



纳米科学与技术

碳纳米管与石墨烯器件物理

[美] H.-S. 菲利普·黄 [美] 德基·阿金旺德 著
郭雪峰 张洪涛 译



科学出版社

CAMBRIDGE



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

碳纳米管与石墨烯器件物理

[美] H.-S. 菲利普·黄 [美] 德基阿金旺德 著
郭雪峰 张洪涛 译



科学出版社

北京

内 容 简 介

这是第一部讲解实用纳米管器件性能和应用的入门级教科书。本书从基础概念讲起,使读者不需要高等背景知识便可以充分了解书中的主要观点和结论。此外,本书还讨论了纳米晶体管和互连技术,以及石墨烯的基本物理特性。书中每章末尾的习题有助于读者检验对所阅读内容的理解程度,并帮助读者深入领悟书中所发展的分析技能。

这是一部半导体器件物理和纳电子学领域的理想教科书,适合于高年级本科生和研究生课程教学。对于专业器件工程师及相关研究者,本书也是一部完美的自学教材。

Carbon Nanotube and Graphene Device Physics, first edition (978-0-521-51905-2) by H.-S. Philip Wong, Deji Akinwande first published by Cambridge University Press 2011
All rights reserved.

This simplified Chinese edition for the People's Republic of China is published by arrangement with the Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.

© Cambridge University Press & China Science Publishing & Media Ltd. 2013

This book is in copyright. No reproduction of any part may take place without the written permission of Cambridge University Press and China Science Publishing & Media Ltd.

This edition is for sale in the People's Republic of China (excluding Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan Province) only.

此版本仅限在中华人民共和国境内(不包括香港、澳门特别行政区及台湾地区)销售。

图书在版编目(CIP)数据

纳米科学与技术 / 白春礼总主编. —北京: 科学出版社, 2014

国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-042826-4

I. ①纳… II. ①白… III. ①纳米技术 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 299072 号

丛书策划: 杨 震 / 责任编辑: 张淑晓 张 星 / 责任校对: 胡小洁

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京鹰诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2015年1月第一版 开本: 720×1000 1/16

2015年1月第一次印刷 印张: 14 1/2

字数: 270 000

定价: 12 000.00 元 (全 80 册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

这是一部优秀且适时的有关碳纳米管物理和应用的书籍,是从事这一热门领域的研究人员和学生的必备读本。

Yuan Taur,加利福尼亚大学圣地亚哥分校

这是一部我渴望已久的教科书。作者非常及时地提供了一部系统连贯的涵盖碳纳米管器件物理的教材。内容构思和编排精妙,因此无论是对于这一领域了解甚少的初学者,还是对于具有“实战”经验的研究人员,这部书都非常有价值。我向那些对“后硅时代”电子学感兴趣的人们强烈推荐此书。

Bin Yu,纽约州立大学阿尔巴尼分校

我向那些想学习碳纳米管基本原理和应用的学生、工程师及科研人员强烈推荐这部教科书。这将会使他们的学识从碳纳米管材料技术和固态物理拓展到其在纳电子学和微纳系统领域的应用。对碳纳米管和石墨烯器件有着浓厚兴趣的读者有可能通过此书全面了解纳米技术发展道路上的最新课题与挑战。

Simon Deleonibus,IEEE 院士;CEA-LETI 首席科学家和研究总监
MINATEC,格勒诺布尔,法国

这本书是一部关于碳基电子学极好的综述,特别是向读者清晰地描述了有关碳纳米管物理和电子现象的最新进展,同时也展望了这一纳米技术的新应用。本书详细地介绍了碳固态物理的重要内容,有助于读者了解碳基晶体管和相关的纳米电路的基本原理,因此,无论专家还是学生都会喜欢它。此外,从全球的角度来看,碳基电子学已成为支撑信息时代在计算、传感及互联网方面持续发展的关键纳米科学。

Giovanni de Micheli,瑞士洛桑联邦理工学院

这是一部非常优秀的教材,涵盖了碳纳米管器件从固体材料和器件物理相关的基础量子物理到包括互连技术、场效应晶体管以及传感器等在内的应用领域的各个方面;也是第一部介绍具有重要应用前景的纳电子学领域的全面教材,意在增强本科生、研究生、科研工作者以及专业工程师对这一领域的认识,提高他们自身的竞争力。

Cor Claeys,微电子研究中心,鲁汶,比利时

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!

