

# 纳米材料和纳米结构<sup>\*</sup>

关键词 纳米材料, 纳米结构

## 1 首席科学家

**张立德** 中国科学院固体物理研究所研究员, 博士生导师。“九五”攀登计划预选项目“纳米材料科学”首席科学家。1939 年出生。1964 年北京大学物理系毕业, 1967 年中国科学院金属研究所研究生毕业。曾多次主持国家、院部级重大科研项目, 取得多项科研成果, 曾获国家、院部级奖 5 项, 获发明专利 7 项, 发表 *SCI* 索引的论文 130 余篇, 国际会议邀请报告 4 次, 国内会议邀请报告 19 次, 出版专著和编著多部。

**解思深** 中国科学院物理研究所研究员, 博士生导师。1942 年出生。1965 年北京大学物理系毕业, 1983 年获中国科学院物理研究所博士学位。1984—1986 年在美国克罗拉多大学从事博士后研究。1987—1991 年从事高温超导体的合成、相关关系、结构和物性研究; 1991 年至今从事纳米材料和介观物理研究。与他人共同发表 *SCI* 论文 100 余篇, 专著 1 部, 国际会议邀请报告 10 余次。获发明专利 1 项。曾获国家、院级奖 3 项, 中国材料学会桥口隆基奖和何梁何利奖。

## 2 科学内涵及意义

纳米科技是 21 世纪科技领域的三大热点之一, 是信息和生命科学进一步发展的共同基础。当前, 国际上关于纳米材料和纳米结构的研究出现了新的趋势: (1) 准一维纳米材料, 包括纳米碳管、纳米线、纳米丝、纳米棒和纳米电缆等, 形成了新的研究热点; (2) 纳米组装材料和纳米结构微阵列的制备科学和技术的研究出现了新的苗头; (3) 对于纳米材料奇特物性起因的研究不断深入; (4) 纳米材

料和纳米结构的应用研究不断引起人们的重视。纳米材料和纳米结构的制备技术与其它技术相结合, 拓展了人们创新的思路。根据国际上纳米材料和技术研究的动向, 结合我国的实际情况及研究积累, 该项目选择了准一维纳米材料和纳米结构、纳米材料和纳米结构的稳定性、纳米尺度下物理量的测试和表征方法等作为研究的重点内容, 其研究成果将为我国在世界纳米科技领域保持领先地位打下坚实的基础。

## 3 研究进展

该项目于 1999 年 11 月正式启动, 实施期限 5 年。经两年多的研究, 取得了以下主要进展:

### 3.1 在制备方法上取得了重要突破

发展了超细纳米碳管的制备技术、电沉积高密度金属片状厚膜的制备技术、有序模板与 CVD、电沉积相结合合成半导体和金属微阵列的技术、硅衬底上纳米碳管和纳米半导体定向生长技术, 并成功地制备了各种准一维纳米材料和纳米结构材料。

(1) 用苯热合成方法合成了多壁碳纳米管。  
(2) 光诱导下超双亲二元协调纳米结构的设计与制备技术。  
(3) 仿生超双疏纳米结构二元协调界面的设计与合成技术。  
(4) 有序纳米结构微阵列的制备技术。  
(5) 纳米复合陶瓷制备和成型技术。用放电等离子快速烧结法在 550°C 得到了高致密化的 ZnO 纳米陶瓷, 比用微波烧结的致密化温度低 300 多度。  
(6) 发展了单根纳米碳管和纳米线的测量技术。

