

陈国祥 王豆豆◎著

# 低维氮化镓 纳米材料掺杂改性 及磁性机理

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

# 低维氮化镓纳米材料 掺杂改性及磁性机理

陈国祥 王豆豆 © 著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书系统研究了低维氮化镓纳米材料的稳定性、电子、磁性等性质。全书共分为8章内容:第1章为概述;第2章详细介绍了第一性原理方法;第3章~第7章采用基于密度泛函框架下的第一性原理,系统研究了填充 GaN 纳米管、缺陷和掺杂 GaN 纳米带、吸附及掺杂 GaN 单层纳米片、二维 GaN/SiC 纳米片的稳定性、电子、磁学特性和磁性起源机理;第8章为本书的结束语。

本书可作为高等院校材料学和物理学及其他相关专业本科生和研究生的参考书,也可供从事纳米科技和纳米材料教学与研究的工作者参考使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

低维氮化镓纳米材料掺杂改性及磁性机理 / 陈国祥,王豆豆著.  
—北京:中国石化出版社,2017.8  
ISBN 978-7-5114-4638-1

I. ①低… II. ①陈… ②王… III. ①氮化镓-纳米材料-研究  
IV. ①TN304.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 219536 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 7 印张 210 千字  
2017 年 9 月第 1 版 2017 年 9 月第 1 次印刷  
定价:35.00 元

# 前 言

低维纳米材料是指由尺寸小于 100nm (0.1~100nm) 的超细颗粒构成的具有小尺寸效应的零维、一维、二维材料的总称, 包括团簇、量子点、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带和超薄膜等。低维纳米材料在光学、电子学、环境和医学等领域有着广泛的应用前景, 为器件的微型化、纳米化提供了材料基础, 已成为当前材料领域研究的热点。GaN 作为一种非常重要的直接宽带隙半导体材料, 被誉为是第三代半导体材料。GaN 具有高的发光效率、热传导性和优良的化学稳定性, 在蓝、绿发光二极管, 蓝光激光器, 紫外探测器, 高温、高功率及恶劣环境下工作的半导体器件等方面有着广泛的应用前景。低维纳米材料比相应的大尺寸材料显示出更优越的性能, 因此低维 GaN 纳米材料在功能器件中的应用将对电子、信息等领域产生积极的影响。对低维 GaN 纳米结构的性质进行理论研究, 不仅可以深入认识到其新颖的物理、化学等特性, 还可以为将来制备纳米功能器件提供可靠理论依据和技术指导。

笔者一直从事低维半导体纳米材料结构稳定性、电子结构和物性的研究。渴望将近年来的研究成果结集发表, 以便和有关专业的老师、同学以及科技工作者交流讨论。全书共分 8 章: 第 1 章为概述, 介绍了纳米材料的概念、分类、特性、发展趋势以及研究现状, 并介绍了几种典型的纳米材料制备和特性; 第 2 章介绍基于密度泛函理论的第一性原理方法; 第 3 章建立磁性纳米线填充 GaN 纳米管的理论模型, 并对填充体系的结构、电子和磁学性质进行研究; 第 4 章研究 GaN 纳米带的结构和电子性质, 然后对缺陷 GaN 纳米带的结构、电子和磁学等性质进行讨论, 最后研究碳掺杂 GaN 纳米带的电子和磁学性质; 第 5 章采用第一性原理方法研究过渡金属吸附二维 GaN 单层纳米片的电子结构和磁性; 第 6 章建立过渡金属掺杂二维 GaN 单层纳米片的理论模型并对掺杂后的电子结

构和磁学特性进行研究；第7章研究二维 GaN/SiC 纳米片界面电子和磁学特性以及电场响应；第8章为本书的结束语。

本书由陈国祥和王豆豆共同撰写，其中第3章~第8章由陈国祥撰写，第1章、第2章由王豆豆撰写。全书由陈国祥进行统稿和审定。在撰写过程中，陕西师范大学张建民教授和美国佛罗里达大学 Hai-Ping Cheng 教授提出了许多有益的建议。此外，本书的出版得到了“西安石油大学优秀学术著作出版基金”“国家自然科学基金(项目号：11304246)”和“陕西省青年科技新星计划项目(项目号：2014KJXX-70)”联合资助，作者在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，加之纳米材料是一门新的学科，且涉及知识面广，疏漏和错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

# 目 录

第 1 章 概述 .....	( 1 )
1.1 纳米材料的分类及基本效应 .....	( 2 )
1.2 纳米材料的制备方法 .....	( 5 )
1.3 纳米材料的应用 .....	( 6 )
1.4 纳米材料的发展趋势 .....	( 7 )
1.5 碳纳米管 .....	( 8 )
1.6 石墨烯及其纳米带 .....	( 13 )
1.7 GaN 纳米材料 .....	( 15 )
参考文献 .....	( 23 )
第 2 章 理论计算基础 .....	( 29 )
2.1 第一性原理理论基础 .....	( 29 )
2.2 密度泛函理论 .....	( 33 )
2.3 交换关联泛函的简化 .....	( 35 )
2.4 密度泛函理论的数值计算方法 .....	( 38 )
2.5 第一性原理计算的软件实现 .....	( 42 )
参考文献 .....	( 43 )
第 3 章 过渡金属纳米线填充 GaN 纳米管的结构、电子特性和磁性 .....	( 46 )
3.1 引言 .....	( 46 )
3.2 计算方法和模型 .....	( 48 )
3.3 过渡金属纳米线填充 GaN 纳米管的结构稳定性 .....	( 49 )
3.4 过渡金属纳米线填充 GaN 纳米管的电子特性 .....	( 50 )
3.5 过渡金属纳米线填充 GaN 纳米管的自旋极化率和磁学性质 .....	( 53 )
3.6 小结 .....	( 54 )
参考文献 .....	( 54 )
第 4 章 GaN 纳米带的结构和电子性质 .....	( 58 )
4.1 引言 .....	( 58 )
4.2 计算方法和模型 .....	( 59 )
4.3 计算结果与讨论 .....	( 60 )

