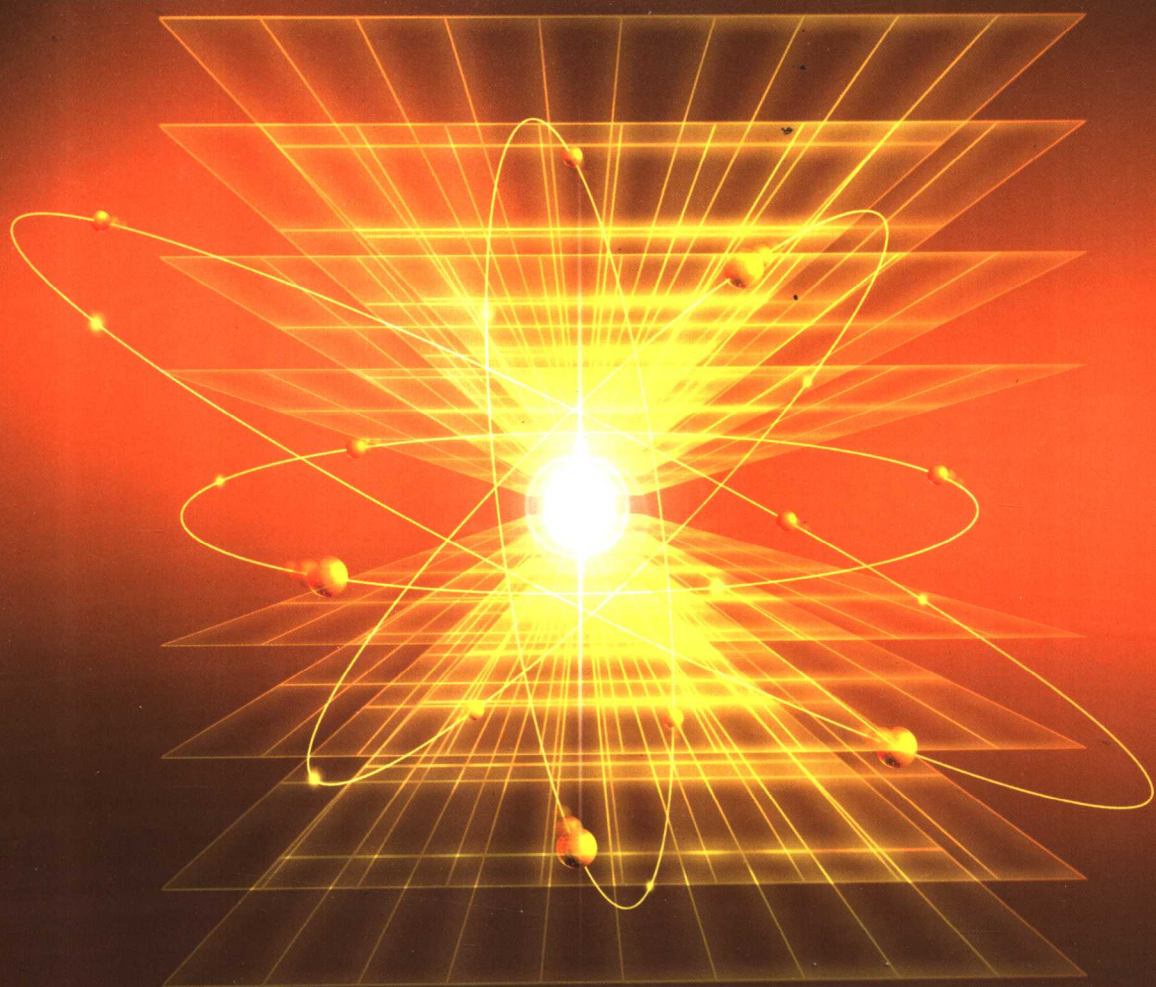


高等学校教材

微纳米科学技术导论

贾宝贤 李文卓 编著



03-43
3



化学工业出版社

本书介绍的主要内容有：扫描隧道显微镜和原子力显微镜；分子操纵与组装技术；纳米材料学；纳米电子学；纳米生物学；微细加工技术、微机械和微型机电系统。涉及了微/纳米技术的各分支领域，涵盖了物理、化学、生物、材料、机电、航空航天、汽车、能源、微电子、测量、控制、计算机、信息、网络、医药、纺织、军事、制造等各方面，可以说，本书内容与理、工、农、医中的各个专业都有联系。

本书可供高等学校相关专业的研究生和本科学生作为教材，也可供从事微/纳米科技工作的人员作为参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

微纳米科学技术导论/贾宝贤, 李文卓编著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-00851-0

I. 微… II. ①贾…②李… III. 纳米材料-应用-科学技术-高等学校-教材 IV. N39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 109999 号

责任编辑: 杨 菁 程树珍
责任校对: 李 林

文字编辑: 向 东
装帧设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京中科印刷有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 10½ 字数 259 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

纳米技术与微细工程是 20 世纪科技发展的一个新兴领域,是 21 世纪的高科技之一,世界各国都投入了很大的人力、物力、财力进行这方面的开发和研究。纳米技术 (nano technology) 通常指纳米级尺度 ($0.1\sim 100\text{nm}$) 的科学与技术,微细工程 (micro engineering) 则是指微米级尺度 ($0.1\sim 1000\mu\text{m}$) 的科学与技术,它们又被称为微/纳米科学技术 (micro/nano science and technology)。纳米尺度的物质与微米尺度的物质虽然在某些特性上有本质的不同,但是由于它们在尺度上是连续的,在一些特性和技术上必然有着某些相同之处,这两者既有区别又有联系。所以常把微/纳米科学技术看作一个学科。由于微/纳米科学技术的极大重要性和极广阔的发展前景,国内外很多高等院校已为研究生设立了有关微/纳米科学技术的新课程,同时也为本科学生开设了微/纳米科学技术方面的选修课。但到目前为止,虽然国内有关微/纳米科学技术的专著不少,但有些专著侧重于某一方面的研究,缺乏广度;而有些书籍虽然全面地讲述了纳米科学与技术,但是内容过多、过深。为了适应本科生在公共选修课阶段的基础,编写了这本书,作为微/纳米科学技术选修课的教材。本书顾深度与广度,采用深入浅出的阐述,力求系统、全面地讲述微/纳米科技的各部分主要内容,同时与本科一二年级的知识水平相适应,使读者能够较系统地了解微/纳米科学技术及其应用。

因为微/纳米科学技术本身具有多学科交汇的特点,所以本书涉及了微/纳米科学技术的各分支领域,涵盖了物理、化学、生物、材料、机电、航空航天、汽车、能源、微电子、测量、控制、计算机、信息、网络、医药、纺织、军事、制造等各方面,可以说,本书内容与理、工、农、医中的各个专业都有联系。

本书收集了国内外有关微/纳米科学技术的大量文献资料,并结合了编者近年来所从事的微/纳米科学技术的研究成果和教学经验。本书不仅系统介绍了微/纳米科学技术的基本原理和技术,还介绍了国内外在微/纳米科学技术方面的最新发展和应用。

本书包括的主要内容有:扫描隧道显微镜和原子力显微镜;分子操纵与组装技术;纳米材料学;纳米电子学;纳米生物学;微细加工技术、微机械和微型机电系统。本书可供高等学校相关专业的研究生和本科学生作为教材,也可供从事微/纳米科技工作的人员作为参考。

