

第 1 章 碳纳米管的结构与应用基础

1.1 前沿进展介绍

伴随着可移动智能设备、云存储和大数据处理的广泛应用,快速发展的信息产业对半导体芯片和信息处理技术提出了更高的要求。然而,由于受到进一步提高单位芯片集成度的技术制约^[1-3],国际半导体技术发展路线图组织(International technology roadmap for semiconductors, ITRS)正式决定于 2016 年开始将发展重心转向功能器件集成方向,这标志着长达 50 年的由摩尔定律驱动的硅基半导体芯片产业由于硅基材料的限制而渐渐达到极限^[4]。实际上,在 20 世纪末,科学家便已经预言摩尔定律将在 10 年后遭遇严重挑战,硅基晶体管将受到技术和成本的制约而难以继续缩小尺寸^[2]。这种挑战迫使人们积极寻求新的替代材料来解决问题。1991 年,日本科学家饭岛澄男(Iijima Sumio)分析了碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)的结构与半导体性质^[5],这种性能优异的纳米材料吸引了科学界的注意。人们试图用这种材料来构筑晶体管。1998 年,荷兰代夫特理工大学的 Cees Dekker 课题组^[6]采用单根碳纳米管首次成功制备了第一个纳米晶体管,但晶体管的性能很不理想。2001 年,IBM 公司率先在这一领域获得成功^[7]。他们采用与传统的“金属-氧化物-半导体场效应晶体管”相似的结构开发出“单壁碳纳米管(SWNT)场效应晶体管”,多项指标优于目前最先进的硅晶体管,提供了迄今有关碳纳米管成为硅材料“接班人”最强有力的证据。作为芯片行业的领军机构,英特尔公司也敏锐地意识到这个问题,经过公司 10 名研究人员的秘密研究,对碳纳米管将来能否成为制造晶体管的一种方法进行了全面评估,公开了它具有出色的加速芯片散热能力的研究成果并对未来发展重心做出规划。发展到今日,技术进展和美国等发达国家政府的重视程度依然有增无减。如 2013 年,斯坦福大学一研究组利用石英基底上制备的水平阵列碳纳米管,制备出世界上第一台碳纳米管计算机^[8],再次展示了碳纳米管巨大的电子应用价值。美国国家科学基金会

(NSF)于2008年启动了“摩尔定律之后的科学与工程”项目,美国国家纳米计划(NNI)也于2011年启动了“2020年之后的纳米电子学”专项,在非硅基纳米电子学方向每年资助金额超过2亿美元,IBM公司也在2014年宣布投资30亿美元开发以碳纳米管为基础的下一代计算机芯片,特别是碳基集成电路技术,同年7月在《MIT技术评论》宣布由碳纳米管构成的比现有芯片快5倍的芯片将于2020年之前成型。

半导体芯片的热潮也带动了各国信息产业的飞速发展。其中,中国计算机产量居世界第一,但2013年进口芯片花费约1650亿美元,超过石油的1200亿美元。2014年中国进口半导体芯片花费更是超过2300亿美元,远超过石油进口额。由于芯片技术核心环节缺失,使得我国信息产业对外依存度高,尽管计算机、手机等产量逐年增长,但2013年利润率仅为4.5%,低于工业平均水平1.6个百分点(图1.1)。可见,半导体工业已成为足以比肩石油工业的世界上规模最大的工业之一,业已成为解决国际争端的一个关键性砝码。

