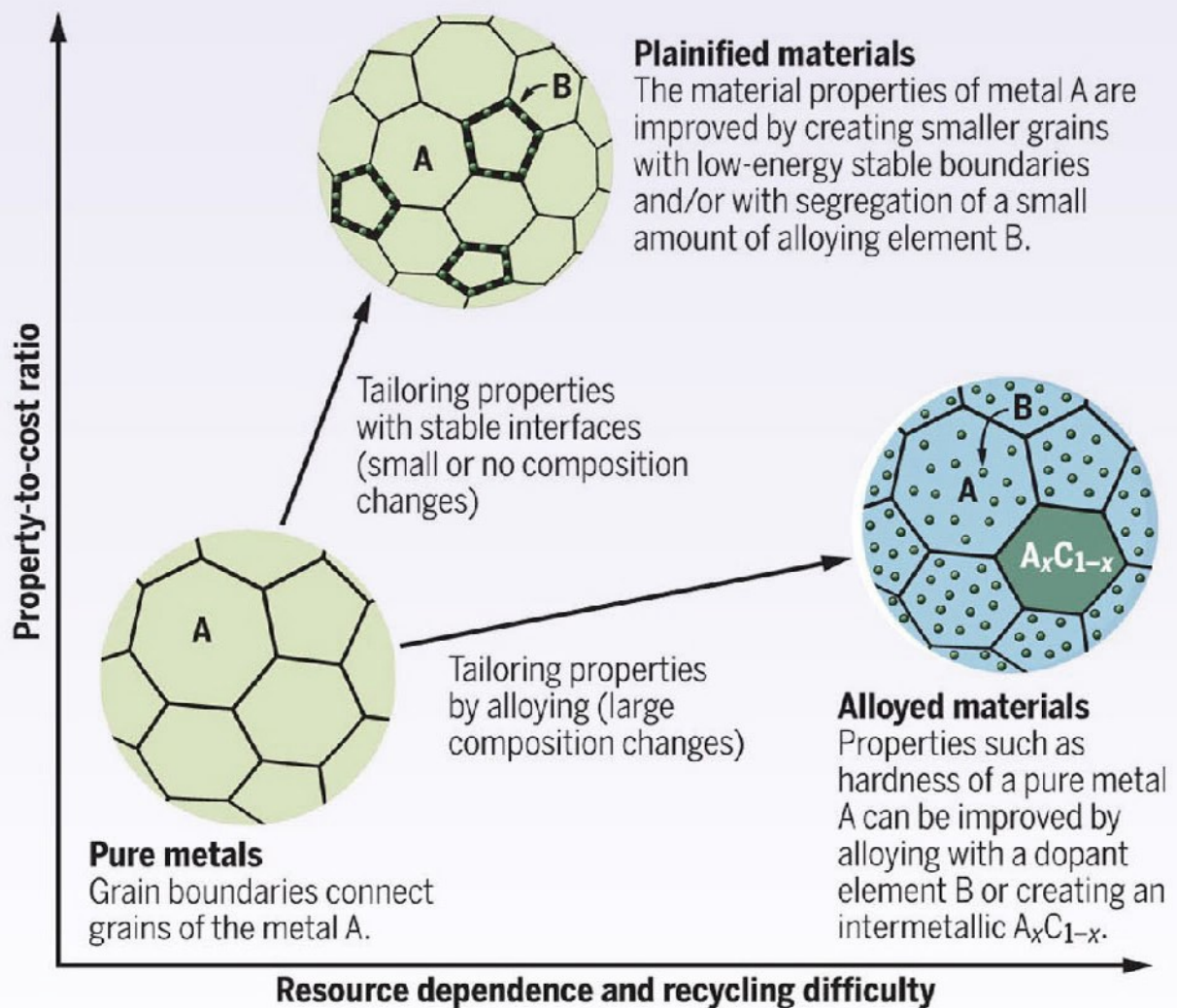


推动材料素化，促进材料可持续发展

Doing more with less

The performance of materials is often improved by stabilizing interfaces between grains by alloying with other elements. Plainified materials accomplish this goal by tailoring stable interfaces with fewer or no alloying elements, which can improve resource sustainability.



