

· 成果简介 ·

“纳米科技基础研究”重大研究计划结题综述

陈 荣¹ 王维懿^{2,3}

(1 国家自然科学基金委员会, 北京 100085; 2 北京师范大学, 北京 100875; 3 江南大学, 无锡 214122)

[关键词] 重大研究计划, 纳米科技, 综述, 基础研究

1 引言

1.1 研究计划立项背景

自 20 世纪 80 年代末、90 年代初以来, 纳米科技是迅速崛起和飞速发展的研究领域, 其在信息、材料、能源、环境、生命科学以及国防应用等方面具有广泛的应用前景, 是跨学科的重要科技前沿。21 世纪初, 我国无论是在理论还是实验方面都处于探索阶段。国家自然科学基金委员会(以下简称自然科学基金委)化学科学部、数学物理科学部、工程与材料科学部、信息科学部、生命科学部从不同角度、层次上给予纳米科技的基础研究以大量支持, 各科学部之间自然形成了许多纳米领域的交叉项目。各方对纳米科技的重要性、必要性、交叉性、综合性形成了共识, 在组织纳米科技重大研究计划中, 精诚合作, 精心设计, 共同做好纳米科技基础研究重大研究计划。

1.2 宗旨与总体科学目标

“纳米科技基础研究”以探索和发展纳米科技的基本理论和建立新的研究方法及新的实验技术为基本出发点, 提倡多学科交叉, 注重基础研究, 拟实现以下目标: (1) 综合运用现代物理学、生命科学、信息科学、化学的理论和方法, 以纳米科技所涉及的新概念、新结构、新方法、新技术以及新材料为突破口, 在理论和实验的源头创新上有所突破, 提高我国在纳米科技研究领域的整体创新能力; (2) 解决对我国的科学技术进步和国民经济长远发展以及国家安全具有重大意义的纳米科学问题, 为国家科技发展做储备; (3) 通过重大研究计划的实施, 稳定支持一

批具有创新意识、思维活跃、立足国内的科研人才队伍, 培养和造就一批在纳米科技研究领域国内外同行公认的我国科学家队伍。

1.3 布局与思路

在广泛征求和凝练专家意见的基础上, 提出“十五”期间计划实施的总体思路, 即围绕以下 6 个核心科学问题展开: (1) 纳米材料的设计和制备; (2) 表征纳米体系的新原理和新手段和微区探测; (3) 纳米器件和纳电子学; (4) 纳米生物体系和仿生纳米结构; (5) 纳米体系构筑的新理论和新方法; (6) 纳米体系的介观物理基础及其特异性能的科学基础。指导专家组立项选题的指导思想是根据我国的实际情况和国际发展态势, 着眼于国家长远发展, 以提高我国科技持续创新能力和发展高科技。

2 研究计划实施与项目管理

充分发挥了专家组的顶层设计作用, 专家组参与了项目申请指南的拟定、项目评审和管理的全过程。在 2004、2005、2006 年分别举行了学术交流会议。在首次学术交流会议上, 专家组在听取各项目的学术汇报后, 对整个计划的进展进行了分析, 提出 8 个研究重点: (1) 超分子合成和组装; (2) 纳米材料的性能和应用; (3) 单分子检测和标记; (4) 纳米电子器件的构筑及量子输运的实验和理论; (5) 分子器件和分子机械; (6) 纳米生物传感器; (7) 纳米胶囊和纳米医药; (8) 纳米体系的基本理论(材料的设计、性能和制备), 以加强项目间、学科间的交叉。在 2006 年的学术交流会议上, 评选出 17 个优秀项目, 包括 11 个重点项目和 6 个面上项目, 对这些优秀项目追加了经费。

对重大研究计划所确立的6个研究方向采取不同的对策,以加强计划的全面发展和突破主要科学问题。在纳米材料的设计和制备领域已有相当多的项目,拟立新项目更注重创新性;生物体系中的纳米尺度问题和仿生纳米结构方面是本研究计划的薄弱环节,注意加强在此领域内的支持力度;表征纳米体系的新原理和新手段、纳电子学和纳米器件、纳米体系的介观物理基础及其特异性的科学基础和纳米体系构筑的新理论和新方法4个方面注重加强合

