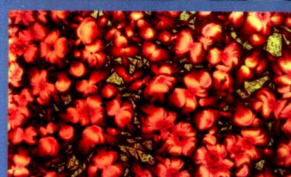


“十五”国家重点图书

纳米电子学 基础研究

Basic Researches on Nanoelectronics

主编 吴全德



 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十五”国家重点图书

纳米电子学

基础研究

吴全德 主编

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

纳米电子学基础研究/吴全德主编. —北京:北京理工大学出版社,2004.7

“十五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 7-5640-0240-9

I. 纳… II. 吴… III. 纳米材料:电子材料-研究
IV. TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 009556 号

出版发行 / 北京理工大学出版社

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(办公室) 68912824(发行部)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

电子邮箱 / chiefedit@bitpress.com.cn

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京地质印刷厂

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 13.75

彩 插 / 1

字 数 / 320 千字

版 次 / 2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月第 1 次印刷

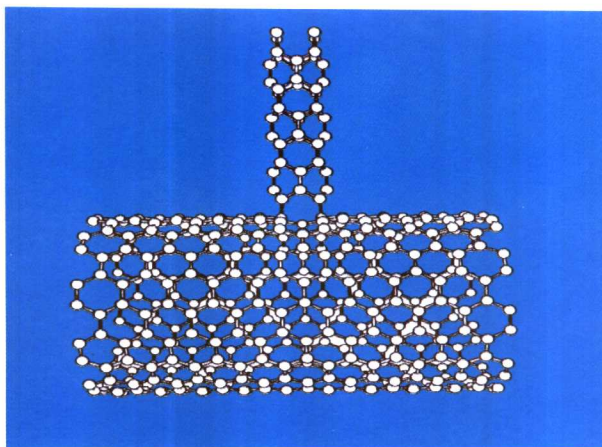
印 数 / 1 ~ 3000 册

责任校对 / 陈玉梅

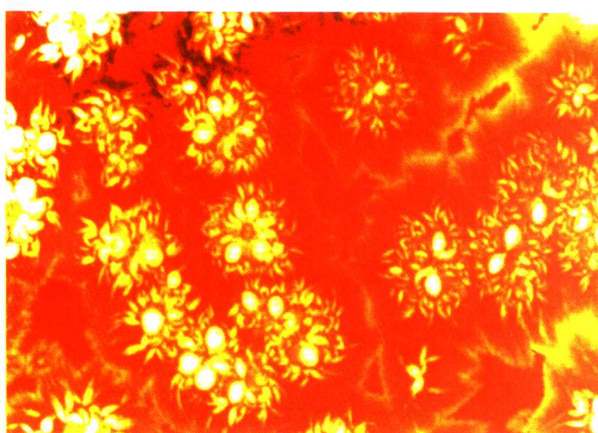
定 价 / 34.00 元

责任印制 / 刘京凤

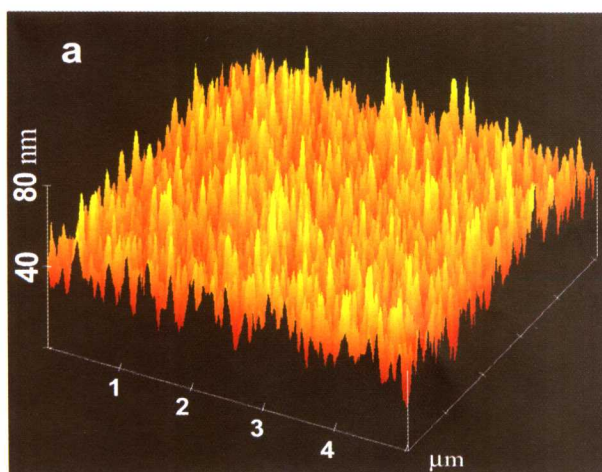
图书出现印装质量问题,本社负责调换



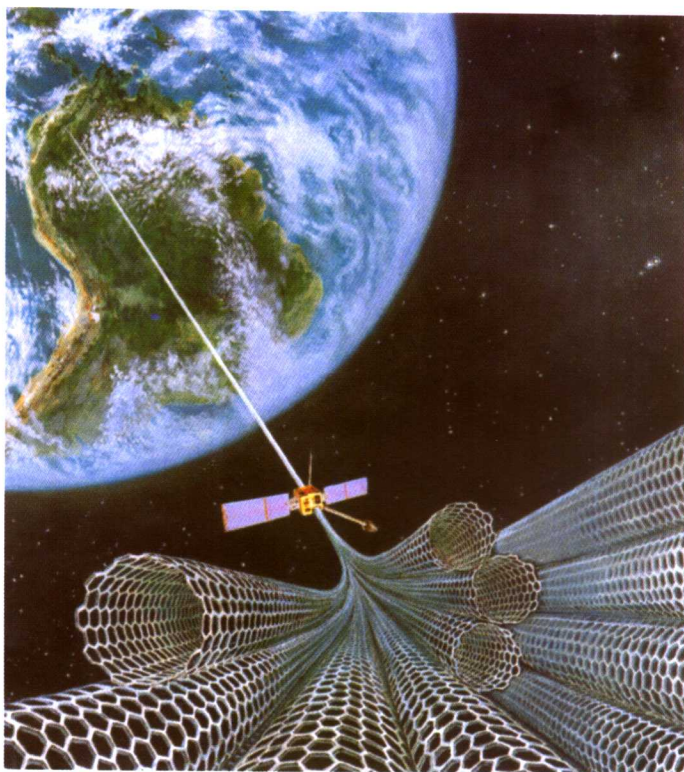
最小碳纳米管(4,0)与(11,11)管构成倒“T”型结构的计算结果



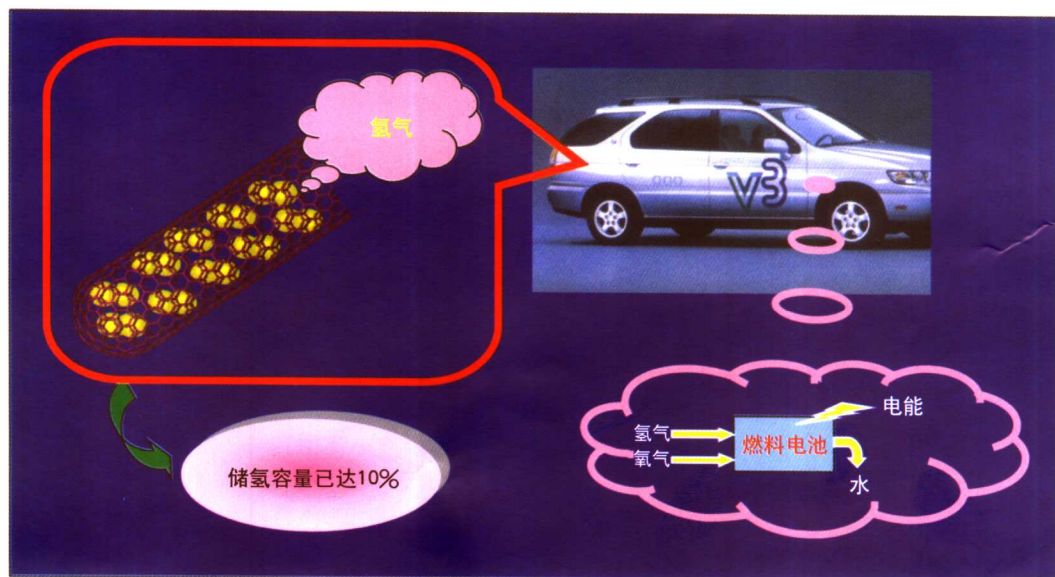
如花朵一样的有机功能材料的自组织生长



利用缩合组装法在Au(111)面上制备的单壁碳纳米管阵列的AFM图像



通向月球的碳纳米管天梯



用“纳米钢瓶”——纳米管储氢作为能源的“绿色汽车”

