

# 纳米有序结构制备技术现状

杨勇彪, 张正富, 陈庆华, 徐明丽, 马全宝  
(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 随着对纳米材料需求的不断增长,人们对如何制备纳米有序结构的技术产生了极大的兴趣.主要概述了近期来制备纳米有序结构的一些基本方法例如模板合成法、自组织方法、欠电位沉积法、掠角沉积法等,并在此基础上简要的介绍了一些相关的概念原理和应用.

**关键词:** 纳米器件; 纳米有序结构; 纳米材料; 纳米加工

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)01-0016-05

## The Current State of the Fabrication of Ordered Nanostructure

YANG Yong-biao, ZHANG Zheng-fu, CHEN Qing-Hua, XU Ming-li, MA Quan-bao  
(Faculty of Material and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

**Abstract:** With the increasing demand of nanomaterial, the technique related to the fabrication of ordered nanostructure has been attached more importance. The basic method of fabricating ordered nanostructure published recently with template method, self-organization, glancing-angle deposition etc, is summarized, while the concept, theory and application concerned are introduced based on what is mentioned above.

**Key words:** nanoapparatus; ordered nanostructure; nanometer materials; nanometer manufacturing

## 0 引言

近年来由于微电子加工技术已经达到其加工技术的极限以及纳米材料在信息记录、光电元件、生命科学等领域的巨大的潜在应用价值,进一步“加工”尺寸更小的纳米有序结构已经成为研究的热点.纳米有序结构具有一系列新的物理、化学特性,例如纳米有序结构的吸收光谱相对于宏观有序结构的吸收光谱而言有红移或蓝移.它涉及到宏观有序结构中忽略的或者根本不具有的基本物理、化学问题.因此人们对制备纳米级有序结构材料产生了极大的兴趣.到目前为止人们已经取得了一定的进展,例如人们现在可以利用扫描隧道显微镜对原子进行操纵,IBM公司就利用扫描隧道显微镜写下了IBM三个字母.下面简要介绍几种制备纳米有序结构的基本方法、概念、应用及原理.

## 1 纳米有序结构制备方法

### 1.1 自组组法

纳米结构的自组组体系是指通过弱的和较小方向性的非共价键,如氢键,范德华键和弱的离子键协同作用把原子,离子,或分子连接在一起构成一个纳米结构或纳米结构的花样.下面简要介绍一下通过自组组形成纳米有序结构的方法. IBM的C. B. Murray等人在这方面做了大量的工作,下面具体举例说明其中一例——用溶胶-凝胶颗粒做纳米超晶格结构<sup>[1]</sup>.

1) 在一定的温度下向反应容器中加入反应物及添加剂使之形成过饱和的溶液以生成纳米级尺寸的晶核.通过控制反应过程的温度,反应物的浓度,添加剂的多少,等可以控制纳米颗粒的大小.然后用多次分离的方法使纳米晶体颗粒细小化.

2) 由于在纳米晶体颗粒外形成的有机膜可以通过膜的交换作用与其它的有机物进行交换从而使纳

收稿日期: 2003-05-10.

第一作者简介: 杨勇彪(1971.6~),男,在读硕士.主要研究方向: 纳米氧化铝模板沉积. E-mail: YYb64@Etang.com

米颗粒被不同的有机膜所包缚, 因此利用膜的交换作用及沉淀, 分离, 等方法可以使颗粒进一步均匀化, 细小化。

3) 选定一种沸点及极性与要求相符的溶剂, 然后将纳米颗粒与此溶剂相混合. 再使溶液在一定的基底进行蒸发, 这样就可以于选定的机体上沉积出超晶格的结构(如图 1). 利用加热, X 射线照射的方法或烧结的方法可以使之更为坚固而成为非有机物的固体. 到目前已经制备出钴和半导体硒化铅的纳米晶体。

4) 选定一种沸点及极性与要求相符的溶剂, 然后将纳米颗粒与此溶剂相混合. 再使溶液在一定的基底进行蒸发, 这样就可以于选定的机体上沉积出超晶格的结构(如图 1). 利用加热, X 射线照射的方法或烧结的方法可以使之更为坚固而成为非有机物的固体. 到目前已经制备出钴和半导体硒化铅的纳米晶体。

