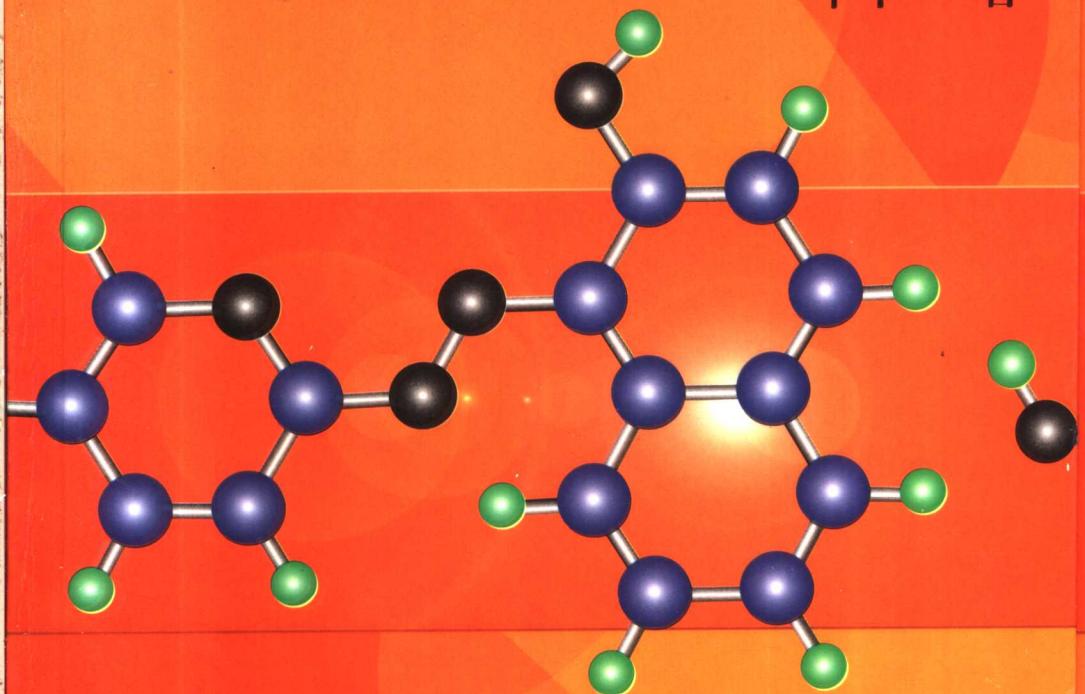


针尖上的计算机 纳米电子学

华中一 著



上海科学技术文献出版社

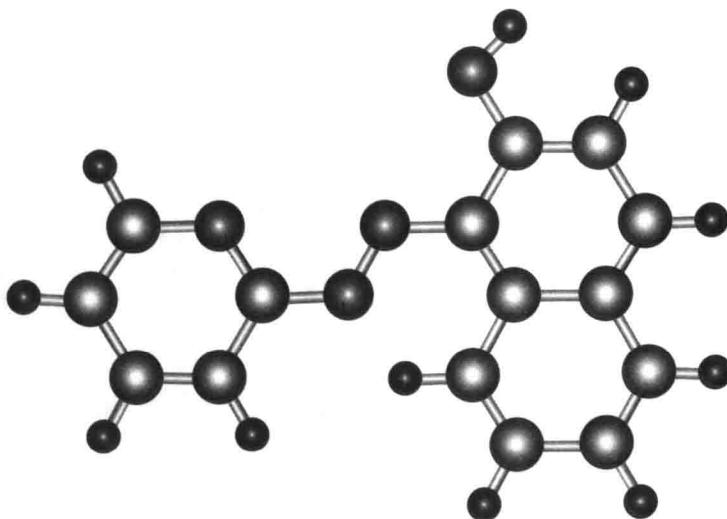


纳米科普丛书

本书出版得到上海科普创作出版专项资金的资助

针尖上的计算机 纳米电子学

华中一 著



上海科学技术文献出版社

图书在版编目(CIP)数据

针尖上的计算机：纳米电子学 / 华中一著. —上
海：上海科学技术文献出版社，2004. 5
ISBN 7-5439-2300-9

I. 针... II. 华... III. 纳米材料：电子材料
IV. TN04

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第022426号

责任编辑：陈云珍

封面设计：周 奔

针尖上的计算机

—— 纳米电子学

华中一 著

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号 邮政编码200031)