► 第一部分 结题学术报告

前言		3
1 国家自然科学基金重大项目“纳米电子学基础研究”研究工作总结	吴全德	6
2 验收组成员和意见	吴全德	10
3 纳米电子器件的结构与特性的研究(1)	薛增泉	12
4 纳米电子器件的结构与特性的研究(2)	薛成山等	23
5 纳米电子器件研究中的针尖化学方法	刘忠范	29
6 高度有序一维纳米线、碳纳米管阵列及其应用	力虎林 覃东欢 陆梅	40
7 超高密度信息存储薄膜与技术的研究	高鸿钧	51
8 单电子系统数值模拟和单电子存储单元的研究	蒋建飞	57
9 有序可控硅量子点的制备与光电原型器件的研究	陈坤基等	72
10 单电子器件的材料合成、原型器件设计和理论分析	李铁津 白玉白	84

11	纳米电子材料与器件的计算机模拟	李义兵 周继承	88
12	有机功能材料的合成和纳米点电学特性的研究	刘云圻	96
► 第二部分 纳米科技 诚意笔谈			
	前言	吴全漭	107
13	纳米科技与知识经济	吴全漭	109
14	丰富多彩的纳米材料	吴锦雷	119
15	纳米电子学——信息时代的关键学科	薛增泉	140
16	纳米化学	刘忠范 朱涛 张锦	163
17	纳米生物学	李民乾 李宾	190
18	纳米艺术	吴全漭	206
	附件 课题名称、负责单位和负责人		213

第一部分

结题学术报告

前言

“十五”国家重点图书

人类社会经过漫长的历史,从渔猎社会、农业社会,走进了工业社会。短短三四百年,工业社会经历了三次产业革命。第一次产业革命,使人类进入蒸汽机时代。第二次产业革命,使人类进入电力时代,实现了产业电气化。第三次产业革命,使人类进入电子计算机时代,形成了产业信息化和网络化,这就是我们现在所处的时代。这个时代以微电子集成电路为产业基础。在渔猎社会和农业社会,所用的工具都是靠裸眼制作,其加工精度为毫米级,匠人可达亚毫米级。进入工业社会后,光学显微镜的发明、测量工具的改进,使加工精度迅速提高,人类文明加速前进。进入第三次产业革命后,集成电路按摩尔定律的速度发展,半导体芯片的集成度每 18 个月翻一番,单元价格减半,芯片加工精度将从微米级进入亚微米级。计算机运算速度大幅提高,能识别声音、文字和图像,向智能化方向发展;光纤的信息传播速率也迅速提高,广播、电视、网络通信、移动通信朝一体化方向发展,人类生活方式逐步改变。

目前的大规模集成电路仍沿着微电子学原理前进,遵循着准宏观的统计规律;其芯片单元器件和连线即将达到它的物理极限,微观的量子效应将明显影响器件的性能。利用还是回避量子效应成为目前从事微电子产业人员要面对的现实。但无论如何,利用量子效应的电子器件必将取代微电子集成器件,而且将导致新的产业革命。

第四次产业革命是纳米科技引发的革命,其加工精度为纳米级(1~100 nm)。人类研制的纳米新材料、纳米级的自组装和自组织生长、新的工业加工生产方式、人类的思维方式和生活方式均将发生巨大变化。

自 1982 年宾尼希(G. Binning)和罗雷尔(H. Rohrer)设计了第一台扫描隧道显微镜并获得 1986 年诺贝尔奖以后,扫描探针技术迅速发展,它们都是纳米级精度的观察和测量装置,极大地拓展了人类对微观世界的视野,纳米科技成为科技前沿,成为世界强国必争的科技前沿制高点。

