

N a n o - d e v i c e

a n o

M a t e r i a l s

纳米材料 和器件

朱 静 等 编著

清华大学出版社

纳米材料 和器件

朱 静 等 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书由活跃在纳米材料和器件领域第一线的从事科研和教学的 20 位专家、学者联合撰写而成。它的基本框架和内容来源于清华大学研究生课程——纳米材料和器件。全书共 11 章,叙述了纳米材料和器件的概念、分类、设计和表征;撰写中注意了材料和器件并重、基础和前沿并重、科学和技术并重。

本书适合于从事纳米科技领域研究工作的教师、科技人员、研究生和本科生阅读。即使非专业人员,作为科普知识一读,也会有所收益。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料和器件/朱静等编著. —北京:清华大学出版社, 2003
ISBN 7-302-06250-1

I. 纳… II. 朱… III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 002699 号

出 版 者: 清华大学出版社(北京清华大学学研大厦, 邮编 100084)

[http:// www.tup.com.cn](http://www.tup.com.cn)

责任编辑: 金文织

版式设计: 刘 路

印 刷 者: 清华大学印刷厂

发 行 者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 787×960 1/16 印张: 29 字数: 501 千字

版 次: 2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-06250-1/TB·52

印 数: 0001~3000

定 价: 35.00 元

光华基金会为支持学术专著和研究生教材的出版,给予我社资助,本书即为由光华基金会资助出版的研究生教材。

前言

纳米科技是 21 世纪非常重要的、将对人类的生存和发展产生显著影响的科技领域。纳米材料和器件是纳米科技的核心和基础。“纳米”人才的培养对于纳米科技的发展和我国纳米科技在国际舞台上竞争的胜负起着至关重要的作用。基于上述背景,本书的作者们协力合作,于 2001 年春季学期,在清华大学开设和讲授了“纳米材料和器件”研究生课程,在此基础上经作者们修改、补充,完成该书全部撰稿。

本书共分 11 章。各章的题目、作者和作者所在单位如下:第 1 章:绪论(清华大学,朱静),第 2 章:碳纳米管的可控制生长与物理性质(清华大学,范守善和斯坦福大学,戴宏杰),第 3 章:功能纳米结构的化学控制合成与组装(清华大学,李亚栋,董亚杰),第 4 章:生物过程仿生——自组装与材料(清华大学,李恒德,蔡强,崔福斋),第 5 章:分子电子学(复旦大学,华中一),第 6 章:低维半导体结构和量子器件(中科院半导体所,王占国),第 7 章:纳米电子学(北京大学,薛增泉),第 8 章:低维纳米结构量子特性的理论分析与预测(清华大学,朱嘉麟,熊家炯),第 9 章:生物芯片(清华大学,程京,邢婉丽),第 10 章:微系统和纳系统(清华大学,周兆英,袁松梅,冯焱颖),第 11 章:纳米结构的特征检测(中科院金属研究所,叶恒强,清华大学,朱静,中科院物理所,薛其坤)。

本书叙述了纳米材料和器件的原理、量子特性、制备、加工、性能、结构和表征、检测方法。各章可独立成文,亦可全书联成一体;既有基本原理的阐述,也有国内外近期发展,以及作者们本人部分工作的汇集。书中不乏一些科学现象的生动有趣的描述和基本原理的深入浅出的解释。

本书适合于从事或有兴趣于纳米科技研究或教学的教师、研究生、本科生、科研工作者和工程技术人员阅读。有些章节也可作科普读物。书中定有不少我们目前尚未认识的错误和不当之处,敬请读者们批评指正。

向与我共同完成《纳米材料和器件》一书的 19 位作者致以深深的敬意,感

谢大家在繁忙的科研、教学任务中,不辞辛苦和劳累,及时地完成了撰稿。感谢金文织编审的鼓励和支持,是她的建议、促进和帮助,才使本书得以问世。任晓伟、赵嘉昊、罗俊、徐强等同学在本书的撰稿中给予了很大的帮助,特此致谢。