中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

自从 1991 年碳纳米管被重新发现以来,已经经过了很长的一段时间。在这段时间内,全球的众多学者开展了大量的研究工作,探索碳纳米管的基本性质及其应用。在经历了二十年发展的今天,那些原本只属于某些学者的相关知识和理解已经相当普及,并被广泛接受,因此编著一部这方面的教科书的时机已经成熟。本书主要介绍碳纳米管的基础固体物理和器件物理以及少量有关石墨烯方面的内容。之所以关于石墨烯的内容不多,主要是由于石墨烯器件物理还处于发展阶段,尚不成熟。

我们首先论述有关石墨烯的固体物理特性,然后讨论纳米管固体物理,这些都为金属和半导体纳米管的固体物理奠定了基础。此外,我们对石墨烯和石墨烯纳米带的器件物理也进行了基础性介绍和有限的讨论。本书适合那些已经具备基础半导体器件知识的高年级本科生和研究生。那些具有良好固体物理背景的学生将会发现,本书提供的内容与其所具有的物理背景十分吻合,并且可以帮助他们加深对这一可能对未来社会产生巨大影响的新材料的认识。无论是从事材料、器件和电路领域的学者,还是探索纳米科技新观点与应用的研究人员,他们都会发现这是一部有吸引力的参考书,并且能从中获得有关古老碳家族的崭新知识。有关碳纳米管潜在应用的研究正在突飞猛进地发展。我们努力避免简单地罗列应用上的频繁进展,因为教科书无法跟上科学发展的脚步。相反,我们把注意力集中在物理基础和原理上面,以便读者能够将这些基础和原理比较轻松地应用到未来的科学探索中去。分散于书中的众多参考文献为感兴趣的读者提供了更多更详尽的技术资料。但限于篇幅,很多出色的文献并未列于其中。对于这一迅速发展的新兴领域,那些酷爱阅读的人将会在不断追踪技术文献中获得极大的学习乐趣。

当我们中的一员还在位于纽约州 Yorktown Heights 的 IBM 沃森研究中心工作的时候,就开始了我们的“碳之旅”。Richard Martel(蒙特利尔大学)和 Phaedon Avouris 十分慷慨地与我们分享了他们的知识与经验;管理层人员 John Warlaimont 和 Tom Theis 在工业性研究实验室创造出了一个培养智力人才的良好环境。本书的核心内容成形于 2005 年秋季斯坦福大学的研究生课程。我们要感谢那些提出中肯问题和提供改进建议的学生。我们也希望借此感谢那些为本书最终版的提高而花费宝贵时间的所有审阅者。我们回复了多数评阅者的意见和建议,但由于时间所限,无法回复所有的人,在此深表歉意。感谢 Tayo Akinwande (MIT)、Phaedon Avouris (IBM)、Zhihong Chen (IBM, Purdue)、Azad Naeemi (Georgia

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 碳纳米管概论	1
1.1 简介	1
1.2 碳管的曲折发展简史	3
1.3 碳纳米管的合成	11
1.3.1 化学气相沉积法	12
1.3.2 电弧法	13
1.3.3 激光烧蚀法	14
1.4 表征技术	14
1.5 非碳纳米管	15
第 2 章 固体中的电子:基本介绍	17
2.1 简介	17
2.2 固体中电子的量子力学	17
2.3 真空中的电子	19
2.4 有限空间固体中的电子	20
2.5 具有周期性结构的固体中的电子:Kronig-Penney 模型	23
2.6 从 Kronig-Penney 模型中获得的重要观点	26
2.7 固体中的基本晶体结构	28
2.8 布拉维晶格	29
2.8.1 原胞基矢	31
2.8.2 基元晶胞	33
2.9 倒易晶格	34
2.9.1 倒易晶格的一些特性	36
2.9.2 第一布里渊区	36
2.9.3 一个例子:六方晶格	36
2.10 小结	37
2.11 习题集	37
第 3 章 石墨烯	41
3.1 简介	41

