

碳纳米管与纳电子学

Carbon Nanotubes and Nanoelectronics

吴全德

(北京大学纳米科学与技术研究中心、电子学系,教授、中国科学院院士 北京 100871)

薛增泉

(北京大学纳米科学与技术研究中心、电子学系,教授 北京 100871)

一、我国亦应重视发展纳电子学

近些年,人们都会明显地感觉到计算机、通信器材、家用电器等更新换代很快。10年后会是什么样子,谁也说不清楚。先进国家政府和大企业家都想抢占新的制高点,控制高科技的发展方向,因此不惜投入大量的资金和设立相应的课题。笔者等人(吴全德、薛增泉、刘忠范)深感此事的重要性和迫切性,建议北京大学尽快成立纳米科学与技术研究中心,得到北大领导的重视和支持,遂于1997年9月成立了该中心;还向国家自然科学基金委员会提出“纳米电子学基础研究”重大项目建议书^[1],经基金委信息部和化学部受理并组织专家评审后,获基金委批准,从1998年开始执行,为期4年。

科技发展愈来愈快,美国政府提出信息高速公路、数字地球等新概念和规划,影响和带动了全球的发展。自东南亚出现经济危机以来,美国以其高科技实力,仍显示出强盛的经济态势。1998年克林顿总统的研究与发展预算决定紧急加倍资助信息技术和更多的人才培养。美国21世纪研究与发展资助的重点为:生命科学、环保科技、材料科学和纳米科技;纳米科技中又以纳电子学为优先资助领域。美国总统研究与发展预算强调了长项投资(longterm investments);1999年为2360亿美元;2000年基础研究占科技投资的22.8%,应用研究占20.6%,设备装置占3.9%,技术发展占52.7%。新预算中称之为21世纪的信息技术中包括电子元件、计算机、通信和信息技术,2000年总预算经费将是3660亿美元。

目前计算机和信息技术的基础是超大规模集成电路;但下个世纪的基本元件将是纳电子集成电路。它是微电子器件发展的下一代,有自己的理论、技术和材料。现在微电子器件的主要材料是硅,而下一代电子器件的材料是什么?随着碳纳米管的发现和深入研究,已发现它有很多新奇的特性,特别

是有非常理想的电学特性,可能在未来的纳电子器件中起重要作用。碳元素与硅属同一族,在地球和宇宙中更普遍地存在,因此碳可能是21世纪纳电子器件的主流材料。

二、纳电子器件

集成电路的集成度不断提高,其产品的更新换代很快,按摩尔(Moore)定律,每18个月芯片上的元件数增加1倍。按其预言,至2010年集成电路中元件尺寸将降到纳米量级。《中国科学院院刊》1999年第1期上发表的“从电子管和晶体管的发展看纳米电子学”^[2](吴全德在一次香山科学讨论会上的发言),从电子学发展历史讨论其发展规律,认为:“利用载流子的各种量子特性,研究纳米(1~100纳米)条件下,放大、振荡、信息加工、数字存储等新现象和新规律,以及采用什么新材料、新技术和新工艺,来指导纳米电子器件和纳米电子集成阵列的设计和开发,这就是崭新的纳米电子学。”

如果说微电子器件的基本结构是pn结,那么21世纪的纳电子器件的基本结构则有待实践解决,而文献[2]认为是:纳米点和隧道结。纳米点系指1~100纳米的金属或半导体粒子,也称量子点或岛。此时器件的物理尺寸与其中的电子自由程可以比拟,将出现介观物理所描述的一切现象。在非弹性散射自由程以内,呈现的主要特征有:量子电阻($R_q = h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$)、库仑阻塞(隧穿结电阻 $R_T > R_q$, 纳米点荷电能 $e^2/C > kT$, 这里C是结电容)和普适电导涨落,并且有相位记忆效应。纳电子器件的信号加工系统显示了某些与传统情况的惊人的不同。为了描述这类新现象,考虑最简单量子系统间的相互作用过程,相应于布尔代数的0态和1态,即字节(bit),将以量子字节(qubit)来代替。由于量子系统中载流子的振幅和相位的迭加具有多种态,因此量子字节将会多于(0,1)两种态,这将给出更多信息。基于量子特性,纳电子器件的基本结构是隧