本书由哈尔滨工业大学(威海校区)贾宝贤和烟台大学李文卓撰写,全书由贾宝贤统稿。

本书在编写过程中得到了很多同志的协助,得到了袁哲俊教授、董申教授、王振龙教授等提供的很多宝贵资料,在此表示衷心感谢。

微/纳米科学技术是最近发展起来的新兴学科,涉及面十分广泛,由于作者学识所限和编写时间仓促,书中难免出现疏漏,恳请广大读者给予谅解并批评指正。

编者

2007 年 5 月

目 录

第 1 章 概论	1	参考文献	36
1.1 微/纳米科学技术的定义与内涵	1	第 4 章 纳米材料学	37
1.2 微/纳米科学技术的发展	2	4.1 纳米材料的分类	37
1.3 微/纳米科学技术在国民经济中的 意义	4	4.2 纳米颗粒	38
习题	5	4.2.1 纳米颗粒的表面效应	39
参考文献	5	4.2.2 纳米颗粒的小尺寸效应	39
第 2 章 扫描探针显微镜	6	4.2.3 纳米颗粒材料的制备技术	40
2.1 扫描隧道显微镜	6	4.3 纳米薄膜	41
2.1.1 扫描隧道显微镜发明前的微观 形貌检测技术	6	4.3.1 纳米薄膜的分类	41
2.1.2 扫描隧道显微镜的发明	8	4.3.2 纳米薄膜的制备方法	42
2.1.3 扫描隧道显微镜的工作原理	9	4.4 纳米块体材料	42
2.1.4 扫描隧道显微镜的工作模式	9	4.4.1 纳米块体材料的结构特点	42
2.1.5 扫描隧道显微镜的工作环境	10	4.4.2 纳米块体材料的性能	43
2.1.6 扫描隧道显微镜的针尖制作 技术	13	4.5 原子团簇和碳纳米管	43
2.2 原子力显微镜	16	4.5.1 原子团簇	43
2.2.1 原子力显微镜的基本原理	16	4.5.2 碳团簇和 C_{60}	44
2.2.2 原子力显微镜微悬臂偏转的检测 方法	17	4.5.3 碳纳米管	47
2.2.3 原子力显微镜的微悬臂及针尖	18	4.6 纳米复合材料	52
2.3 其他形式的探针显微镜	20	4.6.1 纳米复合材料的分类	52
习题	21	4.6.2 纳米复合材料的应用	53
参考文献	21	习题	60
第 3 章 分子操纵技术	22	参考文献	60
3.1 扫描隧道显微镜单原子操纵技术	22	第 5 章 纳米电子学	62
3.1.1 单原子的移动	23	5.1 概述	62
3.1.2 单原子的提取	26	5.2 微电子技术的发展和面临的限制	63
3.1.3 单原子的放置	28	5.2.1 微电子技术的发展	63
3.1.4 单原子操纵小结	30	5.2.2 微电子技术发展所面临的障碍	64
3.2 原子力显微镜的纳米加工技术	31	5.3 纳米电子学的出现与发展	65
3.2.1 硅材料表面上纳米细线结构的 刻蚀	32	5.4 纳电子学基本知识	66
3.2.2 阳极氧化法纳米结构的加工	33	5.4.1 量子效应	66
3.2.3 用 SPM 直接对工件进行雕刻 加工	34	5.4.2 库仑阻塞和单电子隧穿	66
3.3 光学镊子及其微操纵技术	34	5.5 纳电子器件	68
3.4 分子组装技术	35	5.5.1 纳电子器件的特征与特性	68
习题	36	5.5.2 量子电系统的基础元件	69
		5.5.3 纳米级单电子器件	70
		5.5.4 分子电子器件	74
		5.5.5 原子电子器件	79
		5.5.6 量子计算机	81
		5.6 三代电子器件的对比	84
		习题	85

参考文献	85	7.5 LIGA 技术	126
第 6 章 纳米生物学	87	7.5.1 LIGA 工艺过程	126
6.1 纳米生物学的提出与发展	87	7.5.2 LIGA 技术的特点	127
6.2 生物分子的探测与操纵	87	7.5.3 准 LIGA 技术	127
6.2.1 单分子成像	87	7.5.4 LIGA 技术在微制造中的 应用	128
6.2.2 单分子纳米操纵	89	7.6 生物制造技术	129
6.2.3 分子间相互作用力的测量	90	7.6.1 微结构和生物组织的生物加工 技术	130
6.3 生物芯片	90	7.6.2 生物组织的机械制造-生物制造 工程	131
6.3.1 生物芯片概述	90	习题	134
6.3.2 生物芯片的分类	90	参考文献	134
6.3.3 样品制备型生物芯片	91	第 8 章 微机械和微机电系统	135
6.3.4 生化微反应芯片	92	8.1 概述	135
6.3.5 检测型生物芯片	92	8.2 微机械和微机电系统的相关基础	136
6.3.6 微缩芯片实验室	93	8.2.1 物理参量的微尺寸效应	136
6.4 生物传感器	95	8.2.2 微机械中的常用材料	136
6.4.1 生物传感器的原理	95	8.2.3 微机械和微机电系统的技术 基础	138
6.4.2 生物传感器的种类	95	8.3 微传感器	139
6.5 生物分子计算机	96	8.3.1 机械量微传感器	139
6.6 生物分子马达	99	8.3.2 热微传感器	142
6.7 生物分子机器人	100	8.3.3 光微传感器	142
习题	103	8.3.4 化学和电化学微传感器	143
参考文献	103	8.4 微致动器	144
第 7 章 微细加工技术	104	8.4.1 静电型微致动器	145
7.1 概述	104	8.4.2 电磁型和磁致伸缩型微致 动器	146
7.2 微细切削技术	106	8.4.3 压电型微致动器	146
7.2.1 微细切削技术基础	106	8.4.4 热变形微致动器	148
7.2.2 微细车削	108	8.4.5 微机电系统的能源	148
7.2.3 微细铣削	110	8.5 微机器人	149
7.2.4 微细钻削	111	8.5.1 微机器人概述	149
7.2.5 微细冲压	112	8.5.2 微机器人实例	150
7.2.6 便携式工厂	113	8.6 微飞行器	153
7.3 微细特种加工	114	8.6.1 微飞行器概述	153
7.3.1 微细电火花加工	115	8.6.2 微飞行器实例	154
7.3.2 微细电解加工	117	8.7 微型卫星	159
7.3.3 微细超声加工	118	8.7.1 微型卫星概述	159
7.3.4 微细激光加工	119	8.7.2 微型卫星实例	160
7.3.5 电子束加工	121	习题	161
7.3.6 离子束加工	122	参考文献	161
7.4 光刻技术	123		
7.4.1 光刻技术的主要工艺内容	123		
7.4.2 光刻掩膜制作	124		
7.4.3 光刻中的能量束扫描曝光 技术	124		
7.4.4 光刻工艺中的化学刻蚀技术	125		

第 1 章 概 论

1.1 微/纳米科学技术的定义与内涵

科学不断向两个方向发展，一个是宏观世界，另一个是微观世界。所谓宏观，是指所能看到的尺度。随着科学技术的进步，人类对宏观世界的探索不断延伸，目前观测到的宇宙的大致范围为 10^{25}m （约为 10 亿光年）。对宏观的时间和空间探索是无限的，人类的视野正在不断扩大。微观是指人的肉眼看不到的尺度。目前人类所研究的物质世界的最小尺度为 10^{-19}m （0.1 阿米，夸克的大小）。