3.2	正格子	43
3.3	倒易晶格	44
3.4	电子能带结构	45
3.5	紧束缚能级色散	47
3.6	线性能量色散和载流子密度	54
3.7	石墨烯纳米带	57
3.8	小结	59
3.9	习题集	60
第4章	碳纳米管	62
4.1	简介	62
4.2	手性:描述纳米管的重要概念	63
4.3	碳纳米管晶格	65
4.4	碳纳米管布里渊区	70
4.5	对布里渊区的一般认识	73
4.6	手性纳米管的紧束缚色散	75
4.7	扶手椅型纳米管的能带结构	77
4.8	之字型纳米管的能带结构及其带隙的来源	79
4.9	紧束缚方法的局限性	81
4.10	小结	83
4.11	习题集	84
第5章	碳纳米管的平衡态性质	87
5.1	简介	87
5.2	一维自由电子态密度	87
5.3	之字型纳米管的态密度	89
5.4	扶手椅型纳米管的态密度	94
5.5	手性纳米管的态密度以及半导体性碳纳米管的一般态密度	96
5.6	群速率	99
5.7	有效质量	100
5.8	载流子密度	101
5.9	小结	106
5.10	习题集	107
第6章	理想量子电学性质	108
6.1	简介	109
6.2	量子电导	110
6.3	多壁碳纳米管的量子电导	114

6.4	量子电容	118
6.5	石墨烯的量子电容	120
6.6	金属性碳纳米管的量子电容	122
6.7	半导体性碳纳米管的量子电容	122
6.8	碳纳米管量子电容的实验验证	124
6.9	金属性碳纳米管中的动能电感	126
6.10	从普朗克到量子电导：以能量为基础来推导传导性质	128
6.11	小结	129
6.12	习题集	130
第7章	碳纳米管互连	132
7.1	简介	132
7.2	电子散射和晶格振动	132
7.3	电子平均自由程	137
7.4	单壁碳纳米管低场电阻模型	141
7.5	单壁碳纳米管高场电阻模型和电流密度	144
7.6	多壁碳纳米管电阻模型	146
7.7	传输线互连模型	147
7.8	无损碳纳米管传输线模型	152
7.9	有损碳纳米管传输线模型	153
7.10	碳纳米管和铜互连之间的性能比较	154
7.11	小结	156
7.12	习题集	157
第8章	碳纳米管场效应晶体管	160
8.1	简介	160
8.2	CNFETs 器件结构	161
8.3	表面势	164
8.4	欧姆接触 CNFETs 的弹道输运理论	168
8.5	包含漏电极光学声子散射的 CNFETs 弹道性理论	173
8.6	弹道性 CNFETs 的性能参数	175
8.7	量子 CNFETs	177
8.8	肖特基势垒弹道性 CNFETs	179
8.9	单极性 CNFETs	187
8.10	传统二维金属-氧化物-半导体场效应晶体管和弹道性一维晶体管之间的区别	188
8.11	小结	190

8.12 习题集	191
第9章 碳纳米管应用	195
9.1 简介	195
9.2 化学和生物传感器	196
9.3 扫描探针显微镜针尖	198
9.4 纳米电机械系统	199
9.5 电子场发射	200
9.6 柔性基底上的集成电子学	201
9.7 储氢材料	203
9.8 复合材料	204
参考文献	206
索引	210

第 1 章 碳纳米管概论

自然乃万物之源。

1.1 简 介

碳是一种既古老而又全新的材料。碳的应用可以追溯到远古时代,然而,碳材料的许多新的晶态存在形式直到最近几十年才被人们于科学实验中发现。这些全新的晶体形态包括巴基球(富勒烯)、碳纳米管(CNTs)和石墨烯,后两者列于图 1.1 中。碳纳米管又可以分为两类:单壁管和多壁管,如图 1.1(a)和图 1.1(b)所示。碳的这几种全新的存在形式与传统的石墨和钻石形成了鲜明的对比^①。尤其是它们都具有碳原子六方晶格的排列方式。此外,相对而言,碳纳米管和石墨烯占据更少的空间,因此它们通常被简称为少维材料,或低维材料,抑或是纳米材料。如果要给这些纳米材料一个尺度上的定义,纳米管的直径是人头发的 1/10 000,石墨烯的厚度是一张纸的 1/300 000。典型纳米管的直径为 1~100 nm,而石墨烯只有一个原子层的厚度(3.4 Å)。从根本上说,是低维尺度和独特的晶格排列方式共同使碳纳米管和石墨烯材料显示出独特的迷人魅力。