道结和量子点隧道结。北大纳米中心已取得一系列室温和大气下的结果。为满足今后的集成要求,所有隧道结最好都做在同一绝缘面上。例如在一个绝缘层上的纳米粒子左右两边各做一个电极,形成在一条直线上的两个隧道结;再在 90° 方向上做成第三个电极和隧道结,构成平面型三极管,这是最简单的具有放大性能的横向器件,有人称之为单电子三极管;进而可以构成纳电子集成电路。

三、碳纳米管及其特性

微电子器件的基本材料是硅,下一代纳电子器件的材料是什么?有人认为是有机/无机复合材料。但进一步具体地说,目前还不清楚。碳纳米管及其衍生物可能是有希望的材料。

碳纳米管是日本学者饭岛 (Iijima) [3] 在 1991 年发现的,是碳异构体家族中的一个新成员,它被看成是由层状结构的石墨片卷成的无缝空心管,有多层的,也有单层的,其直径约在 1 纳米至几十纳米之间;由于卷的角度和直径不同,会出现不同的结

构,左螺旋的,右螺旋的,不存在螺旋的;结构不同,导电特性亦不同,有的是金属性的,有的是半导体性的。单层石墨片卷成的称为单壁碳纳米管,多层石墨片卷成的称为多壁碳纳米管。1998 年 de Heer 等人证明了碳纳米管在室温下具有弹道输运电子的特性,因此它有极小的电阻。为了展开基础研究,北大纳米中心集中在单壁碳纳米管上进行研究。

北大化学系顾镇南教授的课题组在多年富勒烯研究的基础上,开展了单壁碳纳米管的研究。他们利用新型的催化剂在一定的电弧条件下,每天可获得 10 克纯度约为 70% 的粗产品,经纯化可使单壁碳纳米管的纯度超过 90%。纯化后的单壁碳纳米管经强酸氧化后,将其裁剪和分离成不同长度(例如 15~20 纳米)的单壁碳纳米管。经裁剪的单壁碳纳米管极易分散在水中而形成水溶胶,为进一步进行化学修饰、功能化和模板装打下基础。另外,利用不同的催化剂,可以制备成不同直径的单壁碳纳米管,为研究和制备以单壁碳纳米管为基础的纳电子器件单元提供了可选择的原料。