在宏观物体与原子之间（1~100nm）的领域，呈现出许多既不同于宏观物体，也不同于单个孤立原子的奇特现象。纳米技术（Nano technology）就是研究这一尺度领域的科学与技术。

纳米又称毫微米，是长度单位之一。如果以米为主单位，那么比米小的各级单位如表 1-1 所示。人们熟知的微观物体的尺度如表 1-2 所示。

表 1-1 比米小的各级长度单位

单位名称	缩写符号	对主单位的比	单位名称	缩写符号	对主单位的比
米	m	—	微米	μm	$1/10^6$
分米	dm	$1/10^1$	纳米	nm	$1/10^9$
厘米	cm	$1/10^2$	埃	$\text{\AA}$	$1/10^{10}$
毫米	mm	$1/10^3$	皮米	pm	$1/10^{12}$
丝米	dmm	$1/10^4$	飞米	fm	$1/10^{15}$
忽米	cmm	$1/10^5$	阿米	am	$1/10^{18}$

表 1-2 一些熟知的微观物体的尺度

物体名称	尺度量级	物体名称	尺度量级
人的头发丝直径	$60\sim 100\mu\text{m}$	蛋白质分子	数十纳米
大多数植物细胞	$25\sim 50\mu\text{m}$	DAN 分子直径	2nm
人体红细胞	$5\mu\text{m}$	金属原子直径	$0.3\sim 0.4\text{nm}$
细菌	$1\mu\text{m}$	非金属原子直径	$0.08\sim 0.2\text{nm}$
病毒	数百纳米	氢原子直径	0.08nm

纳米技术是研究尺寸范围在 0.1~100nm 之间的物质的组成，故纳米技术是深入到原子和分子级层次的科学与技术。

纳米技术实际上就是研究一小堆原子（团簇）、单个原子或分子的一门学科。纳米技术也是用单个原子、分子创造物质的科学技术。纳米技术以现代先进科学技术为基础，是现代科学（混沌物理、量子力学、介观物理、分子生物学）和现代技术（计算机技术、微电子技术和扫描隧道显微技术、核分析技术）相结合的产物，在纳米领域，各传统学科之间的界限变得模糊，各学科高度交叉和融合。纳米技术引发了一系列新的科学技术，例如纳米电子学、纳米材料学、纳米机械学等。纳米技术被认为是世纪之交出现的一项高新技术。

纳米技术包括物理、化学、材料和生物等多门科学，同时也包括信息、微电子、精密机

械、计算机、能源、航天航空、化工、纺织、医药、食品等的设计、制造、测量、控制和产品技术。已经逐步渗入到人们的生活，进入到衣食住行等多个领域。

微细工程（微米技术）是研究微米量级尺度上物质特性及其应用的技术。微米尺度的物质与纳米尺度的物质虽然在某些特性上有本质的不同，但是由于它们在尺度上是连续的，在一些特性和技术上必然有着某些相同之处，这两者既有区别又有联系。微电子和微机电系统（MEMS）是微细工程具有代表性的技术。

MEMS 是微机电系统（Micro electro mechanical system）名称的缩写，其特点是体积小、重量轻、性能稳定；通过集成电路（IC）等工艺可批量生产，成本低、性能一致性好；功耗低、谐振频率高、响应时间短；综合集成度高。它是在 20 世纪 70~80 年代随着微电子技术的发展而兴起的新技术，目前广泛用于信息、微电子、精密机械、计算机、能源、航天航空、汽车、化工、纺织、生物、医疗等领域。

微细工程（微米技术）的另一个方面是微小型机械及其相关技术。由于微细加工技术的不断进步，用微细切削、微细特种加工技术也可以实现微米量级尺度的加工，使得各式各样的微小型机械不断出现并得到应用，其典型代表有微机器人、微型飞机和微型卫星。它们的特点是体积小、重量轻、功耗小、反应快，在军事、医疗等领域有广泛的应用前景。

1.2 微/纳米科学技术的发展

纳米科学与技术近年来获得了快速发展，取得了多项重大成果。下面是按时间顺序列出的在纳米技术发展过程中出现的重要事件和取得的主要成果。

（1）纳米科学与技术名词的提出 最早提出纳米尺度相关的科学与技术问题是在 1959 年 12 月。当时，著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·菲曼在一次演讲中曾预言：“如果有一天可以按人的意志排列原子，世界将会产生怎样的奇迹？”。

1974 年谷口纪男首先使用纳米技术（Nano technology）一词来描述精微机械加工。

（2）扫描隧道显微镜和原子力显微镜的发明 1982 年，国际商业机器（IBM）公司苏黎世实验室的葛·宾尼（Ged Binnig）博士和海·罗雷尔（Heinrich Rohrer）教授及其同事们共同研制成功了世界上第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜（Scanning tunneling Microscope，以下简称 STM）。它的出现，使人类第一次能够实时地观察到单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理、化学性质，在表面科学、材料科学、生命科学等领域的研究中有着重大的意义和广阔的应用前景，被国际科学界公认为 20 世纪 80 年代世界十大科技成就之一。为表彰 STM 的发明者们对科学研究做出的杰出贡献，1986 年宾尼和罗雷尔被授予诺贝尔物理学奖。

1986 年，美国斯坦福大学的葛·宾尼（Ged Binnig）与奎特（C. Quate）教授一起，为了弥补 STM 不能直接观察非导电样品的缺憾，他们发明了世界上第一台原子力显微镜（Atomic force microscope，以下简称 AFM）。AFM 检测非导体材料和软质材料试件的表面微观形貌能达到原子级分辨率，并能在液体中进行检测。它与 STM 相比大大扩展了检测范围，对非导体纳米材料的发展和纳米生物学的发展起了极大的促进作用。STM 和 AFM 的发明，使人类研究微观纳米世界有了有力的工具，有了“眼”（检测）和“手”（原子级加工）。这两项有力的实验研究手段，促进并促成了 20 世纪后期的纳米科技以及整个科技领域的大发展。

基于 STM 和 AFM 的基本原理，后来又发明了一系列新的高分辨率的扫描探针显微镜。

如摩擦力显微镜、磁力显微镜、静电力显微镜、化学力显微镜、扫描近场光学显微镜、扫描近场声学显微镜等。

(3) 原子级加工的实现 1990年,美国IBM公司的埃格勒博士(D. Eigler)等在4K温度和超真空环境中用STM将Ni表面吸附的Xe原子逐一搬迁,最终以35个Xe原子排列成IBM三个字母,每个字母的高度仅5nm。

1991年,日本用STM在MoS₂表面加脉冲电压,使硫原子电离而逃离试件表面,用硫空位写成“PEACE'91 HCRL”的字样,每个字母高度仅为2nm。

美国IBM公司的D. Eigler等在实现Xe原子搬迁后,又实现了分子的搬迁排列。在铂单晶表面上,将吸附的一氧化碳分子(CO)用STM搬迁排列起来,构成了一个身高仅5nm的小人图像。分子间的距离仅为0.5nm。

