

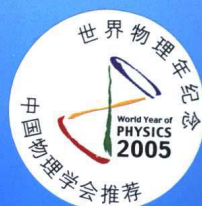
走进科学殿堂

清晰的 纳米世界

显微镜终极目标的千年追求

章效锋 著

清华大学出版社



走进科学殿堂

清晰的纳米世界

显微镜终极目标的千年追求

章效锋 著



清华大学出版社 北京

内 容 简 介

纳米世界前景诱人,但如果不能够看到这些纳米尺寸的物质,则一切设想都是空谈,纳米应用也将成为纸上谈兵。本书的讲授从物理学中最先认识的光的传播开始,历经折射与放大、光学显微镜的开发与完善、光的波动研究、电子显微镜的诞生及电子显微术的发展,直到可观察原子又可移动原子的扫描隧道显微镜的问世,同时穿插着物理大师的各种故事,体现了人类对不可知的微观世界的不懈探索精神。全书以探求微观世界的手段拓展为主线,兼对物理原理、应用范围及其他相关的发明作简单介绍,力图使读者对这部分历史的原貌有一个较为系统的了解,最终向读者展现了人类在眼见为实的信条下对显微术终极目标——清晰的纳米世界——的不懈追求。

版权所有,翻印必究。举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

本书防伪标签采用特殊防伪技术,用户可通过在图案表面涂抹清水,图案消失,水干后图案复现;或将表面膜揭下,放在白纸上用彩笔涂抹,图案在白纸上再现的方法识别真伪。

图书在版编目(CIP)数据

清晰的纳米世界:显微镜终极目标的千年追求/章效锋著. —北京:清华大学出版社,2005.6
(走进科学殿堂)

ISBN 7-302-10918-4

I. 清… II. 章… III. 纳米材料—普及读物 IV. TB383-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 040913 号

出 版 者:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社 总 机:010-62770175

地 址:北京清华大学学研大厦

邮 编:100084

客户服务:010-62776969

责任编辑:宋成斌

封面设计:常雪影

版式设计:肖 米

印 装 者:北京嘉实印刷有限公司

发 行 者:新华书店总店北京发行所

开 本:170×230 印张:16.25 插页:8 字数:190 千字

版 次:2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-10918-4/TB·90

印 数:1~4000

定 价:33.00 元



章效锋

1986年毕业于中国科学技术大学物理系。1986年起在中国科学院沈阳金属研究所和北京电子显微镜实验室师从郭可信先生学习电子显微学并进行高温超导材料的结构研究，1989年在沈阳金属研究所获硕士学位，1990年赴德国工作。1992年转赴比利时安特卫普大学物理系师从Gustaaf Van Tendeloo教授，于1994年获博士学位。自1995年起先后在美国三个国家实验室工作。现任美国伯克利国家实验室研究员，从事结构材料、纳米材料及复合材料的合成与电子显微学结构研究。发表学术论文近百篇，组织编写英文学术专著两本。

Email: xfzhang@lbl.gov

Biographical Sketches

1981-1986: Department of Physics, University of Science and Technology of China. Received Bachelor of Science degree in 1986.

1986-1989: Institute of Metal Research, and Beijing Laboratory of Electron Microscopy, China. Master degree research on high-T_c superconducting materials using transmission electron microscopy, supervised by Professor K.H. Kuo. Received Master degree in 1989.

1990-1992: Jülich Research Center, Germany, study on high-T_c superconducting materials.

1992-1994: Department of Physics, University of Antwerp, Belgium. Received Ph. D degree in 1994.

1995-Present: Working in three National Laboratories in the United States of America. Currently working in Lawrence Berkeley National Laboratory as a staff scientist. The research interests include synthesis and electron microscopic characterization of structural materials, nanomaterials, and nanocomposites. Publications include about 100 papers in peer-reviewed scientific Journals, and 2 edited monographs.