作,突出科学问题。

2.1 各年度项目申请和批准的科学部分布以及资助率情况

该研究计划总经费为7350万元,2002、2003、2004和2006年共受理651项申请,资助117项,其中重点项目41项,面上项目76项,涉及5个科学部,14个学科。各相关科学部的项目申请、批准以及资助率情况如下图所示:

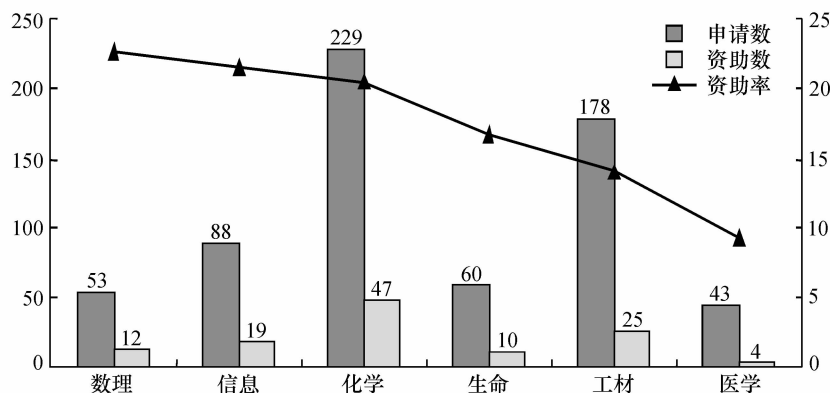


图1 纳米科技基础研究计划项目在各科学部的申请、批准以及资助率情况

2.2 设立了“纳米科技平台上纳米材料和器件的若干基础研究”平台专项

该专项的设立旨在强化自然科学基金委“纳米科技基础研究”重大研究计划整体布局的集成,推动学科交叉和合作研究,在国家纳米科技平台上实现数据和研究设备的共享。该专项分别在2005年启动研究课题12个,2006年启动研究课题41个。

2.3 主要研究机构分布

该重大研究计划吸引了国内大部分研究实力较强的大学、研究所的参与,资助的项目覆盖了30所大学、中国科学院的13个研究所及中国医学科学院和国家纳米科学中心。总资助项目数和重点项目资助数较多的研究机构如表1所示:

表1 研究机构获资助总项目数和重点项目数排名

序号	单位名称	获资助项目数	序号	单位名称	获资助重点项目数
1	北京大学	14	1	中国科学院化学研究所	6
2	中国科学院化学研究所	13	2	南京大学	4
3	南京大学	7	3	北京大学	3
4	中国科学院物理研究所	7	4	东南大学	3
5	东南大学	5	5	湖南大学	3
6	清华大学	5	6	清华大学	3
7	厦门大学	5	7	中国科学院生物物理研究所	3
8	中国科学技术大学	5	8	厦门大学	2
9	中国科学院生物物理研究所	5	9	中国科学院金属研究所	2
10	中国科学院金属研究所	4	10	中国科学院物理研究所	2

