

# 碳纳米管电子学的研究与进展\*

杨铮 施毅 顾书林 沈波 张荣 郑有

(南京大学物理系 固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

**摘要** 简单回顾了碳纳米管的电学性质以及各种基于碳纳米管的电子器件,对最新发现的碳纳米管的双极型性质也作了简单报道,着重讨论了由碳纳米管构成的逻辑电路,阐明了碳纳米管电子学发展过程将遇到的困难和挑战,展望了碳纳米管电子学的未来和应用前景.

**关键词** 碳纳米管,器件,逻辑电路

## CARBON NANOTUBE-BASED ELECTRONICS

YANG Zheng SHI Yi GU Shu-Lin SHEN Bo ZHANG Rong ZHENG You-Dou

(Department of Physics & National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract** The electronic properties of carbon nanotubes and several kinds of carbon nanotube-based electronic devices are briefly reviewed, with particular mention of the recent discovery of the bipolar properties of carbon nanotubes and the carbon nanotube-based logic circuits. Future applications and challenges are discussed.

**Key words** Carbon nanotube, electronic devices, logic circuits

### 1 引言

自 1991 年日本科学家 Iijima 发现碳纳米管 (Carbon Nanotubes) 以来<sup>[1]</sup>, 碳纳米管就一直是科学家们所关注和研究的焦点. 十多年来, 碳纳米管许多引人注目的性质被陆续发现, 如其极高的强度和较小的密度, 极好的导热性和热稳定性, 良好的场发射特性以及独特的电学特性等等, 因而相关的应用前景相继被提出和研究. 这里, 主要评述碳纳米管的电学性质及其在将来电子学上的应用, 特别是最新的研究进展.

微电子学在 20 世纪给人类社会带来了巨大变革和财富, 速度越来越快而体积越来越小的计算机, 越来越先进的移动通信设备, 这些都源于微电子学发展的推动. 从 1947 年美国 Bell 实验室的科学家们研制出人类历史上第一支晶体管至今, 微电子学就一直持续高速地发展. 然而随着芯片集成度的不断提高, 器件尺寸的不断缩小(即将由微米量级进入纳米量级), 微电子学也将被纳米电子学所取代. 这时由于物理极限和经济承受能力的限制, 现行以硅为基础的微电子学在未来的进一步发展将受到严重

的制约, 甚至停滞<sup>[2]</sup>. 所以在进入纳米电子学时代的过程中, 必需构建新的电子学框架, 而碳纳米管基电子学已被认为是其中一个很重要的方向.

碳纳米管电子学的发展将主要经历如下几个阶段: 首先要研究清楚碳纳米管的电学性质; 其次是研制出基于碳纳米管的电子器件基元, 即对应于硅基微电子学中的电子器件基元, 比如二极管和场效应晶体管(FET)等; 再次就是用这些基于碳纳米管的电子器件构建出具有一定功能的逻辑电路; 最后要解决的关键问题是将这些电路集成化, 并提高工艺水平, 保证其可控性和可重复性, 最终实现工业化大规模生产. 目前, 碳纳米管电子学研究的前两个阶段已取得了很大进展. 同时, 第三个阶段的研究工作正在展开, 基于碳纳米管的逻辑电路原型已见报道<sup>[14,16]</sup>. 本文将首先简单介绍碳纳米管的电学性质和基于碳纳米管的各种电子器件, 然后着重对当前碳纳米管逻辑电路的研究和进展情况进行讨论, 最后提出了碳纳米管电子学发展过程中将遇到的困难和挑战.

\* 国家自然科学基金(批准号: 90101021)资助项目  
2001-12-24 收到初稿 2002-02-08 修回

## 2 碳纳米管的电学性质

碳纳米管可以看成是由石墨卷曲而成的封闭管.由单层石墨层卷曲而成的碳纳米管称为单壁碳纳米管,由多层石墨层卷曲而成的碳纳米管称为多壁碳纳米管.目前,在碳纳米管电子器件和电路研究中多数采用单壁碳纳米管.