Email: xfzhang@lbl.gov

显微镜发明始于公元16世纪末期。最初的外观呈直筒形，由两个透镜组成，放大倍数可至9倍。制作镜体的主要材料是木材、象牙和纸板。镜体外覆以皮子、羊皮纸或鱼皮等，再加上金饰。全部手工制作，美轮美奂，主要作为上流社会的娱乐玩具(图2-1)。随着时间的推移，显微镜的科学研究功用逐步被重视。英国科学家胡克于1665年推出了一些极具前瞻性的设计，其中一种为沿用至今的侧立柱式显微镜(图2-4)。照明系统由一盏油灯和一个水瓶组成，使样品上得到较明亮均匀的光照。

图2-1

17世纪80年代的显微镜，具有很高的观赏价值。

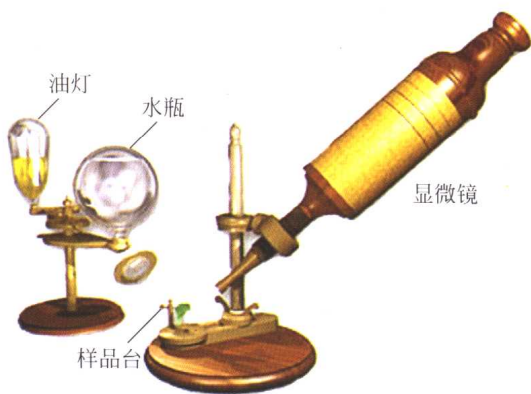


图2-4

17世纪晚期胡克设计的悬固于一个侧立柱上的显微镜，可用来研究尺寸较大的活的生物样品。

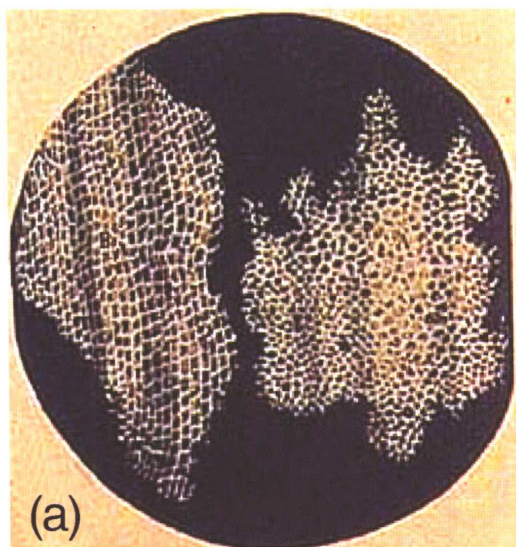


图 2-5(a)

胡克根据他的显微观察绘制的软木的网状结构图。

胡克不仅对显微镜的制造提出了革命性的新设计，更利用显微镜做出了大量出色的研究成果。最著名的工作是他对软木（用于酒瓶塞等）的微观结构的研究。他发现软木内含有许许多多微小的充气孔，使软木具有极其特别的特征，如很轻、结实，但却能被挤压缩（图 2-5(a)）。胡克在显微学研究上另一著名的工作是他绘制的跳蚤图像（图 2-5(b)）。由于 17 世纪时照相技术尚未问世，所以显微观察都以手绘的形式记录下来并流传后世。图 2-5 中所显示的显微图作为传世经典，其观察之仔细，手绘之精美、准确，令人叹为观止。



图 2-5(b)

胡克根据他的显微观察绘制的跳蚤图。

与胡克同时代的另一位杰出的显微镜制造大师和显微学先锋列文虎克也同样取得青史留名的成就。其中之一就是他凭借着自制的显微镜对自然界中的很多物质进行显微观察，并在人类历史上首次发现了微生物的存在。图2-7显示的是他分别于1674年和1679年发表的海藻和兔子精子的显微像。令人赞叹的是，他所发表的这些精美的手工绘制显微像，全都是借助于看起来普通而又简单的显微镜获得的。这些显微镜都是他自己制造的，形状如图2-8所示。一个小小的玻璃球双凸透镜被夹在两个金属片之间，单眼透过玻璃球透镜观察被固定在一个金属棍尖上的样品，如此可以将微生物放大50~300倍。