2.4 重大研究计划优秀成果项目

研究计划计划指导专家组对研究计划实施期内项目执行情况和实施效果进行了全面总结,经讨论,

评选出以下重大研究计划优秀成果项目(排名不分先后),表2。

表 2 重大研究计划优秀成果项目

序号	项目批准号	项目名称	项目负责人	依托单位	项目类别
1	90606008	碳纳米管网络型功能复合材料的制备科学和物性探索	成会明	中国科学院金属研究所	重点项目
2	90406018	基于 AFM 沾笔刻蚀的纳米结构和纳米器件的制备、修饰及特性研究	李彦	北京大学	重点项目
3	90406023	基于单细胞光学信息检测的癌症及早诊断技术研究	顾宁	东南大学	重点项目
4	90606019	纳米胶束增强抗肿瘤药物活性和疗效的机制研究	梁伟	中国科学院生物物理研究所	重点项目
5	90406020	活细胞单分子探测细胞膜蛋白 CD146 与其配体的分子识别和信号传导机制	阎锡蕴	中国科学院生物物理研究所	重点项目
6	90306011	特殊浸润性纳米界面材料的制备、结构及性能研究	江雷	中国科学院化学研究所	重点项目
7	90606006	单分散功能纳米晶的合成方法学及其应用研究	李亚栋	清华大学	重点项目
8	90206049	分子场效应晶体管及其电路的基础研究	刘云圻	中国科学院化学研究所	重点项目
9	90606021	高性能锗/硅纳米结构及量子点光探测器研究	施毅	南京大学	面上项目
10	90206021	透射电子显微镜中的 SPM 实验	彭练矛	北京大学	面上项目
11	90606026	1 维纳米材料电学性能的定量研究	彭练矛	北京大学	面上项目
12	90606023	ZnO 纳米线及其阵列的生长动力学、缺陷杂质的行为, 发光及电子输运性质研究	俞大鹏	北京大学	重点项目
13	90206036	模型氧化物表面负载金属纳米粒子的催化基础	包信和	中国科学院大连化学物理研究所	重点项目

研究计划支持的项目在以下方面取得了突破性进展。

3 项目总体完成情况及一些突破性进展

经过指导专家组、管理工作组以及各项目组的共同努力,经过近 10 年的努力,“纳米科技基础研究”在纳米材料的制备和超分子组装、性质研究和理论工作、纳米器件和生物传感器等方面做出了一批有国际影响的工作:在 *Nature*, *Chem. Soc. Rev.*, *Accounts Chem. Res.*, *Angew. Chem. Int. Edit*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Adv. Mater.*, *Chem-Eur J.*, *Inorg. Chem.* 等期刊上发表 SCI 论文 1919 篇;申请国内专利 255 项,授权 88 项;有关研究获得国家奖 15 项(分别为国家自然科学奖二等奖 10 项,国家科技进步奖一等奖 2 项,国家科技进步奖二等奖 1 项,国家发明奖二等奖 1 项,何梁何利基金科学与技术进步奖 1 项)。由于在项目执行期间工作突出,有 20 多位研究骨干在项目执行期间或结题后获得了国家杰出青年科学基金的资助。此外,有 3 名学术带头人当选为中国科学院院士。

“纳米科技基础研究”重大研究计划的实施,使我国纳米科技基础研究的水平与项目实施前相比有了全面、均衡的发展和提高,促进了纳米科学和技术研究领域的合理分布和总体布局,提升了我国纳米科技基础研究的原始性创新能力。特别是该重大研究计划在纳米器件和纳米生物学领域的前瞻性布局和培育,极大地促进了我国在该领域的研究发展,也引导了国家其他部委对纳米科技研究的支持,为全面提升我国在纳米科学基础研究方面的国际影响力奠定了基础。

3.1 单分散功能纳米晶的合成方法学及其应用

针对通用的单分散功能纳米结构的可控合成、表征、结构与性能展开研究,制备了一系列结构与性能新颖的材料,发展和丰富了单分散纳米晶、纳/微米球体系的合成方法学,如:发明了一种以微乳液作为限域软模板,将油相分散纳米晶组装形成水相分散 3 维胶体球的通用方法(EBS 方法);发展了油水界面限制反应的方法,以 12 硫醇为油相,将金属离子分散在水相之中,为原位生成的硫化物单分散纳米粒子提供了一个很好的组装环境,制备了具有规则正 4 面体结构的硫化银 3 维超晶格结构胶体晶体,还制备了尺寸形貌等参数可精确调控的纳米晶结构单元,为后期半导体薄膜的组装和制备积累数据和奠定了基础。

研究了纳米晶体的微结构(单分散性、暴露晶面、形状、组成等)与荧光性能调控,如:在 18 胺单一组分体系中,以硝酸银和硫粉为原料制备了硫化银纳米晶,通过改变反应体系中硫粉的浓度实现对产物形貌的调控,对 Ag_2S 纳米线的结构进行了表征并研究其光电性能,结果表明, Ag_2S 纳米线具有强烈的紫外光相应特性,254 纳米的紫外光照射能使其通过的电流增加两个数量级,同时,对氧气也十分敏感,氧气分压的对数与通过 Ag_2S 纳米线的电流成近似线形关系。 Ag_2S 纳米线的这些优异光电性能预示着其可作为制备光开关器件及室温氧传感器的理想组件。