4.4 小结 .....	( 71 )
参考文献 .....	( 72 )
<b>第 5 章 过渡金属吸附二维 GaN 单层纳米片的电子结构和磁性 .....</b>	<b>( 74 )</b>
5.1 引言 .....	( 74 )
5.2 计算方法和模型 .....	( 75 )
5.3 过渡金属吸附 GaN 单层纳米片的几何结构和稳定性 .....	( 76 )
5.4 过渡金属吸附 GaN 单层纳米片的磁性和自旋电荷密度 .....	( 78 )
5.5 过渡金属吸附 GaN 单层纳米片的电子性质 .....	( 80 )
5.6 小结 .....	( 81 )
参考文献 .....	( 82 )
<b>第 6 章 过渡金属掺杂 GaN 单层纳米片磁性起源机理 .....</b>	<b>( 84 )</b>
6.1 引言 .....	( 84 )
6.2 计算方法和模型 .....	( 89 )
6.3 过渡金属掺杂 GaN 单层纳米片的结构稳定性 .....	( 90 )
6.4 过渡金属掺杂 GaN 单层纳米片的磁性和自旋电荷密度 .....	( 91 )
6.5 过渡金属掺杂 GaN 单层纳米片的电子性质和磁性起源机理 .....	( 92 )
6.6 小结 .....	( 95 )
参考文献 .....	( 95 )
<b>第 7 章 二维 GaN/SiC 纳米片：界面电子和磁学特性以及电场响应 .....</b>	<b>( 98 )</b>
7.1 引言 .....	( 98 )
7.2 计算方法 .....	( 98 )
7.3 GaN/SiC 异质结的几何结构和界面稳定性 .....	( 99 )
7.4 GaN/SiC 界面的电子性质 .....	( 100 )
7.5 GaN/SiC 界面的磁学特性 .....	( 101 )
7.6 GaN/SiC 界面对电场的响应 .....	( 102 )
7.7 小结 .....	( 102 )
参考文献 .....	( 103 )
<b>第 8 章 结束语 .....</b>	<b>( 105 )</b>

# 第 1 章 概 述

在人们所认识的微观世界中，有一个十分引人注目的体系，即纳米体系。纳米(nanometer)的“nano”在希腊语中为“矮小”的意思。纳米是一个长度单位，符号 nm，1 纳米是一米的十亿分之一( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ )，1 纳米约是氢原子半径的 27 倍，相当于人发直径的十万分之一。早在 1959 年，著名的理论物理学家、诺贝尔奖获得者费曼(Richard Feynman)预言：“毫无疑问，当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话，将大大扩充我们可能获得的物性范围。”他所说的材料就是纳米材料，被誉为 21 世纪最有前途的材料。

纳米材料是指在结构上具有纳米尺度( $10^{-10}\sim 10^{-7}\text{m}$ )调制特征的材料。当一种材料的结构进入纳米尺度特征范围时，其某个或某些性能会发生显著的变化。纳米尺度和性能的特异变化是纳米材料必须同时具备的两个基本特征。纳米尺度大于原子和分子，而小于通常的块体材料，是处于微观体系与宏观体系之间的中间领域，属于介观范畴。

纳米材料与纳米技术密切相关，纳米材料是纳米技术的基础，纳米材料的研究和研制中又包含了很多纳米技术。纳米技术的基本概念是 1959 年提出的，英国的 Aobert Franks 教授定义纳米技术(Nanotechnology)为“在  $0.1\sim 100\text{nm}$  尺度范围的物质世界，其实质就是要操纵原子和分子，目的是直接用原子或分子制造具有特定功能的产品。”1989 年，美国 IBM 公司的科学家首先用 35 个氩原子拼装成了“IBM”三个字母构成的商标，随后用 48 个铁原子排列组成了汉字中的“原子”两字，这一成果引起了广泛关注。纳米技术的前景是诱人的，其发展速度也令人吃惊，有关方面的研究性论文急剧增长，随之得到了各国政府与研究机构的重视和极大的支持。1990 年 7 月，在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学技术(Nano Science & Technology, NST)会议，并创办了《Nanotechnology》刊物，标志着纳米技术的正式诞生，其诞生标志着材料科学已进入了一个新的层次，人们的认识又延伸到过去不被人注意的纳米尺度。纳米科学与技术是指在纳米尺度上研究物质(包括原子和分子)的特性和相互作用，以及利用这些特性的多学科科学和技术。它包括纳米生物学、纳米电子学、纳米物理学、纳米化学、纳米力学、纳米材料学、纳米机械加工学和纳米测量学等新兴学科。其中，纳米材料是纳米科学技术领域最富有活力、研究内涵最丰富的一个学科分支。