### 3.2 在结构评估上取得了重要成果

(1) 利用有序氧化铝模板与 CVD 相结合合成出纳米 Si、Ni、TiO<sub>2</sub> 和 GaN 线微阵列, 有序面积达几百

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2001 年 10 月 18 日

微米, 密度为每平方厘米几百至几千 Gbit, 并用高分辨截面像对结构进行了表征。利用模板与电沉积相结合的方法成功地合成了银、镉、铜、铁钴镍纳米微阵列, 有序面积为几百微米。对过渡金属铁钴镍纳米微阵列的微磁学特性进行了初步研究, 发现磁滞回线变窄, 饱和磁化强度增加, 居里点温度显著降低。这些现象在传统材料和无序分布的纳米晶中均不出现。(2) 在硅衬底上实现了半导体量子点、纳米管和纳米线阵列生长。特别是, 利用传统的磁控溅射和有序花样相结合, 成功地在硅衬底上生长出高密度 III-V 族半导体量子点有序阵列。通常只有利用 MBE 和激光诱导 CVD 方法才能制备这种高密度量子点阵列, 用传统技术和纳米技术相结合制备有序半导体量子点阵列在技术上是一个创新。(3) 利用气相输运催化法和有序模板方法制备了 III-V 族、II-VI 族和 IIII 半导体准一维纳米线和纳米微阵列, 并对结构进行了表征。这些工作在影响因子大于 3 的杂志上发表, 在国际上产生了影响。

### 3.3 在性能研究上有重要推进

(1) 利用 SiC 添加到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中, 其抗弯强度达到 1.0GPa。添加到  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  中, 抗弯强度达到 1.2GPa。这些与当今纳米复合陶瓷国际先进水平处于同一档次。(2) 在天然纳米材料锰氧化物  $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  和  $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  的一级相变点温区发现由反铁磁态到铁磁态转变引起的巨大磁熵变效应。在尖晶石铁氧体中发现了巨磁电阻效应, 室温 0.5 特斯拉磁场下, 巨磁电阻高达 158%。在钴铁合金颗粒膜中发现了反常的巨霍尔效应。这些现象当前国际上尚未见报道。

### 3.4 在理论研究上做出一些成绩

(1) 采用等价单电子网络模型, 将纳米结构中的库仑阻塞效应和量子干涉效应纳入统一的理论公式, 在量子点系统中量子点和基底的相互作用、量子点中的 Kondo 效应和点缺陷对碳纳米管局域态密度的影响等有重要推进。(2) 量子点稳定性的理论研究取得重要成果, 从理论上预见了量子点表面原子随时间的演化行为, 指出原子在任意一点下行将导致量子点斜率保持不变, 而沿某些特定点下行

使量子点的斜率越变越陡。这对量子点的设计和生长处理提供了新的理论依据。

## 4 突破性进展与创新点

(1) 在超长定向生长碳纳米管的基础上, 在实验室成功地制备出直径只有 0.5nm 的超细碳纳米管, 并对形成的机理从理论上进行了分析。该成果发表在 *Nature* 上, 引起国际同行的关注和好评。(2) 用改型的 SPM 测量了碳纳米管的径向压缩弹性模量, 并估算了碳纳米管在径向压缩下的径向强度。这是国际上第一次测量单根碳纳米管的径向力学性质。(3) 利用电沉积技术制备纳米金属 Cu, 在室温下获得高达 500% 的超塑延伸量。在对结构进行深入研究的基础上, 指出纳米金属 Cu 高的晶界体积分数是导致超塑延伸性的重要起因。这项成果发表在 *Science* 上, 受到同行的高度评价。(4) 采用叠层轧制技术制备了铅铝纳米多层膜样品, 在研究熔化过程中观察到具有半共格约束的铅薄膜熔化温度比平衡熔点高, 表现出相对稳定的过热, 首次成功地实现了金属纳米薄膜的过热, 并对该种现象进行了理论分析。(5) 采用有序模板技术与传统 CVD 方法相结合, 成功地合成了 GaN 单晶纳米丝有序阵列。该项工作在 *Appl. Phys. Lett.* 上发表仅一年时间, 就被 *Adv. Mater.*、*Appl. Phys. Lett.* 等重要刊物引用 11 次, 对合成组装方法给予了充分肯定。(6) 准一维纳米材料合成方法有重要创新, 合成了 CdS、ZnS 花样材料、CdS 空心球及 GaP、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和 ZnTe 纳米棒。利用有序纳米通道在催化剂的诱导下, 采用气相法成功地合成了芯部为 GaN、外层为 BN 的同轴纳米电缆, 直径为 50nm。

这些原创性的创新工作把我国纳米材料的研究又推向了一个新的高度, 并在国际上产生了重要影响。两年来, 共发表 SCI 论文 290 篇, 其中在 *Nature*、*Science* 上各 1 篇, *Phys. Rev. Lett.* 上 3 篇, 影响因子大于 3 的论文共 46 篇; 申请专利 19 项; 获得 6 项奖励; 出版专著 2 部。

