



装备科技译著出版基金



高新科技译丛

Nano-Semiconductors: Devices and Technology

纳米半导体 器件与技术

【加】 Krzysztof Iniewski 编 刘明 吕杭炳 译



CRC Press
Taylor & Francis Group



国防工业出版社
National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

纳米半导体器件与技术

Nano-Semiconductors: Devices and Technology

[加] Krzysztof Iniewski 编
刘明 吕杭炳 译

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2012-104 号

图书在版编目(CIP)数据

纳米半导体器件与技术/(加)印纽斯基(Iniewski,K)编;刘明,

吕杭炳译. —北京:国防工业出版社, 2013. 12

(高新科技译丛)

书名原文: Nano-semiconductors devices and technology

ISBN 978-7-118-09078-9

I. ①纳... II. ①印... ②刘... ③吕... III. ①纳米技

术-半导体器件-研究 IV. ①TN303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 294168 号

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved;
本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下, CRC 出版公司出版, 并经其授权翻译出版。版权所有, 侵权必究。

National Defence Industry Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system without the prior written permission of the publisher.

本书中文简体翻译版授权由国防工业出版社独家出版并限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal.

本书封面贴有 Taylor & Francis 公司防伪标签, 无标签者不得销售。

This book contains information obtained from authentic and highly regarded sources. Reasonable efforts have been made to publish reliable data and information, but the author and publisher cannot assume responsibility for the validity of all materials or the consequences of their use. The authors and publishers have attempted to trace the copyright holders of all material reproduced in this publication and apologize to copyright holders if permission to publish in this form has not been obtained. If any copyright material has not been acknowledged please write and let us know so we may rectify in any future reprint.

Except as permitted under U.S. Copyright Law, no part of this book may be reprinted, reproduced, transmitted, or utilized in any form by and electronic, mechanical, or other means, now known or hereafter invented, including photocopying, microfilming, and recording, or in any information storage or retrieval system, without written permission from the publishers.

For permission to photocopy or use material electronically from this work, please access www.copyright.com ([http:// www.copyright.com/](http://www.copyright.com/)) or contact the Copyright Clearance Center, Inc. (CCC), 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, 978-750-8400. CCC is a not-for-profit organization that provides licenses and registration for a variety of users. For organizations that have been granted a photocopy license by the CCC, a separate system of payment has been arranged.

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 23½ 字数 576 千字

2013 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 95.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行传真: (010)88540755

发行邮购: (010)88540776

发行业务: (010)88540717



前 言

纳米电子学是一个正在兴起的兆亿美元的产业。经过几年的时间即可发展成熟,届时,它将囊括日常生活中当前流行的所有微电子技术(手机、计算机、网络等)。这些改变将借助于以后把器件尺寸减少到几十个纳米,增加纳米器件、纳米传感器和纳米致动器以及发展新的器件结构。纳米电子学将盛行于生活的各方各面(通信、计算、存储、演示和能源制备)。纳米半导体是纳米电子学领域的一个必不可少的部分。

本书分三部分。第一部分半导体材料,它包括碳纳米管、忆阻器和有机自旋器件。第二部分硅器件和技术,包括 BiCMOS、SOI、各种各样的三维集成和 RAM 技术,以及太阳能电池。第三部分复合半导体器件与技术的综合。

本书涵盖了广泛、多样的内容,我非常希望读者可以被本书吸引,发现纳米电子学领域在科研和日常生活中都是有趣和有用的。像本书这种类型的书籍,很多内容都源自于很多可以在一个轻松的氛围下,在一个地方共同交流有创造性地、独特的思想和观点的会议。衷心希望您能参加每年都会在美国的英国、哥伦比亚、加拿大举行的 CMOS 新兴技术会议。很多讨论的内容都包含在本书中。欲了解之前会议和报道中关于未来器件的现场幻灯片,可参见网址 <http://www.cmaset.com>。

热忱欢迎您关于本书的任何意见和建议。请用邮箱与我们联系 Kris.iniewski@gmail.com。
让我们一起迎接纳米电子技术世界的到来!