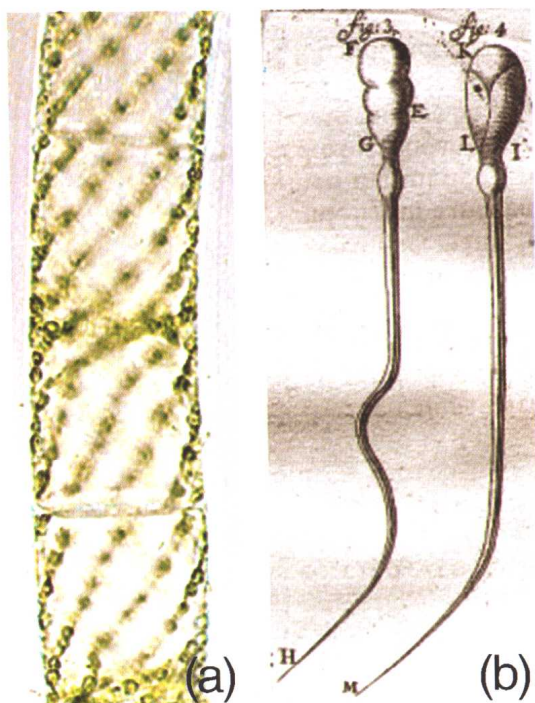


图2-7(a)

列文虎克用显微镜观察到的一种绿色海藻的结构，每一根绿色条带都是由绿色小球组成，绿色条带的周长与人类头发丝的周长相仿。

图2-7(b)

列文虎克用显微镜观察到的，游动的兔子的精子。

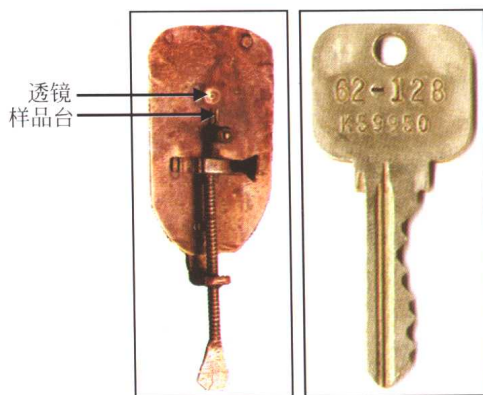


图2-8

列文虎克制造的简式显微镜（左图），只有普通的钥匙大小。

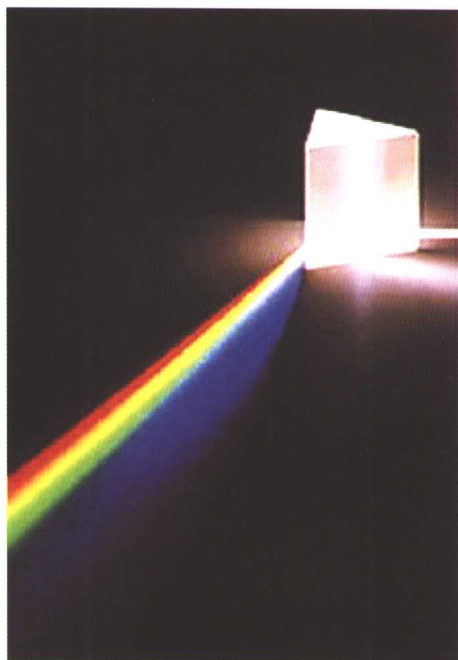


图 2-12

日光通过三棱镜后发生的色散现象。

虽然 17 世纪列文虎克和胡克等人利用显微镜在微观观察上做出了很多骄人成绩，但当时的研究有很多局限，其中之一来自于显微镜透镜色差。色差的产生是因为光在玻璃棱镜中的折射率与光的波长（或颜色）有关，所以入射时看似为一束白光的太阳光，经棱镜折射后，不同颜色的光会截然分开，形成美丽的七色光谱，称为光的色散现象（图 2-12）。在显微镜或光学仪器中光线射入玻璃透镜后出射时即会出现色散现象，如不矫正，会使所成的像具有彩色光边并且模糊。这一时期，色散以及其他各种涉及理论和制造工艺上的问题亟待解决。图 2-14 中的照片显示的是照相机透镜色差效应的一个例子。

