

# 纳米电子材料与器件

Nano-electronic Materials and Devices

朱长纯 贺永宁 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

# 纳米电子材料与器件

朱长纯 贺永宁 编著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

纳米电子学诞生是微电子学发展到今天的必然,纳米电子器件是继微电子器件之后的下一代固体电子器件,纳米电子材料与器件是纳米电子学的基础和关键。本书较为系统地阐述了纳米尺度的电子学的理论基础和实验研究现状,全书共分八章,内容包括:纳米电子学的诞生和发展综述;纳米材料及其电子学性质;纳米硅基 CMOS 器件;纳米电子学基础;固态纳米电子器件;纳米光电子材料和器件;纳米表征和纳米制造技术;碳纳米管场致发射显示器。

本书适合于电子学领域科研人员和电子学高年级本科生及研究生使用,同时也适合物理、化学和材料学科领域从事纳米科学技术的科研工作者进行阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

纳米电子材料与器件/朱长纯,贺永宁编著. —北京:  
国防工业出版社,2006.5  
ISBN 7-118-04454-7

I. 纳... II. ①朱...②贺... III. ①纳米材料:电  
子材料②纳米材料—电子器件 IV. ①TN04②TN103

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 019337 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京四季青印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$  字数 338 千字  
2006 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 28.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

# 前 言

微电子超大规模集成电路的特征尺寸已经从深亚微米级发展到亚 100nm 以内,随着电子器件集成度的进一步提高,微电子器件物理和工艺面临新的挑战。以量子运输机制为主导的一些固态纳米电子器件及其集成已经在器件物理、工艺和性能方面取得了显著的成果,显示了潜在的应用前景。毋庸置疑,纳米电子学(Nanoelectronics)是微电子学发展的下一代电子学。而且,以纳米电子学为先导的纳米科学技术已经渗透到材料、生物、化学、机械等学科领域,在基础学科、应用技术以及产业界都对纳米科学技术充满了希望。纳米电子学和其他领域的纳米科学技术的交叉、融合预示着不可估量的应用潜力。

多年来,我们主要从事纳米电子材料和器件的科学研究工作,与着重于材料的制备和基本性质的研究者有所不同,我们总是在研究纳米材料的制备和结构性能的同时,试图利用所制备的纳米材料制作纳米电子器件,包括纳米薄膜传感器、碳纳米管显示器等。在电子系的本科生和研究生教学中,纳米电子材料和器件课程受到了同学们的欢迎。写这本书的初衷,是在科研和教学中,发现讲解纳米材料的制备、性质和应用知识的中文书籍较多,而对于近年来发展较为迅速的纳米电子学,包括基础理论、材料制备以及器件物理和工艺,目前并没有系统的教材或者著作。对于想了解纳米电子材料和器件研究现状或者计划在该领域从事研究工作的学生和科研工作者来说,如果有一本该方面的入门书那将是十分有益的。相对而言,国外近年来不断有该方面的作品问世,这对我们来说也提供了一些有益的素材。

我们在过去纳米电子材料和器件讲稿的基础上,前后花了约一年的时间写成了正式书稿。在完成书稿的过程中,发现纳米电子材料和器件所涉及的理论和实验内容十分庞杂。例如:在阐述亚 100nm CMOS 集成电路所面临的各种物理效应的同时,需要考虑如何在器件材料、结构和设计等方面来消除或者抑制这些影响;由于纳米材料的电子学性质受到实际微观细致形貌结构的影响,因此很难用简单的理论模型来处理;纳米电子学还处于新材料和新器件的基础研究阶段,纳米电子器件、光电子器件以及其他传感器的发展可以说是日新月异,但是到目前为止,还没有形成决定未来发展趋势的主流器件,因此综述这些器件物理和工艺方面的难度实际上远远超过了最初的想法。

本书努力在寻找一条贯穿纳米电子材料和器件研究及发展的主线。多年来,经过世界各国科学家、工程师在理论、实验和工艺技术方面的不懈努力,发现单电子晶体管、共振隧穿晶体管和碳纳米管晶体管等以量子运输机制为主导的固态量子电子器件最有可能实现未来的纳米电子电路,从而实现从微电子电路到纳米电子电路的发展。纳米电子器件的制造和表征技术是纳米电子学发展的关键问题,大量研究成果表明,那些与传统半导体工艺有一定继承性的、利用自底向上和自上而下两种途径相结合制造的纳米电子器件,将有可能首先步入工业应用领域。

本书共分为八章。第一章绪论,主要阐述纳米科学技术的起源和发展,从微电子学到

纳米电子学发展的必然趋势,并概述纳米电子材料和器件的研究内容以及纳米测量和纳米制造的一些显著特征。第二章纳米材料及其电子学性质,主要介绍包括量子点、量子线和量子阱在内的各种纳米电子材料的结构形貌及其制备方法,阐述功能纳米结构的基本特征和组装技术,在回顾体材料电子结构的基础上,对低维半导体的量子尺寸限域效应导致的电子允带量子化特性和态密度进行理论分析,并具体介绍碳纳米管这种一维材料的几何结构及其电子学性质,最后对纳米绝缘隙的量子隧穿机理进行阐述和分析。第三章纳米硅基 CMOS 器件,主要介绍发展到亚 100nm 的 CMOS 技术按比例缩小所面临的挑战,阐述新材料和新器件工艺、器件中的量子效应以及新结构 MOS 器件的研究现状。第四章纳米电子学基础,介绍纳米结构输运性质和系统尺寸的关系,对纳米结构的一些量子输运现象,主要对库仑阻塞——单电子隧穿和电导量子化这两种现象及其理论进行阐述和讨论。对于纳米电子器件来讲,量子点和隧道结等基元构成了量子输运机制的纳米功能结构,纳米电子器件的互连则由量子线构成,本章最后结合 Landauer-Buttiker 电导理论,阐述二端单通道和多通道纳米结构的输运模型及其电导公式。第五章固态纳米电子器件,介绍固态量子纳米电子器件中最典型的三种器件:共振隧穿晶体管、单电子晶体管和碳纳米管晶体管,对每种器件的结构、工作原理、器件特性及其应用进行简介,对器件制备和器件发展前景进行探讨。第六章纳米光电子材料和器件,重点介绍低维半导体的光学性质和异质结纳米光电子器件,包括量子阱发光二极管、量子阱/超晶格异质结激光器、量子点异质结激光器、单根量子线激光器、量子级联红外探测器等,同时对白光二极管、微系统和光子晶体等前沿方向也作了简单介绍。第七章纳米表征和纳米制造技术,首先较为系统地阐述纳米结构的表征测量技术,其次围绕纳米电子材料和器件的制备过程,对纳米制造的基本途径:自上而下,自底向上和混合途径三种方法进行综述和分析讨论,在此基础上对先进的薄膜沉积技术、纳米结构的图形制备方法以及纳米结构的自组装技术的方法特征、应用范围、研究现状和趋势进行阐述和分析。第八章碳纳米管场致发射显示器,专门论述碳纳米管的场致发射性质及其平板显示阴极技术,在全面阐述该领域理论和实践的同时,吸收了作者在纳米电子材料和器件领域的研究成果。