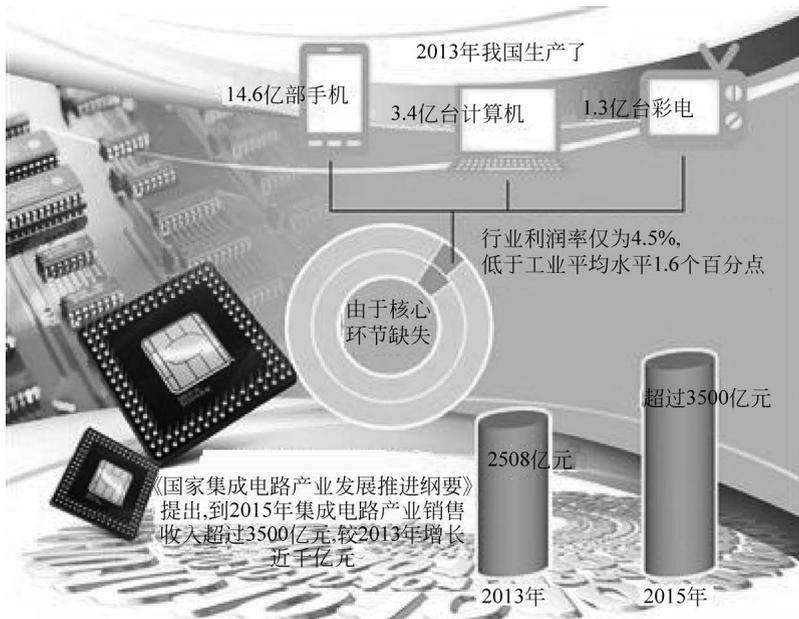


图 1.1 2013 年半导体芯片及其下游产业销售与盈利分析

我国是碳纳米管的生产与研究大国,在碳纳米管的批量生产与应用方面,如碳纳米管的锂离子电池、手机触摸屏等应用领域均走在世界前列,每

年发表的学术论文及专利也处在世界的前两位。在碳基集成电路技术发展的今天,这可能是一次实现“弯道超车”、摆脱对发达国家半导体芯片依赖的巨大机遇。我国研究人员经过十余年的努力,在这个重要的领域做出了原创性贡献,特别是材料可控制备和无掺杂碳纳米管集成电路技术已走在国际前沿,这在过去三版的 ITRS 报告中得到了充分体现。特别是在 2011 年度的“新兴研究器件报告”中,在全球与碳纳米管器件相关的 9 项进展中,中国学者所贡献的研究进展占据 4 项^[9]; 2013 年的报告中共 11 项进展,中国贡献的进展占据 3 项。但是,相比欧美发达国家 2020 年之后对非硅基纳米电子学研究领域的巨额投入,我国对非硅基技术尚无布局,关于材料生长、器件制备、模拟和系统设计方面的深层次技术和学术问题仍需在国家的支持下进一步协调研究^[10]。实际上,目前碳纳米管用于电子与光电子器件最大的问题是材料的制备与超长、高纯度半导体碳纳米管的制备远落后于器件的制备,这使得目前的商用碳纳米管电子器件还处于空白状态,仅有一些对于电子迁移率要求不高的应用,如碳纳米管闪存器的商业化突破在即。可见,材料生长是关系下游高性能器件应用至关重要的基础环节,关于其性质研究与可控制备一直是制约碳基集成电路大规模应用的关键问题。

1.2 碳纳米管的结构与电学性质

有学者曾预言,21 世纪经济发展的三大支柱产业是信息科学技术、生命科学技术和纳米科学技术。而纳米技术又是信息和生命科学技术进一步发展的坚固基石,因而在过去将近 30 年的时间里,纳米材料受到了社会和广大科研工作者的高度重视。其中一维的碳纳米管凭借其独特的中空管状结构和优异的力学、热学、电学、光学性能而显示出潜在的应用前景^[8,11-14],在化学、化工、物理、生物、医学、环境等学科领域逐渐凸显出优势。麦肯锡管理咨询公司研究分析了多项技术对未来经济的影响程度,认为碳纳米管等先进材料将成为 2025 年颠覆性技术。

1.2.1 碳纳米管的结构

碳纳米管(简称“碳管”)是一种具有中空管状结构的高长径比特殊碳纳米材料,可以看作由二维石墨烯沿一定方向卷曲而成,不同层数的石墨烯旋转会得到不同壁数的碳纳米管,不同的旋转轴方向使得形成的碳纳米管具有不同旋光性和手性参数^[15]。碳纳米管的手性结构决定其电子结构,对于

一根结构完美的手性碳纳米管,手性指数 (n, m) 可唯一确定其结构,并决定其光学、电学、化学和磁学性质。图 1.2(a)是单层石墨烯的晶格,连接两个等价碳原子的矢量 OA 被称为手性矢量 C_h ,决定了碳纳米管的卷曲方向和直径。如果设石墨烯基矢为 a_1 和 a_2 ,则

