



编者按

新材料的发明和应用是人类社会文明发展的里程碑。人类在新材料和新技术的研究中,一直期望发展新理论来指导设计和定向制备具有某种特定功能的新材料,以缩短新材料的研

制周期,满足国家经济的长期发展战略需求。

作为我国“老字号”的优势领域,长期以来,我国依靠已有基础,在非线性晶体材料的结构设计和晶体生长等方

面保持国际领先地位。

2009年起,国家自然科学基金重大研究计划“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”启动,“中国牌”晶体再度领跑世界。

助力“中国牌”晶态材料再攀高峰

——记国家自然科学基金重大研究计划“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”

■本报见习记者 程唯珈

上世纪80年代,我国科学家在硼酸盐体系中相继发现了偏硼酸钡(BBO)和三硼酸锂(LBO)这两种在非线性光学领域影响深远的“中国牌”晶体,2001年又研制出全球独一无二的氟代硼酸钡晶体(KBBF),突破了国际激光界长期以来的“200纳米壁垒”。晶态材料,向来是我国“老字号”的优势领域。

可以说,非线性光学晶体原创研究领先了欧美等发达国家数十年,而中国在该领域的持续创新并未停止。

2009年起,在洪茂椿等多位专家的倡导下,国家自然科学基金重大研究计划“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”启动。

2019年结束时,洪茂椿指出:“该研究计划对发展新理论来指导设计和定向制备具有某种特定功能的新材料,以缩短新材料的研制周期,满足国家经济的长期发展战略需求是十分必要的。”

“中国牌”晶体面临挑战

从远古的石器时代、青铜器时代、铁器时代到半导体时代、信息时代,材料的发展推动了人类社会和文明的进步。

在材料科学研究中,晶态材料是固态材料的主体。其主要特征是结构有序稳定,本征特性多样、物理内涵丰富、构效关系明确、易于复合调控等,可以实现功能导向的结构设计、化学合成和材料制备,获得所需应用特性的材料和器件,在众多领域发挥着重要作用。

经过几代人的努力,由我国科学家发明的具有自主知识产权的BBO、LBO、KBBF等高性能非线性晶体材料及器件享誉世界。

长期以来,我国依靠已有的基础,在非线性晶体材料的结构设计和晶体生长等方面保持着

国际领先地位。但随着国际竞争加剧,晶态材料成为世界各国战略必争的领域,西方发达国家政府加大支持力度,如日本在晶态材料领域设立长期优先资助计划,欧盟设立基于性能导向的晶态材料优先研究领域……

一时间,我国在晶态材料领域特别是非线性光学材料领域的国际领先优势受到多方面挑战。

“由于基础研究缺乏持续支持,导致我国晶态材料研究的原创性不足,具有我国自主知识产权的新型功能材料较少,跟踪研究较多,高技术产业对国外技术的依赖性较强,这极大地影响了国家整体的竞争能力,特别是在高科技领域受到西方发达国家的制约极为明显。”洪茂椿介绍。

他表示,国家自然科学基金委员会成立伊始,就为支持“中国牌”系列晶体的理论和设计方法的研究起到了关键作用。时隔几十年,自然科学基金委再度给予了这一“老字号”品牌强有力的支持。

稳定支持8年来,科学家取得一系列研究成果。包括发现晶态材料的光、电、磁及其复合性能与空间结构以及电子结构之间的内在关系规律,揭示决定晶态材料宏观功能的结构单元及其在空间的集成方式,为实现功能导向晶态材料的设计和制备提供理论依据。

通过该重大研究计划,我国自主研发的晶态材料越来越多地登上国际舞台。例如,非线性光学晶体材料领域发展了原子极化轨道响应与功能单元协同效应新型非线性光学(NLO)理论,研究论文数量和质量逐年提升,在国际上率先发现一批新型深紫外非线性光学晶体材料。2019年该领域中国发表的论文数量占全球论文总数的45%。2009-2019年在该领域ESI高被引高被引论文中,中国科学家发表了41篇,占全部ESI高被引论文数(118篇)的35%,居全球首

位,“中国牌”晶体再次领跑世界。

加强学科交叉和课题合作

材料研究不仅需要材料学科的基础,而且还依赖于化学、物理、生命科学等多学科领域的广博学识。因此,学科交叉是该研究计划的重要特点。

“自然科学在不断发展分化的同时,又不断趋于综合。在各部门科学之间,不断发生研究方法和知识体系的交叉,并由此产生了新的科学前沿和充满活力的新兴学科。”洪茂椿引用一位前人的评价说。