全国新华书店经 销
江苏常熟人民印刷厂印 刷

开本890×1240 1 / 32 印张5.375 字数125 000

2004年5月第1版 2004年5月第1次印刷

印数：1—3 700

ISBN 7—5439—2300—9 / T · 755

定 价：15.00元

你们的工作使幻想成真

——阿伦·麦克达密(Alan MacDiarmid)
2000年诺贝尔化学奖获得者

引言

“纳米(nanometer)”是长度单位,单位符号为“nm”。

Nano 在希腊文中,意为“矮小(dwarf)”。根据国际单位制的规定,“nano-”被定为 10^{-9} 的前缀,因此纳米的意思就是 10^{-9} 米(10亿分之一米),原来一度曾被叫做“毫微米”。

顾名思义,1 纳米是 1 微米(10^{-6} m)的千分之一,或 1 毫米(10^{-3} m)的百万分之一。比过去常用的“埃(Ånstrom, Å)”则大 10 倍。“毫微米”和“埃”现在都已废止不用。

那么,为什么一个长度单位居然可被用作一门学科——“纳米技术”的专门名词呢?原来它的本名为“**纳米级尺寸的科学与技术**(nanometer-scale science and technology)”,后来觉得拗口,就被简化为“**纳米科学与技术**(nano-science and technology)”;再后来就索性叫做“**纳米技术**(nanotechnology)”。从此以后,它就意味着一种同小尺寸(10^{-9} 米)有关的科学与技术了。

纳米技术的定义是研究结构尺寸在 1~100 纳米范围内材料的性质及其应用^[1]。而从应用的角度来说,所谓**纳米材料**必须满足所有粒度的尺度都 ≤ 100 纳米,而使用**纳米材料**是指成品宏观性质的变化(或改善)确实是由于粒子尺度变小的影响。如粒子尺度在 >100 纳米时已能改善成品,则不可以称为“**纳米材料**”带来的结果或“已使用**纳米技术**”。

纳米技术并不是一件新鲜的事情。1962 年日本人久保亮武 (R. Kubo)^[2] 就认为“尺寸在 10 纳米以下的金属粒子因为电子和原子都非常少而与众不同”，特别是“具有强烈的保持其电中性的趋势”。1970 年开始就专门有纳米粒子(当时叫做“超微粒子”)的研究。在 1974 年的第 6 届国际真空会议 (IVC) 上，日本人林主税 (C. Hayashi) 已介绍了“超微粒子 (ultra-fine particles, UFP) 可以在大气压至压强为 1 托 (Torr=133.3 帕) 的惰性气体或还原性气体中蒸发制备”。1981 年的日本政府项目“先进技术的探索性研究 (Exploratory Research for Advanced Technology, ERATO)”就有这方面的工作，包括 20~100 纳米的钴粒子用于磁记录材料，以及银或铂的纳米粒子做石油化工的催化剂等等。

但是纳米技术在全世界掀起新的热潮是由于 2000 年 1 月 21 日美国总统克林顿在加州理工学院的一次讲话。他宣布了美国的国家纳米技术倡议 (National Nanotechnology Initiative, NNI)^[3]，并在 2001 年财政年度拨出研究经费 5 亿美元给 NNI，在国际上引起轰动。

为什么美国总统要亲自来关心纳米技术这样一个具体的项目？克林顿说：

“我的预算支持一个比较重要的、新的国家纳米技术倡议 (NNI)，即在原子和分子水平上操纵物质的能力，价值为 5 亿美元。试设想一下这些可能性：材料将 10 倍于钢的强度而重量只有其数分之一；国会图书馆内所有的信息可以压缩在一块方糖那样尺寸的器件之中；当癌病变只有几个细胞那样大小时就可以探测到。我们

的某些目标可能需要 20 年或更长的时间才能达到，但这恰恰是为什么联邦政府要在此起重要作用。”

纳米技术的研究不仅对现代工业具有很大的推动力，而且有战略上的重要性。这一点目前在世界范围内已成为一种共识，由此兴起了一场研究纳米技术的热潮。我国也予以高度重视：九届全国人大批准的“十五”计划纲要的第十章“推进科技进步和创新，提高持续发展能力”中已经在“推进高技术研究”方面提出了要重点攻克**纳米材料**等新材料技术；又在“加强基础研究和应用研究”方面，提出了要力争在**纳米科学**等方面取得新进展。由此可见其重要性。但另一方面也有一些人乘公众对纳米技术尚不熟知的情况下，进行炒作、投机，甚至假冒，以达到敛财的目的。