近年来还有其他一些人利用自组织的方法将溶胶-凝胶颗粒“组装”成超晶格的纳米有序结构<sup>[2]</sup>. 当然利用自组织的方法可以形成许多其它的纳米结构. 例如经过水处理和声处理的溶胶-凝胶颗粒可以形成各种纳米有序结构; 还可以利用自组织的方法将溶胶-凝胶的颗粒“装入”利用刻蚀技术刻出的“小格子”中<sup>[3]</sup>. 通过自组装形成的纳米有序结构本身就是极细微尺度的微小器件, 可以用来制造各种纳米器件。

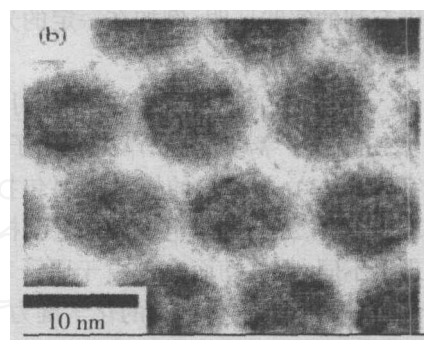


图 1 Co 纳米有序结构的 TEM 图象<sup>[11]</sup>

## 1.2 模板合成法

模板通常是指含有高密度的纳米柱孔洞, 厚度为几十到几百个纳米的膜. 纳米阵列体系的制备主要是采用纳米阵列孔洞做模板通过化学沉积、电化学沉积、溶胶凝胶、化学聚合复型等方法来获得. 模板的种类很多包括有氧化铝模板、高分子模板、金属模板、纳米碳管模板等. 下面具体的介绍一种用氧化铝模板法制备 CdS 纳米线的方法<sup>[4]</sup>.

### 1.2.1 氧化铝模板的制备

这里选用纯度为 99.8% 厚度为 0.005 mm 的铝箔, 首先将此铝箔用超声波在三氯已烯中除油一个小时. 然后对铝箔进行电抛光, 电抛光后腐蚀铝箔以除去原有的氧化膜. 再将此铝箔用电化学方法氧化, 最后用降电位法<sup>[5]</sup>使阻挡层减薄以有利于进一步的电沉积. 这种膜可以用来过滤气体和水中的各种杂质以获得高纯度的物质及用作磁性膜等<sup>[6]</sup>. 这样制备的氧化膜还要进一步用酸来扩孔才能用来电沉积金属及半导体等材料。

### 1.2.2 CdS 纳米线的制备

在温度为 100 ~ 160 °C, 交流电压为 30 ~ 50 V (60 ~ 500 Hz), 电解液为将 0.055 M CdCl<sub>2</sub> 及 0.19 M 的单质硫溶于二甲亚砜 (DMSO<sub>4</sub>) 中, 工作对电极为碳电极, 电沉积时间为 5 ~ 60 min 的条件下可以制成 CdS 纳米线。

模板法的应用非常广泛可以形成各种纳米有序结构. 例如在氧化铝模板中不仅可以沉积化合物而且可以沉积单质金属银, 金和半导体等<sup>[7-9]</sup> 近年来在金属的共沉积方面也取得了一定的成就, 例如人们已经成功的共沉积了 Co 和 Ni<sup>[10]</sup>. 一旦这种共沉积的工艺成熟了, 成本下降了就很有可能进行大批量的生产。

## 1.3 利用原子光学法制造铬的纳米结构

美国国家技术标准局电子物理组的 J. Jmclelland 等人利用原子光学方法制造了各种纳米有序结构<sup>[11]</sup>. 下面首先对其机理进行简要的介绍, 激光对原子可以起到作用力, 尤其是激光形成的驻波可以对原子起到类似透镜的聚焦作用. 人们利用这种特性用一束平行的激光通过硅片的表面, 然后用一面镜子反射回这束激光形成驻波. 将垂直于硅片表面的铬原子束沉积到硅的表面上时由于驻

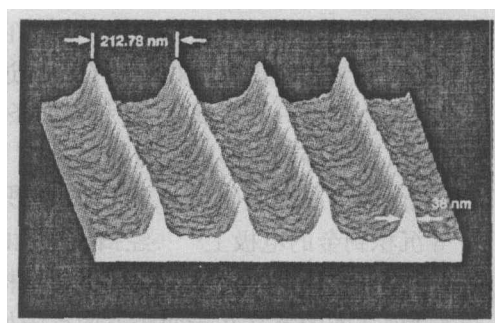


图 2 Cr 纳米有序结构原子力显微镜<sup>[11]</sup>

波的聚焦作用在节点处沉积的粒子要相对多,于是行成一道道“山峰样”的纳米级有序结构.纳米级有序结构的峰高为8 nm半峰腰宽为38 nm峰与峰的间距为212.78 nm,如图2.