1993年,中科院北京真空物理研究所利用原子操纵技术成功地写出了“中国”字样。

用STM实现原子和分子搬迁、去除、增添,是人类历史上首次实现原子级加工。

(4) 纳米材料的发展 1984年,德国萨尔兰大学首次制备了具有清洁表面的Fe、Cu等纳米粉。

1985年,美国的R. Smalley与同事R. F. Curl和英国的H. Kroto获得了碳纳米球(C₆₀)。

1991年,日本NEC公司的饭岛在制备C₆₀时意外地发现了碳纳米管。

1998年,清华大学首次制成直径为3~50nm,长度为微米级的氮化镓(GaN)半导体的一维纳米棒。同年中国科学院物理研究所合成了直径为0.5nm的“超级纤维”碳纳米管。

2000年,中国科学院金属研究所卢柯首次发现纳米铜的室温延展超塑性,它可在室温下拉伸51倍而不发生断裂。

(5) 纳米电子学的出现 1991年,美国IBM公司制造出一个氩原子开关。

1994年,法国科学研究中心和美国IBM公司共同研制成功第一个分子级放大器。

1998年,S. Tans研制成功了以单分子碳纳米管为中心岛的单电子晶体管基型。H. Park研制成功了一种以C₆₀为中心岛的半导体纳米晶体管。

2001年,美国IBM公司的P. Avouris等制造出了第一批纳米碳管晶体管,发明了利用电子的波动性传递信息的导线。同年美国贝尔实验室用一个单一的有机分子制造出了世界上最小的纳米晶体管,直径为1~2nm。哈佛大学的H. Park等人把含有两个钷原子的分子插入黄金电极之间,通过调整附近的电压来启动或关闭电流。

2001年,日本电子技术综合研究所研制成功了以TiO_x为隧道结的单电子晶体管,经实测它具有良好的量子电特性。

这些成就为制造体积小、运算快、功能强的纳米电器件奠定了基础,为发展纳米电子学以及分子电子学铺平了道路。

微米技术的典型代表是微机电系统和微小型机械,其最早可追溯到19世纪,作为照相制版技术诞生了光制造技术。20世纪60年代,美国相继开发了晶体异向腐蚀、杂质浓度依存性腐蚀、阳极键合等基本微细加工技术。进入20世纪70年代,美国学者提出了基于硅半导体材料的微机械的构想,当时已经有人利用硅平面加工技术制作微梁和压力微传感器。20世纪70~80年代硅微传感器随着半导体加工技术进步有了很大发展,利用微细加工技术(Micromachining)制造出多种微小尺寸的机械零部件。1988年,美国加州大学的伯克利分校研制成功了转子直径为60~100μm的硅静电马达,在当时引起了很大轰动。同期,美国

MIT、伯克利、斯坦福大学、AT&T 及 NSF 公司的 15 名科学家向美国政府提出了“小机器、大机遇，关于新兴领域——微动力学（微系统）”的建议书，NSF 又于 1989 年召开了研讨会，其中有报告提出了“微电子技术应用于微机械”的设想。自此，MEMS 一词渐渐成为一个世界性的学术用语。

美国是开展 MEMS 研究最早的国家，其后是日本、欧洲等国家和地区。中国开展 MEMS 研究比较早的单位有上海微系统研究所。近年来，北京大学、清华大学、复旦大学、哈尔滨工业大学、上海交通大学、西安交通大学、西北工业大学、河北工业研究院、航天工业总公司等许多单位都开展了这方面的研究工作，并取得了很多成果。

1.3 微/纳米科学技术在国民经济中的意义

纳米技术的研究发展，将会在精密工程、材料科学、通信和微电子技术、计算机技术、光学、化工、生物和生命技术以及生态农业等方面产生新的重大突破。这种前景使工业比较先进的国家对纳米技术给予了极大的重视，投入了大量的人力、物力、财力进行研究和开发。

美国、日本、欧洲等发达国家和地区都对纳米技术非常重视，将纳米技术列为重点发展方向，制订了相应的发展计划。美国、日本政府和公司纷纷投入人力、财力、物力进行纳米科技的研究。美国真空学会成立了纳米科学与技术研究部。美国国家基金会把纳米科技列为优先支持项目，与纳米技术有关的资助一半以上来自军方。英国政府在财力困难的情况下也制订了纳米技术研究计划，在机械、光学、电子学等领域遴选了 8 个项目进行研究。日本制订的关于先进技术开发研究规划中有 12 个项目与纳米科技有关。纳米科技的发展速度比原先人们估计的要快得多，有的已经实用化。纳米科技在计算机、信息处理、通信、制造、生物、医疗、地面和空间发展，尤其是在国防上有巨大的发展前景，国外已开始注意对有关纳米科技实行保密和技术封锁。

中国对纳米技术的重要性已经有一定的认识，制订了相应的计划，在资金上加大了投入，但与发达国家相比还相差甚远。

因发明扫描隧道显微镜而获得 1986 年度诺贝尔物理奖的罗雷尔博士，1993 年 8 月出席了在北京举办的第七届国际扫描隧道显微镜会议，并受到江泽民主席的接见。回国之后，他在给江泽民主席的信中写道：“我非常希望这次纳米科学和技术会议能在中华人民共和国留下印记。许多人认为纳米科技仅仅是遥远的未来基础科学的事情，而没有什么实际意义。但我确信纳米科技现在已具有与 150 年前，微米科技所具有的希望和重要意义。150 年前，微米成为新的精度标准、并成为工业革命的技术基础，最早和最好学会并使用微米技术的国家都在工业发展中占据了巨大的优势。同样，未来的技术将属于那些明智地接受纳米作为新标准、并首先学习和使用它的国家。不幸的是，目前对这一新领域持保留和怀疑态度的还大有人在。我们应当记住，微米技术曾同样地被认为对使用牛耕地的农民无关紧要。的确，微米与牛和耕犁毫无关系，但它却改变了耕作方式，带来了拖拉机。”罗雷尔博士富有远见卓识的精辟论述，唤醒了人们对于纳米科技的极端重要性的认识。上面我们已经看到，许多发达国家已经对纳米科技给予了高度的重视。目前，纳米科技充满着机会与挑战，就我国而言，不失时机地开展这方面的研究，具有极其重要的科学意义和工业价值。纳米科技一旦成熟，将从根本上改变人类现有的生产方式。纳米水平的直接生产，不仅可以节省能源与原材料，解决环境问题，而且可能取代现有许多大规模工业模式。由于基础与应用结合紧密，使得未

来纳米科技工业的建立与传播依赖于基础研究,这完全不同于传统模式。如果在这方面能抢先取得突破,并使其实现工业化,其产生的巨大的经济效益,无疑会对增强中国的综合国力起着极其重要的作用。

纳米尺度介于宏观和微观之间,属于介观尺度,并且更接近于微观的部分,是人类非常陌生的领域,大量的新现象、新规律有待于发现,充满了原始创新的机会,是新技术发展的源头。纳米科技已不能归附于任何一门传统的学科领域,人们必须重新审视、理解和创立新理论。可持续发展是人类生存的唯一选择,纳米科技在推动产品高性能、微型化、环境友好、节约能源、节约资源、促进生态环境改善方面起到关键的作用。纳米科技引发的产业革命,首先表现在信息产业。纳米器件将代替微电子器件,芯片的设计需要符合纳米物理理论的原则,集成方法将改变。所有的生产线均要进行相应的调整,检测方法、手段、标准都要变化。这将是一场深刻的产业革命。生命科学也将因纳米科技的发展出现新的突破,生物计算机将是信息科学和生命科学进一步发展的共同基础。纳米材料的出现也促使传统产业焕发青春,染料、涂料、建材、纺织等行业均因纳米材料的应用和改性,使性能有很大提高,大大拓宽了市场。