有一段时间在股市中，凡用“纳米”二字的股票都上涨，以致有一位老太太在市场中间“纳米是什么米，涨得那么厉害？”有的洗衣机用上了硝酸银，就说自己是“纳米洗衣机”，其实硝酸银在尺寸远大于 100 纳米时已有消毒作用。有一种自称为“纳米水”的东西，据说加到燃油里去可改善燃油品质，但根本提不出用了什么纳米材料，而且国家石油产品检测中心和国家燃料油质量监督检测中心出具的产品检测结果表明，其有害物质(烯烃、硫)以及产生积碳和尾气的胶质含量反而多了。但他们还在那儿瞎吹，败坏了纳米技术的名声。更可恶的是，在全国人民抵抗“非典(SARS)”的日子里，竟然有人声称他们把纳米二氧化钛(TiO_2)做成悬浮体放在喷筒里像驱蚊剂一样喷，就可以杀灭室内的细菌和病毒。他不应该不知道纳米二氧化钛是光催化剂，如果没有充分的紫外线照射是不能杀菌的，所以其出发点应归入“发国难财”的

行列。此外，还有一批私营企业盲目听信“纳米专家”的游说，开办很多制备纳米二氧化钛(TiO_2)和二氧化硅(SiO_2)的厂，大都是盲目上马，至今因产品过剩或质量不过关，已关掉了好几家。凡此种种，都说明一种新技术的出现，科普工作必须及时跟上。

以上所说的只是纳米材料。纳米材料的制备、表征和应用是目前国内外工作开展得最多的，也是最接近于实用的。其中做存储器的纳米磁性材料和做彩色打印的纳米染料粒子 2003 年全世界的年产值已达数十亿美元之巨。

但是纳米技术的主要研究对象不止是材料方面，实际上它包括三个主要方面，即**纳米材料**、**纳米电子学*** 和**纳米医疗**。在克林顿的讲话中就正好提到了这三方面。美国政府在 2000 年的一个报告中就说：“集成电路的发现创造了信息时代，而纳米技术在总体上对社会的冲击将远比硅集成电路大得多，因为它不仅在电子学方面，还可以用到其他很多方面。有效的产品性能改进和制造业方面的进展，将在 21 世纪带领许多产业革命。”

纳米电子学的研究范围包括纳米电子器件、纳米结构的光/电性质、纳米电子材料的表征，以及原子操纵和原子/分子组装等。但估计它需要相当长的时间才能付诸实用。

本书的目的就是为了使大家对纳米电子学，特别是对计算机的纳米化发展(小型化和微型化已不足以形容尺寸变小的趋势)有一些初步的认识，以推动大家特别是青年对这方面的思考，把

* 纳米电子学(nanometer-scale electronics，简称 nanoelectronics)有时被称为“纳电子学”以对应于过去的“微电子学”，但“微电子学”的“微”只是微型化的意思，并没有定义的尺寸范围。

智慧驰骋在小尺寸的世界内。纳米技术目前还没有权威可言,纳米电子学更没有权威,所以是开展创新工作的极好机遇。我常常喜欢引用1981年诺贝尔物理奖得主夏乐(A. L. Schawlow)的一句话^[4]:

“要做成功的研究,你并不需要知道所有的东西,你只要知道人家不知道的一样东西。”

在这个新的领域内可以期望青年人做出人家不知道的东西,而且也许不止一样。

参考文献:

- [1] M. C. Roco et al. (Ed.): Nanotechnology Research Directions. Kluwer Academic Publishers, 2000
- [2] R. Kubo. *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, 17: 975
- [3] NSTC/CT/IWGN Report. National Nanotechnology Initiative. Feb. 2000
- [4] 华中一. 头脑风暴. 复旦大学出版社,2000

目 次

引言	(1)
1 小尺寸的世界	(1)
2 电子器件的历程	(17)
3 扫描隧道显微镜	(30)
4 基于原子操纵的电子器件	(51)
5 量子器件	(68)
6 有机纳米电子器件	(87)
7 超高密度超大容量的存贮器	(110)
8 分子尺寸器件	(122)
9 单分子器件	(136)
10 纳米电子学的前景	(152)
编后记	(160)