探索了纳米材料在催化、锂离子电池方面的应

用研究,通过对两种不同缺陷类型的二氧化铈纳米棒微观结构、还原性以及一氧化碳催化氧化活性的分析,在微观上理解低维纳米材料如何对催化作用产生影响,对于理解金属氧化物表面的活性位点与其催化活性之间的关系具有重要意义,同时为纳米催化材料的设计与可控合成提供了新思路;通过控制 CoO 纳米晶的形貌实现对 LiCoO₂ 纳米晶形貌的调控,制备了具有规则形貌的 LiCoO₂ 纳米晶;合成了一系列具有均一尺寸和可控形貌的 Mn₃O₄ 纳米晶,采用已有的超声乳化技术,将其进一步组装为 3 维胶体球,通过调控煅烧温度,并进行高温锂化处理,得到了差别显著的电池性能曲线,为进一步获得具有较好电池性能的锂离子正极材料奠定了基础。

该方面研究主要由清华大学李亚栋教授及其课题组完成,在 *Angew. Chem. Int. Edit., J. Am. Chem. Soc., Adv. Mater., Chem-Eur J., Inorg. Chem.* 等期刊上发表论文 39 篇,部分研究成果获得了国家自然科学奖二等奖。

3.2 特殊浸润性纳米界面材料的制备、结构及性能

从仿生的角度出发,研究自然界具有特殊浸润性表面的机理,构筑了多种纳米/微米复合结构的特殊浸润性界面和智能界面,研究了材料组成和微纳米结构与表面浸润性的关系。如:研究了水黾腿的微纳米结构和超疏水的关系,发现正是水黾腿部的微纳米结构使其在水面上行走自如。这种微结构可以被看成是固-气组成的异相表面,空气被有效地吸附在这些取向的微米刚毛和螺旋状纳米沟槽的缝隙内,在其表面形成一层稳定的气膜,阻碍了水滴的浸润,宏观上表现为水黾腿的超疏水特性。设计了一种表面具有纳米沟槽的纳米锥阵列的结构模型,并且成功在铜片上制备了氢氧化铜纳米锥阵列的超疏水表面,采用水滴挤压结合接触角测量和力学原位监测的方法,证明了该表面具有稳定的超疏水特性,通过计算表明这种纳米锥侧壁所独有的纳米沟槽结构,当液体刺入表面微结构时,可以强有力的支持环绕在纳米锥周围的气液界面,并提供一种可靠的接触线,使变形的界面在压力撤去时轻易回复。

设计、制备了以浸润性为主的多响应性表面。如:以廉价的聚苯乙烯为原料,采用一种简单的电纺技术,制备了一种具有新颖结构的类荷叶超疏水薄膜,为将来设计和制备水上器件、各向异性的微流体输运、超疏水自清洁表面等提供了帮助;利用电纺丝技术制备了氧化铁复合的碳纤维薄膜,该薄膜由于具有微米和纳米的复合结构而具有超疏水性质,同

时由于磁性氧化铁的加入还显示出了一定的磁性,为多功能材料体系的制备提供了新的思路。

生物学纳米通道在细胞的信号传递、能量转换、电位调控、物质交换、以及系统功能调控等基本分子生物学过程中发挥着极为重要的作用。从仿生学角度出发,通过特殊浸润性的控制,实现了无损失超微量液体输送和油水分类膜的制备。如:利用径迹刻蚀与孔道内表面的功能化相结合的方式制备了智能纳米通道,通过将不同外场响应性的分子修饰在纳米孔道的内壁,并通过对孔道内壁浸润性的调节,实现了离子、温度等外场单响应;利用纳米通道在不同的状态下发生特定的浸润性及表面电荷的改变实现通道选择性的透过特定的离子和分子,实现膜两侧离子电势及外电路电流的产生,实现了光电转换,为设计和开发新型光电转换器件提供一种全新的设计思路。

