红细胞: 微米量级, DNA 直径: 纳米量级, MEMS (微机电系统): 微米; 碳纳

米管,碳 60,原子:纳米量级。 定义:在原子、分子、超分子尺寸范围内的物质进行操控。 Richard Feynman:底下空间大得很。OMNI,nanotechnology,克林顿 资金。新定 义:理解控制 1-100nm 尺寸的事物。

实现:自上而下(top-down)(分解系统)(硅片 催化 纳米吉他) 自下而上(bottomup)(合成)(碳纳米管)(自组装)

纳米材料: 在三维空间中至少一个维度上处于纳米尺度。 维度: (一个维度在纳米尺寸) 二维 Superlattice (超晶格)、Graphene (石墨烯)、 MoS2、量子阱(Quantum Well), (两个) 一维纳米管、纳米线 wire、杆 rod, (三) 零维碳 60、量子点、fullerenes(富勒烯(包括 C60))。诺奖:石墨烯 C60特性(宏观):光学 Optical 颗粒越小,发光蓝移(波长变短)、电学、物理、化学 纳米金 红色 可弯折ε= t(hick) / 2r x 100% 熔点低

特性不同原因: Quantum confinement 量子限制、维度、电子传输、比表面积变大 (S/V)、催化能力强。

生物检测低成本。Why 纳米:寻找新材料、发现新性质、理解自然界纳米物质。 2.特殊性能的原因:量子限域效应(尺寸越小,带隙增大)、维度效应、电学输运 机制 (扩散输运→弹道输运、隧穿)

·用于区分不同物理体系(纳米:介观体系)的特征长度:费米波长(附近:量子限 平均自由程(微粒与其他微粒相邻两次碰撞之间所通过的距离),相位相关 域效应). 长度(失去相干性前传播的距离)

运输特性:量子限域、弹道运输、相干效应

·晶体管:真空管(防止金属氧化、减少电子散射)→MOSFET(p-type FET + n-type FET=CMOS)

·纳米电子器件的优势:功耗低、速度快、集成度高 (功耗:弹道运输;Precisely control: reduced size ;Speed: High mobility ;Cost: Self-assembly)

Teduced size - Speed: Fright Mobility (LOSI: Self-assertibly)

3. Materials->Processing->Microstructure->Properties->Applications
(材料--加工->微观结构->性能--应用)

-机械性能: 足够小,无缺陷,因而表现出理想的强度; 内部受到的应力小,所以柔性 - (thermal)热性能: 可以设计成比每种散装材料的导热性更好(或更差)纳米

管-中空 4. Carbon 的 2s 和 2p 轨道能级差小,二者可以相互耦合,产生很多种不同的杂化 方式,而且相比 Si 和 Ge,carbon 的内层轨道比较简单,不会对外层产生太大的影响;而硅和锗的内层轨道更复杂,会对价电子产生更多影响(只有 sp3 杂化)。 (掺杂少可以实现同样的导电性,可以兼顾透光性和导电性)

·CNT(碳纳米管) 制备:碳纤维→碳纳米纤维→多壁碳纳米管→单壁碳纳米管

C_h=n a1+m a2

(自然生长纯度 66.7%)

if (2n+m)/3 = i (i 为整数) 金属性, else 半导体性

分类: 单壁 (Single-wall, SWCNT, typical radius 1nm)、多壁 (MWCNT, typical radius > 10 nm)

特点与性质: ①密度小,拉伸强度高,可 ②电流承载能力强,做针尖 场发射效果好(针尖越细,场强越高) ③导热性好,高温下稳定 ④造价高 应用: ①AFM 针尖 基因检测探针 关速度很快, 可以做更大的屏幕 机械存

储 ③纳米镊子(Nanotweezers) ④超灵敏传感器 ⑤储氢材料(中空),也可 储存锂离子,制作使用寿命更长的电池 ⑥附着于扫描探针显微镜的探针上 ⑦ Superstrong Materials

