

# 低维纳米功能材料力-电-磁-热-流耦合特性与器件原理

郭万林 王 琴

(南京航空航天大学机械结构力学及控制国家重点实验室, 南京, 210016)

**摘要:**在纳尺度,材料和器件具有与宏观材料和器件迥然不同的奇异特性,掌握其规律是实现纳米技术创新的关键。本文结合近十年关于低维纳米功能材料局域场与外场耦合和物理力学行为的研究,介绍评述碳纳米管、石墨烯、氮化硼、氧化锌等低维纳米功能材料的力-电-磁-热-流耦合特性和物理力学行为的研究进展,并展望基于这类特殊性能的新型纳米器件的发展前景。

**关键词:**低维纳米材料;纳米器件;纳尺度多场耦合;物理力学;多尺度

中图分类号:O369 文献标识码:A 文章编号:1005-2615(2012)05-0629-09

## Mechanical-Electric-Magnetic-Thermal-Fluid Coupling Behavior and Device Principle of Low-Dimensional Functional Nanomaterials

Guo Wanlin, Wang Qin

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures,  
Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

**Abstract:** Nanoscale materials and devices are distinctly different in both properties and functions from their macroscopic counterparts. Having an insight into their exceptional properties and functions are crucial for innovative nanotechnology. In this paper, based on our experience for ten years physical mechanics study on the coupling between external fields and the intrinsic local fields of low-dimensional functional nanomaterials, we review the advance in our understanding of the mechanical-electric-magnetic-thermal-fluid coupling and physical mechanical behaviors in functional nanomaterials, such as carbon nanotubes, graphene, boron nitride and ZnO nanostructures and so on. A brief perspective on the development and potential applications of functional nanomaterials and devices is finally provided.

**Key words:** low dimensional nanomaterials; nanodevices; nanoscale multi-field coupling; physical mechanics; multiscale

进入纳米尺度,很多物质展现出新奇的物理特征。在这一尺度下,由电荷、分子轨道、电子结构和自旋态构成的低维材料的局域场与力学变形、机械运动和物理生化环境等外场间存在强烈耦合,使得传统的器件原理和工艺技术遭遇严重挑战。但同时,这种纳尺度多场耦合使得在宏观尺度只有少量智能材料才具有的力-电-磁-光-热耦合性质在一般纳米材料中广泛存在,出现普遍的纳智能性质,成

为新型器件的基础。作者针对低维材料结构的力-电-磁-热-流耦合特性,开展基于量子力学、连续体力学和材料物理的纳尺度物理力学理论、计算与实验研究,在纳智能结构系统,纳器件原理设计和能量转换、能量耗散、驱动原理的纳米技术研究方面取得了一些进展。本文主要结合近期的研究工作,综合评述相关低维纳米功能材料多场耦合智能特性与器件原理领域的进展情况。

基金项目:国家纳米重大研究计划(2007CB936204)资助项目;国家自然科学基金(10732040)资助项目。

修订日期:2012-09-01

通讯作者:郭万林,男,教授,博士生导师,长江学者,E-mail:nsiguo@nuaa.edu.cn。

# 1 低维纳米功能材料的纳尺度多场耦合行为和器件原理

## 1.1 碳纳米管的力-电-磁耦合特性

在纳尺度,结构变形和原子间相对运动都会导致物质局域场的变化,同时利用外加电场与物质的局域场耦合也会引起材料结构的电致变形和运动。在非常普遍的碳、甚至一般为绝缘体的氮化硼纳米管结构中存在压电和电致伸缩效应等力电耦合性质,而且十分显著。这些特异性质在宏观尺度只有如PZT压电陶瓷、铌镁酸铅基铁电陶瓷等特殊材料中才存在。通过半经验量子力学计算和量子分子动力学模拟,揭示了机械载荷和电场共同作用下碳纳米管的特殊变形行为、电致破坏机理和力电耦合作用对纳米管电学性能的重要影响<sup>[1]</sup>。随后联合使用更为精确的从头算法和密度泛函理论,计算发现单壁碳纳米管在沿其轴向的外加电场作用下具有超过10%的巨电致伸缩变形(图1),所得到的单位体积功率密度要比已报道的压电、电致伸缩和磁致伸缩材料以及电致驱动聚合物都要高出近3个量级以上,而其功率密度比其他已知材料高出4个量级以上<sup>[2-4]</sup>。碳纳米管电子结构的改变和端部电子密度极化是导致碳纳米管电致伸缩变形的的主要原因。同时,还发现由碳纳米管展开的石墨烯纳米片也具有超过2%的电致伸缩变形<sup>[2]</sup>(图1)。2004年,作者受邀为《物理》撰写研究快讯<sup>[5]</sup>,首次提出了基于局域场与外场耦合的纳米智能材料的概念。基于此,新的纳智能材料不断地被实验发现。2005年,国际上根据作者发现的碳纳米管巨电致伸缩为核心原理设计的纳驱动器器件已经出现<sup>[6]</sup>。最近,德国Maier教授研究组在实验中观察到碳-碳键电致伸长的现象,并认为关于电致伸缩的理论可以用来解释其实验现象<sup>[7]</sup>。

