中国科学 B辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 10 期: 1069 ~ 1088
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

单壁碳纳米管的轴向能带工程

现晓军, 刘忠范*

北京大学纳米化学研究中心, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

* 通讯作者, E-mail: zfliu@pku.edu.cn

收稿日期: 2009-07-11; 接受日期: 2009-08-02

摘要 单壁碳纳米管具有优异的电子学特性, 是制备新一代高性能集成电路的重要材料. 碳纳米管芯片之路存在诸多挑战, 包括直径和手性的控制生长方法、金属性和半导体性单壁碳纳米管的分离方法、器件加工与集成方法等. 这些课题从本质上讲大多属于化学问题, 因此碳纳米管芯片研究为化学家们提供了新的机遇与挑战. 过去 10 年来, 我们围绕单壁碳纳米管的轴向能带工程这一研究思路, 开展了一系列碳纳米管芯片的基础探索工作, 发展了若干有效的单壁碳纳米管局域能带的调控方法, 包括温度阶跃生长法、脉冲供料生长法、基底调控法以及形变调控法等. 本文系统地阐述了这些局域能带调控方法, 为使读者对该领域的研究进展有一个较为全面的了解, 文中对其他课题组开展的代表性工作也给予了综述性介绍.

关键词
碳纳米管
CVD
CMOS 器件
轴向能带工程
纳米转移印刷技术

1 引言

碳纳米管是日本NEC公司的电子显微学家Iijima S(饭岛澄男)博士发现的. 1991 年, Iijima S在用高分辨透射电镜观察富勒烯原始样品时, 偶然发现了多层套管状的多壁碳纳米管[1]. 两年后, Iijima S和IBM公司的Bethune D S在“Nature”杂志的同一期上同时报道了由单层管构成的单壁碳纳米管[2,3], 从而掀起了世界范围的持续至今的碳纳米管研究热潮.

理论上讲, 单壁碳纳米管是理想的导电沟道材料, 用单壁碳纳米管制作的场效应晶体管(FET)有着硅晶体管无与伦比的优越性, 因此它的问世为新一代高性能集成电路研究注入了新的活力[4]. 首先, 单壁碳纳米管中载流子的传输是一维的, 这就意味着载流子散射的相空间减小, 反向散射受到强烈抑制, 从而导致极高的载流子迁移率. 理论和实验研究都表明, 碳纳米管中载流子的迁移率比硅材料高两个数量级以上. 高载流子迁移率带来的好处是工作电流大, 延迟时间短, 因此可以预期, 碳纳米管芯片的速度将大大高于硅芯片. 硅基CMOS器件在特征尺寸进入纳米领域时, 会出现所谓的短沟效应. 单壁碳纳米管的直径通常在 1~2 nm范围, 载流子被限域在非常狭小的空间范围内运动, 因此可以有效地抑制这种短沟效应, 使得理想的静电学控制成为可能, 这是碳纳米管FET的另一个优点. 碳纳米管中的碳原子呈稍微变形的sp^2成键构型, 径向方向不存在未饱和的悬挂键, 因此不需要表面化学钝化, 这一点与呈sp^3成键结构的硅材料完全不同. 这意味着碳纳米管器件不必一定使用二氧化硅作为栅极绝缘材料, 可以采用其它高介电常数材料, 在材料选择上的自由度大得多. CMOS技术是传统的硅基微电子器件的基础, 其基本结构单元是互补的n型和p型场效应晶体管. 因为碳纳米管能带中的导带和价带是对称的, 由此人们预测碳纳米管FET中的电子和空穴传输特性也是相似的, 这样可以为互补电路提供更平衡的电

流驱动机制, CMOS技术也将适用于制备碳纳米管芯片. 正是这些无与伦比的优点, 构成了碳纳米管芯片研究的强大推动力, IBM、Intel等芯片巨擘都将其列为下一代芯片的重要选项. 此外, 碳原子间的强共价键使得碳纳米管具有非常高的机械强度和热稳定性以及抗电迁移性, 这使得金属性碳纳米管能够承受高达 10^9A/cm^{2}的电流密度. 因此, 与传统的金属铝或铜互联材料相比, 碳纳米管是更为理想的互联材料. 或许在不远的将来, 可以实现全碳集成电路, 其中导电沟道由半导体性碳纳米管构成, 而互联由金属性碳纳米管承担. 这样的全碳芯片不仅速度比硅芯片快得多, 而且质量非常轻.

当然, 碳纳米管芯片之路并非是一条平坦的大道, 能否把理想变成现实需要解决诸多挑战性的课题[5]. 首先, 最大的挑战来自碳纳米管的控制生长. 单壁碳纳米管有金属性和半导体性之分, 半导体性管的带隙与管径成反比. 通常条件下获得的单壁碳纳米管都是不同直径、不同手性以及金属性和半导体性碳纳米管的混合物. 而制备单壁碳纳米管芯片时, 导电沟道需要半导体性碳纳米管. 为获得最佳的器件性能, 带隙分布亦即直径分布越窄越好; 互联材料则需要金属性碳纳米管, 或许以管束的形式为宜. 因此, 发展碳纳米管结构的有效控制生长技术将左右着碳纳米管芯片的实用化进程. 鉴于控制生长上的难度, 金属性和半导体性单壁碳纳米管的分离便成为另一个必须面对的技术挑战. 已报道的分离方法主要有[6]: 选择性化学修饰法、选择性破坏法、电泳分离法、色谱法、超速离心分离法等. 从制备实用型碳纳米管芯片角度讲, 已报道的各种分离方法都存在诸多不足. 最常用的溶液化学方法通常会引入其它物种, 降低器件性能. 相比之下, 原位选择性破坏法更具可行性, 只是这些方法对半导体性单壁碳纳米管也难免造成或多或少的破坏. 第三个挑战性的课题是器件加工技术. 真正的实用化加工工艺要求具有大量器件的并行加工能力, 而且要保证接近100%的产率和足够的性能可重复性. 对于碳纳米管芯片来说, 目前代表性的加工方法有三种: 原位生长法[7]、自组装法[8]以及转移印刷法[9]. 这些加工方法都具有局限性, 发展实用型的器件加工方法仍将是碳纳米管芯片技术的瓶颈之一. 目前的碳纳米管器件研究仍基本上处于单元器件的水平, 如何实现器件的大规模集成是该领域有待解决的难题之一. IBM公司尝试利用不同功函数的电极材料来实现沿单根碳管的器件集成, 但存在低功函材料易氧化等诸多问题[10]. 客观地讲, 无论从控制生长和分离, 还是从器件的加工与集成方法上看, 目前还处于“碳纳米管芯片”发展的初级阶段, 存在着诸多不定因素, 也存在着广阔的发展空间. 另一方面, 碳纳米管芯片研究所涉及到的上述挑战性课题从本质上讲大部分属于化学问题, 因此化学家的参与至关重要.

单壁碳纳米管是准一维纳电子材料. 这种几何结构特征使得碳纳米管芯片的实用型加工方法可能不同于硅基微电子芯片. 在已报道的三种代表性碳纳米管器件加工方法中, 自组装方法通常涉及溶液相分散、化学修饰和剪裁等诸多过程, 一般仅适用于较短的碳纳米管和简单的器件结构制备. 近几年来, 人们在超长单壁碳纳米管阵列的表面控制生长方面取得了长足进步. 利用化学气相沉积(CVD)技术, 人们在石英、蓝宝石、SiO_2/Si等基底表面生长出超长单壁碳纳米管阵列[11~13]. 这些单壁碳纳米管阵列平行于基底表面, 密度在一定范围内可调, 为制备碳纳米管集成器件奠定了非常好的材料基础. Zhou C W和Rogers J A等研究小组从这些超长单壁碳纳米管阵列出发, 借助于微加工技术和转移印刷技术, 已成功地制备出碳纳米管CMOS芯片和柔性碳纳米管集成电路[14,15].

我们认为, 从超长单壁碳纳米管阵列出发, 制备大规模集成器件是碳纳米管芯片技术的重要发展方向, 在技术路线上优于自组装等其他方法. 这条技术路线的关键是沿超长单壁碳纳米管的管轴方向实现器件的大规模集成. 轴向能带工程的概念就是我们在这样的背景下提出的. 广义地讲, 轴向能带工程指的是, 利用各种物理和化学方法, 对单壁碳纳米管的局域能带结构进行分子工程学设计, 以期实现沿碳纳米管轴向大量构建各种单元器件的目的(见图 1). 具体包括: 各种分子内纳米结的构建、n型和p型管的局域调控、金属性和半导体性单壁碳纳米管的局域转变等. 围绕轴向能带工程这一基本学术思想, 我们开展了一系列单壁碳纳米管芯片技术的基础研究, 发展了温度阶跃生长法[16,17]、脉冲供料生长法[18]、图

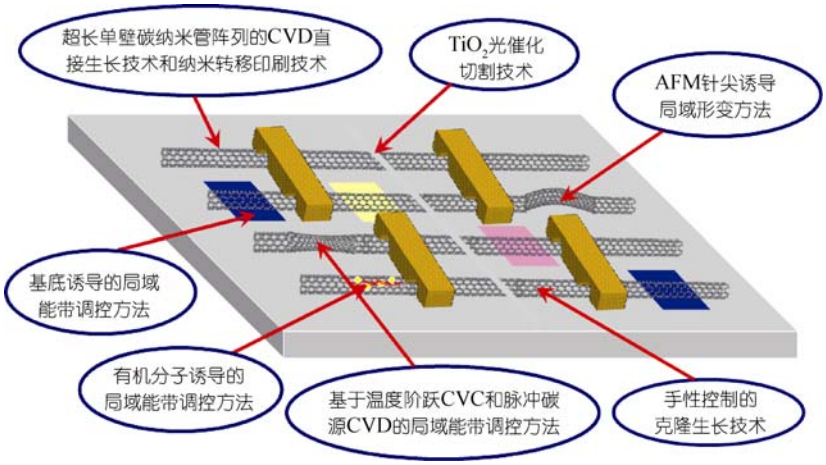

图 1 从超长单壁碳纳米管阵列出发, 利用轴向能带工程原理构建碳纳米管集成电路的示意图以及我们发展的局域能带结构调控方法和相关实验技术

形基底生长法[19,20]、自组装单分子膜诱导法[21]、AFM针尖诱导局域形变法[22~24]、克隆生长法[25]等局域能带结构调控方法、以及纳米转移印刷技术[26~28]、光催化剪裁技术[29]等相关实验技术. 本文通过若干实例系统介绍了我们在单壁碳纳米管的轴向能带工程方面开展的研究工作, 文中也将概述其他课题组的相关研究成果, 以尽可能全面地反映该领域的研究现状.

2 CVD 生长过程中的局域能带调控

由于单壁碳纳米管的能带结构从根本上讲取决于(n, m)值, 所以从(n, m)值入手进行设计和控制是实现局域能带调控的最有效和最直接的方法. 要实现对(n, m)值的控制, 必须从碳纳米管生长的源头进行设计. 化学气相沉积法由于可控性强, 制备过程相对简单, 并且与传统的微电子工艺相兼容, 因此是实现单壁碳纳米管局域能带调控的有力手段. 一般认为, 在 CVD 过程中, 碳纳米管的生长遵循气-液-固(V-L-S)机理, 即碳源在高温下裂解并溶解在液态的金属(Fe, Co, Ni)催化剂粒子中,当达到过饱和时再以碳纳米管的形式从催化剂中析出. 通常析出的单壁碳纳米管的(n, m)值是随机的, 受到催化剂的种类和尺寸、碳源种类及其供给速度、生长温度等诸多实验参数的影响. 一般认为, 催化剂粒径的大小对单壁碳纳米管管径起着决定性的作用.