Kris Iniewski
温哥华

编者简介

Krzysztof (Kris) Iniewski 是加拿大温哥华 Redlen 技术有限公司的研发部门主管。Redlen 公司在先进半导体材料上的革命性产品工艺使新一代更精确、全数字化、辐射成像技术方案成为了可能。Iniewski 也是 CMOS 新型潜在技术公司 (www.comset.com) 的执行理事,囊括一系列高新技术项目,如通信、微系统、光电技术及传感器。

在他的职业生涯中,Iniewski 博士在多伦多大学、亚伯达大学、西蒙弗雷泽大学及 PMC - Sierra 公司拥有多个教职和管理职位。他已经发表了 100 篇国际性杂志和会议的论文,拥有 18 项国际专利,已经由美国、加拿大、法国、德国和日本授权。他经常被邀请做演讲报告以及是多个国际性组织的顾问。他为 Wiley、CRC、McGraw Hill、Artech House 及 Springer 出版社撰写和编辑了多本书籍。

他个人的目标是为了创新性技术的可持续发展做出贡献。他的联系方式是 kris.iniewski@gmail.com。

目 录

第一部分 半导体材料

第 1 章 碳纳米管中的电子运动:从电子动力学到电路模型	1
1.1 引言	1
1.2 碳纳米管的电子动力学	2
1.2.1 概述	2
1.2.2 碳纳米管的能带结构	3
1.2.3 碳纳米管的构造	4
1.2.4 单壁和多壁碳纳米管中有效的沟道数量	6
1.3 电磁学中的应用:碳纳米管作为一种新型的散射材料	7
1.3.1 概述	7
1.3.2 碳纳米管散射的电磁学模型	8
1.4 电路中的应用:碳纳米管作为一种新型的互连材料	10
1.4.1 纳米级互连中的碳纳米管	10
1.4.2 碳纳米管互连的 TL 模型	10
1.4.3 束状碳纳米管作为新型的芯片封装的互连材料	13
1.5 结论	15
参考文献	16
第 2 章 碳纳米管与 CMOS 的单片集成	18
2.1 引言	18
2.1.1 碳纳米管的合成	19
2.1.2 CMOS - CNT 集成的挑战与讨论	19
2.2 通过局域电阻加热在类 CMOS 上合成碳纳米管	22
2.2.1 微加热器的设计	23
2.2.2 微加热器的制作及其性能	23
2.2.3 室温下碳纳米管的合成	29
2.3 后 CMOS 工艺无掩膜版碳纳米管的合成	30
2.3.1 集成原则和器件设计	30
2.3.2 器件的制备和性能	33
2.3.3 芯片上合成碳纳米管	37
2.3.4 碳纳米管表征和电路评估	38
2.4 结论	40
参考文献	40

第3章 便捷的、可扩展的外围电化学方法制备二氧化钛忆阻器	44
3.1 引言	44
3.2 原理和器件操作	45
3.3 忆阻器的应用	47
3.4 目前忆阻器的材料和制备技术	49
3.5 忆阻器的电化学阳极氧化法制备法	50
3.6 电化学阳极氧化基忆阻器的测试结果	51
3.7 结论	53
参考文献	54
第4章 有机半导体中的自旋传输:最初八年的简要概述	56
4.1 引言	56
4.1.1 数据存储中的自旋电子学	56
4.1.2 信息处理中的自旋电子学	58
4.1.3 有机半导体中的自旋电子学	58
4.2 有机物中的自旋传输和注入的基本原理	59
4.2.1 自旋注入	59
4.2.2 自旋弛豫	61
4.2.3 有机物中的自旋弛豫:一般情况下的考虑因素	63
4.2.4 自旋弛豫的长度和时间的测量:自旋阀器件	63
4.3 有机物中的自旋注入和传输:自旋阀实验	66
4.3.1 有机薄膜材料	66
4.3.2 有机纳米线	72
4.4 有机物中的自旋注入和传输:Meservey - Tedrow 自旋极化隧穿,双光子光电子 发射(TPPE)和 μ_{SR} 实验	74
4.4.1 Meservey - Tedrow 自旋极化隧穿	75
4.4.2 TPPE 发射谱	75
4.4.3 低能量 Muon 自旋旋转	75
4.5 总结与展望	77
4.5.1 非易失性存储器和磁场传感器	77
4.5.2 自旋为基础的经典力学和粒子计算	78
4.5.3 基于自旋的 OLED	78
致谢	79
参考文献	79