20 世纪 80 年代,表面分析仪器和薄膜生长设备在国内已经相当普及,科研条件已有相当大的改善。北京大学在 1996 年以前,已有一些教授自发地进行纳米科技方面的研究,并发表了一些论文。吴全德、薛增泉、刘忠范等教授鉴于纳米科技的重要性,向北大领导建议成立“北京大学纳米科学与技术研究中心”,迅速得到北大领导的肯定。经过酝酿协商,该中心于 1997 年 7 月 27 日成立。这是我国最早成立的“纳米科技研究

“十五”国家重点图书

中心”。但该中心没有特殊的科研经费支持，因此在筹建时，就向国家自然科学基金委员会建议设立“纳米电子学基础研究”重大基金项目。经过一年多的立项手续和酝酿过程，最后由陈芳允、王守觉院士主持的评审组通过了该项目的立项评审。

“纳米电子学基础研究”重大基金项目的的主要内容如下：

批准号：69890220

项目主持人：吴全德院士

执行期：1998.4—2002.3

资助总金额：500 万元

参加单位：北京大学、中国科学院物理所、上海交通大学、南京大学（含东南大学部分教授）、吉林大学、长沙铁道学院（现属中南大学）、中科院化学所、山东师范大学、兰州大学

此项目下设八个课题组，其中第一、第二组又各分两个课题。（课题题目和负责人见附件）

执行本项目的四年，正是国际掀起纳米科技研究高潮的四年，先是 2000 年初美国克林顿总统宣布“国家纳米技术计划”（NNI），并将此计划作为美国政府当前研究与开发的第一优先计划，当年投资为 4.97 亿美元。受此计划的影响，日、德、法、英、韩等国竞相调整投资计划。

受国际形势和国内“纳米热”的影响，我们执行此项研究备受鼓舞，也感到压力。由于我们的投入实在太少，只能在现有条件下努力工作。为了争取更多的成果，我们吸收有兴趣的教授来一起工作，例如北大电子学系和北大纳米科技研究中心的长江特聘教授彭练矛博士就是一例。

我们取得一些重要成果。例如，2000 年发现了世界上直径最小的单壁碳纳米管，它的直径只有 0.33 nm，比当时的理论最小值还要小。彭练矛教授与牛津大学协作，经理论计算证明了它的存在，而且到 1 000℃它仍然是稳定的。我们提出用它制作“T 型结”将是最小三极管。此成果被选为科技部“2000 年中国基础研究十大新闻”第一条成果之一，也被评为教育部“2000 年中国高校十大科技进展”之一。另外，以高鸿钧研究员为主的超高密度信息存储工作在美国《物理评论快报》和《应用物理快报》上发表后，受到美国杂志的好评（详见高鸿钧的总结），被两院院士评为“2001 年度国内十大科技进展”之一。还有一些很好的工作，这里就不一一列举了。如要进一步了解，请看各组的总结。

国家自然科学基金委员会信息科学部、化学科学部于 2002 年 5 月 26—27 日在北京组织专家对该项目进行了验收。验收组由王占国院士任组长，组员有陈能宽院士、侯洵院士、周立伟院士和何炜、阵梦滴、刘鸿飞、唐芳琼、李建平教授等 9 人组成。该专家组评定项目实施等级为：特优。

这里我们对国家自然科学基金委领导和各有关科学部，特别是信息科学部、化学



科学部的同志们表示感谢！

我们对北京理工大学出版社的同志们为出版此书而付出大量的辛勤劳动深表感谢！

作者



国家自然科学基金重大项目 “纳米电子学基础研究” 研究工作总结

吴全德

(北京大学电子学系)