通常,可以用一组称为碳纳米管指数的整数  $(n, m)$  来表征碳纳米管<sup>[3]</sup>,它包含了碳纳米管的管径和螺旋度等信息.根据卷曲情况的不同,碳纳米管的电学特性可表现为金属型或半导体型.实验和计算表明<sup>[3]</sup>,对于碳纳米管  $(n, m)$  来说,如果  $n$  和  $m$  满足下式:

$$n - m = 3q \quad (q \text{ 为整数}),$$

那它就是金属型的,否则是半导体型的.所以,碳纳米管有  $1/3$  是金属型,而另外  $2/3$  是半导体型.半导体型碳纳米管可以用于构建 FET,而金属型碳纳米管可以用于构建 SET (single electron transistor).

## 3 碳纳米管电子器件

研究发现,通过在碳纳米管内部或碳纳米管之间引入缺陷或者对其进行调制掺杂,就可以实现一些“结”的构造.这些结主要可以分为分子结<sup>[6]</sup>、交叉结<sup>[7]</sup>和 pn 结<sup>[8]</sup>等几类.分子结是指通过在单壁碳纳米管中引入一对五边形—七边形缺陷将两段或多段单壁碳纳米管连接起来而形成的结.交叉结是指将两根单壁碳纳米管交叉形成的结.而 pn 结是通过对一根单壁碳纳米管两部分进行不同的调制掺杂形成的结.它们都表现出了类似于硅基微电子学中二极管的特性.

当今数字集成电路中最重要的器件就是 FET,特别是 MOSFET.而基于碳纳米管的 FET 原理器件在 1997 年、1998 年已成功演示<sup>[9,10]</sup>.如图 1 所示,碳纳米管 FET 的结构类似于普通 MOSFET,只是用位于栅氧化层  $\text{SiO}_2$  的下面的硅衬底作为栅极,而原来的沟道由一根半导体型的碳纳米管代替.一般源极和漏极采用 Au 或 Pt 电极.通过对栅极施加电压的调整,碳纳米管可以在导通状态和绝缘状态之间转变.碳纳米管 FET 是碳纳米管电子学中最重要器件之一,其功能的实现是进一步构建碳纳米管逻辑电路的前提,并且为碳纳米管电子学今后的发展奠定了基础.

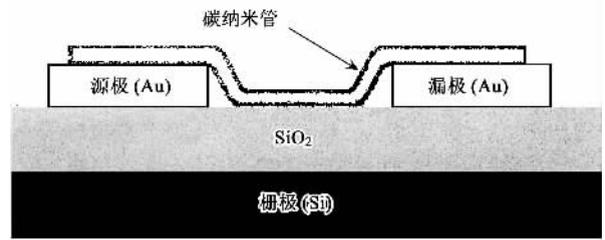


图 1 碳纳米管 FET 的示意图

SET 是一种在未来解决传统硅基微电子学出路的方法.2001 年,可在室温工作的、基于金属型单壁碳纳米管的单电子晶体管被研制出来<sup>[11]</sup>.这为碳纳米管电子学的发展又多提供了一个方向.

上面提到的基于碳纳米管的结、FET 和 SET 这三种器件的研究已较为成熟,这里仅简单回顾一下.过去的实验一直表明,所有由本征碳管构成的 FET 均表现为 p 型,即空穴作为唯一的载流子,栅压为负时导通.2001 年底,IBM 的 Avouris 的小组报道了一种经过特殊工艺处理的半导体型碳纳米管构成的 FET 可以表现出双极型的性质<sup>[18]</sup>.

图 2 给出了三种不同碳纳米管 FET 的电导  $G_d$  随栅压  $V_g$  变化的情况 ( $V_{ds}$  为源漏电压).其中虚线 (曲线 1) 代表普通碳纳米管 FET 的电导随栅压变化的情况,可见其仅表现为单极型 p 型;实线和点线 (曲线 2 和 3) 分别代表两种经过特殊工艺处理的碳纳米管 FET,可见它们已经表现出较好的双极型性质了.