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

碳纳米管的直径和手性角为

$$d_t = C_h / \pi = \sqrt{3(m^2 + n^2 + mn)} a_{CC} / \pi \quad (1.2)$$

$$\theta = \arctan[\sqrt{3}m / (2n + m)] \quad (1.3)$$

可见, (n, m) 与 (d_t, θ) 是对手性矢量的两种等价描述。

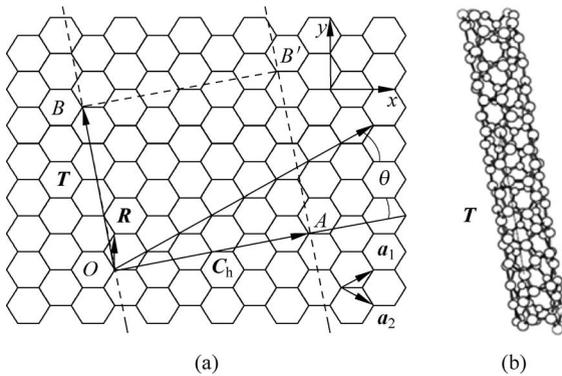


图 1.2 石墨烯和单壁碳纳米管的几何结构示意图

(a) 单层石墨烯的晶胞(OA 是 $(4,2)$ 型碳管的手性矢量 C_h , OB 是其平移矢量 T , $OAB'B$ 是其单胞); (b) $(4,2)$ 型碳纳米管结构^[18]

手性角 $\theta = 0^\circ$ 的碳管其圆周方向是锯齿状的,因此被称为锯齿型(zigzag)碳管,而 $\theta = 30^\circ$ 的碳管则是扶手椅型(armchair)的,这两类碳管是非手性的,而 $0 < \theta < 30^\circ$ 的碳管是手性的。

按照导电特性分类,当 $n - m = 3k$ (k 为整数且不等于 0) 时,碳纳米管为准金属性碳纳米管,又称小带隙半导体性碳纳米管,其带隙的产生源于碳纳米管的曲率诱导,大小与碳纳米管的半径的二次方成反比^[16]。当 $n - m \neq 3k$ (k 为整数) 时,为半导体性碳纳米管,其带隙与碳纳米管的半径成反比^[17]。从理论上讲,只有扶手椅型碳纳米管为内禀金属性碳纳米管。不过,金属性碳管的判定条件 $n - m = 3k$ (k 为整数且不等于 0) 已经为人们所接受。这就说明,当 n, m 随机分布时, $1/3$ 的碳管为金属性碳管,而 $2/3$ 为半导体性碳管。

石墨烯是碳纳米管的母体,其 π 轨道比 σ 轨道更加靠近费米能级,因此电子的 π - π^* 跃迁最为重要。如果不考虑 σ - π 杂化,利用最临近紧束缚方法可以计算得到石墨烯的 π 电子能量等能面。其中 π 和 π^* 轨道在 K 点相交,因而石墨烯是一种半金属。石墨烯和碳纳米管物性的特殊性正是由 K 点附近近乎线性的能量色散关系决定的。

图 1.3(a)中的粗实线是碳纳米管的“分割线”。碳纳米管的手性指数将决定这些分割线的长度、方向和间距,并且它们对石墨烯的能量进行了特定的量子化。如果将这些分割线沿着交点折叠并且投影,便可以得到碳纳米管的电子能带结构(图 1.3(b))及电子态密度(图 1.3(c))。图 1.3(c)中很多尖锐的峰被称为范霍夫奇点,是源自一维材料的电子限阈效应,而在费米能级附近的几个奇点均是源于最接近 K 点的分割线。

