

纳米材料的研究进展

文玉华 周富信 刘日武

中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100986

摘要 纳米材料是由尺度在 $1 \sim 100$ nm 的微小颗粒组成的体系. 由于它具有独特的性能而备受关注. 本文总结了近几年来纳米材料的研究进展, 着重从纳米材料的制备、微观结构、力学及热力学性能的研究情况作了一个概述, 总结了有关纳米材料的几个研究热点以及分子动力学计算机模拟在纳米材料研究中的应用. 最后并指出了几个急待研究的工作.

关键词 纳米材料, 制备及合成, 微观结构, 性能, 分子动力学计算机模拟

1 前言

纳米材料 (NsM) 的概念最初是在 80 年代初期由德国学者 Gleiter 教授提出并首次获得人工制备的纳米晶体^[1]. 纳米材料又称超微细材料, 是由微小颗粒——绝大多数是晶体, 其特征尺度至少在一个方向上为纳米量级——组成的固体^[2], 其典型的晶粒尺度为 $1 \sim 100$ nm. 纳米材料的出现引起了世界各国的广泛关注, 并相继开展了对这种新材料的研究工作. 近十几年来, 随着高尖端技术的快速发展, 关于高性能新型纳米材料的开发促使人们对固体微粒的制备、结构、性质和应用前景进行了广泛深入的研究. 随着物质的超微化, 纳米材料表面电子结构和晶体结构发生变化, 产生了宏观物体所不具有的四大效应: 小尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应, 使得其具有传统材料所不具备的一系列优异的力、磁、电、光学和化学等宏观特性, 从而使其作为一种新型材料在宇航、电子、冶金、化工、生物和医学领域展现出广阔的应用前景, 因而使得纳米材料的研究成为当今世界材料科学、凝聚态物理、化学等领域中的一个热门课题^[3~11]. 为了适应对纳米材料研究发展的需要, 美国的 Acta Metallurgica Incorporation 从 1992 年起专门创刊《Nanostuctured Materials》杂志, 并向全世界发行. 美国还建立专门的机构 Nanophase Technologies Corporation, 研究开发、生产和制造广泛工业应用的纳米材料. 两年一届的纳米材料的国际会议至今已召开了五届 (第五届已于 2000 年 8 月在日本仙台举行). 关于纳米材料的学术论文数量近年来急增. 纳米材料被誉为“21 世纪的新材料”得到了世界各国的承认和深入研究. 我国系统开展纳米材料的科学研究始于 80 年代末, 经过十几年的努力, 已经做出了一批高水平, 有国际影响的工作, 整体水平和实力紧步美、日、德等西方国家之后, 受到国际学术界的高度重视. 国内已有中国科学院、南京大学、浙江大学、北京大学、清华大学等多家单位相继展开了对纳米材料的研究工作.

根据具有纳米尺度的维数, 可以将纳米材料划分为: 零维 (原子团簇和超微粒子)、一维 (纳米管、线)、二维 (纳米薄膜、多层膜), 以及三维块体材料 (由原子团簇及超微粒子组成). 而广义

的纳米材料则主要包括：(1) 纳米晶体和纳米玻璃材料；(2) 金属，半导体，或聚合物纳米管和纳米薄膜；(3) 金属键，共价键或分子组元构成的纳米复合材料；(4) 人造超晶格和量子阱结构；(5) 半结晶聚合物和聚合物混合物。目前，世界各国对纳米材料的研究主要包括制备、微观结构、宏观物性和应用等四个方面，研究集中在实验和理论研究。实验研究主要运用各种分析手段来观察和探测材料的微观结构及其变化，探讨结构与性质的关系。运用的仪器和方法主要有：透射电子显微镜 (TEM)、小角中子散射 (SANS)、X 射线衍射 (XRD)、Mossbauer 谱学、扩展 X 射线吸收谱精细结构 (EXAFS)、正电子湮没 (PAS)、高分辨率电镜 (HREM)、原子力显微镜 (AFM)、扫描力显微镜 (SFM)、扫描隧道显微镜 (STM) 和扫描探针显微镜 (SPM) 等。理论研究则侧重于模型的建立及相应的理论演化和计算机模拟。经过了十几年的研究与发展，纳米材料的制备与合成技术、结构表征、力学、物理、化学性能等方面的研究取得了显著性的进展。目前已有一些综述性论文^[2~11]论述纳米材料的研究进展情况。本文将综述近几年来在纳米材料的制备及合成、微观结构和性能方面的研究进展。最后简要地介绍在纳米材料中的几个研究热点，以及分子动力学计算机模拟在纳米材料研究中的应用。

2 纳米材料的制备与合成

自从 Gleiter 等 (1981)^[1]首次应用惰性气体凝聚 (IGC) 结合原位冷压成型法 (In-situ Compaction) 在实验室制备出纳米晶体样品以来，又提出和发展了机械研磨法^[12]，非晶态晶化法^[13]，电沉积法^[14]等许多种制备方法。纳米材料的制备及合成方法一直是纳米材料研究领域的一个很重要的课题。因为制备工艺和过程的研究与控制对超微粒的微观结构和宏观性能具有重要的影响，所以纳米超微粒的制备技术成为关键。制备纳米超微粒的途径大致有两种：一是粉碎法，即通过机械作用将粗颗粒物质逐步粉碎而得；另一种是造粉法，即利用原子、离子或分子通过成核和长大两个阶段合成而得。以物料状态来分则可归纳为三类：气相法，包括物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、微波等离子体、溅射法等^[15~17]；液相法，包括化学沉积、溶胶-凝胶过程、凝胶-燃烧法 (Gel-Combustion)、溶液的热分解和沉淀、快速凝固、电沉积法等^[14,18,19]；固相法，包括非晶态晶化、高能机械球磨 (HEBM)、严重塑性变形 (SePD)、等槽角压 (ECAP)、高能粒子辐照和火花蚀刻等^[12,13,20~23]。其中，以惰性气体冷凝法最具有代表性^[24~27]。

目前在制备及合成技术中存在两个主要的困难：(1) 目前的合成技术难于合成理想的，即大尺寸、无污染、无微孔隙且晶粒尺寸细小均匀的纳米样品。它对研究纳米材料的晶粒尺寸效应对结构与性质的关系是至关重要的。但运用以上方法均难以达到这一目标，例如用惰性气体冷凝法制备的超细微粉冷压合成技术，其工艺复杂，成本高，且冷压合成的样品中含有大量的微孔隙；机械研磨法造成了污染及氧化难以去除，且造成样品内部有严重的内应力；非晶态晶化法受原材料形状的限制，要想获得三维大尺寸纳米材料还需改进制备工艺。(2) 由于成本昂贵，样品尺寸及材料类型的限制，使得大多数合成纳米材料的技术尚难于实现工业化。目前在获得大体积、接近完全密实的纳米材料样品方面获得了一些进展^[28,29]。关于纳米材料制备科学的研究主要集中在两个方面：(1) 纳米粉末的制备技术，理论机制和模型，以便提高纳米材料的质量和产量。(2) 纳米粉末的固结技术，以获得密度和微结构可人为控制的材料。纳米材料的制备及合成技术必将成为今后一段时间纳米材料的一个主要的研究方向，因为它不仅直接影响到对纳米材料的结构和性能的深入研究，而且也对它的应用起着决定性的作用。

3 纳米材料的微观结构

纳米材料的微观结构直接影响到它的各种性质，因此，对纳米材料的原子尺度和纳米尺度

的微观结构的了解是很重要的。关于纳米材料的微观结构, Siegel^[30]曾作过一个回顾。目前对纳米材料的微观结构研究主要集中在晶粒内部结构、晶界结构和结构的稳定性三个方面。

3.1 晶粒内部结构

以前人们普遍地认为纳米晶体中的晶粒内部和普通多晶体一样具有完整的晶体结构, 因此在对其结构和性能分析时, 往往忽略晶粒内部的作用而只考虑界面作用。近来的研究表明, 纳米尺寸的晶粒内部结构与传统的普通多晶体有很大的区别, 表现为点阵偏离、晶格畸变和晶粒内部的密度降低。