2.1 温度阶跃生长法[16,17]

温度是影响单壁碳纳米管CVD生长过程的关键因素之一, 这是因为温度影响着碳源的裂解速度和状态、碳原子在催化剂粒子中的溶解度、催化剂粒子的熔化状态、碳纳米管的生长速度和管径等[30,31]. 通常认为, 在一次生长过程中由同一个催化剂粒子生长出来的单壁碳纳米管的直径和手性是确定的, 这是因为如果要在同一根单壁碳纳米管上产生手性的变化, 就必须在分子内结的位置出现五元环和七元环, 而这一过程需要跨越一定的势垒. 可以预期, CVD生长过程中温度的大幅度跳变会引起各种热力学和动力学条件的改变、以及催化剂粒子状态的变化, 进而有可能改变碳纳米管的手性和管径. 这就是我们提出的温度阶跃CVD生长方法的基本原理. 我们的研究表明[16,17], 在生长过程中突然改变温度, 单壁碳纳米管的直径和手性随之发生变化. 从高温向低温阶跃时, 管径由小变大; 而从低温向高温阶跃时, 管径由大变小. 这种变化清晰地反映在单根碳纳米管的共振拉曼光谱的环呼吸振动峰(RBM)的位移上. 该实验事实颠覆了催化剂粒径决定碳纳米管管径的传统认识, 也为直接生长单壁碳纳米管分子内异质结提供了新的技术路线. 大量的统计研究表明, 温度阶跃引起的局域管径变化通常在 0~0.45 nm范围内, 最大管径变化发生在 1.6 nm左右的单壁碳纳米管上,

如图 2(a)和(b)所示. 通过多次温度阶跃, 我们可以沿管轴方向调控单壁碳纳米管的局域管径, 从而达到调控局域能带结构的目的, 制备出各种分子内纳米结. 图 2(c)给出了利用温度阶跃生长方法制备的半导体-半导体型单壁碳纳米管分子内纳米结的典型例子, 这种分子内纳米结显示出良好的整流特性(见图 2(d)). 通过多次变温, 我们可以在同一根碳纳米管上实现多次调变, 沿着管轴方向得到多段具有不同手性结构的单壁碳纳米管, 各段之间形成多个分子内结, 如图 2(e)所示. 当利用阶跃递升模式改变生长温度时, 碳纳米管的管径逐渐变细; 反之, 当利用阶跃递降模式改变生长温度时, 管径会逐渐变粗. 前者使得芯片上单壁碳纳米管阵列的管径分布逐渐窄化, 因此可以用于提高碳纳米管 FET 的电子学特性.

由于单壁碳纳米管的能带结构与其输运性质和发光特性紧密相关, 这种温度阶跃生长方法为制备基于同一根碳纳米管的逻辑器件和发光器件提供了新的技术路线.

2.2 脉冲碳源生长法[18]

除了进行温度扰动之外, 在生长过程中对碳源的供给进行扰动也能产生单壁碳纳米管分子内纳米结. 在 CVD 生长过程中, 我们采用脉冲给料的方法对单壁碳纳米管的生长过程进行扰动, 即向体系通入 1 min 的甲烷, 然后再停止碳源供给 1 min, 如此重复若干次. 研究发现, 使用脉冲给料的方法不仅可以提高碳纳米管的产率, 而且会在单壁碳纳米管的结构中引入五元环/七元环缺陷, 形成分子内纳米结[18]. 图 3 是用脉冲碳源生长法制备的单壁碳纳米管的AFM表征结果, 可见在碳纳米管的形貌中有许多弯折结构. 当增加脉冲给料的次数时, 单根碳纳米管上的弯折位点的数目也会随之增加. 使用脉冲碳源

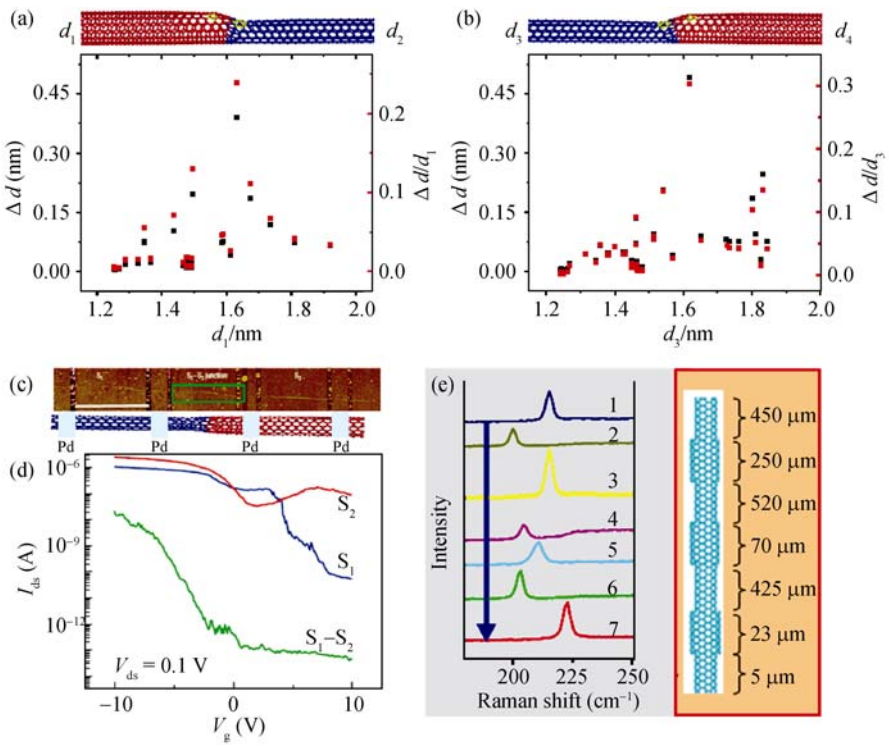

图 2

(a)低温向高温阶跃时, 单壁碳纳米管的管径变化与初始管径的依赖关系(24 根碳纳米管的统计结果); (b) 高温向低温阶跃时, 单壁碳纳米管的管径变化与初始管径的依赖关系(38 根碳纳米管的统计结果); (c)利用温度阶跃生长方法制备的半导体-半导体型单壁碳纳米管分子内纳米结; (d)上述分子内纳米结的电学特性, 蓝色、红色和绿色曲线分别为左侧半导体管、右侧半导体管以及分子内纳米结区域的转移特性曲线; (e)通过多次温度阶跃获得的七级分子内单壁碳纳米管异质结的共振拉曼光谱, RBM峰位的位移显示出局域管径的变化, 右图对应于每一段的长度[16]

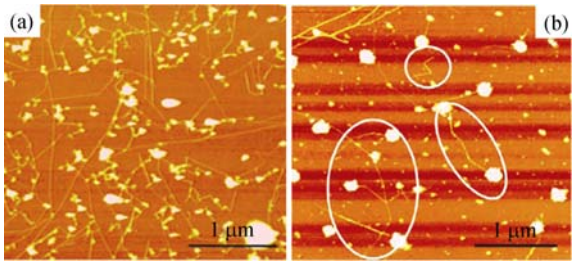

图 3 利用脉冲碳源生长法制备的单壁碳纳米管分子内纳米结的 AFM 表征

(a) 两次脉冲给料(1 min + 1 min)的生长结果; (b) 三次脉冲给料(1 min + 1 min + 1 min)产生的多级弯折结构[18]

生长的方法之所以会导致单壁碳纳米管分子内纳米结的出现, 是因为当首次打开碳源时, 碳纳米管会从金属纳米粒子上析出; 在碳源关闭时, 由于缺乏碳氢化合物的供给, 催化剂纳米粒子中的碳原子会逐渐被耗尽, 此时, 催化剂纳米粒子会恢复初始的催化界面; 在第二次碳源供给时, 碳氢分子会在催化剂粒子上解离并溶解, 当达到饱和时, 会继续析出碳纳米管, 此时在与初始碳纳米管连接的部位会不可避免地形成结构上的缺陷, 从而导致分子内纳米结的出现, 形成弯折结构. 分子内纳米结两侧的单壁碳纳米管具有不同的手性和能带结构, 这就沿碳纳米管的轴向实现了能带调变.

2.3 生长同步掺杂法[32~36]

掺杂是调控能带结构的常用方法. 如果在 CVD 生长碳源中引入异质元素, 在高温条件下就有可能实现碳纳米管的掺杂. 通过生长碳源的切换, 就可以实现沿碳纳米管轴向的能带调控, 形成异质分子内纳米结.

目前文献中报道的成功例子都集中在多壁碳纳米管的制备, 所使用的掺杂元素也大都集中于硼和氮, 这是因为这两种元素的原子直径和成键能力都与碳元素比较接近. Liu Y Q等人用生长同步掺杂法成功地制备出CN_x/C纳米管分子内异质结[32]. 他们先用二茂铁生长多壁碳纳米管, 然后再向体系中通入氨气, 这样就能在随后生长的碳纳米管中引入N原子, 得到CN_x纳米管, 在两者的结合处产生锐利的界面. 由于N原子是电子给体, 在碳原子的晶格中引入N原子后, 碳纳米管的能带结构会被改变, 在导带附近引入给体能级, 使CN_x纳米管表现出*n*型输运行为. 由于多壁碳纳米管表现出金属性, 所以在CN_x/C纳米管的分子内异质结上会形成金属-半导体肖特基势垒. 对上述CN_x/C纳米管的电学测量表明, 这种异质结构具有优异的整流性质, 整流比高达 1.3×10^3. 利用其整流性质可以制备二极管, 并构建出半波整流电路、逻辑电路和检波电路等功能器件. 基于这种轴向调变的异质结构纳米管, 还可以制备出高性能的场效应晶体管, 如图 4(a)所示[33]. 晶体管表现出*n*型半导体的输运特性, 室温下开关比可达 10^4, 电子迁移率可达 3.84×10^3 cm^2/Vs. 由于金属电极可分别与碳纳米管部分和CN_x纳米管部分形成欧姆接触, 所以其开关行为主要由外场对异质结位置的肖特基势垒的调制来决定.

上述 N 掺杂的碳纳米管直径在 30~60 nm 之间, 并且具有竹节状结构, 这是因为 N 原子取代碳原子

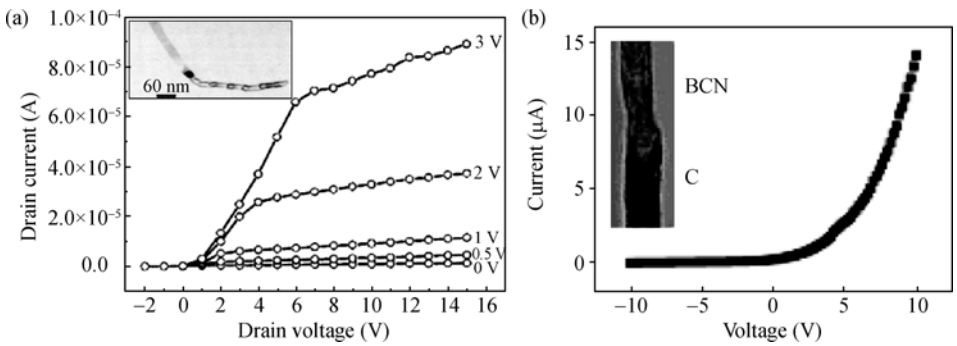

图 4

(a) CN_x/C纳米管的透射电镜图像以及由其制备的场效应晶体管的转移特性曲线[33]; (b) BCN/C异质结构纳米管的透射电镜图像及其电流-电压特性曲线[36]

之后, 整个石墨烯晶格中极易形成五元环并产生较大的曲率. 而未掺杂的碳纳米管则保持光滑中空的管状结构, 两者的连接部位具有非常清晰的界面. 除了使用氨气进行掺杂制备CN_x/C纳米管外, 还可以使用氮气[34]和三聚氰胺[35]等进行N掺杂, 沿着轴向构建碳纳米管分子内异质结.