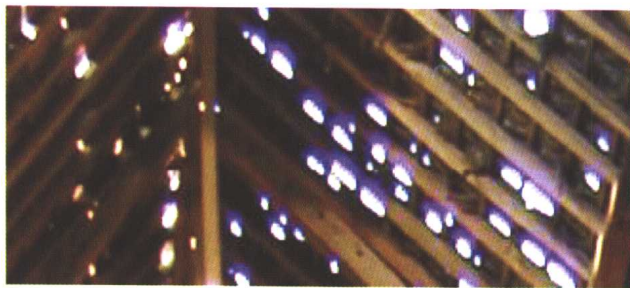


图 2-14

照片显示木屋顶漏洞处出现青色边缘轮廓，这是由照相机透镜的色差造成的。

自从 17 世纪末期第一台显微镜问世后，显微镜的发展从初期的观赏性逐渐演变为实用性。到 19 世纪，显微镜已经基本定型为侧柱式设计，镜架为黄铜制造，具有轮盘式更换透镜装置，配备双目镜，镜筒角度可调节。图 2-16 显示一台 19 世纪后期英国制显微镜，整体设计非常接近现代光学显微镜。

与显微镜本身的发展相配套的是显微样品制作标准的形成。直到 19 世纪，带孔的象牙、杨木、黑檀木或红木制的载片是各类显微镜的标准配备。装在孔里的样品用两片透明的石英片夹住。常见的样品包括跳蚤、虱子、鼠毛、鱼鳞、皮肤、种子、木头切片等(图 2-17)。



图 2-16

1870 年英国制黄铜显微镜，当时价值约为 125 英镑。

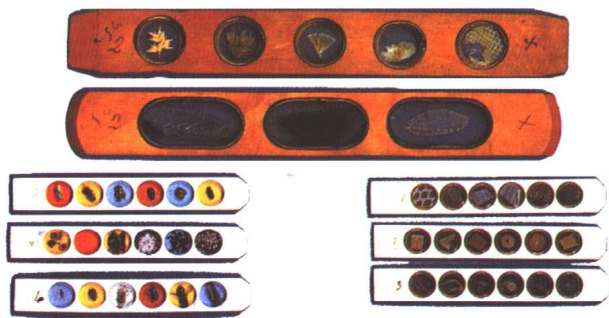


图 2-17

1800—1830 年间典型的木制和象牙制的显微镜样品载片。



图 2-19

由李斯特于 1826 年 3 月设计的显微镜，色差及球差像畸变被大大减小。

自显微镜透镜的色差问题在 1800 年左右得到完满解决之后，英国显微学家李斯特于 1826 年设计并由伦敦制造商图利制造了一款显微镜(图 2-19)。这台首次同时达到极小的色差和球差的显微镜被认为是显微镜发展史上最重要的显微镜之一。至 19 世纪末，光学显微镜的分辨率被推至极限的 0.2 微米，实现了真正意义上的明察秋毫。图 2-25 显示的是一台现代光学显微镜。光学显微镜使人类发现了丰富多彩的微观世界，可以说光学显微镜的发明和使用打开了人类通往微观世界的第一扇门。



图 2-25

现代光学显微镜。

由太阳发出的外太空电荷到达地球并与地球磁场发生作用使大气层中的分子电离而产生绚丽的极光(图3-1)，这与实验室真空中经电子激发而产生阴极射线是出于相同的道理。在对阴极射线进行研究的过程中，德国物理学家伦琴发现了能够穿透物质的X射线。他用X射线为夫人所拍摄的历史上第一幅手部X射线透视照片(图3-4)轰动世界，成为X射线诞生的经典标记。此后，X射线被广泛应用于医学及自然科学领域。通过X射线衍射在人类历史上首次证实了晶体具有完美的对称结构，导致了晶体学的诞生。无独有偶，电子显微镜的诞生也与对阴极射线的研究密切相关。