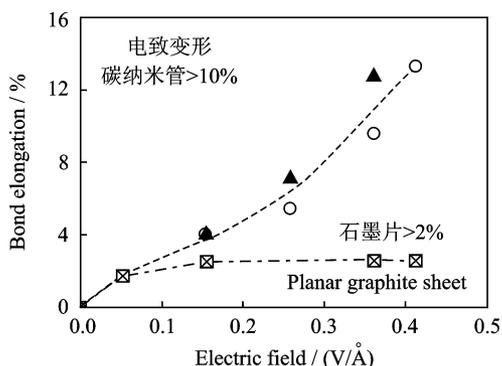


图1 单壁碳纳米管在沿其轴向的外加电场作用下的电致伸缩变形

## 1.2 硅基底上石墨烯纳米带的磁电耦合效应

线性磁电效应在磁信息存储和自旋电子学方面有极为重要的应用,但磁电效应主要存在于多铁金属薄膜或者过渡族金属氧化物复杂材料体系中,而在以非金属元素为基础的材料体系中这类磁电效应没有任何报道。作者利用第一原理计算发现硅基底上的石墨烯纳米带具有显著的由偏压控制的双段线性磁电效应<sup>[8]</sup>。将双层锯齿石墨烯纳米带吸附于单晶硅表面。由于与基底的作用,底层石墨烯纳米带磁电消失而顶层的边缘磁性态得以保持。通过对该系统施加偏压,发现边缘磁化随电场强度线性地变化。通过偏压进一步控制石墨带的p-n转换,发现磁电系数可正负变换,导致载体可调的双段线性磁电效应。如图2所示,蓝色箭头表示自旋向上的电子,红色的表示自旋向下的。只要载流子从基底注入磁性石墨稀纳米带层,改变基底和底层的材料和物理参数都不改变所发现的磁电效应。这揭示出一种新的磁电耦合原理:偏压驱动的电荷调制石墨边缘态自旋分裂态,依赖于载流子不同,自旋磁性可以线性提高或消弱。在一个体系中出现磁电系数可正负变换的双段线性磁电效应,其原理和现象都是前所未有的。对该系统进一步深入研究,发现第二层石墨烯纳米带的磁电系数随着纳米带宽度变化体现出有趣的振荡现象。此外,第二层纳米带的能隙可以通过外加偏压有效地调节<sup>[9]</sup>。同时还揭示了单层石墨烯受硅基底作用后的电性变化规律,发现吸附在Si(001)面上的石墨烯纳米带电子性质强烈依赖于吸附方位和纳米带宽度<sup>[10]</sup>,而吸附于Si(111)基底的石墨烯纳米带可在硅基底上引起强烈的自旋磁性,磁性起源的机制是由于吸附引起的硅悬键态在界面成键的限域作用下导致的<sup>[11]</sup>。

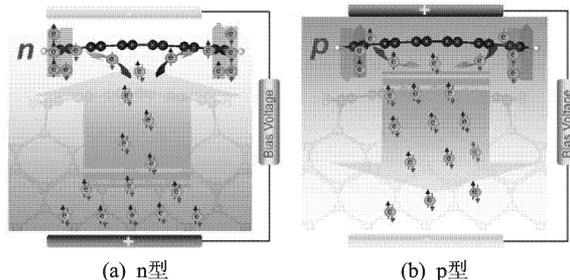


图2 偏压引起的n型和p型锯齿型石墨烯纳米带的磁电效应

另外,作者还通过第一性原理计算分析了边缘凸起对锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质影响。根据边缘凸起的长度的不同,体系经历非磁性半导体一

金属—磁性半导体的转变,而外加横向电场可以有效调控非磁性半导体的能隙,并且能使磁性半导体中出现有趣的半金属性<sup>[12]</sup>。

### 1.3 石墨烯的流电耦合效应

石墨烯属于零能隙的材料,其特殊的二维结构导致其中的电子分布对气流的响应十分敏感,会产生强烈的流-电耦合效应,为设计新型传感器件的提供契机。作者在实验中发现<sup>[13]</sup>:将石墨烯单层转移到基底上制成简单的宏观两端器件,当气流吹过石墨烯表面时,会产生明显的电压信号(图3)。这种流致生电效应产生的电压与气流的马赫数的平方有很好的两段线性关系,同时在每秒上百米的高气流流速下仍能很好保持(图3(c))。

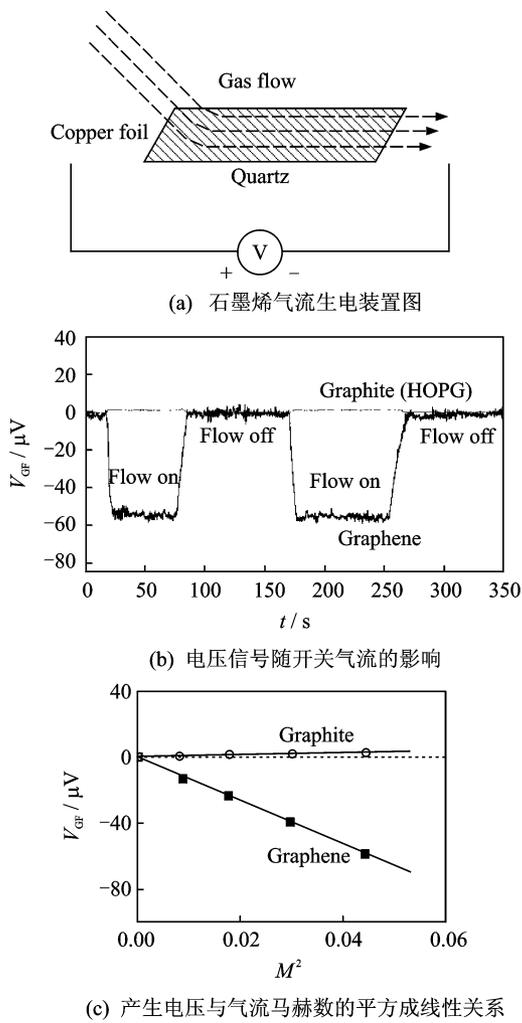


图3 石墨烯在气流作用下的流致生电效应

另一方面,石墨烯与水流的作用较气流情况更为复杂。特别在一些离子性溶液中,石墨烯不仅直接与极性的水分子发生作用,而且与处于运动状态的带电离子发生电荷交换,通过库伦拖曳效应显著影响石墨烯的电荷分布。自2003年Science杂志报

