

# 纳米与传感器、 能源、环境

王益军 金萍英 主编



苏州大学出版社



走进纳米世界

丛书主编 周晓阳 徐卫兵

# 纳米与传感器、能源、环境

**Nanotechnology and Sensor, Energy, Environment**

王益军 金萍英 主编

苏州大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

纳米与传感器、能源、环境 / 王益军, 金萍英主编;  
西安交通大学苏州附属中学编. —苏州: 苏州大学出版社, 2018. 4

(走进纳米世界 / 周晓阳, 徐卫兵主编)

ISBN 978-7-5672-2391-2

I. ①纳… II. ①王… ②金… ③西… III. ①纳米技术—应用—传感器—青少年读物②纳米技术—应用—能源—青少年读物③纳米技术—应用—环境—青少年读物  
IV. ①TP212-49②TK-49③X21-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 057547 号

## 纳米与传感器、能源、环境

王益军 金萍英 主编

责任编辑 周建兰

---

苏州大学出版社出版发行

(地址: 苏州市十梓街 1 号 邮编: 215006)

苏州工业园区美柯乐制版印务有限责任公司印装

(地址: 苏州工业园区娄葑镇东兴路 7-1 号 邮编: 215021)

---

开本 890 mm×1 240 mm 1/32 印张 17.75 字数 429 千

2018 年 4 月第 1 版 2018 年 4 月第 1 次印刷

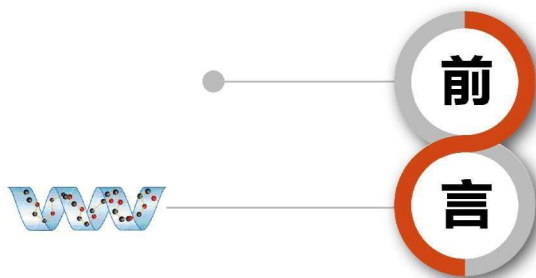
ISBN 978-7-5672-2391-2 定价: 100.00 元(共八册)

---

苏州大学版图书若有印装错误, 本社负责调换

苏州大学出版社营销部 电话: 0512-65225020

苏州大学出版社网址 <http://www.sudapress.com>



“纳米与传感器、能源、环境”这门课程,主要是为了让中学生了解当今世界先进的纳米科技和传感技术,纳米科技在新能源、环境中的应用等。在课程开发过程中,以开拓学生的视野为出发点,突出纳米相关的基本概念,普及科学研究中的最新科技进展。

课程分为四个部分,分别介绍了纳米科技与微纳米传感技术、微纳米技术与清洁能源、微纳米材料的分析与表征技术等。

在人类进入信息时代的今天,人们的一切社会活动都是以信息获取与信息转换为中心的,传感器作为信息获取与信息转换的重要手段,是信息科学最前端的一个阵地,是实现信息化的基础技术之一。“没有传感器就没有现代科学技术”的观点已为全世界所公认。以传感器为核心的检测系统就像神经和感官一样,源源不断地向人类提供宏观与微观世界的种种信息,成为人们认识自然、改造自然的有力工具。

目前人类使用的主要能源如煤炭、石油、天然气等都属于不可再生性的化石类能源,由于过度使用,这类资源将在数十年至数百年内枯竭,除了面临能源危机外,越来越突出的环境问题也成为制约人类社会发展的主要难题。因此,开发新能源、使用新能源成为人类目前需要解决的主要问题。

随着纳米科技的迅猛发展,纳米研究、纳米产品的范围也在不断

扩大,纳米材料等领域已经有一部分技术用于产业化。在纳米材料的制备过程和性能研究中需要知道有关参量,如材料的结构状况、成分组成、缺陷分布、能级结构等。这些参量对改善材料制备工艺和提高材料性能具有不可缺少的参考价值。为此需通过各种分析手段来得到相关信息,这就是纳米材料的表征技术。纳米材料的分析和表征已经成为纳米科技的重要技术之一。