该方面研究主要由中国科学院化学研究所江雷研究员及其课题组完成,发表在 SCI 收录的论文 101 篇,包括影响因子在 6 以上的 35 篇,影响因子在 3 以上的 28 篇,应邀在 *Adv. Mater.* 和 *Accounts Chem. Res., J Photoch. Photobio. C* 期刊上发表综述文章,授权专利 4 项,18 次应邀在国际学术会议上做大会特邀报告,部分研究获国家自然科学奖二等奖。

3.3 医学诊疗用纳米材料的生物效应及应用基础

首次发现氧化铁磁性纳米颗粒的过氧化物酶催化活性,其催化效率、机理以及底物的专一性都与 HRP 相同,据此提出“纳米材料模拟酶”的新观点;利用其集磁性、分离、催化于一体的多功能,探索了磁纳米颗粒在免疫检测、体内无标记示踪新技术、工业污水处理、酸雨检测和集纳米颗粒三功能于一体的生物传感器,都取得了国际领先的成果。

将具有荧光探针性质的药物或者将纳米材料进行荧光标记,研究纳米材料与包载药物之间的相互作用及组装机理,发现纳米材料 PEG-PE 对所包载的药物具有结构选择性,其中静电和疏水作用是 PEG-PE 高效包载药物的主要原因,基于此设计了不同尺寸的纳米胶束,研究粒径及粒子形貌对药物的效果、体内分布、毒性的影响,利用纳米胶束作为载体材料高效包载抗肿瘤药物,使药物达到实体瘤内部并提高疗效,为开发相关的应用药物奠定了重要的基础。

该方面研究主要由东南大学顾宁教授和中国科学院生物物理研究所梁伟研究员、阎锡蕴研究员及其课题组完成,在 *Nat. Nanotechnol., Angew.*

Chem. Int. Edit, J. Am. Chem. Soc., Adv. Mater., Acs. Nano., Biosens. Bioelectron., Langmuir 等期刊上发表 SCI 论文 91 篇。

3.4 分子场效应晶体管及其电路

设计、合成了一系列高迁移率材料。如：以酞菁为原料在 SiO_2 表面上生长了碳纳米管阵列，并以碳纳米管阵列为原料制备了场效应晶体管，迁移率为 $61.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，开关比为 10^2 ；采用十八碳三氯硅烷自组装膜修饰 SiO_2 ，以 CuPc 为半导体材料制备的场效应晶体管，迁移率比没有修饰的场效应晶体管高 1—2 个数量级。制备了高性能有机场效应晶体管，得到优异电性能。如：采用部分掺杂的方法，获得了 C/CN_x 纳米结，利用具有 C/CN_x 纳米结的多壁管制备了纳米二极管，其整流比在 $\pm 2 \text{ V}$ 时为 1.3×10^3 ，具有很好的整流效应。采用 CN_x/C 纳米管二极管构筑了二极管逻辑电路，发现其具有很好的逻辑“与”门和“或”门功能，制备了分子电路。

发现并噻吩是高迁移率分子材料的优异结构单元。并五苯因其成膜性能好、高迁移率而成为被研究得最多的有机半导体材料，但其稳定性不好，在整个可见区都有很强的吸收，限制了它在显示器领域里的应用。合成了并五噻吩，将其为半导体材料制备了场效应晶体管，结果表明并五噻吩 E_g 为 3.29 eV （而相应的并五苯的 E_g 仅为 1.85 eV ），场效应迁移率 $0.045 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，开关比 10^3 ，并五噻吩衍生物场效应晶体管显示出了优异的稳定性。发现氮掺杂的碳纳米管具有 n-型导电性能，合成了一种 n-型有机半导体材料并研究了其他在薄膜晶体管中的应用，发现其在空气中显示出了良好的稳定性，利用双层结构，制备了双极性器件。发现基于二苯并 TTF 二酰亚胺衍生物的场效应晶体管具有高性能，TTF 衍生物作为有机半导体材料在有机场效应晶体管中的应用引起了人们极大的兴趣，但其场效应晶体管的性能却并不理想，为改善场效应晶体管的电性能和器件的加工性能，设计、合成了一类新型的 TTF 衍生物。如：二苯并 TTF 二酰亚胺，该类化合物具有刚性、平面的体系，适中的给电子能力和丰富的衍生物种，场效应器件测试显示，二苯并 TTF 二酰亚胺衍生物是一类高性能的空气稳定的 p 型半导体材料，其中，R 为正己基的衍生物具有较高的 FET 性能，室温制备的薄膜器件迁移率高达 $0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，开关比大于 10^6 。