纳米材料的研究大致可以分为三个阶段。第一阶段(1990 年以前)，人们主要是在实验室探索用各种手段合成纳米颗粒粉末或块体等单一材料和单相材料，研究评价表征纳米材料的方法，探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能；第二阶段(1990~1994 年)，人们关注的热点是如何利用纳米材料已被挖掘出来的奇特物理、化学等性能，设计纳米复合材料，通常采用纳米微粒与纳米微粒复合，纳米微粒与常规块体复合以及发展复合纳米薄膜；第三阶段(1994 年到现在)，纳米组装体系、人工组装合成的纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系等纳米结构材料体系越来越受到人们的关注，正成为纳米材料研究的新热点。



## 1.1 纳米材料的分类及基本效应

### 1.1.1 纳米材料的分类

纳米材料大致可分为纳米微粒、纳米纤维、纳米薄膜、纳米块体四类。其中，纳米微粒开发时间最长、技术最为成熟，是生产其他三类产品的基础。

#### 1) 纳米微粒

纳米微粒又称为超微粉或超细粉，是纳米体系的典型代表，一般指粒度在 100nm 以下的粉末或颗粒，是一种介于原子、分子与宏观物体之间，处于中间物态的固体颗粒材料。一般为球形或类球形(与制备方法密切相关)，它属于超微粒子范围(1~1000nm)。由于尺寸小、比表面大和量子尺寸效应等原因，它具有不同于常规固体的新特性，也有异于传统材料科学中的尺寸效应。比如，当尺寸减小到几纳米至几十纳米时，原来是良导体的金属会变成绝缘体，原来为典型共价键无极性的绝缘体其电阻会大大下降甚至成为导体，原为 P 型的半导体可能变为 N 型。常规固体在一定条件下，其物理性能是稳定的，而在纳米状态下其性能就受到了颗粒尺寸的强烈影响，出现幻数效应。从技术应用的角度讲，纳米颗粒的表面效应等使它在催化、粉末冶金、燃料、磁记录、涂料、传热、雷达波隐形、光吸收、光电转换、气敏传感等方面有巨大的应用前景。

#### 2) 纳米纤维

纳米纤维是指直径为纳米尺度而长度较长的线状材料，如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带、纳米环等。可应用于微导线、微光纤(未来量子计算机与光子计算机的重要元件)材料，新型激光或发光二极管材料等。

#### 3) 纳米薄膜

纳米薄膜是由纳米晶粒组成的二维系统，它具有约占 50% 的界面组元，因而显示出与晶态、非晶态物质均不同的崭新性质。纳米薄膜分为颗粒膜与致密膜：颗粒膜是纳米颗粒粘在一起，中间有极为细小间隙的薄膜；致密膜指膜层致密，但晶粒尺寸为纳米级的薄膜。据估计，纳米薄膜将在气体催化(如汽车尾气处理)材料、过滤器材料、高密度磁记录材料、光敏材料、平面显示器材料、超导材料及其他薄膜微电子器件中发挥重要作用。

#### 4) 纳米块体

纳米块体是将纳米粉末高压成型或控制金属液体结晶而得到的纳米晶粒材料。它由大量纳米微粒在保持表(界)面清洁条件下组成的三维系统，其界面原子所占比例很高。因此，与传统材料科学不同，表面和界面不再只被看作一种缺陷，而成为一重要的组元，从而具有高热膨胀性、高比热、高扩散性、高电导性、高强度、高溶解度及界面合金化、低熔点、高韧性和低饱和磁化率等许多异常特性，可以在表面催化、磁记录、传感器以及工程技术上有广泛的应用。

还可从维度的角度对纳米材料进行分类，可以分为四类：①零维。指材料在空间的三维尺度均为纳米尺度，零维纳米材料通常又称为量子点，因其尺寸在三个维度上与电子的德布罗意波长或电子的平均自由程相当或更小，因而电子或载流子在三个方向上都受到约束，不能自由运动，即电子在三个维度上的能量都已量子化。如纳米尺度颗粒、原子团簇等。②一

维。指材料在空间有两维处于纳米尺度，一维纳米材料称为量子线，电子在两个维度或方向上的运动受约束，仅能在一个方向上自由运动。如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带、纳米环等，或统称为纳米纤维。③二维。指材料在三维空间中有一维在纳米尺度，二维纳米材料称为量子面，电子在一个方向上的运动受约束，能在其余两个方向上自由运动。如纳米膜、纳米盘、超晶格等。④三维。指在三维空间中含有上述纳米材料的块体，如纳米陶瓷和复合体等。零维、一维和二维纳米材料又称为低维材料。

### 1.1.2 纳米材料的基本效应

当材料的结构进入纳米尺度调制范围时，会表现出小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应等纳米效应。

#### 1) 小尺寸效应(体积效应)

当物质的体积减小时，将会出现两种情形：①物质本身的性质不发生变化，而只有那些与体积密切相关的性质发生变化，如半导体电子自由程变小，磁体的磁区变小等；②物质本身的性质也发生了变化，当纳米材料的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，材料的磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化活性及熔点等与普通晶粒相比都有很大的变化，这就是纳米材料的体积效应，亦即小尺寸效应。这种特异效应为纳米材料的应用开拓了广阔的新领域，例如，随着纳米材料粒径的变小，其熔点不断降低，烧结温度也显著下降，从而为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频移随晶粒尺寸变化的性质，可通过改变晶粒尺寸来控制吸收边的位移，从而制造出具有一定频宽的微波吸收纳米材料，用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

材料的硬度和强度随着晶粒尺寸的减小而增大，不少纳米陶瓷材料的硬度和强度比普通材料高4~5倍，如纳米TiO<sub>2</sub>的显微硬度为12.75kPa，而普通TiO<sub>2</sub>陶瓷的显微硬度低于1.96kPa。在陶瓷基体中引入纳米分散相并进行复合，不仅可大幅度提高其断裂强度和断裂韧性，明显改善其耐高温性能，而且也能提高材料的硬度、弹性模量和抗热震、抗高温蠕变等性能。

