

//
高等学校电子科学与技术专业教材

纳米电子材料与器件

李言荣 谢孟贤 恽正中 张万里 编著



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

<http://www.phei.com.cn>

高等学校电子科学与技术专业教材

纳米电子材料与器件

李言荣 谢孟贤 恽正中 张万里 编著

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书较为系统地介绍纳米电子材料的制备方法、功能特性、应用开发等知识,并结合微电子技术的发展,讨论纳米电子器件的基本原理和设计方法。全书共分10章,包括纳米技术概论、纳米技术基础、纳米导电、陶瓷、磁性、半导体、光电材料和单电子器件等。

本书可作为电子材料与电子器件、微电子、光电子、材料学科的专业基础课教材,也可供物理、化工、冶金等相关专业领域的大学生、研究生、教师及工程技术人员参考使用。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

纳米电子材料与器件/谢孟贤编著. —北京:电子工业出版社,2005.10
高等学校电子科学与技术专业教材

ISBN 7-121-01824-1

I. 纳… II. 谢… III. ①纳米材料:电子材料—高等学校—教材 ②电子器件—高等学校—教材 IV. ①TB383
②TN103

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 116699 号

责任编辑:陈晓莉 特约编辑:李双庆

印 刷:北京市天竺颖华印刷厂

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

经 销:各地新华书店

开 本:787×980 1/16 印张:19.5 字数:437 千字

印 次:2005 年 10 月第 1 次印刷

印 数:5 000 册 定价:28.00 元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系。
联系电话:(010)68279077。质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn,盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

前 言

纳米电子材料与纳米电子器件是纳米技术的核心和基础,随着纳米材料的制备方法、结构表征、性能测试技术发展一定程度,利用其特殊的纳米效应,尤其是电磁声光热弹等功能特性应用于电子元器件中,或研制出新的单电子器件,将极大地推动电子信息技术快速地发展到一个真正的微纳尺度水平。为此,我们深感有必要对电子信息技术中的纳米科技问题进行归纳、整理和介绍。本书被电子科技大学审定为面向 21 世纪的重点教材,由电子工业出版社组织出版。

本书根据国内外该领域的发展趋势,将目前主要的纳米电子材料的进展情况进行较为系统的介绍,并结合纳电子学的核心——单电子器件的基本原理,对这些典型电子材料在电子元器件中的实际应用进行描述,力求构成一个较为完整的纳米电子材料与器件应用的概貌。

本书由三大部分构成。第 1、2 章是纳米技术的基本情况,第 3~7 章主要是纳米电、磁、光功能材料及其在电子元器件中的应用,第 8~10 章则主要是纳米电子学的基本知识。三个部分有一定的独立性,联结起来又成一体。

全书由李言荣教授主编。第 1、2 章由李言荣教授编写,第 3、4、6、7 章由恽正中教授编写,第 5 章由张万里副教授编写,第 8、9、10 章由谢孟贤教授编写,最后由李言荣对全书修改、统稿。

本书主要章节是从我们近年给高年级本科生、研究生多次讲授过的讲义内容中精选、修改而成的,参考教学时数为 60 学时。可供电子科学技术、材料、物理、化工、冶金等学科和相关技术人员使用。

由于纳米技术参考资料众多,限于篇幅,不能一一列出,在此向本书所有涉及内容的原作者致谢。

鉴于作者水平所限,时间仓促,书中缺点、错误、遗漏在所难免,恳请同行和读者批评指正。

作 者

2005 年 8 月于电子科技大学

目 录

第 1 章 纳米技术概论	1
1.1 引言	1
1.2 基本概念和内涵	2
1.3 纳米技术发展简史	2
1.4 纳米技术的应用	6
1.5 纳米技术发展的主要难点	13
主要参考文献	14
第 2 章 纳米电子技术基础	15
2.1 纳米效应	15
2.2 纳米薄膜技术	22
2.2.1 基片的选择	23
2.2.2 制膜方法	24
2.2.3 成膜方法比较	32
2.3 超晶格与低维材料	33
2.3.1 超晶格材料及其电子状态	33
2.3.2 低维材料	42
2.3.3 多孔硅	44
2.3.4 纳米微晶硅薄膜	45
2.4 纳米器件工艺概论	46
主要参考文献	51
第 3 章 纳米导电材料	52
3.1 纳米金属的性质与制备	52
3.1.1 纳米金属材料的主要物理性质	52
3.1.2 纳米金属固体的制备方法	53
3.1.3 纳米金属膜的制备方法	54
3.1.4 纳米金属的结构与形态	54
3.1.5 纳米金属中的晶界和非平衡结构合金	55
3.2 纳米金属在电子工业中的应用	56
3.2.1 纳米铜	57
3.2.2 纳米导电浆料	58
3.2.3 低温焊料	60