道碳纳米管在流体中产生大约十毫伏的电信号以来<sup>[14]</sup>,这一现象一直受到高度关注。但国际上各个独立研究组发表的实验结果相差甚远,尤其对实验现象的机理解释存在争议甚至相互矛盾<sup>[14-17]</sup>。作者利用自己合成的大面积高质量的单个碳原子层形成的石墨烯开展能量转化研究,发现了完全不同的生电机制<sup>[18]</sup>。通过系统的实验研究和更加可靠的第一原理计算模拟,揭示了文献中根据经典分子动力学给出的机理是错误的,最近国际上报道的所谓石墨烯在离子液体中流致生电实际上是由石墨烯样品上的金属电极与液体的相互作用所致,并以系统的、令人信服的实验证实:浸入离子液体的石墨烯本身根本不能流致发电(图4)。这一研究结果对正确认识碳纳米材料流致发电的现象和物理机制有重要意义,将使碳纳米材料俘获能量的研究回到正确的轨道。

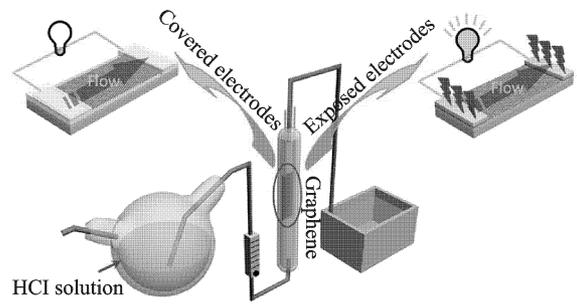


图4 石墨烯流致生电机制图

### 1.4 氮化硼纳米材料的力-电-磁耦合性能及功能化

氮化硼纳米材料具有与碳纳米材料完全相同的晶格结构,却一般是宽禁带的绝缘体,这使得它们无法作为功能材料用于微纳电子器件。当前,如何有效调控氮化硼纳米材料电子结构一直是制约氮化硼纳米结构走向器件应用的挑战性难题。作者率先利用第一原理计算研究了外电场对氮化硼纳米带电子性质的调制,发现横向电场可使氮化硼纳米带能隙显著单调地减小直至关闭,出现绝缘体—半导体—金属的转变;更有实际意义的是,纳米带宽度越宽,调制越明显,关闭能隙所需的临界电场强度越小<sup>[19]</sup>(图5)。该工作发表后,被国际同行多次引述为在氮化硼纳米带电性方面研究的前驱性工作,并指出作者给出了直至能隙关闭的非线性效应<sup>[20-22]</sup>。随后的合作研究发现,氮化硼纳米管展开成的氮化硼纳米带具有因边缘态和缺陷态产生的半导体性质<sup>[23]</sup>,这为氮化硼纳米带用于功能器件迈出了令人鼓舞的一步。另外,作者理论预测了拓扑氟化氮

化硼纳米管铁磁性和应力调控性,发现这种具有长程的铁磁性自旋序和管曲率依赖的自旋极化,引起显著的自旋输运能力。而且对这种纳米管施加径向压力可使其自旋磁性得到大幅调制并提高其居里温度<sup>[24]</sup>。更进一步,还对氮化硼纳米管在小直径条件下的稳定性和电子性质进行了系统研究,发现室温稳定的最小氮化硼纳米管直径可小于0.27 nm,比已报道的最小的0.3 nm直径的纳米管更小;重要的是,小直径氮化硼纳米管由于强烈的杂化效应已不再是绝缘体,而变成了具有功能性的半导体,且能隙与纳米管手性密切相关,电子性质与普通绝缘氮化硼纳米管截然不同<sup>[25]</sup>。最近,作者通过第一原理计算模拟发现:本为绝缘体的金刚石结构的氮化硼所构成的纳米薄膜具有十分稳定的金属属性,很薄时甚至成为半导体<sup>[26]</sup>。这一发现一反人们的常识,为氮化硼的研究和应用都提供了新的思路。

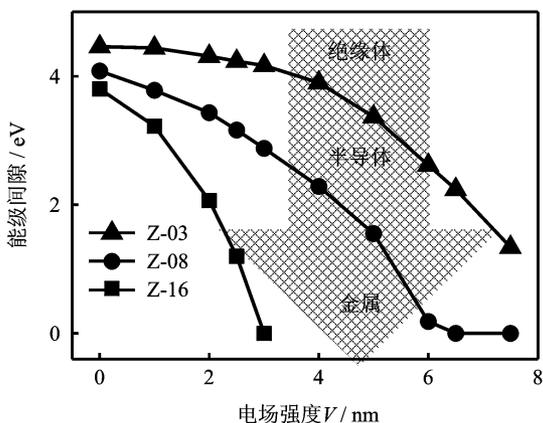


图5 氮化硼纳米带能隙随横向电场的变化曲线

功能化是显著改善氮化硼纳米材料电性最为有效、可行的途径。作者在氮化硼纳米材料功能化方面也进行了深入探索。首先,提出氟化可将六方晶格结构的氮化硼多层转化为立方氮化硼纳米薄膜;通过这种途径合成的薄膜可达到原子级平整且其厚度薄膜可通过改变六方氮化硼的层数来精确控制<sup>[27]</sup>。研究发现,这种立方氮化硼薄膜受内部电场的影响,已不再是绝缘体,而成为良好的半导体,且其能隙与薄膜厚度成反比。更有趣的是,对这种氮化硼纳米薄膜注入电荷,可触发铁磁性,形成一单原子层厚度的二维电子气(图6)。同时,注入电荷可使得纳米薄膜沿膜厚度方向发生显著膨胀,变形率高于碳纳米管和石墨烯近一个数量级,为合成高质量的立方氮化硼提供了新的途径。通过类似的原理,作者还提出将六方晶格结构/石墨烯复合多层结构化转变为杂化的立方氮化硼/金刚石纳米薄