# 目 录

## 第一章 纳米与 MEMS 传感器 ——1

- 一、MEMS 传感器简介 ——1
- 二、MEMS 加工工艺与流程 ——5
- 三、MEMS 传感器的主要应用 ——7
- 本章问题与练习 ——19

## 第二章 纳米与清洁能源 ——20

- 一、超级电容器 ——20
- 二、氢能与纳米储氢材料 ——24
- 三、生物燃料电池 ——27
- 本章问题与练习 ——29

## 第三章 纳米材料分析与表征手段 ——30

- 一、微观组织形貌表征技术 ——30
- 二、化学成分测试与表征技术 ——45
- 三、物理性能测试 ——48
- 本章问题与练习 ——52

第四章

探究实验——基于铜碳纳米复合材料的水藻控制方法

——53

本章问题与练习

——56

## 第一章

# 纳米与 MEMS 传感器

### 一、MEMS 传感器简介

MEMS(micro-electro-mechanical system)是微机电系统的英文缩写,也可称为微电子机械系统、微机械、微系统等,是基于微电子技术(半导体制造技术)的发展,将其与光刻、腐蚀、薄膜、LIGA、硅微加工、非硅微加工和精密机械加工等技术进行融合制作高科技电子机械器件。

MEMS 传感器是指通过微电子微机械技术将一些敏感元件(如电容、压电、压阻、热电耦、谐振、隧道电流等)进行加工转换为感应电信号的器件和系统。MEMS 传感器的种类很多,包括速度、压力、湿度、加速度、气体、磁、光、声、生物、化学等各种传感器。

MEMS 主要由传感器、动作器(执行器)和微能源三大部分组成。

MEMS 技术从 20 世纪 80 年代末得到发展,从而受到各国研究人员的广泛关注,其主要的技术分为三种:一是以美国为代表的针对硅基半导体的集成电路加工技术;二是以德国为代表的利用 X 射线进行深度光刻、微电铸、微铸塑技术;三是以日本为代表的微细电火花、超声波加工等微纳精密加工技术。微机电系统是集微传感器、微执行器、微机械结构、信号处理和控制电路、高性能电子集成器件、接口、通信等于一体的微型器件或系统。微机电系统是通过多种学科进行交叉融合产生的,具有重要战略意义的高科技前沿技术,也是未来科技的主导产业之一。

## 1. MEMS 技术特点

### (1) 微型化

MEMS 具有体积小(芯片的特征尺寸为纳米/微米级)、质量轻、功耗低、惯性小、谐振频率高、响应时间短等诸多优点。例如,在一个压力成像器的微系统中,包含有 1024 个微型的压力传感器,整个成像器的尺寸仅为  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ,其中每个压力芯片的尺寸仅为  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 。MEMS 体积之小、加工难度之高已远超常人想象。

### (2) 多样化

MEMS 所包含的功能多种多样,包括数字接口、自检、自调整和总线兼容等,从而具备了在网络中应用的基本条件。另外, MEMS 还具备标准的输出格式,便于与系统集成整合,而且可以按照应用需求,灵活地设计制造出更加多样化的 MEMS。

### (3) 微电子化

采用 MEMS 工艺,可以将具有不同功能以及不同敏感方向或者致动方向的多种传感器(或执行器)集成于一体,通过微传感阵列、微执行器阵列的方式将多种功能的器件集成为一体,形成复杂的微器件系统。微传感器、微执行器和微电子器件的集成可制造出可靠性、稳定性很高的微电子机械系统。

### (4) 适合批量生产

利用微加工工艺,在同一硅片上可以同时制造出成百上千个微型机电装置或完整的 MEMS,这种批量生产的方式可大大降低工业生产的成本。

### (5) 多学科交叉

MEMS 所涉及的学科面极广,涵盖材料、电子、机械、制造、信息与自动控制、物理、化学和生物等多门学科,并集当今科学发展的许多尖端成果于一体。

MEMS 是一个独立的智能系统,可使用微电子微机械加工技术

进行大批量生产,其系统尺寸极小,一般为几毫米甚至更小,内部结构可达微米级甚至纳米量级。例如,常见的 MEMS 产品尺寸一般为  $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ ,甚至更小(图 1-1-1)。