第二部分 硅器件和技术

第5章 SiGe BiCMOS 技术与器件	86
5.1 引言	86
5.2 SiGe HBT 器件物理	86
5.3 SiGe 技术的发展	88

5.4	SiGe 器件的性能	88
5.5	器件的优化和蓝图	90
5.6	当代基于 SiGe BiCMOS 的射频器件	92
5.7	结论	93
	致谢	94
	参考文献	94
第 6 章	新型的高性能低功耗器件范例:极限 FDSOI 多栅 MOSFET 和多势垒促进栅极共振隧穿 FET	96
6.1	模拟算法	97
6.2	纳米线晶体管栅耦合优化:静态电子学和量子束缚效应	98
6.3	RT-FET 的物理特性	101
6.3.1	势垒宽度的影响	102
6.4	肖特基势垒 RT-FET	104
6.5	结论	106
	致谢	106
	参考文献	107
第 7 章	三维芯片集成技术的发展	108
7.1	引言	108
7.2	三维集成技术	109
7.2.1	三维芯片集成的优势	109
7.2.2	三维芯片集成的局限性	109
7.2.3	不同种类的三维集成技术	110
7.2.4	三维集成的方法	111
7.2.5	三维芯片集成的关键使能技术	111
7.3	硅通孔	112
7.3.1	TSV 工艺流程	112
7.3.2	通孔刻蚀	113
7.3.3	绝缘层	114
7.3.4	阻挡层和黏附层	114
7.3.5	TSV 导电材料	114
7.4	键合技术	116
7.4.1	键合技术概要	116
7.4.2	IMC 键合	118
7.4.3	IMC 键合的特点	119
7.4.4	无助焊剂的键合	123
7.5	芯片—晶圆集成技术	125
7.5.1	芯片良品率和堆叠工艺	126
7.5.2	模腔技术	126
7.5.3	对准精度	127
7.5.4	测验效度:设计和功能	128

7.5.5	芯片模腔技术的结果	128
7.5.6	电学测试	129
7.6	三维集成底层充填封装	130
7.6.1	底部填充工艺概述	130
7.6.2	真空底部填充工艺	130
7.6.3	三维芯片堆叠真空底部填充的结果	131
7.7	结论	132
	参考文献	132
第8章	嵌入式 STT - MRAM	138
8.1	引言	138
8.1.1	嵌入式 STT - MRAM 的研究动机:应用前景	138
8.1.2	MRAM 近期发展的工业化成果	138
8.2	磁性隧道结:STT - MRAM 存储单元	139
8.2.1	铁磁金属中的磁化动力学	140
8.2.2	隧穿磁阻率	141
8.2.3	数据保持的能量势垒	142
8.2.4	自旋转移矩(STT 翻转)	143
8.3	1T - 1MTJ STT - MRAM 存储单元	145
8.3.1	读操作余度	145
8.3.2	写操作余度	146
8.4	降低写入功率的 MTJ 材料工程	148
8.4.1	垂直磁各向异性	148
8.4.2	阻尼常数和 STT 效率	150
	参考文献	150
第9章	非易挥发性存储器件:阻变存储器	153
9.1	概述	153
9.1.1	阻变存储器:历史和新兴技术	153
9.1.2	阻变存储器作为储存级存储器的挑战	154
9.2	BTMO - 基阻变存储器	155
9.2.1	器件制备和电流 - 电压特性	155
9.2.2	用于嵌入式应用的阻变存储器在 0.18 μm Al 工艺和 0.13 μm Cu 工艺的集成	157
9.2.3	BTMO 阻变存储器的掺杂效应	160
9.2.4	钳制电流的作用	161
9.2.5	物理机和相关证据	163
9.3	忆阻器	166
9.3.1	Leon Chua 的理论:第 4 种基本元件	166
9.3.2	Pt/TiO _{2-x} /TiO ₂ /Pt 忆阻器原型的发现	167
9.4	结论	169
	参考文献	169

第 10 章	DRAM 技术	172
10.1	动态随机访问存储器概述	172
10.1.1	DRAM 单元	172
10.1.2	感应操作	173
10.2	DRAM 感应容限	175
10.2.1	感应容限的定义	175
10.2.2	噪声对感应容限的影响	175
10.2.3	不同数据模式下的刷新时间和感应噪声的关系	184
10.2.4	如何改善感应容限	188
	参考文献	191
第 11 章	单晶硅太阳能电池的优化和模型	194
11.1	背景介绍	194
11.2	太阳能电池的光效应模型	194
11.2.1	表面形貌	194
11.2.2	不同波长光的吸收反射特性	194
11.2.3	规则表面形貌的光学性能	197
11.2.4	规则和随机的表面形貌分布	198
11.3	电子效应模型	201
11.3.1	太阳能电池模拟结构的设计	201
11.3.2	建模方法	203
11.3.3	电流串扰	203
11.3.4	太阳能电池效率优化	204
11.3.5	三维、二维和一维模拟之间的比较	205
11.3.6	结优化	206
11.4	结论	208
	参考文献	208
第 12 章	硅器件的辐射效应	209
12.1	引言	209
12.2	辐射环境	209
12.2.1	宇宙空间	209
12.2.2	陆地环境	210
12.2.3	人工辐射	211
12.3	TID 效应	211
12.3.1	MOSFET	213
12.3.2	双极型器件	215
12.4	位移损伤	216
12.4.1	电荷耦合器件	217
12.5	单粒子效应	218
12.5.1	SRAM 的单粒子翻转	219