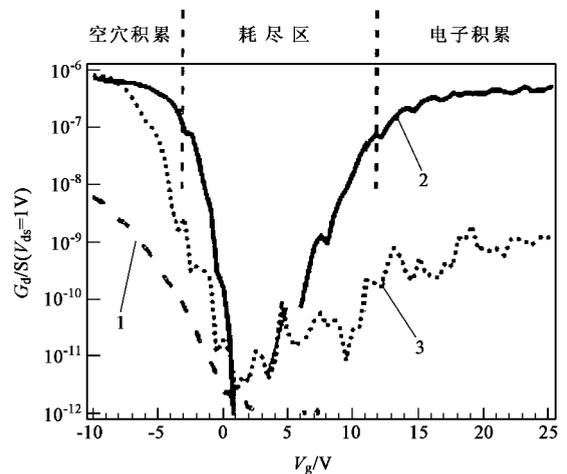


图 2 碳纳米管的双极型性质<sup>[18]</sup>

## 4 碳纳米管逻辑电路

### 4.1 碳纳米管的互补型非门 (倒相器) 电路

2001年8月,美国IBM的Avouris的小组报道了研制成功的两种基于碳纳米管的互补型非门电路<sup>[14]</sup>,一种是基于两根碳纳米管的结构,另一种是基于单根碳纳米管的.现分别介绍如下.

如前所述,普通本征碳管构成的FET均表现为p型,但是通过对碳管掺钾后可以使其具备n型性质<sup>[8]</sup>.Avouris的小组最新研究还发现将p型的碳纳米管FET放入真空中退火也可以使其变为n型<sup>[14]</sup>,并且在氧气环境可以使碳纳米管变为p型<sup>[15]</sup>.因此运用以上这些性质,通过适当的程序,可以在同一衬底上同时得到p型和n型的碳纳米管FET,组成互补型倒相器.

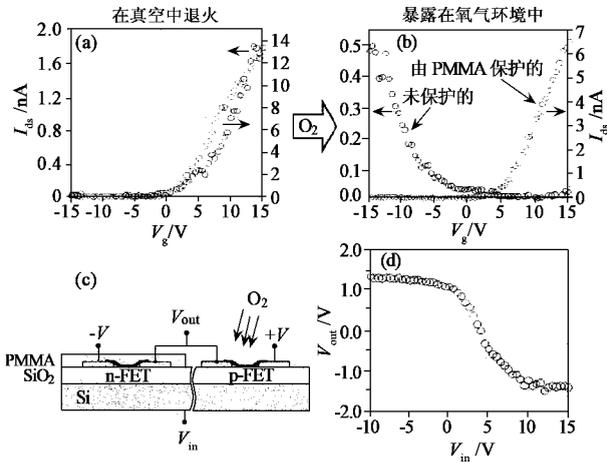


图3 基于两根碳纳米管的互补型非门电路<sup>[14]</sup>

如图3(c)所示,首先将单壁碳纳米管置于SiO<sub>2</sub>层上的Au电极上,Si衬底作为栅电极,这样构成了两个p型的碳纳米管FET(整个实验在室温和小于10<sup>-4</sup>Pa的真空环境中进行).然后用光刻胶PMMA覆盖左边一个碳纳米管FET,而右边的暴露.在真空中退火之后,两个碳纳米管FET均转变为n型.退火后两个碳纳米管FET的I<sub>ds</sub>-V<sub>g</sub>曲线如图3(a)所示.接着将电路暴露在10<sup>-1</sup>Pa的氧气环境中一定时间,右边的那个没有被PMMA保护的碳纳米管FET变回到p型,而被PMMA覆盖的碳纳米管FET仍保持为n型.这时两个碳纳米管FET的I<sub>ds</sub>-V<sub>g</sub>曲线变为图3(b).这样就构成了碳纳米管倒相器,其工作方式与普通的CMOS倒相器完全一致,它的传输特性如图3(d)所示.

图4(a)给出了由单根碳纳米管构成的倒相器的AFM图像.3个Au电极上有一根单壁碳纳米管,光刻胶PMMA覆盖了碳纳米管的一部分,而另一部分暴露.对碳纳米管暴露的部分掺钾,使其变为n

型,而被PMMA覆盖的部分仍保持p型,这同样构成了一个碳纳米管倒相器.图4(b)给出了该倒相器的等效电路图和传输特性.其等效电路图也可以表示为一个CMOS电路,当输入(V<sub>in</sub>)为高(正电压)时,n-FET导通,p-FET截止,输出(V<sub>out</sub>)为低(负电压);当输入为低(正电压)时,p-FET导通,n-FET截止,输出为高(负电压).