(相关图片请见彩插二)

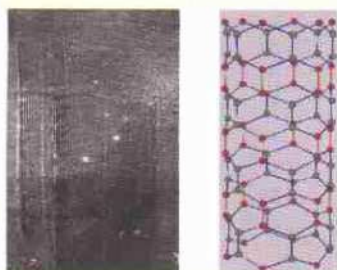
# 纳米材料和纳米结构



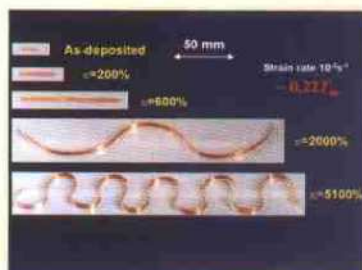
首席科学家张立德



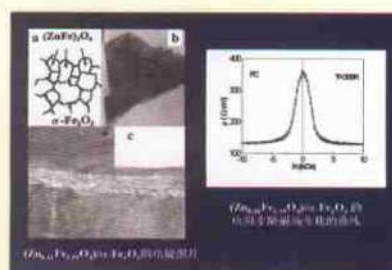
首席科学家解思深



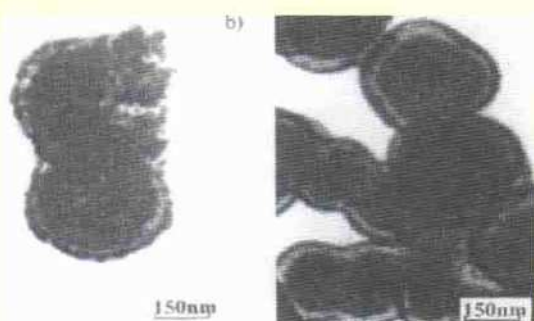
最细内径 (0.5nm) 的多层碳纳米管的高分辨电镜照片和结构模型



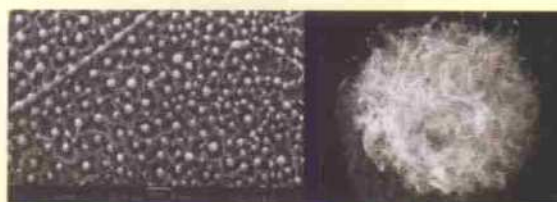
电化学沉积的大尺寸纳米铜的超延展性研究。不经任何的退火处理，纳米铜的延展达到 51 倍



隧道巨磁电阻效应的研究



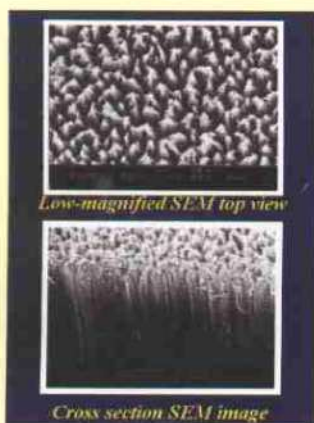
II-VI 族半导体亚微米中空球状和花生状粒子的合成，图中所示为花生状结构粒子的透射电镜照片



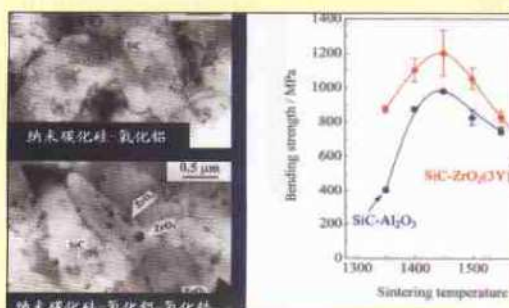
具类荷叶结构的阵列碳纳米管膜的俯视图 SEM 图



安装在钨丝顶端的单层碳纳米管 曲线 1 K 掺杂前的发射电流特性  
曲线 2 K 掺杂后的发射电流特性  
掺 K 单根碳纳米管的场发射特性



GeO<sub>2</sub> 的模板生长的纳米阵列



纳米碳化硅-氧化物品内型复相陶瓷，其抗弯强度达到 1 200 兆帕