

同样信噪比时原子钟的稳定性亦可大幅度提高。现在人们普遍认为,原子喷泉是最为理想的选择方案,由于传统原子束源没有足够强度的慢速原子,Zacharias 实验不能成功,而激光冷却原子可以提供足够强的束流。冷却原子向上抛射然后落下,两次通过微波腔中同一作用区,由两次作用的时间差形成 Ramsey 线型,其分辨率由时间差决定。这种方法有极大的优点,对于相对小体积的仪器,其作用时间可以有较大的差值。喷泉的另一个特点就是 Ramsey 作用发生在同一微波腔里,这将大大减小腔相位误差。

通过计算发现,采用冷却原子和原子喷泉相结合的方法,可以使现有原子钟的精度提高三个量级。精确的计时在许多方面都有意义。在科研中,非常准确的频率比较对验证相对论、量子理论、QED 等当代理论是非常有意义的。高精度的原子钟对军用民用飞机、宇宙飞船导航甚至是未来的全球定位系统(GPS)都是有意义的。计算机系统、无线电电视广播、电话通信系统等由于时间精度的提高也将会较大的发展。

本文介绍了激光冷却原子技术的几个应用领域和由此产生的新的研究课题。可以相信,随着研究的进一步深入,将会出现更多的新兴研究课题,激光冷却技术将会在基础研究和应用研究领域发挥愈来愈重要的作用。

参 考 文 献

- [1] A. Einstein, *Physikalische Zeit.*, **18**(1917), 121.
- [2] O. Frisch, *Zeit. f. Phys.*, **86**(1933), 42.
- [3] T. Hänsch and A. Shalov, *Opt. Commun.*, **13**(1975), 68.
- [4] 王义道, *物理*, **19**-7(1990), 389; **19**-8(1990), 449.
- [5] 王育竹、王笑鹏, *物理*, **22**-1(1993), 16.
- [6] J. Nellesen et al. *Opt. Commun.*, **78**(1990), 300.
- [7] A. Hemmerich et al. *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 410.
- [8] R. J. Cook and R. H. Hill, *Opt. Commun.*, **43**(1982), 258.
- [9] A. Aspect, *Phys. Report*, **219**-3-6(1992), 141.
- [10] H. Metcalf and P. von der Straten, *Phys. Report*, **244**(1994), 410.
- [11] A. Ashkin et al., *Science*, **235**(1987), 1517.
- [12] S. Chu et al., *Int. Con. on Quan. elec. Tech. Digest*, (1990), 202.

纳米复合材料发展趋势*

牟 季 美

(中国科学技术大学材料系,合肥 230026)

张 立 德

(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

摘要 系统总结了近二三年来国内外纳米复合材料研究的状况,并对纳米复合材料发展的趋势和新动向进行了评述,指出它的研制是纳米材料工程的重要组成部分。由于应用目标明确,在纳米涂层材料、高力学性能材料、高分子基纳米复合材料、磁性材料、光学材料、高介电材料及仿生材料等方面将有突破性进展,成为世纪之交纳米材料科学中最为活跃的领域之一。

关键词 纳米复合材料, 纳米材料科学, 纳米材料工程

* 1995年2月14日收到初稿,1995年4月3日收到修改稿。

世纪之交高科技的飞快发展对高性能材料的要求越来越迫切,而纳米尺寸材料的合成为发展高性能的新材料和对现有材料性能的改善提供了一个新的途径.最近在美国材料科学学会举办的一年一度的 MRS 秋季会议上已正式提出“纳米材料工程”的新概念,目的是加快纳米材料转化为高技术企业的进程,缩短基础研究、应用研究和开发研究的周期.这是当今新材料研究的重要特点,谁在这方面下功夫,谁就能占领 21 世纪新材料研究的“制高点”,就会在下一个世纪的新材料的研究中处于优势地位.在这方面,纳米复合材料的发展已经成为纳米材料工程的重要组成部分.综观世界发达国家发展新材料的战略,都把纳米复合材料的发展摆到了重要的位置.美国在 1994 年 11 月中旬召开了国际上第一次纳米材料商业性会议,纳米复合材料的发展和缩短商业化进程是这次会议讨论的重点;德国在制定下一世纪新材料发展的战略时把发展气凝胶和高效纳米陶瓷作为重要的发展方向;英国和日本也都制定了纳米复合材料的研究计划.纳米复合材料研究的热潮已经形成.