3.2.4	用于传感器的纳米金属颗粒	60
3.2.5	纳米金属——介孔异质复合体	61
3.3	纳米电磁屏蔽与吸波材料	61
3.3.1	电磁屏蔽在信息社会中的重要性	61
3.3.2	电磁屏蔽与吸波材料的工作机理	62
3.3.3	纳米材料的吸波主要机制	63
3.3.4	纳米屏蔽与吸波材料动态	64
3.4	纳米电极材料	65
3.4.1	纳米镍电极	66
3.4.2	纳米超级电容器电极	66
3.4.3	纳米锂离子蓄电池电极	68
3.4.4	纳米电极材料开发中需解决的问题	69
3.5	纳米金属线与纳米同轴电缆	70
3.5.1	纳米金属线及其合成方法	70
3.5.2	纳米金属线的应用	72
3.5.3	同轴纳米电缆	72
	主要参考文献	73
第4章	纳米电子陶瓷	75
4.1	电子陶瓷与纳米电子陶瓷	75
4.1.1	电子陶瓷的发展	75
4.1.2	纳米电子陶瓷的内涵及其分类	76
4.1.3	纳米电子陶瓷的性能	76
4.1.4	纳米电子陶瓷的发展	79
4.2	纳米电子陶瓷的制备技术	79
4.2.1	纳米电子陶瓷粉体制备技术	79
4.2.2	纳米陶瓷粉体的团聚	84
4.2.3	纳米电子陶瓷的成型技术	86
4.2.4	纳米电子陶瓷的烧结技术	88
4.3	纳米介电陶瓷	90
4.3.1	纳米绝缘电子陶瓷	91
4.3.2	纳米压电与铁电陶瓷	98
4.3.3	纳米敏感陶瓷	103
4.4	纳米电子陶瓷薄膜	108
4.4.1	纳米电子陶瓷薄膜概述	108
4.4.2	纳米压电铁电薄膜	110
4.4.3	用于VLSI低介电常数材料纳米多孔二氧化硅	114

4.4.4 纳米金刚石膜	116
4.4.5 纳米气敏陶瓷薄膜	118
主要参考文献	119
第5章 纳米磁性材料	120
5.1 纳米磁性材料的介观磁性与分类	120
5.1.1 纳米磁性材料的介观磁性	120
5.1.2 纳米磁性材料的分类	121
5.2 巨磁电阻效应及材料	122
5.2.1 基本概念	122
5.2.2 巨磁电阻材料	125
5.2.3 隧道磁电阻材料	130
5.2.4 庞磁电阻材料	133
5.2.5 三类磁电阻材料的比较	134
5.3 GMR 磁电子器件	135
5.3.1 硬盘读出磁头	135
5.3.2 磁性随机存储器	139
5.3.3 GMR 传感器	144
5.3.4 磁电子器件的新发展	146
5.4 纳米晶软磁材料	150
5.4.1 纳米晶软磁材料的特性	150
5.4.2 主要的纳米晶软磁材料	151
5.4.3 纳米晶软磁材料的制备及应用	153
5.5 纳米晶复合永磁材料	154
5.5.1 纳米晶复合永磁材料的特征	154
5.5.2 常见的纳米晶复合永磁材料	155
5.5.3 纳米晶复合永磁材料制备与应用领域	158
5.5.4 研究热点	158
5.6 磁致冷工质	159
5.6.1 磁致冷的基本原理	159
5.6.2 磁致冷工质	160
5.7 磁性液体和纳米磁记录介质材料	162
5.7.1 磁性液体	162
5.7.2 磁性液体的应用	165
5.7.3 纳米磁记录材料	166
主要参考文献	169