朱静于清华园

2002.7

致谢:

本书全体作者感谢在撰稿中得到中国国家自然科学基金委员会、国家 973、国家 863、国防基金及教育部 985、中国科学院知识创新工程等项目的财力的支持。

目 录

I 绪论

朱 静

1.1 纳米科技的提出和发展	1
1.2 纳米材料和器件及其特性	4
1.2.1 纳米材料的种类	4
1.2.2 量子尺寸效应——准连续能带消失,分立能级出现	8
1.2.3 激子 激子玻尔半径 激子效应	9
1.2.4 库仑阻塞效应和单电子器件	12
1.2.5 纳米晶-非晶软磁材料中的磁交换长度	13
1.2.6 自旋相关电子散射——GMR、自旋阀 CMR	15
1.2.7 有机分子材料	17
1.2.8 纳米材料的表面效应	17
1.3 纳米材料和器件的制备及加工	19
1.3.1 从材料到器件	19
1.3.2 发光二极管——人工多层膜	20
1.3.3 自生长和自组装——量子点发光晶体	21
1.3.4 透射电子显微镜下加工硅量子器件	22
1.3.5 扫描隧道显微镜——实现单原子操纵	23
1.3.6 光刻技术和电子束、离子束加工技术	23
1.4 纳米材料和器件的测量和表征	23
1.4.1 金纳米线的制备、量子化的电导特性和结构特征	24
1.4.2 “量子海市蜃楼”——表面形貌拓扑图和扫描隧道谱	26
1.4.3 纳米碳管螺旋度和导电性的测定	28
1.4.4 拉曼光谱	30
参考文献	32

2 碳纳米管的可控制生长与物理性质

范守善 戴宏杰

2.1 引言	35
2.2 各种碳纳米管结构的合成方法	36
2.2.1 化学气相沉积法	36
2.2.2 自取向多壁碳纳米管的生长	37
2.2.3 多壁碳纳米管的生长机理	38
2.2.4 阳极氧化铝(AAO)模板合成碳纳米管阵列	43
2.2.5 单壁碳纳米管(SWNTs)的 CVD 合成	47
2.2.6 单壁碳纳米管的生长模式	48
2.2.7 离散单壁碳纳米管的表面定位生长	49
2.2.8 悬挂式单壁碳纳米管的定向生长	50
2.3 连续碳纳米管线及其潜在应用	52
2.3.1 制备连续碳纳米管线	52
2.3.2 利用碳纳米管线构筑光学偏振片	54
2.3.3 碳纳米管线构筑灯丝	55
2.3.4 碳纳米管构筑偏振光源	57
2.4 结束语	59
参考文献	60

3 功能纳米结构的化学控制合成与组装

李亚栋 董亚杰

3.1 前言	63
3.1.1 纳米结构的概念	63
3.1.2 纳米结构体系特性与意义	63
3.2 功能纳米结构基元的化学控制合成	65
3.2.1 纳米粒子一般合成方法	66
3.2.2 构造纳米链	70
3.2.3 构造纳米线、纳米纤维或纳米管	71
3.2.4 构造纳米带	74
3.3 功能纳米结构的组装	75
3.3.1 人工组装与自组装概念	76
3.3.2 人工组装	76
3.3.3 纳米结构的自组装体系	77
3.3.4 模板法	82

3.3.5 一维纳米结构的组装	87
3.4 结束语	95
参考文献	96

4 过程仿生——自组装与材料

李恒德 蔡 强 崔福斋

4.1 引言	100
4.1.1 自组装与分子自组装	100
4.1.2 自组装的工作原理	101
4.1.3 自组装的意义	104
4.2 自组装法制备材料的实例	105
4.2.1 从微接触印刷到毛细管显微造型	106
4.2.2 从 ZSM-5 到分子印制——超分子类自组装	108
4.2.3 从介孔材料到纳米铸造	112
4.2.4 从胶体晶体到宏观的多面体模块自组装	116
4.2.5 生物矿化及仿生材料的自组装	118
4.3 结语与展望	121
参考文献	122