由于作者水平有限,很难对纳米电子学中的所有新成就进行全面的论述,希望本书可以让读者了解微电子学发展到纳米尺度所面临的问题及其解决途径,并深入认识纳米电子学的基本特征和研究基础;在纳米电子、纳米光电子材料和器件学习中感受量子力学工程化进程,在先进的纳米制造和测量技术中把握纳米技术的特点及其日新月异的神奇变化。本书适合于电子学领域科研人员和电子学高年级本科生及研究生使用,同时也适合物理、化学和材料学科领域从事纳米科学技术的科研工作者进行阅读。本书内容必然有一定局限性,也难免存在错误和疏漏之处,恳请广大读者批评指正。

曾凡光副教授、李昕博士、刘兴辉博士、刘卫华博士为本书中碳纳米管电子学性质以及场致发射理论和实验相关内容提供了图片和有益的讨论,在此对他们表示由衷的感谢。袁寿财副教授审阅了本书第三章,李宗林同学为本书第三章的电子书稿做了大量的工作,程敏博士和姚振华博士在文献检索中给予了很大的帮助,特此致谢。

作者

2005 年 11 月

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 纳米科学技术的诞生及其潜在影响 .....	1
1.1.1 纳米科学技术的起源和发展 .....	1
1.1.2 纳米科学技术对人类的潜在影响 .....	3
1.2 从微电子学到纳米电子学 .....	5
1.2.1 微电子器件发展的摩尔定律 .....	5
1.2.2 纳米电子学的诞生 .....	7
1.2.3 纳米电子学的研究基础 .....	9
1.3 纳米电子材料和器件 .....	12
1.3.1 纳米电子材料及其应用 .....	12
1.3.2 电子器件的发展 .....	13
1.3.3 纳米电子器件及其研究内容 .....	18
1.4 纳米尺度材料和器件的制备、测量及其表征 .....	19
1.4.1 电子材料和器件发展过程中的相互作用 .....	19
1.4.2 电子薄膜材料及其多层化薄膜器件是目前研究的主流 .....	20
1.4.3 纳米测量和表征及其基本特点 .....	21
小结 .....	23
参考文献 .....	23
<b>第二章 纳米材料及其电子学性质</b> .....	25
2.1 纳米电子材料 .....	25
2.1.1 分类和特征 .....	25
2.1.2 制备方法简介 .....	28
2.2 纳米结构及其组装技术 .....	31
2.2.1 纳米结构及其特征 .....	31
2.2.2 纳米结构的组装技术 .....	32
2.3 固体电子学基础 .....	34
2.3.1 晶体的电子能带结构 .....	34
2.3.2 费米分布函数 .....	36
2.3.3 金属和半导体中的电子分布 .....	37
2.4 低维纳米材料的电子结构 .....	39
2.4.1 低维半导体的电子结构 .....	40
2.4.2 碳纳米管及其电子学性质 .....	43

2.5	有限高势垒的量子隧穿理论 .....	46
2.5.1	一维对称方势垒的隧穿理论 .....	47
2.5.2	半导体超晶格及其微带输运 .....	50
	小结 .....	52
	参考文献 .....	53
<b>第三章</b>	<b>纳米硅基 CMOS 器件</b> .....	<b>55</b>
3.1	硅基 MOS 集成电路技术步入纳米尺度 .....	55
3.1.1	国际 MOS 集成电路技术产业发展史 .....	55
3.1.2	国际纳米尺度 CMOS 器件的研究现状 .....	57
3.2	纳米 CMOS 器件面临的挑战 .....	58
3.2.1	CMOS 技术面临的挑战 .....	58
3.2.2	纳米 CMOS 器件新物理效应 .....	61
3.3	纳米体硅 CMOS 器件结构 .....	64
3.3.1	按比例缩小限制 .....	64
3.3.2	纳米 CMOS 器件中的栅结构 .....	66
3.3.3	纳米 CMOS 器件中沟道结构 .....	67
3.3.4	纳米 CMOS 器件中源漏浅结结构——超浅结和相关离子 掺杂新技术 .....	69
3.4	纳米体硅 CMOS 器件工艺 .....	71
3.4.1	纳米体硅器件的图形制备技术 .....	71
3.4.2	超细栅线条和超浅 pn 结的制作 .....	72
3.5	纳米体硅 CMOS 器件的量子效应 .....	74
3.5.1	薄栅氧化层的量子隧穿效应 .....	74
3.5.2	沟道反型层量子化效应 .....	75
3.5.3	沟道杂质随机分布 .....	76
3.6	新型 CMOS 器件及其集成技术 .....	77
3.6.1	SOI MOSFET .....	78
3.6.2	双栅 MOSFET .....	79
	小结 .....	81
	参考文献 .....	81
<b>第四章</b>	<b>纳米电子学基础</b> .....	<b>83</b>
4.1	固体电子学在纳米尺度的发展空间 .....	83
4.2	小尺度晶体中电子的输运性质 .....	84
4.2.1	电子运动的几个基本物理特征长度 .....	84
4.2.2	晶体中电子输运性质 .....	85
4.3	纳米结构的基本物理现象及其规律 .....	86
4.3.1	纳米结构中载流子输运的几个基本物理现象 .....	86
4.3.2	量子导线的理想弹道输运和电导量子 .....	88
4.3.3	库仑阻塞和单电子隧穿 .....	91