1 小尺寸的世界

什么是纳米

在介绍“纳米技术”的时候，大家首先会问：“1 纳米有多大（或多小）？小于 100 纳米是什么概念？”

人类在很早的时候就观察周围的世界，注意到在生活中遇到客体的大小。我们的老祖宗在形容大的时候，就说“须弥”、“泰山”；形容小的时候就说“芥子之微”、“秋毫之末”。可见在古人的目光里，“芥子”和“秋毫”是最小的东西了。但具体说来，“细如发丝”的人发最小的直径约 20 微米，是 100 纳米的 200 倍，并不细。

在我国人工制备的、极其精细的艺术作品中，微型艺术是最先闻名于世的。象牙微雕，大如米粒，刻全部《唐诗三百首》。很不容易，但粗粗估算一下，在 1 毫米×2 毫米上刻 2 万个字，每个字的面积大体上为 10 微米×10 微米。太大，不属于我们讨论的范围。还有是“微书”，“方寸之上写一部大书”指的是在 1 寸见方的材料上录下一整部《红楼梦》。可以粗略地计算一下。中国的“尺”相当于 1/3 米，因此 1“寸”约为 33 毫米，1 平方寸相当于 1 100 平方毫米。那么一部《红楼梦》有多少字呢？大家都读过这本书，但大家也许都不知道它有 110 万字。换句话说，正好 1 平方

毫米要写 1 000 字，平均每个字的尺寸就是 30 微米×30 微米，这当然极其不易，但也不是我们要讨论的范围。

单个细菌用肉眼看不出来，用光学显微镜测出直径约为 5 微米，相当于 5 000 纳米，也不算细。生物细胞（例如红血球）直径为微米级，即数千纳米。存贮量为 4 000 兆位（4 GB）的半导体存贮器集成电路中每个存贮单元直径约为 500 纳米。在病毒方面，因为尺寸过小，已只能用电子显微镜观察。我国在国际上首先（2003 年 2 月 26 日）观察到的^[1.1]“非典（SARS）”冠状病毒（coronaviruses）直径约 100 纳米。蛋白质很小，直径为 1~20 纳米。脱氧核糖核酸（DNA）的分子宽度约 2.5 纳米。极而言之，最小的物质单位是原子：氢原子的直径为 0.1 纳米，一般金属原子为 0.3~0.4 纳米。

归纳起来，可以参看表 1.1 和图 1.1：

表 1.1 各种物质的尺寸

物质的名称	物质的尺寸
头发的直径	20~50 微米 或 20 000~50 000 纳米
微书、微刻等字的边长	10~30 微米 或 10 000~30 000 纳米
单个细菌	5 微米 或 5 000 纳米
红血球	1 微米 或 1 000 纳米
一般集成电路中单个器件的直径	0.5 微米 或 500 纳米
“非典（SARS）”病毒	0.1 微米 或 100 纳米
蛋白质	1~20 纳米
DNA 的分子宽度	2.5 纳米
金属原子的直径	0.3~0.4 纳米
氢原子的直径	0.1 纳米