除了 N 掺杂之外, 在生长过程中还可以引入 B 掺杂. Bai 等人将B_2H_6引入CVD生长过程, 成功制备出了 BCN/C 异质结构纳米管, 其中的 BCN 部分具有箭尾状结构[36]. 这种异质结构纳米管也属于金属-半导体纳米结, 可以导致高达 10^3的整流比, 如图 4(b)所示.

需要指出的是, 上述异质结构都是在多壁碳纳米管上实现的, 得到的都是金属-半导体纳米结, 目前还没有单壁碳纳米管轴向同步掺杂的成功例子. 如果能在单壁碳纳米管上实现上述异质结构的控制生长, 则有可能制备出 *p* 型半导体-*n* 型半导体异质结, 这就能方便地在同一根碳纳米管上同时集成 *p* 型和 *n* 型晶体管并构建 CMOS 逻辑电路. 此外还能制备出高性能的发光二极管, 通过管径的控制改变碳纳米管的带隙, 从而实现对发光波长的调制. 另外文献中通常只进行一次碳源切换, 在同一根碳纳米管上只得到一个异质结. 如果进行多次碳源切换, 则在轴向可以获得更多的异质结, 这样就能够实现多个器件的方便集成.

3 基底诱导的局域能带调控

理论和实验都表明基底和碳纳米管之间具有强烈的相互作用, 其作用方式可以是范德华力引起的形变, 功函数差异引起的电荷转移或者是两者之间形成化学键. 而每一种作用方式都会引起碳纳米管能带结构的变化. 如果将基底图形化, 则同一根碳纳米管在不同位置上会受到基底不同的调制作用, 这也是沿着碳纳米管轴向进行能带调控的可行思路. 前述 CVD 生长过程中的能带调控方法通常导致局域管径和手性的变化, 或者引入其他掺杂原子, 可以称之为硬调控方法. 与此相比, 通常基底诱导的局域能带调控方法并不改变碳纳米管的手性, 可以称之为软调控方法.

CVD生长是目前可控程度很高的单壁碳纳米管制备方法. 通过改变实验条件, 可以实现对单壁碳纳米管直径、长度、密度、位置、取向等的有效控制. 如前所述, 利用CVD方法, 人们可以在石英、蓝宝石、SiO_2/Si基底表面生长出厘米长度以上的超长单壁碳纳米管阵列, 这为利用图形化基底对单壁碳纳米管进行轴向能带调控提供了可能性. 此外, CVD法生长的单壁碳纳米管非常干净清洁, 可以最大程度地保证碳纳米管的质量并凸现基底调控的效果. 但是, 由于CVD生长一般都在高温条件下进行(通常在 700℃以上), 需要使用耐高温的基底, 因此会限制调控基底的选择空间. 例如, 无法使用热稳定性差的有机材料作为调控基底. 实际上, 有机分子的可设计性为单壁碳纳米管的能带调控提供了广阔的空间. 我们发明的纳米转移印刷技术有效地解决了这个难题, 利用该技术可以实现碳纳米管在任意基底之间的可控转移, 从而为基底调控奠定了坚实的技术基础.

3.1 纳米转移印刷技术[26~28]

纳米转移印刷技术为利用基底诱导效应进行碳纳米管的局域能带调控提供了非常大的设计自由度, 为此我们先来介绍一下该技术的基本原理. 显然, 转移印刷工艺需要满足以下条件: (1) 条件温和, 不对碳纳米管和目标基底造成破坏; (2) 忠实性, 确保100%的碳纳米管转移率, 而且转移前后的性质和形态结构不变; (3) 精确定位能力, 即能够实现碳纳米管在目标基底上的选择性定位转移. 实现上述目标的关键是转移媒介的选择. 经过分析和比较, 我们选择了传统的光刻胶PMMA作为转移媒介[26]. 这是因为, PMMA具有以下特点: (1) PMMA可以通过旋涂的方式在目标基底表面形成均匀薄膜, 对基底表面的碳纳米管进行覆盖和半包裹, 与碳纳米管之间形成较强的相互作用, 从而保证将碳纳米管完全带离原始基底; (2) PMMA和基底具有很大的性质差异, 所以可以通过特殊处理实现两者的完美分离, 比如用碱液处理方法等; (3) PMMA具有透明性, 所以可以通过标记标识实现定点转移; (4) PMMA薄膜具有很高的机械柔性, 可以与目标基底很好的贴合, 从而保证碳纳米管的原始形态结构; (5) PMMA可以用丙酮等溶剂干净地去除, 条件温和, 方法简单.

图 5(a)是我们发明的纳米转移印刷技术的基本

工艺流程, 主要包括: (1) 涂胶, 即将PMMA旋涂在待转移基底表面; (2) 烘胶, 将涂好胶的基底置于烘箱中烘烤, 温度控制在 170℃; (3) 剥离, 在碱性溶液中(NaOH或KOH)使PMMA薄膜从原始基底上脱离; (4) 转移, 将PMMA薄膜紧密贴合在目标基底表面并使其自然干燥; (5) 去胶, 用丙酮溶剂或蒸气将PMMA溶解去除. 图 5(b)~(e)给出了利用纳米转移印刷技术制备的各种碳纳米管结构, 包括有机自组装单分子膜表面上的单壁碳纳米管阵列、沟槽基底上的单壁碳纳米管阵列、高密度碳纳米管交叉结阵列、ZnO纳米线/碳纳米管交叉结等. 借助于光学显微镜和三维移动平台, 还可以实现碳纳米管的选择性定位转移[27], 从而可以制备出各种碳纳米管电子学器件, 如特定手性的碳纳米管晶体管、透明和柔性基底上的碳纳米管晶体管、碳纳米管CMOS反相器、2 × 2 全碳纳米管交叉结电路等(见图 6). 我们的研究表明, 纳米转移印刷技术适用于各种从微米到纳米尺度的结构单元在各种基底表面之间的控制转移, 而且可以实现多次重复转移, 构建复杂的纳米结构. 利用PMMA转移媒介的机械柔性, 还可以进一步对碳纳米管(或阵列)进行折叠和弯曲等操纵, 这是纳米转移印刷技术的另一个特色, 我们依此方法成功地制备出弯曲角度可控的各种碳纳米管形貌结构[28].

3.2 利用有机自组装单分子膜调控单壁碳纳米管的发光性质[21]

单壁碳纳米管是一种直接带隙的准一维纳米材料, 它的发射光谱在近红外区域, 其能带结构中的范霍夫奇点对发光波长有重要影响. 研究表明, 直接生长在SiO_2/Si基底上的碳纳米管不会产生光致荧光[37], 电致荧光的效率也非常低[38]. 这通常归因于碳纳米管与SiO_2/Si基底之间的强烈的电子学耦合作用, 导致激子的淬灭或非辐射衰减. 我们在SiO_2/Si表面组装了一层烷基自组装单分子膜, 然后利用纳米转移印刷技术将单壁碳纳米管转移到这种特殊设计的有机分子表面, 直接观测到了单壁碳纳米管的光致发光现象(见图 7)[21]. 这里烷基自组装单分子膜的存在有效地隔离了单壁碳纳米管与SiO_2/Si基底之间的电子学耦合效应, 进而阻止了光生激子的非辐射跃迁路径. 当在一定范围内改变烷基分子的链长时, 碳纳米管的发光强度也随之改变(见图 7(c)). 烷基链越长, 荧光发射也越强, 表明可以通过分子设计来调控单壁碳纳米管的发光特性.

可以想象, 通过改变自组装单分子膜端基的化学属性, 可以调控单壁碳纳米管与单分子膜之间的相互作用, 实现碳纳米管的化学掺杂, 从而实现其能带结构的分子设计. 在此基础上, 利用图形化自组装单分子膜技术, 可以进一步在异质单分子膜基底上实现单壁碳纳米管的轴向能带调控. 这些技术路线既可以用于调制碳纳米管的发光波长, 也可以用于制备各种碳纳米管逻辑器件. 相关工作正在进行之中.

3.3 利用沟槽结构基底和范德华作用力调控单壁碳纳米管的局域能带结构[19,20]

碳纳米管是一种中空的管状结构, 它与基底之

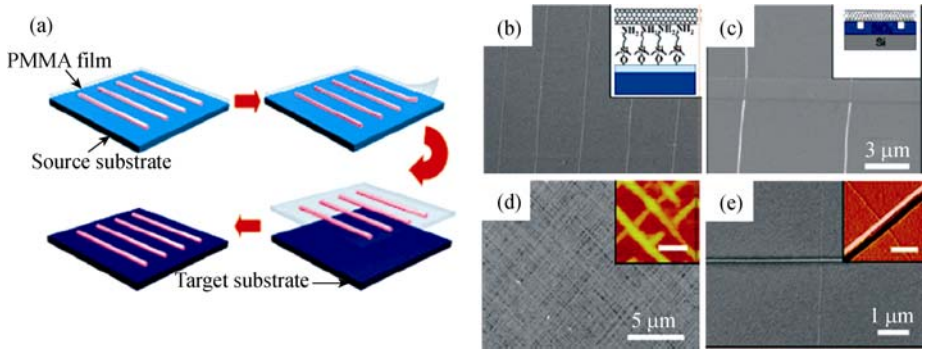

图 5

(a) 纳米转移印刷技术的实验流程示意图, 包括涂胶、剥离、转移、除胶等四个基本工艺操作; (b)~(e) 为利用该技术制备的典型纳米结构, 包括: (b) 有机自组装单分子膜上的单壁碳纳米管阵列; (c) 沟槽结构基底上的单壁碳纳米管阵列; (d) 高密度单壁碳纳米管交叉结构; (e) 以及单壁碳纳米管-ZnO纳米线异质交叉结[26]

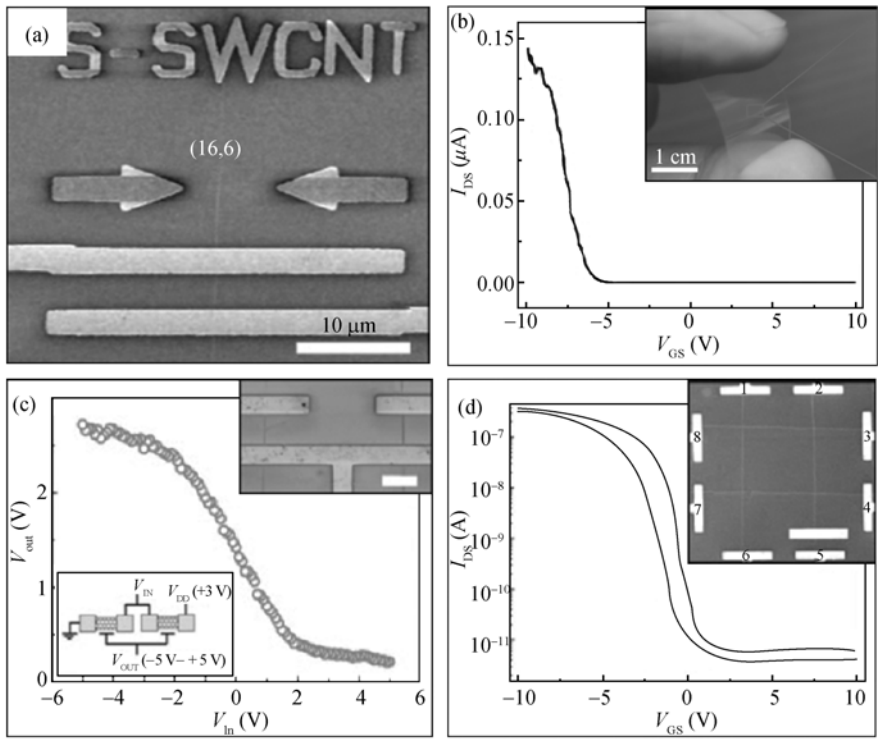

图 6　利用纳米转移印刷技术制备的各种单壁碳纳米管电子器件

(a) (16,6)手性晶体管; (b) 柔性晶体管; (c) 由*p*型管和*n*型管构成的CMOS反相器; (d) 通过多次转移构建的 2 × 2 全碳纳米管交叉结电路, 其中两根竖直方向的碳纳米管为半导体管(作为沟道), 两根水平方向的碳纳米管为金属管(作为电极)[27]