#### 2) 表面与界面效应

表面效应也称为界面效应，是指纳米微粒的表面原子与总原子之比随着纳米微粒尺寸的减小而大幅度增加，粒子表面结合能随之增加，从而引起纳米微粒性质变化的现象。例如，对于球体来说，其表面积与直径的平方成正比，体积与直径的立方成正比，故球体的比表面积与直径成反比，即球体的比表面积随直径变小，比表面积会显著增大。假设纳米微粒为球形，其原子间距为0.3nm，表面原子仅占一层，则表面原子所占的百分数见表1-1。

表1-1 粒子的大小与表面原子数的关系

直径/nm	原子总数	表面原子总数	表面原子百分数/%
1	30	100	333.3
5	4000	40	1.000
10	30000	20	0.067
100	300000	2	0

表1-1中数据说明：纳米微粒的粒径越小，表面原子的数目就越多。纳米微粒表面的

原子与块体表面的原子不同,其处于非对称的力场,在纳米微粒表面作用着特殊的力,处于高能状态,为了保持平衡,纳米微粒表面总是处于施加弹性应力的状态,具有比常规固体表面过剩许多的能量,以热力学术语来说,它具有较高的表面能和表面结合能。表面原子处于裸露状态,周围缺少相邻的原子,有许多剩余键力,易与其他原子结合而稳定,具有较高的化学活性。表面原子的活性也会引起表面电子自旋构象电子能谱的变化,从而使纳米粒子具有低密度、低流动速率、高吸气体、高混合性等特点。例如,金属纳米粒子暴露在空气中会燃烧,无机纳米粒子暴露在空气中会吸附气体,并与气体进行反应。

### 3) 量子尺寸效应

所谓量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到或小于某一值(激子玻尔半径),费米能级附近的电子能级由连续变为分立能级的现象。纳米微粒存在不连续地被占据的高能级分子轨道,同时也存在未被占据的最低分子轨道,并且高低轨级间的间距随纳米微粒的粒径变小而增大。针对这种现象,日本科学家久保(Kubo)给出了能级间距 $\delta$ 与组成原子数 $N$ 间的关系式: $\delta = E_F / (3N)$ , $E_F$ 为费米能级。宏观物体包含无限多个原子,即所含电子数 $N \rightarrow \infty$ ,于是 $\delta \rightarrow 0$ ,说明宏观物体的能级间距几乎为零,其电子能谱是连续能带;当粒子尺寸减小, $N$ 较小, $\delta$ 有一定值时,即电子能级间有了一定间距,能级间距发生分裂,由宏观物体的连续电子能谱裂变成不连续能谱。当 $\delta$ 值较小时,纳米微粒可能是半导体;当 $\delta$ 值较大时,纳米微粒可能是绝缘体。

当热能、电场能或者磁场能比平均的能级间距还小时,就会呈现一系列与宏观物体截然不同的反常特性。量子尺寸效应带来的能级改变、能级变宽,使微粒的发射能量增加,光学吸收向短波方向移动,直观上表现为样品颜色的改变。如CdS微粒由黄色逐渐变为浅黄色,金的微粒失去金属光泽而变为黑色等。同时,纳米微粒也由于能级改变而产生大的光学三阶非线性响应,还原及氧化能力增强,从而具有更优异的光电催化活性。

### 4) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,例如:微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统中的势垒并产生变化,称为宏观量子隧道效应。利用这个概念可以定性解释超细镍粉在低温下继续保持超顺磁性。Awachalsom等人采用扫描隧道显微镜技术控制磁性粒子的沉淀,并研究低温条件下微粒磁化率对频率的依赖性,证实了低温下确实存在磁的宏观量子隧道效应。

宏观量子隧道效应的研究对基础研究和实际应用都有重要的意义,它限定了磁带、磁盘进行信息存储的时间极限。宏观量子隧道效应与量子尺寸效应,是未来微电子器件的基础,或者说确立了现有微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步细微化时,必须要考虑上述的量子效应。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,研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子效应制成的新一代器件。

### 5) 介电限域效应

随着纳米晶粒粒径的不断减小和比表面积不断增加,其表面状态的改变将会引起微粒性质的显著变化。例如,当在半导体纳米材料表面修饰一层某种介电常数较小的介质时,相对于裸露于半导体纳米材料周围的其他介质而言,被包覆的纳米材料中电荷载体的电场线更易

穿过这层包覆膜,从而导致它与裸露纳米材料的光学性质相比发生了较大的变化,这就是介电限域效应。当纳米材料与介质的介电常数值相差较大时,将产生明显的介电限域效应。纳米材料与介质的介电常数相差越大,介电限域效应就越明显,在光学性质上就表现出明显的红移现象。介电限域效应越明显,吸收光谱红移也就越大。

除上述的纳米材料的各种效应外,纳米结构单元之间的交互作用也至关重要。由于量子尺寸效应,纳米半导体微粒的吸收光谱普遍存在着蓝移现象,这已被许多实验所证实。但是人们还发现另一个重要的现象,即随着纳米半导体微粒的浓度增加,上述量子尺寸效应逐渐减小,颗粒之间通过宏观隧道效应而发生的相互作用逐渐增强,最终导致量子尺寸效应的消失。纳米多层膜材料的许多特异性能也得益于相邻膜层之间的交互作用。