以 MEMS 技术为代表的微细工程自 20 世纪发展至今一直深受世界各发达国家的广泛重视。以日本为例,1991 年成立了国家 MEMS 开发中心,计划从 1991~2000 年政府投入 250 亿日元开展研究。中国将 MEMS 技术作为“十五”规划中 863 和 973 计划的专题项目,得到我国政府的高度重视。

21 世纪,世界进入知识经济时代,微/纳米技术因其对信息科学和生命科学的巨大推动作用而被发达国家列为绝对的国家机密和商业机密,严格限制对我国出口。但我国比发达国家起步不晚,特别是因为纳米技术属于崭新的学科,传统学科影响相对较小,为我国跨越式的发展提供了可能,我们应抓住这一机遇,使我国在进入知识经济时代产生飞跃。

习 题

1. 说明纳米的物理意义。
2. 纳米技术主要包含哪些科技领域?
3. 纳米技术有哪些主要技术特点?
4. 简述微/纳米技术的重要性。
5. 纳米技术的理论基础是什么?
6. 论述微/纳米技术的发展前景。

参 考 文 献

- [1] 袁哲俊. 纳米科学与技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- [2] 黄德欢. 纳米技术与应用. 上海: 中国纺织大学出版社, 2001.
- [3] 李德胜, 关家亮, 石照耀等. 北京: 科学技术出版社, 2005.
- [4] 王振龙等. 微细加工技术. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [5] 王琪民. 微细机械导论. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003.
- [6] 梅涛, 伍小平. 微机电系统. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] 于云霞, 贾宝贤, 陆富荣. 微机械制造技术及其应用. 机械制造, 2002, 40 (9) 10-12.
- [8] 刘焕彬, 陈小泉. 纳米科学与技术导论. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [9] 徐国财. 纳米科技导论. 北京: 高等教育出版社, 2005.

第2章 扫描探针显微镜

2.1 扫描隧道显微镜

2.1.1 扫描隧道显微镜发明前的微观形貌检测技术

任何一项发明都不是凭空产生的，都是在前面工作基础上的提高和升华。扫描隧道显微镜也不例外。扫描隧道显微镜（Scanning tunneling microscope, STM）是用来检测微观形貌的，在其发明以前，就有几种微观形貌检测技术了，只是分辨率较低。表面微观形貌的测量，从原理上可以分为两类：第一类是光成像，包括光折射放大成像和光干涉成像。光折射放大成像检测方法的代表是光学显微镜和透射电子显微镜；光干涉成像检测方法的代表是光干涉显微镜和 TOPO 移相干涉仪。第二类是对试件表面进行扫描，逐点检测，从而获得表面微观形貌的信息，这一类检测方法的代表是表面轮廓仪和扫描电子显微镜（SEM）。

2.1.1.1 光学显微镜

光学显微镜是在光学放大镜基础上发明的，放大镜的物体形貌分辨率可达到 0.1mm。1665 年发明了光学显微镜，它的基本构造如图 2-1 所示。它可将被测物体放大数百倍。光学显微镜经过多次改进，现在的放大倍数达到 1250 倍。如果再采用有劲镜头或用紫外光，放大倍数还能进一步提高。光学显微镜使用方便，应用广泛，但受光波波长的限制，放大倍数无法达到很高。现代光学显微镜观察到的图像，可以通过光电转换器件显示在显示器上，如图 2-2 所示。

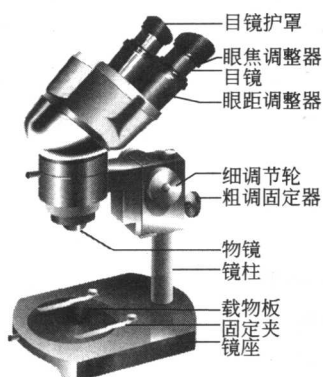


图 2-1 光学显微镜的基本构造

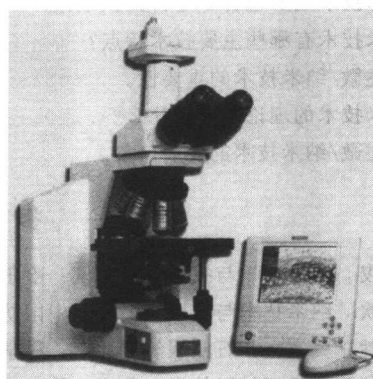


图 2-2 现代光学显微镜

2.1.1.2 透射电子显微镜（TEM）

TEM 出现在 20 世纪 30 年代，到 50 年代进入实用阶段。透射电子显微镜和光学显微镜的原理极为相似，只是用波长极短的电子束代替了可见光线，用静电或磁透镜代替光学玻璃透镜，最后在荧光屏上成像。TEM 的放大倍数极高，点分辨率可达 0.3nm，线分辨率可达 0.144nm，已达原子级分辨率。用 TEM 观察物体内部显微结构时，可看到原子排列的晶格

图像,并已观察到某些重金属原子的投影图像。用 TEM 检测时,试件需放在真空室内,如图 2-3 所示。

TEM 是通过电子束透过试件而放大成像的,电子束穿透材料的能力不强,故试件必须做得极薄,加工这种极薄的试件有相当难度,故 TEM 的适用范围有限。

2.1.1.3 表面轮廓仪

用探针对试件表面形貌进行接触测量是一种古老的方法。随着测量技术的提高,现在测量表面粗糙度的轮廓仪,分辨率达 $0.05\mu\text{m}$ 以上。为了避免探针尖磨损,用金刚石制造。探针尖曲率半径在 $0.05\mu\text{m}$ 左右,这就限制了测量分辨率的提高,且测量时针尖有一定力压向试件,容易划伤试件。

一些新式的轮廓仪配备了 X、Y 双向精密微动工作台,探针在试件表面进行 X、Y 双向往复扫描,再用计算机处理信息,可以得到表面微观形貌的三维立体图像,如图 2-4 所示。这种轮廓仪的检测原理和近代的扫描隧道显微镜、原子力显微镜极为相似,只是后者使用了更尖锐的探针和更灵敏的探针位移检测方法。

2.1.1.4 扫描电子显微镜 (SEM)

SEM 从 20 世纪 60 年代开始应用以来,使用日渐广泛。它的工作原理是利用高能量、细聚焦的电子束在试件表面扫描,激发二次放电,利用二次放电信息对试件表面的组织或形貌进行检测、分析和成像的一种电子光学仪器,如图 2-5 所示。SEM 的放大倍率在 $10\sim 150000$ 范围内连续可调,试件在真空室中可按观察需要进行升降、平移、旋转或倾斜。

SEM 在普通热钨丝电子枪条件下,分辨率为 $5\sim 6\text{nm}$,如用场发射电子枪,分辨率可达 $2\sim 3\text{nm}$ 。SEM 的景深很大,对表面起伏很大的形貌也能得到很好的图像。只是放大倍数较低,还达不到原子级的分辨率。