一、摘要

采取“自下而上”的路径，生长、组装用于纳米电子器件的纳米粒子、纳米管、纳米线、纳米点阵列、纳米图形。用硅基底上钛纳米线构造了原型单电子晶体管，在室温下测得了具有量子特性的 I - V 曲线。用合成的有机材料，SPM 信号写入、读出信息点小于 1 nm，远优于国外报道水平；用 SPM 热化学烧孔技术在复合物单晶上记录了较大面积的纳米信息点阵。提出从碳纳米管、球切入研究新型纳米电子器件，在理论和实验上提出了稳定的、最小直径为 0.33 nm 的碳纳米管，给出“T 型纳米电子放大器”的原型结构。探索薄膜生长的艺术图形的规律等也引起了国内外学者的关注。这些成果达到国际先进水平。最小碳纳米管和超高密度信息存储的成果分别被我国科技部和两院院士评为 2000 年中国十大基础研究成果之一和 2001 年度国内十大科技进展之一。

二、研究工作总结

研究工作主要采取“自下而上”的路径，研究以有机/无机组装材料为主要技术的纳米电子器件的结构与特性，具体目标为：①探索新材料；②构造能在较高温度下测试的单电子电路结构；③纳米点阵列的组装与测试技术；④理论研究。研究工作取得了以下主要进展和成果：

1. 探索新材料

项目开始时，从正统理论出发设计的单电子放大器是置于纳米隙中的导电纳米粒子



由门电压控制隧穿阈值电压和隧穿速率的三极管,这个结构称为单电子盒或单电子管 (SET)。我们很快发现能够控制单电子行为并有放大能力的不只是单电子盒结构。比如碳纳米管 (CNTs)、半导体纳米线 (SNWs) 构成的类 MOS 结构,同样具有单电子放大作用,而且与单电子盒相比,加工精度要求低,容易集成,能更多地继承微电子的工艺。为此,1999 年开始我们选择从碳纳米管和碳纳米球切入研究单电子器件。

(1) 单壁碳纳米管

1999 年我们与北大化学学院顾镇南教授课题组合作,得到用电弧法制备的单壁碳纳米管 (SWCNTs) 胶体,用其将单壁碳纳米管组装站立在 Au (金) 膜表面上,进而组装在金属针尖前端用作扫描隧道显微镜 (STM) 的针尖,成功地观察到了 Au 膜大景深的晶粒像和高定向石墨 (HOPG) 的原子分辨的结构像。

(2) 碳纳米球-巴基葱

导电的纳米粒子是构造单电子器件的基本结构,为此我们研究了多层同心碳笼结构的纳米球,称为“巴基葱”(Buckyonion),它的基本结构类似于碳 60 为内层的同心球,多到 70 层。虽然巴基葱结构在上世纪 80 年代首先为饭岛 (Iijima) 和乌加特 (Ugarte) 发现,但对其电学特性和应用至今还很少为人们所研究。我们用电弧法制备了较高纯度的巴基葱。将单壁碳纳米管通过真空蒸发的方法,在金属或硅基底上也能形成小尺寸的巴基葱,在加热处理或高能电子束轰击下,能进一步形成金属金刚石纳米粒子。这是金刚石薄膜一种新的制造方法。在此基础上进行巴基葱的结构转变和导电特性的研究。

(3) Au 纳米粒子的制备与操纵

研究了 Au 纳米粒子的制备和操纵技术,在超高真空扫描探针显微镜 (UHV SPM) 的制样室中用亚原子层蒸发枪向高定向石墨 (HOPG) 表面上沉积 Au,控制温度和时间,得到直径近 2 nm 的 Au 原子团,其位置是随机分布的。当在 110℃ 加热基底做退火处理后,2 nm 的 Au 原子团排成微米长的一维阵列。我们对其电学特性进行了测量,显示了粒子特有的非线性行为。

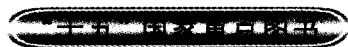
(4) 功能材料协同生长

为研究功能材料结构自相似生长的可能,我们坚持了荷电粒子对分形结构影响的模拟计算研究。这项工作早期是与美国橡树岭国家实验室张振宇等人合作进行的。近两年来,我们对电荷转移有机复合材料成膜初期的结构进一步深入地进行了研究,建立模型,编写软件,得到的理论与实验结果很相似。吴全德院士领导此项研究,深入地分析了自相似生长图形的结构美,提出一系列独到的见解,出版了《科学与艺术交融》一书,引起学者关注。