推动材料素化，促进材料可持续发展

长期以来，材料尤其是大宗结构材料的性能提升往往依赖于合金化，而合金化使得材料的成本不断攀升，性能提升幅度趋缓，回收利用变得更加困难。伴随着全球工业化进程，各类材料的大量制造和使用对地球资源的消耗不断加剧，材料可持续发展越来越受到世界各国科学家和政策制定者的重视。发达国家近年来先后启动了多项材料可持续发展研究计划。2018年，科技部针对材料可持续发展，启动了关于材料素化的变革性技术重点研发计划，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心组织相关单位承担了此项研究任务。

近期，应Science周刊邀请，卢柯院士和李秀艳研究员撰写了关于晶界调控实现材料素化的展望性论文—《材料素化促进材料可持续发展》，于当地时间5月24日在线发表。

材料素化旨在通过跨尺度材料组织结构调控实现材料性能提升，替代合金化，减少合金元素的使用，促进材料回收和再利用。尽管这一概念原理上可行，但纳米结构的本征不稳定性导致纳米金属材料热稳定性差，在较低温下即发生晶粒长大；机械稳定性差，在外力作用下出现软化；难以规模制备纳米金属等，从而给材料素化带来困难。近期，他们在塑性变形制备的纳米晶纯金属中发现了临界晶粒尺寸下的晶界自发弛豫以及由此导致材料热稳定性和机械稳定性的反常晶粒尺寸效应（Science, 2018; PRL, 2019）。这一效应的发现，使得制备极小晶粒尺寸超高强度超高稳定性的金属成为可能，为纳米尺度调控组织获得高强度带来了新的机遇，

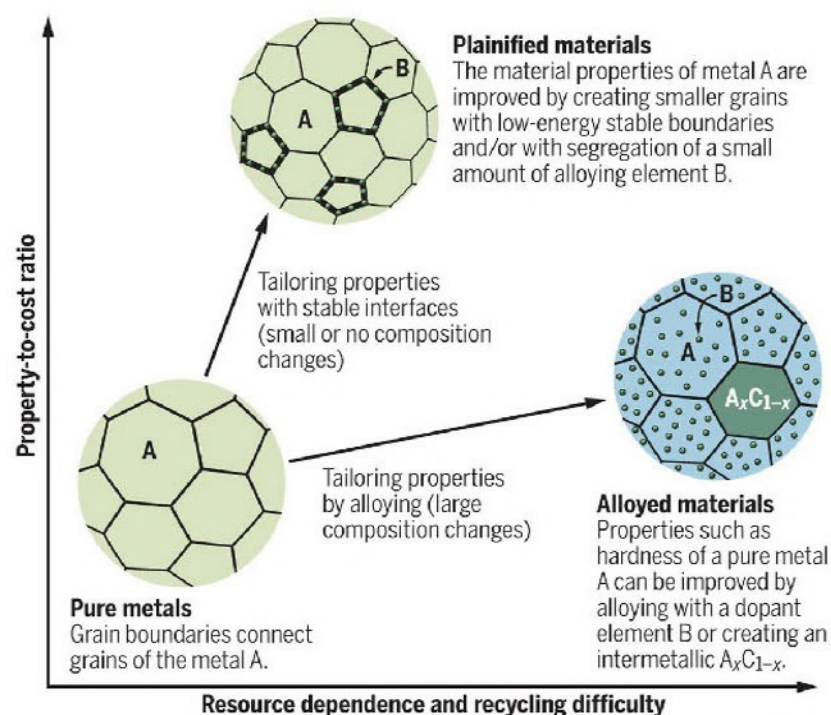
使得材料素化成为可能。

该文以晶界调控实现材料素化为主线，阐述了素化的原理以及晶界调控方面的最新进展。文中提出，与传统的合金化强化原理即阻碍位错运动不同，纯金属或低合金化材料可通过抑制位错形核来提高材料强度，从而达到减少合金元素使用，提高材料可持续性的目的。材料素化不但可以大幅度提升材料性能，而且还将对材料及器件的制造产生深远影响。

该工作得到科技部国家重点研发计划2017YFA0700700和2017YFA0204401的支持。

Doing more with less

The performance of materials is often improved by stabilizing interfaces between grains by alloying with other elements. Plainified materials accomplish this goal by tailoring stable interfaces with fewer or no alloying elements, which can improve resource sustainability.



