

纳米材料在航天领域的应用与发展

毛克祥^{1,2}, 程海斌¹, 官建国¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070; 2. 中国三江航天集团国营红阳机械厂, 湖北 孝感 432100)

摘 要: 简要介绍了纳米材料的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等。从这些特性出发, 结合航天产品的发展趋势和特点, 综述了纳米材料在固体火箭推进剂、纳米改性聚合物基复合材料、磁性材料、红外隐身材料、耐烧蚀材料等航天领域的应用, 并对纳米材料在航天领域的发展前景进行了预测。

关键词: 纳米材料; 航空航天; 应用; 开发

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2006)06-0039-05

Applications and Developments of Nano-materials in Aerospace

MAO Ke-xiang^{1,2}, CHENG Hai-bin¹,
GUAN Jian-guo¹

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070;

2. State Hongyang Mechanical Factory of China Sanjian Space Group, Xiaogan 432100, China)

Abstract: The characteristics of nano-materials were briefly introduced, such as surface effect, small size effect, quantum size effect, quantum tunnel effect. Based on these characters of nano-materials and combined the trend of aerospace products, the applications of nano-materials in aerospace were summarized, including in the aspects of solid rocket fuel, nano-reinforced polymer matrix compounds, magnetic materials, infrared stealth material, ablative resistance material. The future of nano-materials in aerospace field was forecasted.

Keywords: nano-materials; aerospace; application; development

纳米材料是指微颗粒尺寸在纳米量级(1~100 nm)的超细材料, 通常为以单个原子、分子制成的微粉或微球^[1]。当材料的粒径处于纳米状态时, 其尺度介于原子、分子与块(粒)状材料之间, 故有人称之为物质第四态。随着物质的超细化, 其分子排布及电子分布和晶体结构均发生变化, 产生了块(粒)状材料所不具有的奇特的表面效应、小尺寸效应、量子效应

和宏观量子隧道效应, 从而使得纳米材料与常规块(粒)状材料相比具有一系列优异物理、化学及表面、界面性质, 在使用时可以得到超常效果。

1 纳米材料的特殊效应

1.1 表面效应

表面效应^[2, 3]是指纳米粒子表面原子与总原子之比随着粒子尺寸减少而大幅度地增加, 粒子的表面能及表面张力也随着增加, 从而引起纳米粒子性质变化的现象。

纳米粒子的表面原子所处晶体场环境及结合能与内部原子有所不同, 存在许多悬空键, 并具有不饱和和性质, 因而极易与其他原子结合而趋于稳定, 所以纳米粒子具有很高的化学活性。新制成的纳米粒子必须进行一定的稳定化处理或者保存。例如金属纳米粒子在空气中自燃, 无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体, 并与气体进行反应。

1.2 小尺寸效应

固体物理的研究表明, 当超细粒子的尺寸减小到与光波波长、得布罗意波长以及超导态的长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 周期性边界条件被破坏, 材料的许多物理性能如声、光、电磁、热力学等特性和化学活性均会呈现新的尺寸效应, 材料的宏观物理、化学性能将会发生很大变化, 这种现象称为小尺寸效应^[2-6], 又称体积效应。

由于纳米粒子体积极小, 所包含的原子数很少, 因此许多现象就不能用通常有无限个原子的块状物质的性质来说明。其中有名的久保理论就是体积效应的典型例子。久保理论是针对金属纳米粒子费米面附近电子能级状态分布而提出的。久保把金属纳米粒子靠近费米面附近的电子状态看作是受尺寸限制的简并电子态, 并进一步假设它们的能级为准粒子态的不连续能级, 并认为相邻电子能级间距 δ 和金属纳米粒子的直径 d 的关系为:

$$\delta = 4E_F / 3N \propto V^{-1} \propto 1/d^3 \quad (1)$$

收稿日期: 2006-09-15。

第一作者简介: 毛克祥(1978-), 男, 硕士研究生, 工程师。电话: 0712-2950037, 13396188176; E-mail: ccsgmaokx@hotmail.com。

式中, N 为一个金属纳米粒子的总导电电子数; V 为纳米粒子的体积; E_F 为费米能级。随着纳米粒子的直径减小, 能级间隔增大, 电子移动困难, 电阻率增大, 从而使能隙变宽, 金属导体将变为绝缘体。