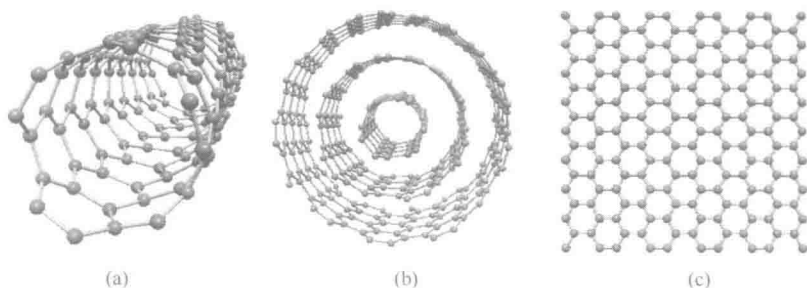


图 1.1 碳纳米管和石墨烯的球棍模型:(a) 单壁碳纳米管;(b) 多壁碳纳米管;
(c) 石墨烯,即单层石墨。球代表碳原子,棍代表碳碳键

本书的主题将围绕这些材料迷人的电学特性展开,同时介绍碳纳米管和石墨烯两部分内容,但主要重心还是放在碳纳米管方面。这是由于碳纳米管的研究始于 1991 年,而石墨烯的研究则始于 2005 年,更长的研究时间为人们对碳纳米管的

^① 碳可以形成最美的材料,如钻石,同时也可以形成最丑陋的材料,如石墨(铅笔芯)。

研究提供了更加深入的理解。如图 1.2 所示,我们可以从发表在三类主要学术期刊(物理、化学和电子工程)的文章数目看出人们对纳米管领域的研究热情与知识积累速度。的确,在过去的十年里,人们对碳纳米管的研究兴趣呈指数般增长,目前逐渐趋于饱和的论文发表标志着人们对碳纳米管基本性质的领悟达到成熟。相应地,许多有关碳纳米管材料新奇应用的研究论文数目在逐年增加,如图 1.3 所示。

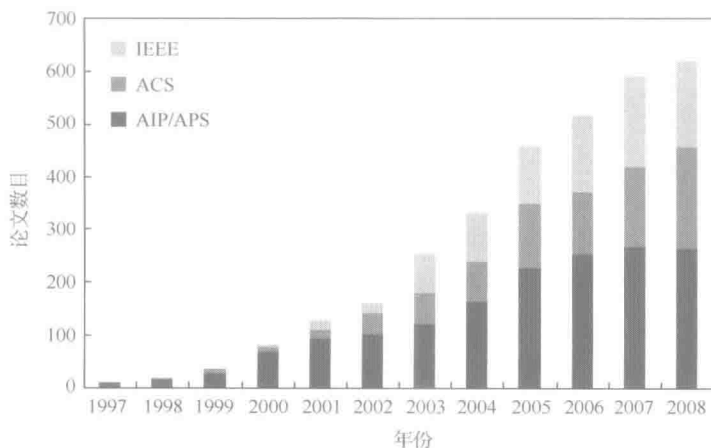


图 1.2 发表在国际杂志上题目中含有“碳纳米管”的论文数目的增长趋势。AIP/APS 分别代表美国物理研究所和美国物理学会,ACS 则是美国化学会的首字母缩写,IEEE 代表电气和电子工程师协会的各类杂志

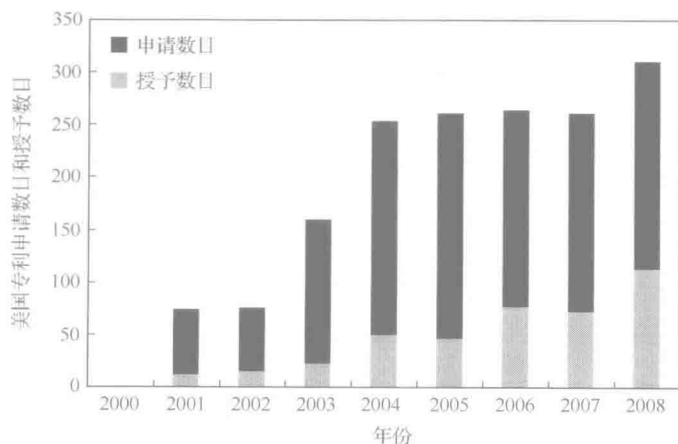


图 1.3 摘要中含有“碳纳米管”的美国专利申请数目和授予数目。从某种意义上来说,这说明人们对 CNTs 的应用兴趣在逐年增加

本章将从一个广泛的历史视角来展现碳纳米管的魅力,同时也会简要介绍一些合成与表征手段。其中包含一些非碳纳米管的内容,以免给读者造成只有碳原子才能形成纳米管的错误印象。本章的讨论仅是一个简要的概括,并不构成后面章节的基础。如果读者想要了解更加详细的技术资料,可以阅读最近的综合性评论,如 Avouris 等的综述^②。