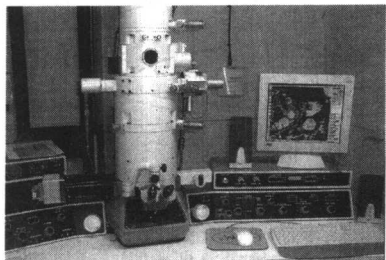


图 2-3 透射电子显微镜



图 2-4 表面轮廓仪

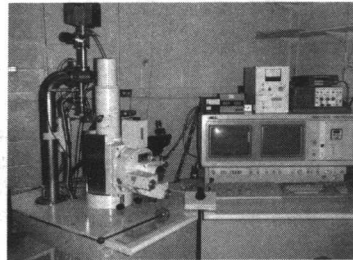


图 2-5 扫描电子显微镜

2.1.1.5 场发射形貌描绘仪

场发射原理在 1956 年由 R. Young 提出,但直到 1971 年 R. Young 和 J. Ward 才提出了应用场发射原理的形貌描绘仪。它在基本原理和操作上,是最接近扫描隧道显微镜的仪器。探针尖装在顶块上,可由 X 向和 Y 向压电陶瓷驱动,做 X 向和 Y 向扫描运动。试件装在下方的 Z 向压电陶瓷元件上,由反馈电路控制,保持针尖和试件间的距离。R. Young 使用的针尖曲率半径为几十纳米,针尖和试件间的距离为 100nm 。在试件上加正高压后,针尖与试件间产生场发射电流。探针在试件表面扫描,可根据场发射电流的大小,检测出试件表面的形貌。R. Young 用形貌描绘仪继续进行研究,发现当探针尖与试件间距离很近时,较小的外加偏电压 V_b 即可产生隧道电流,并且隧道电流 I_s 的大小对距离极为敏感。他们观察到的 I_s 和 V_b 间为线性关系时,估计针尖-试件间的距离为 1.2nm 。可惜他们的研究到此为止,

虽然已经有了以上发现，但是未在检测试件形貌时利用隧道电流效应，与一项重大发明失之交臂，甚为可惜。

2.1.2 扫描隧道显微镜的发明

1982年，国际商业机器公司（IBM）苏黎世研究所的 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 及其同事们成功地研制出世界上第一台新型的表面分析仪器（图 2-6），即扫描隧道显微镜（Scanning tunneling microscope，简称 STM），它使人类第一次能够直接观察到物质表面上的单个原子及其排列状态，并能够研究其相关的物理和化学特性。因此，它对表面物理和化学、材料科学、生命科学以及微电子技术等研究领域有着十分重大的意义和广阔的应用前景。

STM 的发明被国际科学界公认为 20 世纪 80 年代世界十大科技成就之一，由于这一杰出成就，Binnig 和 Rohrer 获得了 1986 年物理学诺贝尔奖。

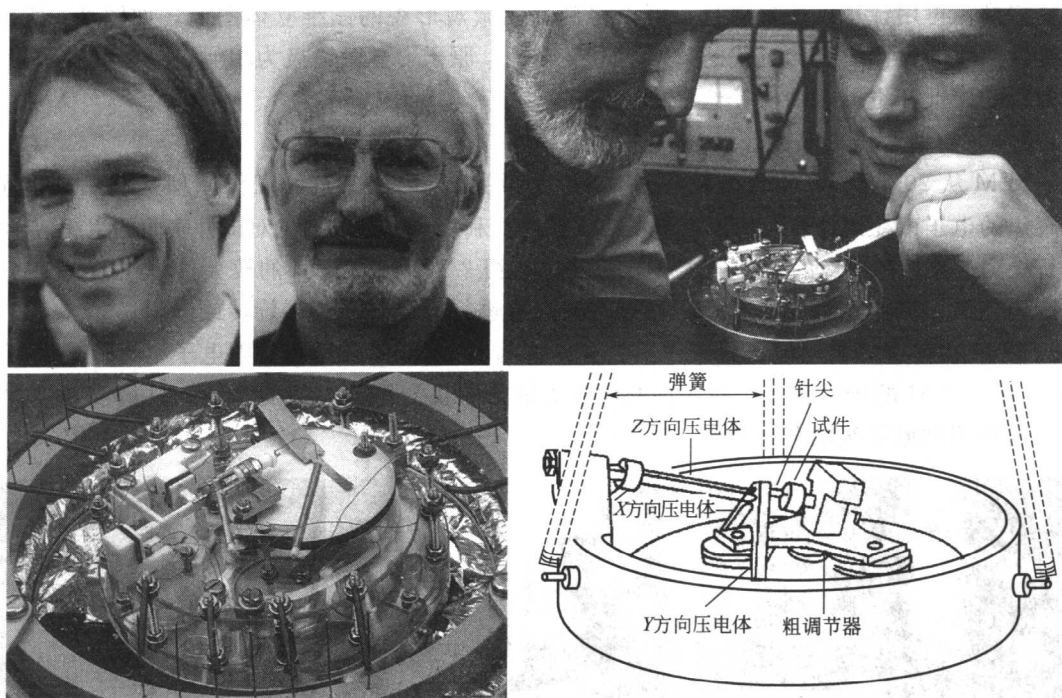


图 2-6 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 及其发明的世界上第一台扫描隧道显微镜

在他们的获奖讲演中，很遗憾地谈到，假如 R. Young 能够及时意识到真空中隧道效应的重要性，假如他能及时想到缩小针尖与试件表面间的距离，那么 STM 公布发表时的发明人名字就是 R. Young 了。遗憾的是，他们没有意识到这一点，更没有去缩短那一点微不足道的该死的微小距离，于是他们发明的所谓形貌描绘仪只能永远地在历史上被记载为一种最接近 STM 的显微仪器了。令人惋惜的还有，R. Young 还曾认真研究改进他们的仪器，并试验过一些办法，但收效甚微。他曾一度想到了隧道效应，并还讨论了谱图学方向的应用，但唯独没有想到应用到他的形貌描绘仪上。仅此一步没有深入下去，就使他们和一项重大科技发明失之交臂，甚为可惜。

由于 STM 具有极高的空间分辨能力（平行方向的分辨率为 0.04nm ，垂直方向的分辨率达到 0.01nm ），它的出现标志着纳米技术研究的一个最重大的转折，甚至可以说标志着纳米技术研究的正式起步，因为在此之前人类无法直接观察物质表面上的原子和分子结构，

使纳米技术的研究无法深入地进行。

利用 STM, 物理学家和化学家可以研究原子之间的微小结合能, 制造人造分子; 生物学家可以研究生物细胞和染色体内的单个蛋白质和 DNA 分子的结构, 进行分子切割和组装手术; 材料学家可以分析材料的晶格和原子结构, 考察晶体中原子尺度上的缺陷; 微电子学家则可以加工小至原子尺度的新型量子器件。

2.1.3 扫描隧道显微镜的工作原理

图 2-7 是 STM 的基本原理图, 其主要构成有: 顶部直径约为 50~100nm 的极细金属针尖 (通常是金属钨制的针尖), 用于三维扫描的三个相互垂直的压电陶瓷 (P_x , P_y , P_z), 以及用于扫描和电流反馈的控制器 (Controller) 等。