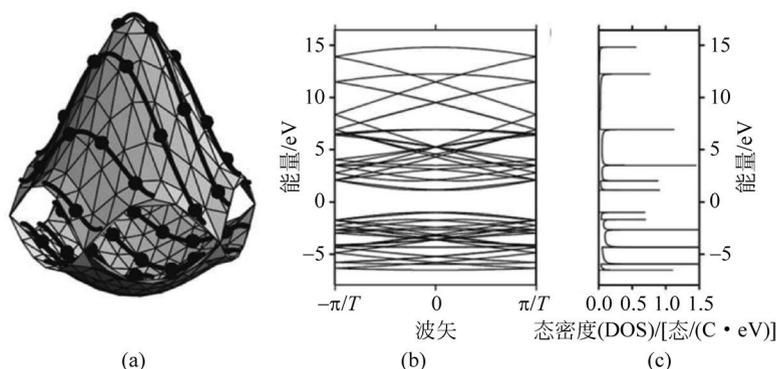


图 1.3 石墨烯和单壁碳纳米管的电子结构示意图^[18]

(a) π 电子最邻近紧束缚方法计算得到的石墨烯电子等能面(只绘出第一布里渊区),价带与导带交于 K 点,粗实线是(4,2)型碳管的分割线;(b)从(a)经过布里渊区折叠方法得到的(4,2)型碳管电子能带结构图;(c)(b)对应的电子态密度示意图

碳纳米管所具有的导电属性,即金属性或半导体性,在电子结构图中取决于是否有分割线穿过 K 点。如果有分割线穿过 K 点,则在费米能级位置会有允许的态密度,表现出金属性,从手性指数上表现为 $(2n+m)$ 可以被 3 整除。如果 $(2n+m)$ 不能被 3 整除,则没有分割线穿过 K 点,表现为半导体性。一般还通过 $\text{MOD}(2n+m, 3)$ 的数值分为 MOD1 和 MOD2 型的半导体管,两类碳纳米管在光电特性上有不同的表现。

1.2.2 碳纳米管的电学性质与优异性能

碳纳米管是一种具有狄拉克材料结构的一维碳纳米材料,其典型的狄拉克双锥电子结构使得费米面附近的电子态主要为扩展 π 态^[10]。由于没有表面悬挂键,表面和纳米碳结构的缺陷对扩展 π 态的散射几乎不太影响电子在这些材料中的传输,室温下电子和空穴在碳纳米管中的电子迁移率高达 $100\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,比目前最好的硅基晶体管迁移率高出 2 个数量级(图 1.4)。在小偏压情况下,电子能量不足以激发碳纳米管中的光学声子,但与碳纳米管中的声学声子相互作用又很弱,其平均自由程可长达数微米,使得载流子在典型的几百纳米长的碳纳米管器件中呈现完美的弹道输运性质^[19]。此外,由于纳米碳结构没有金属中那种可以导致原子运动的低能位错或缺陷,因而可以承受超过 10^9 A/cm^2 的电流,远远超过集成电路中铜线所能承受的 10^6 A/cm^2 的上限,另外碳管直径仅有 $1\sim 3\text{ nm}$,非常容易被栅极电压有效开启和关断。同时半导体性碳纳米管属于直接带隙半导体,所有能带间跃迁不需要声子辅助,是很好的红外发光材料。理论分析表明,基于碳纳米结构的电子器件可以有非常好的高频响应。对于弹道运输的晶体管,其工作频率有望超过 THz,性能优于所有已知的半导体材料^[20]。

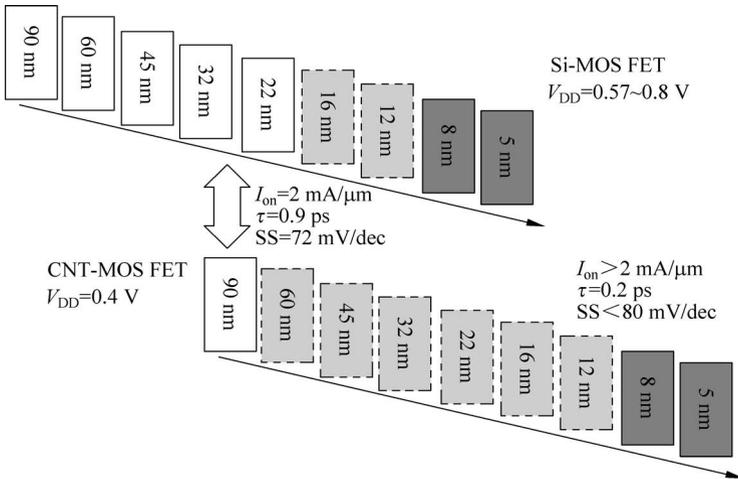


图 1.4 硅基和碳纳米管 CMOS 技术发展比较示意图^[10]