2. 构造能在较高温度下测试的单电子结构

(1) 纵向碳纳米电子输运特性的研究

在本课题开始研究时,我们注意到美国 Smalley 和荷兰 Dekker 两个课题组合作,首次将一根较长碳管放在具有氧化硅层的 Si 基底的 Pt 电极上,尽管第三个电极在源-



漏电极之外, 这样结构的三极管, 仍在 4 K 下测到了具有量子特性的单电子放大行为。从介观理论分析, 这个结果是有道理的, 启发我们认为用 SWCNTs 有可能构造另一类原型单电子放大器。为了提高测试温度, 将单壁碳纳米管竖起来, 减小环境参量的影响, 有可能在室温下测得具有量子特征的非线性行为。为此我们用竖直纳米管技术研究了碳纳米管的电学特性, 进一步发现可利用这些特性组建新型纳米电子器件, 如放大器、振荡器和电子开关, 以及基于此类器件的纳米集成电路。在测得的参量基础上设计了放大器和振荡器, 申请了专利。

(2) 巴基葱电学特性测试

至今认识到的单电子原型器件有两类: 一类是含有纳米粒子的电子盒; 另一类是类似 MOS 管结构的纳米管 (或纳米线)。对于电子盒中的导电纳米粒子, 我们选中巴基葱为研究重点。用扫描隧道显微镜研究它的结构和特性, 主要是电学特性, 发现直径小于 15 nm 的巴基葱是半导体性的, 直径越大越具有金属导电特性, 100 nm 以上的巴基葱都是金属性的。这类球状富勒烯从 60 到 15 nm 的巴基葱有可能是构造纳米电子器件的重要材料。

(3) 最小的单壁碳纳米管及单电子器件模型

为发展计算纳米材料结构与特性, 建立计算纳米结构实验室。重点研究了单壁碳纳米管的结构和特性, 理论和实验发现了最小的碳纳米管为 (4, 0), 其直径为 0.33 nm, 可在 1 100 °C 以下是稳定的。此结果发表后引起国内外学者和媒体的关注, 被我国科技部评为“2000 年中国基础研究十大新闻”第一项 (见 2001 年 1 月 17 日新华社稿和荣誉证书)。实验发现半导体性的 (4, 0) 管垂直生长在金属性的 (11, 11) 管上, 其结构相当于在 (11, 11) 壁上失去两个碳原子, 即可以长出稳定的 (4, 0) 管。这个 T 型结构就是单壁碳纳米管构造纳米电子器件的模型结构。

(4) 单壁碳纳米管作为 STM 针尖的研究

我们与美国 IBM 公司 Avouris 课题组有相同的思想, 同样选用 Van der Waals 力将短于 80 nm 的单壁碳纳米管组装在金属表面, 研究其电学特性。我们发现竖起来的碳纳米管很难测知其原子结构与电学特性的关系。这与单壁管平放在基底上的情况不同, 即可以用 STM 观测单壁管的原子结构, 并进行电学特性测量。为此我们研究了将碳纳米管组装在钨丝前端的技术, 用场发射显微镜 (FEM) 和场离子显微镜 (FIM) 研究碳纳米管前端的结构, 进而研究它的电学特性。

3. 纳米点阵列的组装与测试技术

(1) 金属纳米线阵列

我们与法国汉斯大学物理系 YU-Zhang 教授课题组合作研究电化学沉积金属纳米线的结构和导电特性, 发现模板电化学沉积制备金属纳米线技术, 用这种技术很容易得到结晶完善的单晶结构, 即有很少杂质和缺陷。所以这种技术有希望用于纳米电子器件的制造。我们研究了锑 (Sb)、铅 (Pb) 的纳米线和 Au 纳米线阵列, 测量了场发射特性,



发现有很强的场发射能力, 起始电场 $< 2 \text{ V}/\mu\text{m}$, 场发射增强因子 $\beta > 10^3$, 所以这种金属阵列纳米线有希望被用做场发射平板显示器, 为此我们在国内申请了专利, 并向法国专利局申请发明保留权。