Zhao 等人^[31]研究纳米晶 Se 的结果表明: 晶粒尺寸的减小引起平均微观畸变的增加, 畸变量沿 (100) 方向上升而沿 (104) 方向降低, 表现为各向异性增强。孙伟等人^[32]模拟了纳米晶 Cu 后发现: 随着晶粒尺寸的减小, 纳米晶体中的晶粒及晶界的密度降低, 而晶粒及晶界内的能量增加。当晶粒度小到一定尺寸以下, 纳米晶体中晶粒的点阵常数会减小 (比如 nc-Al^[33]) 或者增大 (比如 nc-Se^[34]), 对纳米晶 Se 观察到先增大后减小的现象^[35], 亦即晶格会发生畸变。这种晶格畸变程度与晶粒尺寸有关, 随着晶粒尺寸减小, 晶格畸变量显著增大^[36~38]。这说明晶格畸变现象与样品的制备过程、热历史、微孔隙等诸多因素有关。因此, 纳米晶体中的晶格畸变的本质原因及对纳米材料性能的影响有待进一步研究。

3.2 晶界结构

最初 Gleiter 等利用多种结构分析 (如 X 射线衍射, 中子散射, Mossbauer 谱, EXAFS, 正电子湮没等) 研究了纳米单质金属晶体的界面结构, 认为其处于短程无序, 长程亦无序的高度无序状态, 具有类似气体结构的所谓“类气体结构 (gas-like)”^[7]。近年来, 这些结论受到了来自实验的挑战。实验结果表明: 界面上的原子既存在有序排列 (和粗晶多晶体相同, 比如 nc-Pa^[39]), 也存在无序排列 (和粗晶多晶体情况不同, 比如 nc-Pb^[40])。有序和无序原子结构在界面中所占的比例与材料制备和处理工艺过程有关。无序结构是一种亚稳态结构, 在外界作用下会放出能量而转变为低能有序结构。Li 等人^[40]用 HREM 直接观察冷压合成的纳米 Pb 样品, 发现存在晶体位错及部分无序晶界结构, 而在非晶晶化法制得的纳米晶体样品中未发现无序晶界。在电子束辐照 (Electron Beam Irradiation) 下, 纳米 Pb 样品部分晶界上的无序原子转化为有序结构。

纳米材料中位于晶界或界面上的原子占有相当大的体积百分数, 其大小强烈依赖于晶粒尺寸^[41]。若设界面的平均厚度为 δ , 通常包括 3 到 4 个原子层, 晶粒平均直径尺寸为 d , 则界面所占体积百分数为^[11]

$$C_i = \frac{3\delta}{d} \quad (1)$$

若设晶粒平均直径为 6 nm, 界面平均厚度为 1 nm, 则比例 $C_i = 50\%$, 若 $d = 100$ nm, 则 $C_i = 3\%$ 。可见, 随着晶粒尺寸减小, 纳米材料中界面所占比例迅速增加。Zhao^[42]研究了尺寸在 13~60 nm 的纳米晶 Se 后发现, 晶粒内的结构 (键长、配位数) 基本未变, 而晶界间距增大, 同时晶界处于低能构型, 不同于类气体结构。Wang 等人^[43]利用分子动力学 (MD) 计算机模拟了单质纳米晶体的微观结构特征, 结果显示纳米晶体的晶界能随着晶粒尺寸减小而降低。常明等人也模拟了单质纳米 Cu^[36], Fe^[37,38] 晶体, 结果显示: 随着晶粒尺寸减少, 晶界与晶粒的结构区别越来越小。这些结果表明, 纳米晶体的界面结构依赖于晶粒尺寸的大小。界面性能和热力学特性与界面结构密切相关。Lu 等人的研究显示: 随着晶粒尺寸减小, 纳米 Se 的晶界焓降低^[44], 纳米 Ni-P 合金的界面过剩能 ΔE_m 也呈明显降低趋势^[45], 这显示晶界的内禀本质也发生了变化。

3.3 结构稳定性

纳米材料中大量的晶界处于热力学亚稳态, 在一定的外部条件下将向较稳定的亚稳态及稳

定态转化, 一般表现为固溶脱溶, 晶粒长大和相变三种形式. 纳米晶体一旦发生晶粒长大成粗晶材料, 就会失去其优异性能. 因此, 纳米材料的热稳定性一直是一个重要的研究课题.

根据经典的多晶体长大理论^[46], 晶体长大的驱动力 $\Delta\mu$ 与晶粒半径尺寸 r 成反比, 即

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma\Omega}{r} \quad (2)$$

其中 γ, Ω 分别为界面能和原子体积. 可见, 随着晶粒尺寸的减小, 晶体长大的驱动力显著增大. 因此, 从理论上讲, 纳米晶体材料的热稳定性要远远低于粗晶材料, 即便是在常温下, 也难以稳定存在. 然而, 大量的事实表明, 纳米材料具有很好的热稳定性. Zhang^[47] 发现纳晶 Ag 的热稳定性温度为 473 K, 而 Lu 发现 CrSi₂ 的热稳定性温度可达 993 K^[48]. 绝大多数纳米晶体在常温下不长大, 曾观察到纳米晶体的晶粒长大温度在 1000K 以上^[49]. 单质纳米晶体的熔点越高, 其晶粒长大温度越高, 一般为 $0.2 \sim 0.4T_m$ 之间, 比普通多晶体的再结晶温度 ($0.5T_m$) 略低. 少量杂质的存在会提高纯纳米晶体的热稳定性. 如在 Ag 纳米晶体中加入 7.0% 的氧, 会使其长大温度升高到 513 K^[50], 在纳晶铜中也观察到类似的现象^[51]. 合金纳米晶体的晶粒长大温度往往较高, 通常高于 $0.5T_m$. 另外在晶粒尺寸为 7~48nm 的 Ni-P 纳米晶体中发现一种反常的热稳定性现象^[52], 即晶粒尺寸越小, 纳米晶体的热稳定性越好, 表现为晶粒长大温度及激活能升高, 这与经典的多晶体长大理论相冲突.

纳米材料的热稳定性机理是一个亟待研究的课题, 除了要考虑晶粒的稳定性因素外, 还应该考虑界面、晶格畸变等因素的影响. 晶粒长大只是纳米材料结构失稳的表现形式之一.

4 纳米材料的性能

晶界对材料的性能有重大影响, Langdon^[53] 曾对界面在不同晶粒尺度的材料中的作用机理做过总结性的文章. 固体的许多性能, 比如力学、热学、磁学性能在很大程度上取决于原子近邻间的状况. 由于纳米晶体物质的界面与通常粗晶粒材料大不相同, 因而可以预想与其结构相关的性能将发生相当大的变化, 这已得到实验的验证^[51]. 下面将着重概述一下近年来在热学、力学方面研究的一些进展.

4.1 热学性能

目前, 对纳米材料的热学性能的研究比较少. 最初的性能测试结果表明, 应用惰性气体冷凝一原位冷压合成的纳米晶体材料, 其性能与普通的多晶体有很大差异, 比如 295 K 时的纳米晶体 Pb 的定压比热 C_p 较同质粗晶体高 54%, 纳米晶体 Cu 的热膨胀系数 α_L 比粗晶 Cu 高 80%^[11].