## 1.2 纳米材料的制备方法

众所周知,纳米材料的形态和状态取决于纳米材料的制备方法,新材料制备工艺的研究和控制对纳米材料的微观结构和性能具有重要的影响。所以,国内外研究人员一直致力于研究纳米材料的合成与制备方法,纳米材料的制备技术一直是纳米科学领域的一个重要研究课题。纳米材料的制备方法可分为:化学法、物理法和综合法。

### 1) 化学法

化学法是采用化学合成的方法。合成制备出纳米材料,例如,沉淀法、水热法、相转移法、界面合成法、溶胶-凝胶法等,由于纳米材料的合成都在溶液中进行,所以这类方法也叫做化学液相法。此外,还有化学气相法,例如,激光化学气相反应法、化学气相沉积法等。化学法的优点是所合成的纳米材料均匀且可大量生产、设备投入小,缺点就是会混有杂质,导致产品不纯。

### 2) 物理法

物理法是最早采用的纳米材料制备方法。例如,球磨法、电弧法、惰性气体蒸发法等,这类方法是采用高能消耗的方式使得材料颗粒细化到纳米量级。物理法制备纳米材料的优点是产品纯度高,缺点是产量低、设备成本高。

### 3) 综合法

综合法是在纳米材料的制备过程中,把物理方法引入化学法中。将物理法与化学法的优点结合起来,提高化学法的效率或是解决化学法达不到的效果。例如,超声沉淀法、激光沉淀法、微波合成法等。

纳米材料有很多种类,但所有纳米材料的制备方法都离不开上述三类。常见不同类别的无机纳米材料制备方法列于表 1-2 中。

表 1-2 无机纳米材料制备方法分类

纳米材料类别	化学法	物理法	综合法
纳米粉体	沉淀法(共沉淀、均相沉淀)、化学气相沉淀法、水热法、相转移法、溶胶-凝胶法	惰性气体沉积法、蒸发法、球磨法、爆炸法、喷雾法	辐射化学合成法(微波法)

续表

纳米材料类别	化学法	物理法	综合法
纳米薄膜材料	水解法、胶体化学法、溶胶-凝胶法、电沉积法、还原法、化学气相沉积法	等离子蒸发法、激光溅射法、溶剂挥发法	超声沉积法激光化学法
纳米晶体和纳米块体	非晶晶化法	惰性气体蒸发法、高速粒子沉积法、激光溅射法、球磨法、原位加压法	

### 1.3 纳米材料的应用

目前,利用纳米材料特殊的磁学、光学、电学、力学、热学以及生物学等特性,已设计和构筑了各种性能优异和功能奇特的新型材料和元器件,许多纳米产品也已在电子信息、生物医药、国防和航天等领域得到实际应用,并已衍生出新兴的高科技产业群。与此同时,纳米材料日益广泛的应用也将对传统产业,如能源、环境、化工、建材、纺织等工业产生重大影响,带动这些传统产业跳跃式发展,加速完成传统产业的改造和升级换代。

#### 1) 电子信息领域的应用

当电子器件进入纳米尺寸时,量子效应十分明显,因此,纳米材料应用在电子器件上,会出现普通材料所不能达到的效果。1993年,《Nature》杂志的副主编曾预言“以单电子隧道效应为基础设计的单电子晶体管可能诞生在下一个世纪的初叶”。他的预言在发表后2年,日本率先在实验室研制成功纳米结构的三极管,随后,美国普度大学也在实验室研制成功纳米结构的晶体管。1995年,超低功耗和高集成的纳米结构单电子三极管在美国研制成功,使人类进一步认识到纳米结构的研究对下一代量子器件的诞生起着至关重要的作用。随着纳米材料科学技术的发展,在信息领域,20世纪最广泛的微电子将要转换为21世纪的纳电子,因此在这方面的研究,将是最热门的课题之一。

21世纪的社会是信息社会,要求记录材料高性能化和高密度化,而纳米微粒能为这种高密度记录提供有利条件。磁性纳米微粒由于尺寸小,具有单磁畴结构、矫顽力很高的特性,用它制作磁记录材料可以提高信噪比,改善图象质量,如日本松下电器公司已制成纳米级微粉录象带,其图象清晰、信噪比高、失真十分小;还可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等。将磁性纳米微粉通过界面活性剂均匀分散于溶液中制成的磁流体,在宇航、磁制冷、显示及医药中已广泛应用。

#### 2) 生物医药领域的应用

由于纳米粒子一般比生物体内的细胞——红血球小得多,10nm以下的颗粒可在血管中自由移动,因此可以用来检查身体各部位的病变和治疗,如表面包敷的磁性粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )可作为治疗药物的载体,进入人体后在外加磁场的导航下到达指定的病变部位,达到定向治疗的目的。纳米Fe粒子作为显影剂可发现微小癌变,有利于癌症的早期诊断和治疗。磁性超微粒子还可用于癌细胞分离技术,如英国伦敦的儿科医院已利用磁性超微粒子分离癌细胞,成功地进行了人体骨髓液癌变细胞的分离。一些具有生物活性的纳米材料,还可用于人造骨、牙和人体器官等。