图3-1

摄于芬兰的北极极光照片。



图3-4

伦琴妻子带戒指的手骨X射线透视照片。

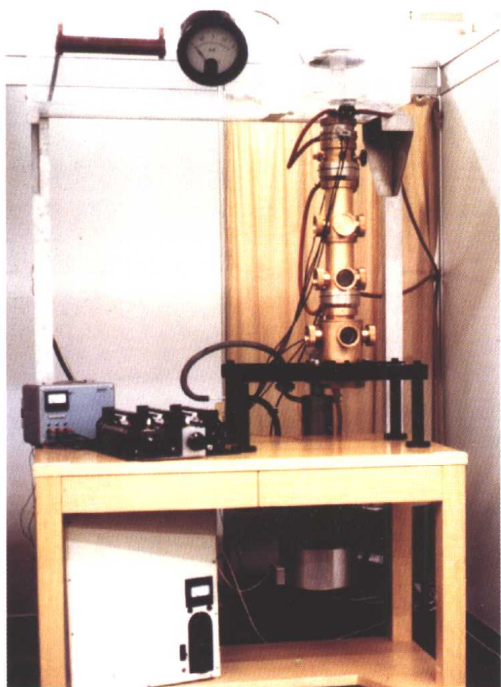


图 3-7

鲁斯卡 1933 年设计制造的立式电镜，分辨率首次超过光学显微镜。

19 世纪下半叶对植物及生物疾病的研究导致了对病毒存在的推想，但光学显微镜分辨率的局限使得病毒存在的直接证据一直无法获得，因此想要拥有一种具有更高分辨率显微工具的渴望也就格外强烈。电子显微镜于 1931 年应运而生。

电子显微镜最早的发明工作始于德国工程师、物理学家鲁斯卡。图 3-7 显示的是由鲁斯卡制造的第一台立式结构电镜。这台配有三级透镜的电子显微镜设计先进，做工精良，估算的分辨率为 50 纳米。这样的分辨率自然会被早已迫不及待的生物和植物学家们用来解决病毒疑点。图 3-8 就是鲁斯卡的弟弟拍摄的牛痘病毒的照片，显微像中每个黑斑对应一个病毒。

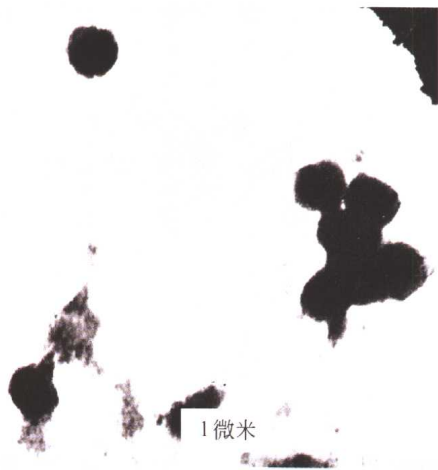


图 3-8

小鲁斯卡在 1940 年前后拍摄的牛痘病毒的照片。

鲁斯卡设计制造的第一台立式电镜，设计观念之先进，即使经历今后几十年的不断发展，电镜的基本构造也并没有本质变化，都是由电子枪、三级磁透镜、样品室、荧光屏及照相室几大部分组成的（图 3-11）。当然，电镜的分辨率已从昔日的纳米量级发展至今日可分辨单个原子的水平。图 3-20 显示了历史上首张原子分辨率电子显微像，是由饭岛和考利于 1971 年获得的。这张像的点分辨率达 0.35 纳米，标志着原子点分辨率高分辨像的诞生。