其中,化学家在材料的设计、可控制备、结构调控与优化和物理化学性质表征等方面有优势,开拓了新材料研究的源头;物理学家擅长于材料的新现象和弱性能及其机理的研究,在新材料的发现和应用过程中起着不可替代的作用;材料学家以材料制备为己任,以优化材料性能、解决材料应用过程中的关键技术为重点,是新材料从制备到实用的关键。

为了完成这项多学科协作,指导专家组下足了功夫,分别在全国几个点(合肥、长春、西安、南京、福州等)举办了申请指南的宣讲会,引导组织学科交叉的研究群体。

分子铁电体的研究就是一个典型的案例,项目集中了该研究领域国内优势研究单位,经过八年的努力发现了具有最高极化强度和最高压电性的系列无金属钙钛矿分子铁电体材料,使得我国在分子铁电研究领域从起跑跟踪到领跑,进入了材料设计时代,到项目结束时在《科学》发表了系列研究论文,引领该领域国际研究。

一系列的研究得到了国际上的公认。项目发现的新型 KFe_3Se_5 系列铁电超导体,开辟了国际超导研究的新领域,30余个国家的300多个实验室跟踪研究,成为2012-2014年物理学

领域最活跃的前沿研究之一。俄罗斯科学院院士Sadovskii将其评价为“代表了发展铁基高温超导体物理新概念的最近进展”。

据了解,项目实施期间获授权专利308件,组织国内外特邀学术报告273人次。“我们经常举办年度学术交流活动,作口头报告和墙展等。我们认为年度学术交流会议是较为成功的一种推动学科交叉、学科发展的形式。”洪茂椿说。

分工明确的学术与管理体制

作为“老字号”的研究领域,如何在新时期提升项目运行成效,一直是指导专家组思考的问题。

本重大研究计划自正式启动以来,项目组就以“依靠专家”“科学管理”“鼓励交叉”“激励创新”为宗旨,以应用目标为导向,深入开展基础研究和应用基础研究。他们提出“决定晶态材料功能和物性的关键功能基元的确定”“晶态材料功能、物性及其微观结构的关系及其规律”“基于功能基元晶态材料的设计原理和可控制备”这3个核心科学问题,为重大研究计划提出了明确目标。

“我们组织结构可以说是各司其职,分工明确。”洪茂椿告诉《中国科学报》,项目建立了以基金资助管理体制与专家学术管理体制相结合的管理结构,即设立重大研究计划指导专家组和管理工作组,建立分工不同、相互协调与互动、相互制约的有序工作关系。

其中,指导专家组主要发挥“专家规划、顶层设计、科学指导”的学术职能,负责制定实施规划书、资助计划和项目指南,主持项目评审、年度交流会,审阅进展和结题报告,遴选集成项目。管理工作组发挥“协助专家、日常管理”的行政职能,协助指导专家组进行战略规划、组织

学术活动和项目评审,负责申请和资助项目的日常管理。

自2009年1月首次正式发布指南、接受申请以来,该重大研究计划共正式发布指南和受理申请6次。经专家通讯评审和会议评审,正式资助项目158项(其中培育项目124项、重点项目29项、集成项目3项、战略项目2项),已资助总经费为1.9亿元,占总预算100%。

指导专家组表示,申请书应论述与项目指南最接近的科学问题,同时要体现交叉研究的特征以及对解决核心科学问题和实现项目总体目标的贡献。不符合项目指南的申请将不予受理。

“培育阶段的5次指南发布,均经过指导专家组讨论。在阶段评估的基础上,根据晶态材料的学科前沿发展,以晶态材料为主线,对研究计划进行增补和调整。”洪茂椿说。

在项目集成阶段,为进一步凝练重大科学问题,指导专家组评估培育阶段的项目,根据前期研究成果,重点会集、加强资助。

经过指导专家组对项目执行情况的评估并结合本研究计划目标的要求,在分子磁体、分子基铁电和多铁材料、分子基MOF材料、分子基光功能材料、非线性和激光晶体材料和能量转换材料6个方向凝练集成项目。最终根据2014年度重点资助领域和研究方向,对前期的项目再次归纳总结,形成了三个集成方向,即磁电功能分子晶态材料、分子铁电体材料、层状超导体与热电材料。

“科学创新不能总模仿别人。”这是洪茂椿常挂在嘴边的一句话。他表示,下一步将集中国内晶态材料领域优势力量,在“从0到1”的基础研究方面取得更大的原始创新成果,同时面向国家重大需求,在提高关键核心技术创新能力方面取得重要突破,在晶态材料研究领域实现新的跨越。

不断刷新纪录

我国单分子磁体研究已站在国际前沿



一例线性二配位镧单分子的晶体结构

尺寸约1纳米的单分子磁体,有望突破现有磁存储、芯片技术材料理论和技术的极限,成为未来高密度存储和量子计算的理想元件。寻找合适的高性能单分子磁体,成为近年来的一个研究热点。