材料素化路线图

亚稳超硬材料的相变研究取得进展

近期，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心材料结构与缺陷研究部陈春林研究员、马秀良研究员、叶恒强院士与日本东京大学Yuichi Ikuhara教授、NIMS谷口尚教授等人合作，利用像差校正电子显微术在原子尺度上研究了纤锌矿型氮化硼中的缺陷结构及其对材料相变的影响，发现材料中的三维缺陷网络可显著提高该亚

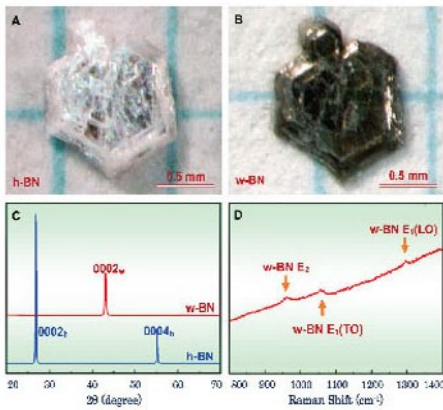


图1、利用六角氮化硼(h-BN)高温高压条件下相变的方法制备的纤锌矿型氮化硼(w-BN)晶体。(A)高质量六角氮化硼单晶，(B)合成的纤锌矿型氮化硼晶体为黑色，(C)晶体相变前后的X射线衍射图；(D)纤锌矿型氮化硼的拉曼光谱。

稳超硬材料的稳定性，突破了人们对材料缺陷与相变关系的传统认识。相关成果于5月17日在《美国国家科学院院刊》(PNAS)上在线发表。

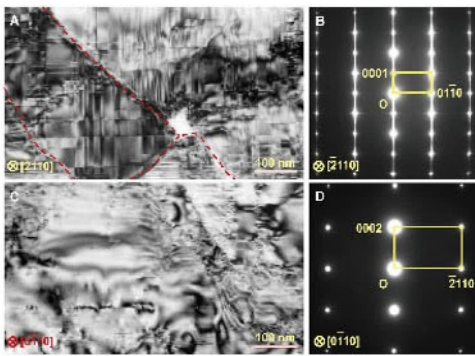


图2、纤锌矿型氮化硼的显微结构。(A, B)沿[-2110]晶带轴的TEM明场像(a)和相应的选区电子衍射(b)。材料中形成了(0001)界面上的层错(ISF)和(01-10)棱柱面上的倒反畴界(IDB)组成的两类平面缺陷。红色虚线表示晶界。(C, D)沿[0-110]晶带轴的TEM明场像(C)和相应的选区电子衍射(D)。从中可在在(-2110)面上没有平面缺陷。

纤锌矿型氮化硼是硬度接近于金刚石的超硬材料，有望在许多应用领域中替代金刚石。此外，纤锌矿型氮化硼还是一种很有前景的宽带半导体，具有比氮化镓更宽的能

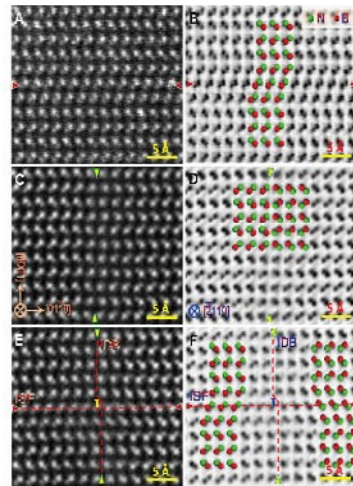


图3、纤锌矿型氮化硼的层错(ISF)和倒反畴界(IDB)的原子结构。(A, B)层错的HAADF像(A)和相应的ABF像(B)。层错改变了w-BN原子层的堆垛顺序。(C, D)倒反畴界的HAADF像(C)和相应的ABF像(D)，倒反畴界改变了材料的晶体极性。(E, F)层错(ISF)和倒反畴界(IDB)交叉区域的HAADF像(E)和相应的ABF像(F)。两组垂直的平面缺陷交叉在一起形成了“层错-倒反畴界结”，并形成了柏氏矢量为 $1/3[10-10]$ 的混合型不全位错。

