

磁化率 纳米磁性金属的磁化率是常规金属的 20 倍。纳米粒子的磁性与其所含的总电子数的奇偶性密切相关：1) 电子数为奇数的粒子集合体的磁化率 χ 服从居里-外斯定律, $\chi = C/(T-T_c)$, 量子尺寸效应使磁化率遵从 d^{-3} 规律; 2) 电子数为偶数的系统, $\chi \propto k_B T$, 并遵从 d^2 规律。

抗磁性到顺磁性的转变 由于纳米材料颗粒尺寸很小, 这就可能使一些抗磁体转变成顺磁体, 例如金属 Sb 通常为抗磁性的($\chi < 0$), 但是 Sb 的纳米晶的磁化率 $\chi > 0$, 表现出顺磁性。

顺磁到反铁磁的转变 当温度下降到某一特征温度(奈尔温度)时, 某些纳米晶顺磁体转变为反铁磁体, 这时磁化率 χ 随温度降低而减小, 且几乎与外加磁场强度无关, 例如, 粒径为 10nm 的 FeF_2 纳米晶的顺磁到反铁磁体的转变等。

二、 纳米粒子的热学性质

熔点显著降低 与常规粉体相比, 纳米粒子的表面能高, 表面原子数多, 这些表面原子近邻配位不全, 活性大, 以及体积远小于块体材料, 因此, 其熔化时所需增加的内能小得多, 这就使得纳米粒子熔点急剧下降, 例如银的熔点为 960.5°C , 银纳米粒子在低于 100°C 开始熔化; 铅的熔点是 327.4°C , 20nm 球形铅粒子的熔点降低至 39°C ; 铜的熔点 1053°C , 平均粒径为 40nm 的铜粒子 750°C ; 金的熔点 1064°C , 2nm 的金粒子的熔点为 327°C 。

烧结温度比常规粉体显著降低 所谓烧结温度是指把粉末先用高压压制成形, 然后在低于熔点的温度下使这些粉末互相结合成块, 密度接近常规材料的最低加热温度。纳米粒子尺寸小, 表面能高, 压制成块材后的界面具有高能量, 在烧结中高的界面能成为原子运动的驱动力, 有利于界面附近的原子扩散, 因此, 在较低温度下烧结就能达到致密化目的。例如常规 Al_2O_3 的烧结温度为 2073—2173K, 在一定条件下, 纳米 Al_2O_3 可在 1423—1773K 烧结, 致密度达 99.7%; 常规 Si_3N_4 的烧结温度高于 2273K, 纳米 Si_3N_4 的烧结温度降低 673—773K。

非晶纳米粒子的晶化温度低于常规粉体 例如, 传统非晶氮化硅在 1793K 晶化成 α 相, 纳米非晶氮化硅粒子在 1673K 加热 4 小时全部转变成 α 相, 此外, 纳米粒子在加热时开始长大的温度随粒径的减小而降低。

三、 纳米材料的力学性质

超塑性 超塑性指在一定应力拉伸时, 产生极大的伸长量, 其 $\Delta l/l \geq 100\%$ 。某些纳米陶瓷材料具有超塑性, 如氧化铝和羟基磷灰石及复相陶瓷 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等, 研究表明, 陶瓷材料出现超塑性的临界颗粒尺寸范围约 200—500nm。一般而言, 当界面中原子的扩散速率大于形变速率时, 界面表现为塑性, 反之界面表现为脆性, 纳米材料中界面原子的高扩散性是有利于其超塑性的。

硬度和强度 对各种粗晶材料来说, 硬度存在 Hall-Petch 关系: $H = H_0 + Kd^{-1/2}$ (d : 粒径), 纳米材料存在不同的规律: 1) 正 Hall-Petch 关系 ($K > 0$), 与常规多晶材料一样, 硬度随粒径的减小而增大。2) 反 Hall-Petch 关系 ($K < 0$), 与常规材料相反, 硬度随粒径的减小而下降。3) 正一反混合 Hall-Petch 关系, 存在临界晶粒尺寸 d_c , 当晶粒尺寸大于 d_c 时, 呈正 Hall-Petch 关系; 反之呈反 Hall-Petch 关系。4) K 随晶粒尺寸变。5) 偏离 Hall-Petch 关系。

弹性模量 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 和原子间距 a 近似地存在如下关系: $E = k/a^m$, 纳米晶的杨氏模量 E 和切变模量 G 比块体材料小得多, 可能是由于界面内原子间距增大的结果, 另外, 纳米氧化物材料的模量与烧结温度有密切的关系。

四、 纳米相材料的电学性质

纳米金属与合金的电阻特性 1) 与常规材料相比, Pd 纳米相固体的比电阻增大; 2) 比电阻随粒径的减小而逐渐增加; 3) 比电阻随温度的升高而上升; 随着粒子尺寸的减小, 电阻温度系数逐渐下降, 因此, 电阻的温度变化规律与常规粗晶基本相似, 差别在于温度系数强烈依赖于晶粒尺寸; 4) 当颗粒小于某一临界尺寸(电子平均自由程)时, 电阻温度系数可能会由正变负, 即随着温度的升高, 电阻反而下降(与半导体性质类似)。