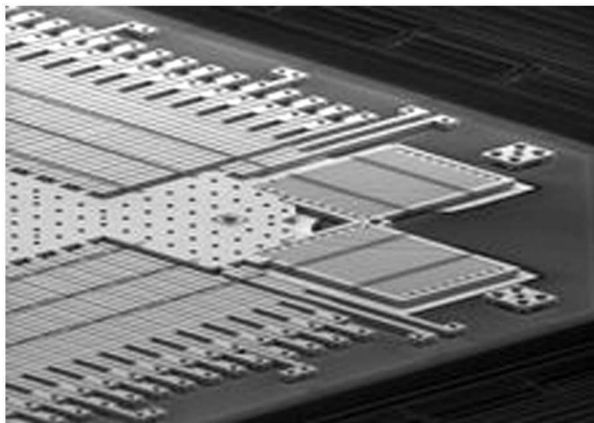


图 1-1-1 MEMS 传感器示意图

## 2. MEMS 传感器的应用

阵列化、集成化和智能化一直以来都是 MEMS 传感器的发展方向。传感器作为一种人类探索未知自然界的触角,是各种自动化装置感知条件变化的神经元,其应用领域十分广泛,受到各国科研人员的广泛关注。利用微型化和集成化的技术来探索新原理、新功能的元件和系统是 MEMS 的功能以及发展目标,并希望以此为基础开辟一个新技术领域和产业。MEMS 具备了很多大尺寸机电系统所不具备的优势,能够完成许多大尺寸机电系统不能完成的任务,也可通过嵌入大尺寸系统的方式,把系统的自动化、智能化和可靠性水平提升到一个新的高度。

MEMS 在传感和生物方面的应用十分广泛,利用 MEMS 制造的常见产品包括 MEMS 加速度计、MEMS 麦克风、微马达、微泵、微振子、MEMS 压力传感器、MEMS 陀螺仪、MEMS 湿度传感器等以及它们

的集成产品。

生物 MEMS 芯片是利用 MEMS 技术制造的一种化学/生物微型分析的检测芯片(或仪器),是在硅衬底上制造出的微型驱动泵、微控制阀、通道网络、样品处理器、混合池、计量、增扩器、反应器、分离器以及检测器等元器件,并将其集成为一种多功能芯片(图 1-1-2)。这种芯片的功能十分强大,可以实现样品的进样、稀释、加试剂、混合、增扩、反应、分离、检测和后处理等过程的分析。例如,目前比较成功的生物 MEMS 芯片是蛋白质芯片生物传感器,这种传感器使用微加工技术,在传感器的表面固定数量巨大的生物活性探针,与待测的蛋白质进行反应后,把得到的信号转化成电信号,再反馈给微型计算机。蛋白质芯片生物传感器主要使用在生物检测上,它的灵敏度高,能实时直观地显示结果。这种技术将传统分析实验室具备的分析功能都浓缩于一个芯片上,是一种纳米高新科技的产物。

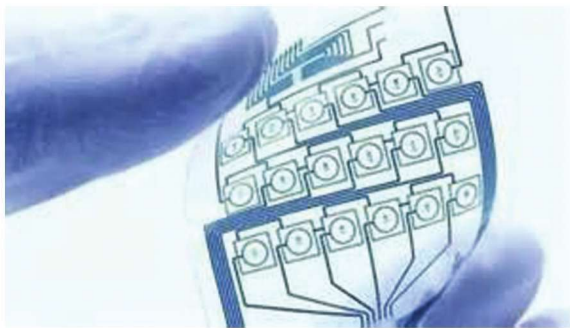


图 1-1-2 MEMS 生物阵列传感器

微型化、集成化、智能化、成本低是生物 MEMS 系统的主要特点。这种系统在功能上具有获取信息量大、分析效率高、系统与外部连接少、实时通信、连续检测等诸多优势。现今,生物 MEMS 芯片的研究已经成为世界各国研究的热点,相信在不久的将来,这项技术将为生物和化学分析带来一场重大的革新。