隙、更高的导热性等优点，有望在高性能电子器件中得到应用。然而，纤锌矿型氮化硼是一种高压亚稳相，在常压下极易转变为六角氮化硼(具有类似于石墨的结构)，通常仅能通过冲击波压缩法制备微米尺寸的纤锌矿型氮化硼。如何制备较大尺寸的纤锌矿型氮化硼并使其在常温常压下保持稳定是个具有挑战性的问题，相关机理尚不清楚。

研究团队通过高温高压处理六角氮化硼单晶的方法制备了毫米尺寸的纤锌矿型氮化硼晶体，并利用扫描透射电子显微术与第一性原理计算相结合的方法系统地研究了纤锌矿型氮化硼中的缺陷结构及其对材料相变的影响。电子显微学研究发现纤锌矿型氮化硼中基(下转四版)

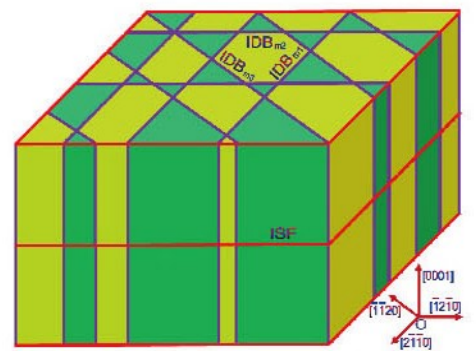


图4、层错(ISF)和倒反畴界(IDB)交织在一起构成三维缺陷网络的示意图。三维缺陷网络将w-BN分割为平均尺寸约十几纳米的棱柱体，相邻的棱柱体具有相反的晶体极性。

电子显微学研究发现纤锌矿型氮化硼中基(下转四版)

发现二维极限下巨各向异性电阻效应

受晶格对称性的影响，晶体材料中热导率、电导率、介电常数、拉曼张量等基本物理量常常呈现出内禀的各向异性。例如，石墨中ab面内的电导率比面外(c方向)高三个量级，这种面内外的强各向异性在三维块体范德华材料中比较常见。近年来，随着二维材料研究的发展，各种面内的各向异性新现象不断涌现。其中，晶格对称性较低的二维范德华材料(例如SnSe、GeP等)的拉曼各向异性、电导率面内各向异性等现象受到越来越多的关注和深入的研究，基于此的原型器件也亟待设计和开发。然而，目前报道的二维极限下导电各向异性值(比如，面内某方向最大电导率与面内另一方向最低电导率的比值)均在10以内，数值偏小，不利于新型器件的开发应用。另一方面，能否通过某些快速方便的手段(例如门电压)来调控电学的各向异性，也是一个极具挑战性的问题。

近期，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心研究人员与国内多家单位合作，发现了二维极限下层状半导体材料碲化镓(GaTe)面内电导率的巨各向异性，并实现了在门电压调控下电学各向异性几个数量级的变化，最后进行了相关原型器件的演示。该项研究工作于5月24日在Nature Communications杂志在线发表(DOI: 10.1038/s41467-019-10256-3)。

研究团队采用惰性气氛下原子层厚度的垂直组装技术，将厚度范围在4.8-20nm的少数层GaTe封装于两层氮化硼(h-BN)之中。通过微纳加工手段制备得到场效应器件，并进行系统的电学测量。实验结果表明，室温下空穴掺杂的少数层GaTe电导率呈现出随方向变化的椭圆振荡行为，也即存在与已报道的SnSe、GeP等体系相似的电导率各向异性(比值在10以内)。研究人员通过门电压调控，将GaTe的费米面从空穴掺杂调节至价带边时，x方向电导率得到极大抑制，上述电导率各向异性的比值能够从10倍飙升至5000倍(图1)，远超目前报道的具有面内电学各向异性的其他体系。

研究团队对该体系做了系统的第一性原理计算和量子输运特性模拟，计算和模拟结果与实验结果定性吻合。计算结果表明，该体系中低对称性的晶体结构导致了两能带色散的各向异性：在接近价带顶处，随方向变化的载流子其有效质量最大值和最小值之间存在一个数量级的差异(最大有效质