除上述优异的电学性能外,理论计算及实验结果表明,碳纳米管还具有优异的力学、热学和光学性能,从而拓展了碳纳米管在纳米光电学方面的应

用^[12,19]。例如,在力学性能方面^[21-22],碳纳米管杨氏模量达到 1 TPa,拉伸强度高达 100 GPa,超过目前 T1000 碳纤维拉伸强度的 10 倍以上;在热学性能方面,单壁碳纳米管热导率高达 $6600 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[23],比目前室温下最好的导热材料金刚石高出 3 倍以上,在硅基芯片散热和热管理方面展现出极大优势^[24]。结合其优异的光学性能,基于单壁碳纳米管做成的柔性薄膜晶体管的导电性和透明度与传统的氧化铟锡(ITO)相当,但在红外波段具有更高的透明度^[25-26],有望替代 ITO 在显示、触摸屏、LEDs 实现规模应用。目前取得规模化进展的当属复合材料领域,利用碳纳米管材料大的纵横比结构特点,以极小的添加比例(如质量百分数为 0.01)即可在材料中形成渗流网络,现今已广泛应用于汽车部件、电磁屏蔽、运动器械、锂离子电池、超级电容器、饮用水过滤器中(图 1.5),但上述应用利用的仅是非完美结构的碳纳米管原材料,远未充分发挥碳纳米管的极致性能。相比之下,新一代高端碳基微电子领域将充分展现完美结构碳纳米管接近理论的优异性能,具有巨大的研究和应用价值。

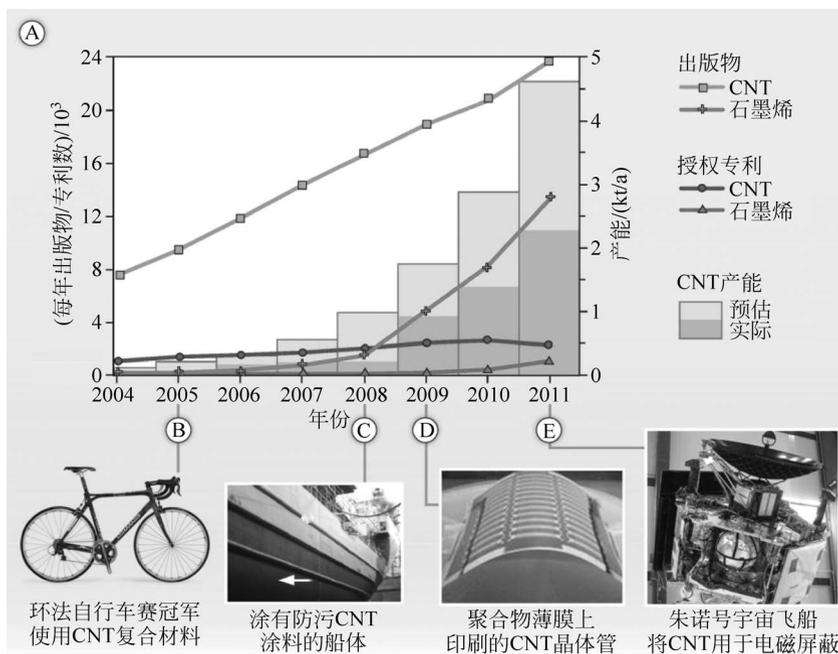


图 1.5 碳纳米管研究论文发表、生产能力与商业化应用趋势^[27]