(m,m) / ARM CHAIR

例子: ①碳纳米管复合材料: 在材料中掺杂 CNT(透明、高弹性)透明导体薄膜 ②CNT Yarn 碳纳米管纱: MWCNT,耐高温、导电、高强度纤维 ③氢气存储 (SWCNT) ④CNT based transistor: SWCNT AMOLED ⑤Nanotube Computer (缺点: Bigger, slower, higher VDD 漏极电压)

(缺点: Bigger,slower,nigner VDD /爾/(X-PL) / 富勒烯: 最对称的大分子, 化学键和足球形状→incredible strength ①弱范德华力作用下的晶体-润滑剂 ②大表面积-催化剂 ③高温(~500℃)高压 ④空心的-可以作为输运的载体(caging particles),可能是药物输送的有用"炮弹", 能穿透细胞壁, 无反应(在血流中安全移动) ⑤化学性质稳定如石墨-五边

压 ④空心的-可以作为橱运的软件(caging particles),可能定约秒棚运的厅用 A 弹",能穿透细胞壁,无反应(在血流中安全移动) ⑤化学性质稳定如石墨-五边形处最活跃(六边稳定,五边反应活性大) ⑥超导性 ·炭黑 10 - 400 nm 应用:轮胎、黑色颜料、塑料、干电池、防紫外线等。 5. ·氧化锌纳米材料(有极性的表面,生长的材料非常丰富)的合成:①物理气相沉积 PVD(VLS、VS、VSS)(高温,质量好,缺陷少)(冷刮水:气密性、碳:催化剂) ②化学湿法 Wet chamical method(水热分解、电沉积)(低温、低成生物,2014年2月(1915年)(《金融》(1914年)(1915年)(19 本、缺陷多)(水解。HMTA+Zn(NO3)2·6H2O)(Seedless/seeded growth) ③脉冲激光沉积(可控性差,产量低)④化学气相沉积(高成本)⑤分子束外延(高成

碳纳米管的合成:

(电弧放电) 生产高质量碳纳米管的最古老和最好的技术之一 1)Arc Discharge 纳米管的生长机理尚不清楚,生长条件与合成产物缺乏很强的相关性。 ②化学气相沉积 CVD 使用这种方法,当城纳米管在高温下分解并通过过渡金属 催化剂(通常为 Fe、Co 或 Ni)时,碳纳米管由含碳源(通常为气态)产生。high

·生长位置: 顶部-衬底和催化剂之间相互作用弱(催化剂被抬起); 底部-衬底和催化 剂之间相互作用强·长出单壁/多壁碳管:一般由催化剂颗粒的大小来决定 优势:purer、lower temperature、可以控制碳管的生长;·劣势: 尽管产量变高 了,但是质量变低了

Laser Ablation (激光烧蚀) 不太可控, 产率不高; 产物很丰富, 可以得到 -些别的材料结构

石墨烯的合成 ① 机械剥离:品质很好,但是不能大面积加工,尺寸很小 ②化 · 中全体的音成 ① 机械刺离、品质保好,但是不能人国快加工,尺寸保尔 ②化学气相沉积 CVD on Ni or Cu。 - Ni: a carbon segregation (离析) and precipitation (沉淀) process 高温下,反应气体在 Ni 表面分解,碳原子在 Ni 薄膜中溶解,随着温度降低,碳原子的溶解度降低,从 Ni 的表面析出,形成石墨烯。这个过程很难抑制多层结构的生长。 - Cu: 一种表面反应过程,具有自限制性质。铜具有超低碳的溶解度。即使反应物浓度高或者生长时间长,铜中只有少量的碳溶解。石墨烯形成的碳源大部分来自在铜表面的催化分解。石墨烯生长三层,铜表面完全覆度的碳化料和显微,后应物不是操生长层。 盖,没有催化剂暴露,反应物无法进一步分解和生长。因此,铜上的石墨烯生长是一个表面反应过程,具有自限性,适合生长单层的石墨烯。 TiO2 纳米材料的合成 ①Sol-gel (溶胶-凝胶) 钛醇盐->加入酸(催化)发生水解