然而, 近年来的研究表明, 纳米晶体材料中的微孔隙及杂质对材料的热学性能有显著影响. 通过对无微孔纳米晶体 Ni-P 合金样品研究发现: 其比热较同成分普通多晶体仅高 2%^[13]. 这一结果说明微孔隙对材料的热学性能有显著作用. 热膨胀系数对材料的微观结构相当敏感. Zhang^[54] 研究了纳晶 Se 的热膨胀系数与晶粒尺寸的依赖关系. 结果表明, 随着晶粒尺寸减小, 其热膨胀系数 α_L 显著增大, 其界面的热膨胀系数比晶粒内部的热膨胀系数高 3~5 倍. 而且, 随着晶粒度减小, 晶界的热膨胀系数逐渐增大. Lu^[55] 在无孔隙纳米晶体 Ni-P 中发现: 热膨胀系数的相对变化量 $\Delta\alpha/\alpha_L$ 与晶粒尺寸的倒数呈现非线性关系. 这说明, 随着晶粒尺寸的减少, 其界面及晶粒的热膨胀系数发生变化, 表现为界面的自由体积减少, 晶格发生畸变. Gaffet 等人^[56] 研究了纳米晶 Cu 及 Ni 的压缩性后发现: Cu 的体积模量对晶粒尺寸变化并不敏感, 而当晶粒度减小时, Ni 的体积模量显著增大. 这说明不同的晶粒结构对纳米材料的性能有不同的影响.

4.2 力学性能

晶界对于物质的力学性质有重大的影响。纳米材料的晶粒尺寸极小而均匀，且晶粒表面清洁对于力学性能的提高都是有利的，因此纳米材料的力学性能与常规的大晶体材料相比有许多优点。目前，关于纳米材料的力学性能研究，已经涉及硬度、断裂韧性、压缩和拉伸的应力-应变行为、应变速率敏感性、疲劳和蠕变等方面^[7]。所研究的材料涉及不同方法制备的纯金属^[16,17,23]、合金^[20,21]、金属间化合物^[24]、复合材料和陶瓷^[57]。研究纳米材料本征力学性能的关键是获得内部没有(或很少)孔隙、杂质、或裂纹的块状试样。由于试样内存在各种缺陷，早期的许多结论已被最近的研究结果所否定。

弹性模量的物理本质表征着原子间结合力。可以认为弹性模量 E 和原子间的距离 a 近似地存在以下关系^[11]

$$E = \frac{K}{a^m} \quad (3)$$

其中 K, m 为常数。早期的研究认为纳米晶体材料的弹性模量明显低于相应的粗晶材料。比如纳米晶体 Pb 的杨氏模量及切变模量只相当一般晶体的 72% 及 80%，而纳米 CaF_2 的杨氏模量只相当一般粗晶的 34%^[11]。然而，最近的研究结果表明，这有可能是由于样品中的缺陷造成的。Qin 等人^[25] 应用激光超声速技术研究回火及致密化过程对弹性模量的影响后发现：纳米晶体 Ag 样品(平均晶粒尺寸为 30nm)的泊松比 ν ，剪切模量 G 及杨氏模量 E 均低于多晶体 Ag。其泊松比随着相对密度的变化呈现非单调变化，在 93% 处，泊松比达到极小值。而弹性模量则呈现单调非线性变化如图 1 所示。可见，弹性模量随密度变化呈现三个明显的阶段，剪切模量呈现与弹性模量相似的趋势。第一、三阶段是由于未成形界面数和界面缺陷的减小，纳米晶体的弹性模量明显下降，点阵畸变程度增大，可见是由于晶界及晶粒内原子间距变大的原因。但弹性模量的减小不仅仅与晶粒及晶界上的原子间距变化有关。Agostino^[58] 模拟了纳米晶 Ni 的弹性模量发现其只有微小的下降。

Sanders 等人^[27] 对用惰性气体冷凝法制得的纳晶 Pb 及 Cu 样品研究发现，其外推的无空隙度下的 Pb 的弹性模量为 $130 \pm 1 \text{ GPa}$ ，接近于相应粗晶的值 133 GPa ，Cu 的弹性模量为 $121 \pm 2 \text{ GPa}$ ，仅低于粗晶 128 GPa 的几个百分点。两者的弹性模量随着空隙度的增大而呈现近似线性下降趋势。他们认为纳米晶体的弹性模量低于粗晶值主要因为：(1) 不精确的测量；(2) 低密度样品。Shen 等人^[59] 的研究结果也支持这一结论。Kim^[60] 为了解释纳米晶体材料的弹性模量下降的原因，提出其由晶体相和界面相(包括界面，三叉结，空隙)组成，并根据 Budiansky 自洽方法建立了一个模型，取得了与实验比较一致的结果。

许多纳米纯金属的室温硬度比相应的粗晶高 2~7 倍^[7]。随着晶粒度的减小硬度增加的现象几乎是不同制备方法的一致表现，即硬度与合成的方法无关。合金提高硬度的现象也有实验证明。Zhu 等人^[20] 对纳晶 Fe-Cu 合金结构进行了研究。结果表明，随着 Cu 含量的增大，晶粒尺寸减小，其维氏硬度基本呈线性下降，但 Fe-Cu 合金的硬度仍相当于多晶体 Fe 的 6~7 倍(达 600~700 GPa)。相比之下，Fe-Cr 合金则明显提高了其力学性能。随着 Cr 含量增加，其硬度上升，在 Cr 含量为 15% 时，其硬度可达 900 GPa。这说明不同的合金对硬度的影响是不同的。这

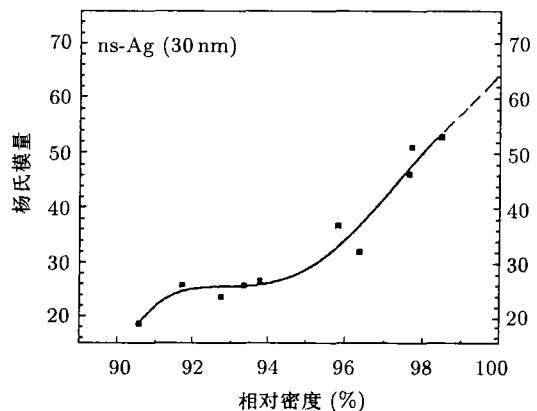


图 1 杨氏模量与相对密度的关系(参见文献 [25])

种合金对力学性能的影响与其界面上的原子成键的强度有关，其混合焓的正负与大小影响到界面控制的材料力学性质。混合焓为正，则起软化作用；混合焓为负，则起增强作用。

Hall-Petch 关系，亦即屈服应力与平均晶粒尺寸的平方根的倒数成线性关系，曾是长期以来提高金属材料强度的指导规律之一^[61]。根据 Hall-Petch 关系，对屈服应力有

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (4)$$

其中 σ_0 为移动单个位错时所需的点阵摩擦阻力， k 是常数，随不同的材料而不同。对硬度应有

$$H_v = H_0 + k_H d^{-1/2} \quad (5)$$

其中 H_0, k_H 是常数。它们都是半经验公式，可用位错塞积 (Dislocation Pile-up) 或位错网 (Dislocation Network) 来解释。纳米金属材料制备成功以后，当晶粒尺寸小于 100nm 以下时，Hall-Petch 关系是否成立已经引起了许多学者的兴趣^[62]。目前关于这方面的研究甚多。在纳米尺度范围内，这一经典公式遇到了挑战。对纳米纯金属 Cu 的研究表明，随着晶粒的减小，既有正 Hall-Petch 关系^[63]，也有反 Hall-Petch 关系^[64]。但对纳米晶 Pb 的实验表明，其显微硬度保持基本不变^[27]。随着对纳米材料的进一步了解，发现制备过程中的许多因素，比如密度、压实压力，都会对纳米材料的内在关系产生很大的影响^[65]。Yang 等人^[26]考虑密度及固结压力对纳米晶体 Cu 的显微硬度的影响时发现：随着压实压力增大，纳米晶体 Cu 的密度升高，其显微硬度也升高，最高达到粗晶铜的 6 倍 (压力为 2.5 GPa 时)，因此实际上是密度影响了 Cu 的硬度。但随着晶粒尺寸的减小，呈现出混合 Hall-Petch 效应。目前有一种倾向认为^[66]：由于改变制备过程中的原子簇大小而合成的纳米金属材料，随着晶粒减小，硬度上升；而对于一个通过多次回火而形成的不同晶粒尺寸的样品而言，随着晶粒尺寸减少而硬度下降。Schiotz^[67]运用分子动力学模拟纳米晶 Cu 后发现：随着晶粒尺寸的减小，屈服应力降低，显示出软化趋势。这种软化可能是由于界面上存在大量的小滑移缘故。