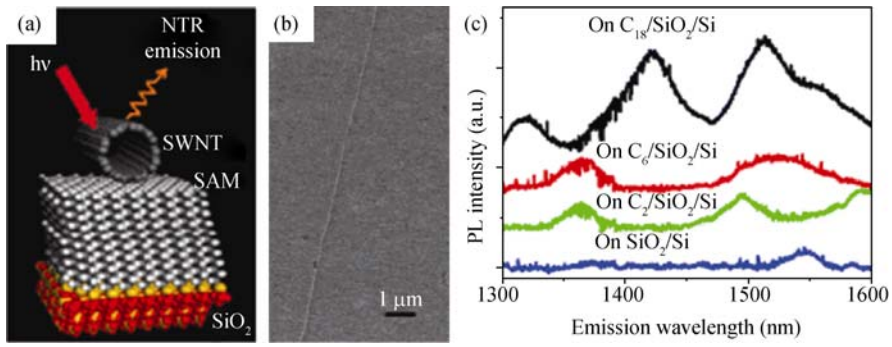

图 7　利用有机自组装单分子膜调控单壁碳纳米管的发光特性[21]

(a) 实验体系示意图; (b) 转移到$C_{18}/SiO_2/Si$基底上的单壁碳纳米管的电镜照片; (c) 改变自组装单分子膜的碳链长度对发光特性的影响

间的范德华作用会导致由圆变扁的径向形变. 这种径向形变的大小与管径和层数密切相关, 管径越大, 形变量也越大, 如图 8(a)和(b)所示[39]. 计算表明(见图 8(c))[39], 对于直径为 5.42 nm的(40, 40)单壁碳纳米管来说, 其径向形变量可达 42%, 其与H钝化的Si(100)表面的结合能高达 1 eV/Å. 显然, 这种径向形变行为也可以用来调控碳纳米管的轴向能带结构.

我们利用微加工技术在SiO_2/Si基底表面上制备沟槽结构, 然后通过CVD方法在这种沟槽结构基底上生长超长单壁碳纳米管阵列. 如图 9(a)和(b)所示, 碳纳米管在跨越沟槽时, 在悬空和基底接触区域的范德华作用力会存在显著的差异, 从而可望导致完全不同的径向形变. 我们详细考察了悬空区域和基底接触区域的单壁碳纳米管的拉曼光谱性质的差

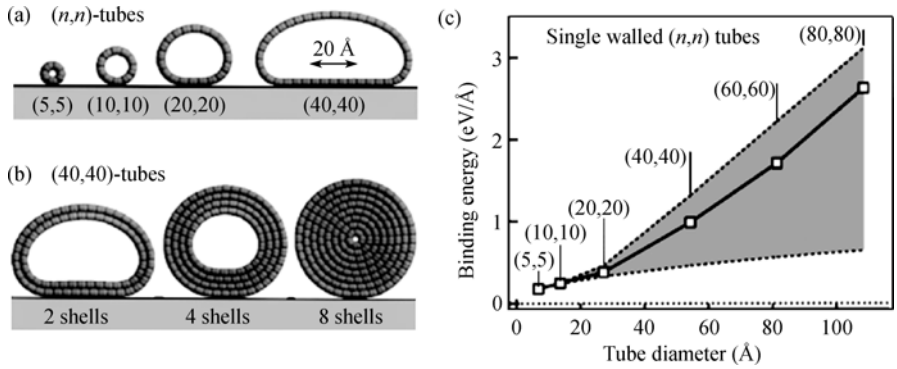

图 8

(a) 单壁和(b)多壁碳纳米管在基底表面上的径向形变; (c)单壁碳纳米管与基底之间的结合能与管径之间的依赖关系[39]

异[19,20], 发现基底接触区域的RBM峰和G峰与悬空区域相比都会向高波数移动. 另外, 悬空区域的拉曼峰强远高于基底接触区域, 两者可相差 20 倍左右. 以RBM峰为例, 位移量与管径密切相关, 总的趋势是管径越大, 位移量也越大, 尽管与手性呈复杂的关联性(图 9(c)). 对于直径为 2 nm的单壁碳纳米管, 其波数移动可达 12 cm^{-1}. 另一方面, 对于一定管径的单壁碳纳米管来说, 位移量随手性角的增大而减小, 锯齿型碳纳米管的位移量高于扶手椅型碳纳米管. 我们认为, 造成以上变化的根源是碳纳米管的径向形变. 悬空的碳纳米管是自由的, 因此不发生径向形变; 而基底接触区域的碳纳米管由于范德华作用力发生椭圆化, 导致其电子跃迁能E_{ii}的改变从而影响其共振增强性质. 显而易见, 直径越大, 径向形变量也越大, 因而导致上述拉曼光谱的规律性变化. 从RBM峰的anti-Stokes和Stokes峰强的比值I_{AS}/I_S可以计算出单壁碳纳米管的电子跃迁能E_{ii}[40],

$$\frac{I_{AS}}{I_S}=\frac{|(E_{laser}-E_{ii}-i\Gamma)(E_{laser}-E_{ph}-E_{ii}-i\Gamma)|^2}{|(E_{laser}-E_{ii}-i\Gamma)(E_{laser}+E_{ph}-E_{ii}-i\Gamma)|^2}\times\exp\left(-\frac{E_{ph}}{k_BT}\right), \quad (1)$$

其中, E_{laser}为激光能量, E_{ii}为电子跃迁能, Γ为共振散射过程中声子寿命的倒数, E_{ph}为声子能量, k_B为玻耳兹曼常数, T为绝对温度. 计算结果表明, 径向形变引起的电子跃迁能变化在 0~15 meV范围内, 并且存在一定的手性依赖关系. 对于(2 n+m)mod3=1 的单壁碳纳米管, 径向形变导致电子跃迁能E_{ii}减小; 而对于(2n+m) mod3=2 的单壁碳纳米管, 径向形变导致电子跃迁能E_{ii}增大.

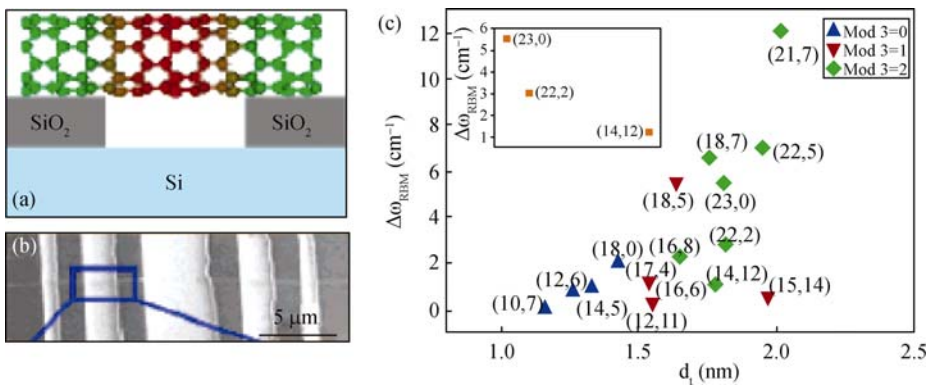

图 9

(a) 位于图案化SiO_2基底上的单壁碳纳米管结构示意图; (b) 生长在图案化SiO_2基底上的单壁碳纳米管的电镜照片, 在上述结构中包含碳纳米管的悬空部分和在基底上的部分, 两者沿着碳纳米管的轴向交替排列; (c)单壁碳纳米管的RBM峰峰位的变化与管径的依赖关系, 其中包含三种类型的碳纳米管, 分别对应于(n-m)mod3=0、(n-m)mod3=1、(n-m)mod3=2; 插图为直径相近的单壁碳纳米管的RBM峰峰位的变化与手性角的依赖关系[19]

上述结果证明了利用简单的沟槽基底和范德华作用力调控单壁碳纳米管的能带结构的可行性. 同时也证明, 对于超长单壁碳纳米管而言, 基底调控可以局域保持, 并不会延伸到整个碳纳米管, 因此可以通过基底的设计实现其能带结构的逐段调控.

3.4 通过与基底间的化学成键作用实现单壁碳纳米管的局域能带调控

虽然碳纳米管中的碳原子呈sp^2杂化状态, 其表面不存在悬挂键, 但是曲率的存在会导致一定的化学反应活性. 在碳纳米管的侧壁上共价修饰一些官能团, 会将碳原子由sp^2杂化状态变为sp^3杂化状态, 这会对碳纳米管的整个π电子体系造成影响, 并改变其能带结构. 与溶液中的化学修饰相比, 利用固体基底与碳纳米管的反应可以将化学修饰局域在接触区域, 这样能够最大程度地保护碳纳米管的固有特性, 进一步利用基底的图形化设计即可实现沿管轴方向的能带调控. 目前对于基底与碳纳米管共价相互作用的研究多局限在计算领域, 实验上的研究比较少.

Fazzio等人计算了金属性的(6,6)单壁碳纳米管在Si(001)表面的吸附状态[41], 发现碳纳米管可以和表面硅原子形成稳定的C—Si化学键, 如图 10(a)所示, 两者的结合能为 0.2 eV/Å. C—Si键的形成增加了单壁碳纳米管在费米能级附近的态密度, 从而增强了碳纳米管的金属性. 如果在H原子钝化的Si(001)表面沿着硅原子二聚体链的方向去掉H原子形成一排悬挂键, 然后将金属性的(3, 3)单壁碳纳米管吸附其上, 碳纳米管与基底之间同样也会形成C—Si键[42], 如图 10(b)所示, 两者的结合能为 0.1 eV/Å. 化学键的形成会增强碳原子的π键轨道与硅原子的悬挂键轨道之间的杂化作用, 同时这种杂化作用会破坏碳纳米管的π成键轨道和π*反键轨道在费米能级处的轴向对称性. 这会导致(3,3)单壁碳纳米管打开一个约 0.1 eV的带隙, 从而导致碳纳米管从金属性到半导体性的转变, 如图 10(c)和(d)所示.

上述计算结果为利用基底与碳纳米管间的成键作用实现对碳纳米管能带结构的调控提供了理论依据. 鉴于超长单壁碳纳米管中金属性和半导体性管的分离上的难度, 如果能够通过基底的设计实现金属性管向半导体性管的转化, 将是碳纳米管芯片研究中的一个重要突破. 这方面的探索有待于实验化学家们的积极参与.

4 基于机械形变的能带调控方法

单壁碳纳米管的能带结构源于其原子的成键状态和卷曲方式, 对碳纳米管进行操纵使其发生机械形变, 会引起 C—C 键的键长、键角的变化, 甚至是杂化状态的改变, 这种变化会导致其能带结构发生改变. 对于发生形变的碳纳米管而言, 其电子结构依赖于手性和形变模式. 下面我们就按照形变模式的不同, 分三类介绍机械形变对碳纳米管能带结构的影响. 显然, 当利用 AFM 针尖等纳米操纵手段将碳纳米管的形变控制在一定空间范围内时, 就可以沿管轴方向分段进行能带调控.