反应->缩合反应 ②High Pressure Hydrothermal(高压水热)(高压提高水沸点、 提高反应温度)得到纳米线 ③Anodic Oxidation(阳极氧化)得到纳米管 ①温度低:水热反应-在柔性衬底上生长,成本低;温度高:晶化好,但对 设备要求高 (造价高)、衬底兼容性不好 ②高能过程: 品质很好, 但是能量释放比 较快,可能性差,可以寻找新的材料。 6. 一、材料成分表征(原子/构成成分)

光谱学-研究物质和电磁辐射之间的相互作用,其中吸收和辐射和能级信息相关 (X) (X) 外线光电子谱): 利用光电效应,给不同能量的光子,看电子能否发射出来; 只能表征表面的材料 (厚度<10nm): 因为内部的电子出来经历的散射比较大,不准确。②AES(俄歇电子谱): 一个电子被打出去了,留下一个空穴,外层电子跃迁下来: 可能发射另一个电子(Auger),可能发出 X 射线。(发射电子(俄歇): 原子序数小; 发射光子(X 射线荧光谱):原子序数人

家):原子序数八) 友射元子(X射线灭元谱):原子序数大) 2、Mass spectrometry <mark>质谱分析</mark>:把原子变成带正电的离子,然后测量质荷比; 高度可以代表丰度(将最多的一种定为 100,称为 base peak)(准度高 设备大) 二、材料结构信息的表征(晶体结构)·晶体 Crystal,(原子周期性排列) amorphous 非晶体 单晶体:整个材料中原子均是一样的排列方式 多晶体:多种 小区域(晶畴)构成 <mark>晶体的现代定义</mark>:任何能产生尖峰衍射图案的材料 - 亚原子尺度:单个原子的原子结构决定原子间的相互作用。- 原子尺度:材料中

的原子排列的差异会导致不同的性质。- 微观结构: 晶粒尺寸和排列确定材料的性

从衍射图样总可以得到: - Peak position 入射角的大小,和两个原子层之间的间距相关 - Peak height - Peak area 积分面积的大小,和晶体成分的比例有关 - Peak shape - Peak width 和每个单晶成分占据的大小有关系,和应力也有关(越 sharp 晶体结构越好)

显微学(微观结构) 光学显微镜: -瑞利判据: 分辨率 δ=0.61λ/μsinβ=波长/ 数值孔径

扫描电子显微镜 SEM:背散射/二次电子

- 热电子发射电子枪-通过加热,使电子的能量超过势垒,因此能量分布的范围比

- <mark>场发射</mark>电子枪①针尖更细,亮度更高,单色性也更好(电子都分布在费米面附近)(能量展宽 Energy Spread 小)。②需要高真空(非真空有污染物,会发生电 会改变功函数, 使发射电压不稳定; 也会使环境气体分子分解; 散射增强),

因此造价也更高。 - Gaseous SEM (环境 SEM) (不同气体、非真空环境) 最需要高真空的是电子枪, 因此可以采用分级真空的方式。降低了成像质量,相当于做了折中。

3.2 电磁透镜: (洛伦兹力电磁偏转) 聚焦程度是连续可调的; 切换光阑大小可以调节光斑; 可能会出现加热的现象,因此需要冷却; 图像可能出现旋转。 非理想成像: ①球差: 离轴光线通过透镜会在不同的地方汇聚。②像差: (不同波 长焦距不同)与电子能量的单色性有关系;亮暗边界颜色分离的条纹。③像散:绕 光轴的磁场不均匀。-非理想效果造成的分辨率可能有很大的差异

4.1 样品制备: ①样品导电: 只需要用导电的胶带和胶水使样品和样品台之间形成好的导电效果,将电子导走。②样品不导电: 在样品之上形成导电的薄膜(碳、 金)。否则电子会聚集形成电荷区,成像也会变形。