4.4	纳米结构的 Landauer - Buttiker 输运理论 .....	96
4.4.1	纳米结构的二端单通道模式的 Landauer 电导公式 .....	96
4.4.2	纳米结构的二端多通道模式的 Buttiker 电导公式 .....	99
	小结 .....	100
	参考文献 .....	101
<b>第五章</b>	<b>固态纳米电子器件</b> .....	<b>102</b>
5.1	量子电子器件的基本类型及其特征 .....	102
5.2	共振隧穿器件 .....	103
5.2.1	双势垒结构及其共振隧穿效应 .....	103
5.2.2	共振隧穿器件的工作机理 .....	105
5.2.3	RTD 的应用 .....	107
5.3	单电子器件 .....	108
5.3.1	单电子盒——最简单的单电子器件 .....	109
5.3.2	单电子晶体管 .....	111
5.4	碳纳米管互连及其场效应晶体管 .....	115
5.4.1	碳纳米管输运性质及其互连 .....	115
5.4.2	碳纳米管场效应晶体管 .....	116
5.4.3	碳纳米管在未来纳米电子学中的发展前景 .....	119
	小结 .....	120
	参考文献 .....	120
<b>第六章</b>	<b>纳米光电子材料和器件</b> .....	<b>123</b>
6.1	固体光电子学的发展历史 .....	123
6.1.1	固体光电子学的发展 .....	123
6.1.2	纳米光电子器件的起源和研究现状 .....	124
6.2	低维半导体的光学性质 .....	125
6.2.1	半导体中的激子理论 .....	126
6.2.2	低维半导体中的带间跃迁及其激子效应 .....	128
6.2.3	半导体量子阱中同一带内子带间光跃迁 .....	130
6.3	半导体发光二极管 .....	133
6.3.1	发光二极管简介 .....	133
6.3.2	白光二极管和未来照明工程 .....	135
6.3.3	InGaN/GaN 量子阱高亮度发光二极管 .....	135
6.4	异质结半导体激光器 .....	136
6.4.1	双异质结激光器 .....	137
6.4.2	量子阱/超晶格异质结激光器 .....	141
6.4.3	量子点半导体异质结激光器 .....	143
6.4.4	单量子线半导体异质结激光器 .....	144
6.5	半导体光电/光热探测器 .....	145
6.5.1	量子光电探测原理和应用 .....	145



6.5.2	光热探测机理及应用 .....	150
6.5.3	纳米传感器、执行器及其智能微系统 MEMS 和 NEMS .....	151
6.6	光子晶体及其应用 .....	153
6.6.1	光子晶体基本理论和基本特性 .....	153
6.6.2	光子晶体的制备和应用研究 .....	156
	小结 .....	158
	参考文献 .....	158
<b>第七章</b>	<b>纳米表征和纳米制造技术</b> .....	<b>161</b>
7.1	纳米表征技术 .....	161
7.1.1	X 射线衍射方法 .....	162
7.1.2	电子束分析方法 .....	163
7.1.3	表面分析技术 .....	165
7.1.4	扫描探针技术 .....	167
7.2	纳米制造技术 .....	171
7.2.1	纳米制造技术的两个基本途径及其综合 .....	171
7.2.2	薄膜沉积技术及其应用 .....	174
7.2.3	纳米结构的图形转移技术 .....	180
7.2.4	纳米结构的自组装技术 .....	187
	小结 .....	194
	参考文献 .....	194
<b>第八章</b>	<b>碳纳米管场致发射显示器</b> .....	<b>197</b>
8.1	场致发射现象及其基本规律 .....	197
8.1.1	真空微/纳电子学和场致电子发射现象 .....	197
8.1.2	场致电子发射的 Fowler-Nordheim 理论 .....	198
8.1.3	场致发射冷阴极的应用研究 .....	200
8.2	碳纳米管阴极的场致发射性质 .....	202
8.2.1	单根碳纳米管及其阵列的场致发射性质 .....	202
8.2.2	直接生长碳纳米管膜阴极的场致发射性质 .....	204
8.2.3	印制型碳纳米管膜阴极的场致发射性质研究 .....	207
8.3	碳纳米管平板显示器 .....	209
8.3.1	场致发射平板显示器的显示原理和研究现状 .....	209
8.3.2	CNTFEA 制备技术 .....	213
8.3.3	三极结构 CNT-FED 阴极的制备技术 .....	222
8.3.4	CNT-FED 的发展前景 .....	224
	小结 .....	226
	参考文献 .....	226

# 第一章 绪 论

微电子超大规模集成电路的特征尺寸已经从深亚微米级发展到亚 100nm 尺度以内,随着电子器件集成度的进一步提高,微电子器件物理和工艺面临新的挑战,而以量子输运机制为主导的固态纳米电子器件及其纳米电子学已经在器件物理、工艺和性能方面取得了显著的成果,并显示了潜在的应用前景。毋庸置疑,纳米电子学(Nanoelectronic)是微电子学发展的下一代电子学。而且,以纳米电子学为先导的纳米科学技术已经渗透到材料、生物、化学、机械等学科领域,在基础学科、应用技术研究领域以及产业界都对纳米科学技术充满了希望。纳米电子学和其他领域的纳米科学技术的交叉、融合预示着不可估量的应用潜力。本章主要阐述纳米科学技术的起源和发展,纳米电子学诞生的必然性和发展趋势,并概述纳米电子材料和器件的基本研究内容以及纳米测量和纳米制造的一些显著特征。