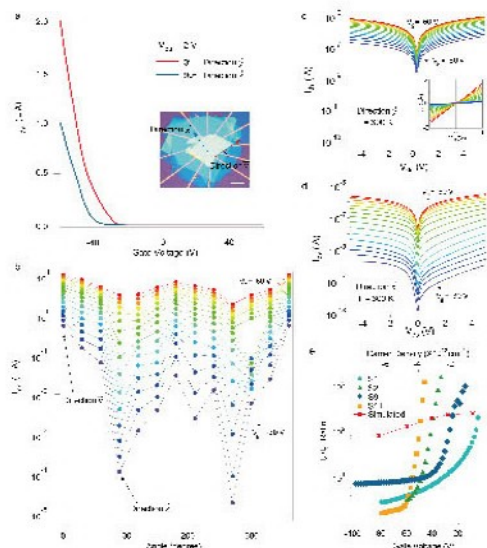


图1 少数层GaTe范德华异质结器件中随门电压可调的面内电学各向异性

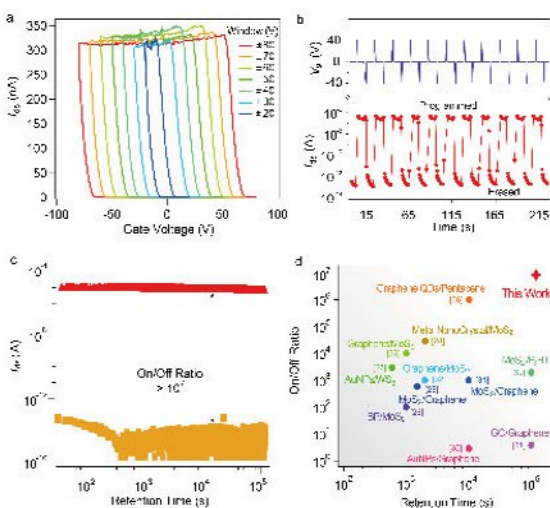


图2 堆叠范德华结构(h-BN/Graphene/h-BN/GaTe/h-BN)浮栅存储器的性能展示

量约 $1.55m_0$ ，最小有效质量约 $0.18m_0$ ）。同时，电声耦合形变势在晶格方向上也存在和有效质量一致的明显差异。这种载流子有效质量和电声耦合形变势的差异性正是GaTe巨各向异性电导率的原因。量子输运模拟结果表明，在特定方向上，载流子透射率展现出非同寻常的门电压调控敏感性，电导率各向异性比值随门电压变化产生数量级的巨大变化，呈现出与实验一致的调控趋势。

基于上述发现，研究团队在该体系中引入了石墨浮栅，构建了全范德华组装的各向异性GaTe浮栅存储纳米器件，并演示了该器件中优异的存储器性能（图2）。通过一次门电压擦写，在该浮栅操控的原型存储器件中可同时实现x和y方向（两者方向垂直）两组信息

存储（图3）。

二维极限GaTe纳米电子器件展示出了门电压可调的、面内巨各向异性电阻效应（Giant Anisotropic Resistance），为实现新型各向异性逻辑运算及存储单元提供了可能。

该工作由金属所韩拯研究员、杨腾副研究员、张志东研究员设计，在山西大学秦成兵副教授、张靖教授，北京大学陈剑豪教授、叶培教授，以及国防科技大学朱梦剑副教授等合作下完成。金属所博士生王汉文、陈茂林、王雅宁，与国防科技大学朱梦剑副教授为本文共同第一作者。韩拯研究员、杨腾副研究员、陈剑豪教授、秦成兵副教授为共同通讯