第 6 章 低维半导体材料	171
6.1 低维半导体材料概述	171
6.1.1 低维半导体材料	171
6.1.2 纳米半导体中能谱与量子效应	172
6.2 纳米半导体材料的制备与评价	174
6.2.1 半导体微结构材料生长和精细加工相结合的制备技术	174
6.2.2 应变自组装纳米量子点(线)结构生长技术	175
6.2.3 半导体纳米结构材料的其他制备技术	176
6.2.4 纳米半导体的评价技术	176
6.3 超晶格与量子阱材料	178
6.3.1 超晶格与量子阱的特性	179
6.3.2 III-V 族超晶格、量子阱材料	180
6.3.3 硅基应变异质结构超晶格与量子阱材料	180
6.3.4 II-VI 族超晶格、量子阱材料	181
6.3.5 超晶格与量子阱的主要应用	181
6.4 半导体量子线	182
6.4.1 半导体量子线的制备	183
6.4.2 纳米线的主要性能	185
6.4.3 半导体量子线材料与应用	186
6.5 量子点	189
6.5.1 量子点的制备	189
6.5.2 量子点的主要性质	193
6.5.3 半导体量子点的主要应用	194
6.6 准一维纳米材料	197
6.6.1 碳纳米管	197
6.6.2 碳纳米管的性能	199
6.6.3 碳纳米管的应用	200
6.6.4 非碳纳米管准一维材料	203
6.6.5 准一维纳米氧化锌	204
主要参考文献	206
第 7 章 纳米光电材料	208
7.1 纳米发光材料	208
7.1.1 纳米发光材料的光学性质	208
7.1.2 纳米半导体发光材料	211
7.1.3 纳米复合发光材料	213
7.1.4 纳米稀土发光材料	214

7.2 纳米透明导电氧化物薄膜材料	216
7.2.1 透明导电氧化物(TCO)薄膜	216
7.2.2 氧化铟锡透明导电薄膜	217
7.2.3 SnO ₂ 透明导电薄膜	217
7.2.4 掺铝氧化锌透明导电薄膜	218
7.2.5 纳米透明导电薄膜的进展	219
7.3 纳米光-电转换材料	221
7.3.1 太阳能电池	221
7.3.2 薄膜太阳能电池	222
7.3.3 纳米结构电化学太阳能光电池	223
7.3.4 纳米太阳能电池的进展	225
7.4 纳米非线性光学材料	227
7.4.1 非线性光学材料概述	227
7.4.2 纳米半导体材料的三阶光学非线性成因	229
7.4.3 一些纳米颗粒的非线性光学性质	229
7.4.4 半导体/介质纳米镶嵌材料的非线性光学性质	231
7.4.5 纳米二阶非线性光学材料	232
主要参考文献	232
第 8 章 纳米体系中的电子波和电子波器件	234
8.1 电子波和介观体系	234
8.1.1 电子波和电子波函数的相位相关性	234
8.1.2 介观体系的特殊性质	237
8.1.3 二维电子气的量子 Hall 效应简介	239
8.1.4 介观体系的电导涨落效应、非局域性效应和持续电流效应	241
8.1.5 弹道区的量子化电导效应	244
8.2 量子干涉	248
8.2.1 电子波干涉程度的表示	248
8.2.2 实现量子干涉的条件	249
8.2.3 相位破损的机理	251
8.2.4 能否满足量子干涉条件	252
8.3 电子波器件	253
8.3.1 电子波干涉计型器件	253
8.3.2 电子波导型器件	254
8.3.3 电子波衍射器件	256
8.3.4 谐振隧穿(RT)器件	257
8.3.5 量子线沟道 FET	261