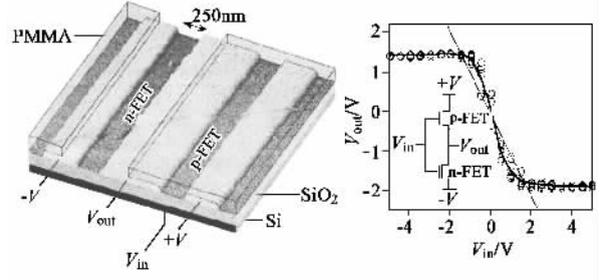


图4 基于单根碳纳米管的互补型非门电路<sup>[14]</sup>

#### 4.2 碳纳米管的RTL逻辑电路

2001年,荷兰Delft大学的Dekker小组报道了他们成功地以碳纳米管FET为基元构造了多种碳纳米管逻辑电路,包括非门(NOT)或非门(NOR)静态RAM(SRAM)单元和环形振荡器<sup>[16]</sup>.

这种碳纳米管FET的制作过程主要为:首先利用电子束光刻方法将Al栅极图案做在硅衬底的SiO<sub>2</sub>层上.然后借助AFM选择直径在1nm左右的碳纳米管,将其置于Al栅极之上.最后利用电子束光刻的方法蒸Au制作电极和内部连线.图5(a)和图5(b)分别给出了这种碳纳米管FET版图和AFM图像和电路示意图.而图5(c)给出了通过Au作为内部连线将两个这样的碳纳米管FET连接而构成电路版图的AFM图像.图中箭头处即碳纳米管FET的位置.

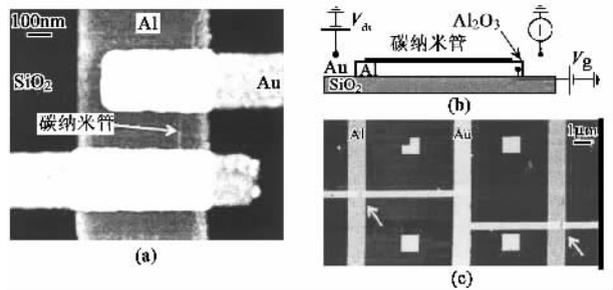
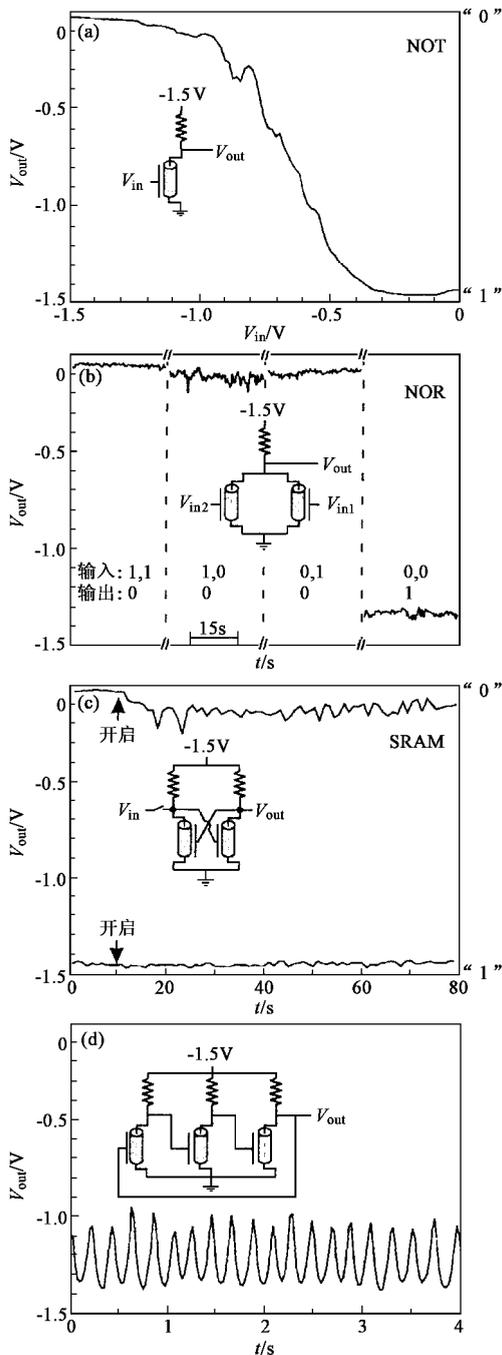