## 1.1 纳米科学技术的诞生及其潜在影响

### 1.1.1 纳米科学技术的起源和发展

纳米是一长度单位, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。纳米尺度的物体由有限个原子组成,它们的结构和特性既不同于宏观物体也不同于单个原子的结构和特性。一些物理学家将描述这个介于宏观世界和微观世界之间范围的科学称为介观物理(Mesosopic Physics),随着各个学科领域的人们越来越多的研究纳米尺度物体的结构、特性及其应用,特别是微电子学发展小型化导致了纳米电子学的必然出现,从而以高速发展的信息科技为契机,20世纪末开始出现了所谓的纳米科技研究热潮。现在,纳米科技已经成为21世纪高科技的重要领域,是信息科技时代和知识经济社会最为关键的支柱性学科,受到国内外各界人士的广泛重视。

纳米现象在自然界并不鲜见。譬如莲花花瓣表面的纳米结构具有“自我清洁”的物理效应,从而使得莲花“出污泥而不染”;譬如水禽的羽毛因其排列整齐致使毛与毛之间的缝隙小到了纳米尺寸,水分子无法穿透层层羽毛从而使其得以在水中保护身体的干燥;等等。但是究其根源,对这个微小世界的认识和探索是从20世纪初才开始的。

爱因斯坦在他的博士论文中,根据糖在水中扩散的实验数据计算得到了一个糖分子的直径为1nm,此后100年,纳米科学研究从隐现到新旧世纪之交的广泛关注,经历了艰苦的认识和探索历程。早在1959年,著名物理学家理查德·费恩曼(Richard Feynman)(1964年诺贝尔物理奖获得者)在美国加州理工学院举办的美国物理学会年会上发表了一篇题为“*There's Plenty of Room at the Bottom*”(在底部还有很大空间)的演讲,提出了一个令人震惊的想法:从石器时代开始,人类从磨尖箭头到光刻芯片的所有技术,都与

一次性削去或融合数以亿计的原子物质做成有用形态有关,为什么我们不可以从另外一个方向出发,从单个分子甚至原子进行组装,从而在原子/分子的尺度上来加工材料、制备装置<sup>[1]</sup>。这可以说是最早的纳米科学技术思想的来源。

1962年,日本物理学家 Kubo 发表了著名的久保理论——量子限制理论,来解释金属纳米粒子的能量不连续<sup>[2]</sup>。1973年,Tsu 和 Esaki 在 Applied Physics Letter 发表了“Tunneling in a finite superlattice”,即有限超晶格中的隧穿效应,开始了半导体量子器件的输运理论研究<sup>[3]</sup>。1981年,德国科学家 Gleiter 提出了纳米固体的概念<sup>[4]</sup>。1984年,扫描隧道显微镜的发明人 Buining、Rohrer 和电子显微镜的发明人 Ruska 共同获得了的诺贝尔物理奖,原因就是他们的发明在原子及纳米尺度的观察和加工领域显示了巨大威力。1989年美国国际商用机器公司在镍表面用 36 个氩原子排出世界上最小的商标“IBM”<sup>[5]</sup>,1993年中国科学院北京真空物理实验室自如地操纵原子成功写出“中国”二字,开辟了原子操纵的先河<sup>[6]</sup>。1990年首届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩举行,将纳米科学与技术的研究范围划分为六个主要部分,即纳米电子学、纳米物理学、纳米化学、纳米生物学、纳米机械学和纳米表征测量学,这标志着纳米科学技术作为一门独立学科的正式诞生。其中 2000 年第六届国际纳米科技会议在中国召开<sup>[5]</sup>。几种相关的国际学术期刊也相继创立,包括 Nanotechnology、IEEE Transactions on Nanotechnology、Nano Letters、Nanostructured Materials、Nanobiology 等。

在 20 世纪 90 年代,纳米材料制备及其基本性质的研究是纳米科学的研究焦点。碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)的发现和作用是各种纳米材料中最为杰出的代表。1985年,Kroto、Curl 和 Smalley 共同发现了碳的第三种稳定同素体结构 C<sub>60</sub>,也称之为富勒烯(Fullerene),它的直径大约是 1nm<sup>[6]</sup>,他们获得了该年度诺贝尔化学奖。1991年日本人 Iijima 首先发现了碳纳米管<sup>[7]</sup>,1993年,Iijima 和 Bethune 合成了单壁碳纳米管<sup>[8,9]</sup>。Dekker 研究小组在 1998 年发明了碳纳米管场效应晶体管(CNTFET)<sup>[10]</sup>,随后由 CNTFET 构成的简单逻辑电路和存储器件也制备成功<sup>[11]</sup>。在电子学应用领域,碳纳米管已经成为最受重视的纳米材料之一。

1987年,美国贝尔实验室的科学家 Fulton 和 Dolan 制备成功第一个单电子晶体管<sup>[11]</sup>,1994年,日本东京日立 Hitachi 公司中心研究实验室的科学家 Yano 等首次报道了室温下工作的单电子存储器<sup>[13]</sup>,利用这种单电子技术可望在近 20 年内研制成功速度和存储容量比现在提高千万倍的量子计算机(Quantum Computer)。1999年,Reed 实现了单分子开关<sup>[5]</sup>。生物技术、电子技术和纳米技术的交叉融合开辟了分子电子学新学科研究<sup>[14]</sup>。微/纳电子制造技术和微机械技术的结合开创了微/纳机电系统(Micro/Nano Electro-Mechanical Systems, MEMS/NEMS),随着 MEMS 在信息微系统和生物微系统方面的不断发展,智能传感器和执行器在国防和民用方面都将显示巨大的潜力,并且对人类社会产生重要而深远的影响。