图 3-11
现代透射电镜外型示意图。

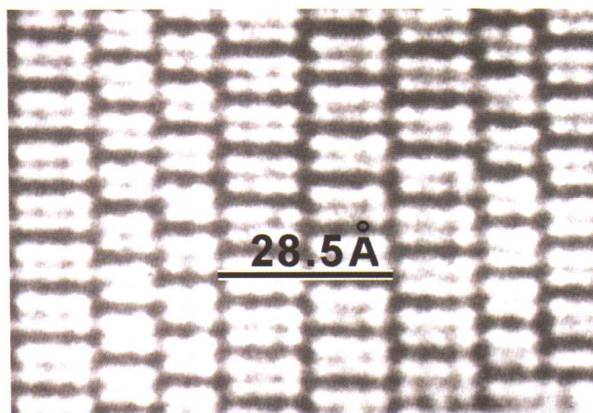
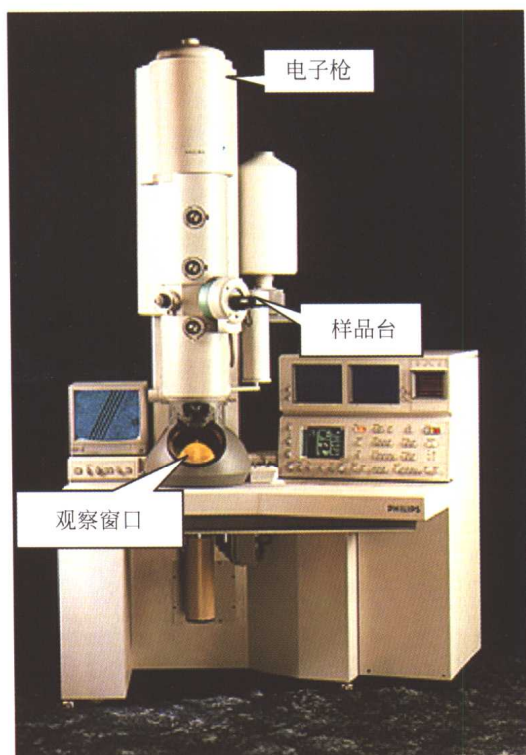


图 3-20
第一张二维原子分辨率电子显微像，点分辨率大约 3.5 埃，是由饭岛沿 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 化合物的 b 轴拍摄的，发表于 *J. Appl. Phys.* 1971, Vol. 42, P5891。图中灰色的点对应沿电子束方向投影的金属原子柱，黑线处对应着距离太近尚不能分辨的原子。

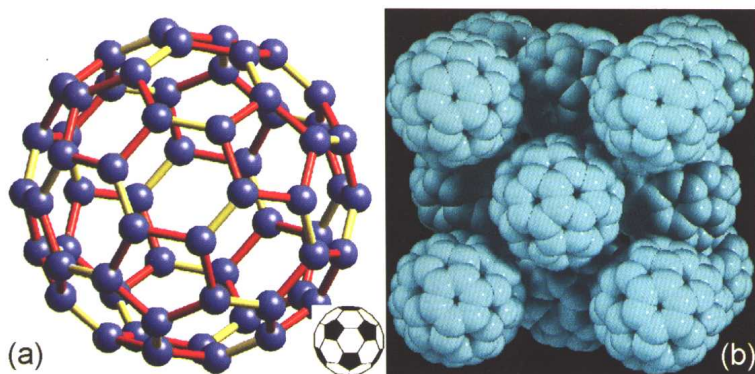
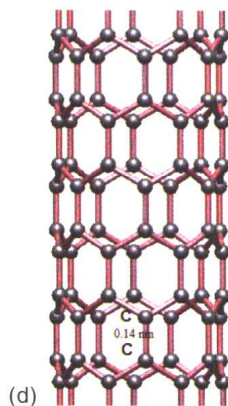


图 3-33(a)

(a) 图为 60 个碳原子在球面上排列构成的 C_{60} 分子结构图。这种分子结构与足球形状相仿，参见小足球图片。

图 3-33(b)