1 基本概念^[1]

纳米复合材料大致包括三种类型:一种是 0-0 复合,即不同成分,不同相或者不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体;第二种是 0-3 复合,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 0-2 复合,即把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中,这种 0-2 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.此外,有人把纳米层状结构也归结为纳米材料,由不同材质构成的多层膜也称为纳米复合材料.近年来引人注目的

气凝胶材料(也称介孔固体),同样可以作为纳米复合材料的母体,通过物理或化学的方法将纳米粒子填充在介孔中(孔洞尺寸为纳米或亚微米级),这种介孔复合体也是纳米复合材料.

2 现状与趋势

2.1 纳米复合涂层材料

纳米涂层材料由于具有高强、高韧、高硬度特性,在材料表面防护和改性上有着广阔的应用前景,近年来纳米涂层材料发展的趋势是由单一纳米涂层材料向纳米复合涂层材料发展.芬兰技术研究中心等^[2]用磁控溅射法成功地在碳钢上涂上纳米复合涂层(MoSi_2/SiC),经 500°C 1h 热处理,涂层硬度达 20.8GPa,比碳钢提高了几十倍,而且有良好的抗氧化、耐高温性能,同时克服了单层纳米 MoSi_2 容易开裂的缺点,充分显示纳米复合涂层的优越性.美国加利福尼亚州立大学材料工程系^[3]把 TiN 和金刚石的复合涂层涂在普通钢的表面上,具体工艺过程是首先用激光蒸发法在钢表面附上一层纳米 TiN,再用 CVD 法把金刚石纳米粒子沉积在纳米 TiN 涂层上,然后再涂上一层 TiN,结果金刚石纳米粒子镶嵌在第二层 TiN 薄层中形成了纳米复合涂层,这种涂层不但有良好的高硬度、耐热冲击的能力,而且与钢基体有极强的附着力.美国西北大学^[4]用磁控溅射法在工具钢上沉积了氮化物纳米复合多层膜,例如, TiN/NbN 和 TiN/VN,它们的硬度分别达到了 $5200\text{kgf}/\text{mm}^2$ 和 $5100\text{kgf}/\text{mm}^2$,比一般工具钢硬度提高了十几倍.

2.2 高力学性能材料

所谓高力学性能是指比目前常规材料所具有的强度、硬度、韧性以及其他综合力学性能更好、更优越的性能.除了对传统材料进行改性以外,发展高效力学性能材料已提到材料科学工作者的面前.在这方面,纳米复合材料的研究为探索高力学性能材料开辟了一条新的途径.

2.2.1 高强度合金

日本仙台东北大学材料研究所^[5]用非晶晶化法制备了高强、高延展性的纳米复合合金材料,其中包括纳米 Al-过渡族金属-金属钨化合物合金,纳米 Al-Ce-过渡族金属合金复合材料,这类合金具有比常规同类材料好得多的延性和高的强度(1340-1560MPa)。这类材料的结构特点是非晶基体上分布纳米粒子,例如,Al-过渡族金属-金属钨化合物合金中在非晶基体上弥散分布着 3—10nm Al 粒子,而对于 Al-Mn-金属钨化合物和 Al-Ce-过渡族金属合金中是在非晶基体中分布着 30—50nm²⁰ 面体粒子,粒子外部包有 10nm 厚的晶态 Al。这种复杂的纳米结构合金是导致高强、高延展性的主要原因。有人用高能球磨方法得到的 Cu-纳米 MgO 或 Cu-纳米 CaO 复合材料,这些氧化物纳米微粒均匀分散在 Cu 基体中。这种新型复合材料的电导率与 Cu 基本一样,但强度大大提高。