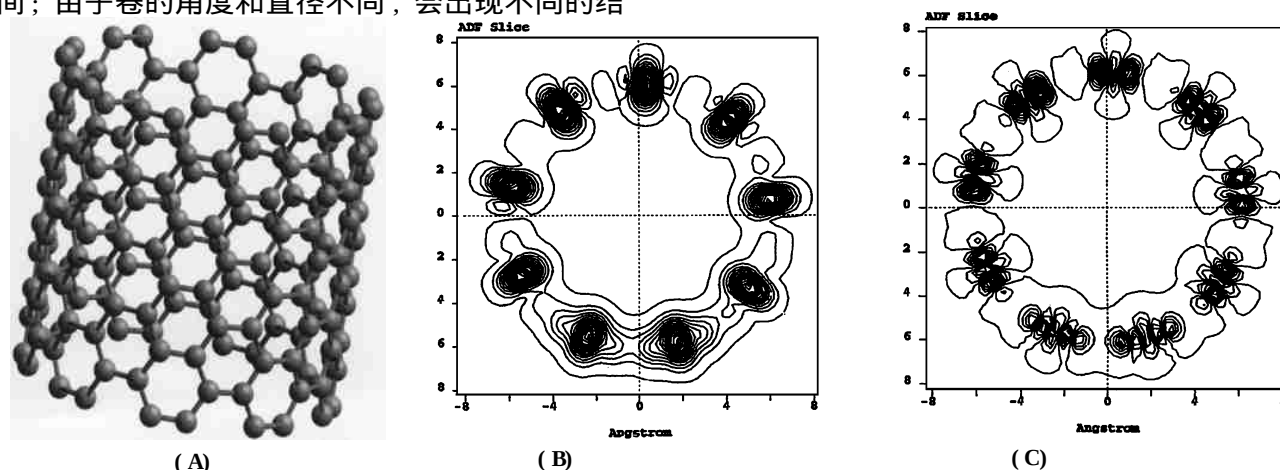


图 1 (9,9) 碳纳米管的电子云分布:(A) 管壁电子云,(B) 端口第一层电子云,(C) 第二层电子云

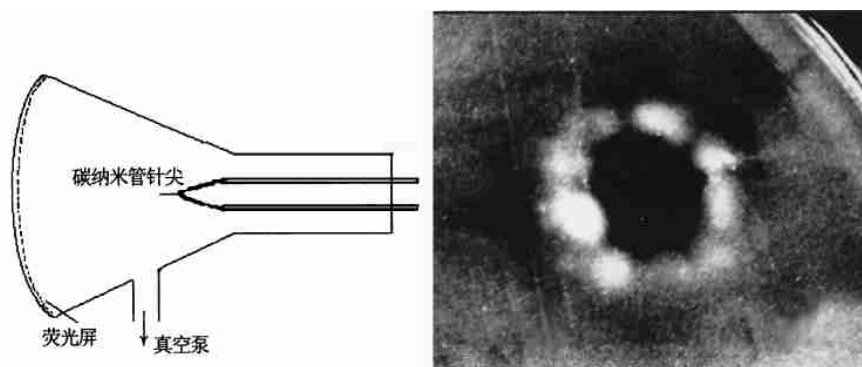


图 2 (A) 场发射显微镜(FEM)结构示意图;(B) (9,9)型的单壁碳纳米管端口 FEM 像

已有一些书籍、文献介绍和讨论碳纳米管的结构与特性。北大纳米中心的当前工作集中在直径为 1.4 纳米的短单壁碳管。图 1A 示出此种短单壁碳纳

米管的结构图,它属于 (9,9) 型,具有金属导电特性(限于篇幅,这里不作解释)。图 1B 示出端口第一层碳原子所在平面中的电子云分布。该层有 18 个碳原子,但由于开口处的力键断开,原子排列产生重构,电子云集中于 9 个区域。图 1C 为端口下的第二层碳原子所在平面的电子云分布。这里已可分开 18 个原子,但仍有重构的影响。这是北大长江特聘教授彭练矛提供的理论计算结果。

图 2 为场发射显微镜(FEM)的示意图,把直径 1.4 纳米的短单壁碳纳米管组装到可加热发叉形钨丝的顶端上。当该装置达到超高真空后,先将钨丝加热去气,再将可调的直流高压加

到荧光屏(接正电极)和钨丝(接负电极)上,调节电压,观察荧光屏上的图像。图 2B 是拍摄到的一张照片。按一般 FEM 的介绍,常用的金属针尖,不可能获得有原子分辨率的照片,现在采用 1.4 纳米(9,9)型的单壁碳纳米管,拍到了与图 1B 对应的结果。

四、短碳纳米管的特性和应用

1. 将短单壁碳纳米管竖立于金属表面

北大薛增泉教授课题组利用这种短单壁碳纳米管的水溶胶体,将纳米管组装于晶态金膜表面,实现了碳纳米管站立起来的目的。用扫描隧道显微镜清楚地观测了碳纳米管竖立的情况,并测量了碳纳米管的直径为 1.4 纳米,高为 10~15 纳米(见图 3)。

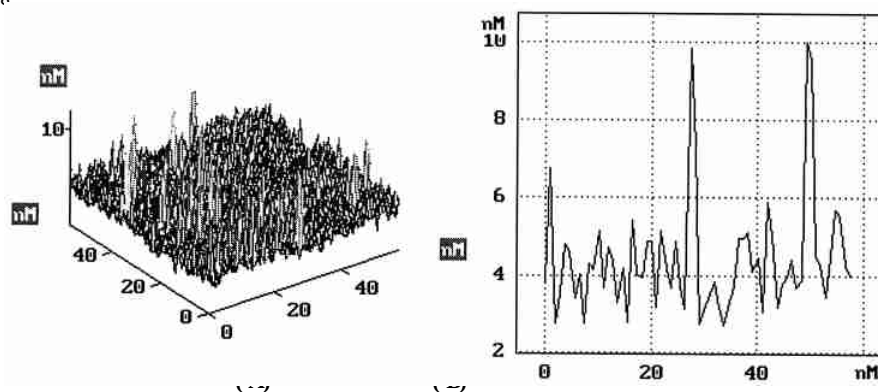


图 3 短单壁碳纳米管站立在金表面上的扫描隧道显微镜像:
(A) 三维像, (B) 平行于 x 轴的碳纳米管尺寸分布

进一步测量碳纳米管运输电流的能力,并得到了电流像(见图 4)。实验发现单壁碳纳米管是分离地站立在 Au 薄膜表面,相对于 Au 薄膜单壁碳纳米管有很强的电流发射能力。测得每根管运输的电流为 ~30nA,可以用来作纳米导线。

