

## 半导体纳米科技的发展与应用

### 1 引言

诺贝尔奖获得者 **Feynman** 在六十年代曾经预言：如果我们对物体微小规模上的排列加以某种控制的话，我们就能使物体得到大量的异乎寻常的特性，就会看到材料的性能产生丰富的变化。他所说的材料就是现在的纳米材料。而半导体纳米材料就是对半导体材料用纳米技术改造后的材料。

纳米半导体材料是指晶粒尺寸为纳米级(10<sup>-9</sup> 米)的超细半导体材料。它的微粒尺寸大于原子簇，小于通常的微粒，一般为 0.1~100nm。它包括体积分数近似相等的两个部分：一是直径为几个或几十个纳米的粒子二是粒子间的界面。前者具有长程序的晶状结构，后者是既没有长程序也没有短程序的无序结构。

1984 年德国萨尔兰大学的 **Gleiter** 以及美国阿贡试验室的 **Siegel** 相继成功地制得了纯物质的纳米半导体细粉。**Gleiter** 在高真空的条件下将粒径为 6nm 的 Si 粒子原位加压成形，烧结得到半导体纳米微晶块体，从而使纳米材料进入了一个新的阶段。1990 年 7 月在美国召开的第一届国际纳米科学技术会议，正式宣布纳米材料科学为材料科学的一个新分支。从材料的结构单元层次来说，它介于宏观物质和微观原子、分子的中间领域。在纳米材料中，界面原子占极大比例，而且原子排列互不相同，界面周围的晶格结构互不相关，从而构成与晶态、非晶态均不同的一种新的结构状态，纳米半导体材料则是纳米材料中的一个极其重要的分支，经过纳米技术改造的半导体材料有着不同寻常的特殊性质。

在纳米半导体材料中，纳米晶粒和由此而产生的高浓度晶界是它的两个重要特征。纳米晶粒中的原子排列已不能处理成无限长程有序，通常大晶体的连续能带分裂成接近分子轨道的能级，高浓度晶界及晶界原子的特殊结构导致材料的力学性能、磁性、介电性、超导性、光学乃至热力学性能的改变。半导体纳米材料跟普通的金属、陶瓷，

和其他固体材料都是由同样的原子组成，只不过这些原子排列成了纳米级的原子团，成为组成这些新材料的结构粒子或结构单元。其常规半导体纳米材料中的基本颗粒直径不到 100nm，包含的原子不到几万个。一个直径为 3nm 的原子团包含大约 900 个原子，直径几乎是英文里面一个句点的百万分之一，这个比例相当于一艘 300 多米长的帆船跟整个地球的比例。但就是这些“极小”的粒子，通过纳米技术的改造，却有着各种奇异的性质。比如 1975 年，

英国 W.G.斯皮尔在辉光放电分解硅烷法制备的非晶硅薄膜中掺杂成功，使非晶硅薄膜的电阻率变化 10 个数量级，促进非晶态半导体器件的开发和应用。非晶硅太阳能电池吸收系数大，转换效率高，面积大，已应用到计算器、电子表等商品中。非晶硅薄膜场效应管阵列可用作大面积液晶平面显示屏的寻址开关。利用某些硫系非晶态半导体材料的结构转变来记录和存储光电信息的器件已应用于计算机或控制系统中。利用非晶态薄膜的电荷存储和光电导特性可制成用于静态图像光电转换的静电复印机感光体和用于动态图像光电转换的电视摄像管的靶面，根据纳米半导体特殊性质而有针对性的应用的例子真是不胜枚举。

## 2 半导体纳米科技的发展

### 2.1 半导体纳米科技的发展现状

纳米科学技术是 (Nano-ST) 是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在崛起的新科技，它的基本含义是在纳米尺寸 ( $10^{-10} \sim 10^{-7}m$ ) 范围内认知和改造自然，通过直接操作和安排原子、分子创造物质。半导体纳米科技是指把纳米技术应用到半导体材料上面，并通过物理法，化学法，综合法这三种制备方法制造出的有特定的声、光、电、磁、热性能应用到生产生活等实践方面的特殊材料。当半导体材料的尺度缩小到纳米范围时，其物理、化学性质将发生显著变化，并呈现出由高表面积或量子效应引起的独特性能。目前，半导体纳米材料与器件的研究仍处于探索、开发阶段，但它们在多个领域的应用，如新型高效太阳能电池、纳米级电子器件、纳米发光器件、激光技术、波导、