可以说正是在 20 世纪 90 年代,纳米科学技术的基础科学和应用技术从星星之火走向燎原之势。从大约 100 年前爱因斯坦对糖分子的研究<sup>[5]</sup>到 21 世纪初纳米科技逐渐成为本世纪最有深远影响的高新科技之一,在物理、化学、电子、生物、机械等各个学科领域都可以发现“纳米”正在占据一席之地,特别是在电子和生物研究领域,大家的共识是纳米技术将主宰其未来技术。纳米电子学常常被放在首要地位,是因为纳米电子学在纳米科

技中起主导作用,未来纳米电子技术正如今天的微电子技术一样,将对渗透的各个应用领域信息技术起到带动作用。目前量子点/量子阱半导体激光器、光电子器件已经获得实际应用,单电子晶体管、碳纳米管晶体管、共振隧穿晶体管等固态纳米电子器件已经被列入世界半导体技术发展蓝图,微电子学最终会发展到以量子力学机制为主导的纳米电子学时代。

由于纳米科学技术所涉及基础科学的纵深性以及应用研究的交叉性和广泛性,目前还没有形成统一的、严格的定义,一般认为纳米科学技术就是纳米尺度下的科学技术,指在 0.1nm(原子尺度)至 100nm 这样的尺度上的研究物质的特性和相互作用,以及利用纳米物质世界的奇异特性来创新技术,并且具有显著的多学科交叉性质的前沿学科。科学家甚至预测,纳米科学技术对人类的影响将远远超过半导体技术和信息技术,将带动信息技术、电子与计算机、光电和生物医学、化工与精密产业、环境和能源等高科技产业进入新的发展时代,大幅度提升这些产业的附加价值与竞争力。一些传统产业,诸如服装、装饰、陶瓷用品等也将因此旧貌换新颜。纳米科学技术必将在人类生活的各个方面产生巨大影响。美国、日本、中国及欧洲的一些国家都把纳米科学技术的发展作为国家高科技关键技术,并制定了国家纳米科技创新计划。

### 1.1.2 纳米科学技术对人类的潜在影响

自 18 世纪 60 年代起,英国棉纺织业使用瓦特制成的改良蒸汽机,开启了工业革命的序曲。此后 200 多年,人类经历了以蒸汽机为标志的第一次工业革命;以电力、石油为主要能源及汽车、家电、飞机等工业产品为标志的第二次工业革命;以电子计算机使用与信息网络化特征,信息产业成为最大产业的第三次工业革命。现在发达国家的主导产业是以微电子学为基础的电子工业,而不再是钢铁、能源、化工和交通。为了发展主导高科技产业,政府和其他机构将越来越大量的投资转移到与电子工业有关的理论基础、应用基础和应用技术的研究上。纳米电子学是微电子学发展的下一代,以纳米电子学为契机发展而来的纳米技术被认为将给包括信息、材料、环境、生物科学技术等在内的主要高科技工业领域带来一场革命性的变化。科学家预言纳米技术将带来第四次产业革命。目前所有发达国家的政府和企业都在支持纳米科技的研究和开发,试图抢占 21 世纪的战略技术制高点。2000 年 1 月,当时美国总统克林顿在加州理工学院演讲时,提出为了美国在 21 世纪的科技和经济的领先地位,政府倡议发展纳米科技,强调要加强纳米科技的人才培养,重点资助高等学校的教育和科学研究。其中有一段话是这样的:“我们能够在原子和分子水平上操纵物质。想象一下这样的可能性:材料具有 10 倍于钢的强度,而质量只有钢的几分之一;把国会图书馆的所有信息压缩进一个只有一块方糖大小的器件中;在肿瘤只有几个细胞大小时就能检测出来……我们的研究目标有的可能要花费 20 年或者更久的时间才能实现,但这正是联邦政府所应起到的重要作用之所在。”随后,克林顿政府发布了国家纳米技术倡议书(the National Nanotechnology Initiative),从而引发了国际“纳米热”,日本、英国、德国、法国都先后制定纳米技术发展计划,政府直接拨款,调动各方面力量进行纳米科技研究<sup>[4]</sup>。

由于纳米科技是 21 世纪的高科技,它将关系到 10 年~20 年之后的国家科技与经济,因此一些国际大公司也投巨资有计划、有目标地进行纳米科技的研究工作。在我国,

纳米科技也受到了学者、企业家和政治家的关注。纳米科技之所以呈现今天的燎原之势，可以看出与社会发展的强烈需求有密切关系；首先纳米科技与微电子产业的发展息息相关；其次分子生物学的发展也促进了纳米科技的发展；还有其他各种功能纳米材料和纳米结构的发展也有积极的推动作用。也许最终纳米科技的发展将极大地促进各种微型化智能系统的研究、发展和走向实用化。在未来，微型化智能系统将在国防、工业甚至日常生活中发挥重要作用，极大地改变我们所拥有的一切，不仅仅是生活环境，甚至包括思维方法。纳米虽小，纳米物质世界却蕴藏着无穷的奥秘，纳米基础科学向人们昭示了纳米材料和器件的神奇性能，纳米技术因其学科交叉和综合特征而不断加深和扩展其内涵及外延。纳米科学和技术正在掀起一场认知领域和技术产业的风暴，纳米材料、纳米电子、纳米生物、纳米机械等新的前沿学科和技术如雨后春笋，正在蓬勃兴起，其影响对基础科学、对应用科学、对人类的生存和发展的影响都将是广泛而持久的。