1.3 碳纳米管的生长机理与可控制备

1.3.1 碳纳米管的生长机理

制备碳纳米管的方法主要包括电弧放电法、激光烧蚀法和化学气相沉积法。其中化学气相沉积法具有反应条件温和、参数容易控制、容易实现大规模生产的优势,目前在宏量制备碳纳米管方面应用最为广泛。用化学气相沉积法制备的超长碳纳米管遵循一种被称为气-液-固模式的生长机理^[28]:金属催化剂颗粒在高温下呈现熔融状态,碳源气体分子在高温下分解后产生的单个碳原子在金属表面溶解,进入金属颗粒内部,当碳源分子达到过饱和状态后便析出并组装成碳纳米管。和气-液-固模式类似,气-固-固模式也包含碳源的吸附、扩散和沉淀析出这些基本步骤,唯一的差别在于碳源的吸附只限制在固体催化剂表面。在相对较低的反应温度下,大部分过渡金属纳米颗粒均处于固态。原位环境透射电子显微镜表征进一步证明,在碳纳米管成核和生长过程中,尽管催化剂纳米颗粒被发现经常具有结构振荡,但仍然保持着基本的晶格形态^[29-30]。这种结构的振荡反映出在碳纳米管管壁的作用下金属原子在固体催化剂表面的蠕动,这种生长模式常存在于金属氧化物、金属碳化物、高熔点金属或合金等为主要成分的催化剂中。

根据基底、催化剂和碳纳米管的相对位置提出了两种生长模式:顶端生长模式和底端生长模式(图 1.6)。顶端生长模式是指在超长碳纳米管的生长过程中,其催化剂颗粒一直保持在超长碳纳米管的顶端,在气流的引导下带动新生产的碳纳米管不断向前生长;底端生长模式则认为在超长碳纳

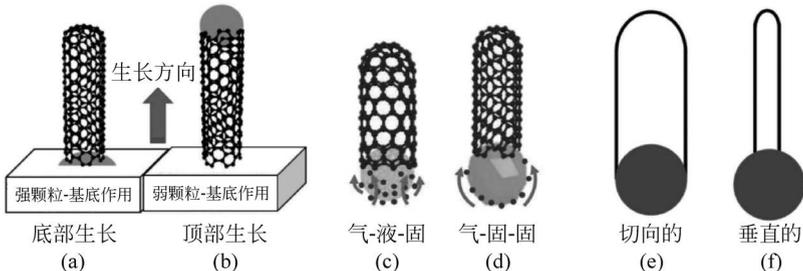


图 1.6 碳纳米管的生长机理分类^[34]

- (a) 底端生长模式; (b) 顶端生长模式; (c) 气-液-固生长机理;
(d) 气-固-固生长机理; (e) 切向生长模式; (f) 垂直生长模式

米管的生长过程中催化剂颗粒保持在基底上不动,新生成的碳纳米管位于整个超长碳纳米管的底端。碳纳米管在基底上以何种模式生长,与基底的种类和实际采用的生长条件有很大关系。研究发现,在石英和蓝宝石等带有晶格导向作用的基底上碳纳米管容易按照底端模式生长^[31-33],而在硅片基底上一般容易按顶端模式生长。与底端生长模式相比,顶端生长模式的催化剂在反应气流中自由漂浮,因此与基底的结合作用更弱。

碳纳米管具有与催化剂颗粒直径相当的管径,精细的电子显微镜表征进一步发现,存在两种成核模式^[35]:一种是切向生长,即碳纳米管管径与催化剂颗粒直径接近;另一种是垂直生长,即碳纳米管管径显著小于催化剂颗粒直径。两种生长模式在以甲烷为碳源的催化化学气相沉积过程中均有被发现。原子模拟分析表明,垂直模式具有更高的碳纳米管-催化剂界面能垒,常存在于由动力学控制的碳纳米管伸长生长过程。比较而言,切向模式更容易存在于碳纳米管的生长达到平衡的状态。因此,在反应时间较短的情况下,碳纳米管的生长倾向于垂直模式,而当反应时间较长时,碳纳米管倾向于切向模式生长^[36]。

