

80年代中期，联邦德国和美国的一些材料科学家们在实验室里首先制造出了一种新型的固体材料。它是由

尺寸仅为几个纳米(10^{-9} 米)的超细微粒压制而成的人工凝聚态固体，通常称之为纳米固体材料或纳米尺度材料。对这种材料的研究发现，它具有全新的“类气态”(gas-like)结构，性能十分奇特。如纳米固体铁的断裂应力比常规铁材料一下子提高了近12倍；纳米固体铜又比一般铜材料的热扩散增强了近一倍。更为奇怪的是，普通状态下呈脆性的陶瓷，在纳米固体材料中却能被弯曲，其塑性形变竟然高达100%。这使得长期为增强陶瓷韧性而费尽心血的科学工作者们大为振奋。纳米固体材料的一系列特性，引起了科学家们的浓厚兴趣，并积极开展了对这种材料的结构特点、制造方法、特性和应用的研究。

到1989年，纳米固体研究的种类，已从晶态微粒制成的纳米晶体材料——纳米导体(金属、合金)、纳米绝缘体(无机化合物)和纳米半导体，发展到纳米非晶材料。并成功地制造出一些性能异常的复合纳米固体材料。值得注意的是，来自太空的陨石和海底的锰结核中，都有超细微粒成分。我国学者还发现，人和动物的牙齿之所以特别坚硬，也与构成它们的物质是纳米尺度的超细微粒密切相关。从而揭示了纳米固体这种特殊结构的凝聚态物质，同样存在于生物体乃至自然界之中。目前各国对纳米固体的研究仍方兴未艾，所取得的进展已被认为是近年来材料科学最重要的新成就之一，它使凝聚态物理的发展出现了新的趋势。

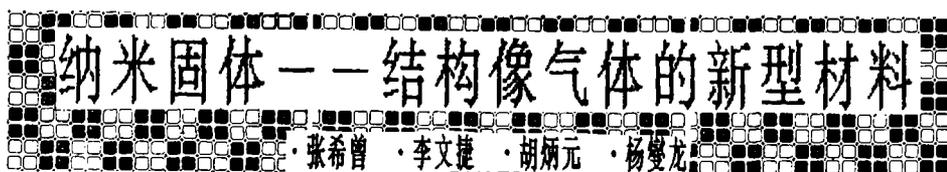
一、纳米固体的结构特点：

通常的固体材料，以构成它们的原子、分子结构的有序性为特征，可分为晶态和非晶态。在晶态固体材料的内部，原子在很大的范围内保持有规则、有次序的排列，称其具有长程有序结构；而非晶态固体材料的内

刚好能安置在高能所 BEPC 附近的 $80 \times 80 \text{ m}^2$ 的空地上，毋需另外征地，不仅可以节省投资而且可以缩短建设周期。该装置发射度小于 $8 \times 10^{-9} \text{ m-rad}$ ，可利用的直线节有 7 个与 ALS 相当。

③ 1.5 GeV 能区的选择及可供开展的物理工作

1.5 GeV 电子贮存环是提供 X 和远紫外光的最理想的光源装置，从弯铁引出的同步辐射基本分布在 $10 \text{ eV} - 10 \text{ keV}$ 。如果加入超导扭摆磁铁，可将高能端延伸到 30 keV ，足以激发许多有兴趣的重要元素的 K 边与 L 边。如果从波荡器引出，可以获得高亮度的相干光。第三代 1.5 GeV 专用同步辐射储存环的建立，对原子分子物理、生物医学、化学动力学、材料科学、界面物



部，原子的排列方式仅在几个原子距离的所谓近程范围内才呈有规则排列，称之为短程有序或近程有序结构。用透视电子显微镜、X 射线衍射、正电子湮没及穆斯堡尔谱等方法对纳米固体的结构所作的研究表明，这类材料是由两种不同的原子组态所构成：一种是具有纳米尺度的颗粒，称为颗粒组元；另一种是这些颗粒之间的分界面，称为界面组元。