由于纳米粒子细化, 晶界数量大幅度的增加, 可使材料的强度、韧性和超塑性大大提高。例如, 纳米铜强度比普通铜高 5 倍; 纳米陶瓷不易碎裂等等。小尺寸效应还表现在超导电性、介电性质、声学特性、磁学特性以及化学特性等方面。

1.3 量子尺寸效应

粒子的尺寸减小到某一尺寸时, 金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级, 对于纳米颗粒, 由于所含电子数少, 能级间距不再趋于零, 从而形成分离的能级。一旦粒子尺寸小到使分离的能级间隔大于热能、磁能、电能和光子能量等特征能量时, 则引起能级改变、能隙变宽, 使粒子的发射能量增加, 光学吸收向短波方向移动, 这种现象称为量子尺寸效应^[2-6]。量子尺寸效应的宏观表现如: 高的光学非线性、特异的催化和光催化性质、超导相向正常相转变、金属熔点降低、增强微波吸收、导电的金属在超微颗粒时变成绝缘体等。

1.4 宏观量子隧道效应

量子隧道效应^[2,5]是从量子力学的粒子具有波粒二象性的观点出发, 解释粒子穿越比总能量高的势垒, 这是一种微观现象。近年来, 发现一些宏观量, 如颗粒的磁化强度、量子相干器的磁通量等也具有隧道效应, 称为宏观量子隧道效应。量子尺寸效应和宏观量子隧道效应确立了现存微电子器件进一步微型化的极限, 当微电子器件进一步微型化时必须要考虑上述的量子效应。例如, 在制造半导体集成电路时, 当电路的尺寸接近电子波长时, 电子就通过隧道效应而溢出器件, 使器件无法正常工作, 经典电路的极限尺寸大概在 $0.25\ \mu\text{m}$ 。目前研制的量子共振隧道穿晶体管就是利用量子效应研制的新一代器件。

2 纳米材料在航天领域的应用

随着纳米技术以及大规模工业化生产进程的发展, 纳米材料在国民经济各领域越来越得到广泛应用。由于保密原因, 纳米材料在军事、航空、航天等特殊领域的应用报道还较少。从纳米材料的特性出发, 结合航天产品的发展趋势和特点, 可以看出纳米材

料在航天领域具有较大的应用前景。

2.1 固体火箭推进剂

固体火箭推进剂主要由固体氧化剂和可燃物组成。固体火箭推进剂的燃烧速度取决于氧化剂与可燃物的反应速度, 它们之间的反应速度的大小主要取决于固体氧化剂和可燃物接触面积的大小以及催化剂的催化效果。纳米材料由于粒径小、比表面积大、表面原子多、晶粒的微观结构复杂并且存在各种点阵缺陷, 因此具有高的表面活性。正因为如此, 用纳米催化剂取代火箭推进剂中的普通催化剂成为国内外研究的热点。近年来, 国外研究了加入纳米铝粉以及金属/聚合物纳米层压材料片状粉末添加剂改性的纳米火炸药、推进剂和固体燃料。试验研究表明, 在火炸药、推进剂和固体燃料配方中加入上述纳米粉末具有加快燃烧速度, 改善燃烧效率, 提高性能以及防止凝结有害金属微滴等优点^[7,9]。

铝粉是固体推进剂中的能量添加剂, 20 世纪 90 年代美国的 Argonide 公司生产了商品牌号为 Alex[®] 的纳米铝粉, 其粒径大约 $50\sim 100\ \text{nm}$ ^[8], 比表面积大约 $15\ \text{m}^2/\text{g}$ ^[7], 比传统铝粉的表面积大几个数量级。在含铝的端羟基聚异丁烯粘结剂和高氯酸钾固体氧化剂的火箭推进剂中, 用 Alex 纳米铝粉铝化端羟基聚异丁烯, 其燃烧速度是微米铝粉 ($20\sim 35\ \mu\text{m}$) 的 2 倍, 燃烧速率是微米铝粉的 $40\sim 60$ 倍, 没有铝微滴凝结现象^[7], 从而避免了加入微米铝粉会凝结铝微滴造成降低燃烧效率、影响火箭飞行特性以及增加热红外信号等重大缺点。MENCH 等人^[10]研究了 Alex 取代丁羟推进剂中常规铝粉后的燃烧特性, 发现 Alex 不仅能够提高推进剂的能量, 而且使推进剂燃烧速度明显提高。