膜<sup>[28]</sup>。这种杂化的纳米薄膜中间由金刚石组成,靠近薄膜表面部分由更稳定的立方氮化硼组成,形成独特的高稳定性杂化结构。通过增加立方氮化硼组分的厚度,这种杂化的纳米薄膜也可变为良好的半导体,且其能隙与立方氮化硼厚度成反比。其次,针对六方氮化硼单层和氮化硼纳米管的功能化,探索了一套颇为可行的控制材料功能化的方法。以这些氮化硼结构的氟化和氢化为例,作者发现当整个体系为n-型掺杂时,吸附原子(氢或氟)全部倾向于与硼原子成键,使得整个体系具有自发的磁性;而当整个体系为p-型掺杂时,吸附原子易在氮化硼表面形成二聚体吸附结构而使得整个体系仍为绝缘体。研究还发现,通过适当的改变载体浓度和类型,氟原子的扩散系数可达到十个数量级的变化<sup>[29]</sup>。

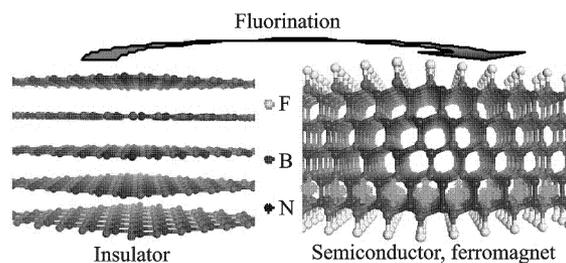


图6 表面氟化氮化硼引起的结构相变、绝缘体-半导体转变和铁磁性

此外,作者发现双壁氮化硼纳米管可以是同质同轴电缆。同轴纳米电缆的导电芯和绝缘壳一般是由不同的材料形成,但这种异质同轴结构在实验制备上不容易实现。然而,异质结构从物理原理上讲又是必须的,电荷因为静电屏蔽效应一般会自发分布到同质材料的外表面,使得材料的表面参与导电。利用第一原理计算,作者发现双壁氮化硼纳米管在一定条件下可成为同质的同轴纳米电缆<sup>[30]</sup>。随着直径的减小,注入的电子更多地分布于双壁管的内管,而外管则趋向于保持电中性。对大直径的双壁氮化硼纳米管,径向的机械变形能够大幅增加其内管的电荷比例,使得这种天然的同质同轴电缆具有实际可应用性。

### 1.5 氧化锌纳米结构力电磁耦合行为

尽管近来有很多实验和理论对低维 ZnO 的基态性能进行了研究,但是对于 ZnO 性质外场调控的研究相对较少。人们对于外场作用下低维 ZnO 结构中的力、电、磁耦合的认识还不够深入,而对于耦合性质的研究是构建和优化纳米器件性能所必须的。作者通过计算分析沿[0001]方向生长的 ZnO 一维纳米线的能态分布,发现其价带和导带

分布在纳米线的不同位置,即实现了自发的电子空穴对分离<sup>[31]</sup>。分析研究表明,未钝化 ZnO 纳米线表面重构表明存在较大的表面收缩应力。该应力使得 ZnO 纳米线的价带和导带能量升高,但是里层原子能带边缘态保持不变,从而形成交错排列的价带和导带,使得电子和空穴分别分布在纳米线的核和表面区域。由于泊松效应,电荷分离将会被轴向施加的拉应力增强,而被压缩应力减弱。类似的分离现象在一些硫化物中也有发现。

其次,通过基于考虑自旋效应的密度泛函理论的计算,对 ZnO 纳米条带的磁学性能在电场作用下的调控进行了计算和分析<sup>[32]</sup>。研究发现,一维锯齿形 ZnO 纳米条带的磁矩可被施加的横向电场有效地调节。依赖于电场方向,条带的总磁矩可被显著地增大或者减小;当电场超过某一临界值时,磁性甚至可以完全消失。而对于弱电场,由于条带本身的内部极化以及量子受限效应,磁矩基本不变化。当条带的宽度增加时,使磁矩发生变化的阈值电场显著地减小。

此外,应变对于纳米材料性能优化、器件设计应用有着很重要的作用。除了理想情况下均匀应变作用的性质变化,非均匀应变对于纳米材料的研究显得尤为重要。作者发现外加局部应变在锯齿形纳米管中同样可以实现载流子分离现象和对于电子性质的调控,这一性质与均匀应变时完全不同<sup>[33]</sup>。由于锯齿形氧化锌纳米管中 Zn 原子和 O 原子的非中心对称,局部应变会导致内部极化从而产生内建电场。所以当对该纳米材料施加局部拉伸(压缩)或径向变形时,由于 Stark 效应均会使得纳米管的带隙变小。同时,该内建电场会将电子和空穴分别分离于纳米管的两侧,这使其在光伏方面的应用提供了可能的路径。与之相反的是,均匀轴向拉伸应变会增大体系的带隙;而压缩应变以及均匀径向变形对带隙基本没有影响。

## 2 低维纳米功能材料的物理力学行为和器件原理

### 2.1 碳纳米管体系的能量耗散、摩擦学机制和层间手性律

多壁碳纳米管因其特殊的结构和超低层间摩擦被视为最有潜力的纳米机械部件。而正是因为纳米管极低的层间相互作用,在碳纳米管机电器件中由碳纳米管的层间摩擦力所引起的能量耗散以往都被忽视。但纳机电系统的能量本身很小,在  $10^{-18}$  焦耳或电子伏特量级,宏观看来很小的能量