2.2.2 陶瓷增韧

纳米尺度合成使人们为之奋斗将近一个世纪的陶瓷增韧问题的突破成为一种可能。德国 Jülich 的 Werkstoffe 大学采用粒径小于 20nm 的 SiC 粉体作基体材料,再混入 10% 或 20% 的粒径为 10 μ m 的 α -SiC 粗粉,充分混合后在低于 1700 $^{\circ}$ C, 350MPa 的热等静压下成功地合成了纳米结构的 SiC 块体材料,经 1600 $^{\circ}$ C 烧结,相对密度大于 95%。在强度等综合力学性能没有降低的情况下,其断裂韧性 K_{Ic} 达 5—6MPa $m^{\frac{1}{2}}$,比未加粗粉的纳米 SiC 块体材料的断裂韧性提高了 10% 至 25%。韩国 Pohang 科技大学^[5]用多相 sol-gel(溶胶-凝胶)方法制备了堇青石(2MgO·2Al₂O₃:5SiO₂)与 ZrO₂ 复合材料,具体方法是将勃母石的 sol 与 SiO₂ 的 sol 混合后加入 ZrO₂ 的 sol,充分搅拌后再加入 Mg(NO₃)₂ 溶液,形成湿 gel,经 100 $^{\circ}$ C 干燥和 700 $^{\circ}$ C 焙烧 6h 后再经球磨、干燥,制成粉体,经冷等静压(20000MPa)和 1320 $^{\circ}$ C 烧结 2h 获得了高致密的堇青石-ZrO₂ 纳米复合材料,其断

裂韧性为 4.3MPa $\cdot m^{\frac{1}{2}}$,它比堇青石的断裂韧性提高了将近 1 倍。德国斯图加特金属研究所等 5 个研究单位联合攻关,成功地制备了 Si₃N₄/SiC 纳米复合材料,这种材料具有高强、高韧、优良的热和化学稳定性。具体方法是将聚甲基硅氮烷在 1000 $^{\circ}$ C 惰性气体下热解成非晶态碳氮化硅,然后在 1500 $^{\circ}$ C 氮气下热处理相变成晶态 Si₃N₄/SiC 复合粉体,在室温下压制成块体,经 1400—1500 $^{\circ}$ C 热处理获得高力学性能。我们利用平均粒径为 27nm 的 α -Al₂O₃ 粉体与粒径为 5nm 的 ZrO₂ 粉体复合,在 1450 $^{\circ}$ C 热压成片状或者圆盘状的块体材料,室温下进行拉伸试验获得了韧性断口。

2.2.3 超塑性

自 80 年代中期以来,超塑性陶瓷材料相继在实验室问世。Wakai 和 Nieh 等人在四方二氧化锆中加 Y₂O₃ 稳定剂(粒径小于 300nm)观察到了超塑性^[6,7],他们在此材料基础上又加了 20% Al₂O₃,所制成的陶瓷材料的平均粒径约 500nm,超塑性达 200%—500^[8,9],值得一提的是 Nieh 等人在四方二氧化锆加 Y₂O₃ 的陶瓷材料中观察到超塑性竟达 800%。1990 年, Wakai 等人在 Si₃N₄ + 20% SiC 细晶粒复合陶瓷中观察到在 1600 $^{\circ}$ C 下延伸率达 150%。

近年来对细晶粒 Al₂O₃ 陶瓷超微塑性的研究引起了人们的极大的兴趣,做了不少的尝试,例如,纯的 Al₂O₃ 陶瓷材料超塑性的探索基本上是不成功的,原因是 Al₂O₃ 细晶陶瓷高的晶界能为晶粒的异常长大提供了较高的驱动力,同时也引发晶界粘合强度下降,但这并不意味着 Al₂O₃ 陶瓷材料就不可能出现超塑性。利用纳米材料烧结过程中致密速度快、烧结温度低和良好的界面延展性,在焙烧过程中控制颗粒尺寸在 200—500nm 的最佳范围,是完全有可能获得具有良好超塑性陶瓷材料的。

2.3 高分子基纳米复合材料

高分子基纳米复合材料是世纪之交很有发展前景的重要复合材料。Eckert 等^[10]将微米级

$\leq 100\mu\text{m}$) Fe 和 Cu 粉按一定比例混合后,经高能球磨,制备出纳米晶 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ 合金粉体,电镜观察表明,粉体中的颗粒是由极小的纳米晶体构成,晶粒间为高角晶界.他们将这种粉体与环氧树脂混合制成具有极高硬度的类金刚石刀片.美国马里兰大学材料系在实验室里研制成功纳米 Al_2O_3 与橡胶的复合材料,这种材料与常规橡胶相比,耐磨性大大提高,介电常数提高了将近一倍.将纳米 TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO 等具有半导体性质的粉体掺入到树脂中有良好的静电屏蔽性能,日本松下电器公司科学研究所已研制成功树脂基纳米氧化物复合材料,初步试验表明这类复合材料静电屏蔽性能优于常规树脂基与碳黑的复合材料,同时可以根据纳米氧化物的类型来改变这种树脂基纳米氧化物复合材料的颜色,在电器外壳涂料方面有着广阔的应用前景.德国、瑞士的一些研究单位正在研制纳米 TiO_2 与有机物的复合材料,利用纳米 TiO_2 粉体对紫外吸收特性可以试制防晒霜和化妆品.纳米 ZnO 与树脂复合也具备上述的性能.我们在实验室也试制出纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与环氧树脂的复合材料,使其模量增加,当粒径为 27nm ,添加 $1\text{-}5\text{wt}\%$ 时,提高了环氧树脂的玻璃化转变温度,模量达极大值,超过 $10\text{wt}\%$ 时,模量下降^[11].