为了解释 Hall-Petch 倾角的减小甚至变负的原因，尽管已经提出了几种模型^[68]，但均不能较好的解释。Song 等人^[69]总结了对纳米材料正、反 Hall-Petch 效应的研究，认为纳米晶体可以看作由晶粒相和晶界相两相组成，并提出了新的 Hall-Petch 公式来解释正、反 Hall-Petch 效应的问题。他们认为，在纳米晶体中存在一个临界晶粒尺寸 d_c (其值随材料不同而变化)，当晶粒尺寸在 d_c 以上时，晶界阻碍晶粒的变形，表现为正 Hall-Petch 效应，可由公式 (4) 来表达；相反，在 d_c 以下时，晶粒阻碍晶界的滑移，表现为反 Hall-Petch 效应，则由下式表达

$$\sigma = \sigma_{gb}^0 + K(1 - C_t) \quad (6)$$

其中， σ_{gb}^0, K, C_t 分别为界面强度，常数和界面所占的体积比例 (参见 (1) 式)。Hahn 等人^[70,71]也提出了一个晶界滑移模型，由特征尺度 L_0 来描述晶粒度。当 $L \gg L_0$ 时，晶界滑移占主要地位，呈现反 Hall-Petch 效应。硬度由下式刻画

$$H_V = H_{V_a} - \frac{m_2}{L}(L - L_0)^{1/2} \quad (7)$$

其中， H_{V_a}, m_2, L_0 可由对实验结果拟合得出。目前，关于反常 Hall-Petch 效应出现的原因众说纷纭，还没有一个比较好的解释，有待进一步研究。

按常规力学性能与晶粒尺寸关系外推，纳米材料应具有高强度，又具有较高韧性。这结论是建立在一般多晶体材料的基础上的。迄今为止，得到的纳米金属材料的韧性都很低^[63]。例如晶粒小于 50nm 的 Cu，总延伸率仅为 1%~4%，晶粒尺寸为 110nm 的 Cu，其延伸率为 8%^[4]。孙秀魁等人^[16,17]对用等离子蒸发法并进行 540~635°C 的真空热处理、冷压后制备的纳米晶体 Al

进行了拉伸试验。结果表明,其屈服强度和断裂强度分别为同质粗晶的12~16倍和5~6倍(粗晶Al的 $\sigma_{0.2}$ 为15~20MPa, σ_b 为50~70MPa)。延伸率为7.7%,比同质冷轧粗晶体(延伸率大约为6%)高28%。试样断口为韧窝状,即典型的塑性断裂。他们认为强度的提高主要是因为界面位错运动的阻碍。对冷压成形的纳米晶Al,晶粒尺寸为53nm,其断裂延伸率仅为4%。若热处理温度降低到570°C时,则仅有1%左右,远低于其相应粗晶材料。这主要可能是因为纳米晶体材料中存在各种缺陷,微观应力及界面状态等。用适当工艺制备的无缺陷,无微观应力的纳米晶体Cu,其拉伸应变量达30%^[4]。Swygenhoven^[72~74]的模拟表明,对纳米晶Ni的塑性变形可达30%,伴随出现晶界滑移,晶粒转动和晶界运动,其中晶界滑移在塑性变形中占主要地位。

一个多世纪来,陶瓷增韧一直是人们孜孜以求的目标。自从纳米晶体材料在实验问世后,这个问题可望得到解决。近年来关于纳米陶瓷的研究越来越多。最早制成的纳米陶瓷是应用惰性气体冷凝法制备成功金属Ti后并在超高真空室中将其氧化制得平均粒度为12nm纳米晶粒TiO₂,进而采用原位压实^[75]。实验表明,一般陶瓷材料随着强度升高而断裂韧性下降,而纳米晶体TiO₂的断裂韧性 K_{IC} 随强度升高而升高,表现出既具有高强度又具有高韧性^[9]。有的纳米陶瓷的塑性变形可达100%^[7]。因此,纳米陶瓷必将成为今后的一个研究热点。

在一般多晶体中,产生超塑性行为需要满足三个条件^[76]:(1)细晶粒尺寸;(2)变形温度高(大于 $0.5T_m$);(3)应变速率敏感系数 m 大于0.3。而Mishra^[21]利用严重塑性变形制得的纳米晶Pb-Sn合金在室温下实验即观察到超塑性现象,其伸长可达300%。此时,应变速率敏感系数 m 为0.45,意味着晶界面滑移机理。Valiev^[49]对纳米晶Zn-22%Al合金也观察到超塑性现象。在393K时,Zn-22%Al合金伸长量为450%,而在473K时竟达到1540%,这可能是小晶粒尺寸和高扩散率的原因。Lu等人在室温下得到的纳米晶铜的伸长量达5000%且没有发生应变硬化,而是由于晶界错配的加剧,晶界的滑移造成的^[77]。McFadden也在943K($0.37T_m$)观察到了纳米Ni和923K时Ni₃Al的低温超塑性现象^[78]。Agostino^[58]模拟了纳米晶Ni的塑性变形,结果表明在低温下拉伸应力为5GPa纳米样品Ni即经历了达400%的超塑性变形而没有断裂,高出粗晶临界伸长量的7倍。这种超塑性在金属间化合物、陶瓷中也出现过^[63,79]。这些都与普通多晶体有很大的不同。

纳米材料的蠕变研究,也显示了与普通多晶不同之处。Coble蠕变关系^[80]曾是晶体中晶界扩散蠕变的经典公式之一,表达式为

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\Omega\delta D_{gb}\sigma}{kTd^3} \quad (8)$$

其中, $\dot{\epsilon}$ 、 B 、 Ω 、 δ 、 σ 、 D_{gb} 、 k 、 T 、 d 分别为应变蠕变速率,常数,原子的体积,晶界的厚度,拉伸应力,晶界扩散系数,玻尔兹曼常数,绝对温度和晶粒尺寸。根据这一关系,由于纳米材料的晶粒直径 d 相当小,因而其应变蠕变速率应该相当大。然而,实验结果并非如此。Sanders等人^[27]对用惰性气体冷凝法结合原位压实制得的纳晶Cu,Pb及Al-Zn合金进行了研究,发现其应变蠕变速率低于应用Coble蠕变关系计算出来的值2~4个数量级(在 $0.24\sim 0.64T_m$ 范围内),这可能是由于低能晶界及小晶粒尺寸对位错运动阻碍占优的原因。Swygenhoven^[73]模拟了晶粒尺寸为5.5nm的纳米样品Ni的蠕变实验,观察到了在经典蠕变实验中出现的三个阶段。

目前对纳米材料的疲劳行为研究的比较少,有些结论甚至互相矛盾,例如对纳米晶Cu的疲劳实验结果显示了软化^[81]和无软化^[82]两种不同的现象。Vinogradov^[82]对纳晶Cu的研究显示:与同质粗晶体相比,纳米晶体有较高的饱和应力,呈现显著的Bauschinger效应;其疲劳性能与内部结构和热处理温度有关。Hashimoto^[83]对用ECAP方法制备的纳晶Cu进行了疲劳实验研究后发现:材料的软化与否与晶粒结构有关。在不同的循环应变 ϵ_{pl} 下,纳晶Cu在250MPa达到饱和,而对于一般粗晶Cu则为110MPa。在循环变形的过程中出现再结晶和晶粒长大现象,其硬度也随之下降。

