

IUMRS-ICEM2012: 电子材料科技前沿

编者按: 2012 年 9 月 23 ~ 28 日, “2012 年国际材料联合会—电子材料国际会议”(IUMRS-ICEM2012)在日本横滨国际会议中心举行。国际材料联合会—电子材料国际会议是国际材联主办的系列会议, 每 2 年召开 1 次, 先后共举办 5 届。本次会议由日本材料研究学会承办。IUMRS-ICEM2012 大会邀请报告共 5 篇, 设专题研讨会 39 个, 内容涉及环境友好电子材料、电子材料和器件、下一代先进电子材料以及先进电子材料的模拟、制造、加工和表征等各个方面。此外, 大会还同期举办了 3 个论坛, 分别为有利于“有利于能源与环境可持续发展的材料工程”论坛, “快速发展的世界材料教育战略”论坛, “发展合作式的材料教育网络平台”论坛。

电子材料是解决全球性问题的关键, 特别是环境和能源的可持续发展问题。本次会议围绕电子材料及相关技术的前沿, 汇集国际学术界以及行业专家, 旨在交流电子材料领域的最新进展, 在展示近 2 年来全球电子材料科学与器件研究最新成果和进展的同时, 探讨进一步发展的方向, 从而推动电子材料及相关技术研究的可持续发展。本刊约请了几位参会专家学者, 对相关材料前沿进行综合报道。

新型热电材料的前沿



供稿者 王 宁, 男, 1979 年生, 教授, 工学博士, 现就职于电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 主要从事热电材料与器件、光化学太阳能电池材料与器件的研究, 在《Energy & Environmental Science》, 《Applied Physics Letters》, 《Electrochemistry Communications》, Journal

of the American Ceramic Society》, 《Journal of Alloys and Compounds》等 SCI 杂志上发表论文 30 余篇, 他引 200 余次。

2012 年 9 月 23 ~ 28 日, IUMRS-ICEM2012 大会“新型热电材料的前沿专题”成功举办, 众多专家汇聚一堂, 共议热电材料发展。

美国 California Institute of Technology 的 G Jeffrey SNYDER 博士作了“Band Engineering for High Efficiency Thermoelectrics”的邀请报告。他认为复杂结构热电材料仍旧是未来提高热电优值的重要研究方向。半导体材料中, 高的态密度有效质量会导致高的 Seebeck 系数, 但是高的载流子有效质量会降低迁移率, 从而降低热电优值。而只有高的谷缺陷会增加有效质量的态密度有效质量, 利用高度二次缺陷目前已获得 1.4 的热电优值, 即 $ZT = 1.4$ 。

日本 Nagoya University 的 Kunihito KOUMOTO 教授作了“TiS₂-Based Layer Sulfides for Thermoelectrics”的邀请报告。他提出了“硫化钛烯”的新概念, 硫化钛烯通过对 TiS₂ 单晶进行机械剥离法获得。Seebeck 效应随着纳米片的厚度减少而增加, 能带结构计算表明近导带态密度

被提高导致高的 Seebeck 系数。进而, 他们设计制备了有机无机超晶格结构, 提高了热电优值。热电优值的提高是刚性无机层状材料层间电子和声子双重限域效应造成的。

中科院上海硅酸盐研究所陈立东教授课题组的史迅作了“Copper Ion Novel Thermoelectric Materials”的邀请报告。他报道了新型的高性能热电材料 Cu_{2-x}Se, 获得了很高的热电优值 $ZT = 1.5 @ 1\ 000\ K$ 。Cu_{2-x}Se 中的 Se 原子形成了刚性面心立方晶格结构, 为电子提供了传输通道。而 Cu 离子在 Se 的亚晶格中是高度无序的, 并且具有像液体一样的迁移特性。这种特殊的“声子液体电子晶体”结构获得了非常低的晶格热导率和很高的 ZT 值。

美国 Brookhaven National Laboratory 的 Qiang Li 教授作了“Breaking the Thermal Conductivity Glass Limit”的邀请报告。普遍认为获得电子晶体、声子非晶结构仍是获得高性能热电体材料重要策略之一。高度的晶格缺陷可将晶格热导率降至玻璃极限热导率, 获得声子非晶, 即声子平均自由程低于晶体结构周期性。代表性的热电材料如填充方钴矿和包合物的笼状结构以及在体材料中进行纳米添加。然而, Qiang Li 教授研究发现玻璃极限可以被突破好几倍, 因而他对经典的声子玻璃电子晶体概念持否定态度, 并给出了相应的实验和理论证据。