### 3) 能源与环境领域的应用

能源, 环境领域的需求推动了纳米材料应用技术的发展。纳米能源技术的开发, 将在不同程度上缓解世界能源的短缺状况, 提高现有能源的使用效率, 为整个世界的发展提供新的动力。纳米材料在化学和能源转化工艺方面具有高选择性和高效性, 已在低成本固态太阳能电池、高性能充电电池(含超级电容器)、温差电池和燃料电池等所用的纳米材料与技术研方面取得实质性进展。这不仅对能源生产非常重要, 而且对能源转换极具经济价值。其中, 纳米太阳能电池材料、高效储能材料、热电转换材料等是新型能源材料的重要组成部分和主要发展方向, 将在解决 21 世纪日益突出的能源危机问题上发挥重要作用, 形成一个新的经济增长点, 具有巨大的市场容量。

纳米环境技术将提供绿色化的环保技术和产品, 大幅度降低污染, 提高人类生存的环境质量, 实现材料、水和空气的良性循环。因为纳米环保材料是利用纳米材料所不同于常规材料的各种效应和性能, 因此可以有效处理印染废水、电镀废水等工业废水污染和汽车尾气、工业废气、家庭装修等造成的大气污染, 以及难降解废弃物等造成的土壤污染, 对于环境问题的解决将起到重要的作用, 对环境保护极具经济价值。

## 1.4 纳米材料的发展趋势

当材料的结构具有纳米尺度调制特征时, 纳米材料将展现异常的力学、热学、电学、磁学、光学、生物学、化学和催化等特性, 这些特性为新材料的发展开辟了一个崭新的研究和应用领域。纳米材料向国民经济和高技术各个领域的渗透以及对人类社会进步的影响是难以估计的。然而, 纳米材料毕竟是一种新兴的材料, 要使纳米材料得到广泛应用, 还必须进行深入理论研究和攻克相应的技术难关。这就要求人们采用新的和改进的方法来控制纳米材料的组成单元及其尺寸, 以新的和改善的纳米尺度评价材料的方法, 以及新的角度更深入地理解纳米结构与性能之间的关系。纳米材料的发展趋势至少包括以下三个方面:

(1) 探索 and 发现纳米材料的新现象、新性质。这是纳米材料研究的长期任务和方向, 也是纳米材料研究领域的生命力所在。

(2) 根据需要设计纳米材料, 研究新的合成和制备方法以及可行的工业化生产技术根据指定的性能设计所需的材料。这不仅是纳米材料的发展趋势, 也是所有材料设计的目标。纳米材料的性能取决于其组成单元的尺寸, 是由尺寸决定的性能, 具有尺寸效应。因此, 纳米材料的许多性能都具有临界尺寸。当组成单元的尺寸小于或相当于这一临界尺寸时, 决定材料性能的物理基础发生变化, 从而引起材料性能的改变或突变。因此, 根据指定的性能设计纳米材料的关键之一是确定对应于该性能的临界尺寸。纳米材料的合成与制备是保证材料高性能的基础。因此, 纳米材料的发展与进步在很大程度上取决于合成与制备方法的发展与进步, 其中工业化的生产方法和技术的发展及进步尤为重要。可以认为, 纳米材料、结构和器件只有实现了工业化生产, 才能真正造福于人类。

(3) 深入研究有关纳米材料的基本理论。目前, 人们还不能很好地理解许多在纳米材料中出现的新现象。例如, 人们不能很好地理解或解释纳米材料的宏观变形与断裂机制。因此, 需要大量的理论工作, 以指导关键性的实验和优化材料的性能, 此外还需要计算机模

拟。随着计算机科学的进步，人们能通过计算机模拟，利用分子动力学模拟指导进行纳米结构的合成与研究。可以认为，只有在有关纳米材料的基本理论取得长足的进步后，纳米材料的研究和开发才能迈上新的台阶和实现新的突破。

## 1.5 碳纳米管

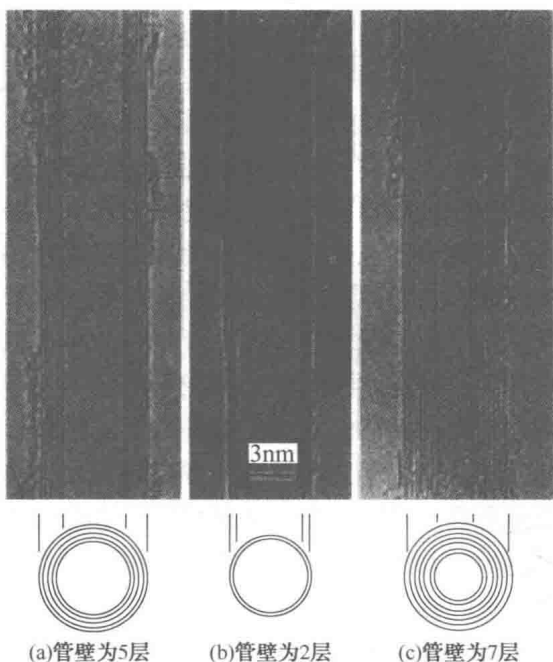
碳是自然界性质独特的元素之一，它可以通过  $sp^3$  杂化或  $sp^2$  杂化，分别形成近乎各向同性的金刚石结构或各向异性的六角网格石墨层状结构，层内碳原子通过共价键相互连接，而层间则通过弱的范德瓦尔斯键相互作用。当石墨微晶的尺寸很小(介观层次, 0.1~100nm)时，情况与体相时很不一样，由于石墨微晶中只有数目有限的碳原子，石墨层边缘具有悬挂键碳原子的相对密度很大，此时，为了使系统能量达到最低，这些具有悬挂键的碳原子就会相互结合成键，从而使石墨平面弯曲封闭，形成闭合的壳层结构——富勒烯和碳纳米管。