2.2 增韧陶瓷结构材料

陶瓷材料在通常情况下呈现脆性, 只在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上温度时表现出塑性, 而纳米陶瓷在室温下就可以发生塑性变形, 在高温下有类似金属的超塑性^[7]。由于纳米超细微粒制成的固体具有大的界面, 界面原子排列相当混乱, 原子在外力作用下自己容易迁移, 因而由纳米超细粒子制成纳米陶瓷具有良好的韧性以及其他优异的力学性能。

研究发现^[11], 将纳米粒子分散到陶瓷基体中, 可以极大提高材料的断裂强度和断裂韧性, 明显改变耐高温性, 并提高材料硬度、弹性模量和抗热震及抗高温蠕变性, 表 1 给出了 4 种纳米复合陶瓷的力学

表 1 纳米 SiC 增韧陶瓷的力学性能^[1]

Tab.1 The mechanical properties of nano-sized SiC reinforced ceramic

组成系统	断裂韧性 /MPa·M ^{1/2}	强度 /MPa	最高使用温度 /°C
Si ₃ N ₄ /SiC	4.5~7.5	850~1 400	1 200~1 500
Al ₂ O ₃ /SiC	3.5~4.8	350~520	800~1 200
Al ₂ O ₃ /Si ₃ N ₄	3.5~4.7	350~850	800~1 300
MgO/SiC	1.2~4.5	340~700	600~1 400

性能,其强度和韧性约提高 2~4 倍。

新型陶瓷材料具有优异的高温强度、耐磨性、耐热性和耐蚀性,是固体发动机碳/碳喷管和燃烧室之间的热结构绝热连接件的理想材料,还可用于喷管出口锥有关部件。但陶瓷材料固有的脆性、烧结温度高等缺点,限制了其应用。把纳米粉末引入陶瓷基体中制成颗粒增强复合材料可极大地提高材料的强度、韧性和高温性能,使之成为很有前途的高温结构材料,有可能用于未来的热机和航天热防护^[9]。

2.3 纳米陶瓷增强金属复合材料

研究发现^[11],一些材料如 Pd、Cu、Ni、Al、Ag、Ni₃Al、Ni₃Sn、TiO₂ 等的强度随纳米微粒尺寸的减小而提高。一些纳米材料的强度和硬度随纳米微粒尺寸的减少可以增加 4~5 倍,如粒度 50 μm 的 Pd 的 $\sigma_{0.2}$ 屈服强度为 52 MN/m²,而粒度 14 nm 的 Pd 的 $\sigma_{0.2}$ 屈服强度为 250 MN/m²。把超细陶瓷粉引入到金属基体,例如向铝合金中引入 SiC、SiN₄,可制造出质量轻、强度高、耐热性好的新型金属复合材料。在航天领域使用较多的金属材料 Al、Ti,采用纳米材料增强后,其强度有较大提高,同时重量有较大降低,有望在航天舱体结构材料上得到应用。

2.4 纳米改性聚合物基复合材料

纳米材料的另一重要应用是制造高性能复合材料。虽然有关纳米材料增强增韧聚合物的机理研究还没有一个明确的理论,结合刚性无机粒子的增韧机理^[4],纳米材料增韧聚合物的机理可能是:首先纳米粒子均匀地分散在基体中,当基体受到外力的作用时,粒子周围就会产生应力集中效应,引发基体树脂产生微裂纹(银纹)吸收能量;同时由于纳米粒子表面积大,表面能高,与基体树脂的粘接强度高,在外力作用下,粒子易引发产生更多的微裂纹而不脱粘,从而吸收更多的能量;此外,在纳米材料的晶界区,由于扩散系数大且存在大量的短程快扩散路径,受外界冲击时,粒子之间可以通过晶界区的快扩散

产生相对滑动,使初发的微裂纹迅速弥合,从而提高材料的强度与韧性,达到增韧目的。但当粒子的加入量达到某一临界值时,粒子之间过于接近,在外力作用下,粒子引发的微裂纹易发展为宏观破坏而开裂。例如纳米 SiO₂/E-44 环氧树脂,复合材料与纯 E-44 环氧树脂相比,其冲击强度提高了 124%,拉伸强度提高了 30%,断裂延伸率提高了 18%^[7]。