8.3.6	速度调制晶体管(VMT)	262
8.3.7	平面超晶格 FET	263
	主要参考文献	264
第 9 章	单电子学和单电子器件	266
9.1	Coulomb 阻塞效应	266
9.1.1	电导振荡——Coulomb 振荡现象	266
9.1.2	Coulomb 阻塞效应	267
9.1.3	电流偏置下单个隧道结的 $I-V$ 特性	270
9.1.4	超导态的 Coulomb 阻塞效应	272
9.2	单电子器件	276
9.2.1	单电子静电计	276
9.2.2	半导体量子点旋转门	276
9.2.3	单电子晶体管(SET)	278
9.2.4	单电子类 CMOS 倒相器	286
9.2.5	单电子晶体管存储器	287
9.2.6	单电子晶体管逻辑电路举例	289
9.2.7	量子网络自适应器件(QCA)	289
	主要参考文献	290
第 10 章	纳米集成电路概论	292
10.1	传统 CMOS 结构的纳米器件	292
10.2	纳米量子电子器件	294
10.3	纳米集成电路中的连接线	294
10.4	纳米集成电路设计中的问题	296
10.5	纳米集成电路的设计方法学——持续收敛方法学	297
	主要参考文献	300

第 1 章 纳米技术概论

1.1 引言

当前, 尽管电子信息、生物医学、癌症防治和导弹防御系统依然是全世界科技发展的重点, 但不可否认, 纳米技术正在成为科学研究中最活跃的领域, 形成了 21 世纪最重要的 3T 技术时代, 即 IT (信息技术)、BT (生物技术) 和 NT (纳米技术)。

1998 年美国科技顾问 Neal Lane 讲: 如果现在有人问我什么技术在未来会有突破性进展, 我会毫不犹豫地说是纳米技术。诺贝尔奖获得者 Rohrer 讲: 20 世纪 70 年代重视微米技术的国家如今都成为发达国家, 现在重视纳米技术的国家很可能成为 21 世纪的先进国家。的确, 从 18 世纪中叶到现在, 人类经历了三次大的产业革命, 每一次革命都是从主导的技术引发并造就一个当时在国际上经济发展速度最快, 随后也成为了最发达的国家, 如蒸汽机的出现让英国成为当时最强大的经济强国, 电气化技术的使用先后造就了两大强国, 德国和美国。微米技术的兴起让第二次世界大战后经济面临崩溃的日本一跃成为世界上第二大经济强国。在 20 世纪末和 21 世纪初, 人们对新世纪的支撑技术进行了许多预测, 结果一致认为: 信息技术仍是 21 世纪的核心技术, 但纳米技术则是信息技术中的主导技术。IBM 首席科学家 Armstrong 说: 正如 20 世纪 70 年代微电子产生了信息革命一样, 纳米技术将成为 21 世纪信息时代的核心。

纳米技术不仅仅是尺寸的缩小、材料粒径的降低、传统显微技术的扩展, 而它是人类认识自然、改造自然能力的又一次飞跃, 是在对宏观 ($\geq 10^{25}$ m) 世界 (如天体物理) 的认识微观 ($\leq 10^{-19}$ m) 物质 (如原子核物理) 的研究基础上, 人们向微米、介观领域步步深入、层层逼近后自然集中和触角到纳米尺度这个薄弱, 甚至盲区来展开研究了。显然, 在纳米这个尺寸范畴, 存在巨大的待探索、待发现、待应用的现象、原理和效应, 将充分体现出小尺寸大世界的丰富内容。

目前, 全世界投入纳米研发的年度经费约 20 亿美元, 其中美国占 1/4、欧洲占 1/4、日本占 1/4, 其他国家包括中国在内占 1/4, 详见表 1.1.1。各国有关初级纳米产品产值约 500 亿美元, 预计 10 年后将达到 14400 亿美元。从研究水平看, 美国在纳米组装、生物应用上, 欧洲在纳米分散技术、表面处理上, 日本在纳米器件研究上分别居国际领先水平, 综合研究能力中国居美、日、法、英之后, 在国际上有一席之地。

表 1.1.1 国际上有关纳米研发投入情况 (百万美元)

国家 \ 年度	1997	1998	1999	2000	2001	2002
欧洲	126	151	179	200	275	
日本	120	135	157	245	550	
美国	116	190	255	270	422	519
其他国家	70	83	96	110	380	
小计	432	559	687	825	1577	
(% of 1997)	100%	129%	159%	191%	365%	

1.2 基本概念和内涵

纳米科技是研究由尺寸在 0.1~100nm 之间物质的组成、特性、相互作用、应用及其原子、分子操纵。因此,纳米科学是研究在上述尺度范畴内原子、分子和其他类型物质运动和变化的科学,而纳米技术则为在同样尺度内对原子、分子等进行操纵和加工的技术。