在纳米材料中，碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)被称为纳米之王或超级纳米材料。一直以来，人们认为自然界只存在两种碳的同素异形体：金刚石、石墨。1985年，科学家在碳元素家族中发现了  $C_{60}$ ，1991年，又发现了碳纳米管，对碳纳米材料的研究可谓日新月异，成为近些年来凝聚态物理和材料科学研究的一大热点。从近期美国《科学索引》核心期刊发表的与碳纳米管相关论文数看，我国排在美国之后，位居世界前列。

### 1.5.1 碳纳米管的发现与研究现状

1985年，美国科学家 Curl 和 Smalley 教授及英国科学家 Kroto 教授合作研究碳团簇与宇宙空间存在的反常红外吸收的关系，他们利用激光蒸发团簇的实验设备来制备长链碳分子，测量时意外地发现了由 20 个六角环和 12 个五角环组成的足球状多面体即  $C_{60}$ 。1990年，

Kratschmer 等人用石墨电极法电弧放电，直接大规模合成  $C_{60}$ ， $C_{60}$  的发现以及批量制备极大地推动了富勒烯(Fullerenes)的研究。此后，球形或椭圆形的  $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$  等又相继被发现，标志着碳的同素异形体的又一家族——富勒烯的兴起。Curl、Smalley 和 Kroto 因共同发现  $C_{60}$  并确认和证实其结构而共同获得 1996 年度诺贝尔化学奖。1991年，日本 NEC 公司的电镜专家 Iijima 用真空电弧蒸发石墨电极，并对产物作高分辨透射电镜(HR-TEM)，发现了具有纳米尺寸的碳多层同轴的管状物即碳纳米管，国内学者常称之为巴基管(Bucky Tube)。图 1-1 是三根层数不同的碳纳米管(分别为 5 层、2 层和 7 层)的高分辨电子显微镜图片。Iijima 指出，这种管状结构是由类似于石墨的六边形网格所组成的管状物。同时，碳纳米管一般两端封闭，直径在几纳米到



(a)管壁为5层 (b)管壁为2层 (c)管壁为7层  
图 1-1 碳纳米管的高分辨透射电子显微镜照片

几十纳米之间，长度可达数微米。碳纳米管的发现掀起了继  $C_{60}$  后，富勒烯的又一次研究高潮。1992 年，Ebbesen 和 Ajayan 合成了纯度更高的克量级碳纳米管。1993 年，通过在电弧放电中加入过渡金属催化剂 (Fe 和 Co)，Iijima 研究小组和美国 IBM 公司 Bethunels 研究小组同时成功合成单壁碳纳米管 (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs)，如图 1-2 所示。这又是一个重大进展，这种单壁碳纳米管是科学工作者有意识地通过靶向设计、优化实验参数而制得，具有更为理想的纳米管状结构和性能，这是以前从未有过的。1995 年，美国诺贝尔奖获得者 Smalley 研究并证实了碳纳米管的优良场发射性能。1996 年，Smalley 等人采用激光蒸发法成功地制备出高含量的束状单壁碳纳米管，并首次用“绳”这一概念来形容单壁碳纳米管形成的管束。单壁碳纳米管绳的合成，大大促进了碳纳米管的研究，此后基于这些试样进行了许多有重要影响的工作。同时，碳纳米管的研究也从纯碳组成的碳纳米管扩展到如 BN、BCN 等多种元素组成的纳米管，以及利用碳纳米管的填充、包敷和空间限制反应合成其他材料的一维纳米结构。

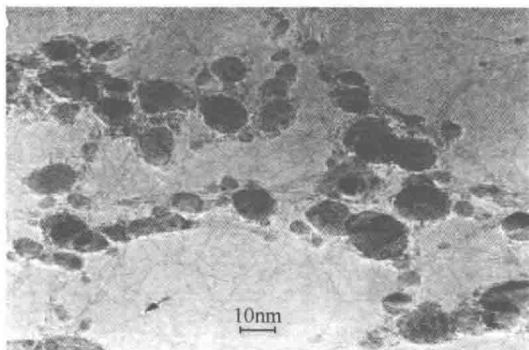


图 1-2 实验上首次得到的单壁碳纳米管

自从 Iijima 发现碳纳米管以来，碳纳米管的制备工艺被不断探索和完善，并接连取得重大突破。其中，我国科学家在本领域也开展了比较深入、系统的研究，并取得了一系列的突破性进展。1999 年，中科院金属研究所成会明等人采用催化热解碳氢化合物的方法得到较高产率的单壁碳纳米管。由于氢取代了氦作缓冲气体，既降低了成本又使产物纯度提高。2000 年，中科院物理所谢思深等人利用电弧放电方法制得最小内径为 0.5nm 的多壁碳纳米管 (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)，这一结果已十分接近碳纳米管的理论极限值 0.4nm，其后不久，北京大学的 Peng 等人垂直地生长出了管径 0.33nm 的碳纳米管，突破了 0.4nm 的理论极限值。2004 年，Zhao 等人在多壁碳纳米管的最里层发现了直径为 0.3nm 的碳纳米管，被认为是目前直径最小的碳纳米管。这些基础工作为碳纳米管的实验测量及其应用开辟了现实可行的道路，但同时仍存在大量有待解决的科学和技术问题，这就迫切需要科技工作者不断探索。