下图是由纳米尺度的晶态颗粒压制成的纳米固体材料的示意图。图中黑圆点代表晶粒内原子，白圈代表界面中的原子。箭头表示出界面 A 和界面 B 中不同的原子间距。由于界面的原子结构是取决于相邻晶粒间的配位关系、分界线的倾角以及原子间的相互作用力等参数，如果这些参数中有一个不相同，就将构成一种新的界面结构。而在这种由大量超细微粒压制成型的纳米固体材料中，各晶粒的取向是随机的，所以，它们构成的各个界面之间都将具有不相同的原子结构，这些结构可由不同的原子间距加以区分。如图中所示，界面 A 和界面 B 内箭头所表示的原子之间的距离，显然都是大小不一，指向各异。同时，由于组成纳米固体的颗粒极小，又使得界面组元所占的比重大大增加。

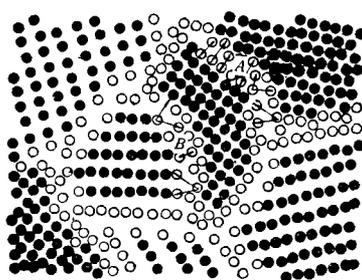


图 纳米微晶的结构示意图。图上界面原子仍位于规则晶格位置上，但实际的纳米微晶中这些原子将松弛而形成不同的原子排列

理、表面科学、软 X 光学等基础学科，以及工业研究和新技术、超大规模集成组件的研制、超微细结构的加工技术等高科技学科带来巨大的变革。

结 束 语

回顾过去，展望未来，我们充满着信心。今天我们已经拥有一台 $E = 2.8 \text{ GeV}$ 的高能贮存环，用以提供硬 X 射线的同步辐射光。十年后的今天，到 2000 年，我们希望再拥有一台性能更为优异的用以提供 X 射线，软 X 射线，VUV 光源的第三代同步辐射装置，为更多的学科提供服务，使未来的科学中心成为人才辈出、硕果累累的科学园地。

例如：当纳米晶体材料的晶粒尺寸为 5 nm，材料中界面组分的体积将占全部体积的 50% 左右。即材料中一半左右的原子是分布在界面内。而且，这样大量的超细微粒又使得材料的每立方厘米体积内，就存在有 10^{19} 个不同的界面结构。材料中的界面组元就是所有这些界面结构的组合，且所有界面的原子间距又是各不一样。所以，这些界面的平均结果将导致各种可能的原子间距取值——连续值在界面组元中的均匀分布。因此可以认为，纳米固体中的这种界面组元是代表了一种既无长程有序又不存在短程有序类似于气态的物质结构。因此，纳米固体材料中超细微粒的边界结构，构成了与所有已知的固态结构完全不同的特点，是固体物质的一种新的态。

其次，随着物质颗粒由宏观尺寸进入纳米尺度范围，颗粒原先的准连续能带将分裂为分立的能级。这些能级的间距，随着颗粒尺寸的减小而增大。当能级间距大于热能、磁能、电能和光子能量等特征能量时，就将表现出一系列与大块(宏观)物体相异的特性，称之为“量子尺寸效应”。而构成纳米固体的另一个组元——超细微粒，不论是晶态还是非晶态，因其尺寸仅为几个纳米，量子尺寸效应必然会在材料上有显著的表现，而使纳米固体产生特殊的性质。

二、纳米固体的制备：

制备纳米固体材料的方法可以是多样的，条件是必须获得尺度为几个纳米的超细微粒，然后对它们加压致密。目前制取超细微粒的典型方法是采用所谓的“气体蒸发法”，或称“气体冷凝法”。这种方法调整修改了早先的晶体生长技术的程序。在一个装有加热器和冷却棒的超高真空 (1.0×10^{-8} m bar 以上) 密封室内，充入低压 (~ 2 KPa) 的纯净惰性气体氩或氦。将元物质置于坩埚内，用加热器逐渐加热蒸发使之汽化，并在惰性气体中冷凝成超细微粒的烟雾。由于惰性气体的对流，使烟雾移近充液氮的冷却棒 (77K)。于是，这些微粒就象细小的碳黑一样粘附在冷却棒上。超细微粒从冷却棒上刮下，通过漏斗进入压结装置。对微粒施加 5 MPa—10 MPa 的压力，致密成密度约为大块物质的 50—90% 的块材，即为纳米固体。纳米复合固体