超长碳纳米管的生长符合顶端生长模式的“风筝机理”^[37],即在反应过程中,由于气流和基底之间存在一定温度差,从而在垂直于基底方向上产生热浮力,使得碳纳米管在生长过程中处于漂浮状态,催化剂则停留在碳纳米管顶端,因此将这种生长模式形象地比作“放风筝”。碳纳米管初始生长部分由于与基底的范德华力作用而留在基底表面。一般认为,超长碳纳米管的生长遵循气-液-固模式,因为要想使碳纳米管在反应过程中处于漂浮状态,高温是必要条件(1000~1050℃),常采用的过渡金属催化剂如 Fe、Co、Ni 等在这样的高温下多呈现液态。

关于碳纳米管生长终止的原因,有两种主要理论。一种理论认为随着碳纳米管不断生长,催化剂在反应过程中由于奥斯特瓦尔德熟化作用而不断发生碰撞和聚并,使得较多催化剂丧失活性而无法催化生长,从而使得生长终止^[38]。另一种理论认为碳纳米管生长的关键因素在于催化剂活性并且在不同反应条件下催化剂具有不同的活性概率,当催化剂失活或活性概率较低时,会导致碳纳米管生长终止^[39]。

1.3.2 长度控制

结构与性质均一的碳纳米管在构建电子器件方面具有重要意义。长度达到毫米甚至厘米级的超长碳纳米管具有结构一致的优点,并且结构缺陷

少,性能与碳纳米管所能达到的理想水平最为接近。超长碳纳米管的可控制备使得在一根碳纳米管上构建上百个场效应晶体管成为现实^[40]。此外,超长碳纳米管也是一种理想的添加剂,可以大幅提高纤维的强度和韧性。由于超长碳纳米管近乎理想的传递和机械性能,使得关于它的可控制备方法一直是研究的热点。

超长碳纳米管遵循顶端生长模式,多采用气流辅助的化学气相沉积法制备。催化剂颗粒在生长过程中处于漂浮状态,增大了与碳源的接触概率,同时也减小了碳纳米管与基底之间的相互作用,使得碳纳米管在整个生长过程中仅受气流控制,自由生长,因此气流的稳定对于生长超长碳纳米管来说具有重要的意义。Kwang 等对常用的石英管反应器进行改进,采用在原有的石英管内放入外径较小的石英管的方法,通过调整小管的直径使气流达到稳定层流状态,使得碳纳米管长度大幅提高,最终获得长度为 4 cm 的碳纳米管^[41],如图 1.7 所示。除了气流状态外,其他条件如温度、停留时间、碳源种类、原料气组成等都会不同程度地影响超长碳纳米管的生长过程。

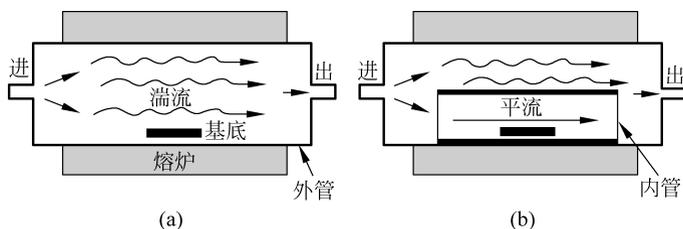


图 1.7 控制稳定层流方法示意图^[41]

(a) 中湍流可通过; (b) 图示方法变为层流

Fan 等对基底做了特别处理,通过将催化剂负载在碳纳米管薄膜上,并单独置于一小片硅片基底上,实现催化剂区与生长区的分离,保证碳纳米管超长部分生长的干净环境。最终在乙醇为碳源、Fe-Mo 为催化剂的条件下在硅基底上制备出长度达 18.5 cm 的超长碳纳米管,生长速度达 $40 \mu\text{m/s}$ (图 1.8)^[40]。Wei 等研究发现在碳源中加入少量水蒸气会减少并消除无定形碳的沉积,水在反应过程中起到弱氧化剂的作用,有助于碳纳米管完美水平阵列的生长。经条件优化,制备出 20 cm 长的少壁碳纳米管,生长速度 $>80 \mu\text{m/s}$ ^[42]。

可见,在过去几年中,研究的重点多集中在针对单一变量因素对超长碳纳米管生长的影响,直到 2013 年,Wei 等提出超长碳纳米管符合螺旋位错生长的规律,并且与催化剂的活性概率直接相关。首次将影响超长碳纳米