普通多晶体材料中的位错理论已经成熟并由实验所验证^[76]。普通多晶体的塑性变形一般是通过晶格位错移动或扩散蠕变而发生的。当晶格位错固定不动时，材料在低温下就易发生脆断。许多常规陶瓷材料即属这种情况。在纳米晶体中，由于晶粒尺寸很小，位错不易移动，应该在低温下就会发生脆断。然而事实并非如此。对纳米晶 Ni 在低温高载下的塑性变形的模拟显示，其塑性变形机制主要是界面滑移、界面转动和界面运动，没有位错增殖和运动，这与粗晶材料是截然不同的^[72,73]。Chen^[84]应用分子动力学模拟研究了纳米晶体 α -Fe 的原子结构。结果发现：当晶粒尺寸足够大时，位错才存在于晶粒内部。有一个临界晶粒尺寸（大约为 9 nm）。预先设置在晶粒中的位错在固结过程中都消失了，且对其它位错的产生并无影响。最终存在于纳米晶体中的位错都是在固结过程中产生的。固结压力影响位错产生的数量。压力越高，产生的位错数量越多。Rawers^[85]的实验结果表明：位错不再被约束在纳米晶体内部，一旦产生就迅速地扩散到晶界上，这是与普通多晶体不同的地方。位错在纳米晶体中的存在组态及作用机理有必要进一步研究。

总之，纳米材料呈现与普通多晶体材料截然不同的热力学、力学性能，与它的独特的微观结构、制备工艺、热历史有着密切的关系。如何正确地阐明纳米材料的结构与性能之间的关系，将是一项重要而又艰巨的工作。

5 纳米材料的几个研究热点

目前，对纳米材料的应用研究热点主要集中在纳米管、线，纳米薄膜，纳米复合材料等几个方面。下面将对它们作简单的介绍。

5.1 纳米管

自从日本的 Iijima^[86]在 1991 年发现碳纳米管以来，由于其奇特的物理、化学特性和潜在的应用前景而日益受到人们的关注^[87~89]。碳纳米管是由多个碳原子六方点阵的同轴圆柱面套构而成的空心小管，相邻的同轴圆柱面之间间距与石墨的层间间距相当，约为 0.34 nm。根据碳纳米管的结构可分为单层和多层碳纳米管两种类型，又可根据其螺旋角而分为螺旋和非螺旋两种。碳纳米管的直径约为几个到几十个纳米，长度为几个到几十个微米。其物理、化学性质与它的结构（如管直径，碳原子排列的螺旋角）有关。碳纳米管作为一维纳米材料，重量轻，六边形结构连接完美，比碳纤维少得多，其强度极高，弹性模量也极高。其杨氏模量最低在 0.40 TPa，最高可达 3.7 TPa，其性能优于当前任何纤维^[90]。将其作为复合材料增强体，预计可表现出良好的强度和弹性，抗疲劳性及各向同性。其可以做成吸波材料，具有比一般吸收材料高得多的光吸收率。人们可以用这一特性着手研究其在军事隐形，蓄能，吸波等方面的应用^[91]。

作为纳米材料的一个新成员，碳纳米管这颗新星，正以其不同凡响的物理、化学性能受到人们日益广泛的关注。它的发现才仅仅几年，就引起了物理，化学，材料科学界的广泛关注。目前，中国科学院，北京大学，清华大学，浙江大学等都对碳纳米管有深入研究，并在不同领域取得了不同的成果。如中科院物理所解思深等人^[92]用 CVD 方法制备出目前最长的碳纳米管阵列，其长达 2 mm；北京大学化学学院顾镇南等人^[93]用电弧法合成了单层碳纳米管，用其作成了世界上最细的、性能最好的扫描探针，获得了精细的热解石墨的原子形貌像。相信随着对碳纳米管研究的深入，必将给纳米材料领域带来一场新的革命。

此外，硅纳米管^[94]、氮化硼纳米管^[95]、GaN 纳米管^[96]、WS₂ 纳米管^[97]也得到了广泛研究。值得注意的是，氮化硼纳米管与碳纳米管不同，其能带结构不依赖于管的直径和螺旋角^[98]。因此，氮化硼纳米管简化了一维纳米管能带的复杂性，为一维纳米结构的研究与应用提供了诱人的前景。

5.2 纳米薄膜

纳米薄膜是具有纳米结构的薄膜材料。其厚度从几纳米到几百纳米，可以由多种方法制得，例如离化团簇沉淀法，气体沉淀法等。纳米薄膜与纳米材料一样，由于其晶粒尺寸非常小和原子大量处于晶界和晶粒的缺陷中心，使它的性能与同组分的微米、亚微米多晶体以及无定形薄膜有着非常显著的差异。纳米材料中的如界面效应，小尺寸效应，量子尺寸效应，以及宏观量子隧道效应等特殊效应都会同样存在纳米薄膜中。这些效应使纳米薄膜表现出许多优异的性能，如纳米金属膜(氧化物，碳化物)表现出高硬度、良好的耐磨性和耐腐蚀性，金刚石薄膜表现出高热传导率、高硬度，纳米 Si 薄膜具有光吸收率高，高导电率，发光稳定等优点^[99]；而纳米 TiO₂ 薄膜则在非线性光学材料，光辅助催化材料方面表现出良好的性能^[100]。因此，对纳米尺寸的薄膜的结构控制可以使其在物理，化学性能上有新的突破，赋予纳米薄膜新的功能和应用。关于纳米薄膜的研究较多^[101~103]。纳米薄膜已经成为纳米材料科学研究中一个重要的组成部分。

5.3 纳米复合材料

纳米复合材料是将制备好的纳米颗粒以分散在基体材料中的状态存在的。根据纳米颗粒在基体材料中的分散状态大致可分为三种：一种是不同成分，不同相或者不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体材料；第二种即把纳米粒子分散到常规的三维固体中。用这种方法获得的纳米复合材料由于它的优越性能和广泛的应用前景，成为当今纳米材料科学研究的热点之一；第三种是把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中，这种复合材料又可分为均匀弥散和非均匀弥散两大类。均匀弥散是指纳米粒子在薄膜中均匀分布。非均匀分布是指纳米粒子随机地，混乱地分散在薄膜基体中。因此，除了纳米颗粒之间相互作用外，还有颗粒与基体的作用。同时复合材料中除了其中的纳米材料本身具有特殊的效应外，还有与基体相以颗粒周围局部场效应的形式发生协同作用。

目前，关于纳米复合材料的研究很多^[104~106]，主要集中在以下几个方面：纳米复合涂层材料、纳米高力学性能材料、磁性材料、光学材料、高介电材料及仿生材料。研制新型纳米复合材料涉及有机、无机、物理、化学、材料生物等多学科知识，对其研究将是一项重大的课题。

6 分子动力学计算机模拟在纳米材料研究中的应用

材料的结构和性能的计算机模拟的计算模型一般有两类：连续体模型和原子论模型。连续体模型就是把材料看作连续的介质，采用的方法大多是有限元方法，它的研究对象是有限小的单元。原子论模型是把材料看作由许多单个原子的聚集体，它的研究对象则是单个原子。材料的各个宏观量则由所有原子的统计量给出。目前，经常采用的原子级模拟方法有分子动力学方法(Molecular Dynamics)、蒙特卡罗方法(Monte Carlo)和晶格动力学方法(Lattice Dynamics)。

分子动力学计算机模拟是研究复杂的凝聚态系统的有力工具。这一技术既能得到原子的运动轨迹，还能象做实验一样做各种观察^[107~109]。对于平衡系统，可以在一个分子动力学观察时间内作时间平均来计算一个物理量的统计平均值。对于一个非平衡系统过程，只要发生在一个分子动力学观察时间内(一般为 1~100 ps)的物理现象也可以用分子动力学计算进行直接模拟。可见数值实验是对理论和实验的有力补充，特别是许多与原子有关的微观细节，在实际实验中无法获得，而在计算机模拟中可以方便地得到。这种优点使分子动力学在材料科学中显得非常有吸引力。分子动力学假定原子的运动是由牛顿运动方程决定的，这意味着原子的运动是与特定的轨道联系在一起。当核运动的量子效应可以忽略，以及绝热近似严格成立时，分子动力学的这一假定是可行的。绝热近似也就是要求在分子动力学过程中，每一时刻电子均要处在相应原子结构的基态。大多数情形下，这一条件都是满足的。要进行分子动力学模拟需要知道原子间正确的相互作用势，从而必须知道相应的电子基态。电子基态的计算是一个非常困难的量子