### 1. 纳米材料的显著性质及其潜在应用

目前科学家已经发现的纳米材料具有一些特殊性质，并具有重大的潜在应用价值。以有限个原子构成的原子团称之为纳米粒子。在二维方向达到纳米尺度范围的线性材料则包括纳米线、纳米管和纳米带。这些纳米材料在晶格结构、电子结构和力学特性等方面都不同于相应的宏观块体材料，在研究中发现了很多奇特的现象。其一，纳米粒子有很大的表面积与体积比，也称之为比表面积，原子数越少的原子团其比表面积越大，因此其表面活性和界面特性与宏观块体材料完全不同。科学家发现，由纳米晶构成的铜带，在室温下就可以连续轧制，不经中间退火变形量就可以达到约1万倍，另外纳米晶陶瓷也可以极大的改善陶瓷的脆性。其二，局域化尺寸效应对纳米材料的电、光、磁、热、力等物理性质带来了质的影响，科学家在这方面正在积极探索，目前仍然不能够了解其全貌。在电子学应用领域，已经发现量子限域效应是纳米电子器件物理的主要特征之一，假如材料在一维、二维或者三维方向上的尺度与电子德布罗意波长为相当数量级时，电子的运动在这些方向上受到束缚，只能处于一些列分立的子能级上，因此与传统的微电子器件相比，纳米电子器件工作机制发生了很大变化。其三，对纳米材料的组装加工可以实现各种功能纳米结构和相应的微型器件，这些微型器件在生物学和信息等领域有重要的应用前景。科学家可以利用纳米器件作用于生物体和人类机体，进行病毒控制、疾病治疗、器官再造、基因改造甚至控制下的生物克隆等；纳米电子器件、纳米光电子器件、纳米光子器件等可以比微电子集成电路更高密度地集成，从而可以在信息领域实现信号的更高密度记录、存储、显示和高效率地处理。比现在计算机技术具有更高性能的智能工具也许在不远的未来将出现在社会各个角落，整个人类的生活、劳动方式将发生比工业革命更大的变革。

### 2. 纳米科技是一把双刃剑

科学家很早就注意到纳米科学技术将给人类和社会带来的巨大冲击，难免也有负面的影响，对我们来说，它是一把双刃剑。目前其显著的负面效应表现在以下几方面：其一，纳米材料体积小，在常温、常压下就可以作布朗运动，悬浮于空间或者某些液体中，这种漂浮和弥散行为在其组装和加工方面可以得到利用，但是与普通粉尘相比，它更无孔不入，控制不好，会对环境和生物体造成污染和损害；其二，纳米技术从应用角度会对电子、医疗、汽车、航天、能源、建筑、制造等产业产生有益的改变，甚至可能可以完全仿效自然界自组织原理来制造产品，但是纳米技术在军事方面的应用包括武器、电子通信等将对人类社

会形成潜在的威胁;其三,纳米科技是在纳米尺度对物质的操纵,纳米材料及其所具有的特性很多是自然界中所不存在的,纳米器件所构筑的未来智能系统将具有显著的人造品质,远远超越了人类以往对自然界和自身的改造,如何协调纳米科技和人类的互动发展,这是纳米科技面临的一个严肃课题。因此自然、人文和社会各个领域的学者、企业家、政治家以及普通大众等都应该在纳米科技发展的同时警惕纳米技术的风险。随着纳米科学技术的发展,一些纳米材料和器件已经在进行工业化生产,纳米材料对人类健康和自然环境的影响已经是一个极为现实的问题,因此一些国家和政府已经开始关注纳米技术的负面效应,目前生物安全评估和环境污染等方面的问题尤为引人注目<sup>[15,16]</sup>。

纳米科学技术所研究的对象由于其特有的尺寸和结构而具有奇异的性质,使得人类迈入一个充满新奇的介观物质世界,纳米科技的内涵绝对不仅仅是研究对象尺度的纳米化,它所带来的介观理论问题和技术难题需要一大批从事该领域的人们孜孜不倦地努力。纳米电子学是纳米科技的先行者和积极推动因素之一。纳米电子材料和器件的研究是纳米电子学走向实际应用的物质基础和技术关键。21世纪将是纳米科技的新时代,将出现具有更多人造品格和具有智能的新工具。1万年前的农业革命,人类广泛地使用工具;200年前的工业革命,使用具有动力的工具;现在和未来人类将广泛地使用智能工具,纳米科学技术在电子技术、生物技术等方面的应用研究会使得这些智能系统具备更多人造品格,智能工具的出现和使用,无疑更深刻地改变着人类社会和人类本身。因此为了更好地适应高新科技发展的新形势,必须改变传统的观念,迎接纳米科学技术新时代的变化和挑战。

## 1.2 从微电子学到纳米电子学

### 1.2.1 微电子器件发展的摩尔定律

自从半导体器件和集成电路发明以来,电子器件就一直朝着越来越小的方向演化,单个集成电路上的器件数量一直稳步增加,而典型集成电路的总平均成本却没有显著的改变。最初的集成电路由几个半导体晶体管和电阻组成,它可完成如逻辑门或基本放大器等基本功能。集成电路复杂性的进一步提高使其能完成如逻辑加法器或运算放大器等基本小规模系统的功能。现在,器件数以百万计的超大规模集成电路已经很普遍,它可包含动态随机存取存储器和微处理器。除了有可能在一个集成电路上放置更多的器件之外,器件尺寸的减小可以使电气性能大大提高。随着器件尺寸的减小和引脚内部连线的缩短,电路电容降低,于是,只需很少的电荷移动就可以产生期望的电压变化,从而减小了器件电流。结果,不仅各个器件的功耗降低,而且逻辑电路的操作速度更快。

1965年商用集成电路出现的时候,当时最大的集成电路只有64个器件(二极管、晶体管和电阻的组合),平均每个晶体管占用面积近 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 。以今天的标准,这些集成电路上晶体管数量相当得少。在前六年的基础上,集成电路从1959年的单个平面晶体管发展到1965年的64个器件,戈登·摩尔(Gordon Moror)在当时的一次演讲时提出预言说,至少在未来10年内每个集成电路上的器件数量将以每年两倍的速度增加。该预言意味着1975年集成电路上器件的数量将是 $2^{10}$ (1024)倍。事实上,1975年的集成电路大