耗散会变得至关重要。2002 年开始,作者对多壁碳纳米管系统中存在的能量耗散问题进行了深入系统的研究,发现碳纳米管层间相互作用和摩擦力与其手性结构以及环境温度密切相关的,对于手性共度的双层碳纳米管系统,它在振荡中的能量耗散率要明显地大于非手性共度系统的能量耗散率<sup>[34]</sup>。即使最光滑的非手性共度的双层碳纳米管振荡器在液氮超低温条件下持续规则振荡的时间也仅达几十纳秒,手性共度系统的振荡只能持续数纳秒;当温度达 150 K 以上,系统的能量耗散率过高,掩盖了手性结构影响(图 7);而且,温度 300 K 时难以形成纳秒尺度的规则振荡。随后,美国两院院士 Cohen 教授和美国科学院院士 Louie 教授研究组进行了 300 K 初始温度的分子动力学模拟(其 1 ns 的模拟过程中温度还上升了 50~100 K),主要以比对他们从 300 K 初始温度模拟中得到的手性无关的能量耗散结果和作者给出的 8 K 低温下的手性相关的能量耗散机制的不同撰写了一篇 Physical Review Letters 论文<sup>[35]</sup>,其中 8 处提及作者在 8 K 低温下具有手性相关的能量耗散的结论,但没有一处提及温度的差别和作者已经明确指出的温度的影响。不同温度下的这种不同实际上与作者发现的温度对能耗的上述重要影响<sup>[34]</sup>一致。碳纳米管层间摩擦的手性相关性已经被大量的研究所肯定<sup>[36-39]</sup>。正是管壁间这种手性相关的摩擦性能,使得弯曲的多壁碳纳米管的内管产生扭转<sup>[40]</sup>。事实上,石墨烯层间相互作用的手性相关性早已经被 Kolmogorov 和 Crespi 发展成手性相关的势函数(K-C 势)<sup>[41]</sup>。Guo 和 Gao 在 2005 年的一篇邀请论文中就同时使用 K-C 势和常用的 L-J 势对不同手性匹配、不同直径的双壁碳纳米管层间的摩擦力进行了非常系统的分析,两种势都给出摩擦力会因手性不同而存在高达 3 个量级的变化,虽然在很多情况下 L-J 势给出远比 K-C 势低的摩擦力预测结果<sup>[42]</sup>。之后,通过系统的分子静力学和动力学模拟,作者进一步研究了多壁碳纳米管的原子尺度缺陷对其层间摩擦力和能耗影响,发现缺陷能够导致摩擦和能量耗散率的急剧增加<sup>[43]</sup>。2006 年,Zettl 教授研究组的实验证实了作者关于碳纳米管壁间摩擦的理论预测结果<sup>[44]</sup>。他们在 Physical Review Letters 论文中指出:文献[44]实验测得的力的起伏幅度和空间范围与文献[43]含 SW 缺陷的内管和开口管相互作用以及含 SW 缺陷外管和带帽内管相互作用的理论计算都相一致。此外,碳纳米管端部条件、边缘等都会对双壁碳纳米管层间的摩擦力产生显著影响<sup>[45-46]</sup>。

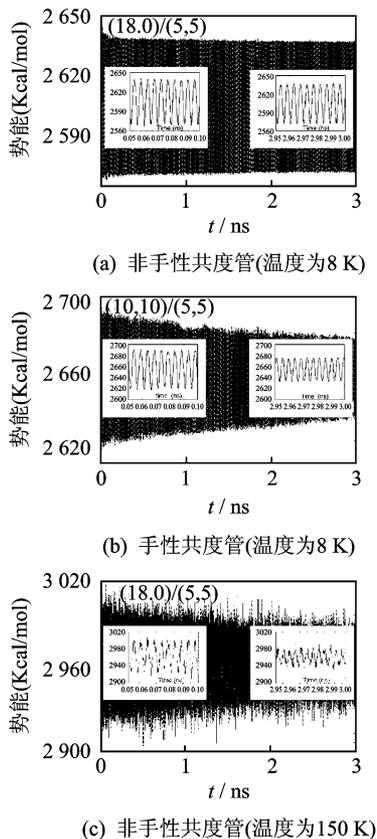


图7 非手性共度管和手性共度管在不同温度下随时间变化曲线

碳纳米管随手性结构不同表现出截然不同的电学性能,对碳纳米管的应用有至关重要的影响,因此获得大规模手性可控生长的碳纳米管一直是科学家努力的目标,也是一直制约碳纳米管应用的最具挑战性的瓶颈难题。2003年,Science杂志报道了PECVD低温合成全同zigzag碳纳米管锥的引人注目结果<sup>[47]</sup>,但是否生成了全同zigzag手性结构有争论<sup>[48]</sup>。作者发展纳尺度物理力学方法,系统研究揭示了多壁碳纳米管层间能量最优的手性匹配规律<sup>[49]</sup>,发现zigzag全同手性的多壁碳纳米管总是层间相互作用能最优的结构,而在大管径时近同手性的多壁碳纳米管也是能量最优匹配,并根据最优匹配和任意手性的能量差异,提出低温合成条件是获得全同zigzag或近同手性管的必要条件,为碳纳米管的手性可控生长提供了一种途径。作者还与中科院物理所合作,分别从理论与实验上进一步证实了制备全同zigzag手性多壁碳纳米管的可行性和机制<sup>[50-51]</sup>。