金)。百例电子表来采加速间径,成像色云文形。 4.2 探测:①Backscattered electrons(背散射电子)能量较高;可以显示成分的衬度信息;原子密度大,(穿透力弱),背散射多,亮度大,检测背散射的时候,可以在探测圆环上加上小的反向电压(低能电子不会被收集)。②Secondary electrons (INRECTANDUM TO THE CONTROLL OF THE CONTROLL atomic composition 表面原子组成。⑤characteristic x-ray 特征 x 射线 thickness atomic composition ⑥cathodoluminescence 阴极发光 电子状态信息

5. 分析 - 衬度信息 (contrast) 的来源: 表面形貌、成分 (元素、相位)、晶界

8. TEM 透射电子显微镜

信号: ①transmitted electrons 透射电子 -morphological information(TEM) 形态信 息 ②inelastic scattering 非弹性散射 -composition and bond states(EELS) 成分和 键状态 ③incoherent elastic scattering 非相干弹性散射 ④elastic scattering 弹性散 射 -structural analysis and HR imaging(diffractioin)结构分析和 HR 成像(衍射) 特点:电压高;打点(较大面积)成像;可获取衍射信息;多种成像模式(明场 像、暗场像···);波长不同会导致像差的产生,从而影响分辨率——提高电子束单

色性以提高分辨率。 2.1.设备: ①电子枪: 场发射电子枪(加速电压更高,亮度和单色性更好)电子源的能量要高得多。②聚焦系统 ③样品台(始终要真空):一般采用铜,如果孔太大就铺上碳膜。④物镜系统: 成像透镜: 限制成像率; 光圈: 控制成像条件。⑤投影 诱镜系统

2.1 样品制备:需要样品薄,厚度的控制非常重要。对于不同的原子序数和电子源

能量、厚度会有所差别。(原子序数大的可以厚一些) 不同种类样品: - Bulk (块) Sample 减薄 - Thin Film 可以直接看,也可以转一个 角度反射看 - Fiber (纤维) and powders (粉末) 制成块状再切割/排列起来切割 减薄

制备操作:粉碎、切割、研磨(机械打薄)、电化学打薄、离子研磨、涂层、复 制、聚焦离子束(FIB) 2.2 成像 - 物镜: 用来形成第一幅高分辨率电子显微图像或者电子衍射花样(投射电镜的分

辨本领高低主要取决于透镜)是强激磁短焦距的透镜,放大倍数较高,一般在 100~300 倍;最高分辨率可达 0.1nm 左右。背焦面上有物镜光阑:减小球差、像 差、色差;进行暗场及衍射成像)

- 中间镜: 放大或缩小来自物镜的电子像; 调节中间镜的位置, 可以进行成像操 作和电子衍射操作。(如果把中间镜的物平面和物镜的像平面重合,则在荧光屏上 得到一幅放大像——成像操作。如果把中间镜的物平面和物镜的背焦面重合,『 在荧光屏上得到—幅电子衍射花样——电子衍射操作。)弱激磁长焦距,可变倍 率,可在0~20倍调节 (其放大倍数大于1,放大物镜像,放大倍数小于1时,缩
- 投影镜: 把中间镜放大或缩小的像(电子衍射花样)进一步放大并投影到荧光
- 屏。(1) 强激磁短焦距;(2) 孔径角很小,因此景深和焦长都非常大。 物镜光阑(衬度光阑)——物镜的后焦面上。(1)减小物镜孔径角,以减小像差, 获得衬度较大的、质量较高的显微图像。(2)在物镜的后焦面上套取衍射束的斑点 (副焦点) 成像,获得暗场像。 SAD aperture 选区光阑(场限光阑或视场光阑)—
- —物镜的像平面上。 区衍射,也就是选择样品上的一个微小的区域进行晶体结构分析,限制电子束只能通过光阑孔限定的微区成像。微区的尺寸不能太小。