笔者曾经从事纳米改性酚醛的研究,研究结果表明,在酚醛树脂中加入 5% 左右的某纳米粉,除层剪强度无显著提高外,玻璃钢的拉伸强度、弯曲强度、弹性模量等力学性能均有显著提高,并且线蚀蚀率显著下降;北京玻璃钢研究院的研究表明^[12],将某些纳米粒子掺入树脂体系,对玻璃钢的耐烧蚀性能大大提高。这些研究对于提高导弹武器酚醛防热烧蚀材料性能、改善武器系统工作环境、提高武器系统突防能力有着深远影响。

2.5 磁性材料

纳米材料具有单磁畴结构,其磁化率、矫顽力很高,饱和磁矩和磁损耗较低,而且它的磁化过程完全由旋转磁化进行,所以可用作永磁记忆材料^[14],以显著提高信噪比,改善图形质量,可望在卫星记忆材料上得到应用。

国外已制造出性能优于 NdFeB 的具有高矫顽力的纳米 NdFeB 材料^[13]。日本于 1988 年研制成功的纳米软磁材料“Finemet”,具有铁基非晶材料优异的高频特性,有可能在航天仪表上得到应用。

磁性流体也叫磁液或磁流体^[16],它是一种对磁场敏感、可流动的液体材料,具有固体的磁性和液体的流动性,由磁性微粒、载液和表面活性剂 3 部分组成,磁性微粒外包裹一层长链的表面活性剂,均匀地分散在载液中形成的胶体。磁流体在很多方面得到应用,磁流体密封是磁流体的主要应用之一^[15]。这种密封具有完全密封,无泄漏、无磨损、不发热、使用寿命长,不污染环境等优点。有望在航天器要求防尘密封和真空密封的部位得到应用。

2.6 红外敏感元件

纳米材料具有特殊的光学性能,对红外线以及雷达波具有较好的吸收作用。在第二次世界大战中,日本陆军计划发展一种能命中具有红外线辐射(例如舰船的烟囱)的导弹,探测器中的红外辐射吸收剂就使用了减压蒸发制备的 Zn^[5]。利用纳米材料对红外辐射的探测机理,可以在导弹的红外制导器件上

采用纳米材料或者利用其对红外辐射的敏感性制备红外敏感元件。

2.7 隐身材料

隐身技术作为提高武器系统生存和突防能力,提高总体作战效能的有效手段,受到世界各军事大国的高度重视,隐身材料的发展和应用是隐身技术发展的关键因素之一。雷达波吸收材料(RAM)是隐身材料中发展最快、应用最为广泛的材料,而制备吸波材料的关键是要有性能优异的雷达波吸收剂,它是吸波材料的核心。纳米材料由于具有特殊的光学性能,有可能实现高吸收、宽频段、质轻层薄、红外微波吸收兼顾的要求,是一种非常具有发展前途的新型军事雷达吸收剂。采用纳米粒子与聚合物制成的复合材料,能吸收和衰减电磁波和声波,减少散射和反射,具有极好的隐身性能。

在国外,涂敷型隐身材料技术已经比较成熟,结构型隐身材料也开始使用。美国、俄罗斯、法国、德国、日本等都把纳米吸波材料作为新一代雷达吸波材料进行探索和研究。美国已研制出一种称作“超黑粉”的纳米吸波材料,其对雷达波的吸收率达到99%^[17]。法国科学家研制出纳米级CoNi吸波材料,其在0.1~18 GHz频率范围内磁导率实部和虚部都大于6,明显超过微米级金属粉末3的理论磁导率极限。

在国内,许多科研院所和高等院校均已开展了纳米吸波材料的研究,如武汉理工大学、南京大学、西北工业大学、华中科技大学、北京航空航天大学、航天207所,在某些方面也取得了一些重大进展,一些纳米吸波材料已被使用到型号产品上。我们的研究表明,在酚醛树脂中添加微量的纳米铁粉制备的3 mm玻璃钢平板,在2~18 GHz其平板反射率达到5~8 dB。