在国家自然科学基金重大研究计划“功能导向晶态材料的结构设计和可控制备”支持下,科研人员锁定“能垒”和“阻塞温度”两个关键指标,不断提升材料性能。

中山大学化学学院教授、中国科学院院士陈小明向《中国科学报》介绍,研究人员主要在磁各向异性调控和对称性调控等方面取得进展。

在磁各向异性调控方面,科研人员分别刷新了自旋基态和核数的最高纪录。2015年,大连理工大学刘涛课题组与日本学者合作,设计合成出高对称性铁磁耦合的高核簇,基态自旋量子数达到45,为当时报道的最高纪录。西安交通大学郑彦霖课题组则于2016年首次报道了目前核数最大的稀土单分子磁体——稀土基“纳米管”(Dy₇₂),该管状分子外壁由72个稀土金属中心通过氧桥连接组成。

“考虑到这些分子磁体的能垒和阻塞温度都不高,因此开拓新的提升单分子磁体性能的有效策略非常迫切。”陈小明指出。

北京大学高松院士课题组发展了提升单分子磁体性能的新策略。基于这些新策略,他们通过分子设计与合成,制备了一系列结构多样的稀土金属单离子磁体,有利于产生高能垒。2011年,他们报道的“环戊二烯环辛四烯基钇”,则开辟了金属有机单离子磁体研究的全新领域。

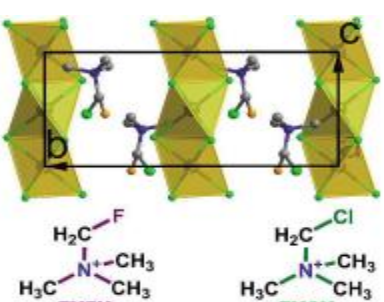
在对称性调控方面,中山大学童明良课题组率先从晶体场理论预测出发,提出创新性的理论预测。同时设计合成了一系列热稳定性很高的单离子磁体,不断刷新能垒和阻塞温度纪录。

2017年前后,童明良课题组与英国学者合作,设计合成并表征了准线性配位的茂镧单分子磁体,再次刷新世界纪录,其有效能垒大于2200K,阻塞温度突破液氮温度达80K,为单分子磁体的实用化奠定了基础。

“2011年以来,在该重大研究计划的支持下,中国学者先后提出金属有机单离子磁体、具有对称性特征的点群分子可以提高能垒和阻塞温度,之后研究进展迅速。”陈小明表示,“中国学者能够多次刷新纪录,说明我们已经站在国际最前沿。”

分子铁电体

压电材料突破应用瓶颈



分子钙钛矿二元固溶体结构图

压电材料,是一种在受挤压或拉伸时可以产生电,或施加电压后能够伸长或缩短的材料,具有广泛应用场景。其中,以钛酸钡(BTO)和锆钛酸铅(PZT)为代表的无机陶瓷压电体,由于其巨大的压电性能等优势占据了当前应用的主流。

随着基础研究和应用领域对薄膜器件、柔性器件、可穿戴器件的需求逐步升温以及对环境保护的重视,分子基材料具有轻量、柔性、低温制备、易成膜、结构可调性和生物相容性等优点,是未来实现柔性、可穿戴和医用植入等设备的希望。

目前,分子基材料的压电性能较差是制约其应用的关键。东南大学教授熊仁根向《中国科学报》介绍,自1880年发现压电效应后,还没有一个分子基材料能达到BTO的水平。“这是一个困扰了人们100多年的难题,只有突破这个瓶颈,分子基压电材料才有望被广泛应用。”

在本重大研究计划的支持下,科研人员围绕这一问题展开深入研究,取得多项成果。

2013年,研究人员发现首例可与BTO的相变点和饱和极化值相媲美的分子铁电体——二异丙胺溴盐(DIPAB),成为分子铁电体研究的重要里程碑。《科学》特邀评论称:“DIPAB的性能远远超过其他有机材料,已接近或者说达到了氧化物铁电体的水平。”

针对其压电系数仍然不够理想的问题,他们回到第一个铁电材料“罗息盐”的结构中寻找答案。“我们开展分子铁

电体研究近20年来,一直致力于用化学语言来理解它的10个极性点群。”熊仁根介绍。

他们在通过这10个极性点群利用化学语言来修饰四甲基铵的过程中,提出了定向设计分子铁电体的设计策略“似球—非球理论”。基于这一理论,他们合成了一类具有优异压电性能分子铁电材料“三溴合锰酸三甲基氯甲基铵(TM-CM-MnCl₃)”和“三氯合镉酸三甲基氯甲基铵(TMCM-CdCl₃)”。