化学及生物传感器、化学催化剂等已呈现出诱人的前景,纳米技术的进一步发展必将使得半导体工业实现历史性突破。

## 2.2 半导体纳米科技的发展历史

纳米科学技术是上世纪 80 年代末期诞生的新科学技术，他被公认为是 21 世纪的三大科学技术之一。经过 20 多年的发展，现今半导体器件在发展，其组件的特征尺寸在不断减小，小到纳米尺寸将引起质变。晶体管的基础是 p-n 结，当固体器件的尺寸达到纳米时，一个简单的 p-n 结两侧在 n 型和 p 型区域中都出现了反型层，即耗尽区，通常这个区的尺寸接近微米量级。因为要保持晶态结构，掺杂浓度受到限制，势垒宽度不能无限地小下去，整个 p-n 结的尺寸将不小于微米

级。如果晶体管的尺寸小到仅剩反型区，就将失去 p-n 结的特性，因此也就失去了微电子器件的基础，这就意味着达到了微电子器件的极限。集成度不断提高的发展趋势，将电子器件逼进了纳米电子器件的领域。从微电子器件到纳米电子器件是电子器件发展的第二次变革，与从真空管到晶体管的第一次变革相比，它含有更深刻的理论意义和丰富的科技内容。因为第一次变革对两类器件基础理论是一样的；而第二次变革，对于纳电子器件传统理论不再适用，需要发展新理论以及探索相应的材料和技术，因此纳米半导体器件的出现，给科技发展带来了机遇。其中纳米半导体的制备技术经历了三个阶段：

第一阶段：单一材料和单相材料。即纳米晶或纳米相（Nanocrystalline or Nanophase）

第二阶段：纳米复合材料。通常采用纳米微粒与纳米微粒的复合（0-0 复合）、纳米微粒同常规块体之间的复合（0-3 复合）及复合纳米薄膜（0-2 复合）。

第三阶段：纳米组装体系（Nanostructured assembling system）、纳米尺度的图案材料（Patterning materials on the nanometer scale）。他的基本内涵是纳米颗粒以及纳米丝、管为基本单元在一维、二维及三维空间之中组装排列成具有纳米结构的体系（如下图）。其中

包括纳米阵列体系、介空组装体系、薄

膜镶嵌体系。纳米颗粒、丝、管可以有秩序的排列而不同于第一、第二阶段中带有一定程度的随机性质。

### 2.3 半导体纳米科技的发展现状与趋势

当前半导体纳米技术的研究和应用主要在材料和制备、微电子和计算机技术、医学与健康、航天和航空、环境和能源、生物技术等方面。用纳米半导体材料制作的器材重量更轻、硬度更强、寿命更长、维修费更低、设计更方便。利用纳米技术还可以制作出特定性质的材料或自然界不存在的材料，以满足特定的需要。

在纳米半导体制备方面，追求获得量大、尺寸可控、表面清洁，制备方法趋

于多样化，种类和品种繁多；在性质和微结构研究上着重探索普适规律；研究纳米尺寸复合，发展新型纳米半导体复合材料是该领域的热点；纳米半导体材料的光催化及光电转换研究表现出诱人的前景。经营纳米半导体研究刚刚起步，但它的一系列奇特性能使它成为纳米材料学的一个前沿领域，相信一定会有更新的突破。

纳米半导体器件的提出和发展有着社会发展强烈需求的背景，首先是微电子产业。按莫尔（Moore）定律，以 Si 材料为主的微电子器件的集成度越来越高，人们预测 2012 年硅 FET 的栅长可达到 35nm 或许更小，这可能是一个临界尺寸。这时不仅需要遇到高电场下硅和二氧化硅的雪崩击穿、高集成度时的热耗散问题、体性质消失和参杂不均匀带来的问题、电子隧穿出现薄氧化层的不平坦以及互联延迟难以克服等困难，而且随着集成度提高，价格迅速下降的规律也将不再成立，开发小于 100nm 工艺技术所耗资金，恐怕也难以承受。因而，基于纳米半导体材料的固态量子器件的研究受到了重视，而且在光电子器件、量子干涉器件、通信技术、集成电路技术等方面取得了较大的进展。