5 分子电子学

华中一

5.1 引言	126
5.2 分子开关与存储器	128
5.3 单分子开关	129
5.4 三种单分子电双稳材料	130
5.5 单分子整流器	133
5.6 单分子闸流管	135
5.7 可组装的分子电子器件	136
5.8 分子电子学：任重而道远	137
参考文献	138

6 低维半导体结构和量子器件

王占国

6.1 引言	140
6.2 低维半导体结构的制备和评价技术	141

6.2.1	半导体超晶格、量子阱材料	141
6.2.2	半导体超晶格微结构生长和微细加工工艺 相结合的制备技术	148
6.2.3	应变自组装量子点(结构)生长技术	150
6.2.4	低维半导体材料的其他制备技术	152
6.2.5	低维半导体材料的评价技术	153
6.3	低维半导体材料的电子结构	156
6.3.1	电子在不同维度材料中运动的波函数、本征能量 和态密度函数	156
6.3.2	其他势阱下电子在量子线(1D)中运动的波函数 和本征能量	160
6.3.3	其他势阱下电子在量子点(0D)中运动的波函数 和本征能量	161
6.4	固态量子器件研制进展及应用	164
6.4.1	基于超晶格、量子阱材料的量子器件	164
6.4.2	固态纳米电子器件	179
6.4.3	量子点激光材料及激光器	185
6.4.4	分子电子学器件	187
6.4.5	量子比特构造和量子计算机	189
6.5	低维半导体结构材料制备存在的问题和量子器件 发展趋势	190
6.5.1	存在问题	190
6.5.2	量子器件发展趋势	191
6.6	小结和致谢	192
	参考文献	192

7 纳电子学

薛增泉

7.1	引言	195
7.1.1	三代电子器件	195
7.1.2	微电子器件发展的下一代	197
7.1.3	科学发展的新时代	198
7.2	基本效应	200

7.2.1	单电子与相位信息	200
7.2.2	四个基本现象	201
7.3	基础理论	202
7.3.1	Landauer-Buttiker 电导公式	203
7.3.2	单电荷隧穿	205
7.3.3	单隧道结的隧穿速率	210
7.4	纳电子器件	214
7.4.1	电子共振隧穿器件	215
7.4.2	二维电子气(2DEG)	215
7.4.3	量子点接触	216
7.4.4	量子点场效应晶体管	217
7.4.5	量子线	218
7.4.6	纵向库仑阻塞结构	219
7.4.7	基于隧穿结构构造的单电子器件	219
7.5	纳电子器件集成特性	223
7.5.1	信号载流子与相干特性	223
7.5.2	纳电子集成电路与计算	224
	参考文献	226

8 低维纳米结构的量子特性及计算设计

朱嘉麟 熊家炯

8.1	前言	227
8.2	超晶格概念的提出与实现:人工低维纳米结构研究与应用的开端	229
8.3	半导体量子点特性的理论分析与预测	234
8.3.1	量子点的类型及其制备	234
8.3.2	量子点电子结构及若干物理特性的预测	238
8.3.3	量子点中的激子与光学特性	246
8.3.4	量子点特性研究中发现的一些新现象	250
8.3.5	量子点的应用举例	254
8.3.6	量子点的发展前景	260
8.4	纳米环和纳米管研究中的理论分析	262
8.4.1	纳米环	262