## 二、MEMS 加工工艺与流程

### 1. 体型微机械加工工艺

体型微机械加工工艺包括去加工(腐蚀)、附着加工(镀膜)、改质加工(掺杂)和结合加工(键合)四种类型。硅体微加工是从硅衬底上有选择性地通过腐蚀的办法除去大量的材料,从而实现所需的悬空结构、模片和沟、槽等。

这里主要介绍腐蚀技术,主要包括干法和湿法两种腐蚀方式。干法腐蚀是指利用反应性气体或者离子流进行腐蚀。利用干法腐蚀技术可以刻蚀多种金属和非金属材料。这项技术既包括各向同性刻蚀,也包括各向异性刻蚀,在集成电路和 MEMS 生产工艺上具有重要的地位。

湿法腐蚀是采用液相腐蚀剂,将待腐蚀的硅片浸入具有特定化学成分和温度的腐蚀溶液内进行的腐蚀。

硅的各向同性腐蚀是指在腐蚀过程中,硅各个晶向上的腐蚀速度均相等,化学抛光属于常见的各向同性腐蚀。 $\text{HF}-\text{HNO}_3$  为最常用的腐蚀液,一般在  $\text{HF}$  和  $\text{HNO}_3$  的混合物中加  $\text{H}_2\text{O}$  或者  $\text{CH}_3\text{COOH}$  进行制备。 $\text{CH}_3\text{COOH}$  相对于  $\text{H}_2\text{O}$  的优越性在于,可以在保持  $\text{HNO}_3$  氧化能力的前提下对腐蚀液进行更大程度的稀释,从而使得腐蚀液在使用期内,其氧化能力都能保持较高的稳定性。硅的各向异性腐蚀,是指在腐蚀过程中,硅不同晶面的腐蚀速率不同,从而进行选择性的腐蚀。

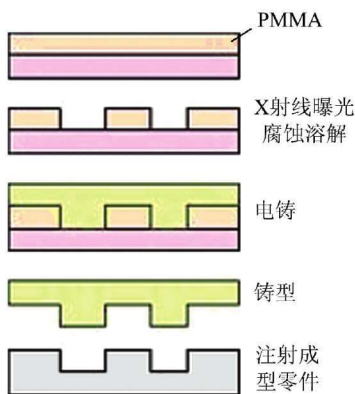
在腐蚀硅微结构的过程中,通过各向异性腐蚀技术可以实现对理想几何形状的控制。另外,在腐蚀深度控制方面可以采用自停止的技术。现今腐蚀自停止技术包括阳极自停止腐蚀、PN 结自停止腐蚀、异质自停止腐蚀、重掺杂自停止腐蚀、无电极自停止腐蚀等多种方式。另外,利用光电效应也可以达到自停止腐蚀的效果。

### 2. 硅表面微机械加工技术

硅表面微机械加工是在晶体硅的表面膜(如多晶硅、氮化硅等)

上沉积出 MEMS 的“机械”(运动或传感)部分,然后将其局部与硅分离,呈现可运动的机构。其中,分离过程主要通过牺牲层(sacrifice layer)技术实现,即在硅衬底表面上先沉积上一层可“牺牲”膜(如  $\text{SiO}_2$ , 可用 HF 腐蚀),再在其上淀积实现运动机构的膜,然后通过光刻技术实现机构图形的显影,并腐蚀出膜的通道。将这些过程完成后,就可以通过牺牲层的腐蚀使微机构得到释放。

制膜工艺和薄膜腐蚀工艺是硅表面微机械加工技术的两个部分。其中制膜工艺包含湿法和干法制膜两种。湿法制膜包括电镀(LIGA 工艺)、浇铸法和旋转涂层法、阳极氧化工艺。如图 1-2-1 所示,LIGA 工艺是通过同步辐射源发出 X 射线,照射到一种特殊的感光胶(PMMA)上,从而获得高宽比的铸型,然后通过电镀或化学镀的方法在铸型沟道内沉积金属,得到需要的金属结构。干式制膜主要包括 CVD(chemical vapor deposition)和 PVD(physical vapor deposition)。薄膜腐蚀工艺主要采用湿法腐蚀的方式,故腐蚀液的选择显得尤为重要。