图5 Al栅极碳纳米管FET<sup>[16]</sup>

实验测试表明,这样得到的碳纳米管FET属于增强型p型FET,其跨导为0.3μS,可以承受的最大工作电流在100nA量级.在V<sub>sd</sub>=V<sub>g</sub>=-1.3V时,导

通电阻为  $26\text{M}\Omega$ 。

以这种碳纳米管 FET 电路为基元,可以一个芯片上构建多种逻辑电路.该碳纳米管 FET 采用  $-1.5\text{V}$  偏压,在由其构建的逻辑电路中, $0\text{V}$  被定义为逻辑 0 而  $-1.5\text{V}$  被定义为逻辑 1.并且逻辑电路采用 RTL(resistor-transistor logic)样式.图 (a) (b), (c) (d) 分别给出了非门、或非门、静态 RAM 单元和环形振荡器 4 种逻辑电路的示意图和传输特性或者输出电压特性。



这里,非门电路由一个碳纳米管 FET 和一个  $100\text{M}\Omega$  的偏压电阻构成.当输入电压  $V_{in} = -1.5\text{V}$  (逻辑 1) 时,碳管的电阻远小于偏压电阻,因此输出电压  $V_{out} = 0\text{V}$  (逻辑 0);当输入电压  $V_{in} = 0\text{V}$  (逻辑 0) 时,碳管不导通,输出电压  $V_{out} = -1.5\text{V}$  (逻辑 1).或非门电路是将非门电路中的一个碳纳米管 FET 换成一对并联的碳纳米管 FET.只要有一个输入为逻辑 1 ( $V_{in} = -1.5\text{V}$ ) 则至少有一个碳纳米管导通,从而输出为逻辑 0 ( $V_{out} = 0\text{V}$ ).而且仅当输入都为逻辑 0 时,两个碳纳米管都不导通,输入才为逻辑 1.图中的偏压电阻为  $50\text{M}\Omega$ .当然用同样的方法通过不同的组合,还可以得到其他的逻辑电路样式,比如 NAND, AND, OR, XOR 等. SRAM 的触发器存储单元可以通过两个倒相器的互连得以实现.当输入保持逻辑 0 时,输出将保持逻辑 1,记为存储单元“1”;当输入保持逻辑 1 时,输出将保持逻辑 0,记为存储单元“0”.图中的一个简单的环形振荡器电路,则由 3 个碳纳米管 FET 构成.而振荡器的频率由偏压电阻决定.图中采用的 3 只电阻分别为  $100\text{M}\Omega$ ,  $100\text{M}\Omega$  和  $2\text{G}\Omega$ 。

## 5 碳纳米管电子学的前景

以碳纳米管为基的一些逻辑电路的原理结构已经实现,但仍有许多问题.首先,必须要实现和验证所有碳纳米管的逻辑电路单元,如用于构建 DRAM (dynamic RAM) 这一重要电路的逻辑存储单元就还没有实现.前面所介绍的碳纳米管逻辑电路大部分都是 RTL 的,这并不是一个优秀的逻辑电路样式,原则上希望获得像 CMOS 这类的互补型逻辑单元.其次,在今后制约碳纳米管电子学发展的两个重要问题等待人们解决 (1) 虽然在目前构建器件和单个逻辑电路时,可以对半导体型和金属型碳纳米管进行筛选,但是在大规模生产中很难保证碳纳米管电学性质的一致性 (2) 大规模电路中数量极大的碳纳米管的定位和操纵问题.当这些问题被解决之后,碳纳米管电子学将产生突飞猛进的发展。

如上所述,单壁碳纳米管的尺寸只有几个纳米,由它构成的器件的尺寸远远小于当今最先进的硅基芯片中器件的尺寸.所以一旦碳纳米管电子学真正进入实际应用阶段,芯片的集成度又将大幅度提高,相应地,计算机的体积将大幅度缩小.到那时,现在

最先进的 PC 机已经可以做成掌上电脑,而移动电话可以做成手表大小.我们有理由相信,碳纳米管电子学将会成为纳米电子学的最重要组成部分,而纳米电子学在 21 世纪给人类社会带来的推动作用决不会小于 20 世纪的微电子学.