12.5.2 闪存单元的单粒子效应	221
12.6 结论	222
参考文献	222

第三部分 复合半导体器件与技术

第 13 章 使用直接生长技术的 GaN/InGaN 双异质结双极晶体管	224
--	-----

13.1 引言	224
13.2 GaN/InGaN 异质结晶体管设计	225
13.3 GaN/InGaN 异质结晶体管外延生长与制造工艺	226
13.4 直接生长 GaN/InGaN 双异质结晶体管的技术发展水平	227
13.4.1 钢在 InGaN 基极层中的作用	227
13.4.2 预烧效应	229
13.4.3 高性能的 GaN/InGaN 双异质结晶体管	230
13.5 III - N HBT 的技术发展趋势	231
参考文献	232

第 14 章 氮化镓高电子迁移率晶体管技术与应用	235
--------------------------------	-----

14.1 引言	235
14.2 器件类型与结构	236
14.2.1 传统的带有帽层的氮化镓高电子迁移率晶体管	236
14.2.2 先进氮化镓高电子迁移率晶体管	238
14.3 器件制备	241
14.3.1 凸型隔离	241
14.3.2 欧姆接触的形成	242
14.3.3 电子束光刻形成栅极	243
14.3.4 器件钝化	243
14.3.5 衬底减薄及通孔形成	244
14.4 器件性能	244
14.4.1 器件钝化效应	244
14.4.2 与温度相关的特性	247
14.5 氮化镓高电子迁移率晶体管的应用	249
14.5.1 GaN 混合放大器	251
14.5.2 GaN MMIC	251
参考文献	251

第 15 章 基于 GaN 的金属 - 氧化物 - 半导体高电子迁移率晶体管的表面处理、工艺和性能 ...	259
---	-----

15.1 引言	259
15.2 GaN 半导体的欧姆接触	259
15.3 栅氧化层:材料和淀积方法	263
15.4 GaN 半导体的表面处理	264
15.4.1 硫化方法	264

15.4.2	氯化方法	267
15.4.3	PEC 方法	269
15.5	基于 GaN 的金属 - 氧化物 - 半导体器件	271
15.6	基于 GaN 的 MOSHEMT	274
15.7	结论	282
	参考文献	282
第 16 章	下一代高功率/高温器件——大尺度硅衬底氮化镓基 HEMT 器件	287
16.1	引言	287
16.2	硅衬底氮化镓高频率高功率器件	288
16.2.1	直流特性	288
16.2.2	动力学特性	289
16.3	应用于苛刻环境的硅衬底氮化镓器件	291
16.4	硅衬底氮化镓功率晶体管开关的应用	293
16.4.1	超薄势垒器件的设计和制备	294
16.4.2	结果和讨论	294
16.5	可靠性方面	297
16.5.1	通过原位法生长氮化硅帽层增强热稳定性	297
16.5.2	功率开关器件的可靠性测试	298
16.5.3	射频器件的可靠性测试	300
16.6	结论	301
	参考文献	301
第 17 章	应用于手机终端的砷化镓异质结双极型晶体管及功率放大器设计	303
17.1	引言	303
17.2	基于砷化镓的异质结双极型晶体管的基本知识	303
17.2.1	工作原理	303
17.2.2	直流与射频特性	305
17.2.3	镇流电阻的作用和电压驻波比的强度	307
17.3	用于手持终端的线性功率放大器设计	311
17.3.1	基本偏置电路拓扑结构	312
17.3.2	偏置驱动和 AM - AM/AM - PM 特性	315
17.3.3	偏置电路及 AM - AM/AM - PM 特性	317
17.3.4	谐波终端及其 AM - AM/AM - PM 特性	320
17.3.5	两级功率放大器的电路设计实例	323
17.4	结论	326
	参考文献	326
第 18 章	Ⅲ族氮化物的负微分电阻和共振隧穿	329
18.1	引言	329
18.2	单层器件	329
18.3	共振隧穿二极管	330