约有 65000 个晶体管,这证明摩尔的预言是正确的。

制造晶体管的平面工艺能够通过把金属蒸发到半导体晶片上的方法来形成内部连线。另一个主要的进步是使用照相光刻技术。在半导体上放置复杂的光刻版,通过光刻腐蚀将光刻版上的复杂图形转移到硅片上面的  $\text{SiO}_2$  层上, $\text{SiO}_2$  刻掉的部分就是选择扩散的窗口,通过扩散进行特定区域的掺杂。用不同图案的光刻版进行多次光刻以及相应的杂质浓度和杂质种类的扩散,从而形成相应的器件和电路。这些步骤具有极高的套刻精度和可靠性,已经形成了极高精确性和可靠性水平的特征。同时,由于自动化的结果,尽管集成电路的复杂性增加了,但单个成本仍然保持很低。

1975 年,摩尔预言每个集成电路芯片上的器件数量将继续增加,但速度有所降低,为每大约 18 个月集成度翻一番。这与实际情况近似一致,1975 年以后,动态随机存储器和微处理器的集成度翻倍时间变为 2 年。1998 年,已经实现了有近 2600 万个晶体管的存储器芯片(每个晶体管对应一个存储位),2000 年时实现了 4200 万个晶体管的 Intel Pentium 4 微处理器。图 1-1 显示了 Intel 公司的微处理器的发展历史,几乎每 2 年集成度翻一番,估计 2007 年左右单片集成电路上晶体管数量可以达到 10 亿<sup>[17]</sup>。

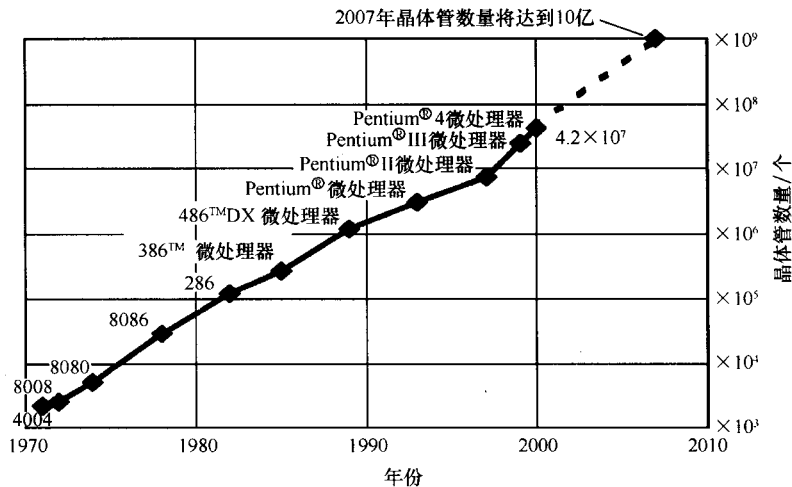


图 1-1 Intel 公司微处理器芯片的发展

这种趋势还能持续多久? 单片集成电路上晶体管的数量每 1 年~2 年翻一番的情况什么时候结束? 普遍接受的说法是,由于目前制造技术会使得这一趋势将持续到大约 2011 年。目前光学平面印制术正用于超大规模集成电路。首先制作光刻版,然后用紫外线透过光刻版照射,并用一组透镜聚焦在半导体上。半导体表面涂有光刻胶,光照的部分其化学结构将发生变化。通过化学处理,除去发生了化学变化的光刻胶,剩下的光刻胶就形成了掩膜,掩膜为形成器件和内部连线等工艺步骤做准备。用这种方法得到的最小半导体特征尺寸与所用光源的波长相当。利用波长较短的紫外线曝光机及其分辨力增强技术,小到约 70nm 的特征尺寸有希望成为可能。遗憾的是,这可能是光学平面印制术的极限,因为对于产生更小特征尺寸的波长,不能再使用常规的石英透镜。石英透镜吸收而不是发射具有更短波长的光子。虽然使用光子波长相当短的 X 射线平面光刻工艺可以实现更小特征尺寸的图形转移,但是对制造掩膜提出了强大的挑战。

## 1.2.2 纳米电子学的诞生

最早实现电子放大的电子器件是真空电子管。真空电子管主要是将电子引入真空环境,成为自由电子,它具有较长的自由程。通过栅极控制由阴极流向阳极的电子流,从而实现电子放大。放大器是电子电路中最基本的非线性元件,它是运算器和逻辑加工的基础。电子管的出现,产生了雷达、无线电、遥测、遥控等技术,促进了电子工业的诞生。晶体管的出现使得电子器件中的真空电子管几乎全部被半导体器件所代替。双极晶体电子管是利用固体中自由载流子通过相对的两个 pn 结,同时由基极注入结中的少数载流子与多数载流复合来实现信号大小的控制,从而实现电信号的放大。金属—氧化物—半导体(MOS)晶体管则是利用门(Gate)电压来控制源(Source)和漏(Drain)极间的电流,实现信号放大。为了获得足够长的载流子自由程,要求所用材料是晶体,缺陷杂质少。与真空管相比,晶体电子管功耗低,体积小,能够集成,制成了大规模集成电路,称为微电子器件,微电子器件是个人计算机(PC)和高性能计算机的基础。如前面的摩尔定律所描述,微电子器件的尺寸越来越小,集成度越来越高,芯片的功能越来越大,微电子器件按比例缩小的小型化发展趋势带动了整个科技的小型化。