## 2.2 碳纳米材料的高压物理力学与动力学性能

碳材料主要有两种键结构:由一个碳原子与相邻3个碳原子在平面内形成 $sp^2$ 键结构(如非常软、非透明但导电的十分廉价的石墨晶体和单层石

墨烯及其卷曲成的富勒烯和纳米管)和由一个碳原子与相邻4个碳原子形成的 $sp^3$ 空间键结构(如自然界最坚硬的金刚石)。但“点石成金”往往需要高温和超高压的环境。著名高压物理学家Mao等却在Science上报道了这样的佯谬<sup>[52]</sup>:用金刚石对顶砧挤压石墨到23 GPa,结果是石墨仍是柔软的石墨,超硬的金刚石砧却被压裂了。作者建立了一套模型对高压下的石墨进行分子动力学模拟研究发现,石墨在低于17 GPa时一如人们熟知的非常软,但当压力达到17 GPa时突然变硬,刚度与金刚石相当;进入硬相后在压力小于70 GPa时,卸载后硬相完全回复软相石墨;只有当经受了高于75 GPa的高压后,才会形成了永久的 $sp^3$ 层间键;而且生成的 $sp^3$ 结构能够进一步承压至109 GPa才被压溃,而金刚石可在100 GPa时被压溃<sup>[53]</sup>。作者同时发现,碳纳米管承压时具有非常相似的相变规律,只是软硬相变点略低( $\sim 16$  GPa)。美国Los Alamos国家实验室几乎同期发表的高压实验结果给出与作者的理论结果完全吻合的软硬相变点(17 GPa)和永久相变临界点(75 GPa)<sup>[54]</sup>。随后美国Argonne国家实验室和内华达大学高压科学与工程中心联合开展系统的实验研究,证实碳纳米管层间共价键生成于16 GPa,其论文摘要中特别总结出他们得到的“实验结果与已有理论模拟结果高度吻合”<sup>[55]</sup>。在此基础上,作者进一步深入研究了高压下石墨压裂金刚石的力学原理<sup>[56]</sup>、高温作用下碳纳米管中 $sp^3$ 键形成和缺陷演化的规律<sup>[57-59]</sup>。这一系列成果对理解高压或高温下碳材料的性质、发展基于碳纳米管的定制电路技术等具有重要意义。最近,国际上关于 $sp^2$ 碳结构高压形成 $sp^3$ 亚稳态碳结构的实验和理论研究取得系列进展<sup>[60-63]</sup>。

## 2.3 碳纳米管腔中受限单链水的无源自持振荡和能量与熵转换

由热力学原理可知,熵总是增大的。经过深入探索研究发现,当碳管中装有与外界孤立的单链水分子时,这些水分子会呈现奇妙的运动特性——它们可由高熵的无规则热运动状态自发地转换成为低熵的规则振荡,且其振荡频率高达几十吉赫兹<sup>[64]</sup>。水分子在振荡状态时的能量与其对应环境温度下的热运动能量相符,且与碳管间几乎没有摩擦能耗,因此可以实现振荡的无源自持。虽然生命体系中的熵减事件很普遍,但是机制不清楚;在非生命体系中的熵减的由无序到有序的运动则极少发现。通过分子动力学模拟、第一原理计算以及热动力学分析,给出了清楚的科学机制,揭示了这种种

奇的自调节是由水链最末端作为氢键供体的水分子的偶极取向所决定的。同时,碳纳米管的管径和手性对水分子振荡的稳定性也有重要影响。水分子的偶极自调节及间歇性的自持高频振荡机制的提出,将为环境能量驱动的纳功能器件(如分子马达)的设计提供新的思路,在传感、神经信号仿生等领域中具有广阔的应用前景。

### 3 回顾与展望

根据摩尔定律,每隔 18 个月,集成电路上可容纳的晶体管数目会增加一倍,从而运算性能也相应提高一倍,近几十年的信息技术产业一直在沿摩尔定律发展,直至今天的 22 纳米三维晶体管芯片技术。然而,由于晶体管数目的增加即意味着半导体晶体管尺寸的减小,当传统工艺下的半导体晶体管尺寸继续减小时,量子效应的更加强烈,使得这种自上而下的芯片技术面临严重挑战,摩尔定律正在逼近其物理极限。低维纳米功能材料如碳纳米管、石墨烯等的出现给半导体工业带来了一种新希望。世界各国的著名实验室均在此领域投入了大量精力,并取得了许多突破性的成果。1998 年,第一个用单根半导体单壁碳纳米管做成的 3 终端室温场效应晶体管问世<sup>[65]</sup>。2001 年,IBM 实验室首先设计出了碳纳米管逻辑器件<sup>[66]</sup>。2006 年,在单根碳纳米管上实现了集成 5 个环行振荡器的逻辑回路<sup>[67]</sup>;佐治亚理工大学利用氧化锌纳米线的压电效应将机械的、震动的、液压的能量转换成电能,发明了纳米发电机<sup>[68]</sup>。2008 年,利用热声效应,清华大学使用碳纳米管阵列首次构建了碳纳米管薄膜扬声器<sup>[69]</sup>。2010 年,韩国的成均馆大学使用气相沉积法制备了大面积石墨烯透明导电薄膜,并应用到触摸屏<sup>[70]</sup>。2011 年,北京大学通过在碳纳米管上引入虚电极,可高效地实现光伏电压的倍增<sup>[71]</sup>;美国加州大学伯克利分校设计出全球最小的石墨烯光学调制器<sup>[72]</sup>。石墨烯在生物探测方面也展示出了巨大的潜力<sup>[73]</sup>。作者相信,纳米科技已经到了面向工程实际需求的科技发展阶段,在不久的将来,面向实际应用的纳智能器件将源源不断地涌现出来。

#### 参考文献:

[1] Guo Y F, Guo W L. Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes under tensile loading and electric field[J]. *J Phys D-Appl Phys*, 2003,36(7):805-811.  
 [2] Guo W L, Guo Y F. Giant axial electrostrictive deformation in carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*,