### 1.5.2 碳纳米管的结构及分类

碳纳米管是将单层或多层石墨片围绕中心轴，按一定的手性角卷曲而成的无缝圆柱状壳层结构，其径向尺寸很小。管壁一般由碳六边形环构成，此外，还有一些五边形碳环和七边形碳环存在于碳纳米管的弯曲部位。每层碳纳米管内碳原子通过  $sp^2$  杂化与周围 3 个碳原子键合，平均 C—C 键长约为 1.42Å。按照构成碳纳米管石墨层数，它可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。将几十根单壁碳纳米管以相近的距离 (约 0.32nm) 排列在一起，可以形成单壁碳纳米管管束。单壁碳纳米管的典型直径和长度分别为 0.75~3nm 和 1~50μm。多壁碳纳米管的典型直径和长度分别为 2~30nm 和 0.1~50μm，最长者可达数毫米。多壁碳纳米管的层间接近 ABAB... 堆垛，片间距一般为 0.34~0.39nm，与石墨片间距基本相当。无论是单壁还是多壁碳纳米管，都具有很高的长径比，一般为 100~1000，最高可达 1000~10000，完



全可以认为是一维分子。在研究与实际的应用中，单壁碳纳米管和小半径的多壁碳纳米管有着十分重要的地位。小半径的多壁碳纳米管性能与单壁碳纳米管性能相似，都要优于大半径的多壁碳纳米管，所以大量的研究工作集中在了单壁碳纳米管上。

单壁碳纳米管依据其结构特征可分成三种类型，分别为扶手椅型碳纳米管 (Armchair)、

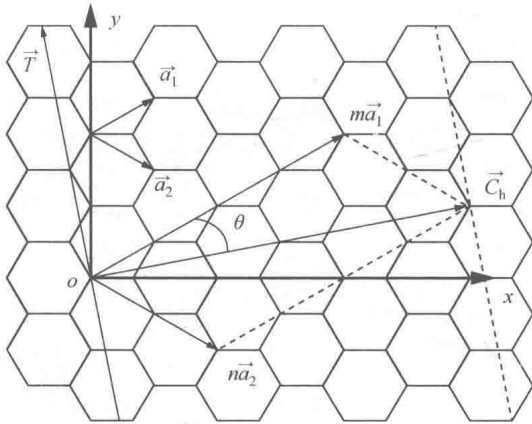


图 1-3 单壁碳纳米管展开示意图

锯齿型碳纳米管 (Zigzag) 和手性型碳纳米管 (Chiral)，它们取决于单个石墨原子层如何经卷曲而形成圆筒形材料。如果将单壁碳纳米管沿着一条平行于轴线的方向“切开”，然后将管的侧壁展开，可得如图 1-3 所示的石墨片。图中， $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$  是石墨的二维基矢， $\vec{T}$  为碳纳米管的轴线方向矢量， $\vec{C}_h$  所在的位置为管圆周方向，它与  $\vec{T}$  垂直， $\vec{C}_h$  称为手性矢量 (Chiral Vector)，其中  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ 。当石墨片卷起来形成纳米管的圆筒部分，手性矢量的端部彼此相重，手性矢量形成了纳米管圆形横截面的圆周，不同的  $n$  和  $m$  值导致

不同的纳米管结构。由此可见，任意卷曲的方式的碳纳米管都可以用  $(m, n)$  ( $m, n$  都是整数) 来表征。 $\vec{C}_h$  与  $\vec{a}_1$  之间夹角  $\theta$  称为手性角 (Chiral Angle)。当  $n=m$ ， $\theta=30^\circ$  时，形成的管是扶手椅型碳纳米管，如图 1-4(a) 所示。当  $n$  或者  $m$  为 0， $\theta=0^\circ$ ，则形成的管是锯齿形碳纳米管，如图 1-4(b) 所示。而当  $0 < |m| < n$ ， $0^\circ < \theta < 30^\circ$  时，所卷接成的管是手性碳纳米管，如图 1-4(c) 所示。

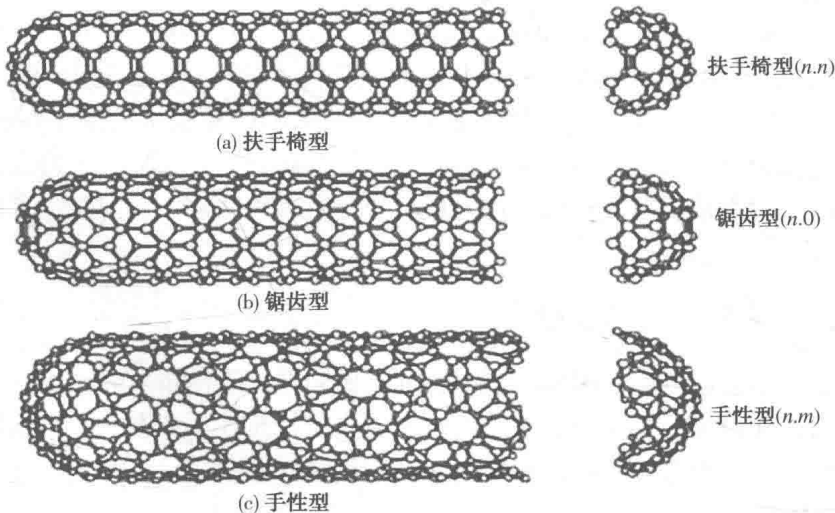


图 1-4 三种类型的单壁碳纳米管

### 1.5.3 碳纳米管的性质和应用

碳纳米管具有独特的电学性质，这是由于电子的量子限域效应所致，电子只能在单层石墨片中沿纳米管的轴向运动，径向运动受限制，因此，它们的波矢是沿轴向的。图 1-5 是