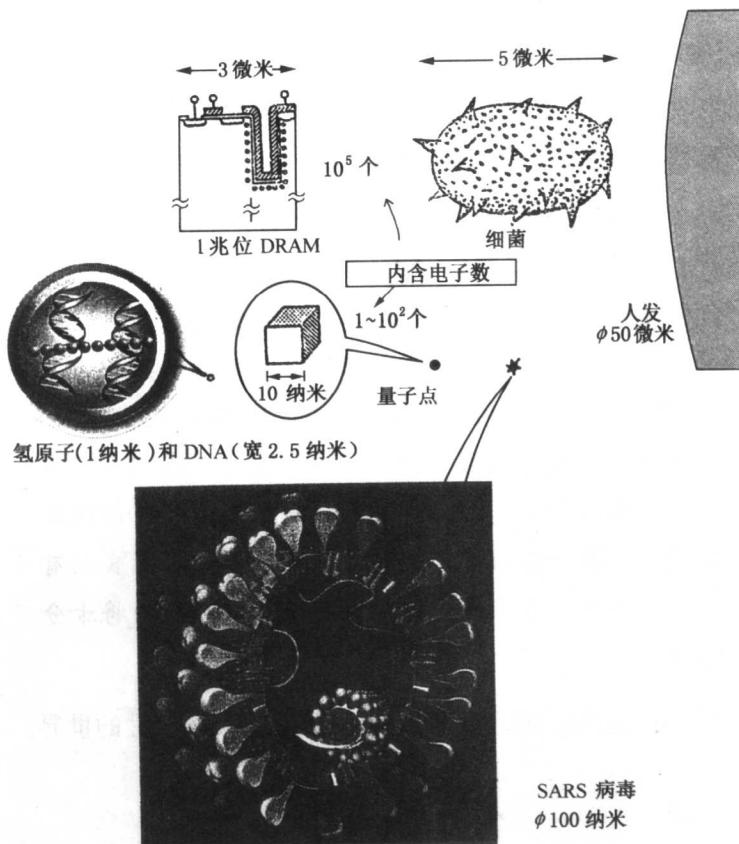


图 1.1 您周围的小尺寸物质

为了便于记忆,我们可以说: 1 纳米大体上相当于 4 个原子的直径。目前集成电路中的单个器件, 面积已可做到 $0.5 \text{ 微米} \times 0.5 \text{ 微米}$, 但即使假定这个电路为 1 个原子那么厚, 还包含几百万个原子。

所以纳米技术的研究对象实际上要同一小堆原子(称为“团

簇”)甚至于同单独的原子或分子打交道。至于为什么要同它们打交道，早在 1959 年 12 月 29 日，诺贝尔物理奖获得者费曼(R. Feynman)就在一篇名叫“底层有很多余地(There's Plenty of Room at the Bottom)”的演讲中说过：

“当我们能够一个接一个地按照我们的要求安排原子时，将会发生些什么呢？……对大规模的物质而言，小规模原子的行为无足轻重，但它们都服从量子力学的定律。因此当我们下到微观世界把原子胡乱拨弄一通时，我们将在不同的规律下工作，而且可以期望做出不同的事情。我们能用不同的方法来制造。我们可以不仅用电路，也可用其他的某些系统，包括量子化的能级和量子化自旋的相互作用等等。在原子水平上我们有新的力和新的可能性。材料的制造和生产问题将十分不同。”

换句话说，我们希望能够开辟一个崭新的、小尺寸的世界。

什么是纳米技术

在这个小尺寸的世界里，具体包含哪些内容？也就是说，纳米科学与技术是什么？这是大家都很关心的问题。

首先，在纳米尺度下，物质中电子的波性以及原子的相互作用将受到尺度大小的影响。如能得到纳米尺度的结构，就可能控制材料的基本性质如熔点、磁性、电容甚至颜色，而不改变物质的化学成分。因此纳米材料具有异乎寻常的性能。

前面已经说过,纳米技术的研究对象包含三个主要方面,即**纳米材料、纳米电子学和纳米医疗**。2000年美国总统克林顿在宣布美国的国家纳米技术倡议(NNI)时就举了这三方面可能发展的内容。现在我们不妨分析一下他的设想:

1) 材料将 10 倍于钢的强度而质量只有其数分之一(纳米材料)

纳米材料是所有粒子的尺寸都小于 100 纳米的固体(气体和液体不算)。可以粗分为 3 个主要组成部分,即:

(1) 纳米粒子(超微粒子)

尺寸相对较小的原子团,对外界的联系很微弱,因此它们的独特性能既不同于单个原子,又不同于普通固体(块材)。例如金的熔点为 1 063℃,银的熔点为 960℃,这是任何一本化学教科书上都可以找到的。但直径降为 2 纳米的金粒子和银粒子,则熔点将分别降为 330℃ 和 100℃。试设想一下:在开水中银就能够熔化!这不是异乎寻常吗?又例如大家都很熟悉的陶瓷,是我们的老祖宗发明的,以至于瓷器的英文名称(china)就是小写的中国(China)。瓷器有很多优点(甚至其中有一条是“不容易黏附细菌”),但缺点是易碎,而且不能弯曲。但如用纳米粒子制备陶瓷,则可以制得致密、高强度和高韧性的制品。氟化钙(CaF)和二氧化钛(TiO₂)的纳米陶瓷甚至可在 80~180℃ 范围内弯曲,真是匪夷所思。