从上述概念可见,它首先确定了研究对象的特征尺寸为 0.1~100nm,即 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ m ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$,即十亿分之一米,相当于人头发丝直径的万分之一)。

在纳米尺度,存在新的效应,如表面效应、小尺寸效应、宏观量子效应、界面效应、量子尺寸效应、限域效应等。在这些新效应中,表面效应和量子效应是主要的和普遍的效应。通过这些效应去理解和解释物质纳米化后出现的新现象,赋予固体物理中能带、费米能级、逸出功等以新的内容。

纳米技术的精髓在于分子水平上逐一操纵单个原子,一旦人们掌握了控制特征尺寸的方法,就有能力提高材料和器件的性能,就会超过我们现在所知道的、甚至所想到的。

纳米技术主要分为纳米材料(金属、有机物、无机物的体、粉、膜、管、丝、棒等)、纳米检测、纳米效应,以及纳米器件及应用四部分。它涉及物理、化学、生物、电子、机械等学科内容,是一门新的交叉综合学科,不是由哪一门学科自动外延或能独立包含的,如纳米机械和纳米电子结合出现纳米机电学,纳米光学和电子结合出现纳米光电子学,传统的食物、化学、药理学结合出现纳米生物技术,等等。

1.3 纳米技术发展简史

1959年著名的德国物理学家 Richard Feynmen (见图 1.3.1) 在美国加州理工学院(CIT)作了题为“*There's Plenty of Room at the Bottom*”报告。预测在纳米尺度范畴还有很大的研究和应用空间。

1974年 Nanotechnology 被 Tokyo 大学的 Norio Taniguchi (谷口纪男) 用来描述超微细加工,他对微米级的加工和亚微米级的加工进行了区别。

1981年 IBM 的 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer (图 1.3.2) 发明了 STM 扫描隧道显微

镜 (STM) 技术。该设备可以进行单原子成像, 原理图如图 1.3.3 所示, 使人类第一次可以直接观察到原子。

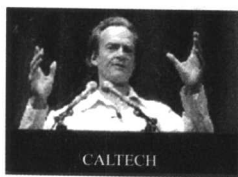


图 1.3.1 Richard Feynman

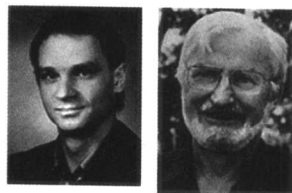


图 1.3.2 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer

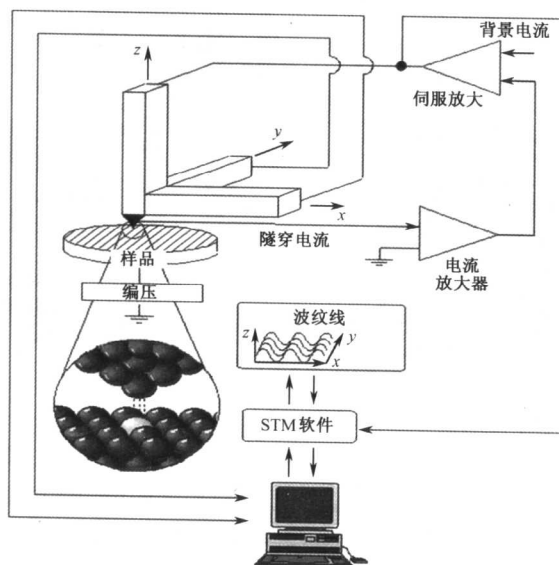


图 1.3.3 STM 原理图

1986 年美国 CIT 的 K. Eric Drexler (如图 1.3.4 所示) 出版了“Engines of Creation”, 该书对纳米技术进行了科普介绍。可惜当时他的科学幻想不被人理解, 一度被认为是伪科学。

1989 年 IBM 的 Donald M. Eigler 利用 STM 技术将 35 个 xenon 原子排列成了“IBM”的字符广告 (如图 1.3.5 所示), 是人类第一次能够操纵单个原子。

1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科技会议, 正式把纳米材料作为材料科学的一个新的分支公布于世, 并出版了纳米专业刊物 (如图 1.3.6 所示)。