- 扫描隧道显微镜 STM 和[扫描力显微镜 (SFM) 举 9. 扫描探针显微镜 SPM
- 例: 原子力显微镜 AFM] STM 是第一台产生具有原子分辨率的表面真实空间图像的仪器。矢量模式(来回 为可扫描)。样品要能导电(导体(金属)或者半导体)。灵敏度极高(0.01nm)。 1. 基本组成:①金属针尖:应该要能导电,但形状不用讲究,任何一个金属针尖都一定有一个最前端原子(距离最近的两个原子之间才有隧穿电流)。选用的针尖功函数越大越好(Pt非常软,所以在钨丝表面蒸镀一层高功函的金属)②压电扫描器:利用压电原理达到精确的位置控制 ③电流放大器 ④双电位偏压 ⑤反馈系
- 2. <mark>原理</mark> 产生隧道电流的条件:①距离很小:电子的波函数要相互重叠 ②两侧要 有偏压。隧道电流随间隙 d 的增加呈指数衰减。l(d)=constant×eV exp(-2d*根号下
- (2*电子质量*功函数)/h_bar)。 (功函数: 中、偏置电压: V) 两种工作模式: ①恒定高度(光栅扫描):检测隧道电流; 速度比较快, 但只能反应相对平整的表面; 可以反应快速变化的表面过程②恒定电流: 检测高度; 需要反馈系统, 速度较慢, 但是效果更好。
- Tips: 仅当表面只有一种原子的时候,才能反应形貌;实际上反应的是局域态密 使(Density of States (DOS)) - 加工等因素都会影响功函数(乐观主义者:可以检测 电学性质);- 需要高真空(UHV 超高真空);- 影响分辨率的因素之一是波纹,表 面原子的电子密度在离表面的高度上有多大的变化。石墨有很大的波纹,非常平面,因此是最容易用原子分辨率成像的材料之一。

10. AFM 原子力显微镜

- 1. 结构: 利用了震动悬臂梁加上光杠杆,利用了激光(很高的密度->很小的束斑->很好的空间分辨率)和光电二极管(在二维方向上有很好的分辨率) 2. 特征 ①扫描方式: 光栅模式(只能向一个方向扫描) ②2D 扫描的分辨率:由步长、扫描线条的数量、针尖的锐利程度(Key Point)来决定。 ③AFM 与电子显 步长、扫描线条的数量、针尖的锐利程度 (Key Point) 来决定。 ③AFM 与电子 微镜的对比: 1. 扫描电子显微镜 x-y 方向更准确。2. 显微镜仅可以获得衬度信息,但是 AFM 可以获得 z 方向高度的具体数值,垂直方向更准确。
- 3、原理:相互作用力主要是电磁相互作用:机械接触力、充德华力、毛细力、化学键、静电力、磁力等。样品表面的起伏引起探针与材料表面原子之间的电磁相互 作用力的大小变化,从而影响探针的高度或振幅,检测这种变化即可实现对表面形 貌的表征。
- 工作模式(Contact mode)--恒定高度模式:在范围比较小的区域里,可以快速
- 变化。 --恒定力:精度高、速度慢(使用更加广泛)。 工作模式: 1、Non-contact Mode 吸引力:原子间的瞬时极化;针尖工作在共振 频率下,振幅是确定的;力非常小(测量难度比较大);适合研究软或者有弹力的材料,不会对材料造成污染。 2、Contact(接触)Mode 排斥力:电子轨道相连重叠导致的交换相互作用;针头应该比较软;但是大数了拥有不知,是不是一个 形;可能有机械损伤/污染。Contact Mode 的其他用途:用于微纳加工。可以去除
- 表面的大分子(Nanoshaving); 也可以进行表面移植(Nanografting)。 12 接触式与非接触式的比较--非接触: 毛细力和范德华力在同一个量级上。所以 在表面有水滴的时候 Contact Mode 更加精确(排斥力>>毛细作用力),几乎不会
- 3、Tapping Mode 介于接触式和非接触式之间的一种方式,与非接触式更加接近。测量振幅。轻敲式与非接触式的比较:①都有一个力学反馈系统,使振幅固定在一个高度上。②但是非接触式是全振幅,Tapping 是 50%-60%的振幅。
- ③Tapping 可以提供很高的分辨率和很小的材料损伤
- 三者破坏程度的比较:①Contact Mode 会受表面相互作用的影响,会对表面造成 损伤。②Non-contact Mode 分辨率比较低,会受表面的水滴等污染物的影响。 ③Tapping 结合了上面两者的优点,既能限制摩擦力,又能免受污染物的影响。 Phase Image 相位成像 一种 tapping 模式的二次成像技术:测量相位延迟(针尖抬起相对于悬臂梁抬起的延时)。用于绘制弹性、附着力和摩擦等表面特性的变化 (这些都可能导致相位滞后)。在所有力的显微镜中都可以用(当仪器在任何振动
- 井: 污染物的标定- 测量样品表面不同的材料- 区别样品表面黏附程度不同的 区域-可以应用于存储和半导体工业-可以应用于 Tapping Mode AFM,用于生物 体样品(软、有粘附力、易损坏、连接稀疏)的表征成像
- 4. 探针: Fat-tip Effect 由于探针的尺寸太大,可能造成失真; 也会降低分辨率(Rtip 太大,W>真实的 sample 宽度,横向会有展宽)
- W=4*(R_tip*R_sample)^(1/2)。所以探针要做的很细:进行减薄;coating 上强度很 高的材料。X-y 方向用扫描电子显微镜,z 方向用 AFM。共振频率大于 100Hz,排 除环境机械振动干扰。