(b) 图为由 C_{60} 分子排成的面心立方晶体。



现代电子显微镜的原子分辨本领使得人类能够探知纳米世界中原子的分布，清晰的纳米世界终于呈现在人们眼前了。图 3-33 显示的是由碳原子构成分子，分子又进一步构成晶体的例子。在研究这种碳分子的过程中，饭岛借助于电子显微镜发现了一种由石墨碳面卷成的中空无缝碳管，直径仅数纳米（图 3-34）。可以说，没有高分辨率电子显微镜，就不可能发现这种纳米碳管的存在，更遑论确定它们的结构了。经过大半个世纪的努力，身怀绝技的电子显微镜在现代材料科学研究中已成为不可替代的工具，开启了人类通往微观世界的第二扇门。

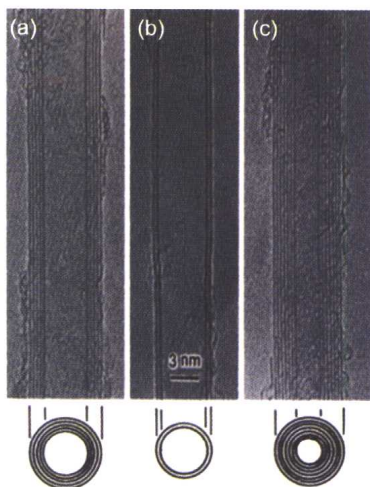


图 3-34(a), (b), (c)

(a) ~ (c) 图为饭岛于 1991 年首次发表的纳米碳管的高分辨率电子显微像，分别显示了由 5 层、2 层和 7 层同心中空卷曲密封石墨面构成的纳米碳管。

图 3-34(d)

(d) 图为由一层石墨面构成的纳米碳管的原子结构示意图，碳—碳原子间距为 0.14 纳米。

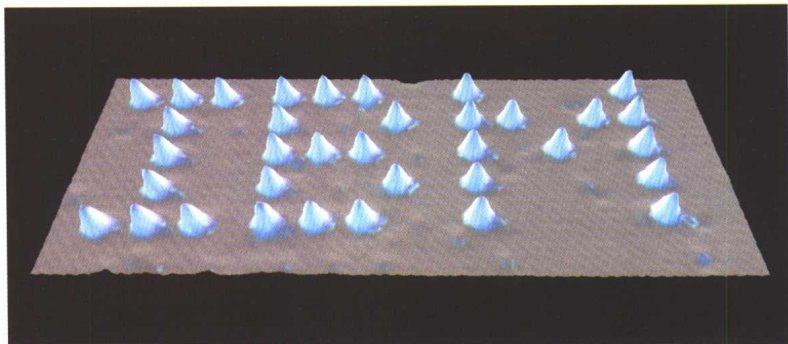


图 4-1

首例人工排列原子图案，利用扫描隧道显微镜将 35 个氩原子在镍金属 (110) 表面上排出 IBM 字样。(照片由 IBM 公司提供)

1931 年问世的电子显微镜使人类拥有了看清纳米世界的能力。而 1982 年由宾尼希和罗雷尔发明的扫描隧道显微镜，使人类更进一步能够亲手操纵原子来建设想像中的纳米世界，打开了人类通往微观世界的第三扇门。

1990 年美国 IBM 公司的艾格勒等人用了整整一天的时间，借助于扫描隧道显微镜完成了人类有史以来第一幅将原子按照人类的意愿调动而排成的图像 (图 4-1)。当然，扫描隧道显微镜之所以称为显微镜，也还因为它对物质表面结构的显微成像功能。图 4-2 显示的是借助扫描隧道显微镜获得的硅表面和金表面的结构像，可分辨出单一的硅原子和金原子列。

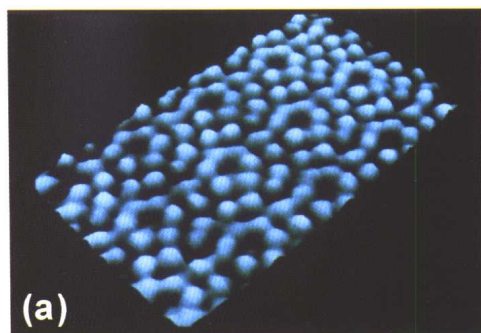


图 4-2(a)