18.3.1	电流 - 电压特性	332
18.4	超晶格	334
18.4.1	区域振荡和基于超晶格的高频源	335
18.4.2	导带分布和电场 - 迁移率的关系	336
18.4.3	电路设计	337
18.4.4	移动的电场区域	337
18.4.5	功率振荡及其频谱	338
18.4.6	功率效率	338
18.5	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 超晶格二极管的制备和直流特性	340
	参考文献	341
第 19 章	三氮化物半导体子能带光电学的新发展	345
19.1	介绍 ISB 光电子	345
19.2	用于近红外光电子的 III - 氮化物材料	346
19.2.1	电子结构	346
19.2.2	生长和结构性质	348
19.2.3	光学特性	349
19.2.4	极化诱导掺杂	350
19.2.5	GaN/AlN 量子点	351
19.2.6	AlInN/GaN 系统	352
19.2.7	半极性 III - 氮化物材料	352
19.2.8	立方 III - 氮化物	353
19.3	近红外区域器件的操作	354
19.3.1	全光学开关	354
19.3.2	红外探测器	354
19.3.3	光电调制器	355
19.3.4	光发生器	356
19.4	长波长运行	356
19.5	总结和展望	358
	参考文献	358

第一部分 半导体材料

第1章 碳纳米管中的电子运动： 从电子动力学到电路模型

1.1 引言

碳纳米管(CNT)是一种最近发现的材料^[1],由直径为几纳米、长几微米的石墨烯卷起而成(图1.1和图1.2)。由于其优越的电学、热学和力学特性^[2,3],碳纳米管被认为是可以满足22nm以下工艺节点众多严格要求的潜在新型材料^[4,5]。目前,碳纳米管在微纳电子领域有着广泛的应用,如纳米互连^[6-8]、纳米封装^[9]、纳米晶体管^[10]、纳米无源器件^[11]及纳米天线^[12,13]。近来,一些真实的碳纳米管器件已经证实理论预测,例如,Soga等报道的用于纳米封装的束状碳纳米管^[14],及在数字集成电路中的原型碳纳米管连线,这是碳纳米管和CMOS集成成功的最早的例子之一^[15]。

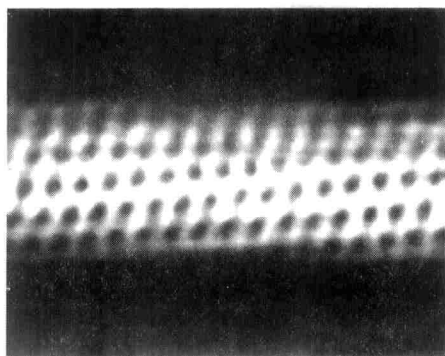


图1.1 一些真实的纳米管:1.3nm
直径的手性管 AFM 照片(Delft 科技大学)
(摘自 Anantram M. P. 及 Leonard F. *Rep.*
Prog. Phys., 69,507,2006,已得到授权)

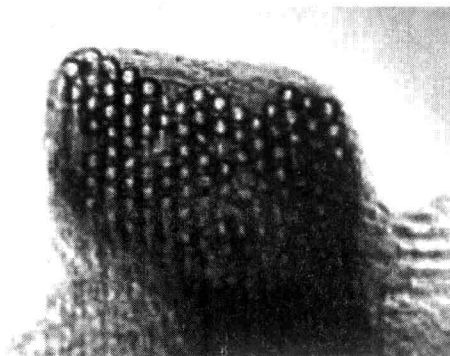


图1.2 一些真实的纳米管:晶体
纳米管包的 TEM 照片(Rice 大学)
(摘自 Anantram M. P. 及 Leonard F. *Rep.*
Prog. Phys., 69, 507, 2006,已得到授权)

考虑到这些前景,研究者们为得出碳纳米管的电学传导模型而做了很多努力。考虑到碳纳米管具有石墨烯晶格结构,碳纳米管在微波段到可见波段范围内的电磁响应已被广泛研究过^[16,17]。对于石墨烯中的单个碳原子而言,四个共价电子(π 电子)中只有一个电子对电学传导有贡献;因此,为了构建碳纳米管电磁响应模型,有必要描述下 π 电子在其自身产生的电磁场及外加电磁场与晶格中固定阳离子产生的电场影响下的相互作用。由于 π 电子的电学行为强烈依赖于其与正离子晶格的相互作用,因此,这原则上需要用到量子力学的方法。在 Miyamoto 等的研究中用到了量子力学的方法^[18],其模型是通过第一性原理的数值模拟推得。另外,维像的方法也是可能的,例如,由 Burke 提出的基于 Luttinger 液体理论的方法^[19,20]。另外一种可能的选择是基于简化模型的半经典

学方法,该方法可以产生近似的、解析的结果。例如,在 Wesstrom 的报道中^[21],碳纳米管作为一种电子波导来建模;或者在 Salahuddin 等的研究中^[22],量子线普适模型通过玻耳兹曼方程传导理论推导出来。