从理论上讲, 周期势场对电子的传播没有障碍, 即不存在电阻, 但是在实际晶体中, 由于存在原子在平衡位置附近的热振动, 存在杂质或缺陷以及晶界, 此时电子的传播由于散射使运动受障碍, 因此产生了电阻。

高介电常数 纳米材料的介电常数通常高于常规材料, 且随测量频率的降低呈明显的上升趋势。纳米材料的极化通常有几种机制同时起作用, 特别

是界面极化(空间电荷极化)、转向极化和松弛极化(电子或离子的场致位移),它们对介电常数的贡献比常规材料高得多,因此呈现出高介电常数。

在低频范围,介电常数强烈依赖于颗粒尺寸随粒径呈峰形变化:粒径很小时,介电常数较低;随粒径增加,逐渐增大,然后又变小。

介电损耗强烈依赖于颗粒尺寸,例如, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米相材料的介电损耗频率谱上出现一个损耗峰,损耗峰的峰位随粒径增大移向高频。

五、 纳米材料的光学性质

纳米粒子的一个重要标志是尺寸与物理特征量相差不多,例如,当纳米粒子的粒径与超导相干波长、玻尔半径、电子的德布罗意波长相当时,小颗粒的量子尺寸效应十分显著。与此同时,大的比表面使处于表面态的原子、电子与处于颗粒内部的原子和电子的行为有很大差别,这种表面效应和量子尺寸效应对纳米颗粒的光学性质有很大的影响,甚至使其具有宏观块体材料所不具备的新的光学特性。

宽频带强吸收性 大块金属具有不同的金属光泽,表明它们对可见光中各种波长的光反射和吸收能力不同,当尺寸减小到纳米级时,各种金属纳米粒子几乎都呈黑色,它们对可见光的反射率极低,而吸收率相当高,例如纳米氮化硅、碳化硅以及三氧化二铝粉对红外有一个宽频强吸收谱,ZnO、

Fe_2O_3 、 TiO_2 等纳米粒子对紫外光有强吸收作用。

吸收光谱的兰移和红移现象 纳米颗粒的吸收带通常发生兰移,一般有两方面的原因:一个是量子尺寸效应,即颗粒尺寸下降导致能隙变宽,从而导致光吸收带移向短波方向;另一个是表面效应,纳米颗粒的大的表面张力使晶格畸变,晶格常数变小等原因。有时候,当粒径减小至纳米级时,会观察到光吸收带相对粗晶材料的红移现象。通常认为,红移和兰移两种因素共同发挥作用,结果视孰强而定。随着粒径的减小,量子尺寸效应导致兰移;而颗粒内部的内应力的增加会导致能带结构变化,电子波函数重叠加大,结果带隙、能级间距变窄,从而引起红移。

激子吸收带—量子限域效应 半导体纳米粒子的粒径 $r < \alpha_B$ (激子玻尔半径) 时,电子的平均自由程受小粒径的限制,局限在很小的范围,空穴很容易与它形成激子,引起电子和空穴波函数的重叠,这就很容易产生激子吸收带,激子带的吸收系数随粒径的减小而增加,即出现激子的增强吸收并兰移,这就称作量子限域效应,纳米半导体颗粒增强的量子限域效应使它的光学性能不同于常规半导体。

纳米颗粒发光现象 当纳米颗粒的尺寸小到一定值时,可在一定波长的光的激发下发光。

(北京东燕郊华北科技学院基础部 101601)



科苑快讯

保护机体免受辐射损伤的药物

美国纽约州水牛城罗斯维尔公园癌症研究所(Rosswell

Park Cancer Institute)的伯德里亚(Lyudmila Burdelya)和同事发明了一种新药,它能在癌症患者接受放疗过程中,保护正常细胞免受放射性损伤。

这种叫做CBLB502的新药提取自沙门氏菌,在小鼠、猴子身上进行测试后发现,它通过激活某种类型癌细胞阻止细胞死亡的分子通道发挥作用。动物在辐射治疗前的短时间内接受该药,可明显降低辐射对动物骨髓及胃肠道细胞的损伤,并延长动物的存活时间。这种药物可能还可用作辐射紧急情况时的一种保护剂,如用在核电厂发生故障时的辐射爆炸或“脏弹”*被引爆时。

(高凌云编译自2008年第5期《欧洲核子研究中心快报》)

*脏弹(dirty bomb)又称放射性炸弹,是通过传统爆炸物(如黄色炸药等)的巨大爆炸力,将内含的放射性物质(主要是放射性颗粒)抛射散布到空气中,造成相当于核放射性尘埃的污染,形成灾难性生态破坏的“辐射散布”炸弹。脏弹与传统核武器不同,爆炸过程非常简单。将爆炸物用球状或粉末状的钴-60、铯-137或铯-90等放射性物质包裹起来,就制成了所谓的“脏弹”。