研究 LPCVD 生长条件参数对非晶硅及锗纳米点的形态控制特征，发展并制备了 Ge 纳米点/Si 纳

米线异质结构，获得了超高等效 Ge 纳米点密度以及良好的电学输运性能。发展并实现了利用 Ge/Si 间能带关系提高电荷存储能力的异质纳米点浮栅存储器结构，提出了具有浮栅的 CMOS 结构的光探测器结构，并对相关纳米结构及特性进行了研究，包括单层石墨的光电导物性及纳米线的横向输运的热电性能，为发展高性能硅锗光电子器件提供科学依据。

该方面研究主要由中国科学院化学研究所刘云圻研究员和南京大学施毅及其课题组完成，已发表论文 58 篇，其中影响因子大于 6 的期刊论文 19 篇，授权专利 7 项，写书 4 章，部分研究结果获得国家自然科学奖二等奖。

3.5 碳纳米管可控制备、物性与应用

通过探索新型催化剂、控制和优化制备条件，采用流动催化剂化学气相沉积法，制备了不同结构的单、双壁碳纳米管及其阵列和宏观体，提出了单壁、双壁碳纳米管的“催化剂表面局域熔化成核”生长模型，为利用流动催化剂法实现对碳管的控制制备提供了理论依据和指导，为碳纳米管的实用奠定了材料基础。

为了获得碳纳米管结构与性能的关系，建立了一个具有高分辨率、丰富的操纵和测试功能、强大的图像采集和处理功能的原位实验平台，原位研究了碳纳米管-铁原子链器件的电输运特性，发现其电导呈量子化；利用第一原理方法研究了碳纳米管-金属原子链的电子结构，发现二者形成牢固的共价键结合，铁原子链具有半金属特性。借助 Phase Error 信号得到高分辨率图像，在纳米尺度上原位表征化学修饰对单壁碳管性质的影响，发展了基于 AFM 蘸笔刻蚀技术的单壁管定位修饰方法，实现了单壁管上金纳米粒子的定位沉积。利用离子液体的特性，发展了一种以阴离子表面活性剂对单壁管进行手性选择性修饰的方法，结合光谱学数据和基于第一性原理的量化计算解释了其中的机制：阴离子表面活性剂非极性链与碳管的疏水相互作用将表面活性剂分子拉近碳管表面，金属性或窄带隙半导体性管在费米能级附近有一定电子态分布，其电子云可以部分地转移到表面活性剂阳离子的能量较低的空轨道上，故金属性和窄带隙半导体性碳管被选择性修饰。通过改变表面活性剂的种类和浓度，可对碳管能带结构进行调制。

提出了一种电沉积和热压转移联用的方法制备了碳纳米管柔性透明导电膜，薄膜经过 10 000 次弯折实验，电阻基本没有发生变化，该方法设备简单、工艺参数易控制、可实现柔性透明导电膜的大面积、连续制备。利用干混预分散与熔融共混相结合的技术

术,将碳纳米管取代炭黑用作导电填料制备聚合物 PTC 材料,经环氧树脂封装组装了系列热敏电阻元件,与市售炭黑/聚合物 PTC 热敏电阻元件相比,该元件具有更高的耐电流、耐电压特性,可用于大电流、高电压的工作环境中。提出了炭黑协助碳管分散的研究思想,将多壁碳纳米管与导电炭黑颗粒混合,使炭黑插入到多壁碳纳米管之间促进其分散,进而将多壁碳纳米管/导电炭黑与人造石墨负极材料混合,实现了碳纳米管在人造石墨中的均匀分散。再采用二次烧结结合碳纳米管固相复合的方法,合成了高功率碳纳米管复合磷酸铁锂正极材料。该技术正在进行产业化研究。