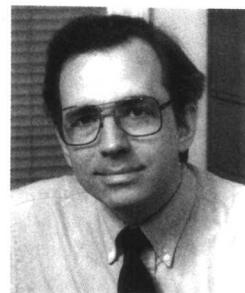


图 1.3.4 K. Eric Drexler

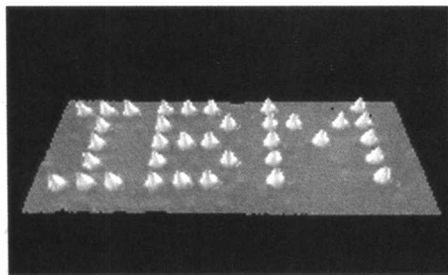


图 1.3.5 利用 STM 技术将 Xe 原子排列成“IBM”字符

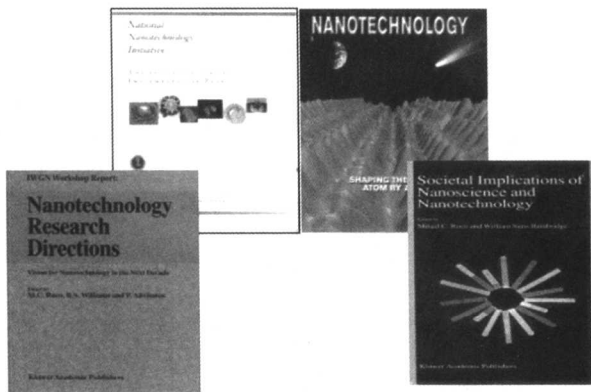
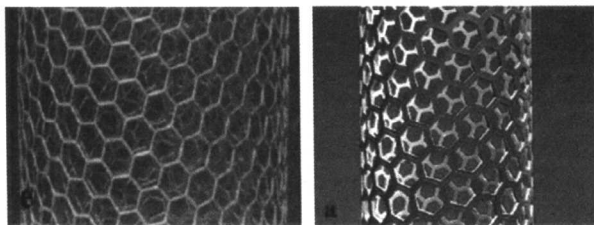


图 1.3.6 纳米专业刊物

1991 年日本 NEC 的 S. Iijima 在电镜下发现碳纳米管，随后人们致力于长短不一、排列取向、单壁和多壁的各种生长控制技术研究，由此，掀起了碳的应用热潮，大有取代支撑了半个世纪微电子的硅材料的趋势。迄今，STM 的发明和碳纳米管的发现，这两项最重大的进展极大地加快了纳米技术的研究步伐。图 1.3.7 为单壁和多壁碳纳米管。



(a) 单壁管

(b) 多壁管

图 1.3.7 单壁和多壁碳纳米管

1998 年荷兰 Delft 理工大学的 Ceec Dekker 研究小组发明了碳纳米晶体管。如图 1.3.7 和图 1.3.8 所示，在场碳纳米管 (CNT) 形成的效应晶体管 (FET) 结构上加电压可以控制沟道电子的运动，有明显的 $I-V$ 变化。

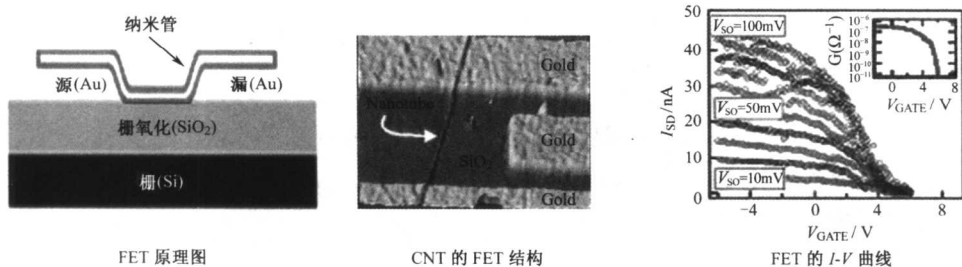


图 1.3.8 碳纳米管场效应晶体管

1999年Rice大学的James M. Tour和Yale大学的Mark A. Reed从理论上阐明单个分子可以成为分子开关。如图1.3.9所示,选用几十纳米的特殊大分子,两端施加电压后分子发生形变,出现高阻和低阻两种状态,也即反映了断开和导通的特性。