多体问题。密度泛函的引入使这方面的计算有了很大的简化^[110]。在分子动力学模拟中一般只能采用经验势来代替原子间实际作用势。一般就用 Lennard-Jones 势之类的二体作用势来替代。这种替代可能对惰性气体之类的系统进行模拟有效，但许多实际材料科学中感兴趣的问题都是多体效应的结果，不是只用二体势代替能解决的。因此人们对金属和共价系统的模型势作了许多尝试，提出了各种多体势的函数形式，并取得了一些显著的成果，在实际中得到了广泛的应用。

对材料结构和性能的计算机模拟一般由两部分组成：(1) 材料自身的模型化；它的结构要受两个因素制约，即结构应尽量接近实验观察到的形态和受到计算机内存和计算时间的限制。(2) 对实验观察到的物理性质及有代表性的特征进行模拟计算。由于纳米材料的晶粒尺寸在纳米量级，使得运用分子动力学计算机模拟纳米材料的性质成为可能。分子动力学研究不受样品制备和测试技术的限制，因此分子动力学模拟能够找出反映纳米晶体微观结构和力学性质之间的内禀本质，有助于人们对纳米材料的微观结构与性能之间关系的理解。分子动力学的研究是对实验研究做出理论解释、补充和弥补实验的不足，为纳米材料的制备新工艺和纳米材料的工业应用奠定理论基础。因此，分子动力学模拟在纳米材料科学研究中得到了广泛的应用。在纳米材料的分子动力学模拟中，不仅需要选择正确的势函数，而且要选择合适的晶粒数和晶粒尺寸，即所要模拟的总原子数。模拟纳米材料的总原子数一般在 10^4 个以上，考虑到计算量及结果的准确性，目前采用的大都是多体势函数。分子动力学计算机模拟已经成功地被用来模拟纳米纯金属（比如 Cu^[37,61]、Ni^[58,72~74]、Fe^[38,39,84]、Pa^[111]）、非金属（如 Si^[112]）、合金（如 Ni-Al^[113]）、陶瓷^[114] 等，模拟金属间化合物情况比较鲜见。模拟的内容包括晶格畸变^[37,39]、晶粒生长^[115]、弹性模量^[37,39]、拉、压应力-应变关系^[67]、蠕变行为^[73]、高温变形行为^[114]、扩散^[116,117]、沉积^[118]、烧结^[119,120]、固结^[84] 等等，均取得了比较满意的结果。分子动力学模拟还被用来研究纳米机械齿轮的啮合性能^[121]、纳米尺度的摩擦学研究^[122]、碳纳米管在金刚石表面的机械-化学作用^[123]。由此可见，分子动力学计算机模拟在纳米材料研究中的作用是相当重要的。随着对纳米材料研究的深入，它的作用有望进一步扩宽。

7 结束语

纳米材料作为一种新型的材料，已经展示了良好的应用前景，引起了人们的高度重视。随着对纳米材料研究的日趋深入，必将对科学技术产生深远的影响。但纳米材料是一个比较新的研究领域，研究涉及到物理、化学、化工、材料等众多学科，到目前还未形成完整的理论体系。虽然对纳米材料的研究取得了重大进展，但也有许多问题期待解决。为了进一步推动纳米材料的应用和开发，尚须在以下几个方面展开进一步的研究：

(1) 纳米材料的人工制备与合成技术。纳米材料中的微孔隙和微缺陷对材料性能有显著作用，因此制备出均匀的无微孔隙纳米材料样品对纳米材料的结构与性能关系的研究是至关重要的。因此，如何运用适当工艺制备，以便能制出成本低廉、无微空隙、无杂质、结构致密、晶粒尺寸均匀的大尺寸纳米材料成为纳米材料的制备及合成技术研究的热点。

(2) 纳米材料的宏观性质研究。如何提高和改善对纳米材料的性能，如力学、热学、电学、光学性能测试技术，以便能准确地掌握纳米材料性能的本质特征，为纳米材料在高技术领域中的应用奠定基础，是当前期待解决的一个很重要的课题。

(3) 纳米材料的微观结构的研究。不仅纳米材料的晶粒尺寸变化和界面结构对其性能有重大影响，而且纳米材料晶粒内部的变化（如晶格畸变）对它的性能也有一定的影响。因此尚须对纳米材料的微观结构作进一步深入的研究。

(4) 纳米材料的微观结构和宏观性质之间关系的研究。纳米材料的奇异性质是如何依赖于微观结构的？反之，如何利用微观结构的设计与控制，发展具有新颖性能的纳米材料，以拓宽纳

米材料的应用领域?

(5) 纳米材料应用研究. 虽然纳米材料已在航空航天、信息、能源及生物医学上得到了应用, 但它的广泛应用还依赖于制备和合成技术的发展和完善, 以及人们对其结构与性能关系的进一步的认识和理解.

参 考 文 献

- 1 Gleiter H. Nanostructured materials. In: Hansen N et al, eds. Proceedings of the Second Rise International Symposium on Metallurgy and Materials Science. Denmark, Roskilde, 1981. 15~29
- 2 Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured Materials*, 1995, 16: 3~14
- 3 Koch C C. Nanostructured materials for structural applications: promise and progress. In: Srivatsan T S, Khor K A, eds. Proceeding of Fabric and Advanced Materials. VII, Proceeding of the 7th Symposium, Warrendale, Minerals, Metals & Materials Society, 1998. 497~507
- 4 Andrievski R A. State-of-the-art and perspectives in particulate nanostructured materials. *Materials Science Forum*, 1998, 282~283: 1~16
- 5 Gleiter H. Nanostructured materials. *Journal of Metals*, 1997, 33(2): 165~174
- 6 Siegel R W. Mechanical properties of nanophase materials. *Materials Science Forum*, 1997, 235~238: 851~860
- 7 Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 1989, 33(3): 223~315
- 8 卢柯, 徐坚. 纳米金属材料: 进展和挑战, 见: 李桓德编. 98 中国材料研讨会论文集, 重庆市, 1998. 北京: 化学工业出版社, 1999. 88~92
- 9 卢柯, 周飞. 纳米晶体材料的研究现状. *金属学报*, 1997, 23(1): 99~106
- 10 吴希俊, 赵明文, 汪良主, 张鸿飞. 纳米固体材料的性能与界面微观结构. *原子与分子物理学报*, 1997, 14(2): 148~152
- 11 王广厚, 韩民. 纳米微晶材料的结构和性质. *物理学进展*, 1990, 10(2): 248~289
- 12 Koch C C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review. *Nanostructured Materials*, 1993, 2(2): 109~129
- 13 Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering Report*, 1996, 16: 161~221
- 14 Erb U, El-Sherik A M, Palumbo G, Aust K T. The synthesis, structure, and properties of electroplated nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 1993, 2(4): 383~391
- 15 Silva F, Gicquel A. Structural characteristics of CVD diamond films versus nitrogen impurities coupled to other depositions. In: Proceeding of the Fifth International Symposium On Diamond Materials. Paris, 1997. 99~125
- 16 孙秀魁, 丛洪涛, 徐坚, 卢柯. 纳米晶 Al 的制备及拉伸性能 (I). *材料研究学报*, 1998, 12(6): 645~650
- 17 丛洪涛, 孙秀魁, 徐坚, 卢柯. 纳米晶 Al 的制备及拉伸性能 (II). *材料研究学报*, 1998, 12(6): 651~654
- 18 Zhigalov V S, Frolov G I, Kveglis L I. Nanocrystalline cobalt films prepared under rapid solidification conditions. *Physical Solid State*, 1998, 40(11): 1878~1883
- 19 Fraigi L, Lamas D G, Reza M N E D. Novel methods to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(2): 311~318
- 20 Zhu M, Fecht H J. Softening effect in nanocrystalline Fe-Cu supersaturated solid solutions. *Nanostructured Materials*, 1998, 16: 921~924
- 21 Mishra R S, Valiev R Z, Mukherjee A K. The observation of tensile superplasticity in nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 473~476
- 22 Salishchev G, Zaripova R, Galeev R, Valiakhmetov O. Nanocrystalline structure formation during severe plastic deformation in metals and their deformation behavior. *Nanostructured Materials*, 1995, 6: 913~916
- 23 Hashimoto S, Kaneko Y, Kitagawa K, Vinogradov A, Valiev R Z. On the cyclic behavior of ultra-fine grained copper produced by equi-channel angular pressing. *Materials Science Forum*, 1999, 312~314: 593~598
- 24 Sanders P G, Rittner M, Kiedaisch E, Weertman J R, Kung H, Lu Y C. Creep of nanocrystalline Cu, Pd, and Al-Zr. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 433~440
- 25 Qin X Y, Zhang X R, Cheng G S, Zhang L D. The elastic properties of nanostructured Ag measured by laser ultrasonic technique. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(3): 661~672