此外还发现,微波和光的反射率随粒度而降低,因此用纳米粒子构成的涂层是理想的“隐形材料”,用于航天器、坦克等使其不易被敌人所感知。还有,用半导体硒化镉(CdSe)构成的纳米晶

体，当尺寸变化时可得到不同颜色的荧光，因而可用于生物实验中作为荧光“染料”。纳米粒子的磁畴很小，可做计算机用的高密度磁记录存贮器。纳米直径的线材由于不是晶体，因此它的电特性和机械特性与一般的线材都会有很大不同。电子通过直径为1纳米金丝的速度将比一般的金丝快好几个数量级；而且从理论计算来看，电子在里面运动不会产生热。

纳米粒子的另一个特点是比表面（单位质量物质的总表面积）非常大，因此是理想的催化剂，如用于提高化工厂燃料的燃烧效率、减轻汽车的废气污染等。纳米二氧化钛(TiO_2)粒子是目前最“流行”的光催化材料。用它制备的薄膜在紫外线照射下，可产生光催化作用，能杀灭细菌和分解油脂；而且它具有很强的“超亲水性(super-hydrophilicity)”，在它的表面不容易形成水珠。由于我们在日常生活中看到的玻璃上的脏斑通常是由玻璃上的油脂黏着灰尘所致，但纳米 TiO_2 能使油脂分解，从而使尘粒无法黏在玻璃表面，因此由雨水或自来水冲淋即可在玻璃表面只留下极少的斑点，这叫做“自清洁”。图 1.2 是敷有纳米 TiO_2 薄膜的自清洁玻璃与普通玻璃的对比。用喷雾器喷上水雾后，表面有 TiO_2 薄膜的玻璃(右边 4 片)具有超亲水性而表现出防雾效果，视野仍然清晰；而普通的玻璃(左边 4 片)却沾满了大大小小的水滴。因此，若高楼大厦的玻璃幕墙采用这种自清洁玻璃可以无需专门雇人作繁重而危险的高空清洗作业。此外，对汽车来说，使用纳米 TiO_2 薄膜可使后视镜在雨天也保持清晰，不会在上面形成雨滴；前窗玻璃则无需刮水板。纳米粒子的奇异之处还在于能改变催化条件。纳米级的铂黑在室温下就

能使乙烯产生氢化反应(一般要 600℃)。还有,大家知道金块在室温时没有化学反应,因此自古以来人们一直尊崇黄金的价值,但现已发现,尺寸降为 3~5 纳米的金粒就会产生一系列的化学反应,以致日本一个公司想把它做成浴室里的“去异味剂”。纳米粒子的高能炸药爆炸力为一般炸药的 10 倍,对国防和工业建设极为有用(但希望恐怖分子拿不到)。此外使用纳米粒子的薄膜还可以制备化学、生物载体和核辐射的高灵敏传感器。

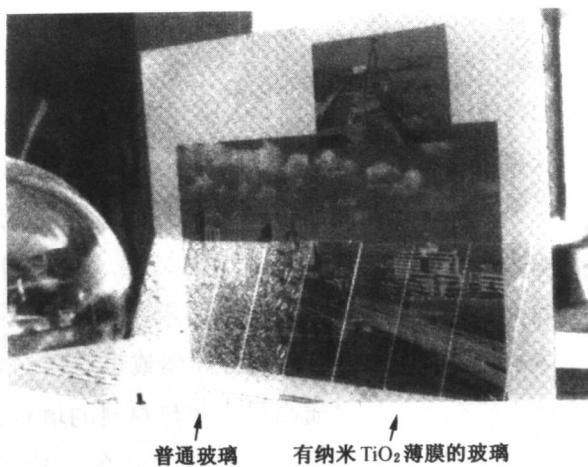


图 1.2 自清洁玻璃

普通玻璃和敷有纳米 TiO_2 薄膜(在光照之后)在喷淋水雾后的比较

(2) 纳米复合材料

这是一类以 1 种或多种纳米粒子作为添加剂而达到新的独特性性能的材料。例如普通的塑料在加入纳米粒子后可增加其强度和耐冲击力,用于制备高强度塑料壳体。有一个研究所甚至想用这种“纳米粒子增强塑料”做集装箱的外壳! 又如在金属铝