这种新型分子铁电材料首次在压电性能上达到了BTO的水平,解决了近百年分子压电材料的世纪难题,研究工作于2017年在《科学》上发表。随后,研究人员通过设计分子铁电材料“三溴合锰酸三甲基溴甲基铵”,进一步证实了“似球—非球理论”。2017年,这些工作获得国家自然科学奖二等奖。

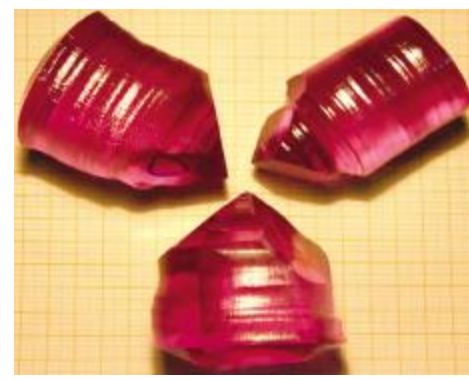
2018年,熊仁根课题组又受罗息盐手性点群的启发,充分利用“似球—非球理论”,组装了一类全有机的无金属的三维钙钛矿铁电体,在《科学》上发表,并入选当年教育部“中国高等学校十大科技进展”。

2018年以来,在国家自然科学基金倡导多学科交叉的契机下,熊仁根课题组与中科院上海有机所吕杰课题组开展合作。他们在原创新理论“托氟效应”的基础上,合成了分子钙钛矿二元固溶体(TMFM),(TMCM)_{1-x}CdCl₃。这一柔性材料的压电性能与工业标准陶瓷PZT相当,为压电材料在柔性可穿戴器件领域的应用拓展提供了全新的思路。2019年,他们在《科学》上发表了继2013年、2017年、2018年后的第四篇论文,南昌大学作为第一通讯单位。

熊仁根指出,经过20多年不懈的努力,科研人员应用化学语言,理解了铁电相的10个极性点群,可以通过“似球—非球理论”“托氟效应”“手性构筑”精准设计分子铁电体。“我们实现了从‘跟跑’到‘并跑’最后‘领跑’国际分子铁电研究的不断超越。最终建立了我们自己研究体系,开创了铁电化学这一崭新的交叉学科,从而使铁电体的发现从早期的盲目探索转变为现在的精确设计。”

激光晶体与非线性光学晶体

解决若干核心关键问题



将激光与非线性光学晶体两大核心功能基元——非线性光学阴离子基团和发光中心多面体耦合并研制出稀土硼酸盐自倍频晶体

中国科学院福建物质结构研究所叶宁向《中国科学报》介绍,研究人员在非线性光学晶体与激光晶体构效关系理论、深紫外与中红外非线性光学晶体、特殊波长激光晶体等方面开展系统探索工作,在多个激光应用领域实现晶体材料的突破。

在深紫外非线性光学晶体方面,叶宁课题组从硼酸盐中硼氧核心功能基元出发,以同样具有平面三角形结构的碳酸盐、硝酸盐等化合物为研究对象,发现了系列碳酸盐晶体ABC₂O₇F和系列非水溶性硝酸盐晶体Re(OH)₂NO₃。此外,北京师范大学陈玲课题组提出非线性光学活性基团(PO₄F)⁻,中国科学院福建物质结构研究所罗军华课题组提出以硫酸四面体为活性基团的硫酸盐晶体材料。这些材料极大拓展了深紫外非线性光学材料的探索范围。

在中红外非线性光学晶体方面,叶宁课题组和中科院理化技术研究所姚吉勇课题组,基于能带调控策略,向硫酸化合物中引入最重的碱土金属铊,发现两个高性能新型中红外非线性光学晶体。这项工作解决了中红外非线性光学晶体的重要应用瓶颈,走在世界前列。

在激光晶体方面,中国科学院福建物质结构研究所黄艺东课题组通过对基质晶体的筛选和稀土离子浓度的调控,研发出了人眼安全波段激光晶体,有望为自动驾驶激光雷达和激光测距等仪器提供一种性能优良的探测光源。

在复合功能晶体研究方面,山东大学王继扬课题组注重激光与倍频的功能复合,将激光与非线性光学晶体两大核心功能基元——非线性光学阴离子基团和发光中心多面体耦合并研制出稀土硼酸盐自倍频晶体,获得国际最高功率自倍频绿光输出,解决了原先自倍频晶体的输出效率低于激光与倍频分立器件输出效率这个长期无法解决的难题。

“在科学基金支持下,我们在这一方向的课题中实现光电功能物质的结构设计可与可控合成研究目标。其中,深紫外非线性光学晶体研究工作继续引领世界,中红外晶体部分研究工作进入国际前沿,解决了若干核心关键科学问题。”叶宁总结道。

本版稿件除署名外均由本报记者甘晓撰写