2.8 耐烧蚀耐热材料

飞行器在大气中高速飞行时,由于气动加热的原因,飞行器表面与空气发生剧烈的摩擦,产生大量的热量,使飞行器表面温度急剧上升。为防止飞行器被烧毁,一般需要在飞行器表面涂敷上一层高温耐热涂料。对于飞行速度较高的飞行器,一般采用玻璃-酚醛、高硅氧-酚醛、碳-酚醛甚至C-C复合材料。随着科技的发展,反导能力的提高,对导弹武器的突防能力提出了更高的要求,其中提高导弹飞行速度就是一个较好的突防手段,但导弹速度的提高

必然导致导弹表面温度的升高。采用纳米改性的玻璃钢材料能显著提高材料的热防护性能,在未来航天领域具有广阔的应用前景。

在导弹、火箭的发动机喷管上耐热材料普遍采用碳-酚醛、高硅氧-酚醛。热防护材料中的树脂体系和含碳量决定了碳层的质量,进而影响其耐烧蚀性能。为改善耐热材料的耐热性能,必须提高树脂的成碳率。提高树脂成碳率的途径,除了从酚醛自身的分子结构进行研究外,另一条有效的途径就是直接加入超细碳粉。超细碳粉的加入不仅可以提高树脂的成碳率,减少碳化热收缩应力,而且由于超细碳粉具有很高的表面活性和其他特性,决定它在树脂体系中不仅是填料,而且对材料的剪切强度、拉伸强度、弯曲强度以及弹性模量均有一定的提高,但由于碳粉在树脂中的分散性不好,其工艺性较差^[9]。

石墨及C-C复合材料是制造固体火箭发动机喷管的理想烧蚀材料,但石墨及C-C复合材料在使用中暴露出一个严重不足就是氧化侵蚀。在500℃以上就可以被氧化,生成CO₂、CO,使材料强度降低。通过在材料中加入非氧化物陶瓷纳米颗粒,使非氧化陶瓷纳米颗粒氧化成膜来实现碳材料自愈合抗氧化。

此外,纳米材料在航天领域还有很多的应用,如采用纳米材料对光电吸收能力强的特点可制作高效光热、光电转换材料,可高效地将太阳能转换成热、电能,在卫星、宇宙飞船、航天飞机的太阳能发电板上可以喷涂一层特殊的纳米材料,用于增强其光电转换能力;在电子对抗中将各种金属材料及非金属材料(石墨)等经超细化后,制成的超细混合物用于干扰弹中,对敌方电磁波的屏蔽与干扰效果良好;将超细化后的石墨纤维装入适当的炸药,可以制成石墨炸弹或碳纤维弹,其爆炸后当石墨纤维飞扬于敌方电网区时,能使敌方电网短路,起到破坏电网系统的作用;在火箭发动机壳体上喷涂一层防静电纳米涂料,可以有效的提高火箭工作的可靠性。

3 结 语

纳米科学技术正处于重大突破的前夜,它取得的一系列成果,引起了关心未来世界发展的科学家的思索。人们正注视着纳米科学技术领域不断涌现出的奇异现象和新进展。纳米技术无论是在理论上

还是在实际使用过程中,还存在很多问题,需要我们进一步的探索和改进。我们相信,随着纳米科技的发展,纳米材料在航天领域将得到越来越多的应用,纳米技术将为促进我国的航天事业的发展做出重大贡献。

参考文献(References):