如果是用相互垂直的两组驻波还可以形成更加复杂的结构.形成的纳米结构可以作纳米级聚合物复型的基体,以及做铁的纳米线等用途.用钠和铝作为沉积原子也可以形成类似的纳米结构.这是一种新兴的具有很大潜在应用价值的技术,尤其值得指出的是这项技术的发展可以为新兴的学科原子光学提供有利的实践证明,例如在一定的光场下原子是如何相互作用的,原子聚焦的最终极限是多少等问题.

#### 1.4 原子操纵

20世纪90年代初期IBM公司在低温真空室中用35个氩原子利用扫描隧道显微镜在晶体镍上写下了IBM三个字母<sup>[12]</sup>.日本人用原子操纵的方法写下了原子这两个字(如图3).单原子的操纵主要包括三部分,既单原子的移动,提取和放置.根据扫描电镜的针尖到样品表面的距离不同,其物理机理也不同.就移动而言是由于原子和针尖顶部原子之间形成范德华力和电子云重叠产生的化学键力使原子吸附在针尖上随针尖一起移动的.就提取而言一般是通过电场的蒸发作用而提取的;放置的原理和提取相类似.近年以来由于STM技术的发展人们利用它做了大量的基础性的研究工作,与此同时也利用STM制造了大量的各种各样的纳米有序结构.例如可以形成高温超导体的纳米有序结构及金属的纳米有序结构等<sup>[13,14]</sup>完全可以这样说STM的诞生为制造各种纳米有序结构以及纳米有序结构的形成理论掀开了一个新的篇章.它的缺点是价格昂贵,速度慢所以很难进行大批量的生产,不宜推广.

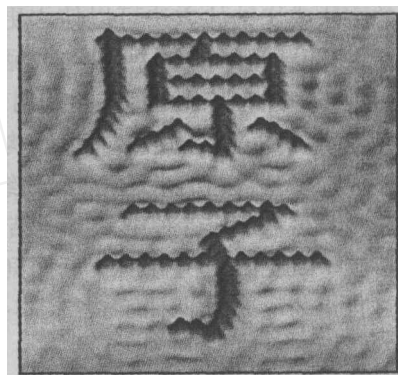


图3 日本人用原子操纵法写的原子两个字<sup>[12]</sup>

#### 1.5 利用扫描探针显微镜和腐蚀技术

近年来利用多种技术合成各种纳米有序结构已经逐渐成为一种趋势,下面简要的介绍一下美国斯坦福大学的Hyongsok等人申请成功的一项美国专利<sup>[15]</sup>.

1) 首先在基底上沉积一层有机膜,然后在膜上再沉积非晶态硅,再用探针在硅的表面上刻蚀出一定的由氧化硅构成的图形.

2) 用腐蚀剂选者性的腐蚀掉没有被氧化硅所覆盖的部分的硅而不腐蚀掉其它的物质.

3) 用另一种腐蚀剂选者性的腐蚀掉下层没有被氧化硅所覆盖的有机膜而不腐蚀其它物质.

4) 再选一种腐蚀剂使之腐蚀掉基体及最上层的氧化物,而留下下层有机膜及硅层物质.

5) 最后腐蚀掉下层有机物质,于是留下了由硅构成的纳米级有序形貌.这种纳米有序结构在大规模集成电路及计算机领域有很大的潜在应用价值.

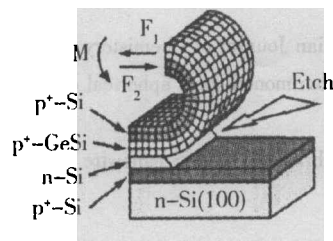
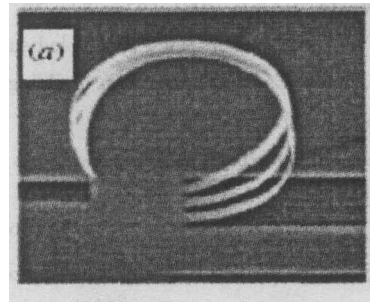
#### 1.6 欠电位沉积(UPD)