### 2.4 半导体纳米技术目前存在的问题

#### 2.4.1 苛刻的工作条件

纳米半导体器件（ID 和 OD）工作的必要条件是电子的平均自由

程要大于或者等于器件的特征尺寸，按照目前的工艺水平，只能实现约 0.1nm 线宽制作，器件则要求工作在液氮温度（4.2K）；若希望能在 77K 工作，器件尺寸（对 GaAs，InP 基 III—V 族材料）要在 50nm 以下，且载流子的有效质量  $m^*$  还要小；因而发展纳米级空间分辨、快速和无损的加工工艺和相应的装置是实现纳米制造首先要解决的难题之一。

#### 2.4.2 苛刻的材料要求

由于对材料的苛刻要求，GaAs，InP 等 III—V 族化合物半导体材料及其显微结构，虽有很高的电子迁移率和较小的有效质量，但它的完整性、纯度、特别是高的表面态密度和缺乏良好的介质隔离材料等，因而不是制作纳米电子器件及其集

成的理想材料。硅单晶具有高完整性和高纯及天然 SiO

2 介质膜的优势，但是 SiO

2

是非晶，它的无序分布和杂质对纳米器件，特别是量子计算带来致命影响；硅基

半导体材料有可能兼备硅和低界面态的优点，但是也需要解决介质隔离问题。

利用应变自组装技术制备量子点（线）的最大问题是如何提高量子点形状、

尺寸和分布的均匀性以及量子点的密度和体密度。虽然可在一定程度上改善量子

点的均匀性、密度和有序性，但尚未获得理想的结果。

#### 2.4.3 纳米 Si 基量子异质结加工

要继续把现有的硅基电子器件缩小到纳米尺寸度，最直截了当的方法是采用

外延、光刻等技术制造新一代的类似层状蛋糕的纳米半导体结构。其中，不同层

通常是由不同势能的半导体材料制成的，构建成纳米尺度的量子势阱，这种结构

称作“半导体异质结”。但目前纳米尺度上制造出性能稳定、可靠的半导体异质结是很困难的，因此，必须尽快发展高性能的纳米 Si 基量子异质结加工技术。

#### 2.4.4 分子晶体管和导线组装纳米器件

即使知道如何制造分子晶体管和分子导线，但把这些元件组装成一个可以运

转的逻辑结构仍是一个非常棘手的难题。一种可能的途径是利用扫描隧道显微镜

把分子元件排列在一个平面上；另一种组装较大电子器件的可能途径是通过阵列

的自组装。尽管 **Purdue University** 等研究机构在这个方向取得了一定进展，但该技术何时能走出实验室进入实用，仍无法断言。

#### 2.4.5 超高密度量子效应存储器

超高密度量子效应存储量子效应的电子“芯片”是未来纳米计算机的主要部件，它可以为具备快速存取能力但没有可动机械部件的计算机系统提供海量存储

手段。但是有了制造纳米电子逻辑器件的能力后，如何用这种器件组装成超高密

度存储的量子效应存储其阵列或芯片同样给纳米半导体学的研究者提出新的挑战。

#### 2.4.6 纳米计算机的“互连”问题

一台有数万亿的纳米电子元件以前所未有的密集度组装成纳米计算机必须需

要巧妙的结构及合理的整体布局，而整体结构问题中最需要解决的便是“互连”

问题，即计算机中的输入输出问题。纳米计算机要把海量信息存储在一个很小的空间内，并极快地使用和产生信息，需要有特殊的结构来控制 and 协调计算机的诸多元件，而各元件之间需要避免过热和串线，这就造成了几何学设计上的难度。