2.4 磁性材料

2.4.1 磁致冷材料

90 年代初,美国标准技术研究所^[12,13] 制备出了钆镓石榴石(GGIG)纳米复合材料.具体制备方法是:含铁的硝酸盐的混合物与过量的酒石酸水溶液充分混合、脱水,经 950°C 空气中加热即生成含铁的钆镓石榴石,这种复合材料的结构特点是少量的铁原子代替了镓原子,并在基体中形成了纳米尺度的磁性相.与常规钆镓石榴石比较,GGIG 纳米复合材料的磁致冷温度由原来 15K 提高到 40K .主要原因是因为 GGIG 纳米复合材料的熵变比常规钆镓石榴石提高了 3.4 倍,这正是利用了纳米材料熵变大的特性设计了新型纳米复合材料,使其磁致

冷温度大大提高,加之这种材料热损耗小,也没有剩余磁化,因而它在未来磁致冷材料上有着广阔的应用前景,纳米磁致冷复合材料很可能成为未来致冷技术中的关键材料.

2.4.2 超软磁材料和硬磁材料

用非晶晶化法在原非晶基体上析出大量纳米尺度的磁性粒子,提高材料磁导率是磁性纳米复合材料制备的一个重要方法.近年来,日本、美国、英国的材料科学家在这方面做了不少工作.日本东北大学金属材料研究所制备出了 Fe-M-B (M : Zr , Hf 或 Nb) 体心纳米结构复合材料,这种材料具有高磁导率和高饱和磁化强度,前者为 20000 (在 1KHz 下),后者大于 1.5T .这些纳米结构材料超软磁性主要归结为纳米结构使表观磁各向异性 K_1 下降,磁畴壁易翻转以及纳米体心立方粒子通过其间残余非晶相磁耦合的结果.

在纳米结构复合硬磁材料的研究方面,英国 Sheffield 大学工程材料系取得了很好的结果,他们用熔体淬火法制备了纳米复合 Fe-Nd-B 合金,这种材料的结构特点是在纳米四方 $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ 颗粒内分散着 $10\text{-}15\text{nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子.这种材料具有高的矫顽力和高残余磁化.高矫顽力的原因可归结为四方 $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ 相强的磁-晶各向异性场及纳米粒子的单磁畴使磁翻转困难.

2.4.3 巨磁阻材料

近年来,人们在颗粒膜中观察到巨磁阻效应,即在顺磁的基体中弥散着铁磁性的纳米粒子,例如,在 Cu , Au 等材料中弥散着纳米尺寸 Fe , Co , Ni 等磁性粒子.因此,纳米复合颗粒膜材料是巨磁阻材料的重要组成部分,同时它也为深入研究磁场诱导下电阻的变化、电子的输运等基础研究课题创造了条件.一个引人注目的工作是瑞士实验物理研究所首次成功地制备出了巨磁阻丝,他们在聚碳酸酯的膜上腐蚀出有规则排列的纳米孔洞,用电沉积的方法将纳米 Co 粒子填充到孔洞中,在其上再电镀一层 Cu 膜,以此类推,重复上述过程形成多层膜.在

膜的垂直方向,孔洞是同心的,因此形成了 Co/Cu 纳米粒子交替排列的丝,这种丝在室温下具有明显的巨磁阻效应,巨磁阻值 $\frac{\Delta R}{R}$ 几乎达到 15% 至 20%。这种巨磁阻丝可以作为微弱磁场及超导量子相干器、霍耳系数探测器等器件。

2.5 光学材料

纳米材料诞生以后,人们发现在原来不发光的材料中,当颗粒尺寸达到纳米级时,在紫外到可见光范围以及近红外范围观察到了新的发光现象,尽管发光强度和效率尚未达到使用水平,但是纳米材料的发光却为设计新的发光体系,发展新型发光材料提出了一个新的思路。纳米复合很可能为开拓新型发光材料提供了一个途径。纳米材料的光吸收和微波吸收的特性也是未来光吸收材料和微波吸收材料设计的一个重要依据。

