

纳米固体材料研究动向

王昌燧 范成高

(中国科学技术大学结构分析开放实验室)

19世纪末,电子、X射线和放射性的发现,对经典物理学的理论提出了挑战,导致近代物理学的诞生。本世纪末,高温超导体的发现,原子团簇和纳米固体材料的问世,业已引起物理学家和其他专家的浓厚兴趣,这势必对凝聚态物理学产生深刻的影响。

原子团簇指几个、几十个或几百个原子或分子的聚集体。纳米固体是由粒度为1~15纳米的超微颗粒组成的固态物质。两者位于微观世界和宏观世界的交界处,属于人类认识客观世界的新层次。然而纳米固体又不同于原子团簇,它不仅在尺度上要大一些,而且组成它的纳米颗粒可以是晶态、也可以是非晶态。由于微粒尺度属纳米级,因而其界面原子的比例极大,一般占总原子数的50%左右。这部分界面原子的结构既不同于长程有序的晶体,也不同于长程无序、短程有序的非晶体,而是一种长、短程均无序的“类气体”固体结构。这种结构千差万别,目前尚无法找出明确的规律。正是纳米固体的这种特殊结构使材料自身具有量子尺寸、宏观量子隧道、小尺寸、表面和界面等效应,从而使其具有许多与晶态、非晶态以及原子团簇等不同的物理、化学性质。

人们知道,陶瓷有许多优良的性能,在人们生活和工业中得到广泛的应用。然而陶瓷又有一些严重的缺点,如性脆、烧结温度高等,这就限制了它的利用。纳米陶瓷的情况不同,它可以具有高强度和高韧性。例如德国Saarland大学的J.Karch等人的研究发现, CaF_2 和 TiO_2 纳米陶瓷材料在80~180℃范围内可产生约100%的范性形变,且在范性弯曲时,材料表面的裂纹可不扩大。于是,人们考虑,先利用纳米微晶陶瓷晶界扩散系数远高于多晶体的特点,将其在较低温度下加工成形,然后作表面退火处理,使表面部分基本转变为普通陶瓷,这样,陶瓷表面将具有普通陶瓷的硬度和化学稳定性等,而内部仍能保持纳米微晶材料的延展性。无疑,这种高性能陶瓷将拥有广泛的应用前景。

纳米磁性材料的磁学性质也十分特殊。例如,单畴临界尺寸的强磁性颗粒Fe-Co合金和氮化铁等有甚高的矫顽力。用它制成的磁记录介质材料不仅音质、图象和信噪比好,而且记录密度比目前的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 高10倍多。此外,超顺磁性的强磁性纳米微粒还可以制成磁性液体,广泛地用于电声器件,阻尼器件,旋转密封、润滑、选矿等领域。

纳米金属材料的一个显著特点是熔点极低。例如2纳米的金颗粒的熔点仅330℃左右,比通常金的熔点低700℃以上,而纳米银粉的熔点竟低到100℃。这一优点

不仅可使低温条件下烧结制成合金产品成为现实,而且可望将一般不可互熔的金属冶炼成合金,制成诸如质量轻、韧性好的“超流”钢等特种合金。

纳米金属材料还有特异的光学性能。大家知道,对于细到一定程度的金属颗粒,等离子共振致使它们呈现美丽的色彩。而当粒度细到纳米范畴时,光的反射率将显著降低,一般可低于1%,粒度越细,吸收越烈。这样,可通过颗粒尺度的改变控制吸收边的位移。利用这一性质,纳米金属材料就可用于制作红外线检测元件、红外吸收材料、隐形飞机上的雷达波吸收材料等。

纳米微粒的表面积大,通常表面活性也高,因而可制成各种高性能的催化剂。例如,使用纳米铂黑催化剂,可使乙烯(C_2H_4)氢化反应的温度从600℃降至室温,而超细的Fe、Ni、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合轻烧结体则可代替贵金属作为汽车尾气净化的催化剂。

与催化剂相反,一些纳米材料具有良好的耐腐蚀性能,例如纳米 $\text{Al}_{1.92}\text{Cr}_{0.08}\text{O}_3$ 薄膜既耐强酸、又耐强碱,完全不同于纳米或多晶的 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 膜。而最近,中国科技大学结构分析开放实验室的研究发现,春秋到三国期间的“黑漆古”铜镜的表面层主要由一种纳米晶体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 组成。“黑漆古”铜镜是我国古代青铜文化的杰出代表,具有极高的鉴赏和保存价值。然而,使科学家倾倒的是其优异的耐腐蚀性能。几十年来,他们潜心求索,希望探明其中奥秘。现在看来,这一谜底的揭示,可能还有待纳米晶体 $\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 的结构和性能的研究。

纳米固体的特殊结构和奇异性质,特别是对基础研究的意义,使许多国家继德国和美国之后,迅速开展研究。纳米材料研究,目前首先着重于制备方法,特别是薄膜制备方法的研究。除用惰性气体沉积和真空成型方法外,诸如水热法、水解法、反相胶束法和机械合金化等方法皆已建立起来。与此同时,表征纳米固体的手段和方法以及有关其结构成份的研究也常有报道。具有原子分辨率的高分辨电镜、扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等手段不仅能直观地给出纳米固体的结构,而且可以实时反映纳米固体界面的运动。显然,纳米晶体结构的研究,无论对材料制备,还是对物理、化学性质的研究,都是至关重要的。

毫无疑问,纳米固体的研究,已成为物理学科的前沿课题,可以预计,至少在今后20年内,它仍将是物理学科的一个热点。纳米固体和原子团簇的研究,很可能引起物理科学和材料科学的一场新的革命。

(责任编辑 孙立明)