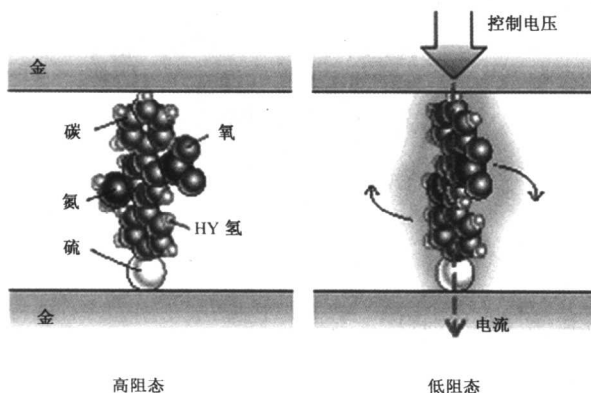


图 1.3.9 分子开关示意图

2000年美国宣布正式实施National Nanotechnology Initiative计划(NNI),在2001年为纳米技术提供4.95亿美元的资助,美国提出到2010年要培养80万真正懂得纳米技术的人才,要培养百万产业工人;日本国会正式提出发展纳米科技是它在21世纪前20年的立国之本;欧盟也提出了NIO计划等。从而促使纳米技术的前景更加乐观。

美国当时的总统Bill Clinton在加州理工学院的演讲中说:“想一下这样的可能性:强度为钢10倍的材料而重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,能检测出只有几个细胞大小的肿瘤。有些目标可能在20年后才能实现,但这正是联邦政府应该承担的重要责任。”

自此,全世界掀起了纳米技术研究的应用热潮。不过近期(10年)纳米技术发展主要是以纳米材料及其应用为主,远期(10~20年)则将是纳米器件及应用为主。

其实,自然界中早就存在天然的纳米材料,如蜜蜂、螃蟹、海龟、细菌等中都有帮助动物确定方位的磁性纳米材料,人的牙齿中也存在强度极高的纳米晶磷化物,即便在天然矿石、火星陨石等都先后发现有纳米条状和纳米颗粒的无机氧化物。图1.3.10为自然界中存在的纳米结构。

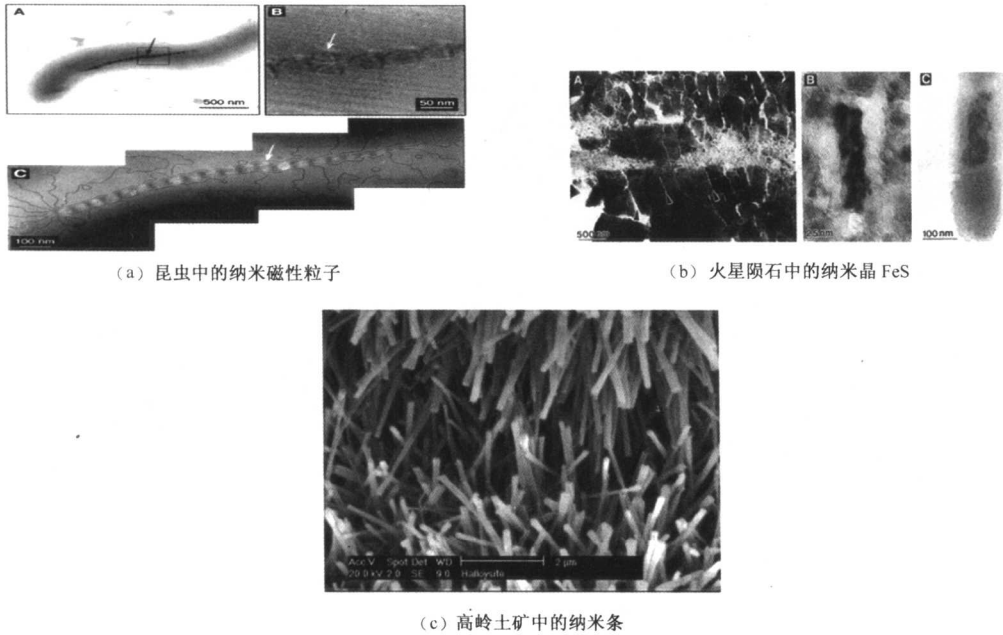


图 1.3.10 自然界中存在的纳米结构

1.4 纳米技术的应用

纳米技术在电子信息、生物医学、化工冶金、航空航天等中有广泛的应用，其作用一方面是改造和提升这些传统领域的技术水平，另一方面是构造新的原理、应用新的效应、发明新的材料，从本质上改变这些领域的研究范畴。下面主要介绍在电子、生物和微机械中的应用。