作者。该工作得到了青年千人计划、国家自然科学基金委、沈阳材料科学国家研究中心、科技部重点研发计划纳米科技专项等支持。

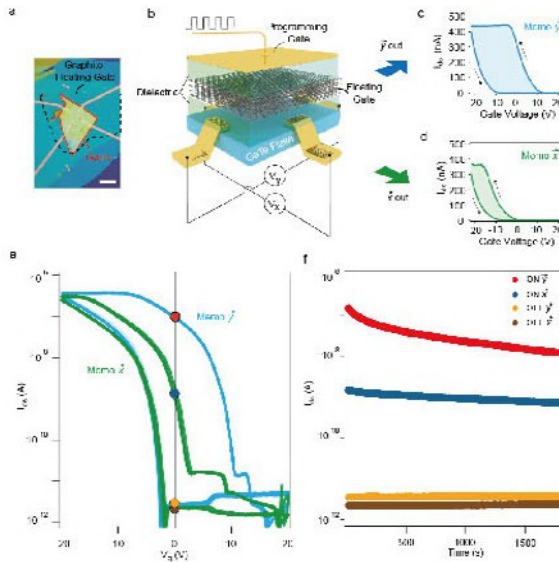


图3 少数层GaTe各向异性浮栅存储器件的操控演示：通过一次门电压擦写，实现了x和y方向（两者垂直）两组信息存储

（上接二版）面上的层错与棱柱面上的倒反畴界相交在一起从而形成一个三维缺陷网络。该缺陷网络将氮化硼晶体分割为平均尺寸约十几纳米的棱柱体，相邻的棱柱体具有相反的晶体极性。层错与倒反畴界相交形成了数量众多的“层错-倒反畴界结”，交叉点的核心结构包含一个混合型不全位错。第一性原理计算表明三维缺陷网络可显著抑制层错型氮化硼向六角氮化硼的相变，极大地提高了材料的稳定性。传统相变理论认为材料中的结构缺陷具有较高的能量、易于偏析杂质原子，通常是材料相变的易形核位置，会促进

相变的发生。本研究发现的三维缺陷网络对材料相变的显著抑制作用，突破了人们对材料缺陷与相变关系的传统认识。

该项研究得到了中国科学院前沿科学重点研究项目、国家自然科学基金与国家青年千人计划等项目的资助。

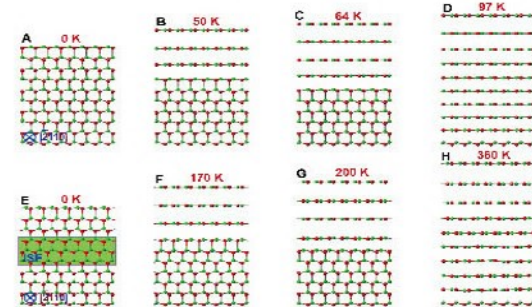


图5、第一性原理分子动力学模拟分析层错（ISF）对w-BN热稳定性的影响。（A - D）完美w-BN的结构演变过程。随着温度的升高，w-BN逐渐转变为类h-BN结构，温度升到97 K时相变完成。（E - H）包含一个层错（ISF）的w-BN的结构演变过程。层错可以显著地抑制w-BN的相变，该结构的完全相变温度为360 K。

金刚石薄膜材料基础与应用研究取得新进展

电化学生物传感器是一种将与特定生物识别单元反应而产生的化学信号转换为电学信号的技术，具有高灵敏度、快响应速度、低成本、小型便携等优点，在临床医学、环境检测和检验检疫等方面具有重要作用。高催化活性的金属氧化物识别单元是电化学生物传感技术的重要发展方向之一。然而，金属氧化物识别单元电导率低，严重阻碍了反应过程中的电子转移过程，传感性能不佳。因此，从设计高效电化学生物传感电极结构角度出发，构建高导电性的纳米薄膜结构转换单元来负载高催化活性识别单元，成为本领域研究的重点和难点。

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心联合研究部薄膜材料与界面课题组姜辛研究员、黄楠副研究员指导博士研究生翟朝峰，利用CVD、PVD和电化学氧化技术研制出一种新型金刚石/碳纳米墙负载CuO的三维网状电化学传感电极并用于葡萄糖分子的检测工作。该电化学传感电极表现出宽的线性检测范围($0.5 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-3} \text{M}$)、高灵敏度($1650 \mu \text{Acm}^{-2}\text{mM}^{-1}$)、低检测极限以及良好的选择性、优异的重现性和长期稳定性，进一步研究发现，该电极在实际分析人体血清时呈现出良好的回收率(94.21–104.18%)，具有很高的生物分子识别能力。分析表明，优异的电化学传感性能主要源于具有优异物理化学性质的金刚石/碳纳米墙薄膜电极。一方面，碳纳米

墙由数十层近乎垂直于衬底生长的石墨烯片层构成，不仅具有优异的导电性和大的比表面积，还具有丰富的高电化学活性的石墨棱边、易于传质的开孔结构、不易团聚、结构稳定等特点。另一

方面，高杨氏模量的金刚石以纳米片的形式贯穿整个薄膜电极，进一步提高电极在应用过程中的机械结构稳定性。这种独特的三维网状结构能够加快葡萄糖分子质量传输，及时将催化反应产生的电子传输回电化学回路，从而表现出卓越的电分析性能和长期稳定性。此外，该三维网状电化学传感电极同样适用于负载其它