但是,摩尔定律的按比例缩小原则从来都不是理想化的,由于电源电压不能与器件尺寸按同样比例缩小,造成器件内电场增强;另一方面,寄生效应不能按比例缩小,在纳米尺度寄生效应的影响是显著的。随着器件特征尺寸不断缩小,按比例缩小遇到了前所未有的困难。从器件结构和物理限制的关系讲,首先在小尺寸下,温度引起的器件参数(电源电压等)偏差将造成电路设计的困难,除非电路在更低的温度下工作,另外沟道载流子的量子化效应也会造成器件参数的偏差;其次,最小的 MOS 晶体管结构还受到强电场下栅氧化层的载流子量子隧穿电流的限制,这限制了栅氧化层的最小厚度;同时沟道长度的最小值将受限于耗尽区宽度,在 1V 电源电压下,估计耗尽区宽度为 30nm,从而最小的晶体管面积为  $0.72 \times 10^4 \text{ nm}^2$ ;最后,从功耗、噪声等方面考虑,晶体管尺寸小,集成度高,功率耗散问题将突出,如果不能及时散热,器件温度就将不断升高,处于不平衡状态,最后导致器件破坏。所以要低功耗,器件不被破坏,信号载流子数就必须减少,这又引起噪声显著增加。尺寸小了,根据量子力学的关系式  $\Delta x \Delta p = h$ ,这里  $\Delta x$  是空间尺寸, $\Delta p$  是动量范围, $h$  是普朗克常量( $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ),即当尺寸趋向于零时,动量要趋向无穷大,两者的乘积等于常量。这样根据量子力学的测不准原理,即出现了信号的不确定性。对于  $(50\text{nm})^3$  的沟道区存在  $10^7$  个硅原子,在掺杂浓度为  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  条件下,沟道区的掺杂原子总数为 100,微观粒子的量子统计涨落将造成很大的影响。当器件小于 100nm,器件很难完全遵从传统的操作规律,器件性能将出现一些新的效应,如果元件尺寸继续缩小以至于小于 50nm 的时候,量子力学等新效应将对集成电路元件及其互连造成显著影响<sup>[18]</sup>。Wirth 等发现沟道长度为 30nm 的 MOS 晶体管的  $I_D - V_G$  特征曲线出现了振荡,产生振荡的原因是沟道电子的量子化效应和库仑阻塞效应<sup>[20]</sup>。

按照摩尔定律的发展规则,以硅材料为主的微电子集成电路最小特征尺寸目前已经进入亚 100nm,在不远的将来,微电子器件必然走向它的物理极限和技术障碍,即随着微电子器件最小特征尺寸的缩小,渐渐由量变产生了质变,器件出现了新的效应,传统的理论和技术都将遇到不可逾越的障碍,我们必须研究新一代固态电子器件,包括新材料、新



器件结构及其新制造技术,以及新的器件物理和运行机理等。自摩尔阐述他的法则以来,目前集成电路已经发展到亚 100nm CMOS 技术,芯片设计和芯片制造的基本原理需要重新思考,集成电子电路将经历不同于以往的根本性的变化。科学家关于固态电子器件发展的预测已经引起政府和各大公司的关注。与制造具有上百万个极小晶体管的超大规模集成电路相关的另一个问题是制造工具的资金成本。因为工具成本随着集成电路复杂性的增加而增加,建造芯片生产工厂的费用随着每次芯片换代而翻番,这很可能成为现代集成电路发展的另一个制约因素。

一方面,改善小尺度 MOS 晶体管特性的新结构器件如 SOI(Silicon on Insulation)、双栅 MOS 等取得了一定进展;另一方面利用量子输运机制的固态量子电子器件,即所谓的纳米电子器件,渐渐地从实践和理论上步入人们的视野,其研究方向和研究途径也渐渐清晰,目前比较成功的纳米电子器件包括共振隧穿器件、单电子器件、纳米线场效应晶体管等。与传统微电子器件相比,纳米电子器件需要人们研究新的运行机理,探索新的材料,发展新的加工技术,以便在不久的将来能够制造出更小尺寸的器件,这正是纳米电子学所要研究的问题。随着 CMOS 集成电路特征尺寸进入亚 100nm 范围并且遇到了一系列难题,以新的制造技术和新的运行机理为特征的纳米电子器件却取得了显著的成功,并且在一定程度上超越了传统 CMOS 集成电路器件的性能。在这个发展过程中,也有一些量子功能结构集成在传统 IC 中的成功例子,这方面的研究可以导致从微电子学到纳米电子学的平滑过渡。虽然相比于微电子学的成熟和发达,纳米电子学才刚刚起步,但是纳米电子学的应用前景是清晰的,随着纳米电子材料和器件研究的进展,它也会带动相关学科纳米技术的进步。纳米尺度的半导体光电子学也是一个重要的学科和产业方向。

对于整个纳米科学与技术的发展,扫描隧道显微镜的发明者 H. Rohrer 博士更具体地表明<sup>[4]</sup>:当元件尺寸由毫米到微米,仍可用传统的科学与技术;而从微米到纳米将需要研究新效应、新概念和新技术;再进一步发展,将需要组装纳米功能元件实现微米、毫米的功能器件,其性能更新颖,结构更复杂,要求开发多种新材料以及多学科的交叉发展。这一观点已经被学者、企业家、政治家,以及一些政府和国际大公司所接受,从而推动了全世界纳米科技的发展。图 1-2 即显示出上述观点中从微米到纳米的飞跃过程。

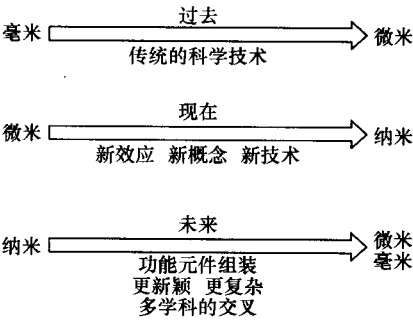


图 1-2 从微米到纳米的飞跃(Macro, Nano, Micro)

为了保持电子学的持续发展,我们必须迎接纳米科学和技术的挑战,这是一项超乎寻常的新的科学与技术。对于电子学来说,纳米电子学(包括分子电子学)提供了电子学持续发展的一条新途径,同时也展开了电子科学新画卷。但是在很长的时间内,微电子学仍有必要深化并继续发展,正如轮船、汽车、火车、飞机这些不同时期出现的交通工具一样,微电子学作为一种逐渐成熟的产业,依然会在社会、经济、医学以及生活质量各方面发挥不可替代的作用。微电子技术不会淡出人们的视野,即使未来纳米电子学比较发达的时候,纳米电子学完全代替微电子学的想法是不可取的。因此硅 CMOS 技术仍将继续给我们的生活添姿添彩,大家依然可以享受微电子技术带来的诸多方便。在微电子学的发展