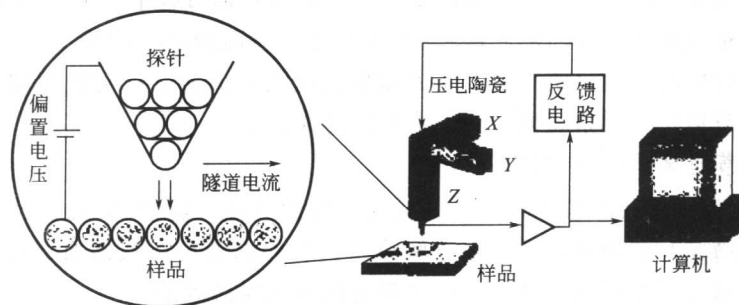


图 2-7 STM 的工作原理图

STM 的基本原理是量子的隧道效应。它利用金属针尖在样品的表面上进行扫描, 并根据量子隧道效应来获得样品表面的图像。扫描隧道显微镜的针尖与样品表面的距离非常接近 (大约为 0.5~1.0nm), 所以它们之间的电子云互相重叠。当在它们之间施加一偏置电压 V_b (V_b 通常为 2mV~2V) 时, 电子就可以因量子隧道效应由针尖 (或样品) 转移到样品 (或针尖), 在针尖与样品表面之间形成隧道电流。此隧道电流 I 可以表示为

$$I \propto V_b \exp(-k\Phi^{1/2}s)$$

式中 k ——常数, 在真空条件下约等于 1;

Φ ——针尖与样品的平均功函数;

s ——针尖与样品表面之间的距离, 一般为 0.3~1.0nm。

由于隧通电流 I 与针尖和样品表面之间的距离 s 成指数关系, 所以, 电流 I 对针尖和样品表面之间的距离 s 变化非常敏感。如果此距离减小仅仅 0.1nm, 隧道电流 I 将会增加 10 倍; 反之, 如果距离增加 0.1nm, 隧道电流 I 就会减少 10 倍。

2.1.4 扫描隧道显微镜的工作模式

STM 有两种工作模式, 恒电流模式和恒高度模式, 如图 2-8 所示。

恒电流模式是在 STM 图像扫描时始终保持隧道电流恒定, 它可以利用反馈回路控制针尖和样品之间的距离, 通过不断调整来实现。当压电陶瓷 P_x 和 P_y 控制针尖在样品表面上扫描时, 从反馈回路中取出针尖在样品表面扫描的过程中它们之间距离变化的信息 (该信息反映样品表面的起伏), 就可以得到样品表面的原子图像。由于恒电流模式时, 针尖是随着样品表面形貌的起伏而上下移动, 针尖不会因为表面形貌起伏太大而碰撞到样品的表面。所以恒电流模式可以用于观察表面形貌起伏较大的样品。恒电流模式是一种最常用的扫描模式。

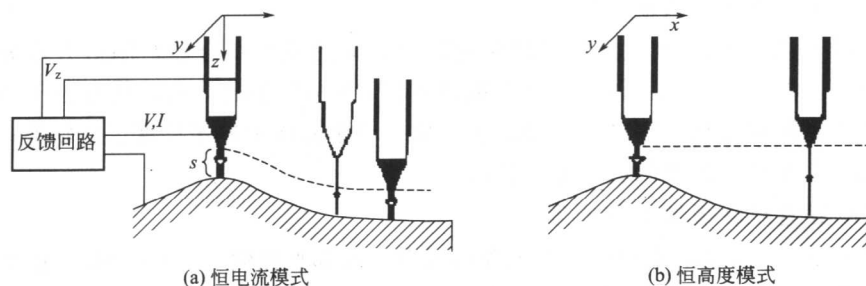


图 2-8 STM 的两种工作模式

恒高度模式则是始终控制针尖的高度不变，并取出扫描过程中针尖和样品之间电流变化的信息（该信息也反映样品表面的起伏），来绘制样品表面的原子图像。由于在恒高度模式的扫描过程中，针尖的高度恒定不变，当表面形貌起伏较大时，针尖就很容易碰撞到样品。所以恒高度模式只能用于观察表面形貌起伏不大的样品。

2.1.5 扫描隧道显微镜的工作环境

STM 实验可以在多种环境中进行，如大气、惰性气体、超高真空或液体，包括绝缘的和低温（液氟或液氮）的液体，甚至在电解液中。工作温度可以从绝对零度（ -273.15°C ）到上千摄氏度。这是以往任何一种显微技术都不能够同时做到的。

(1) 大气和室温条件 在大气的条件下，STM 可以用来观察无氧化层的干净样品表面。图 2-9(a) 和 (b) 分别是在大气条件下用 STM 得到的 $\text{Au}(111)$ (金) $2\text{nm} \times 2\text{nm}$ 和 MoS_2 (二硫化钼) $3\text{nm} \times 3\text{nm}$ 表面的原子图像。对于在大气中容易被氧化的半导体或金属材料样品，将不可能在大气中用 STM 得到它们的表面原子结构图像，而必须在超高真空的环境下获得。

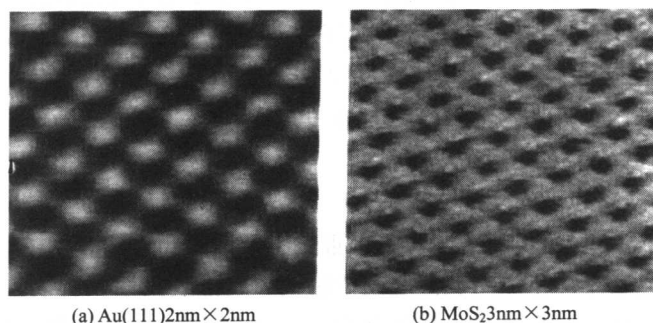


图 2-9 在大气条件下用 STM 得到的表面的原子图像

(2) 超高真空和室温条件 在超高真空的条件下，STM 可以用来观察所有半导体和金属样品表面的原子结构图像。在超高真空腔内，可以使用多种方法将样品表面清洗干净，如常用于金属表面清洁处理的离子枪轰击和常用于半导体表面清洁处理的直接电流预热处理等。在超高真空中，清洁处理后的样品可以保持长时间干净而不被氧化。对样品表面原子结构进行重构后，就可以用 STM 观察样品表面的原子结构图像。图 2-10(a) 和 (b) 都是 $\text{Si}(111) 7\text{nm} \times 7\text{nm}$ (硅) 表面的原子图像。其中，它们的扫描偏压分别为 $+2\text{V}$ 和 -2V ；扫描电流相同，都为 0.6nA 。

图 2-10 中所示的菱形结构是 $\text{Si}(111) 7\text{nm} \times 7\text{nm}$ 表面的一个单胞，共 12 个吸附原子。菱形单胞中的左半部为无层错的一半，右半部为有层错的一半。在扫描电压为正偏压时 [如

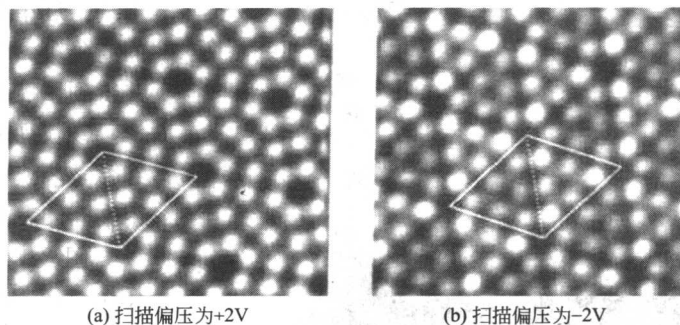


图 2-10 在超高真空的条件下, STM 得到的 Si(111)7nm×7nm(硅)表面的原子图像

图 2-10(a) 所示], 表面吸附原子的电子态相同, 在 STM 图像中, 所有原子的高度都相同, 但是, 当扫描电压为负偏压时 [如图 2-10(b) 所示], 表面吸附原子的电子态与它们在单胞内的位置有关。