纯的 Al_2O_3 和纯的 Fe_2O_3 纳米材料在可见光范围是不发光的,如果把纳米 Al_2O_3 和纳米 Fe_2O_3 掺合到一起,所获得的纳米粉体或块体在可见光范围的蓝绿光波段出现一个较宽的光致发光带,这个工作是中国科学技术大学材料系与中国科学院固体物理研究所合作发现的^[14-16]。发光的原因是 Fe^{3+} 离子在纳米复合材料所提供的庞大体积百分数低有序度的界面内所致,部分过渡族离子在弱晶场下形成的杂质能级对由此形成的纳米复合材料的发光起着主要作用。意大利 Trento 大学^[17]在纳米 Al_2O_3 与纳米 Cr_2O_3 复合材料中观察到由于 Cr^{3+} 离子诱导的发光带,该发光带的波长范围为 650—750nm。当纳米 Al_2O_3 为 α 相时,在 ~690nm 附近出现两个锐峰,其行为与红宝石的发光很相像。当 Al_2O_3 为 γ 相时,发光带变成一个宽带,该发光带受晶场影响很大,晶场越强,发光带变窄。这种发光现象是由 Cr^{3+} 离子在八面体晶场中所引起的。纳米复合膜的发光近年来研究得比较多,瑞士洛桑粉末技术实验室等单位合作研制成功氢化非晶硅薄膜(厚度为 2—4nm)与氮化硅薄膜(厚为 6nm)的多层复合

膜,此膜共有 60—100 层,经激光处理在可见光范围内出现荧光。如果将这种多层膜放在导电胶和晶体硅基片上还可测得电光效应,在光电元件上有应用前景。

2.6 高介电材料

美国军队实验室^[18]用 sol-gel 技术和氯化银还原法制备了 Ag 与 SiO_2 纳米复合材料,纳米 Ag 粒子均匀分布在 SiO_2 基体中,这种纳米复合材料具有高介电常数,1KHz 下介电常数达 5000,比常规 SiO_2 提高一个数量级,在 -100℃ 左右时介电常数更高。印度科学培训协会^[19]通过纳米复合获得了玻璃、陶瓷与金属的纳米复合材料。这种复合材料属于 0-3 复合,即把 Ag 的纳米粒子分散在玻璃与陶瓷的界面中,得到了较高的介电常数(~500),温度低于 200K 时介电常数和介电损耗基本不变,高于 200K 时介电常数和介电损耗均连续增加。这种材料的介电常数和介电损耗的行为大大优于常规材料,应用前景广阔。这种纳米复合材料制备方法比较复杂,具体方法是将 SiO_2 , ZnO, Li_2O 和 P_2O_5 按一定比例混合(比例为 55, 12, 32.2 和 0.8mol%),在氧化铝坩埚中加热熔化,加热温度为 1600K,然后浇铸在黄铜板上,经 838K 30min 热处理,试样中沉淀出正硅酸锌和磷酸锂,它们的粒径为几 μm ,表面抛光后再放入 583K 熔融的硝酸银中 6h,清洗后再在 873K 氢气中还原 30min 获得纳米复合材料。

2.7 仿生材料

仿生材料是当前材料科学中的前沿领域。纳米材料问世以后,仿生材料研究的热点已开始转向纳米复合材料,这是因为自然界生物的某些器官实际上是一种天然的纳米复合材料,例如,动物的牙齿就是羟基磷灰石纳米纤维与胶质基本复合而成,动物的筋、软骨、皮、鸟头骨、豪猪脊骨、动物的骨骼、昆虫表皮等都是纳米复合材料。在世纪之交,随着高技术的飞快发展及对新型材料的需求,特别是人的健康科学对新材料的需求使仿生材料的研究越来越受到材料科学家们的重视,世界上发达国家如美国、