8.4.2 碳纳米管研究的进展·····	268
参考文献·····	275

9 生物芯片

程 京 邢婉丽

9.1 生物芯片概述·····	280
9.1.1 生物芯片的定义·····	280
9.1.2 生物芯片的起源·····	280
9.1.3 生物芯片的分类·····	281
9.2 样品制备型生物芯片·····	281
9.2.1 样品制备型生物芯片的特点和重要性·····	282
9.2.2 样品制备型生物芯片的制作方法·····	282
9.2.3 样品制备型生物芯片的分类·····	283
9.2.4 技术难点和展望·····	295
9.3 微反应芯片·····	296
9.3.1 微反应芯片的特点和优势·····	296
9.3.2 微反应芯片的研究进展·····	297
9.3.3 微反应芯片的应用·····	300
9.3.4 微反应芯片研究的技术难点及展望·····	307
9.4 检测型生物芯片·····	307
9.4.1 微阵列芯片·····	308
9.4.2 微流体芯片·····	323
9.5 微缩芯片实验室·····	336
参考文献·····	340

10 微系统和纳系统

周兆英 袁松梅 冯焱颖

10.1 引言·····	348
10.1.1 微系统·····	348
10.1.2 纳系统·····	350
10.2 微系统技术·····	352
10.2.1 微系统的概念和应用·····	352
10.2.2 传统的尺寸效应·····	354
10.2.3 微制造技术·····	356

10.2.4	微器件举例	362
10.2.5	信息微系统和生物微系统	371
10.2.6	基于隧道效应的微器件	376
10.3	纳系统技术	378
10.3.1	概述	378
10.3.2	纳机械	380
10.3.3	纳电子器件和系统	385
10.3.4	纳流体器件和系统	387
10.3.5	生物纳系统	388
10.4	结束语	390
10.4.1	制造技术是微、纳系统发展的基础	390
10.4.2	应用和产业化问题	391
10.4.3	简单的比较	392
	参考文献	393

// 纳米结构的特性检测

叶恒强 朱静 薛其坤

11.1	引言	397
11.1.1	纳米结构的表征和测量与其制备加工发展同步	397
11.1.2	纳米尺度表征与测量的难度	398
11.1.3	技术概述	399
11.2	电子显微分析	401
11.2.1	电子显微分析的基本功能	401
11.2.2	原子像中的元素分辨	418
11.2.3	用高分辨电子能量损失谱分析电子结构	421
11.2.4	电子束制备纳米结构及原位分析	423
11.2.5	低压扫描电子显微术	428
11.3	扫描探针分析	429
11.3.1	原理简介	430
11.3.2	应用实例	432
11.3.3	原子操纵与原位表征	437
11.3.4	薄膜和低维纳米结构生长	441
11.3.5	其他扫描探针显微术	443
	参考文献	445



绪 论

朱 静

1.1 纳米科技的提出和发展

纳米科学技术(nano science and technology, Nano ST)被认为是 21 世纪头等重要的科学技术。纳米科学与技术将改变几乎每一种人造物体的特性。材料性能的重大改进以及制造方式的重大变化,将在新世纪引起一场新的工业革命。纳米(nm)是一长度单位,1 纳米是十亿分之一米,即 $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。如果将人类所研究的物质世界对象按长度单位加以描述,那么在太空和宇宙的研究中,人类能观测到的最远距离是 10^{26}m ,约 100 亿光年,天文学家发现迄今宇宙中离地球最远的星系,距地球大约 140 亿~150 亿光年,也就是说,这个星系的光信号要历经 150 亿年才能到达地球。在原子世界的研究中,人类研究的最小尺度为 10^{-19}m ,这样大小的粒子有夸克和轻子,夸克包括下、上、奇异、粲、底、顶 6 种,轻子也有 6 种,即电子、电子中微子、 μ 子(缪子)、 μ 子中微子、 τ 子(陶子)和 τ 子中微子。纳米尺度一般是指 1nm 到 100nm 之间。对纳米科技的含义,国内外有多种说法。一般说来,纳米科学是研究纳米尺度范畴内原子、分子和其他类型物质运动和变化的科学,而在同样尺度范围内对原子、分子等进行操纵和加工的技术则为纳米技术。纳米科技的深刻内涵不仅是尺度的纳米“化”,而是纳米科技使人类迈入一个崭新的微观世界,在此世界中物质的运动受量子原理的主宰^[1,2]。