#### 2.4.7 SPM 纳米器件加工技术效率

SPM 技术为纳米半导体器件的加工提供了新的途径。纳米半导体器件最终要变得经济实用，则要求纳米结构能被迅速大量的组装出来。然而，目前的 SPM 纳米器件加工技术效率极低，因此，需要大量高效的并行显微“纳米操纵器”才能完成纳米半导体器件的机械化组装。

#### 2.4.8 纳米半导体器件的制备、操纵、设计、性能分析模拟环境

当前子力学、量子力学、多尺度计算、计算机并行技术、计算机图形学已取得快速发展，利用这些技术建立一个能够完成纳米半导体器件制备、操纵、设计、性能分析模拟环境，并使纳米技术研究人員获得虚拟的体验已成为可能。但是由于现有计算机的速度、分子力学、量子力学算法的效率问题，使得在当前情况下建立这样迅速、精细、敏感的量子模拟虚拟环境还存在巨大困难。

### 3、纳米半导体的制备技术

#### 3.1 物理制备方法

早期的物理制备方法是將较粗的物质粉碎，如低温粉碎法、超声波粉碎法、冲击波粉碎法、蒸气快速冷却法、蒸气快速油面法、分子束外延法等等。近年来发展了一些新的物理方法，如旋转涂层法將聚苯乙烯微球涂敷到基片上，由于转速不同，可以得到不同的空隙度。然后用物理气相沉积法在其表面上沉积一层银膜，经过热处理，即可得到银纳米颗粒的阵列。中科院物理所开发了对玻璃态合金进行压力下纳米晶化的方法。例如： $ZrTiCuBeC$  玻璃态合金在 6GPa 和 623 K 的条件下进行晶化，可以制备出颗粒尺寸小于 5nm 的纳米晶。

#### 3.2 化学制备方法

##### 3.2.1 固相法

固相法包括固相物质热分解法和物理粉碎法。固相物质热分解法是利用金属化合物的热分解来制备超微粒，但其粉末易固结，还需再次粉碎，成本较高。物理粉碎是通过机械粉碎、电火花爆炸等法制得纳米粒子。其原理是利用介质和物料间相互研磨和冲击，以达到微粒的超细化，但很难使粒径小于 100 纳米。机械合金法 (MA) 是 1970 年美国 INCO 公司 Benjamin 为制作镍的氧化物粒子弥散强化合金而研制成功的一种新工艺。该法工艺简单，制备效率高，并能制备出常规法

难以获得的高熔点金属或合金纳米材料，成本较低但易引进杂质，降低纯度，颗粒分布也不均匀。近年来，助磨剂物理粉碎法和超声波粉碎法的采用，可制得粒径小于 100 纳米的微粒。但仍然存在上述不足，故固相法还有待继续深入研究。

### 3.2.2 气相法

气相法在纳米微粒制造技术中占有重要地位，利用此法可以制造出纯度高、颗粒分布性好、粒径分布窄而细的纳米超微粒。尤其是通过控制气氛，可制备出液相法难以制备的金属碳化物、硼化物等非氧化物的纳米超微粒。该法主要包括：

(1) 真空蒸发—冷凝法：在高纯惰性气氛下 (Ar、He)，对蒸发物质进行真空加热蒸发，蒸气在气体介质中冷凝形成超细微粒。在 1987 年，Biegles 等采用此法又成功制备了纳米级 TiO<sub>2</sub>

2

陶瓷材料。

(2) 高压气体雾化法：该法是利用高压气体雾化器将 -20℃ ~ 40℃ 的氢气和氩气以 3 倍于音速的速度射入熔融材料的液体内，熔体被破碎成极细颗粒的射流然后急剧骤冷得到超微粒。采用此法可得到粒度分布窄的纳米材料。