在这些模型当中,流体模型在碳纳米管的模型中扮演着重要角色,事实上,尽管有许多简化和直接物理近似,它们依然可以描述源自于包含多个晶包的特征长度的主要物理过程,如集体效应。这些模型假设由于 π 电子的集体运动产生的电场以及外场要小于原子晶体场,同时,也随原子长度和时间尺度缓慢变化。在这些情况中,如果将电子质量由有效质量代替(包含了与阳离子晶格的相互作用,如文献[23]), π 电子类似于“准经典粒子”,用于描述它们动力学的方程是经典的运动方程。

1.2 节提供了一个由上述提及的半经典流体描述推得的碳纳米管电子传输电动力学模型。这个模型起先由 Miano 和 Villone^[23] 及 Maffucci 等^[24] 在小直径金属性碳纳米管上提出,后来由 Maffucci 等发展到大直径碳纳米管上^[25]。在这个工作中这个模型在前人的几项工作的基础上^[26, 27] 被发展至任何类型的碳纳米管(具有任何手性的金属性、半导体性碳纳米管)。这个模型引入了“有效导电通道数量”的概念,即测量对电学传输具有有效贡献的碳纳米管费米能级附近的次能级的数量。这个数量依赖于碳纳米管的手性、半径及温度。

1.3 节提供了一个碳纳米管作为一种电磁材料的应用例子,提出了在评估碳纳米管天线的散射特性时遇到的问题。基于 1.2 节中的描述,推导和讨论了一种电磁模型。

最后,在 1.4 节中,基于传统传输线理论的框架,推导出了一种用于描述碳纳米管互连特性的电路模型。这个模型适用于单根碳纳米管或者束状碳纳米管。讨论了碳纳米管作为纳米封装中连线的革命性材料的应用,同时与传统的铜连线技术做了比较。

1.2 碳纳米管的电子动力学

1.2.1 概述

碳纳米管是由单层的石墨片(其晶格结构如图 1.3(a)所示)卷起形成的。在直接空间中,碳纳米管的单元晶包是通过以下两个量构建形成的圆柱形表面:①手性矢量 $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, 其中 n 和 m 是整数, $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 是石墨烯晶格的单位手性矢量,长度为 $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0 = \sqrt{3}b_0$, 其中 $b_0 = 0.142\text{nm}$ (原子间距);②平移矢量 $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$, 长度为 T , 其中 $t_1 = (2m + n)/d_R$, $t_2 = -(2n + m)/d_R$ 及 $d_R = \text{gcd}[(2m + n), (2n + m)]$ (其中 gcd 代表最大公约数)。在笛卡儿坐标系中,坐标的原点位于石墨烯的六边形中心, x 轴沿六边形的边上延伸, $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 的坐标可以表示为 $\mathbf{a}_1 = (\sqrt{3}a_0/2, a_0/2)$ 和 $\mathbf{a}_2 = (\sqrt{3}a_0/2, -a_0/2)$ 。

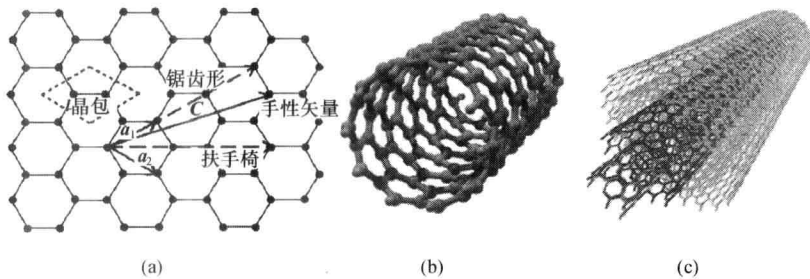


图 1.3 碳纳米管结构

(a) 碳纳米管在展开状态下的晶格结构: 石墨的晶格基矢, 石墨晶包及石墨晶格的手性矢量;
(b) 单壁碳纳米管; (c) 多壁碳纳米管。

一个碳纳米管的壳是通过把石墨片卷起获得的,碳纳米管的周长由手性矢量 $\mathbf{C}$ 决定,垂直于碳纳米管的轴。因此,碳纳米管的半径 r_c 可以由下式表示:

$$r_c = \frac{a_0}{2\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.1)$$

当 $n=0$ (或 $m=0$) 时,碳纳米管称为 zigzag 型碳纳米管;当 $n=m$ 时,称为 armchair 型碳纳米管;当 $0 < n \neq m$ 时,称为手性碳纳米管。

单壁碳纳米管由单层石墨片构成(图 1.3(b)),通常半径不到 1nm 或几纳米。与此相反,多壁碳纳米管由若干嵌套的壳组成(图 1.3(c)),通常半径在几十纳米和几百纳米之间,以范德华间距 $\delta = 0.34\text{nm}$ 分开。