LIGA技术的一般工艺过程

图 1-2-1 LIGA 技术的一般工艺过程

### 三、MEMS 传感器的主要应用

#### 1. MEMS 压力传感器与 MEMS 麦克风

在汽车电子行业, MEMS 压力传感器的应用十分广泛, 如 TPMS (轮胎压力监测系统)、发动机机油压力传感器、汽车刹车系统空气压力传感器、汽车发动机进气歧管压力传感器 (TMAP)、柴油机共轨压力传感器; 在电子消费领域, MEMS 压力传感器也有着很好的应用市场, 如胎压计、血压计、厨房秤、健康秤、洗衣机、洗碗机、电冰箱、微波炉、烤箱、太阳能热水器用液位控制压力传感器。另外, MEMS 压力传感器于工业电子行业也能发挥不错的价值, 如数字压力表、数字流量表、工业配料称重等。

从工作原理方面, MEMS 压力传感器可以分为电容型、压阻型、压电式、金属应变式、光纤式等。下面突出介绍硅压阻式压力传感器和硅电容式压力传感器, 这两者都是硅片上生成的微机电传感器。

##### (1) 硅压阻式压力传感器

硅压阻式压力传感器是一种力电变换测量电路, 通过用高精密的半导体电阻应变片组成惠斯顿电桥来实现。相对于传统的压力传感器, 硅压阻式压力传感器具有更高的测量精度、更低的功耗以及极低的成本。惠斯顿电桥式的压阻式传感器在无压力变化的情况下, 其输出电压为零, 几乎不耗电。硅压阻式压力传感器的原理和应变片电桥的光刻版本如图 1-3-1 所示。

MEMS 硅压阻式压力传感器的内壁是固定的圆形应力杯硅薄膜, 采用 MEMS 技术在其表面应力最大处, 通过四个高精密的半导体应变片刻制而成, 从而构成惠斯顿测量电桥, 作为力电变换的测量电路。通过这种方式可以将压力这个物理量直接变换成电信号进行输出, 其测量精度可达  $0.01\% \sim 0.03\%$ 。

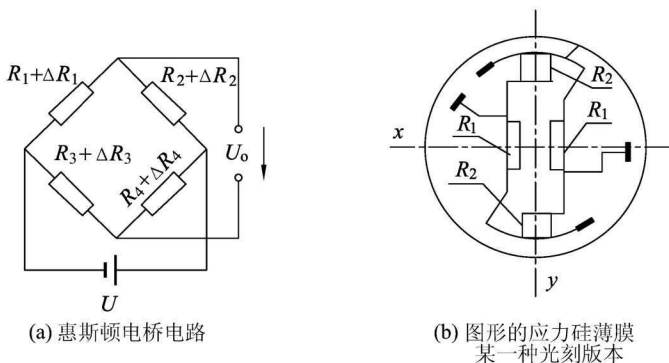


图 1-3-1 压力传感器工作原理

硅压阻式压力传感器结构如图 1-3-2 所示,上下两层部分为玻璃体,中间是硅片,在硅片中间部分是一个应力杯,在硅应力薄膜上部有一个真空腔,从而使之成为一种典型的绝压式压力传感器。硅应力薄膜与真空腔接触的一面通过光刻可以生成如图 1-3-1 所示的电阻应变片电桥电路。当外界压力施加在传感器上时,应力可以经由引压腔进入传感器应力杯中,受外力作用的硅应力薄膜会因此微微地向上鼓起,发生弹性变形,从而使得四个电阻应变片发生电阻的变化,破坏原本惠斯顿电桥电路的平衡,产生与所受压力成正比的电压信号。图 1-3-3 是封装如 IC 的硅压阻式压力传感器实物照片。