日本 Nagoya University 的 Ichiro TERASAKI 教授课题组 Ryuji OKAZAKI 博士作了“Photo-Seebeck Effect in Oxide Materials”的口头报告。他们研究了光照和 Seebeck 效应之间的关联机制, 即光诱导 Seebeck 效应。他们研究发现 Seebeck 系数强烈地依赖于光照能量。他们测试了传统的 N 型半导体材料 ZnO 在可见光和紫外光照射

下的传递性能。随着紫外光 ($h\nu = 3.4 \text{ eV}$) 强度的增加, 电导率显著提高。而可见光状况完全相反, 随着可见 ($h\nu = 2.4 \text{ eV}$) 强度的增加, 电导率显著降低。这是首次在氧化物体系中发现光诱导 Seebeck 效应。

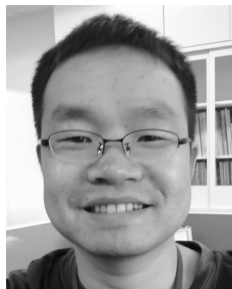
日本 National Institute of Advanced Industrial Science & Technology 的 Ryoji FUNAHASHI 博士作了“Thermoelectric Properties of $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$ Alloy In Air”的口头报告。他研究了新型的 N 型热电合金 $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$, 该合金为六方密堆结构。其通过电弧融化和快速等离子烧结 (SPS) 制备。Seebeck 系数在 773 K 达到了 $94 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 873 K 以下, 电导率随温度变化规律符合金属特性。873 K 以上为金属-绝缘体过渡特性。最大的 ZT 值达到了 0.2@773 K。

法国 CRISMAT 实验室的 Emmanuel GUILMEAU 博士作了“Texture and Thermoelectric Properties in Bulk Layered TiS_2 Based Compounds”的口头报告。他通过快速等离子烧结 (SPS) 制备了有织构的 N 型 TiS_2 热电材料。该体

材料中存在大量的片状晶, 并与压力方向垂直排列。XRD 织构分析表明 SPS 方法导致了 (001) 晶面最大取向分布为 3.6 m. r. d。通过 SPS 方法, Cu 离子被插入到 TiS_2 层间, 导致了电阻率和晶格热导率的降低, 获得的 ZT 值为 0.45@800 K。

日本 Tokyo University of Science Yamaguchi 的 Naoki TOSHIMA 教授做了“Organic Thermoelectric Materials of PEDOT/PSS with Gold Nanoparticles”的口头报告。他报道了纳米金颗粒添加的 poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) 有机热电材料。terthiophenethiol 保护的纳米金颗粒添加获得了 0.0062 的 ZT 值, 低于无添加的 PEDOT/PSS 有机热电材料热电优值, $ZT = 0.01$, 而 dodecanethiolpristine 保护的纳米金颗粒添加获得了 0.016 的 ZT 值。目前有机热电材料获得的最高热电优值为 $ZT = 0.25$, 为 poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-p-touenesulfonate (PEDOT/Tos) 体系。

绿色电子纳米材料前沿



供稿者 李宝文, 男, 1980 年生, 工学博士, 现就职于日本物质材料研究所, 主要从事二维无机纳米片、电介质陶瓷及功能复合材料的研究, 在《ACS Nano》, 《Advanced Functional Materials》, 《Chemistry of Materials》, 《Applied Physics Letters》等国际专业杂志上发表论文 10 余篇, 他引 100 余次。

在绿色电子纳米材料专题研讨会上, 日本 Tokai University 的 Toshiro Kuji 教授作了“Materials Design with Nano- and Atomic-sized Technology”的邀请报告。他报道了他们课题组在块体机械合金工艺方面的进展。利用这种方法, 他们可以合成准平衡态的粉末、薄膜甚至是块体材料。这类材料具有独特的物理、化学方面的性能。例如, 他们合成了一种新的透明导体材料 MgC 。相比传统的过渡金属氧化物在添加稀土元素的情况下才具有导体性能而言, 这类非金属氧化物体系具有潜在的应用前景。

台湾国立成功大学的 Kuan-Zong Fung 教授作了“Approaches to Solving Problems for Using Solid Electrolytes for Energy Applications”的邀请报告。针对目前固态电解质电导率不高和结构稳定性不好的情况, 他报道了他们课题组目前在这方面的一些最新进展。例如, 他们通过 Ba, Y 双掺杂的方法, 可以将 LaAlO_3 的电导率提高 50 倍左右; 利用 Al 掺杂 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 可以部分取代 Ti, 从