石墨烯层是零带隙半导体;因此,在热力学零度(0K)时,导电电子的数量密度为零。然而,当石墨烯被卷起时,它会根据形状变成金属性或半导体性(如文献[2,3])。一般情况下,为获得金属性的碳纳米管,需要有 $|n-m| = 3q$, 其中 $q = 0, 1, 2, \dots$; 因此, armchair 型碳纳米管通常是金属性的,而 zigzag 型碳纳米管只有在 $m = 3q$ ($q = 1, 2, \dots$) 时存在。在其他情况下,碳纳米管表现为半导体性。在统计学上,假设在生长碳纳米管时没有经过特殊处理,即假设任何手性都具有相同的可能性,在壳碳纳米管群中,有 1/3 是金属性的,2/3 是半导体性的。最后需要注意的是,当 $m, n \rightarrow \infty$ (如 $r_c \rightarrow \infty$), 任何碳纳米管壳趋近于石墨烯层。

1.2.2 碳纳米管的能带结构

现在让我们考虑下碳纳米管壳,其可以为单壁碳纳米管,也可以为一多壁碳纳米管壳。为了分析壳的能带结构,分析下石墨烯的倒易格子点阵将会非常有用(图 1.4)。在这个空间里,考虑笛卡儿坐标系 (k_x, k_y) , 原点位于六边形的中心, k_y 轴沿六边形的边上延伸, k_x 轴正交于 k_y 轴。倒格点阵的基准矢量可以表示为 $\mathbf{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}a_0, 2\pi/a_0)$, 以及 $\mathbf{b}_2 = (2\pi/\sqrt{3}a_0, -2\pi/a_0)$ 。

碳纳米管壳的第一布里渊区是由正交基矢 $\mathbf{K}_1 = (-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2)/N$ 及 $\mathbf{K}_2 = (-m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2)/N$ (图 1.4) 产生的 N 个平行段的集合 $S = \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$, s_μ 部分的 $\mathbf{K}_\mu$ 点可以表示为

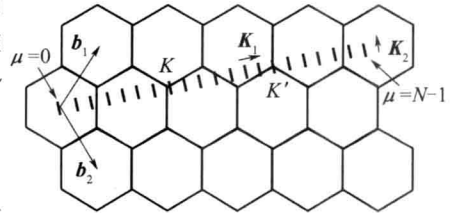


图 1.4 碳纳米管壳的倒格子和第一布里渊区

$$\mathbf{K}_\mu(k) = k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \quad \left(-\frac{\pi}{T} < k \leq \frac{\pi}{T}, \mu = 0, 1, \dots, N-1 \right) \quad (1.2)$$

矢量 $\mathbf{K}_1$ 和 $\mathbf{K}_2$ 与正格子基矢 $\mathbf{C}$ 和 $\mathbf{T}$ 相关: $\mathbf{C} \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi$, $\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0$, $\mathbf{C} \cdot \mathbf{K}_2 = 0$ 及 $\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi$; 因此, $|\mathbf{K}_1| = 1/r_c$, $|\mathbf{K}_2| = 2\pi/T$ 。第一布里渊区相当于 N 个具有相同长度 T 的一维系统。 s_μ 的中点位置可以表示为 $\mu\mathbf{K}_1$, 两个相邻段之间的距离是 $\Delta k_\perp = 1/r_c$ 。假设碳纳米管壳的长度比晶胞长度大, 纵波矢量基本是连续的。相反的是, 横波矢量 $k_\perp$ 是量子的: $\mu\Delta k_\perp$ ($\mu = 0, 1, \dots, N-1$)。

在布里渊区折叠近似中, 由 $2N$ 个一维次级能带组成的单壁碳纳米管的色散关系可以表示为

$$E_\mu^{(\pm)}(k) = E_g^{(\pm)} \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad \left(-\frac{\pi}{T} < k \leq \frac{\pi}{T}, \mu = 0, 1, \dots, N-1 \right) \quad (1.3)$$

其中: $E_\mu^{(\pm)}(\cdot)$ 的函数代表石墨烯层的色散关系, 通过最近邻紧束缚关系由下式给出:

$$E_\mu^{(\pm)}(k) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}k_x a_0}{2} \right) \cos \left(\frac{k_y a_0}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{k_y a_0}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (1.4)$$

π 电子的导带和价带通过在式(1.4)中加“+”或“-”获得。在这里, $\gamma = 2.7\text{eV}$ 是 C—C 间的相

互作用能。石墨烯的价带和导带在费米点相接触。 k_F 定义为在这些点上的波数。在每个费米点的附近 ($|k - k_F| \ll 1/a_0$), 式(1.4) 可以近似为 $E_\mu^{(\pm)}(k) \approx \hbar v_F |k - k_F|$, (v_F 是石墨烯的费米速度), 通过 $v_F = 3\gamma b/2 \hbar$ ($v_F \approx 0.87 \times 10^6$ m/s), $\hbar$ 为普朗克常量。