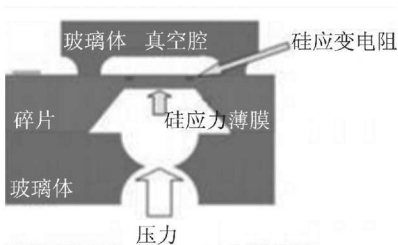


图 1-3-2 硅压阻式压力传感器结构

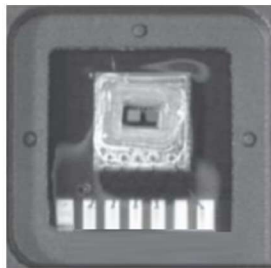


图 1-3-3 硅压阻式压力传感器实物

## (2) 硅电容式压力传感器

硅电容式压力传感器是采用 MEMS 技术在硅片上加工出横隔栅状结构,使上下两根横隔栅成为一组硅电容式压力传感器。在受到压力作用时,上横隔栅将会向下位移,从而改变上下两根横隔栅之间的距离,进而改变板间电容的大小,以达到改变信号输出的目的。硅电容式压力传感器实物图如图 1-3-4 所示。

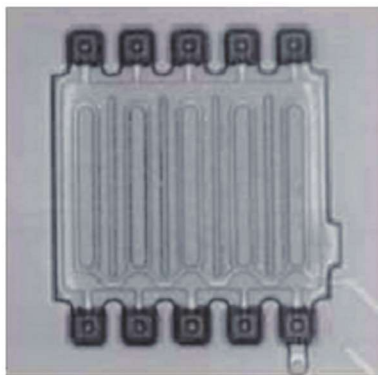


图 1-3-4 硅电容式压力传感器

MEMS 麦克风是一种微型的压力传感器。其工作原理是利用声音变化所产生的压力梯度,使电容式微麦克风内部的声学术振膜受声压的作用而产生形变,从而使得声学术振膜与硅背极板形成的电容大小发生变化。此电容值的变化通过转换电路转化为电压的变化输出,再经过放大电路将此电压信号放大输出,从而将声音信号转化成电压信号。

MEMS 麦克风通过硅薄膜来检测声压,在制造过程中可以在芯片上集成一个模数转换器,从而形成具有数字输出功能的麦克风。由于大多数便携式的应用都需要将麦克风的模拟输出信号转换为数字信号进行处理,因此麦克风的系统架构可以设计成完全数字式的。这样一来,既可以去除容易产生噪音的模拟信号的影响,而且能简化

总体设计。

## 2. MEMS 加速度传感器

加速度传感器是一种惯性传感器,可以用来测量物体在加速过程中所受的力。加速度可以是常量,也可以是变量。

采用 MEMS 技术制造的加速度传感器被称为 MEMS 加速度传感器。

通过微机电系统技术,可以使其尺寸大大缩小,一个 MEMS 加速度传感器的尺寸甚至只有指甲盖的几分之一大小。相对于传统的传感器,它具有体积小、重量轻、成本低、功耗低、可靠性高、适于批量化生产、易于集成和实现智能化等诸多优点。

MEMS 加速度传感器在我们实际生活中有广泛的应用,如 Thinkpad 笔记本电脑的内置 MEMS 加速度传感器,可以动态地监测笔记本在使用过程中的振动,并根据这些数据,系统能够智能地选择关闭硬盘还是继续运行,这样可以最大程度地避免由于振动造成的损失(比如在颠簸的工作环境,或者由于计算机摔坏造成硬盘损害,最大程度地保护硬盘内的数据)。

另外一个普遍的应用是在很多数码相机和摄像机里,利用 MEMS 加速度传感器来检测拍摄时手部的振动,并根据这些振动,自动调节相机聚焦功能。

此外,还可以采用 MEMS 加速度传感器来分析发动机的振动以及汽车防撞气囊的启动等。

MEMS 加速度传感器是如何工作的呢?

目前, MEMS 加速度传感器较为成熟的技术可以分为三种:压电式、容感式和热感式。

压电式加速度传感器也可以简称为压电加速度计。它也属于惯性式传感器。它通过某些具有压电效应的材料(如石英晶体),在受到振动时,质量块对于压电元件的作用力随之变化,当被测振