而达到抑制 Li 与 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 反应的目的, 同时 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的稳定性得到增强。

英国 University of Bath 的 Aron Walsh 教授作了“Band Energies and Doping Limits of Metal Oxides”的报告。根据其带宽的不同, 金属氧化物具有绝燃、半导和金属特性。这类氧化物的物理化学特性与其带能量有着内在的联系, 但是, 我们对这种关联的理解还不够透彻。利用第一性原理对几种二元金属氧化物的电子结构进行计算, 他们解释了它们的带能量与电响应之间的关系。他也重点讨论了 In_2O_3 的表面积累, ZnO 的掺杂极限和 PbO_2 的金属化在理论计算方面的变化规律。

日本 National Institute for Materials Science 的 Bao-Wen Li 博士作了“Controlled Assembly of Two-Dimensional Oxide Nanosheets for novel Nanodielectrics/Nanoferroelectrics”的报告。他介绍了无机纳米片在介电和铁电性能方面的最新进展。无机纳米片是一类厚度在 1nm 左右, 而长度在几百到几十微米之间的二维材料。这类纳米片的带宽在 3.4 ~ 3.8 eV 之间, 是一种很理想的新型低维介电材料。由于其二维特征与分子层厚度, 它们可以作为基本的构建单元, 利用层层自组装的方法来合成高质量的多层超薄膜 (5 ~ 30 nm)。通过掺杂和结构设计, 薄膜的介电常数可在 45 ~ 320 之间调控, 且不随薄膜厚度减小而降低, 克服了尺寸效应的影响。同时, 这类薄膜具有良好的绝燃性, 5 nm 薄膜的漏电流依然低

于 $10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 击穿场强在 $1.5 \sim 3.7 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间。这类二维介电纳米片是一类新型的电容器存储介质, 有望在电子器件中得到应用, 促进电子器件小型化的发展。

北京理工大学的张加涛教授作了“Precisely Tailored Hybrid Core-Shell Nanostructures with Large Lattice Mismatches”的报告。他报道了一种合成具有核-壳结构纳米

材料的新方法。这种方法的最大特点是: 当内核材料和外壳材料的晶格常数相差较大 ($>2\%$) 时, 依然能够合成稳定性良好的核壳结构纳米材料。例如, 在金属-半导体结构中, 晶格常数不匹配度能超过 40% 。这是在传统的外延生长方法中没法实现的。同时, 这类材料的结构和化学成分也能够得到精确地控制。这种方法为合成具有多功能性的纳米材料奠定了坚实的基础。

功能纳米材料的研究前沿



供稿者 刘宝丹, 男, 中国科学院金属研究所研究员, 2006 年毕业于日本筑波大学, 获工学博士学位, 2011 年 12 月加入沈阳材料国家(联合)实验室功能薄膜与界面研究部(姜辛研究员“千人计划”团队), 主要从事 III-V 族半导体薄膜与纳米材料的生长设计与应用研究工作, 在 GaN 单晶薄

膜和纳米材料可控生长方面做出很多有影响的工作, 已在《Adv Mater》, 《JACS》, 《Appl. Phys. Lett》, 《JPCB》等 SCI 杂志上发表论文 50 余篇, 他引 800 余次, 获授权日本发明专利 5 项, 中国发明专利 1 项。

在功能纳米材料专题研讨会上, 日本东京工业大学的 Matsushita 教授首先作了“Nano-Grass and Nano-Bricks of Titanium Oxides Layers Fabricated by Combination of Hydrothermal and Anodization Treatments”的邀请报告, 详细介绍了该课题组在利用水热法制备各种 TiO_2 纳米结构并对其形貌进行控制的最新研究结果。他指出水热阳极氧化处理 (HTA) 过程在 TiO_2 纳米晶的快速成核过程中扮演重要作用; 而阳极氧化水热处理 (AHT) 过程则可以用来制备 TiO_2 纳米管, 经过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液低温处理之后则可以得到纳米砖墙结构的钛酯钙纳米材料(图 1 所示)。