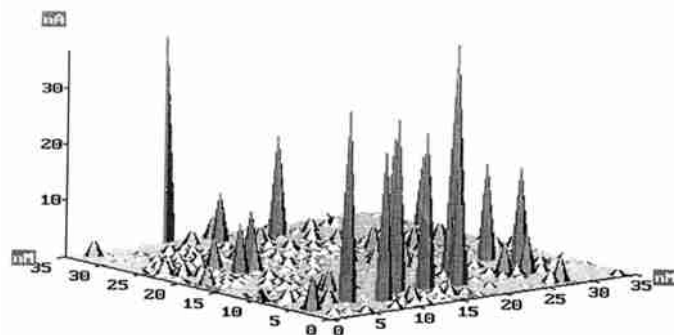


图 4 短单壁碳纳米管站立在金表面上的扫描隧道显微镜的电流像

2. 短单壁碳纳米管作 STM 针尖

单壁碳纳米管站在 Au 表面的结构与特性可以有很多应用,其中之一是用作扫描探针显微镜

(SPM) 的针尖。我们首先成功地制造了扫描隧道显微镜 (STM) 的针尖,观测了 Au 薄膜晶粒结构像,具有很好的景深层次,由于针尖很细,可以用来观察纳米坑底的结构。也观测了高定向石墨 (HOPG) 原子分辨像(见图 5)。这种针尖具有很好的稳定性和可靠性。在通常情况下,单壁碳纳米管的前端可能是开口的或半球帽形的,它的原子结构和电子云分布经过计算、测量都可能知道,用一根已知结构的探针去分析未知样品,将会改进 SPM 的分析能力,因此这是非常有前途的一种新型探针。

3. 短单壁碳纳米管的电学特性

碳纳米管应用最有作为的领域是纳电子器件,它可作为器件的功能材料,也可以作为导电的纳米线。Dekker 等人^[4]在硅基底上的电极间置放上碳纳米管制成了横向碳纳米管三极管,随门电压的改变,

源与漏之间的电流被控制,呈现出碳纳米管中电流传输的量子特性。这个特性与单电子管的单电子输运特性相似,这是值得注意的。随着碳纳米管的结构和导电特性不同,这个可控电流可能也将不同。由于碳纳米管是躺在硅基底上,电学分布参量影响大,因此测量是在 4K 下进行的。

组装在 STM 针尖上的单壁碳纳米管,可以在与基底垂直方向上进行测量,这将显著地减小环境分布参量的影响,从而提高测量温度。我们用这种技术在室温下测量了具有量子特性的 I-V 曲线,并设计了室温单电子器件的结构(见图 6)。它表明了单壁碳纳米管的电学特性与器件结构。

4. 碳纳米管可能成为纳电子器件的主流材料

将单壁碳纳米管竖直组装在晶态金属膜表面,除用于测量其电学特性,制作 SPM 的针尖外,还有其它重要的应用。(1) 电子显微镜的相干电子源 在室温下就可以测得单壁碳纳米管中的弹道电子输运效应,呈现无电阻现象。其发射电子束流可能是相干的,可以制造极高分辨的、全息用于电子显微镜的高亮度电子源。(2) 高效场发射电子源 单壁碳纳米管在晶态金薄膜表面可以很容易地组装成阵列。我们测得每个单管可以输运大于 50nA 的电流,每平方厘米可以组装 10^{13} 个单壁碳纳米管,提供电流密度达 10^6 A/cm^2 。按我们在场发射实验中的测量,每根单壁碳纳米管输运电流是微安级的,从电子的无电阻输运推导出电流密度为 10^9 A/cm^2 ^[5],有的实验研究结果认为达到毫安级是可能的[6],所