材料，则可以通过同时蒸发数种物质而得到。

三、纳米固体的性能和应用前景：

众所周知，固体的许多性能，诸如热学，力学和磁学等性能，在很大程度上取决于原子近邻间的状况。如前所述，因纳米固体的结构和原子排列的特殊性必将使其与结构相关的性能发生相当大的变化。下表所列举的部分实验结果，证实了这一点。表中把纳米晶体物质的性能与通常的大晶粒多晶物质作了比较。其差异是远远大于由晶态到非晶态的结构变化所引起性质的变化。因为后者的变化量通常都小于 10%。

我们还知道，不同的化学组分在原子尺度的合金，是被限制在相图上所允许的范围内，即严格限制于一些在固态或熔融态中能互溶的化学成分之间。而大多数化学组分却是不互溶的。这就使设计具有新的化学成分的合金有很大的局限。但是对于纳米固体，二元甚至多元的复合材料，都可以通过把不同化学成分的超细微粒压制或多晶固体来获得，而不必考虑组成部分是否互溶。显然，这样获得的纳米相复合材料，还不是在原子尺度上的合金，而是在纳米微粒尺度上的合金。但是如果微粒的尺寸达到有限几个原子间隙的大小时，两类合金的差异就大为缩小了。而且由较大颗粒制备的常规材料中，相邻颗粒界面上的固态反应，由于参与反应的物质的颗粒和层厚较大，界面附近的原子与体内原子数量比很小。所以，只能引起固体局部结构性质的改变。而纳米固体中存在的浓度极大且具有高度无序结构的界面，使得内部原子输运出现异常现象，导致自扩散系数的剧烈增大。如：纳米固体铜，在 353 K 温度下的自扩散系数达 2×10^{-11} m²/s，较之大晶粒铜块的自扩散系数大 14—16 个数量级。加之纳米尺度的层厚及粒度使反应的距离变短，使相邻微粒之间的固态反应在较低的温度下就能进行。这将足以使纳米固体材料的界面组元中实现原子的混合，形成各种不同的亚稳相，实现材料的整体转变。这样，人们就有可能按预定的目的来改造和设计材料的性能。例如，可以将金属和陶瓷混合、把半导体材料和导电金属混合，制成丰富多采，性能独特的复合材料。这显然是特别诱人的应用前景之一。

又如，除了自扩散外，纳米固体中的量子隧道效应还使电子输运反常，某些合金的电导率可下降百倍以上，而其电导热系数也随颗粒尺寸的减小而下降，甚至出现负值，这些特异性能成了超大规模集成电路 (VLSL) 器件的设计基础。

实验研究还发现，纳米固体在较宽的频谱范围内，显示出对电磁波均匀的吸收性能。例如：纳米复合多层膜在 7—17 GHz 频率范围

性 能	材 料	一般晶体	纳米晶体	增量(%)
295K 时的比热 $C_p(Jg^{-1}K^{-1})$	Pd	0.24	0.37	+50
热膨胀 ($\times 10^{-6}K^{-1}$)	Cu	17	31	+80
弹性模量 (GPa)				
(1) 杨氏模量	CaF ₂	111	38	-66
(2) 切变模量	Pd	43	33	-20
比饱和磁化强度 ($\times 10^3 Am^2g^{-1}$)	Fe(4K 时)	222	130	-40
磁化率 ($\times 10^{-6} emu/Oe \cdot g$)	Sb	-1	20	+2000
断裂强度 (KP/mm ²)	Fe(1.8% c)	50	600	+1200
超导临界温度 $T_c(K)$	Al	1.2	3.2	+160

致国内从事物理学工作 50周年学者的一封信

尊敬的教授先生:

半个世纪的风风雨雨,五十余年的拼搏攀登,你们给后来者创造了无穷无尽的知识财富,也为现在的、未来的物理学家铸就了不朽的科学殿堂。这里面,有你们洒下的辛劳汗水,有你们铺设的砖砖瓦瓦,有你们留下的闪光足迹,有你们擎起的摩天栋梁!

