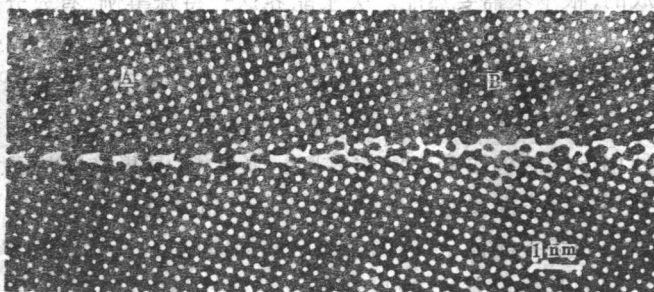


图5 NiO 中对称 $\Sigma = 5310$ 晶界的电子显微照片

黑点代表原子的位置。在晶界核中,原子密度和组态与理想点阵相比有所改变。在A段和B段的晶界结构是不同的,面相对于这两个晶体发生了垂直位移[14]。

联系的原子位移,明显地改变了缺陷核区的原子密度和配位数。例如,晶界核区的原子密度一般约减少15%到30%(见图4和图5,或参考文献[14]),这一数值几乎比大多数材料中玻璃态与结晶态之间的密度差大一个数量级。由引入缺陷造成的结构改变,不同于同一材料由于冻结高温原子结构所引起的结构改变,因为两种结构具有不同的物理起源。高温结构的起因是材料中贮存的热能,而缺陷核结构是由于以缺陷形式引入点阵的不相容

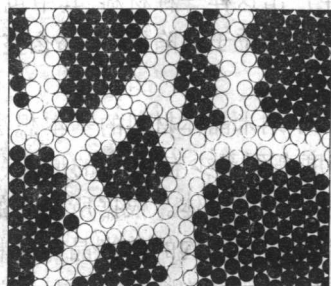


图6 二维纳米晶体材料的原子结构

此结构是按照文献[13]中给出的方法计算得的。用适用于金的莫尔斯势来表示原子间的相互作用(参见文献[13])。“晶体”部分的原子用黑圆表示。晶界核区的原子用白圆表示。

性所造成的,根本不需要热能。关于晶界这一特殊事例,有充分的实验和理论证据^[15]指明晶界核的原子结构是原子的二维的周期性排列(见图 4 和图 5)。不能把晶界描绘成一个无序薄层或像液体一样的玻璃态薄层的形式,这就以另一种方式说明了热致无序与由引入缺陷核所引起的结构改变之间的差别。事实上,晶界核结构是原子在相邻晶体势场中能量最小的排列。因此,晶界核结构取决于原子间的键合力和边界晶体学(即两晶体之间的错取向、晶界倾斜和两晶体彼此之间的平移位置)。所以在任一给定材料(例如 NiO)中都有千差万别的晶界核结构存在。图 5 给出一个例子。A 段界面相对于 B 段的小的垂直位移导致两种不同的核结构,尽管其他所有参数(晶体错取向、晶界倾斜等)都没有改变。关于常规的多晶体(晶粒典型尺寸 $\geq 1\text{ }\mu\text{m}$)的情况,大多数的结构研究例如 X 射线衍射,扩展的 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和光谱学研究中都没有看到晶界核的原子结构,因为位于晶界核中的原子份额不超过 10^{-4} 。然而,如果人们生产出这样一种材料,其中包含着很高密度的缺陷,致使至少有 50% 的原子位于缺陷核中,那么整块材料的原子结构就取决于缺陷核的结构。

关于纳米晶体材料的基本想法,就是通过引入很高密度的缺陷核,密度高到至少有 50% 的原子(分子)位于这些缺陷核内,来获得一类新的无序固体。根据所利用的缺陷类型(晶界、相界、位错等),可以产生不同结构的纳米晶体材料。但是,所有这些材料都具有下列共同的微观结构特点^[1,2,4-6]。它们都是由体积份额很大的缺陷核和(发生了应变的)晶体点阵构成的。图 6 示出了一种二维纳米晶体材料的结构。用具有不同的结晶学取向的六角形原子列阵来表示各晶体。这样,各晶体间的边界核区的原子结构就由于它们取决于晶体的错取向和晶界倾斜而不同。晶界核区(图 6 中的白圈)的特征是原子密度减小和原子间距与完整点阵的不同。造成晶界核中密度减小和边界核区内的原子间的非点阵间距的物理原因是由于沿着共同

界面连接起来的取向不同的晶体点阵间的错配*。换句话说,纳米晶体系统靠着边界区而在晶体中保持着低能结构,因为在边界区中集中了全部的错配从而形成了远离平衡的结构。在像玻璃那样的热致无序固体中并不形成类似的不均匀结构。晶体间的错配不仅与完整点阵相比有所降低,而且也使应变从边界核区扩展到小晶体去。这些应变场使原子从它们的理想点阵位置离开。原子的位移量主要取决于原子间的势能,因而预期不同的材料为纳米晶体状态时将呈现不同的原子结构。