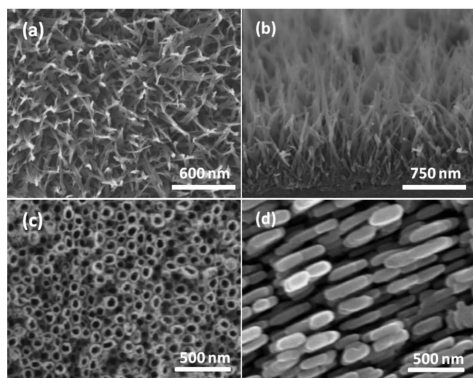


图 1 HTA 法制备 TiO_2 纳米材料扫描电镜照片: (a) 俯视图及 (b) 截面图, (c, d) AHT 法获得 TiO_2 纳米管及钛酯钙纳米砖扫描电镜照片

在纳米尺度功能金属氧化物的形貌控制及分子器件应用方面, 来自日本产业综合技术研究所 (AIST) 的 Masuda 博士系统介绍了利用水溶液法制备各种 SnO_2 , ZnO 和 TiO_2 纳米材料并对其形貌进行有效调控。通过对这些纳米材料表面进行染料修饰, 可以用来制备用于探测癌症病变的各类型探测器, 用于疾病预防(图 2 所示)。

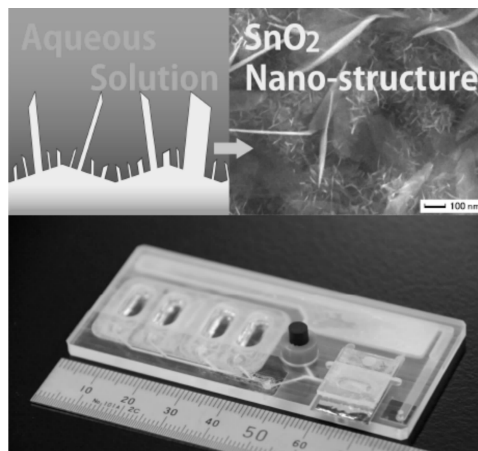


图 2 SnO_2 电极扫描电镜照片及其制备的传感器照片

在纳米材料的催化研究方面, 来自台湾 Tatung University 的 Hongming Lin 教授首先作了“Electrocatalytic Properties of Hybrid PdAuCu/MWCNTs for Applications in Direct Formic Acid Fuel Cells”的邀请报告, 介绍了贵金属/碳纳米管复合催化材料在燃料电池领域的最近研究进展, 指出 PdAu/MWCNTs 复合催化剂在直接甲酸燃料电池应用上具有更高的活性、能量密度和稳定性, 而这与 Au 的电子效应有关。随后, 来自东京大学的 Domen 教授介绍了光催化纳米材料在全光分解水方面的研究历程和最新的研究结果。以 $(1-x)\text{GaN}-x\text{ZnO}$ 为例, 介绍了该课题组在寻找氮氧化物全光分解水的研究思路和具体研究结果, 指出在 Cr_2O_3 及贵金属 Rh 的共同作用下, 可以实现全光分解水, 为寻找绿色无污染的清洁氢能源提供了一种选择。此外, Domen 教授还详细介绍了酸洗

表面处理在提高光催化剂表面活性方面的重要性并以 LaTiO_2N 为例,介绍了酸洗在去除催化剂表面非晶层和改善光催化效果方面的具体工作。

来自上海硅酸盐研究所的高彦峰研究员作了题为“Temperature-Responsive VO_2 Glass Coatings: Synthesis, Properties and Application”的邀请报告,详细介绍了水溶液法在制备物相可控 VO_2 薄膜及结构与尺寸可控 VO_2 纳米晶方面的工作。报道了可见光透过率高达 43% 的 VO_2 薄膜。同时,又介绍了聚合物辅助沉积过程在制备纳米多孔 VO_2 的应用,并获得了发射率低至 0.13 的 $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{FTO}$ 复合层状结构。

在纳米材料的微观结构解析方面,来自北京航空航天大学的王荣明教授作了“Quantitative Electron Microscopy

Investigations on Typical Nanostructures”的邀请报告,以 FePt , NiPt 和 ZnS 纳米结构为例详细介绍了先进电子显微技术如 EWFSR, HAADF 及原位 TEM 等在纳米材料微观结构分析、表面原子重构及电子束辐照诱发结构稳定性等方面的应用。报告结果引起与会者的强烈兴趣,大家在会上及会后分别与王教授就感兴趣的领域进行了广泛交流。