日本、德国、俄罗斯已经开始制定为人类健康服务的仿生材料的研究计划, 纳米仿生材料的位置也越来越高. 例如研究仿造动物骨骼的仿生纳米复合材料的工作已取得一些成果. 我们知道, 动物的骨头是由胶质的基体与纳米或亚微米的羟基磷灰石增强的一种复合体, 胶质的基体柔软, 有着良好的韧性, 长形、片状粒子致密堆积羟基磷灰石起着结构增强作用, 使骨头既具有刚性又具有良好的韧性. 如何模仿自然界动物骨头这一特点来设计、研制人造骨头, 关键是要解决以下几个问题: 一是选择具有良好柔性的基体; 二是在基体中原位沉淀高强度的纳米或亚微米的粒子, 并控制粒子取向和形状, 长形的片状粒子在基体中有取向的堆积最好; 三是沉淀粒子和基体有良好的相容性; 更重要的一点是整个复合材料与生物体要有好的相容性. 根据这些要求, 美国 Arizona 材料实验室^[20]和 Princeton 大学已经在实验室制备出人造骨头. 他们选用聚二甲基丙烯酸甲酯和聚偏氟乙烯共混物作为基体, 通过钛的醇盐水解, 在基体中原位生成 TiO_2 粒子, 尺寸为 $\sim 100\text{nm}$ — $1\mu\text{m}$, 长形粒子通过沉淀过程中拉伸来控制堆积取向, 这种高分子和氧化物纳米粒子增强的复合材料与动物骨头的力学性能相近.

3 结束语

纳米材料科学的研究有两个方向应该引起人们的注意: 一是纳米复合材料的研究应予以高度重视. 它是属于纳米材料工程的重要组成部分. 以实际应用为目标的纳米复合材料的研究在未来的一段时间内将有很强的生命力, 也是新材料发展的一个重要部分, 研制新型纳米复合材料涉及有机、无机、材料、化学、物理、生物等多学科的知识, 在发展纳米复合材料上对学科交叉的需求比以往任何时候都迫切. 缩短实验室研究和产品转化的周期也是当今材料研究的特点, 因此组成跨学科的研究队伍, 发展纳米复合材料的研究是刻不容缓的重要任务. 第

二个方向是开展纳米复合人工超结构的研究. 根据纳米结构的特点, 把异质、异相、不同有序度的材料在纳米尺度下进行合成、组合和剪裁, 设计新型的元件, 发现新现象, 开展基础和应用基础研究, 在继续开展简单纳米材料研究的同时, 注意对纳米复合体系的探索也是当前纳米材料发展的新动向.

参 考 文 献

- [1] 张立德、牟季美, 纳米材料学, 辽宁科技出版社, (1994), 123.
- [2] J. P. Hirvonen, R. Lappalainen, Nanophase and Nanocomposite Materials, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., edited by S. Komarneni, J. C. Parker and G. J. Thomas, Pittsburgh, **286**(1993), 373.
- [3] X. Chen and J. Narayana, *ibid.*, 391.
- [4] X. Chu et al., *ibid.*, 379.
- [5] H. M. Jang and B. C. Lim, *ibid.*, 281.
- [6] F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno, *Adv. Ceram. Mater.*, 1-3(1986), 259.
- [7] T. G. Nieh, C. M. McNally, J. Wadsworth, *Scripta Metall.*, **22**(1988), 1297.
- [8] F. Wakai, H. Kato, *Adv. Ceram. Mater.*, 3-1(1988), 71.
- [9] T. G. Nieh, C. M. McNally, J. Wadsworth, *Scripta Metall.*, **23**(1989), 457.
- [10] J. Eckert et al., *J. Appl. Phys.*, **73**-6(1993), 2794.
- [11] L. D. Zhang, C. Y. Xie, X. F. Zhu, *J. Alloys and Compounds*, **211/212**(1994), 390.
- [12] R. D. McMichael et al., *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, **111**(1992), 29.
- [13] R. D. Shull, Proc. of the sixth Annual Conf. on Superconductivity and Applications, NY State Institute on Superconductivity, Buffalo, NY, (1992), 209.
- [14] C. M. Mo et al., *J. Appl. Phys.*, **76**-9(1994), 5453.
- [15] 牟季美等, 物理学报, **43**-6(1994), 1000.
- [16] C. M. Mo, L. D. Zhang, Abstract Proc. of Second Inter. Conf. on Nanostructured Mater., edited by H. Gleiter, H. - E. Schaefer, T. Tsakalacos, Oct. 3-7, Stuttgart, printed by Pergamon, (1994), 121.
- [17] G. Carturan et al., *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 2705.
- [18] G. C. Vezzoli and M. F. Chen, 同[2], 271.
- [19] B. Roy and D. Chakravorty, *J. Mater. Res.*, **8**-6 (1993), 1206.
- [20] J. Burdon and P. Calvert, 同[2], 315.