(3) 超高真空和高温条件 STM 可以在高温的条件下工作, 这对于观察半导体和金属等材料表面的高温相变是非常重要的。高温工作的 STM 必须具备良好的温度补偿功能, 否则, 样品表面的温度漂移将使人们无法看到相同区域的原子表面结构。图 2-11 是在 860℃ 时用 STM 实时地观察 S(111) 表面上形成 7nm×7nm 结构的重构过程。从图中可以看到, 大部分 7nm×7nm 结构已经形成, 但是图的右上角区域尚未完成表面原子的重构。

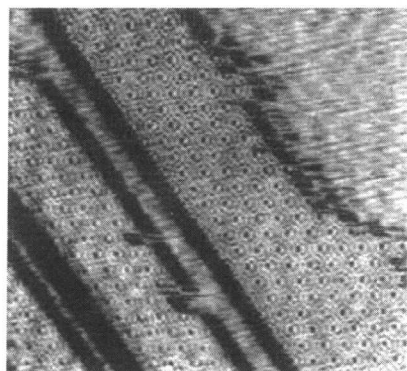


图 2-11 在 860℃ 时用 STM 实时地观察 S(111) 表面上形成 7nm×7nm 结构的重构过程

(4) 超高真空和低温条件 温度对于材料表面上原子和分子的稳定性是一个非常重要的条件。例如, 在室温时, 金属材料表面上的金属原子大多不稳定, 而吸附在样品表面上的 C_{60} 分子更是始终在旋转着, 无法稳定。同时, 材料的电子特性研究在很多情况下也要求低温的条件。低温时, 样品的原子表面结构可以保持非常稳定的状态。图 2-12 是一组低温 STM 的系列图片。实验时, 样品被液氯冷却到约 15K 的温度, 每隔 45min 扫描一幅图片。从图中可以发现, 样品的原子表面结构十分稳定, 从右到左的热飘移仅为每小时一个原子左右 (0.3nm 左右)。

(5) 溶液条件 化学反应大多是在溶液里进行的。图 2-13 是化学溶液中液/固界面上原子和分子之间发生化学反应的示意图。它是化学反应的重要过程。为了探讨这种发生在液/固界面上原子和分子尺度的反应机理, 可以工作在溶液中的 STM 就成为一个极为重要的观察

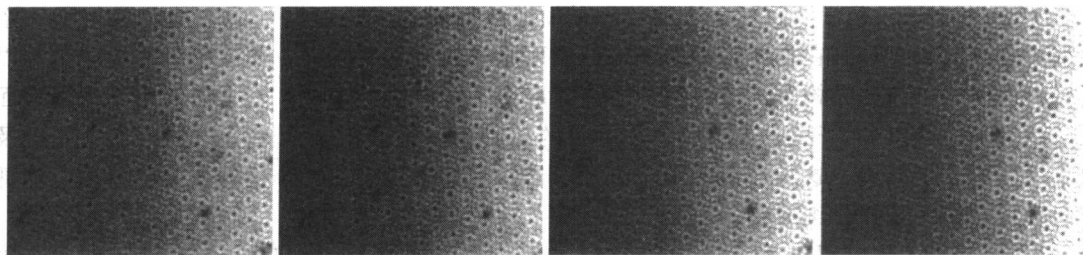


图 2-12 一组低温 STM 的系列图片, 扫描间隔时间为 45min

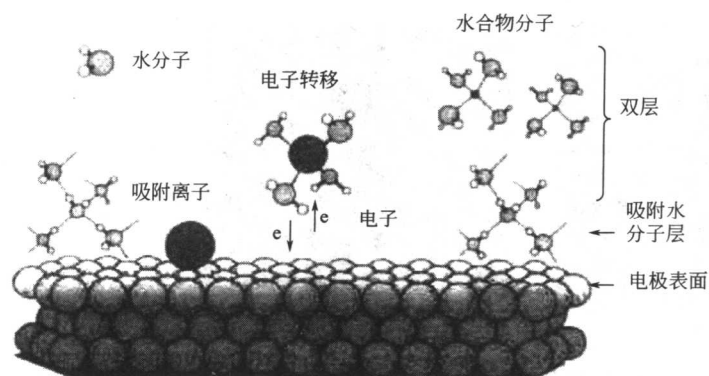


图 2-13 溶液中液/固界面上原子和分子之间发生化学反应的示意图

图 2-15 是另一种有机分子吡啶在 I-Au (111) (碘-金) 表面上的单层吸附结果。实验时, 在 0.1mol 的 HClO_4 (高氯酸) 溶液里含有 $0.57\mu\text{mol}$ 浓度的有机分子吡啶。

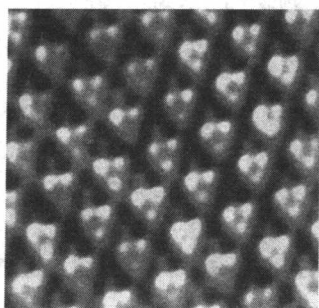


图 2-14 苯在铑表面上的单层吸附

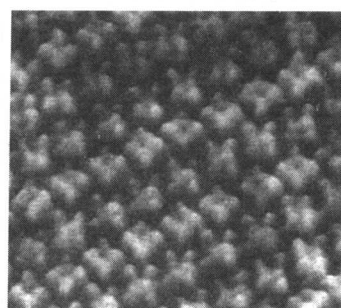


图 2-15 吡啶在碘-金表面上的单层吸附

能够工作在溶液中, 使 STM 的应用范围得以大大拓宽, 这不仅有利于研究液/固界面上原子和分子之间的化学反应过程, 也十分有利于观察分子生物学样品, 因为很多活体生物样品常常需要保持在特定的营养液中。

综上所述, STM 具有很多优越的性能, 可在大气、液体、真空状态下工作, 对样品表面也没有特殊要求, 可以观测单晶、多晶、非晶以及纳米相样品。STM 的工作温度范围也非常宽, 可以从液氮温度到上千度的高温。另外, STM 还可以方便地与其他表面分析和电子分析等仪器结合, 使其应用范围更加广阔、更加有效。总之, 近年来, STM 的应用已经将纳米技术的研究推到了一个崭新的阶段, 它的进一步应用, 对纳米技术今后更深入的发展来说将是至关重要的。

STM 在物理、化学、材料、生物等学科领域都得到了广泛而深入的应用, 取得了一系列重要研究成果。特别在材料表面的重构、表面原子的吸附和脱附、薄膜生长的物理机制以及材料表面电子态的结构等许多方面的研究都取得了突破性的进展。除了能够用于观察表面原子结构形貌图以外, STM 更可以作为有效的工具来操纵表面上的单个原子, 加工原子及纳米尺度的人工结构, 这为今后的纳米电子学器件的加工提供了一个极为重要的手段。这部分内容将在第 3 章作详细介绍。

当然, STM 的应用也存在一定的限制。从它的工作原理中我们知道, STM 工作时必须实时地检测针尖和样品之间隧道电流的变化, 因此它只能用于观察导体和半导体等导电材料

工具。近年来, 专用于溶液中的高分辨 STM 已经研制成功, 并得到了极大的应用。

现仅列举两例来介绍 STM 在化学溶液中观察有机分子吸附在固体表面上的实验结果。

图 2-14 是有机分子苯在 $\text{Rh}(111) 3\text{nm} \times 3\text{nm}$ (铑) 表面上的单层吸附结果。实验时, 在 0.01mol 的 HF (氢氟酸) 溶液里含有 0.25mmol 浓度的有机分子苯。