纳米科技的提出可以追溯到 1959 年,在当年的 12 月 29 日, Richard P. Feynman(1964 年的诺贝尔物理奖得主)在美国加州理工学院发表了一篇演

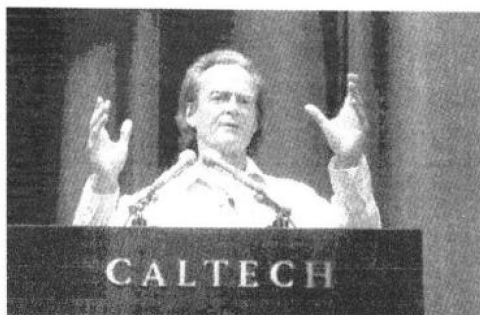


图 1.1 R. P. Feynman 在加州理工学院演讲

说(图 1.1),题目是“*There is a plenty of rooms at the bottom*”。他思索着“为什么我们不能把 24 卷大英百科全书写到一个针尖上去呢?”并肯定地回答了这个问题。“一个针尖大约是 $1/16$ 英寸,把它作为直径放大 25000 倍,放大后的面积与大英百科全书的全部页数相等。所以只要书写时缩小 25000 倍即可。人眼的分辨率约为 $1/120$ 英寸,此数值与大英百科全书印刷的一个亮(或暗)点的直径相当。将它缩小 25000 倍,达 8nm ;可排列 32 个金属原子,即是说每一个点还可包含 1000 个原子,这是可以做到的。”^[3]当时的火花随着社会的发展和科学的进步,在今天已显出了燎原之势。1974 年,日本学者 Taniguchi 提出了“Nanotechnology”一词。1981 年,德国科学家、纳米材料的先驱者 H. Gleiter 提出了“nanostructure of solids”的概念,并发展了具有纳米晶粒尺寸和大量界面具有各种特殊性能的材料^[4]。1982 年, G. Buining 和 H. Rohrer 发明了扫描隧道显微镜。由于它在原子和纳米尺度的观察及操纵原子的功能^[5],这两位发明人和在纳米、原子尺度观察和加工领域显示巨大威力的电子显微镜的发明人 Ruska 共同获得了 1984 年的诺贝尔物理奖。到 1990 年 7 月,在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学技术会议,在会上纳米科技按四个领域——纳米电子学、纳米机械学、纳米生物学和纳米材料学进行了探讨。几种相关学术刊物相继出版:《Nanotechnology》(1991 年创刊, IOP Publishing Ltd.),《Nanostructured Materials》(1992 年创刊, Pergamon Press)和《Nanobiology》(1992 年创刊, Carfax Publishing Company)。1996 年第四届国际纳米科学技术会议在中国召开。2000 年 1 月,当时美国总统 William J. Clinton 在 Feynman 当年演说的同一学院发表了著名的演讲^[6],其中有些内容已脍炙人口,如:想像一下下列图景。材料的强度是钢的 10 倍,而重量只有钢的多少分之一;将美国国会图书馆的全部信息储存在一

个只有方糖大小的器件中;当癌肿瘤只有几个细胞时就能被探测到。接着 2000 年 2 月份,美国政府公布了一项报告,名称为“国家纳米技术倡议”(National Nanotechnology Initiative)^[7]。该报告是在美国国家科学技术理事会(National Science and Technology Council)主持下,由技术委员会(Committee on Technology)及各个部门组成的纳米科学、工程与技术分委员会(Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering and Technology)执行完成的。在这份报告中把发展纳米技术放在了科学技术发展的最优先地位。美国在 2001 年以 4.95 亿美元强度支持纳米科技计划。报告认为:纳米技术将在材料与制造、纳米电子学和计算机技术、医药与健康、航空和空间探测、环境与能源、生物技术和农业以及国家安全等方面引起强大冲击。计划的总体目标是发展纳米科技,以确保美国在 21 世纪的上半个世纪在国防和经济上处于世界领先地位。