1. 在电子技术中的应用

纳米技术中最重要的一个分支领域是纳米电子学（Nanoelectronics）。它是微电子学技术向纵深发展的直接结果。

在信息社会中，电子学的应用显得越来越重要。信息的获取、放大、存储、处理、传输、转换和显示，任何一样都离不开电子学。电子学技术早已经成为人类经济的命脉。电子学未来的发展，将以“更小，更快，更冷”为目标。“更小”是进一步提高芯片的集成度；“更快”是实现更高的信息运算和处理速度，而“更冷”则是进一步降低芯片的能耗。只有在这三方面都得到同步的发展，电子学技术才能取得新的重大突破。

美国国防高等技术研究署（DARPA），不久前提出的超电子学（Ultra Electronics）研究计划，要求未来的电子器件要比现有的微电子器件的存储密度高5~100倍，速度快10~100倍，

而能耗则只有现有器件能耗的 2%。最终希望达到“双十二”，即 10^{12} 位的存储器容量 (1Terabit) 和每秒 10^{12} 次的运算器速度 (1000 亿次/s)，且廉价而节能。要实现这一目标，电子器件的尺寸将必然进入纳米技术的尺度范围，即要小于 100nm，如图 1.4.1~1.4.4 所示。

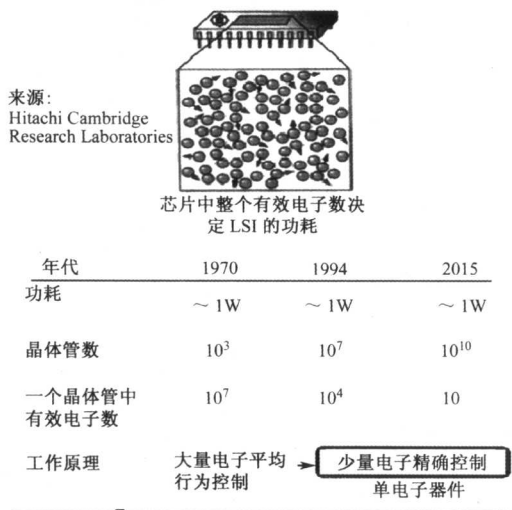


图 1.4.1 一块芯片中晶体管数和一个晶体管中有效电子数的变化趋势

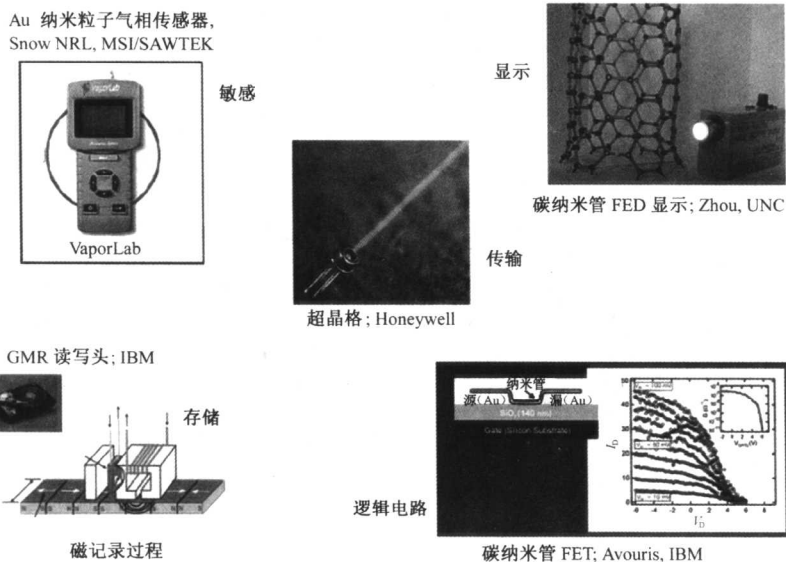


图 1.4.2 纳米电子材料在信息获取、传输、显示、处理、存储中的应用