- 26 Yang M C, Ye F, Sun X C, Sun X K, Wei W D. Study on microhardness of bulk nanocrystalline copper. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 481~484
- 27 Sanders P G, Youngdahl C J, Weertman J R. The strength of nanocrystalline metals with and without flaws. *Materials Science and Engineering*, 1997, A234~236: 77~82
- 28 Oehring M, Appel F, Pfullmann T. Mechanical properties of submicron-grained TiAl alloys prepared by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 1995, 66: 941~946
- 29 He L, Ma E. Microhardness enhancement in fully dense Fe-based nanophase metallic alloys. *Materials Research Society Proceeding*, 1996, 400: 299~305
- 30 Siegel R W. What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials? *Journal of Physical Chemistry Solids*, 1994, 55(10): 1097~1106
- 31 Zhao Y H, Zhang K, Lu K. Structure characteristics of nanocrystalline element selenium with different grain sizes. *Physical Review B*, 1997, 56(22): 14322~14329
- 32 孙伟, 常明, 杨保和. 分子动力学模拟纳米晶体铜的结构与性能. *物理学报*, 1998, 47(4): 591~597
- 33 Qin X Y, Wu X J, Cheng L F. The microhardness of nanocrystalline silver. *Nanostructured Materials*, 1995, 5(1): 101~110
- 34 Zhang H Y, Hu Z Q, Lu K. Hall-Petch Relationship in the nanocrystalline selenium prepared by crystallization from the amorphous state. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(6): 2811~2813
- 35 张皓月. 纳米晶体 Se 的形成、结构及性能研究. [博士论文]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1995. 78~90
- 36 常明, 杨保和, 常皓. 纳米晶体微观畸变与弹性模量的模拟研究. *物理学报*, 1999, 48(7): 1215~1222
- 37 常明, 孙伟, 邢金华, 王翌明. 模拟纳米晶体原子分布及 X 射线散射理论图案. *物理学报*, 1997, 46(7): 1319~1325
- 38 常明, 孙伟, 郭长海, 杨保和. 纳米晶体结构与性能的模拟研究. *物理学报*, 1997, 46(7): 1326~1331
- 39 Thomas G J, Siegel R W, Eastman J A. Grain boundary in nanophase palladium: high resolution electron microscope and image simulation. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, 24: 201~206
- 40 Li D X, Ping D H, Ye H Q, Qin X Y, Wu X J. HREM study of the microstructure in nanocrystalline materials. *Material Letters*, 1993, 18: 29~34
- 41 Chen D. Structural modeling of nanocrystalline materials. *Computational Materials Science*, 1995, 3: 327~333
- 42 Zhao Y H, Lu K, Liu T. EXAFS study of structural characteristics of nanocrystalline selenium with different grain sizes. *Physics Review B*, 1999, 59(17): 11117~11120
- 43 Wang J, Wolf D, Phillpot S R. Computer simulation of the structure and thermo-elastic properties of a model nanocrystalline materials. *Philosophic Magazine A*, 1996, 73: 517~555
- 44 Lu K, Sun N X. Grain-boundary enthalpy of nanocrystalline selenium. *Philosophical Magazine Letters*, 1997, 75(6): 389~395
- 45 Lu K, Luck R, Predel B. The interfacial excess energy in nanocrystalline nickel-phosphorus materials with different grain sizes. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1993, 28(11): 1387~1392
- 46 Shewmon P G. Transformation in metals. New York: McGraw-Hill, 1969. 300~306
- 47 Zhang J F, Wu X J. Thermal stability and grain growth of nanocrystalline material silver. *Acta Physica Sinica*, 1993, 2: 583~590
- 48 Lu J H, Yang H B, Liu B B, Han J, Zou G T. Preparation and physical properties of nanosized semiconducting CrSi₂ powders. *Material Chemistry and Physics*, 1999, 59(2): 101~106
- 49 Valiev R.Z. Superplasticity in nanocrystalline metallic materials. *Materials Science Forum*, 1997, 243~245: 207~216
- 50 Gunther B, Kumpmann A, Kunze H D. Configurational entropy of rational approximates of a decagonal quasi-lattice in a pure phason approach. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 27: 83~88
- 51 Krasilnikov N A, Raab G I. Grain boundary effects in nanocrystalline copper. *Materials Science Forum*, 1999, 294~296: 701~706
- 52 Lu K. The thermal instability of nanocrystalline Ni-P materials with different grain sizes. *Nanostructured Materials*, 1993, 2(6): 643~652
- 53 Langdon T J. The significance of grain boundaries in the flow of polycrystalline materials. *Materials Science Forum*, 1995, 189~190: 31~42
- 54 Zhang H Y, Mitchell B S. Thermal expansion behavior and microstructure in bulk nanocrystalline selenium by thermomechanical analysis. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 270: 237~243

- 55 Lu K, Sui M L. Thermal expansion behaviors in nanocrystalline materials with a wide grain size range. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43: 3325~3332
- 56 Gaffet E, Meunier C, Vives S, Itie J P. Compressibility of ball-milled nanocrystalline materials determined at high pressure: first results. *Materials Science Forum*, 1999, 312~314: 587~592
- 57 Hoffer H J, Tao R, Kim L, Averbach R S, Altstetter C J. Mechanical properties of single-phase and nano-composite metals and ceramics. *Nanostructured Materials*, 1995, 16: 901~904
- 58 Agostino G D, Swygenhoven H V. Structural and mechanical properties of a simulated nickel nanophase. *Materials Research Society Proceeding*, 1996, 400: 293~298
- 59 Shen T D, Koch C C, Tsui T Y, Pharr G M. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *Journal of Materials Research*, 1995, 11(10): 2892~2896
- 60 Kim H S, Bush M B. The effect of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(2): 361~367
- 61 Hertzberg R W. Deformation and fracture mechanics of engineering materials. New York: John Wiley & Sons, 1976. 103~156
- 62 Weertman J R. Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals. *Materials Science and Engineering A*, 1993, 166: 161~167
- 63 Nieman C W, Weertman J R. Mechanical behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Journal of Materials Research*, 1991, 6(15): 1012~1027
- 64 Chokshi A H, Rosen A, Karch J, Gleiter H. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica*, 1989, 23: 1679~1684
- 65 Gertsman V Y, Hoffmann M, Gleiter H, Birringer. The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42: 3539~3544
- 66 Fougere G E, Weertman J R, Siegel R W. On the hardening and softening of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 1993, 3: 379~384
- 67 Schiotz J, Tolla F D D, Jacobsen W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain size. *Nature*, 1998, 391: 561~563
- 68 卢柯, 刘学东, 胡壮麒. 纳米晶体材料的 Hall-Petch 关系. 材料研究学报, 1994, 8(5): 385~391
- 69 Song H W, Guo S R, Hu Z Q. A Coherent polycrystal model for the inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 1997, 11(2): 203~210
- 70 Hahn H, Mondal P, Padmanabhan K A. Plastic deformation of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 603~606
- 71 Hahn H, Padmanabhan K A. A model for the deformation of nanocrystalline materials. *Philosophical Magazine B*, 1997, 76(4): 559~571
- 72 Swygenhoven H V, Caro A. Molecular dynamics computer simulation of elastic and plastic behavior of nanophase Ni. *Materials Research Society Proceeding*, 1997, 457: 193~198
- 73 Swygenhoven H V, Caro A. Molecular dynamics computer simulation of nanophase Ni: structure and mechanical properties. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 669~672
- 74 Agostino G D, Swygenhoven H V. Structural and mechanical properties of a simulated nickel nanophase. *Materials Research Society Proceeding*, 1997, 400: 293~298
- 75 Koch C C, Malow T R. The ductility problem in nanocrystalline materials. *Materials Science Forum*, 1999, 312~314: 565~574
- 76 Mughrabi H. Plastic Deformation and Fracture of Materials. New York: Cambridge: VCH, 1993. 409~464
- 77 Lu L, Sui M L, Lu K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, 2000, 287: 1463~1466
- 78 McFadden S X, Mishra R S, Valiev R Z, Zhilyaev A P, Mukherjee A K. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys. *Nature*, 1999, 398: 684~686
- 79 Karch J, Birringer R, Gleiter H. Ceramics ductile in low temperature. *Nature*, 1987, 330: 556~558
- 80 Coble R L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34: 1679~1687
- 81 Agnew S R, Weertman J R. Cyclic softening of ultrafine grain copper. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 244: 145~153