- 11. 操控和加工: 对操作加工对象的位置、方位、尺寸、形状、原子结构、化学成分等等的控制。原位: 利用电子显微镜对纳米材料进行观测的同时,对其进行操 纵和加工。原位操纵加工是原位测量的前提和基础(力学特征测量需要操纵材 料)。
- 1.1 <mark>扫描电镜:- 样品制备容易,对样品尺寸和厚度要求不高- 分辨率不高,主要</mark> 得到样品表面信息, 很难得到样品体内结构信息- 样品室空间大, 易于在样品室装 配纳米机械手
- 样品必须足够薄 (~100nm) 样品制备复杂, 原子分辨, 能得到晶体/原子结构信息- 样品杆空间狭小 (直径小于 3mm), 不易 引入纳米机械手进行原位操控和加工
- 电镜(眼睛)和纳米探针(手)的结合将眼睛和手同时延伸到纳米尺度,从而 可以对纳米材料进行实时地操纵和加工。
- 3. 纳米操纵 3.1 特点 ① 范德华力、静电力、弹性力占主导, 重力可以忽略 ②衬 底和材料的力不可以忽略
- 3.2 无定形碳的沉积:纳米焊接"胶"。电子束辐照导致无定形碳的淀积(真空腔中 也有有机大分子:密封用的油脂)。一种方便有效的固定纳米结构的方法 3.3 纳米材料的<mark>搬运</mark>: ①先淀积,再将电极压到需要的地方;然后将没有用的纳米 线去掉。②将特定的 CNT 搬运放置到基底表面的电极上
- 3.4 小直径 CNT 的操纵:在 SEM 中完成电学量等的表征,转移到 TEM 中表征结
- 构,要求全程无污染和损坏 4. 纳米结构的加工。目的: 对纳米结构进行加工,得到特定形状、尺寸、尖端结
- 构、晶体结构、化学成分的纳米结构。 构、晶体结构、化学成分的纳米结构。
 <mark>手段</mark>: 电子束致无定形碳沉积(EBID)、电场、电流/焦耳热、电子束等。
 电流/焦耳热(多壁碳管的削火。悬空中间温度最高,先断。可以实现互联角度、分支长度可控,复杂的 CNT 互联结构。晶体结构的加工:非晶纳米线变成晶体纳外线。"纳米刀"技术:机制: 焦耳热导致 CNT 的局部热素发;"纳米刀": 粘在金属针尖上的 CNT,需要满足: L_knife<<L_NT) 基于电流操纵: 传输。 电场加工:场电子发射、场离子蒸发。低能电子束腐蚀切断多壁碳纳米管(化学腐蚀)。电子束辐照掺杂:缺点:只能碳元素,优点:室温、精度很高、指哪打哪借助纳米探针、 EBID、电流/焦耳热、电场、电子束实现了对单根纳米材料的位置、形状、尺寸、结构、成分等等的原位操控和加工。