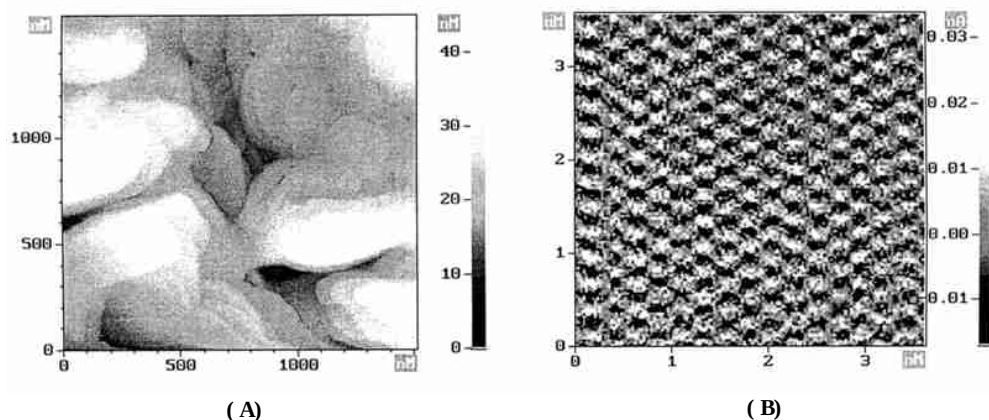


图5 单壁碳纳米管针尖的 STM 像:(A) 金晶粒膜,(B) 高定向石墨的原子像

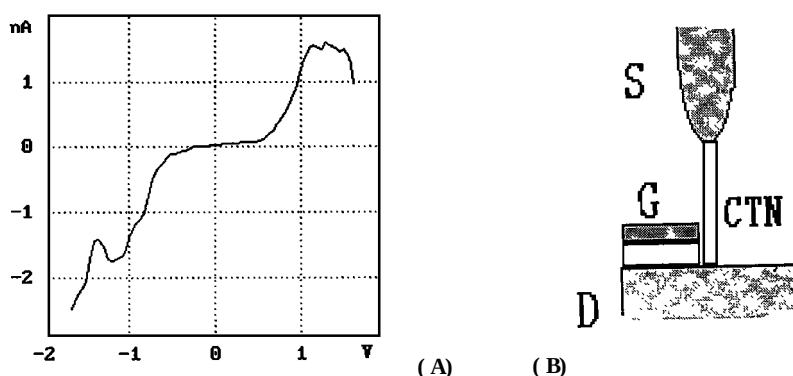


图6 单壁碳纳米管纵向特性与器件结构:(A) $I-V$ 曲线,(B) 三极管

以组装单壁碳纳米管阵列作为场电子源的潜在能力是极惊人的。(3) 极高分辨率的显示器件 现在人们在研究用硅尖阵列和金刚石薄膜的场发射特性电子显示屏。如果采用单壁纳米管阵列制作显示屏,它的可能分辨率也是惊人的,是目前已知的其它技术不可能达到的。

(上接第 30 页)

职业教育与社会经济发展良性互动的循环机制。

第三,应实行制度创新,走社会化办学的道路,增加职业教育供给渠道 改革以来,职业教育被推向了市场,职业教育机构在市场中求生存、图发展。但国家对整个职业教育管理体制却还保持着计划经济下的运行方式,导致职业教育供给渠道单一(政府供给),民营等其他经济成分难以进入职教领域。实行制度创新,打破垄断,走社会化办学的道路,拓展职业教育的供给渠道,已成为发展职业教育的必然选择。由于社会化办学形式的灵活性,更能适应社会对各种类型职业教育人才的需求,可促使职业教育走出供给短缺与需求不足的困境。

第四,应加强职业教育内部体制改革,建立产教结合的职业教育新体制 职业教育本身人力资

现今国际上很多实验室都在追求将碳纳米管竖直地组装在金属表面上,可用于研究碳纳米管的物理、化学特性。用这类结构研究碳纳米管的电学特性,并将利用这些特性组建新型纳电子器件,如放大器、振荡器和电子开关,以及基于此类器件的纳电子集成电路,再进而用它组建未来的计算机和自动器,作为未来科技和经济的重要基础。所以研究单壁碳纳米管用于纳