一般情况下将一种金属电沉积到其它金属上时从热力学的角度来说电位要高于还原电位,从动力学的角度来说要想实现电沉积还要有一个过电位.欠电位沉积就是指在电位低于还原电位的情况下将一种金属电沉积到另一种金属上,在相同的条件下要使一种金属吸附到另一种金属上的电位要高得多.早期的欠电位沉积大多采用多晶体材料为衬底<sup>[16]</sup>.美国康奈尔大学贝克实验室的Enrique Herreo等人利用欠电位法在金属单晶衬底(Au Ag Pt)等上沉积了各种纳米有序结构(单层膜和多层膜),例如可以将Cu Ag Pd Hg等沉积到金的电极上<sup>[17]</sup>.经扫描电镜的观察显示在0.05 M的硫酸和银离子存在的情况下在金的(111)面上可以形成非常有规律的纳米有序结构,铜在金的(111)面上也可以形成有规律的纳米有序结构.

这种技术的意义在于两个方面首先如果能将这种技术用于电镀行业将会节省大量的能源.其次这种技术有利于深入的研究电极反应的动力学过程,尤其是对原位反应的研究.

#### 1.7 腐蚀法制造各种纳米有序结构

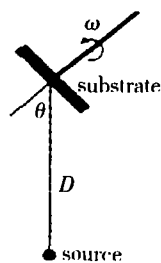
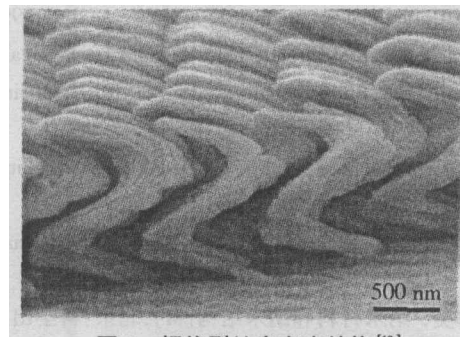
这里介绍一种将刻蚀技术和腐蚀技术相结合的制造纳米有序结构的方法.(图4为原理图)首先在基底 $p^+ - Si$ 上沉积一层 $n - Si$ ,然后再依次沉积上一层非晶态 $p^+ - GeSi$ 和一层 $p^+ - Si$ ,其中最上层的 $p^+$

图 4 原理示意图<sup>[15]</sup>图 5 半径为 2 $\mu\text{m}$  的纳米有序结构<sup>[15]</sup>

-GeSi 层和  $p^+$ -Si 层是经过硼明胶处理再利用刻蚀技术在基底上刻蚀出一定的图形,最后用一种具有选择性腐蚀的腐蚀液腐蚀掉  $n$ -Si 层.由于在  $p^+$ -GeSi 层和  $p^+$ -Si 层之间即有弹性应力而且又不会受腐蚀,所以最上的两层会卷起来形成各种纳米有序结构<sup>[18]</sup>.图 5 为用此方法作出的纳米有序结构的一段)形成的各种纳米有序结构有很多潜在的应用价值,例如在医学方面可以利用这种纳米有序结构将某种特定的分子注入到活体细胞中去;在电子学方面可以做热电子发射器从而使在很小的面积上产生很大的电流成为可能.

### 1.8 掠角沉积法 (GLAD)

首先用电子束在碳膜上“写”出一定的花样,然后在真空的条件下将 10 个纳米厚的非晶态的碳膜平铺在 200 目的电子显微镜的网格上再使碳膜沿着一定的轴旋转,与此同时用一束与碳膜的法线夹角为  $80^\circ$  以上的人射原子束例如硅原子束轰击碳膜的表面(如图 6).由于碳膜旋转速度的不同,入射原子束与碳膜夹角的不同,碳膜原始花样的不同所以可以形成不同的纳米有序结构.其中最典型的是可以形成螺旋型的纳米有序结构(如图 7)和柱状的纳米有序结构<sup>[19]</sup>.这些纳米有序结构可以用来作量子器件或分子筛等.