- 82 Vinogradov A, Kaneko Y, Hashimoto S, Stolyarov V, Valiev R. Cyclic response of ultrafine-grained copper at constant plastic strain amplitude. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1997, 36: 1345~1351
- 83 Hashimoto S, Kaneko Y, Kitagawa K, Vinogradov A, Valiev R Z. On the cyclic behavior of ultra-fine grained copper produced by equi-channel angular pressing. *Materials Science Forum*, 1999, 312~314: 593~598
- 84 Chen Z Y, Ding J Q. Molecular dynamics studies on dislocation in crystallites of nanocrystalline α -iron. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(2): 205~215
- 85 Rawers J, Cook D. Influence of attrition milling on nano-grain boundaries. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(3): 79~84
- 86 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56~58
- 87 Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993, 363: 603~605
- 88 Liu M Q, Cowley J M. Structures of the helical carbon nanotubes. *Carbon*, 1994, 32(3): 393~403
- 89 Ebbesen T W. Carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Science*, 1994, 24: 235~264
- 90 Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1995, 381: 678~680
- 91 董树荣, 张孝彬. 新型纳米材料——碳纳米管. *材料科学与工程*, 1998, 16(2): 19~23
- 92 Pan Z W, Xie S S. Very long carbon nanotubes. *Nature*, 1998, 394: 631~633
- 93 顾镇南. 中国纳米研究获重大突破. *世界科技译报*, 1999, 7, 21
- 94 Yu D P, Lee C S, Bello L. Synthesis of nanoscale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature. *Solid State Communication*, 1998, 105: 403~409
- 95 Yu D P, Sun X S, Lee C S. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Applied Physics Letters*, 1998, 72: 1966~1971
- 96 Lee S M, Lee Y H, Hwang Y G, Elsner J, Dorezag D, Frauenheim T. GaN nanotubes. *MRS Internet: Journal of Nitride Semiconductor Report*, 1999, 4s1: 11~17
- 97 Remskar M, Skraba Z, Sanjines R, Levy F. Syntactic coalescence of WS₂ nanotubes. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(24): 3633~3635
- 98 Blase X, Rubio A, Louie S G. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europe Physics Letters*, 1994, 28: 335~340
- 99 史国华, 张泽文, 杜丕一, 韩高芬. 纳米硅薄膜的研究进展. *材料科学与工程*, 1999, 17(3): 47~50
- 100 Nosaka Y, Tohriwa N, Kobayashi T. Two-dimensionally poled sol-gel proceeding of TiO₂ film doped with organic compounds for nonlinear optical activity. *Chemical Materials*, 1995, 5, 930~932
- 101 Kelchner L, DePristo A E. Molecular dynamics simulation of low energy cluster deposition during diffusion-limited thin film growth. *Nanostructured Materials*, 1997, 18(3): 253~268
- 102 Gilmore C M, Sprague J A. Computer modeling the deposition of nanoscale thin film. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 643~650
- 103 胡行方, 肖兴成. 纳米颗粒膜的界面结构及其控制. 见: 李桓德编. 98 中国材料研讨会论文集, 重庆市, 1998. 北京: 化学工业出版社, 1999. 115~118
- 104 Beck K M, Sasaki T, Koshizaki N. Characterization of nanocomposite materials prepared via laser ablation of Pt/TiO₂ bicombinant targets. *Chemical Physics Letters*, 1999, 301(3~4): 336~342
- 105 Lin B H, Morkved T L, Meron M, Huang Z Q, Viccaro P J, Jaegar H M, Williams S M, Schlossman M L. X-ray studies of polymer/gold nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(6): 3180~3184
- 106 牟季美, 张立德. 纳米复合材料发展趋势. *物理*, 1996, 25(1): 31~36
- 107 Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(14): 2384~2393
- 108 Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182~7190
- 109 Heermann D W. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1990. 13~50
- 110 Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 1985, 55: 2471~2474
- 111 Celino M, Agostino G D, Rosato V. Atomic simulation of a palladium nanophase. *Nanostructured Materials*, 1995, 6: 751~754

- 112 Koblinski P, Phillpot S R, Wolf D, Gleiter H. Relationship between nanocrystalline and amorphous microstructures by molecular dynamics simulation. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 651~660
- 113 Lin B, Zhang X M, Li Y Y. Molecular dynamics simulation on low angle grain boundaries. *Acta Physica Sinica*, 1998, 7(8): 583~588
- 114 Ogawa H, Sawaguchi N, Wakai F. High temperature deformation of ceramics simulated by molecular dynamics. *Materials Science Forum*, 1997, 243~245: 351~356
- 115 Phillpot S R, Wolf D, Gleiter H. Molecular-dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensionally nanocrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(2): 847~861
- 116 Faux D A. Molecular dynamics studies of sodium diffusion in hydrated Na-Zeolite-4A. *Journal of Physics Chemistry B*, 1998, 102: 10658~10662
- 117 Albuquerque M J O D, Nascimento M A C. Molecular dynamics studies of light hydrocarbons diffusion in zeolites. *Molecular Engineering*, 1997, 7: 309~316
- 118 Kelchner C L, Depristo A E. Molecular dynamics simulation of low energy cluster deposition during diffusion-limited thin growth. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(3): 253~263
- 119 Zeng P, Zajac S, Clapp P C, Rifkin J A. Nanoparticle sintering simulations. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 252: 301~306
- 120 于文. 纳米晶膜的烧结过程和力学性质的分子动力学模拟. [博士后出站工作报告]. 北京: 中科院力学所, 1998. 11~30
- 121 Han J, Globus A, Jaffe R, Deardorff G. Molecular dynamics simulation of carbon nanotube-based gears. *Nanotechnology*, 1997, 8: 95~102
- 122 Shimizu J, Eda H, Yoritsune M, Ohmura E. Molecular dynamics simulation of friction on the atomic scale. *Nanotechnology*, 1998, 9: 118~123
- 123 Dzeglenko F N, Srivastava D, Saini S. Simulations of carbon nanotube tip assisted mechano-chemical reactions on a diamond surface. *Nanotechnology*, 1998, 9: 325~330

PROGRESS IN NANOSTRUCTURED MATERIALS

Wen Yuhua Zhou Fuxin Liu Yuewu

State Key LNM, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100080, China

Abstract Nanostructured materials are characterized by a typical structural size below 100 nm. Due to its unique properties, great attention to nanostructured materials has increased in past years. The recent progress in nanostructured materials, especially their generation and synthesis, microstructure, mechanical and thermodynamic properties, is summarized in this paper. This paper also discusses several research hotspots of nanostructured materials and related molecular dynamics simulations. Several future research topics are also presented.

Keywords nanostructured materials, generation and synthesis, microstructure, property, molecular dynamics computer simulation