到目前为止,所有已公布的纳米晶体材料研究都把注意力集中在靠引入高密度(典型值为 $10^{19}/\text{cm}^3$)的晶界(或相界)所获得的纳米晶体材料上。为了得到这样高的晶界密度,需要几纳米(10 nm 或更小些)的晶体尺寸。纳米晶体材料也称为超细晶粒材料^[1]、纳米相材料^[5]或纳米级晶体材料^[3]。

为了不使本评述篇幅过大,我们将主要讨论等轴纳米晶体的块材,而不涉及多层的和丝状的纳米级结构,也不涉及薄膜。在本评述的后面将加上简短的一章,介绍一个似乎是新出现的纳米级结构领域,称为纳米玻璃(nanoglasses)^[10~12]。在几篇评述^[2,4~10,16]中已经提供了我们关于纳米晶体材料的认识 and 发展的资料。这些评述清楚地指出,迄今进行的许多研究都受到一切新发展的领域都会遇到的困难的妨碍,例如样品制备的困难,缺乏可靠的标定样品的方法和目前从理论上模拟这种系统的限制。

本书内容是这样安排的。第2章论述获得纳米晶体材料的现有方法;随后几章将讨论结构(微观结构、原子排列——第3章)和纳米晶体材料的性质(第4章)。

* 纳米晶体材料的界面中的原子密度由于在纳米晶体材料中的刚体平衡^[13]受到限制而可能低于双晶或大晶粒尺寸的多晶体内的原子密度。在纳米晶体材料中的纳米级尺寸的晶体的相对侧面上所形成的具有不同原子结构的边界需要有不同的刚体平移来使两个界面上的原子密度达到最大值。如果晶体尺寸是几纳米,不同的刚体平移就会要求这一小晶体的不切实际的弹性畸变,在双晶或大晶粒多晶体中的情形并不如此。

2. 制 备

到目前为止,制备纳米晶体材料最常用的方法是通过原位压实和烧结把事先制得的小团粒固结在一起。因此,我们将首先论述属于这一类的各种技术。随后几章将讨论一些不需要事先制团粒的方法。为了论述小团粒的固结,我们参考了文献[17~24]。

2.1 纳米级团粒的产生

产生纳米级团粒的技术可以大体分为三类:真空法、气相法和凝聚相法。

2.1.1 真空法

2.1.1.1 溅射 当把一种适当物质(例如 Ar 或 Kr)的离子加速到高能并打到一表面上时,就有中性的和电离的原子和原子团粒发射出来。这种使材料蒸发的方法称为溅射。所产生的原子与原子团粒的比例以及离子与中性粒子的比例,取决于入射离子的质量和能量以及其他实验参数的变化。目前主要使用两种溅射源。高能离子在离子枪中产生,经加速打在靶材料的表面上^[25]。团粒作为整个被溅射材料的一小部分从表面上直接发射出来。用这种源产生的大尺寸团粒中所含原子的份额相当低,一般不超过所溅射原子总数的 10^{-4} 。

另一种可利用的方法是中空阴极溅射^[26]。把待蒸发的材料制成一个一端有孔的圆筒杯。在杯中放上一根同轴电极,并以杯为阴极在圆筒杯和内部电极之间加高电压。当气体通过这个系统时,即发生放电,而被电离的气体(大部分呈阴离子形式)被加速打在圆筒

的内表面,使圆筒的一部分蒸发。蒸气被约束在中空阴极内一段时间,如达到过饱和,则可发生团粒生长。Lineberger 等人^[27]已用这种源有效地制备和研究了团粒。

溅射的一个缺点是通常只产生少量的团粒,而团粒的强度分布随团粒尺寸的增大呈指数降低。这种技术大部分用于在质谱仪内部或附近形成团粒离子。在少数几种情况下,特别是碳和硅,溅射产生较宽的团粒离子分布。

2.1.1.2 激光烧蚀 这种技术使用高功率脉冲激光从固体表面蒸发团粒离子。激光的波长必须根据材料加以调整。对金属烧蚀来说,需要用紫外激光(例如氦元激光),因为许多液态金属表面在红外或可见光范围内的反射率接近 100%。在一项研究^[28]中,曾在—台傅里叶变换离子回旋加速共振质谱仪中直接放入激光烧蚀,从而可以监测团粒离子及其与一种引入的气体试剂的反应产物。

2.1.1.3 液态金属离子源 液态金属离子源一般是这样形成的:用一小段钨丝,其尖端加工成半径为几微米的形状,并用一种高于熔点的金属湿润。当在此尖端与—接地的小孔之间加上几千伏的电压时,因为静电力超过了液体的表面张力,液体被拉成锥形。在锥顶处有很高的电场,因而由场致蒸发造成了离子发射。主要是发射电离原子,但是也发射显著数量的电离团粒,甚至还有电离液滴。这种源适用于 Au, Ga, In 之类的金属,这类金属在其熔点有足够低的蒸气压,不致妨碍保持提取电压。

由液态金属离子源生产电离团粒(液滴)很像使用金属墨水的墨滴打印机。在法国已实现了微米直径的聚焦带电金滴束^[29],并已建议用这样的束来画金属线^[17]。因为这些液滴每个包含有数百万个原子,沉积率可能是很吸引人的,即使是按花样形成的这种连续象素模式也是如此。在表征用这种束生产的材料方面,还没有做多少工作。