图 6 掠角沉积法简图<sup>[19]</sup>图 7 螺旋型纳米有序结构<sup>[19]</sup>

## 2 结论

综上所述,随着纳米技术的进一步发展其应用前景也必定更加光明,应用领域也将更为广泛将涉及社会生活的各个方面.其中利用 STM 来合成纳米有序结构的方法为制造各种物质的纳米有序结构和研究纳米有序结构的合成机理提供了前所未有的手段.它的缺点是价格昂贵,速度慢不适合推广和大批量的生产.其中的氧化铝模板价格相对便宜而且也可以用来合成各种纳米有序结构,有可能用来进行大批量生产.但这种利用氧化铝模板合成的纳米有序结构的方法不容易形成高有序度的纳米有序结构.目前利用多种技术相结合合成各种纳米有序结构已经成为一种趋势并有取代用单一方法制造纳米有序结构的可能.纳米技术对社会活动产生的影响将是非常深远的,毫无疑问“纳米有序结构材料的革命已经来临”.可以预言,随着纳米结构材料研究的深入,必将会有越来越多的新型纳米器件在众多的高科技领域中得到广泛的应用从而给人类的生活带来更多的便利.

### 参考文献:

- [1] Murray C B, Sun Shouheng, Gaschler W, et al. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices[J]. IBM. J.

- RES. & DEV. JANUARY, 2001,(45): 47 ~ 56.
- [2] Wang Zhong Lin. Nanocrystal Self-Assembled superlattices[J]. Australian Journal of Chemistry. 2001,(54): 153 ~ 155
- [3] Xia You nan, Byron Gates, Yadong Yin. Building complex structures from monodispers spherical colloids[J]. Australian Journal of Chemistry 2001,(54) 287 ~ 289.
- [4] Demitri routkevitch, terry bigioni, Martin moskovits etal Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide[J]. phys. chem. . 1996, 100, 14037 ~ 14047.
- [5] Robin C. Furneaux united states patent 4687551[P]. Aug, 1987. 18,
- [6] Kingo Itaya, Shizuo Sugawara, Kunio Arai etal . properties of porous anodic aluminum oxide films as membreanes[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1984, 17(5): 514 ~ 520.
- [7] Sauer G., Brehm G., Schneider S. Highly orderd monocrystalline silver nanowire arrays[J]. Journal of applied physics, number 51 march, 2002, (91): 3243.
- [8] Mare. L. Sanrock, charlesw D. pibel, franz M. Geiger etal Synthesis and second-harmonic generation studies of noncentrosymmetric gold nanostructure[J]. Phys. chem. . B 1999, 103: 2668 ~ 2673.
- [9] Martin Moskovits United states patent 5202290[P]. APR, 1993. 13.
- [10] Hau zho, Yang Shaoguang, Gang li etal. Fabrication and magnetic properties of  $Co_{67}Ni_{33}$  alloy nanowire array[J]. Scripta mater. 2001, (44) : 2291 ~ 2295.
- [11] R. E. scholten, R. Gupta, J. J. M clell and R. J. Celotcg. Nanofabrication of two - dimensionnal array using laser - focused atomic deposition[J]. Appl, phy, lett. 1995, 67(13): 18 ~ 1380.
- [12] (<http://www.nsf.gov/nano/>) shaping the world atom by atom NTSC nanotechnology[EB/OL].
- [13] Atwu, Nkoshizuka. nanostructures fabrichigh temperatures using ascanning tunneling microscope[J]. nanotechnology, 2001, (12): 80 ~ 83.
- [14] Campbell DA, faran Ga , walmsley Dg .field enhanced fabrication of metallic nanostructures using millisecond plused scanning tunneling microscope nanotechnology[J]. 2001, (12): 69 ~ 74.
- [15] Hyongsok Soh United states patent 5618760[P]. APR. 8, 1997.
- [16] KolbD. M. In adances in electrochemistry and electrochemical Engineering[J]. 1987, (11): 125.
- [17] Enrique Herrero, lisa J. Buller, underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials[J]. Chem. Rev. 2001, 101: 1897 ~ 1930.
- [18] VYa prinz, D Grützmacher, A Beyer, CDavid Anew. techique for fabricating three-dimensional micro-and nanostructures of various shapes[J]. Nanotechnology, 2001, (12): 399 ~ 402.
- [19] Marek Malac , Ray F Egerton . Thin-film regular-array structures with 10 ~ 100 nm repeat distance [J]. Nanotechnology, 2001, (12): 11 ~ 13.
- [20] 张力德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 421 ~ 430.
- [21] 黄德欢. 纳米技术与应用[M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 2001. 37 ~ 50.