该方面研究主要由中国科学院金属研究所成会明研究员和北京大学李彦教授及其研究组完成,已发表影响因子 >3 的 SCI 收录论文 58 篇,获得授权专利 7 项,部分研究结果获国家自然科学基金二等奖 1 项。

3.6 模型氧化物表面负载金属纳米粒子的催化

验证了纳米孔道(主要为多孔硅铝材料)对金属纳米粒子具有束缚作用,发现了在催化反应发生条件(高温、高压)下,尺度在 10 nm 以下金属离子(如银、铂等)具有独特的催化选择氧化特性;在相同反应条件下,纳米粒子催化剂使选择氧化的反应温度大大降低(100—300 $^{\circ}\text{C}$),且生成 CO_2 的完全燃烧副反应的选择性明显降低。

发现石墨结构的纳米碳管孔道具有独特化学特性,组装在其内部的金属氧化物的还原特性被明显调制。在相同条件下,还原反应的温度降低近 100—200 $^{\circ}\text{C}$,显著调变了以氧化-还原为基础的催化反应性能,在相同反应条件下,以 Rh-Mn 和铁氧化物为催化剂的合成气转化反应的催化活性和选择性得到很大提高,这一特征已被拓展至费托合成、合成氨等反应。

从实验和理论上验证了 2 维纳米薄膜的量子阱态效应对表面催化反应的调控作用,研究了 2 元金属(Pt-Fe, Pt-Ni 等)表面的结构和电子特性以及分子水平上的催化反应原理,制备出具有独特催化选择氧化和选择加氧的高效双金属催化剂。

该方面研究主要由中国科学院大连化学物理研究所包信和研究员及其研究组完成,在 *Angew. Chem. Int. Edit.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, *Nat. Mater.* 等期刊上发表 SCI 论文 40 篇,授权专利 2 项。

3.7 ZnO 纳米线及其阵列的生长动力学、缺陷杂质的行为,发光及电子输运性质

由于 ZnO 可在室温或更高温度下实现激子受

激紫外辐射,是具有优异光电特性应用的宽禁带半导体材料。针对 ZnO 纳米线的材料科学及物理效应方面开展了以下研究:

原位、实时地研究了 ZnO 纳米线生长过程与生长机理。以金属锌作为反应源,利用合计扫描电镜系统调控生长室内气压、温度、反应气体种类等参数,实时-原位地研究了 ZnO 纳米结构的生长机理、ZnO 纳米线、纳米带、和纳米梳子的生长过程,发现了 ZnO 纳米线的择优生长方向对温度(反应物浓度)存在强烈的依赖关系,及其与温度、气压,特别是反应源浓度之间的联系,找到了制约各种 ZnO 纳米结构形成与生长顺序的关键因素,为可控制地制备 ZnO 纳米结构提供了非常直接、可靠科学依据。

从实验和模拟两个方面研究了 ZnO 纳米线的 p-型掺杂问题。利用化学沉积法(CVD 法),结合氨气中通过气相输运扩散生长、P2O5 原位掺杂等工艺,合成了 p-型掺杂 ZnO 纳米线,探讨了微结构与光致发光性质之间的关系,研究了 ZnO 纳米线 p-型掺杂中 N 的补偿效应。利用生长过程中原位进行元素掺杂,在一系列半导体纳米线材料的掺杂改性方面进行了系统研究,包括掺铋氧化锌薄膜的铁电特性研究,以及 ZnO 纳米线阵列的制备及场发射特性的测量等。

研究了应变与 ZnO 纳米线的电导与发光的相互关系和影响规律。利用原子力显微镜、光学显微镜结合微操纵系统使单根 ZnO、CdS 纳米线弯曲,然后测量不同弯曲应变下纳米线的电导的变化,发现弯曲应变能够使电导显著增加,验证了 ZnO 纳米线的发光峰随弯曲应变呈现系统性位移。

研究了单根 ZnO 纳米线的电子输运与接触问题,如持续光电导现象,温度及光照对 ZnO 纳米线表面势垒的影响,ZnO 纳米线在金属表面的等离子体表面增强效应。制备了基于单根 n-ZnO/p-GaN 薄膜的太阳能电池及其自驱动纳米器件。