2003,91(11):115501.  
 [3] Tang C, Guo W L, Guo Y F. Electrostrictive effect on electronic structures of carbon nanotubes[J]. *Appl Phys Lett*, 2006,88(24):243112.  
 [4] Guo W L, Guo Y F. The coupled effects of mechanical deformation and electronic properties in carbon nanotubes[J]. *Acta Mech Sinica*, 2004,20(2):192-198.  
 [5] 唐淳,郭万林,郭宇锋. 碳纳米管——一种新的巨电致变形纳米智能材料[J]. *物理*, 2004,33(6):396-380. Tang Chun, Guo Wanlin, Guo Yufeng. Carbon nanotubes——a new kinds of giant electrostrictive intelligent nanomaterial[J]. *Physics*, 2004,33(6):396-380.  
 [6] Tu Z C, Hu X. Molecular motor constructed from a double-walled carbon nanotube driven by axially varying voltage [J]. *Phys Rev B*, 2005,72(3):033404.  
 [7] Levi M D, Levy N, Sigalov S, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) studies of ions and solvents insertion into highly porous activated carbons[J]. *J Am Chem Soc*, 2010,132(38):13220-13222.  
 [8] Zhang Z H, Chen C F, Guo W L. Magnetoelectric effect in graphene nanoribbons on substrates via electric bias control of exchange splitting[J]. *Phys Rev Lett*, 2009,103(18):187204.  
 [9] Zhang Z H, Chen C F, Zeng X C, et al. Tuning the magnetic and electronic properties of bilayer graphene nanoribbons on Si(001) by bias voltage [J]. *Phys Rev B*, 2010,81(15):155428.  
 [10] Zhang Z H, Guo W L. Electronic properties of zigzag graphene nanoribbons on Si(001)[J]. *Appl Phys Lett*, 2009,95(2):023107.  
 [11] Zhang Z H, Guo W L, Zeng X C. Tunable magnetism on Si(111)-(2×1) via chemisorption of graphene nanoribbons [J]. *Phys Rev B*, 2010,82(23):235423.  
 [12] Wu W Z, Zhang Z H, Lu P. Electronic and magnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with periodic protruded edges[J]. *Phys Rev B*, 2010,82(8):085425.  
 [13] Yin J, Zhou J X, Li X M. Enhanced gas-flow-induced voltage in graphene [J]. *Appl Phys Lett*, 2011,99(7):073103.  
 [14] Ghosh S, Sood A K, Kumar N. Carbon nanotube flow sensors [J]. *Science*, 2003,299(5609):1042-1044.  
 [15] Yuan Q, Zhao Y P. Hydroelectric voltage generation based on water-filled single-walled carbon nanotubes [J]. *J Am Chem Soc*, 2009,131(18):6374-6376.

- [16] Persson B N, Tartaglino J U, Tosatti E, et al. Electronic friction and liquid-flow-induced voltage in nanotubes[J]. *Phys Rev B*, 2004, 69(23):235410.
- [17] Cohen A E. Carbon nanotubes provide a charge[J]. *Science*, 2003, 300(5623):1235-1236.
- [18] Yin J, Zhang Z H, Li X M, et al. Harvesting energy from water flow over graphene? [J]. *Nano Lett*, 2012, 12(3):1736-1741.
- [19] Zhang Z H, Guo W L. Energy-gap modulation of BN ribbons by transverse electric fields: First-principles calculation [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(7):075403.
- [20] Park C H, Louie S G. Energy gaps and Stark effect in boron nitride nanoribbons[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(8):2200-2203.
- [21] Zheng F W, Liu Z R, Wu J, et al. Scaling law of the giant Stark effect in boron nitride nanoribbons and nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(8):085423.
- [22] Dutta S, Manna A K, Pati S K. Intrinsic half-metallicity in modified graphene nanoribbons[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(9):096601.
- [23] Zeng H B, Zhi C Y, Zhang Z H, et al. "White Graphenes": Boron nitride nanoribbons via Boron Nitride Nanotube unwrapping[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(12):5049-5055.
- [24] Zhang Z H, Guo W L. Tunable ferromagnetic spin ordering in boron nitride nanotubes with topological fluorine adsorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(19):6874-6879.
- [25] Zhang Z H, Guo W L, Dai Y T. Freestanding (3,0) boron nitride nanotube: Expected to be stable well over room temperature[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(22):223108.
- [26] Zhang Z H, Guo W L. Intrinsic metallic and semi-conducting cubic boron nitride nanofilms[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(7):3650-3655.
- [27] Zhang Z H, Zeng X C, Guo W L. Fluorinating hexagonal Boron Nitride into diamond-like nanofilms with tunable band gap and ferromagnetism[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(37):14831-14838.
- [28] Zhang Z H, Zeng X C, Guo W L. Fluorinating hexagonal Boron Nitride/graphene multilayers into hybrid diamond-like nanofilms with tunable energy gap [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(44):21678-21684.
- [29] Zhang Z H, Guo W L. Controlling the functionalizations of hexagonal Boron Nitride structures by carrier doping[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(17):2168-2173.
- [30] Zhang Z H, Zeng X C, Guo W L. Homogeneous nanocables from double-walled Boron-Nitride nanotubes using first-principles calculations [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(3):035412.
- [31] Kou L Z, Li C, Zhang Z Y, et al. Charge carrier separation induced by intrinsic surface strain in pristine ZnO nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(5):053104.
- [32] Kou L Z, Li C, Zhang Z H, et al. Tuning magnetism in zigzag ZnO nanoribbons by transverse electric fields[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4):2124-2128.
- [33] Kou L Z, Zhang Y, Li C, et al. Local-strain-induced charge carrier separation and electronic structure modulation in zigzag ZnO nanotubes: Role of built-in polarization electric field [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(5):2381-2385.
- [34] Guo W L, Guo Y F, Gao H J, et al. Energy dissipation in gigahertz oscillators from multiwalled carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(12):125501.
- [35] Tangney P, Louie S G, Cohen M L. Dynamic sliding friction between concentric carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(6):065503.
- [36] Kay E R, Leigh D A, Zerbetto F. Synthetic molecular motors and mechanical machines [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(1/2):72-191.
- [37] Shen S P, Atluri S N. Computational nano-mechanics and multi-scale simulation[J]. *CMC*, 2004, 1(1):59-90.
- [38] Gibson R F, Ayorinde E O, Wen Y F. Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review [J]. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(1):1-28.
- [39] Eom K, Park H S, Yoon D S, et al. Nanomechanical resonators and their applications in biological/chemical detection: Nanomechanics principles [J]. *Phys Rep-Rev Sect Phys Lett*, 2011, 503(4/5):115-163.
- [40] Li X Y, Yang W, Liu B. Bending induced rippling and twisting of multiwalled carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(20):205502.
- [41] Kolmogorov A N, Crespi V H. Smoothest bearings: Interlayer sliding in multiwalled carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(22):4727-4730.
- [42] Guo W L, Gao H J. Optimized bearing and interlayer friction in multiwalled carbon nanotubes [J]. *CMES*, 2005, 7(1):19-34.
- [43] Guo W L, Zhong W Y, Dai Y T, et al. Coupled defect-size effects on interlayer friction in multiwalled carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(7):075409.
- [44] Kis A, Jensen K, Aloni S, et al. Interlayer forces and ultralow sliding friction in multiwalled carbon

- nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2006,97(2):025501.
- [45] Guo Z R, Chang T C, Guo X M, et al. Thermal-induced edge barriers and forces in interlayer interaction of concentric carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2011,107(10):105502.
- [46] Liu P, Zhang Y W. Translational dynamic friction analysis of double-walled carbon nanotubes[J]. *Mol Simulat*, 2011,37(2):84-89.
- [47] Zhang G Y, Jiang X, Wang E G. Tubular graphite cones[J]. *Science*, 2003,300(5618):472-474.
- [48] Zhang G Y, Bai X D, Jiang X, et al. Response to comment on "tubular graphite cones"[J]. *Science*, 2004,303(5659):766.
- [49] Guo W L, Guo Y F. Energy optimum chiralities of multiwalled carbon nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2007,129(10):2730-2731.
- [50] Zhang G Y, Dai X D, Wang E G, et al. Monochiral tubular graphite cones formed by radial layer-by-layer growth[J]. *Phys Rev B*, 2005,71(11):113411.
- [51] Xu Z, Bai X D, Wang Z L, et al. Multiwall carbon nanotubes made of monochirality graphite shells[J]. *J Am Chem Soc*, 2006,128(4):1052-1053.
- [52] Mao W L, Mao H K, Eng P J, et al. Bonding changes in compressed superhard graphite[J]. *Science*, 2003,17(5644):425-427.
- [53] Guo W L, Zhu C Z, Yu T X, et al. Formation of sp<sup>3</sup> bonding in nanoindented carbon nanotubes and graphite[J]. *Phys Rev Lett*, 2004,93(24):245502.
- [54] Wang Z W, Zhang Y S, Tait K, et al. A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes[J]. *PNAS*, 2004,101(38):13699-13702.
- [55] Kumar R S, Pravica M G, Cornelius A L, et al. X-ray Raman scattering studies on C<sub>60</sub> fullerenes and multi-walled carbon nanotubes under pressure[J]. *Diam Relat Mater*, 2007,16(4/7):1250-1253.
- [56] Zhang B, Guo W L. Cracking diamond anvil cells by compressed nanographite sheets near the contact edge[J]. *Appl Phys Lett*, 2005,87(5):051907.
- [57] Tang C, Guo W L, Chen C F. Mechanism for superelongation of carbon nanotubes at high temperatures[J]. *Phys Rev Lett*, 2008,100(17):175501.
- [58] Tang C, Guo W L, Chen C F. Comment on "Mechanism for superelongation of carbon nanotubes at high temperatures" reply[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(3):039602.
- [59] Tang C, Guo W L, Chen C F. Molecular dynamics simulation of tensile elongation of carbon nanotubes: Temperature and size effects[J]. *Phys Rev B*, 2009, 79(15):155436.
- [60] Li Q, Ma Y M, Oganov A R, et al. Superhard monoclinic polymorph of carbon[J]. *Phys Rev Lett*, 2009,102(17):175506.
- [61] Umemoto K, Wentzcovitch R M, Saito S, et al. Body-centered tetragonal C<sub>4</sub>: A viable sp<sup>3</sup> carbon allotrope[J]. *Phys Rev Lett*, 2010,104(12):125504.
- [62] Wang J T, Chen C F, Kawazoe Y. Low-temperature phase transformation from graphite to sp<sup>3</sup> orthorhombic carbon[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(7):075501.
- [63] Niu H Y, Chen X Q, Wang S B, et al. Families of superhard crystalline carbon allotropes constructed via cold compression of graphite and nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2012,108(13):135501.
- [64] Zuo G C, Shen R, Guo W L. Self-adjusted sustaining oscillation of confined water chain in carbon nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2011,11(12):5297-5300.
- [65] Tans S, Verschueren A, Dekker C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube[J]. *Nature*, 1998,393(6680):49-52.
- [66] Derycke V, Martel R, Appenzeller J, et al. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates[J]. *Nano Lett*, 2001,1(9):453-456.
- [67] Chen Z, Appenzeller J. An integrated logic circuit assembled on a single carbon nanotube[J]. *Science*, 2006,311(5768):1735.
- [68] Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on Zinc Oxide nanowire arrays[J]. *Science*, 2006,312(5771):242-246.
- [69] Xiao L, Chen Z, Feng C, et al. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loud speakers[J]. *Nano Lett*, 2008,8(12):4539-4545.
- [70] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010,5(8):574-578.
- [71] Yang L J, Wang S, Zeng Q S, et al. Efficient photovoltage multiplication in carbon nanotubes[J]. *Nat Photonics*, 2011,5(11):673-677.
- [72] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, et al. A graphene-based broadband optical modulator[J]. *Nature*, 2011,474(7349):64-67.
- [73] Pei H, Li J, Lv M, et al. A graphene-based sensor array for high-precision and adaptive target identification with ensemble aptamers[J]. *J Am Chem Soc*, 2012,134(33):13843-13849.