- [1] 贺集诚一郎. 超微粒子[J]. 表面, 1998, 26: 27-29.
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[J]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [3] 张中太, 林元华, 唐子龙, 等. 纳米材料及其技术的应用前景[J]. 材料工程, 2000(3): 43.
- [4] 贾巧英, 马晓燕. 纳米材料及其在聚合物中的应用[J]. 塑料科技, 2001(2): 6.
- [5] 张志琨, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[J]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [6] 李凤生. 超细粉体技术[J]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [7] 宋继鑫, 郭瑞萍. 纳米材料技术及其在武器装备中的应用情报研究[R]// 国防科技情报研究报告, 中国兵器工业集团 210 研究所.
- [8] 赵凤起, 覃光明, 蔡炳源. 纳米材料在火炸药中的应用现状及发展方向[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 61-65.
- [9] 张淑慧, 单建胜. 纳米材料在固体发动机上应用[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(1): 2.
- [10] Mench M M, et al. Propellant burning rate enhancements and thermal behavior of ultra-fine powder (Alex)[C]//29th Int Annu Conf of ICT, 1998.
- [11] 史冬梅. 军用先进材料的发展与推广应用研究[R]. 中国航天科技集团 707 所内部资料. 42-43.
- [12] 肖道荣, 江万松. 纳米材料在烧蚀领域上的应用研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2001(1): 52.
- [13] 邱惠中. 纳米材料及其在航天领域中的应用[J]. 宇航材料工艺, 1996, 26(2): 9-10.
- [14] 李小兵. 纳米粒子与纳米材料[J]. 塑料, 1999(1): 20.
- [15] 张彩霞, 刘维平. 纳米材料及其应用现状与发展[J]. 南方冶金学院学报, 2000, 22(4): 250.
- [16] 邹继斌, 陆永平. 磁性流液密封原理与设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [17] 胡传忻. 隐身涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [15] Wang Q, Yang H B, Shi J L, et al. One-step synthesis of the nanometer particles of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by wire electrical explosion method [J]. Mater Res Bull, 2001, 36: 503-509.
- [16] 申德君, 张朝平, 罗玉萍, 等. 反相微乳液化学剪裁制备明胶 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合微粒[J]. 应用化学, 2002, 19(2): 121-125. SHEN De-Jun, ZHANG Chao-Ping, LUO Yu-Ping, et al. Preparation and properties of gelatin- γ iron oxide composite nanoparticles [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2002, 19(2): 121-125. (in Chinese)
- [17] CHEN D R, XU R R. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles[J]. Solid State Chem, 1998, 137: 185-190.
- [18] CHAI C C, Peng J, YAN B P. Characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films deposited by atmospheric pressure CVD onto alumina substrates[J]. Sensors and Actuators B, 1996, 34: 412-416.
- [19] 傅中, 郝学士, 吴正翠, 等. 相转变-微波法制备分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子[J]. 化学物理学报, 1999, 12(2): 219-223. FU Zhong, HAO Xue-shi, WU Zheng-cui, et al. The preparation of uniform colloidal particles of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by method of phase transition microwave irradiation [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1999, 12(2): 219-223. (in Chinese)
- [20] BERMGJO E, DANTAS T, LACOUR C, et al. Mechanism of formation of nanocrystalline hematite prepared by freeze-drying [J]. Mater Res Bull, 1995, 30(5): 645-652.
- [21] LI D, WU D H, WANG X, et al. Rapid preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposites via an organic precursor[J]. Mater Res Bull, 2001, 36: 2437-2442.
- [22] TAMAKI JUN, NARUO Chizuko, YAMAMOTO Yoshifumi, et al. Sensing properties to dilute chlorine gas of indium oxide based thin film sensors prepared by electron beam evaporation[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 83: 190-194.
- [23] 姜向东, 杨秀清, 李靖华. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 气敏薄膜的结构与性质[J]. 应用化学, 1995, 12(1): 77-79. LOU Xiao-dong, YANG Xiu-qing, LI Jing-hua. Preparation and property of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ gas-sensing film [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1995, 12(1): 77-79. (in Chinese)
- [24] TONG M S, DAI G R, GAO D S. Gas-sensing properties of PdO-modified $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ double-layer thin-film sensor prepared by PECVD technique[J]. Vacuum, 2000, 59: 877-884.
- [25] SELIM M S, SAWABY A, E MANDOUH Z S. Electrical and optical properties of ferric oxide thin films prepared via a sol-gel method[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 2123-2133.
- [26] WANG Sheng-yue, WANG Wei, WANG Wen-zhong, et al. Characterization and gas-sensing properties of nanocrystalline iron oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis on silicon[J]. Sensors and Actuators B, 2000, 69: 22-27.
- [27] KENNEDY R J, STAMPE P A. Fe_3O_4 films grown by laser ablation on mica with and without MgO buffer layers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 195: 284-290.

(上接第 38 页)

YAO Tao, HAN Jis-heng, HE Fang-jun. The effects of SO_4^{2-} on sensing material $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Sn, SO_4^{2-})[J]. Journal of Shan dong University (Natural Science), 1997, 32(2): 179-183. (in Chinese)