电子器件中具有不可估量的意义。从最基本的单壁纳米碳管切入,开展纳电子学研究可能是纳米科技发展的重要途径。在这个领域中的研究,大家都处在同一起跑线上,只要我们抓住机遇,努力奋斗,就非常有希望做出处于国际先进水平的工作。

参考文献

- [1] 吴全德,薛增泉,刘忠范. 纳米电子学基础研究. 吴全德文集,北京大学出版社,1999,353~362
- [2] 吴全德. 从电子管和晶体管的发展看纳米电子学. 中国科学院院刊,14(1),1999,24~27
- [3] Iijima S, Nature, 1991, Vol. 358, 56-58
- [4] Dekker C, Physics Today, 1999, Vol. 52, 22-28
- [5] De Heer W, Bulletin of American Physical Society, 1999, 44(1), 419
- [6] Grangard E et al, Bulletin of American Physical Society, 1999, 44(1), 420

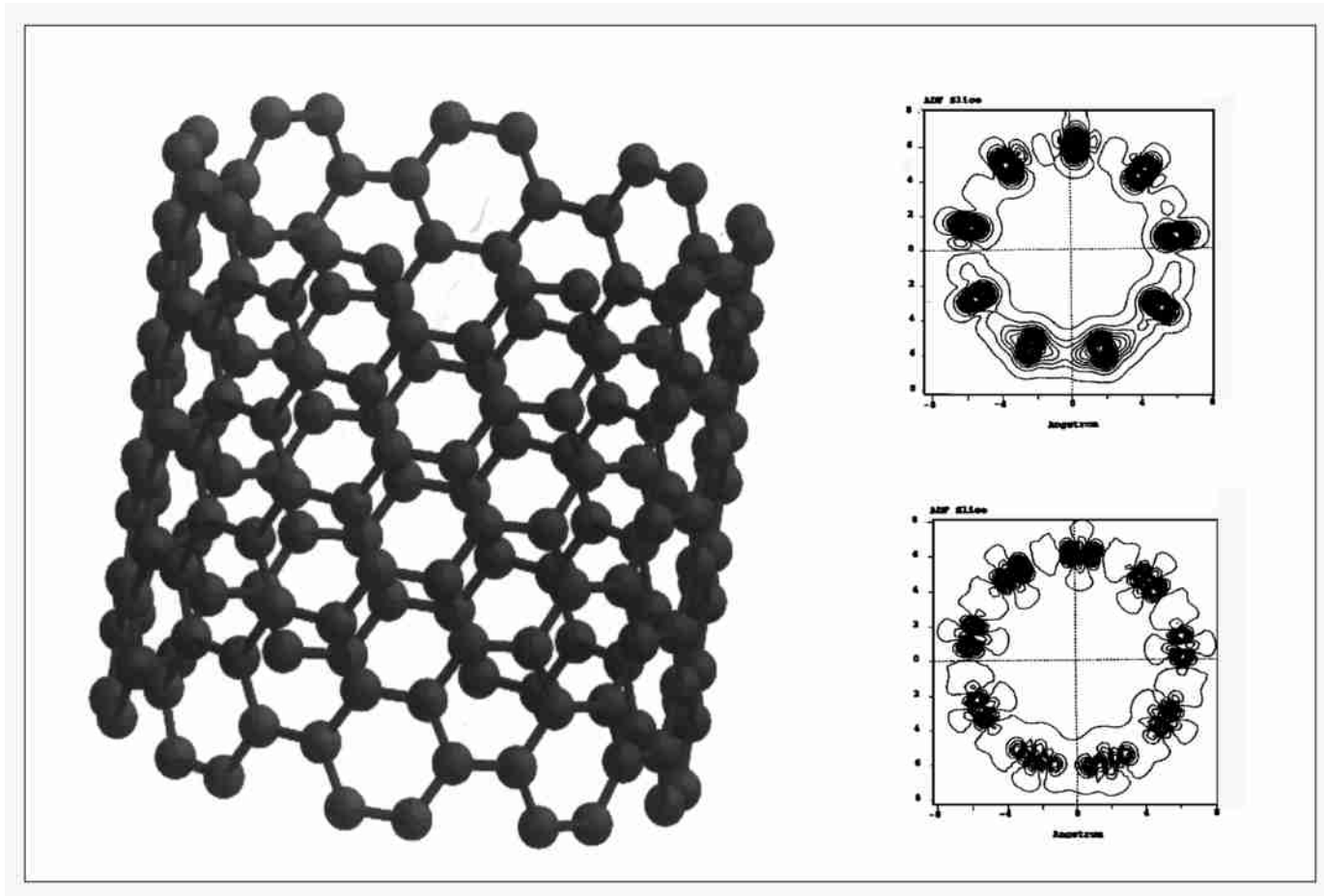
(责任编辑 王宏章)