只有在次能级穿过或接近费米能级时, 才会对纳米管的轴向电流产生作用。在石墨烯跨度为 S 的布里渊区中, 只有两个相同的费米点包含在 S 区域内或者最接近于 S 区域, 在这里把它们表示为 K 和 K' , 如图 1.4 所示: 它们会产生两个穿过或者最靠近纳米管费米能级的次级能带, 称为“费米能级次级能带”^[28]。

1.2.3 碳纳米管的构造

从 1.3 节开始推导 π 电子的动力学行为。在第 μ 个次级能带中电子的动力学可以通过分布函数 $f_\mu^{(\pm)} = f_\mu^{(\pm)}(z, k, t)$ 来描述, 这个函数满足半经典玻耳兹曼方程^[26]:

$$\frac{\partial f_\mu^{(\pm)}}{\partial t} + v_\mu^{(\pm)} \frac{\partial f_\mu^{(\pm)}}{\partial z} + \frac{e}{\hbar} E_z \frac{\partial f_\mu^{(\pm)}}{\partial k} = -v(f_\mu^{(\pm)} - f_{0,\mu}^{(\pm)}) \quad (1.5)$$

式中: e 是电子电量; $E_z = E_z(z, t)$ 是电场在纳米管表面的纵向部分; $v_\mu^{(\pm)}(k) = dE_\mu^{(\pm)}/d(\hbar k)$ 是纵向速度; v 是弛豫频率; $f_{0,\mu}^{(\pm)} = F[E_\mu^{(\pm)}(k)]/2\pi^2 r_c$ 是平衡分布函数; $F[E]$ 是电化学势能趋于零时的费米—狄拉克分布函数, 其表达式为

$$F[E] = \frac{1}{e^{E/k_B T} + 1} \quad (1.6)$$

式中: k_B 是玻耳兹曼常数; T 是纳米管的热力学温度。

假设电场和表面电流的时间形式如下:

$$E_z(z, t) = \text{Re}\{E_z e^{i(\omega t - \beta z)}\}, J_z(z, t) = \text{Re}\{J_z e^{i(\omega t - \beta z)}\} \quad (1.7)$$

碳纳米管壳的本构方程可以写为

$$\hat{\sigma}_z(\beta, \omega) \hat{J}_z = \hat{E}_z \quad (1.8)$$

在波数和频域中引入碳纳米管的纵向传导率。为估算这个参数, 考虑分布函数在平衡值附近的微小扰动, 即 $f_\mu^{(\pm)} = f_{0,\mu}^{(\pm)} + \text{Re}\{\delta f_{1,\mu}^{(\pm)} \exp[i(\omega t - \beta z)]\}$ 。由式(1.5), 可得

$$\delta f_\mu^{(\pm)}(k, \omega) = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial f_{0,\mu}^{(\pm)}}{\partial k} \frac{e \hat{E}_z}{\omega - v_\mu^{(\pm)} \beta - i v} \quad (1.9)$$

因此, $\hat{\sigma}_z(\beta, \omega)$ 可以表示为

$$\hat{\sigma}_z(\beta, \omega) = \frac{ie^2}{\hbar} \sum_{\pm} \sum_{\mu=0}^{N-1} \int_{-\pi/T}^{\pi/T} \frac{\partial f_{0,\mu}^{(\pm)}}{\partial k} \frac{v_\mu^{(\pm)}}{\omega - v_\mu^{(\pm)} \beta - i v} dk \quad (1.10)$$

对于所有对传导有贡献的次级能带, 在式(1.10)中可以使 $v_\mu^{(\pm)} = v_F$ 。这个假设对于金属性壳的费米能级次级能带是合理的, 但对于其他次级能带, 对空间色散的影响有些过估。

根据式(1.8) ~ 式(1.10), 可以获得在空间域和频域中的本构方程:

$$\left(\frac{i\omega}{v} + 1\right) J_z = \frac{1}{v \left(\frac{v}{i\omega} + 1\right)} v_F^2 \frac{\partial \rho_s}{\partial z} + \sigma_c E_z \quad (1.11)$$

式中: $\rho_s(z, \omega)$ 是表面电荷密度。 σ_c 是轴向传导的长波长静态界限, 其表达式为

$$\sigma_c = \frac{v_F}{\pi r_c v R_0} M \quad (1.12)$$