生物识别单元，在高性能电化学生物传感器领域展现出较大的潜力。该碳纳米结构还将在电化学能量存储与转化、电催化等领域具有研究价值。相关研究成果受邀发表于Small(201901527)。近年来，该团队电化学传感相关基础研究成果发表于J. Phys.Chem. C 123 (2019) 6018–6029; Appl. Surf. Sci.457 (2018) 1192–1201; Sens. Actuators, B 231(2016)194–202; Langmuir 32 (2016) 5731–5737; ACS Appl. Mater.Interfaces 7 (2015) 7605–7612; Electrochem. Commun. 41 (2014) 5–7，为Wiley出版英文书籍Novel Carbon Materials and Composites撰写章节 (<https://doi.org/10.1002/9781119313649.ch7>)。

除以上基础研究外，着眼于我国航空航天、汽车、环保和海洋传感器件等领域对金刚石薄膜材料的需求，姜辛研究员、黄楠副研究员带领的

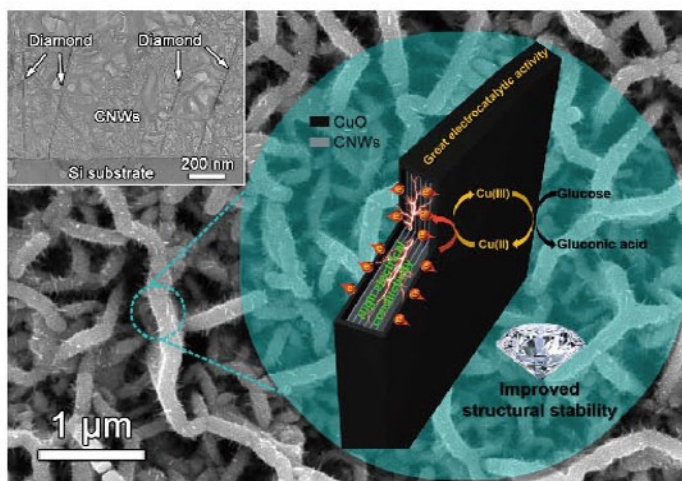


图1三维网状金刚石/碳纳米墙负载CuO纳米颗粒电化学传感电极结构与生物传感检测原理

团队致力于金刚石薄膜和涂层材料应用探索开发工作。团队主要开展金刚石涂层制备装备研制、新型金刚石薄膜材料设计、金刚石薄膜表面和界面功能化修饰、金刚石涂层产品工艺调控等开发工作，对金刚石薄膜材料在先进制造业用超硬涂层刀具、高浓度难降解工业废水处理用关键阳极材料和海洋传感器

件关键核心部件等方面存在的瓶颈性基础科学问题和应用展开了深入的探索研究和开发工作。团队成员刘鲁生工程师通过调研国外金刚石涂层制备装备，结合沈阳地区真空装备制造业优势，开发出实验室型、中试型和工业型系列金刚石涂层装备，为量产金刚石涂层制品奠定基础。团队成员发挥装备优势，结合金刚石涂层表面研究成果和工艺已经开发出金刚石涂层刀具（硬度90 GPa）、金刚石涂层电极（析氧电位2.5V）和金刚石涂层陶瓷密封圈（摩擦系数0.08）等相关产品，如图3所示，掌握多项共