### 参 考 文 献

[ 1 ] Iijima S. Nature ,1991 ,354 :56  
[ 2 ] Compano R ,Molenkamp L ,Paul D J. Technology Roadmap for Nanoelectronics. European Commission IST Programme :Future and Emerging Technologies ,Microelectronics Advanced Research Initiative  
[ 3 ] Wildör J W G ,Venema C L ,Andrew G A *et al.* Nature ,1998 ,391 :59  
[ 4 ] Tans S J ,Devoret M H ,Dai H J *et al.* Nature ,1997 ,386 :474  
[ 5 ] Bockrath M ,Cobden D H ,McEuen P L *et al.* Science ,1997 275 :1922

[ 6 ] Yao Z ,Postma H W C ,Balents L *et al.* Nature ,1999 402 :273  
[ 7 ] Fuhrer M S ,Nygård J ,Shih L *et al.* Science 2000 288 :494  
[ 8 ] Zhou C ,Kong J ,Yenilmez E *et al.* Science ,1999 290 :1552  
[ 9 ] Tans S J ,Verschueren A R M ,Dekker. Nature ,1997 393 :49  
[ 10 ] Martel R ,Schmidt T ,Shea H R *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1998 ,73 :2447  
[ 11 ] Postma H W C ,Teepen T ,Yao Z *et al.* Science 2001 293 :76  
[ 12 ] Huang Y ,Duan X F ,Wei Q Q *et al.* Science 2001 291 :630  
[ 13 ] Tseng G Y and Ellenbogen J C. Science 2001 294 :1293  
[ 14 ] Derycke V ,Martel R ,Appenzeller J *et al.* Nano Letters ,2001 ,9 :453  
[ 15 ] Collins P G ,Bradley K ,Ishigami M *et al.* Science 2000 287 :1801  
[ 16 ] Bachtold A ,Hadley P ,Nakanishi T *et al.* Science 2001 294 :1317  
[ 17 ] Ball P. Nature 2001 414 :142  
[ 18 ] Martel R ,Derycke V ,Lavoie C *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2001 ,87 ( 25 ) 256805

·物理新闻·

## X 射线纳米诊断器( Nanotube Diagnostic X – Rays )

近百年来,在牙科与其他医学诊治中,X 射线源是作为一种不变的诊断工具.它是在一个真空管中将阴极加热到 1500℃ 后就会发射一系列电子,当电子飞越过真空管后冲击靶极,最终发射出足够数量的 X 射线.

现在美国北卡罗来纳大学的 Otto Zhou 博士与北卡罗来纳洲的纳米技术应用研究所合作第一次制造出了一种新颖的 X 射线纳米诊断器.它是由一组碳纳米管所组成,在室温下能产生出电子束并释放出充足的 X 射线通量,以保证满足医学图像的需求.这种新式的诊断器要比老式的仪器小巧适用,具有较快的响应速度,同时它还具有控制 X 射线脉冲的程序以保证能顺利地动态目标进行跟踪.

(云中客摘自 Applied Physical Letters 8 July 2002)

## 自然界中的声致冷光是化学过程( Sonoluminescence is Chemical in Nature )

今年早期橡树岭实验室的科学家们曾报道过关于由声致冷光所引发的核聚变反应,最近美国伊利诺衣大学的 Y. Didenko 和 K. Suslick 教授进行了一组新的实验,揭示了过去一直围绕在声致冷光问题上的神秘面纱.他们证实:自然界中的声致冷光是一种化学过程,而不是一种核反应.所谓的声致冷光是指利用超声波对在液体中的气泡进行压缩时,通过快速振荡后转化为飞秒级光脉冲的现象.

两位教授的实验表明,当强烈的声波压缩气泡时,可将气泡的温度增加到 10000—20000K 量级,这时气泡内的气体分子发生电离化,并伴有大量的化学反应被激发.在研究超声波对在水中的单个空气泡作压缩的实验时,他们极其仔细地对比气泡中的化学反应进行监测,发现化学反应的产物大多数是亚硝酸盐离子( NO<sub>2</sub> )、氢氧根( OH )以及光.那么这些声波能量又是如何分配的呢?据测算,绝大部份的能量花费在化学反应上,其中有一小部分转化为光,留下极少的能量进行核聚变反应.因此声致冷光只是一种化学过程,而不是核反应过程.

(云中客摘自 Nature 25 July 2002)