本供给短缺,实际上是职业教育内部制度供给短缺的必然结果。长期以来职业教育追求学历教育、应试教育模式,缺少自身的职业和技能训练的特点,使得职业学校毕业生在就业市场上没有自己的特点和优势。职业教育要走出这种误区,必须走产教结合的路子。职业学校应是职业教育的一个产业实体,是职业人力资本的孵化器,应发展围绕职业训练、技能操作为中心的教学企业,使学生得到职业训练和技能培养,毕业后他们就是一批训练有素的职业劳动者,而不需要像普通学校毕业生那样有一个较长的对社会、职业熟悉的过程。这应是当前职业教育学校内部改革的突破口。

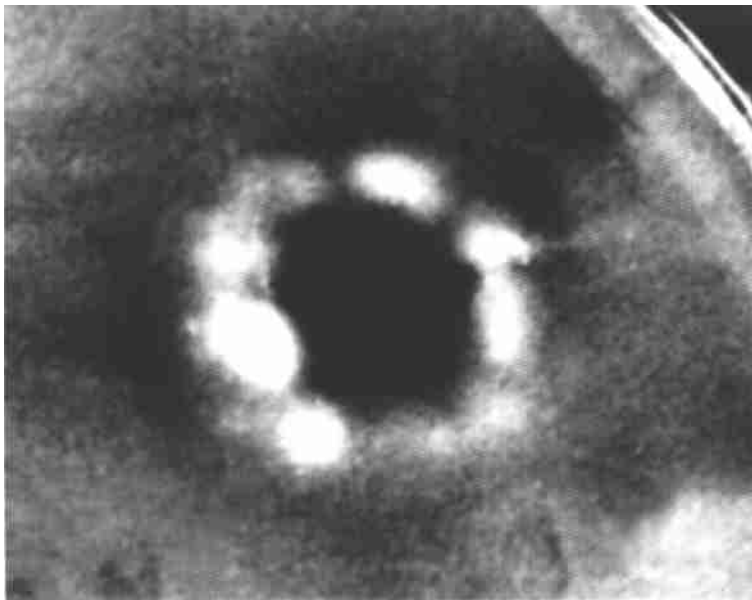
(责任编辑 肖庆山)

碳纳米管与纳电子学

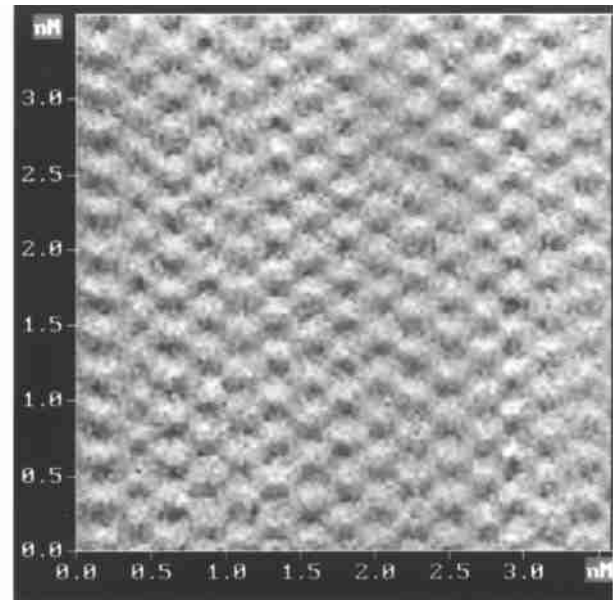
(见吴全德 薛增泉文)



(9,) 碳纳米管的电子云分布:(A) 管壁电子云,(B) 端口第一层电子云,(C) 第二层电子云



(9,9)型的单壁碳纳米管端口 FEM 像



单壁碳纳米管用作 STM 的针尖, 观测到的高定向石墨的原子像