(3) 高频感应加热法：以高频感应线圈作热源，使坩埚内的物质在低压

(1~10kPa) 的 He、N

2

等惰性气体中蒸发，蒸发后的金属原子与惰性气体原子相碰撞，冷却凝聚成颗粒。该法的优点是产品纯度高，粒度分布窄，保存性好，但成本较高，难以蒸发高沸点的金属。

此外，还有溅射法、气体还原法、化学气相沉淀法和粒子气相沉淀法。作为

特殊方法，用爆炸法可制备纳米金刚石，用低压燃烧法制备 SiO<sub>2</sub>、Al

2、Al

2



0

3

等多

种纳米材料。

### 3.2.3 液相法

80 年代以来，随着对材料性能与结构关系的深入研究，出现了液相法实现纳米“超结构过程”的基本途径。这是依据化学手段，在不需复杂仪器的前提下，通过简单的溶液过程就可对性能进行“剪裁”。液相法主要有以下几种：（1）沉淀法：该法包括直接沉淀法、均匀沉淀法和共沉淀法。直接沉淀法是仅用沉淀操作从溶液中制备氧化物纳米微粒的方法。均匀沉淀法通过控制生成沉淀的速度，减少晶粒凝聚，可制得高纯度的纳米材料。共沉淀法是把沉淀剂加入混合后的金属溶液中，然后加热分解获得超微粒。

（2）溶胶—凝胶法：溶胶—凝胶法可制备传统制备方法不能制得的产物，尤其对制备非晶态材料显得尤为重要，溶胶—凝胶法包括金属醇盐和非醇盐两种方法。

（3）水解反应法：依据水热反应的类型不同，可分为水热氧化、还原、合成、分解和结晶等几种。其原理是在水热条件下加速粒子反应和促进水解反应。

（4）胶体化学法：采用粒子交换法、化学絮凝法、胶溶法制得透明性金属氧化物的水凝胶，以阴离子表面活性剂 [如 D B S] 进行憎水处理，然后用有机溶剂冲洗制得有机胶体，经脱水和减压蒸馏，在低于表面活性剂的热分解温度的条件下，制得无定性球状纳米材料。

（5）溶液蒸发和热分解法：该法包括喷雾干燥、燃烧等方法，它用于盐溶液快速蒸发、升华、冷凝和脱水过程，避免了分凝作用，能制得均匀盐类粉末。若将一定配比的金属盐溶液用粒子喷雾器在干燥室内与不同浓度的气流接触，快速蒸发分解该盐溶液，即可得到纳米微粒。

### 3.3 物理化学方法

#### 3.3.1 热等离子体法

粒，是制备高纯、均匀，粒径小的氧化物、氮化物、碳化物系列，金属系列和金属合金系列纳米微粒的最有效方法；同时为高沸点金属的各种系列纳米微粒以及含有挥发性

组分合金的制备开辟了前景。新开发出的电弧法混合等离子体法弥补了传统等离子体法存在的等离子枪寿命短、功率小、热效率低等缺点。

### 3.3.2 激光加热蒸气法

以激光为快速加热热源，使气相反应物分子内部很快地吸收和传递能量，在瞬间完成气体反应的成核、长大和终止。该法可迅速生成表面洁净、粒径小于 50 纳米，粒度均匀可控的纳米微粒。

### 3.3.3 电解法

它包括水溶液和熔盐电解两种方法。用此法可制得高纯金属超微粒，尤其是电负性大的金属粉末。

### 3.3.4 辐射合成法

用辐射合成法制备纳米材料具有明显的特点：一般采用  $\gamma$  射线辐照较大浓度的金属盐溶液。制备工艺简单，可在常温常压下操作，制备周期短，产物粒度易控制，一般可得 10 纳米左右的粉末，产率较高，不仅可制备纯金属粉末，还可制备氧化物、硫化物纳米粒子及纳米复合材料。通过控制条件可制备非晶粉末，所以纳米材料的辐射法制备近年来得到了很大的发展。

纳米微粒的制备除上述方法外，还有一些其他新方法，如模板合成法，利用纳米多孔材料的纳米孔或纳米管道为模板，可获得粒径可控，易掺杂和反应易控制的纳米粒子；自组装法，用此法可制造中空的纳米球或纳米管。

## 4、半导体纳米的特性及应用

### 4.1 光学特性

纳米粒子的一个重要标志是尺寸和物理特征量相当。当粒子的直径与超导相干波长、激子的玻尔半径和电子的德布罗意波长相当时，小粒子的量子尺寸效应十分显著。与此同时，大的比表面积使处于态

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/185112002344012014>