原子分辨率的硅表面扫描隧道显微像。

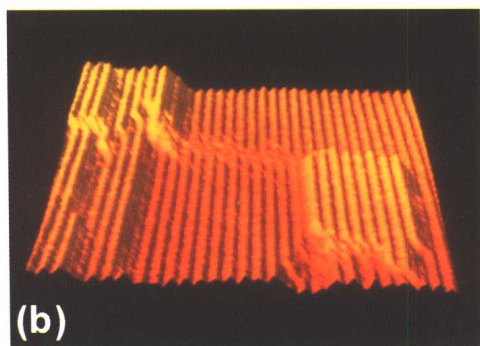


图 4-2(b)

金表面的扫描隧道显微像，可分辨出单一金原子列。照片中颜色是人工加上的。(照片由 IBM 公司提供)

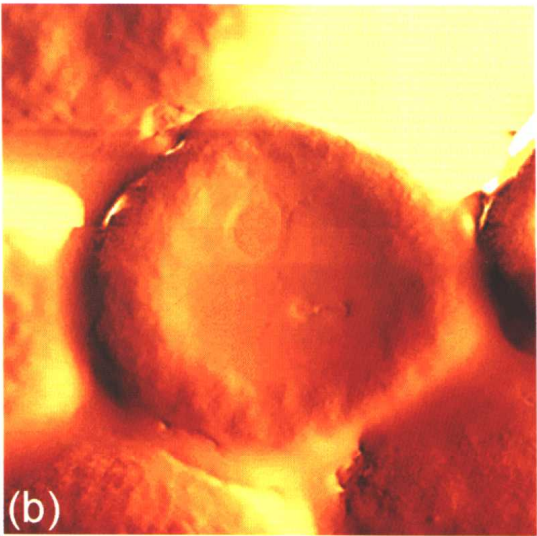


图 4-7 (a)
德国 JPK Instruments 公司生产的原子力显微镜。

图 4-7 (b)
利用原子力显微镜获得的红细胞显微像，照片总宽度为 8.5 微米。

由扫描隧道显微镜衍生出的原子力显微镜(图 4-7)及其后的系列产品构成了可用于操纵原子和结构改造的针尖显微镜家族，被誉为针尖上的实验室。1993 年，艾格勒等人使用这种显微镜制成“量子栅栏”(图 4-8)，这种人工操纵原子制成的原子量级的功能元件开启了原子构件工程。

人类从 3500 年前开始对光的传播进行探究，17 世纪发明光学显微镜，20 世纪初制造出突破光学显微镜分辨率的电子显微镜，到 20 世纪末又使可操纵原子的扫描隧道显微镜成功问世，这些发明史上的里程碑使人类在踏进 21 世纪的时候，已经拥有了看到原子和分子并能够操纵它们的能力，进入了人工操纵原子的时代。一个可以被人类改造的精彩的纳米世界，终于清晰地呈现在世人眼前了。

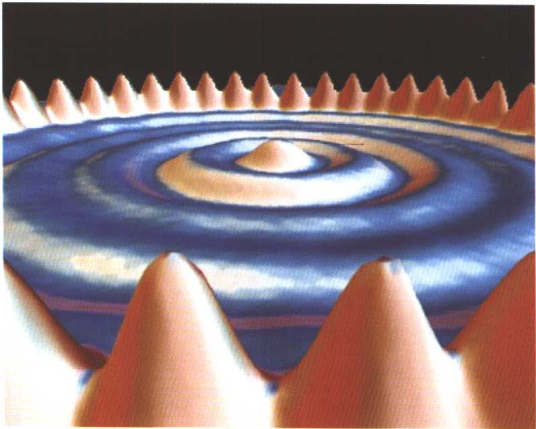


图 4-8
利用扫描隧道显微镜人工将 48 个铁原子在铜表面上排列成直径为 14.2 纳米的圆形量子栅栏。(照片由 IBM 公司提供)