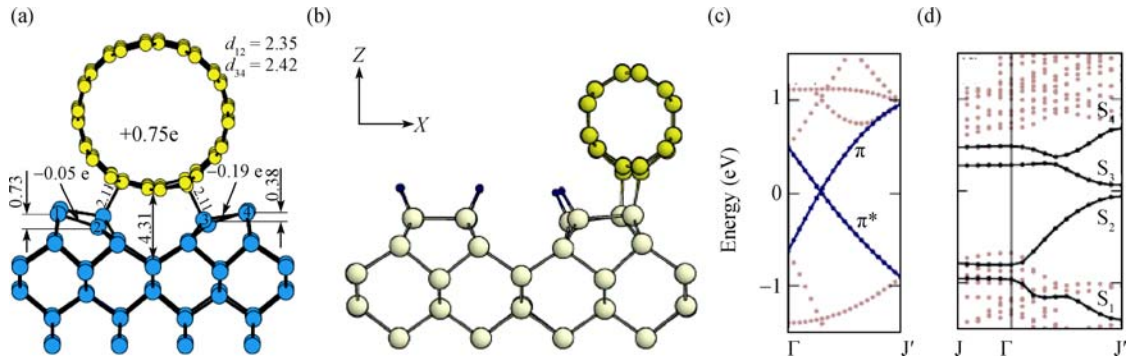

图 10

(a) (6,6)单壁碳纳米管在Si(001)表面的稳定成键状态示意图[41]; (b) (3,3)单壁碳纳米管在H/Si(001)表面的稳定成键状态示意图; (c) (3,3)单壁碳纳米管的能带结构; (d) (3,3)单壁碳纳米管在H/Si(001)表面达到稳定成键状态后的能带结构[42]

4.1 通过拉伸形变实现能带调控[44]

单壁碳纳米管具有很高的杨氏模量, 可以承受很大的拉伸形变. 在发生轴向拉伸形变时, 单壁碳纳米管会诱导出带隙, 如图 11(a)所示. McEuen等人用AFM针尖向碳纳米管定量地引入拉伸形变, 然后原位研究了在拉伸过程中单壁碳纳米管的输运性质的变化[43]. 他们发现, 在拉伸形变下单壁碳纳米管的电导会增加或者减小(图 11(b)), 而这一变化的根本原因是单壁碳纳米管自身带隙在形变过程中会增大或减小.

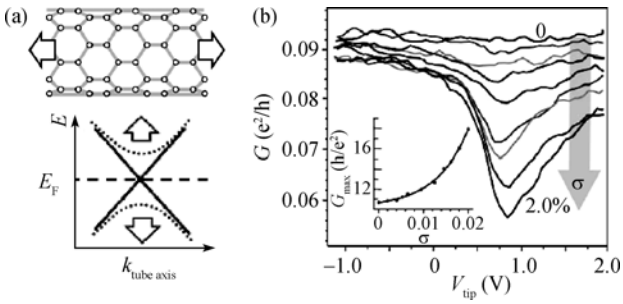

图 11

(a) 锯齿型单壁碳纳米管在受到轴向拉伸时的能带变化情况; (b) 一根直径为(3±0.5) nm的碳纳米管在不同拉伸量下的输运特性曲线[43]

我们用自制的拉伸装置研究了单壁碳纳米管在定量拉伸过程中拉曼光谱的变化规律, 发现拉曼频率的变化呈现出手性依赖性[44], 如图 12 所示. 我们将超长单壁碳纳米管转移到具有沟槽结构的柔性PDMS基底上, 使碳纳米管部分悬空, 然后在其上蒸镀一薄层金膜, 用以固定碳纳米管. 当用激光照射悬空部分的单壁碳纳米管时, 金会在悬空的碳纳米管上形成纳米粒子, 这可以作为测量碳纳米管伸长量的标记, 同时也会在拉曼光谱测量时起到表面增强的作用. 通过拉伸PDMS基底, 单壁碳纳米管也会得到拉伸. 研究发现, 在拉伸过程中单壁碳纳米管的RBM峰的频率不会发生变化, 但是G峰的频率变化表现出直径和手性依赖性. 具体来说, G峰频率的变化率随着单壁碳纳米管直径的增大和手性角的减小而增大. 在拉伸过程中C—C键的键长会增加, 这种增加也体现出手性依赖性, 并影响G^+和G^-的频率变化规律. 此外随着拉伸量的增大, 单壁碳纳米管的中

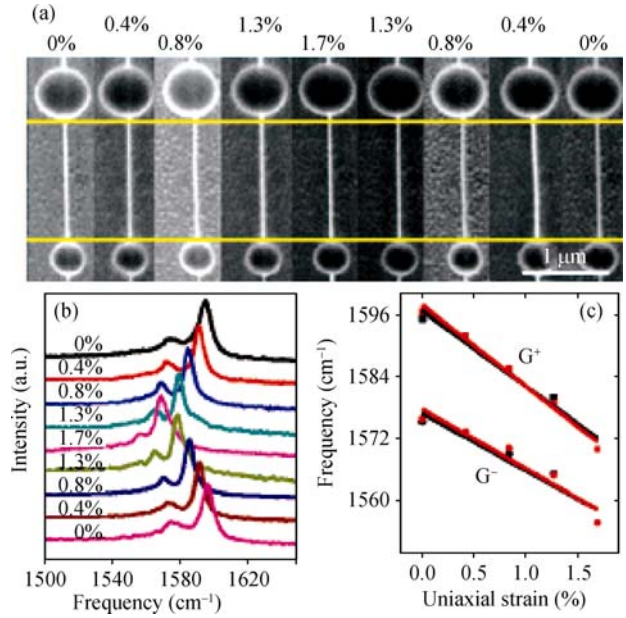

图 12

(a) 单壁碳纳米管在拉伸过程中的SEM照片; (b) (18,5)单壁碳纳米管的G峰与拉伸量之间的依赖关系; (c) G^+和G^-的频率变化与轴向拉伸量之间的关系[44]

频模发生蓝移, 这说明不能简单地用价键理论来解释碳纳米管中的声子行为, 应该回归到单壁碳纳米管的晶格结构, 从各个拉曼活性模的对称性出发来解释轴向形变下的振动频率变化.

从上面的实验结果来看, 轴向形变对于调制碳纳米管的能带结构具有非常明显的效果, 这可以从输运性质测量和拉曼活性模的变化上得到充分的证明. 同时应该看到, 拉伸作用对碳纳米管能带的调制效果具有手性依赖性.

4.2 通过扭转形变实现能带调控[22~24]

扭转形变与拉伸形变的主要差别在于, 拉伸形变导致所有的 C—C 键变长, 而扭转形变则使一部分 C—C 键变长而另一部分 C—C 键变短, 如图 13(a)所示. 我们用如下方法向单壁碳纳米管引入扭转形变: 用 AFM 针尖沿着垂直方向推动碳纳米管, 这时操纵点附近的碳纳米管就会被推离原始位置, 如图 13(b)所示. 在这一操纵过程中扭转形变的产生机理如下: 当单壁碳纳米管被 AFM 针尖沿垂直于其轴向的方向推动时, 由于碳纳米管与基底之间有比较强的范德华力相互作用, 此时碳纳米管会向前滚动, 而不是滑

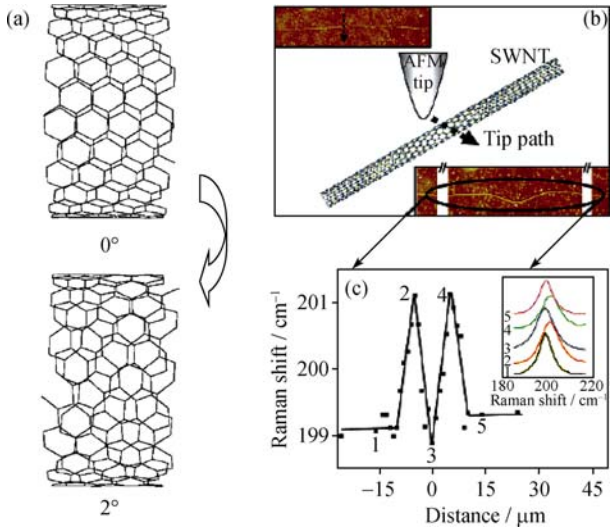

图 13

(a) (13,11)碳纳米管在没有扭转形变和扭转 2°时的几何构象[23]. (b) 利用AFM操纵向碳纳米管引入扭转形变示意图; (c)引入扭转形变后碳纳米管的RBM峰在操纵点附近沿着轴向的变化情况[24]

动; 同时由于碳纳米管的其他部分被基底固定, 所以不会随操纵部分一起滚动, 这样就会在碳纳米管中引入扭转应力, 此时也会同时引起碳纳米管的拉伸形变. 显然, 只有单壁碳纳米管足够长并且与基底之间存在较强的黏附作用力时, 才有利于引入扭转形变.

同样, 我们利用拉曼光谱来研究扭转形变过程中单壁碳纳米管能带结构的变化情况. 我们发现RBM峰的频率发生蓝移, 在操纵点附近沿管轴方向的RBM峰的频率变化呈现M型, 即从操纵点向外变化逐渐增大, 经最大值后转为减小, 最后恢复原状; 而其强度变化则呈现W型, 即操纵点处出现峰值, 然后向外逐渐减小, 经最小值后转为增加, 最后恢复原状[22]. 另一方面, G峰在某些情况下发生分裂, 这归因于碳纳米管的对称性的破坏, 位于~1600 cm^{-1}的$G^+(\omega_{E2G}{}^+)$模振动频率发生较大的红移, 而在其它范围内的G模会发生轻微的蓝移. 在扭转形变下, 碳纳米管的各拉曼振动模的共振强度都会发生变化, 表明碳纳米管的能带结构发生了变化以致影响共振条件. 此外, G峰的变化对单壁碳纳米管的直径和手性很敏感[23].

根据前述公式(1)计算单壁碳纳米管在扭转形变下的电子跃迁能E_{ii}值, 可以了解电子结构的变化规律. 研究发现, 单壁碳纳米管电子结构的变化依赖于螺旋指数(n, m), 呈现出Family Pattern[24]. 对于(n – m)MOD3 = –1 的半导体性单壁碳纳米管来说, 电子跃迁能$E_{22}{}^S$随形变的增大而增大, $E_{33}{}^S$正好相反; 而对于(n – m)MOD3= +1 的单壁碳纳米管来说, 电子跃迁能$E_{33}{}^S$则随形变的增大而增大. 对于金属性单壁碳纳米管来说, $E_{11}{}^S$总是随形变的增大而增大. 这种变化规律反映了扭转形变对单壁碳纳米管的电子结构和费米能级的影响, 也为利用扭转形变进行能带调控提供了实验依据. 对于超长单壁碳纳米管而言, 这种局域形变可以稳定地维持在基底表面, 因此通过AFM针尖操纵来逐段调控其能带结构也是可行的.

4.3 通过引入结构缺陷实现能带调控

上述的两种形变, 不会破坏碳纳米管的共轭状态, 所有的碳原子都保持着sp^2杂化状态. 但是如果将C—C键进行旋转形成五元环和七元环, 或者将C原子由sp^2杂化状态转变为sp^3杂化状态, 这将在碳纳米管的一维共轭体系中引入缺陷, 从而导致其能带结构发生重大变化.