随之,日本和欧洲都制订和实施相应的计划。我国也由政府组织领导和协调小组在 2001 年制订了《国家纳米科技发展纲要》。

纳米科技的提出和发展有社会发展强烈需求的背景。首先来自微电子产业。硅基半导体工业飞速发展,按人们称之为 Moore(Intel 公司创始人 Goldon Moore)定律的预测,芯片上晶体管数量每 18 个月将会增加 1 倍。过去 20 年的实践证明了它的正确,以 Moore 定律估计未来 10~15 年硅基微电子领域的发展见表 1.1。

表 1.1 硅基集成电路尺寸变化

年 份	1999	2002	2005	2008	2011	2014
特征尺寸/nm	180	130	100	70	50	35
表面起伏/nm	65	45	35	25	20	15
栅长度/nm	140	85~90	65	45	30~32	20~22
等效氧化层厚度/nm	1.9~2.5	1.5~1.9	1.0~1.5	0.8~1.2	0.6~0.8	0.5~0.6
结深/nm	42~70	25~43	20~33	16~26	11~19	8~13

可见集成度越来越高,器件加工工艺尺寸要求越来越小。由于量子隧穿效应,特征尺寸在 50nm 以下的器件已经难以工作。所以美国半导体工业协会明确提出:如果这个工业要继续为美国提供强的经济增长,则要求得到政府对纳米技术的持续支持。人类对自身起源的探索以及对自身健康的需求也是纳米科技发展的驱动力。分子生物学就是在这样基础上发展起来的。分子

生物学要求对单个分子行为进行观测和分析,特别是要阐明 DNA 的工作原理和基因表达。以 DNA 为基础的纳米结构有可能在生物、医药方面有好的应用前景。例如:已报道的 DNA 发动机的研制成功。由于 DNA 发动机可以自组装,因而人们期待在试管中混合分子元件和其他元件制造出纳米机电系统;能进行自我复制的纳米机器人有可能进入人体完成清理血管的任务。^[8]

纳米科学技术是基于纳米尺度的物理、化学、生物学、材料、制造、信息、环境、能源等多学科构成的一个新兴的学科交叉体系。其内涵极其丰富,包含理、工、人文学科的交叉,甚至涉及法律、社会伦理道德。纳米科技是涉及基本原理、关键技术和广泛应用的科学技术体系;大致可划分为基础、技术和应用三个层次。因而纳米科技的研究和发展是系统工程,包括:(1)基础研究支撑的创新思想和概念;(2)工艺、技术研究支撑的技术革命和革新;(3)测试和表征,乃至标准的建立和完善;(4)产业化的组织和实施;(5)市场的开拓和发展。^[8]

培养适应纳米科技挑战性的各种人才是纳米科技发展的关键。

纳米材料和器件是纳米科技发展的重要基础。

1.2 纳米材料和器件及其特性

纳米科技具有多学科交叉性质,它的内容包括纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学、纳米机械学、纳米加工学、纳米光子学、纳米检测与表征。纳米材料和器件是这些分支学科的共同交点。

1.2.1 纳米材料的种类

材料的某一维、二维或三维方向上的尺度达纳米范围(1~100nm)尺寸时可将此类材料称为低维材料,参见图 1.2。如,超细粒子为零维材料,纳米线或管为一维材料,纳米厚度薄膜为二维材料。

按照材料的几何形状特征,可以把纳米材料分类为:(1)纳米颗粒与粉体(属零维);(2)纳米碳管和一维纳米线、纳米管(一维);(3)纳米带材(二维);(4)纳米薄膜(二维);(5)中孔材料,如多孔碳、分子筛;(6)纳米结构材料(nanostructured materials);(7)有机分子材料。