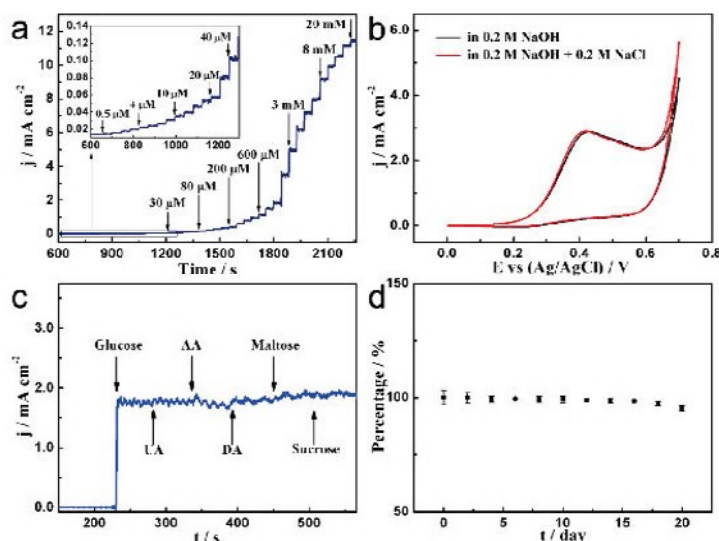


图2三维网状金刚石/碳纳米管墙负载CuO电化学传感器电极灵敏性、抗干扰性、选择性以及长期稳定性测试

性关键核心技术。团队围绕金刚石装备与产品工艺获得授权专利9件，申请专利7件，与沈阳、厦门、焦作、温州、郑州、深圳、东莞等多家企业进行项目对接，签署了多项合作协议与合同。相关成果将会促进金刚石装备-材料-工艺-产品全链条发展，打破国外对金刚石涂层

装备与制品核心技术在国内的垄断现状，促进相关行业国产化与产业化进程。

以上基础研究和应用开发工作得到了国家自然科学基金、辽宁省科学技术基金和沈阳市重大科技成果转化项目等资助。

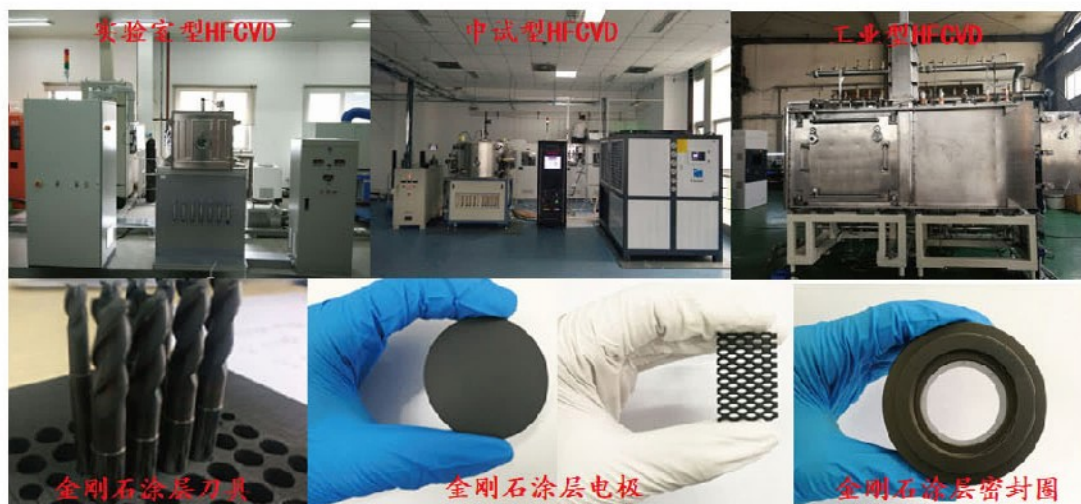


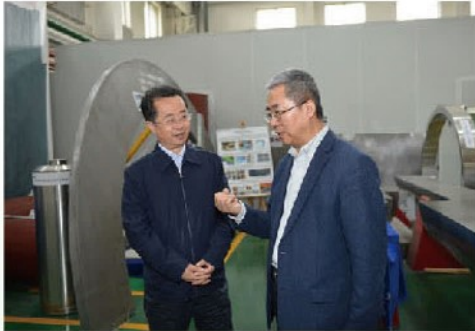
图3金刚石涂层装备与制品

所内动态

5月18日至19日，金属所以“与祖国同行，铸材料基石”为主题，举办了喜迎建国建院70周年“公众科学日”大型科普活动。



5月15日，沈阳市副市长苗治民在市科技局领导的陪同下到金属所调研工作，并看望联系的李依依院士、李殿中研究员。



5月8日，辽宁省委常委、组织部部长陆治原到金属所开展调研。

5月6日，所团委联合研究生教育处共同举办了环所长跑活动，隆重纪念五四运动100周年。



5月5日至10日，2019年度李薰讲座奖获得者、莱奥本大学Helmut Clemens 教授访问金属所。



4月29日，金属所与航空工业陕西宏远航空锻造有限责任公司签署战略合作协议。