早在 1997 年Crespi等人[45]就计算了在单壁碳纳米管中引入五元环-七元环缺陷时, 碳纳米管能带结构可能发生的变化. 他们发现, 通过 C—C 键的旋转引入五元环-七元环缺陷时, 宽带隙的碳纳米管的带隙会消失, 小带隙的碳纳米管的带隙会打开, 而金属性碳纳米管的态密度会增加. 碳纳米管独特的费米面与周期性边界条件的微妙相互作用使其sp^2结构受到扰动时, 电子结构会出现戏剧性的变化, 而缺陷密度决定了带隙和费米能级附近态密度的大小. Dai等人研究了在碳纳米管中通过机械形变引入缺陷后的输运性质的变化[46]. 他们用AFM针尖可逆地弯曲悬空的单壁碳纳米管, 原位测量了电导变化, 发现形变造成两个数量级的电导减小, 如图 14(a)和(b)所示. 紧束缚模型模拟表明, 当形变量很大时, AFM针尖的机械操纵会在碳纳米管中形成局域的sp^3化学键(图 14(c)), 这时由于σ-π杂化效应的影响, 碳纳米管的电导下降. 显而易见, 尽管从器件制备角度讲, 上述AFM针尖可逆诱导方法并不具有实用性, 因为所产生的局域结构缺陷无法保持, 但是其结论

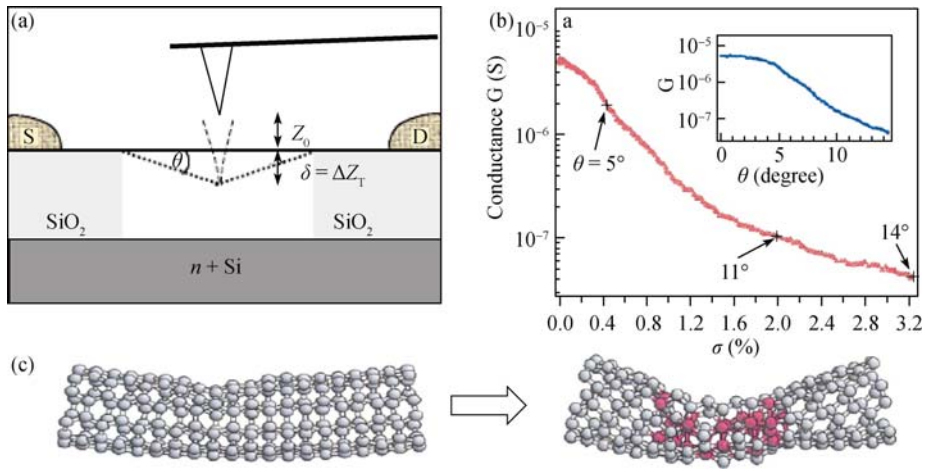

图 14

(a)通过AFM操纵在单壁碳纳米管中引入缺陷的实验体系示意图; (b)碳纳米管的电导与悬空部分形变量之间的关系; (c)用AFM针尖操纵碳纳米管引入缺陷的原子模拟构象, 红色的原子代表sp^3成键状态的C原子[46]

对于碳纳米管能带结构的多样化设计是有指导意义的.

5 其他轴向能带调控方法

除了上述方法之外, 还有一些对碳纳米管的局域能带结构进行调控的研究思路, 下面分别阐述.

5.1 通过后续掺杂实现轴向能带调控

对于传统的硅工艺来说, 掺杂是半导体能带调控的核心手段, 通过掺杂可以获得具有整流效应的p-n 结, p 型和 n 型的场效应晶体管等基本电子器件. 作为准一维纳米材料, 对生长出来的单壁碳纳米管进行后续掺杂处理, 也能实现能带调控, 并获得具有特殊性质和功能的纳米器件. 掺杂作用可以改变单壁碳纳米管中费米能级的位置, 当费米能级靠近价带时, 碳纳米管表现出 p 型输运特性; 当费米能级靠近导带时, 碳纳米管表现出 n 型输运特性. 当单壁碳纳米管吸附具有吸电子能力的分子时, 电子会从碳纳米管向吸附分子转移, 导致碳纳米管的 p 型掺杂; 而当单壁碳纳米管吸附具有给电子能力的分子时, 电子会从吸附分子转移向碳纳米管, 导致碳纳米管的 n 型掺杂.

通常在大气环境下, 单壁碳纳米管均表现出p型输运特征, 这一般认为是由于氧气的吸附作用或者是碳纳米管与电极之间的电荷转移所造成的[47,48]. 要沿着轴向在单壁碳纳米管内构建p-n结就需要对碳纳米管进行分段掺杂. Dai等人利用化学掺杂方法沿着单壁碳纳米管的轴向构建了分子内结纳米器件, 其中一半n型另一半是p型, 如图 15(a)所示[49]. 他们用PMMA保护住一半的单壁碳纳米管, 然后将整个碳纳米管暴露在钾蒸气中, 这样暴露的部分由于钾原子的吸附变成了n型, 而被PMMA覆盖的部分则仍然保持p型, 如图 15(b)所示. 在外加电场的调节下, 器件可以成为p-n结, 表现出整流特性, 或者在低温下表现出单电子输运和负微分电导.

除了p-n结外, 还可以利用掺杂作用对单壁碳纳米管能带结构的影响, 沿着轴向在同一根碳纳米管上构建逻辑电路. Avouris等人按照上述K掺杂的方法, 在同一根单壁碳纳米管上构建出n型晶体管和p型晶体管, 并将其集成制备出了反相器, 其增益超过 1.6, 表明可以用它来驱动其他逻辑电路或者环形振荡器, 如图 15(c)和(d) 所示[50].

5.2 通过改变电极功函数进行轴向器件集成

对于单壁碳纳米管器件来说, 碳纳米管自身的能带结构对器件的性能有至关重要的影响. 除此之外, 器件中电极的功函数也能在很大程度上影响器件的电学特性. 特别是对于单壁碳纳米管场效应晶体管, 源漏电极的功函数在一定程度上能够决定载

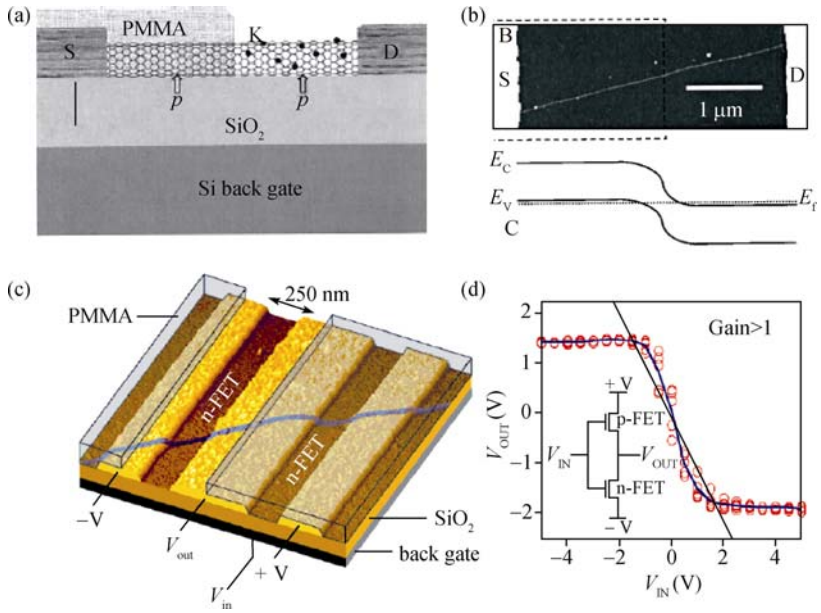

图 15

(a)用K进行掺杂构建碳纳米管p-n结示意图; (b)碳纳米管的AFM照片以及K掺杂后的能带结构示意图[49]; (c)和(d) 利用K掺杂方法在同一根单壁碳纳米管上构建的反相器及其性能[50]

流子的注入类型, 从而决定晶体管是p型还是n型. 研究表明, 单壁碳纳米管的功函数约为 4.8 eV[51], 当使用具有较高功函数的金属作为源漏电极时, 比如Pd(5.1 eV)[52], 其费米能级位于单壁碳纳米管的价带附近, 所以会形成空穴导电的p型场效应晶体管; 而当使用具有较低功函数的金属时, 比如Sc(3.3 eV)[53], 其费米能级位于单壁碳纳米管的导带附近, 所以电子很容易从金属电极注入沟道, 形成n型场效应晶体管.

Peng等人在同一根单壁碳纳米管上分别用Sc和Pd作为源漏电极, 在SiO_2/Si基底上制备出背栅结构的n型和p型场效应晶体管, 将两者互联得到了CMOS结构的单壁碳纳米管反相器, 如图 16(a)所示[53]. 由于Sc和Pd都能和单壁碳纳米管形成良好的接触, 所以器件表现出弹道输运的性质, 对反相器进行表征发现其增益高达 11, 如图 16(b)所示.

除了改变源极和漏极材料的功函数之外, 改变栅极材料的功函数也能影响单壁碳纳米管场效应晶体管的性能, 这是因为栅极材料的功函数不同, 场效应晶体管的极性也会不同. Avouris等人分别采用Pd和Al作为栅极材料, 在同一根碳纳米管上分别得到了p型和n型场效应晶体管(源极和漏极材料均为Pd)[10]. 他们利用这种方法, 在一根 18 μm长的单壁碳纳米管上构建出包含五个CMOS反相器(10 个晶体管)的环形振荡器电路, 如图 16(c)所示. 环形振荡器的输出信号随着数入电压的变化而变化, 当输入电压为 0.5 V时, 其共振频率为 13 MHz, 当输入电压增加到 0.92 V时, 其共振频率可达 52 MHz, 如图 16(d)所示.

5.3 通过分子填充实现轴向能带调控

碳纳米管具有中空的管状结构, 理论和实验都表明, 原子、小分子以及富勒烯等都可以填充到碳纳米管的腔体中, 形成豆荚结构[54,55]. 当富勒烯的直径小于单壁碳纳米管的直径减去 0.7 nm (两倍碳原子的直径)时, 填充是一个放热过程; 但是当富勒烯的直径略微超过上述距离时, 填充即为吸热过程. Kuk等人报道了利用金属-富勒烯内嵌复合物填充调制单壁碳纳米管带隙的方法[56]. 他们将Gd@C_{82}内嵌复合物填充到半导体性单壁碳纳米管中, 通过低温扫描隧道显微镜研究发现沿着轴向碳纳米管的能带受到了调制, 如图 17 所示. 对于带隙为 0.5 eV的单壁碳纳米管, 在内嵌复合物填充的位置, 其带隙变窄到约 0.1 eV. 这种带隙的变化是由于富勒烯向所在的位置

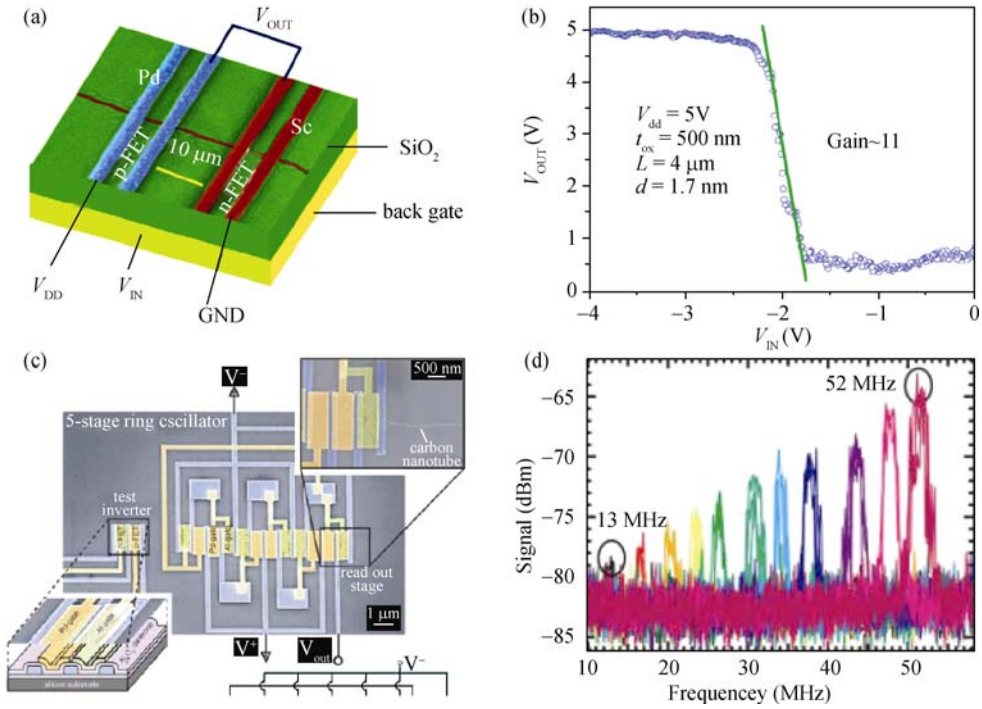

图 16

(a)在同一根单壁碳纳米管上制备的反相器, 用Pd和Sc作为电极材料可以分别得到p型和n型碳纳米管场效应晶体管; (b)上述反相器的特性曲线[53]; (c)在同一根单壁碳纳米管上制备的包含五个CMOS反相器的环形振荡器电路; (d)上述环形振荡器在不同电压下的频谱, 从左到右依次是: V_{dd} = 0.5 V以及 0.56~0.92 V(每次增加 0.4 V)[10]