该方面研究主要由北京大学俞大鹏教授及其课题组完成,在 *Adv. Mater.*, *Nano. Lett.*, *Appl. Phys. Lett.* 等期刊上发表学术论文 45 篇,部分研究结果获国家自然科学基金二等奖 1 项。

3.8 1 维纳米材料电输运性能

将一个微型扫描隧道显微镜放入透射电子显微镜中,将 4 个纳米探针、1 个原子力显微镜和 1 个扫描隧道显微镜放入了扫描电镜中,结合纳米探针,建立了 1 个在扫描电子显微镜中可控的定位(通过纳米探针控制)向纳米材料局域通气或导入液体的体

系,发展了定位解离半导体纳米线的方法,使可控地制备纳米激光器共振腔成为了可能。

制备了多种碳纳米管以及基于碳纳米管的复杂网络结构,并原位首次直接测量得到这些碳纳米管结构的电学和力学性能。在扫描电镜中利用纳米探针给单根悬空 ZnO 纳米线通过长时间的大电流进行了原位烧断,并在此过程中监控其成分(EDS)和 $I-V$ 特性(纳米探针原位电学测量)的变化,对烧断后的纳米线沿其长度方向进行显微光致荧光测量,建立起显微结构-成分-电学输运-荧光发射之间的直接关联,对于揭示和控制纳米材料和器件性能的本质具有重要意义。

通过原位近原子分辨的场电子发射性能测量发现纳米管的场发射性能对于其发射端点的结构及其敏感,并首次直接观察到场致碳纳米管蒸发过程,研究了场电子发射电流和结构的关系,推翻了 Smalley 等人 1995 年在他们关于碳纳米管场电子发射的经典论文(*Science* 269:1550)中提出的纳米管的场蒸发模型,提出了一个全新的碳纳米管场蒸发模型,并利用场蒸发现象首次实现了对纳米材料的原子精度的结构加工。

制备了主要技术指标均达国际领先水平的碳纳米管基 n-CNT FET,提出了通过控制载流子向碳纳米管的注入来控制晶体管的极性(n-型或 p-型),发展了自对准加工技术,将 n-CNT FET 性能推进到接近其极限的水平,实现了高性能无需掺杂的 CMOS 电路制备,奠定了系统开发基于碳纳米管的

逻辑运算器和集成电路的最重要的基础。

该方面研究主要由北京大学彭练矛教授及其课题组完成,在 *Nano. Lett.*, *Phys. Rev. Lett.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Adv. Mater.*, *Small*, *Adv. Funct. Mater.* 等期刊上发表论文 33 篇,其中影响因子大于 6 的论文 13 篇,受邀在十余个国际会议上作特邀报告。

4 一些建议

对于纳米领域重大项目的研究要在研究方向上进一步进行凝练和部分研究布局的调整,以便更好地集中有限的资源,开展更具创新性的工作;应充分利用国家现有的纳米科技平台,开展更深入的研究工作,争取在若干研究领域有重大突破。

在管理方面,继续探索有效的交叉项目立项管理模式,进一步加强项目的实质性交叉与集成,争取产生更多的有重要显示度的工作。加强后期管理,以加强项目间合作与集成为主要目标,采用学术研讨与协调的方式,推进学科交叉,增加项目结题后的追踪,增加支持力度,促进项目间的合作。

致谢 纳米基础研究计划已于 2011 年 10 月 31 日完成结束评估,衷心感谢白春礼、解思深、王琛、陆祖宏、洪茂椿、薛增泉、姚建年、封松林、侯建国等先生在研究计划实施过程中给予的指导;感谢参与研究计划评审、结束评估、开展项目研究工作和管理工作组各位老师。

REVIEW OF THE ACHIEVEMENTS OF MAJOR RESEARCH PLAN ON “FUNDAMENTAL STUDY ON NANOTECHNOLOGY” SUPPORTED BY NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA

Chen Rong¹ Wang Weiyi^{2,3}

(1 National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085;

2 Beijing Normal University, Beijing 100875; 3 Jiangnan University, Wuxi 214122)

Key words major research plan, nanotechnology, fundamental study