此外,来自美国佐治亚理工大学、东京理工大学、大阪大学、京都大学、台湾成功大学、中科院金属所、电子科技大学、四川大学等研究机构的科研工作者分别介绍了在碳纳米材料、金属纳米薄膜、半导体薄膜、低维纳米材料、锂离子电池、光催化材料等领域的最新研究进展,并就大家感兴趣的问题进行了广泛交流和探讨。

先进超导材料制备与性能研究进展



供稿者 马衍伟,男,博士,教授,研究员,博士生导师,国家杰出青年基金获得者,现就职于中科院电工所,中科院应用超导重点实验室副主任,已发表 SCI 论文 140 余篇。

在这次国际会议上,2008 年铁基超导体的发现人日本的 H.

Hosono 教授参加了会议,并就当前铁基超导材料发展的现状和趋势作了专题报告,使与会者颇受启发。其中有 100 余名代表参加了“先进超导材料制备与性能”分会,来自亚洲、北美洲、欧洲和澳洲的 42 名在新型超导材料研究领域负有盛名的学者作了邀请报告。报告人介绍了各自的最新研究进展,与会者就相关问题进行了广泛交流与讨论。

YBCO 方面 汉城大学报告了采用 fluorine-free TFA-MOD 工艺研究 BaZrO_3 纳米粒子对 YBCO 钉扎特性的影响。名古屋大学通过 PLD 法获得了带 BaSnO_3 nanorods 纳米点缺陷的高性能 SmBCO 二代带材,在 77 K, $B \parallel c$, 5 T 下,其临界电流密度 (J_c) 达到 0.29 MA/cm^2 。堪萨斯大学的 Judy Wu 教授介绍了通过应变自组装产生 BZO 纳米点的新工艺。日本东北大学着重研究了 GdBCO 二代中 BZO 和 BHO 纳米点在低温时对 J_c 性能的影响特性。关于长线方面, Fujikura 公司报告了采用 PLD 法制备的高性能 IBAD 二代长线结果: $I_c \times L$ 性能指标达到 $450 \text{ kA} \cdot \text{m}$, 500 米二代长线的电流密度均超过 500 A/cm 。最近韩国二代长线研究进展迅速,他们开发了新的

RCE-DR (Reactive Co-Evaporation Deposition & Reaction) 长线制备工艺,在 Hastelloy 基带上 $1.5 \mu\text{m}$ 厚、 GdBCO 二代的 $I_c \times L$ 性能指标达 $421.7 \text{ A} \times 1000 \text{ m} = 421.7 \text{ kA} \cdot \text{m}$ (77 K, 0 T), 令人印象深刻。

铁基超导材料方面 奥地利维也纳工业大学报告了中子照射对铁基超导薄膜、单晶以及多晶块材临界电流密度和磁通钉扎的影响。NIMS 研究小组报告了各种金属掺杂元素如 Ag, Pb, In 以及 Sn 对 SmOFeAs 超导组织和性能的不同作用,同时他们还报告了采用粉末装管法制备高性能 Ba-122 和 FeSe 线带材的提高过程。会议上,我国科学家的相关工作也得到充分展示。中科院电工所报告了在“铁基超导线带材的最新进展”方面的工作,线带材临界电流密度超过 10^4 A/cm^2 (4.2 K, 10 T),显示了其在未来强电中的应用前景,得到了与会人员的极大兴趣与高度关注。东京工业大学的 Hosono 小组介绍了采用 PLD 法制备了高性能、低各向异性的铁基 122 薄膜,其 J_c 超过 1 MA/cm^2 。美国的 Brookhaven 国家实验室报告了采用 PLD 法制备了 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜,在 4.2 K 下, $J_c(0 \text{ T}) = 1 \text{ MA/cm}^2$; $J_c(30 \text{ T}) = 10^5 \text{ A/cm}^2$, 展示了在高场磁体中诱人的应用前景。

MgB₂ 方面 日本 NIMS 采用内部 Mg 扩散法 (Internal Mg Diffusion) 制备高性能 37 芯 MgB_2 线材。东京大学开发了 $1/2\text{Mg} + 1/2\text{MgB}_4 \rightarrow \text{MgB}_2$ 新工艺,获得了高密度 MgB_2 超导块材,装管因子提高了 30%。意大利 Columbus 公司报告了 1000 米量级 MgB_2 线材的制备研究,在 1 T, 20 K 条件下 37 filaments 的 1.13 mm 线材达到 $2.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 。