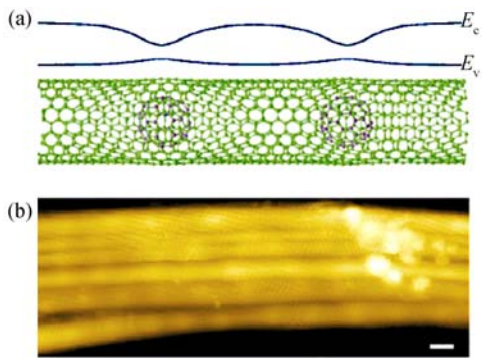

图 17

(a)在(11, 9)单壁碳纳米管中填充Gd@C_{82}的示意图, 可见在填充的位置引入了形变, 上部为填充后导带和价带的示意图; (b)填充Gd@C_{82}后碳纳米管的STM照片, 可清晰地看到内部填充的Gd@C_{82}的轮廓[56]

引入了局域的弹性形变和电荷转移. 这种单壁碳纳米管能带调控的方法可以用于制备量子点和纳米光电器件. 通过控制富勒烯的填充密度, 可以沿着轴向对能带变化的空间间距进行调节; 通过引入不同类型的金属-富勒烯内嵌复合物, 可以沿轴向构建复杂的能带结构, 得到一维的异质结.

5.4 通过外加电场实现轴向能带调控

外加电场的调控效果和化学掺杂类似, 都是通过改变单壁碳纳米管中费米能级在带隙中的位置, 来实现碳纳米管的p型或者n型掺杂. 通常的单壁碳纳米管晶体管只有一个栅极, 可以实现对整个沟道的整体控制, 但是如果能沿着碳纳米管的轴向构建多个栅极, 那就能沿着轴向实现碳纳米管能带结构的复杂变化和控制, 得到新型纳米器件. Avouris等人构建了如图 18 (a)所示的双栅结构单壁碳纳米管场效应晶体管, 其中Si作为背栅, 在沟道中间通过沉积Al制备出第二个栅极, 介电层为Al_2O_3[57]. 基于这种双栅结构可以获得纯的p型或者n型单壁碳纳米管场效应晶体管, 并能有效消除双极性输运现象. 通过双栅极的静电掺杂作用, 可以沿着碳纳米管轴向获得*p*/*i*/*p*或者*n*/*i*/*n*的能带结构, 其中*p*, *i*, *n*分别代表p型掺杂, 未掺杂以及n型掺杂的部分. 与传统的肖特基势垒型单壁碳纳米管场效应晶体管开关机理不同的

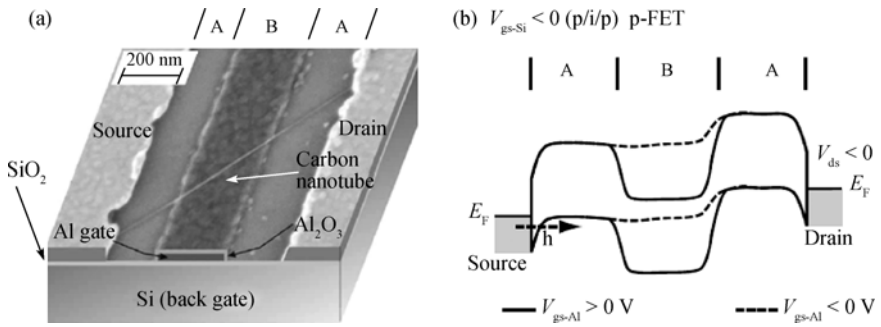

图 18

(a)双栅结构的碳纳米管场效应晶体管, 其中Si作为背栅, 中间的Al条作为第二个栅极; (b)双栅结构晶体管在$V_{gs\text{-}Si} < 0$ 时的能带曲线, 实线和虚线分别代表$V_{gs\text{-}Al} > 0$ 和$V_{gs\text{-}Al} < 0$ 时的能带结构[57]

是, 这种结构的晶体管的开关行为是通过改变中间部分碳纳米管的能带位置而实现的, 是一种体相的开关行为, 其亚阈值斜率可达 63 mV/dec, 是目前文献中报道的最小结果. 当在 Si 栅极上施加负电压时, 可以沿碳纳米管轴向得到 *p/i/p* 型的能带结构, 此时, 通过改变中间 Al 栅极的电压, 可以实现体相的开启或关闭, 如图 18(b)所示, 得到性能优异的 *p* 型碳纳米管场效应晶体管. 同样, 也可以在 Si 栅极上施加正电压, 得到 *n* 型碳纳米管场效应晶体管.

5.5 通过电流烧断法实现轴向能带调控

碳纳米管能够承载很高的电流密度, 超过 10^9 A/cm^2. 但是当电流足够高的时候, 碳纳米管也会被烧断, 这主要是由于在电流焦耳热的诱导下, 碳纳米管会产生缺陷. Avouris等人研究了碳纳米管的电流烧断行为, 发现可以通过控制逐层去除多壁碳纳米管的外壳, 实现多壁碳纳米管性质的剪裁, 如图 19(a)所示[58]. 在多壁碳纳米管中电流主要由最外层碳纳米管承担, 因为最外层直接与电极相连. 这种电流的分配方式导致内层的碳纳米管只承载很小的电流或者没有电流通过, 从而使其受到保护. 通过控制电流的大小可以使多壁碳纳米管逐层被去除, 每去除一层就会在电流-时间曲线上出现一个台阶. 可以通过监测电流台阶, 逐层研究碳纳米管的输运行为, 直至最内层, 并对每一层的输运特性进行比较, 如图 19(b)所示. 利用这种电流烧断的方式可以沿着多壁碳纳米管的轴向构建出具有不同输运特性的碳纳米管器件, 实现多壁碳纳米管电子结构的分段变化与调控, 在同一根碳纳米管上构建出金属-半导体结、半导体异质结等特殊纳米结构.

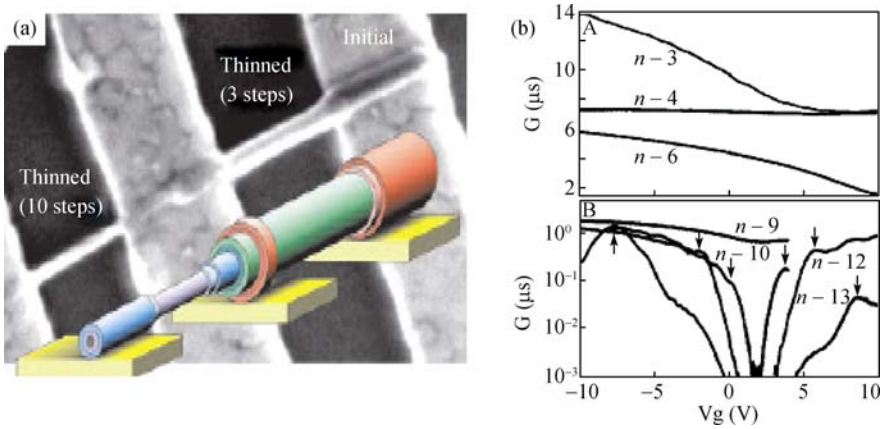

图 19

(a)通过电流烧断法剪裁多壁碳纳米管示意图; (b)逐层剪薄过程中碳纳米管的输运特性变化[58]

6 总结与展望

本文阐述了我们提出的单壁碳纳米管的轴向能带工程思想, 并结合我们开展的研究工作力求全面地介绍实现碳纳米管的局域能带调控的各种实验方法. 在所介绍的四类主要局域能带调控方法中, 单壁碳纳米管生长过程中的能带调控方法具有根本性和代表性, 并且仍有很大探索空间. 利用温度、外场(电场、磁场、光等)、以及碳源等手段直接生长分子内纳米结极大地丰富了单壁碳纳米管集成器件的设计思路. 如果能够通过生长过程的调控, 直接生长出纯粹金属性或者半导体性的单壁碳纳米管, 就可以避免后续分离上的诸多挑战性问题, 有力地推进碳纳米管器件的实用化进程. 基底诱导的局域能带调控方法有着广阔的发展空间. 利用我们发明的纳米转移印刷技术, 可以在各种基底上调控单壁碳纳米管的局域能带结构. 考虑到有机分子的多样性和可设计性, 通过表面化学反应实现对单壁碳纳米管的局域导电类型(*n* 型和 *p* 型; 局域金属性、半导体性乃至绝缘性)的调控从理论上讲是完全可行的. 这种调控也会影响到单壁碳纳米管的发光特性, 从而可望构建特殊的发光器件甚至光电集成器件. 另外, 原理上讲, 与基底之间的范德华作用对单壁碳纳米管能带结构的调控程度是有限的, 而化学成键作用应该是一个重要发展方向. 有关以机械形变为基础的能带调控方法, 在实际器件构筑方面的用途不大, 一方面因为这种形变不易固化在基底表面上, 另一方面其空间分辨率和操作效率都不会太理想. 最后, 传统的后续掺杂方法仍将是局域能带调控的重要手段, 不可忽视.

单壁碳纳米管的轴向能带工程为碳纳米管电子器件的制备与集成提供了一条新的研究思路. 可以想象, 我们沿一根超长单壁碳纳米管上(芯片尺寸)通过各种有效的能带调控方法, 制备出二极管、场效应晶体管等基本元件, 以及由其构建的逻辑电路, 比如反相器、与门电路、或门电路、环形振荡器等. 然后, 将这样的超长单壁碳纳米管阵列进行互联(或许可以用金属性碳纳米管实现), 就可以构成一个集成芯片. 当然, 这是一个美好的蓝图, 这方面的工作尚处于起步阶段, 仍然面临着巨大的挑战. 首先, 虽然可以通过多种手段实现能带调控, 但是其可控性还有待提高. 各种调控方法常常表现出手性依赖性, 这需要我们放开思路, 开发出一种可控性高、普适性强的单壁碳纳米管能带调控方法. 其次, 现有的能带调控方法尚缺少与实际器件构建的密切结合, 结合能带调控的可行性和现实性设计功能性器件是下一步的重要探索方向. 我们相信, 随着更多化学家们的积极参与和更进一步的研究积淀, 这些挑战性课题都将陆续得到解决, 碳纳米管芯片也将从梦想变成现实.

致谢 本工作得到了国家自然科学基金 (批准号: 50821061, 20833001) 和国家重点基础研究发展计划 (编号: 2007CB936203) 资助, 特此一并致谢.