不曾叹息“可怜白发生”,也不曾絮叨“只是近黄昏”,只念“大江东去浪淘尽”,只唱“晚霞无限好”,生命永年轻!在满怀信心迎接 21 世纪到来的时刻,无数的物理学弟子还希望聆听你们语重心长的教诲,还盼望你们率领去进行新的长征!为此,本刊拟从明年起开辟《导师纵横录》栏目,希望得到你们的支持。匆匆不尽,专候玉音。

顺颂

教安

《现代物理知识》编辑部 1991.5.1



内的吸收峰高达 14 db, 在 10 db 水平的吸收频宽为 2GHz。在现代战争中颇具威慑作用的战略轰炸机、导弹等攻击型飞行器,为了能有效地吸收敌方防空雷达射来的电磁波而使之几乎不反射,成为所谓的“隐身飞机”。需在其外壳包上某种吸波材料(又称隐身材料)。而几十纳米的纳米固体薄膜的吸收效果,与比它厚 1000 倍的现有吸波材料相同。若能采用纳米薄膜制成的吸波材料,将使战略武器的实战能力大为提高。

现已证实纳米陶瓷 TiO₂ 在常温下具有很好的韧性和延展性能。由于其高纯度的边界及小尺寸的晶粒,可在较低温度下烧结,并大大改善其性能。室温下的纳米陶瓷 TiO₂ 在压实中已结合得很好。当烧结温度高于 500℃ 时就迅速增稠,而晶粒尺度却仅有微小增加。所以它能在比大晶粒样品低 600℃ 的温度下达到

编者按:

在中国物理学会第五届学术年会上,表彰了一批从事物理学工作 50 周年的学者。会后,本刊向他们发了致敬信,并希望他们就治学、成功、经验、理想、期望与遗憾等话题发表看法。尽管他们已是耄耋之年,但还是热情地支持我们的工作,寄来了语重心长的答卷。先后寄来答卷的有:陈涵奎、张绍康、庄鸣山、伍正之、王志符、孙湧、梁尚志、翟朋仓、段雅亭、胡玉章、朱光世、葛庭燧、纪家善等先生。我们在此表示深深的谢意,并将陆续发表他们的答卷,以饕读者。

“自学成才”,这句话是颠扑不破的。它不仅对没有进过大学的人适用,对于在大学读书的也是同样适用。学校环境、教师的指导都只是帮助自己成才的客观条件。能不能利用这些条件主要还是要靠自己。总结我一生就学的经验,遇到的所有困难都是靠自己的努力去克服的。现在由于分配时专业不易对口,常发生“学非所用,用非所学”的情况。调整专业设置是解决矛盾的一种办法。但是国家的需要是变化的,学科是发展的。我认为解决问题的一个更好的办法是大学的学习要着重基本功的培养,使学生在外语、专业知识和工作能力等方面打一个扎实的基础。有了扎实的基础就有了适应的能力,就能适应工作的需要和学科的发展。不能期望在学校里把什么都学到,以后用之不竭。“经济建设依靠科学技术,科学技术面向经济建设”的方针是十分正确的。正是在这个指导思想下,我带领了中、青年教师和研究生为上海市解决了许多重要的实际问题,包括上海八频道电视在宝山、金山和闵行等重要工业区的收视效果的改善和可否在人民电台附近建造近百米高的高楼等等。

类似于普通陶瓷的硬度。这些特性提供了对纳米陶瓷材料在常温或低温下进行冷加工的可能性。在冷加工成形后,又可使之转变到常规陶瓷。若采用表面退火的办法,就能制成一种表面保持常规陶瓷的硬度和稳定性,而内部仍具有纳米材料的延展性的高性能陶瓷。

系统地研究纳米固体,还是近几年的事。目前,对这种新型人工凝聚态的结构和物理性能的研究,已经为物理、化学等学科开拓了一个崭新的研究领域。并将导致一系列具有新颖性能和广泛用途的新材料的问世。我国科技工作者在仅仅几年的时间里,已经在纳米材料的制备及结构性能的研究方面迈出了可喜的一步。在纳米颗粒真空成形制备纳米块状固体方面,也形成了一定的基础。他们正努力为实现这种新型材料在高技术领域中的应用打开良好的局面。