1.2 碳管的曲折发展简史

碳纳米管的发现,更贴切地说是“偶然合成”,经历了一段稍微曲折的探索过程。在讲述下面的故事之前,读者应该意识到,天然的碳纳米管也许一直都处在某些我们未曾探索到的地方。只是那些地方(如果存在的话)还未被人类发现,或者至少可以说是没有人主动去找过。或者,长期以来,碳纳米管很可能已被人类不经意地制造出来。其中一个例子就是印度科学家曾经在一篇有趣的论文中报道,通过氧化一种特制的碳灰可以合成碳纳米管,这种碳灰名叫“kajal”,在南非普遍存在,曾在公元前 8 世纪用于眼部的深黑色化妆^③。严谨起见,我们在这里所介绍的碳纳米管的历史仅限于那些有明确证据的人工合成纳米管。最终这些碳纳米管的起源与它的同胞“兄弟”——碳纳米纤维和发丝状细纤维的发展有着千丝万缕的联系。所有这三种细长结构的碳,包括碳纳米管、碳纳米纤维和碳细纤维,都可以简单地归类为纤维状碳。它们的尺度和形貌如图 1.4 所示。

从历史角度来说,碳纤维的有目的地合成可以追溯到托马斯·爱迪生的时代,也就是 19 世纪晚期用电发光的开始时期。当时这些材料作为灯丝被成功地应用于需求不断增长的商业化白炽灯中。事实上,早在 1889 年,两位英国科学家就在一篇公开发表的美国专利上详细阐述了碳纤维的合成细节,他们当时所用的方法正是今天众所周知的化学气相沉积法(CVD)。这篇专利的第一页如图 1.5 所示。

值得注意的是,这篇专利中所提到的利用铁作催化剂分解氢气和气态烃(甲烷和乙烯为首选)来生长碳纤维的方法,在经历了一个世纪的碳材料研究之后,仍然被人们当作生长纳米纤维和纳米管的最普遍的方法。专利中的亮点还包括:在生长开始前用来烘烤并清除潮湿气体的排气孔 k,以及在高温生长过程中通过一个小开口(b^x)控制气体流动的进气口 c。碳纤维从铁质坩埚的底部和侧壁开始生长,可以填满 5 in(1 in=2.54 cm)高的腔体,密度高,导电性好。专利未能明确指

^② Ph. Avouris, Z. Chen and V. Perebeinos, Carbon-based electronics. *Nat. Nanotechnol.*, 2 (2007) 605-15.

^③ P. Dubey, D. Muthukumar, S. Dash, R. Mukhopadhyay and S. Sarkar, Synthesis and characterization of water-soluble carbon nanotubes from mustard soot. *Pramana*, 65 (2005) 687-97.