参考文献

1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354: 56—58[DOI]
2 Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, 1993, 363: 603—605[DOI]
3 Bethune D S, Kiang C H, de Vries M S, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, 1993, 363: 605—607[DOI]
4 Avouris P, Chen Z H, Perebeinos V. Carbon-based electronics. Nat Nanotechnol, 2007, 2: 605—615[DOI]
5 Avouris P. Molecular electronics with carbon nanotubes. Acc Chem Res, 2002, 35: 1026—1034[DOI]
6 Krupke R, Hennrich F. Separation techniques for carbon nanotubes. Adv Eng Mater, 2005, 7(3): 111—116[DOI]
7 Kong J, Soh H T, Cassell A M, Quate C F, Dai H J. Synthesis of individual single walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. Nature, 1998, 395: 878—881[DOI]
8 Klinke C, Hannon J B, Afzali A, Avouris P. Field-effect transistors assembled from functionalized carbon nanotubes. Nano Lett, 2006, 6(5): 906—910[DOI]

9 Ahn J H, Kim H S, Lee K J, Jeon S, Kang S J, Sun Y G, Nuzzo R G, Rogers J A. Heterogeneous three-dimensional electronics by use of printed semiconductor nanomaterials. Science, 2006, 314: 1754—1757[DOI]

10 Chen Z, Appenzeller J, Lin Y M, Sippel-Oakley J, Rinzler A G, Tang J, Wind S J, Solomon P M, Avouris P. An integrated logic circuit assembled on a single carbon nanotube. Science, 2006, 311: 1735[DOI]

11 Kocabas C, Shim M, Rogers J A. Spatially selective guided growth of high-coverage arrays and random networks of single-walled carbon nanotubes and their integration into electronic devices. J Am Chem Soc, 2006, 128(14): 4540—4541[DOI]

12 Han S, Liu X L, Zhou C W. Template-free directional growth of single-walled carbon nanotubes on a- and r-plane sapphire. J Am Chem Soc, 2005, 127(15): 5294—5295[DOI]

13 Huang S M, Cai X Y, Liu J. Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates. J Am Chem Soc, 2003, 125(19): 5636—5637[DOI]

14 Liu X L, Han S, Zhou C W. Novel nanotube-on-insulator (NOI) approach toward single-walled carbon nanotube devices. Nano Lett, 2006, 6(1): 34—39[DOI]

15 Kang S J, Kocabas C, Ozel T, Shim M, Pimparkar N, Alam M A, Rotkin S V, Rogers J A. High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes. Nat Nanotechnol, 2007, 2: 230—236[DOI]

16 Yao Y G, Li Q W, Zhang J, Liu R, Jiao L Y, Zhu Y T, Liu Z F. Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions. Nat Mater, 2007, 6: 283—286

17 Yao Y G, Liu R, Zhang J, Jiao L Y, Liu Z F. Raman spectral measuring of the growth rate of individual single-walled carbon nanotubes. J Phys Chem C, 2007, 111(24): 8407—8409[DOI]

18 Li Q W, Yan H, Zhang J, Liu Z F. "Pulsed" CVD growth of single-walled carbon nanotubes. Carbon, 2003, 41: 2876—2878[DOI]

19 Zhang Y Y, Zhang J, Son H, Kong J, Liu Z F. Substrate-induced Raman frequency variation for single-walled carbon nanotubes. J Am Chem Soc, 2005, 127 (49): 17156—17157[DOI]

20 Zhang Y Y, Son H, Zhang J, Dresselhaus M S, Kong J, Liu Z F. Raman spectra variation of partially suspended individual single-walled carbon nanotubes. J Phys Chem C, 2007, 111(5): 1983—1987[DOI]

21 Xie L M, Liu C, Zhang J, Zhang Y Y, Jiao L Y, Jiang L, Dai L, Liu Z F. Photoluminescence recovery from single-walled carbon nanotubes on substrates. J Am Chem Soc, 2007, 129 (41): 12382—12383[DOI]

22 Duan X J, Son H, Gao B, Zhang J, Wu T J, Samsonidze G G, Dresselhaus M S, Liu Z F, Kong J. Resonant Raman spectroscopy of individual strained single-wall carbon nanotubes. Nano Lett, 2007, 7(7): 2116—2121[DOI]

23 Gao B, Duan X J, Zhang J, Wu G, Dong J M, Liu Z F. G-band variation of individual single-walled carbon nanotubes under torsional strain. J Phys Chem C, 2008, 112(29): 10789—10793[DOI]

24 Gao B, Duan X J, Zhang J, Wu T J, Son H, Kong J, Liu Z F. Raman spectral probing of electronic transition energy E_{ii} variation of individual SWNTs under torsional strain. Nano Lett, 2007, 7(3): 750—753[DOI]

25 Yao Y G, Feng C Q, Zhang J, Liu Z F. "Cloning" of single-walled carbon nanotubes via open-end growth mechanism. Nano Lett, 2009, 9(4): 1673—1677[DOI]

26 Jiao L Y, Fan B, Xiao X J, Wu Z Y, Zhang J, Liu Z F. Creation of nanostructures with poly(methyl methacrylate)-mediated nanotransfer printing. J Am Chem Soc, 2008, 130(38): 12612—12613[DOI]

27 Jiao L Y, Xiao X J, Wu Z Y, Zhang J, Liu Z F. Selective positioning and integration of individual single-walled carbon nanotubes. Nano Lett, 2009, 9(1): 205—209[DOI]

28 Jiao L Y, Xiao X J, Liu Z F. Manipulation of ultralong single-walled carbon nanotubes at macroscale. J Phys Chem C, 2008, 112(27): 9963—9965[DOI]

29 Chinese patent: 200910080079.2

30 Li Y M, Kim W, Zhang Y G, Rolandi M, Wang D W, Dai H J. Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. J Phys Chem B, 2001, 105(46): 11424—11431[DOI]

31 Li Y M, Peng S, Mann D, Cao J, Tu R, Cho K J, Dai H J. On the origin of preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes. J Phys Chem B, 2005, 109(15): 6968—6971[DOI]

32 Hu P A, Xiao K, Liu Y Q, Yu G, Wang X B, Fu L, Cui G L, Zhu D B. Multiwall nanotubes with intramolecular junctions (CN_x/C): Preparation, rectification, logic gates, and application. Appl Phys Lett, 2004, 84(24): 4932—4964[DOI]

33 Xiao K, Liu Y Q, Hu P A, Yu G, Fu L, Zhu D B. High performance field-effect transistors made of a multiwall (CN_x/C) nanotube intramolecular junction. Appl Phys Lett, 2003, 83(23): 4824—4826[DOI]

34 Ma X C, Wang E G. CN_x/carbon nanotube junctions synthesized by microwave chemical vapor deposition. Appl Phys Lett, 2001, 78(7): 978—980[DOI]

35 Chai Y, Zhang Q F, Wu J L. A simple way to CN_x/carbon nanotube intramolecular junctions and branches. Carbon, 2006, 44: 687—691[DOI]

36 Liao L, Liu K H, Wang W L, Bai X D, Wang E G, Liu Y L, Li J C, Liu C. Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior. J Am Chem Soc, 2007, 129(31): 9562—9563[DOI]

37 Lefebvre J, Homma Y, Finnie P. Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2003, 90(21): 217401[DOI]

38 Freitag M, Perebeinos V, Chen J, Stein A, Tsang J C, Misewich J A, Martel R, Avouris P. Hot carrier electroluminescence from a single carbon nanotube. Nano Lett, 2004, 4(6): 1063—1066[DOI]

39 Hertel T, Walkup R E, Avouris P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. Phys Rev B, 1998, 58(20): 13870—13873[DOI]

40 Souza Filho A G, Jorio A, Hafner J H, Lieber C M, Saito R, Pimenta M A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Electronic transition energy E_{ii} for an isolated (n,m) single-wall carbon nanotube obtained by anti-Stokes/Stokes resonant Raman intensity ratio. Phys Rev B, 2001, 63: 241404[DOI]

41 Orellana W, Miwa R H, Fazzio A. First-principles calculations of carbon nanotubes adsorbed on Si(001). Phys Rev Lett, 2003, 91(16): 166802[DOI]

42 Lee J Y, Cho J H. Band-gap opening in metallic carbon nanotubes adsorbed on H/Si(001). Appl Phys Lett, 2006, 89: 023124[DOI]

43 Minot E D, Yaish Y, Sazonova V, Park J Y, Brink M, McEuen P L. Tuning carbon nanotube band gaps with strain. Phys Rev Lett, 2003, 90(15): 1656401

44 Gao B, Jiang L, Ling X, Zhang J, Liu Z F. Chirality-dependent Raman frequency variation of single-walled carbon nanotubes under uniaxial strain. J Phys Chem C, 2008, 112(51): 20123—20125[DOI]

45 Crespi V H, Cohen M L, Rubio A. In situ band gap engineering of carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 1997, 79(11): 2093—2096[DOI]

46 Tombler T W, Zhou C W, Alexseyev L, Kong J, Dai H J, Liu L, Jayanthi C S, Tang M J, Wu S Y. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. Nature, 2000, 405: 769—772[DOI]

47 Collins P G, Bradley K, Ishigami M, Zettl A. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. Science, 2000, 287: 1801—1804[DOI]

48 Martel R, Schmidt T, Shea H R, Hertel T, Avouris P. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. Appl Phys Lett, 1998, 73(17): 2447—2449[DOI]

49 Zhou C W, Kong J, Yenilmez E, Dai H J. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. Science, 2000, 290: 1552—1555[DOI]

50 Derycke V, Martel R, Appenzeller J, Avouris P. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. Nano Lett, 2001, 1(9): 453—456[DOI]

51 Suzuki S, Bower C, Watanabe Y, Zhou O. Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles. Appl Phys Lett, 2000, 76(26): 4007—4009[DOI]

52 Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H J. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. Nature, 2003, 424: 654—657[DOI]

53 Zhang Z Y, Liang X L, Wang S, Yao K, Hu Y F, Zhu Y Z, Chen Q, Zhou W W, Li Y, Yao Y G, Zhang J, Peng L M. Doping-free fabrication of carbon nanotube based ballistic CMOS devices and circuits. Nano Lett, 2007, 7(12): 3603—3607[DOI]

54 Smith B W, Monthioux M, Luzzi D E. Encapsulated C_{60} in carbon nanotubes. Nature, 1998, 396: 323—324[DOI]

55 Hirahara K, Suenaga K, Bandow S, Kato H, Okazaki T, Shinohara H, Iijima S. One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes. Phys Rev Lett, 2000, 85(25): 5384—5387[DOI]

56 Lee J, Kim H, Kahng S J, Kim G, Son Y W, Ihm J, Kato H, Wang Z W, Okazaki T, Kuk Y. Bandgap modulation of carbon nanotubes by encapsulated metallofullerenes. Nature, 2002, 415: 1005—1008[DOI]

57 Lin Y M, Appenzeller J, Knoch J, Avouris P. High-performance carbon nanotube field-effect transistor with tunable polarities. IEEE Trans Nanotechnol, 2005, 4(5): 481—489[DOI]

58 Collins P G, Arnold M S, Avouris P. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. Science, 2001, 292: 706—709[DOI]

Axial band structure engineering of single-walled carbon nanotubes

XIAN XiaoJun & LIU ZhongFan*

Centre for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) possess superior electronic properties that make them ideal candidates for making next-generation electronic circuits. Many challenges exist for the real applications of SWNTs-based electronic chips, including diameter and chirality controlled growth, separation of metallic and semiconducting SWNTs as well as device fabrication and integration. Researches on SWNTs chips offer new opportunities and challenges for chemists, since most of the challenges are intrinsically the issues of chemistry. We have been working on SWNTs electronic devices in the last decade following a general concept of axial band structure engineering. A number of techniques have been developed to tune the local band structures of SWNTs, including temperature-oscillation CVD growth, pulsed CVD growth, substrate-induced band structure modification, and deformation-induced band structure modification, which will be reviewed in this article together with the relevant works done by other groups.

Keywords: Carbon nanotubes, CVD, CMOS devices, Axial band structure engineering of SWNTs, Nanotransfer printing technique