(2) 硅纳米线阵列

我们提出硅纳米线 (SNWs) 制造的固-液-固 (S-L-S) 生长模型, 即硅片上涂有催化剂 Ni, Au 等的薄膜, 在一定的工艺温度下, 形成有一定尺寸分布的纳米催化剂粒子, 在氩或氢等气体环境下, 在基片硅上生长硅纳米线。这种硅纳米线在短的时候, 垂直于基底, 有实现控制阵列制造的可能, 为进一步研究其他材料的纳米线或纳米管的新制造工艺开辟了新途径。

(3) 并行沟道氧化铝模板

我们研究了氧化铝纳米孔模板的制造技术。一块抛光好的铝箔, 在电解氧化的初期, 首先形成的是有规则的沟道结构, 这种规则结构有很好的稳定性, 可以做到很大面积, 并且在退火处理过程中, 更增加了它的规则性。这种沿表面纵向的纳米沟道, 有可能用于在基底表面布纳米电极的模板, 正如美国哈佛大学 Lieber 课题组用一种有机材料模板所做的那样。纳米尺度的沟道模板有可能是制造组装纳米电极集成电路的有用工具。

4. 理论研究

纳米电子器件是微电子器件发展的下一代, 在运行机理、材料和加工技术上都与微电子有许多不同。最主要的特征是单电子和量子行为。

(1) 纳米电子学

我们关注国内外有关纳米电子学的研究进展, 努力学习和研究, 从 1998 年开始编写了《纳米电子学》讲义, 并给北大研究生开设了选修课。几年来不断充实、改进课程内容, 2001 年向“国家科学技术学术著作出版基金”申请资助, 经过评选, 被批准作为“十五”科技基础图书, 由电子工业出版社出版。

(2) 纳米材料结构与特性计算

建立了纳米结构计算实验室, 包括必要的硬件和软件。当前主要计算碳纳米管的结构、电学特性和场发射器件行为。一些结果与我们的实验研究得到的非常一致, 指导了实验研究和器件设计。在此基础上给北大研究生开设了“纳米结构计算”选修课。

项目负责人(签章):

吴金德

2002 年 2 月 15 日





验收组成员和意见

吴全德

(北京大学电子学系)

一、验收组成员

验收组由王占国院士任组长, 组员有陈能宽院士、侯洵院士、周立伟院士及何炜、阵梦滴、刘鸿飞、唐芳琼和李建平等教授组成。

二、验收组意见

国家自然科学基金委员会信息科学部、化学科学部于 2002 年 5 月 26—27 日在北京组织专家对该项目进行了验收。专家组听取了项目主持人吴全德院士和各课题负责人的汇报, 审查了有关资料, 进行了质询。经过认真讨论, 专家组认为:

在纳米科技发展中, 自然科学基金委及时启动“纳米电子学基础研究”的跨学部重大项目, 组织了电子学、物理学、化学和微电子学等学科的专家, 围绕纳米电子学的主要目标进行了实验和理论研究, 意义重大。

四年来, 项目组取得了如下主要成果:

(1) 在纳米电子器件结构方面, 制成了在室温条件下工作的碳纳米管单电子器件和在硅基底上的钛纳米金属氧化物线为有源区的单电子晶体管原型。

(2) 在信息存储方面, 设计合成了三种材料, 实现信息写入点小于 1 nm, 优于国外报道的最高水平; 发明了扫描隧道显微镜 (STM) 热化学烧孔存储新技术, 用 STM 针尖实现了 90×90 的纳米点阵信息写入。

(3) 在新思想、新原理的探索方面, 对有关实验结果进行了理论模拟计算, 给出了最小稳定存在的碳管直径 0.33 nm 的结果, 提出“T 型结”纳米三极管的结构模型; 探索了纳米薄膜生长艺术图像的规律。