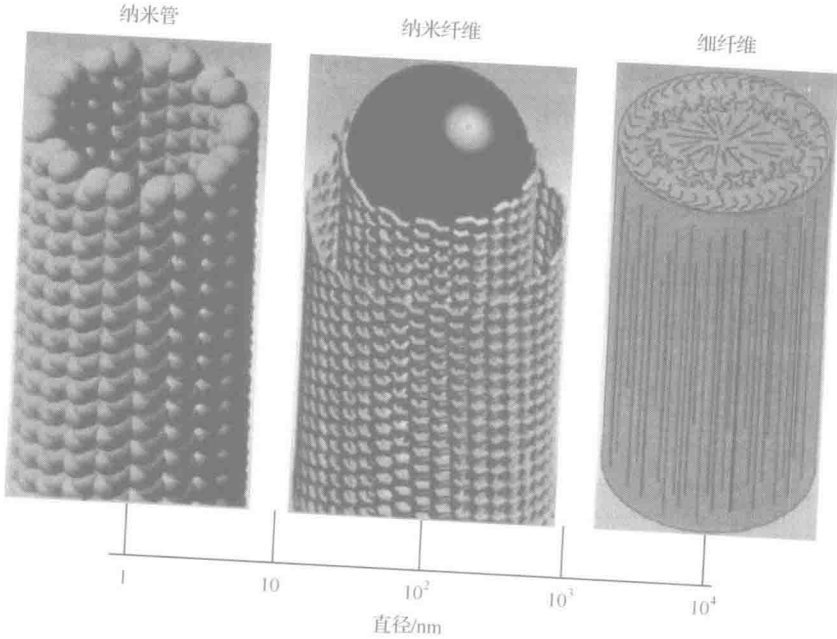


图 1.4 不同纤维状碳的形貌和典型直径

出铁扮演着催化剂这一重要角色。现在我们已经知道了,对于以甲烷为原料合成碳纤维而言,铁是一种高效催化剂。一系列黏土状的层状物质(f/h)被用来吸附反应过程中产生的气态副产物,这些副产物将在合成结束后被清除。从本质上来说,现在的 CVD 系统仍然采用这些步骤来合成纳米管,尤其是在石英腔体中把图案化的铁纳米粒子放在一个基底上来实现碳纳米管的定向生长。

随着 20 世纪 30 年代电子显微镜技术的发展,科学家拥有了一种崭新的、极其有用(同时也很昂贵)的工具。他们立即开始更加仔细地观察自然界中存在的不同尺度结构的特征,而这在以前是无法实现的^④。1952 年,俄罗斯科学家报道了一系列在 400~700℃ 的条件下,通过铁催化裂解一氧化碳来合成纤维状碳结构的有趣的透射电子显微(TEM)图像^⑤。这些 TEM 图像(图 1.6)被认为是历史上第一次在众多的丝状和无定形碳产物中显示出什么是多壁碳纳米管(现在的叫法)。他们认识到铁在辅助生长管状碳中的催化作用,同时也讨论了首先在管的底端形成铁的碳化物,然后再生长碳纤维的机理,这种理论今天已经被大家广泛接受。也许是

④ 光学显微镜可以放大 1000 倍,而电子显微镜却可以放大到上百万倍,达到亚纳米尺度的水平。

⑤ L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii oksii ugleroda na zeleznom kontakte (On the structure of carbon formed by the thermal decomposition of carbon monoxide to the contact with iron). Zh. Fiz. Khim. (Russ. J. Phys. Chem.), 26 (1952) 88-95.

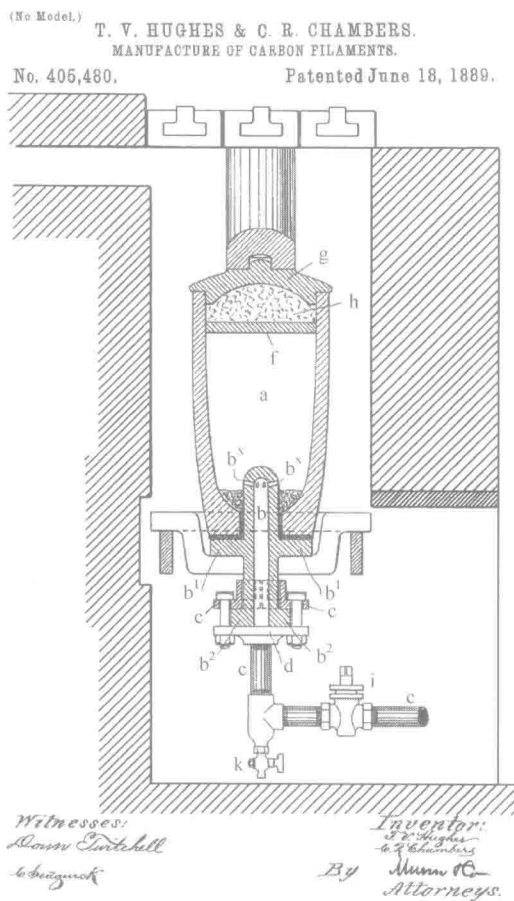


图 1.5 Hughes 和 Chambers 的专利发明首页:大气环境下,用 CVD 法在腔体内生长碳纤维或细碳丝的高温催化技术

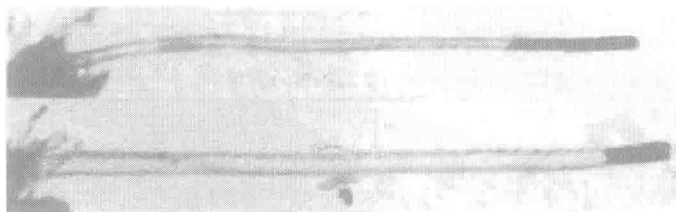


图 1.6 Radushkevich 和 Lukyanovich 发表于 1952 年的文章中的多壁碳纳米管 TEM 图像^⑤。
 上下两条多壁碳管的直径分别为 50 nm 和 100 nm