碳基纳电子材料与器件

彭练矛*, 张志勇, 王胜, 梁学磊

北京大学电子学系, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871

* E-mail: lmpeng@pku.edu.cn

收稿日期: 2014-08-05; 接受日期: 2014-08-26

国家重点基础研究发展计划纳米研究基金(编号: 2011CB933000)、国家自然科学基金创新研究群体基金(编号: 61321001)和北京市科学技术委员会基金(编号: Z131100003213021, Z141100003814006)资助

摘要 现代信息技术的基石是集成电路芯片, 而构成集成电路芯片的器件中约 90% 是源于硅基 CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor, 互补金属-氧化物-半导体) 技术. 经过半个世纪奇迹般的发展, 硅基 CMOS 技术即将进入 14 nm 技术节点, 并将在 2020 年之前达到其性能极限, 后摩尔时代的纳电子科学和技术的研究变得日趋紧迫. 目前包括 IBM 在内的很多企业认为, 微电子工业走到 8 nm 技术节点时可能不得不面临放弃继续使用硅作为支撑材料, 之后非硅基纳电子技术的发展将可能从根本上影响到未来芯片和相关产业的发展. 在为数不多的几种可能的替代材料中, 碳基纳米材料——特别是碳纳米管和石墨烯, 被公认为是最有希望替代硅的材料. 北京大学碳电子研究团队最新研究表明, 在 14 nm 技术节点碳纳米管晶体管的速度和功耗均较硅基器件有 10 倍以上的优势, 进入亚 10 nm 技术节点后这种优势还将继续加大. 2013 年 9 月, 美国斯坦福大学研究组在《自然》杂志以封面文章的形式报道制造出了世界上首台碳纳米管计算机. 2014 年 7 月 1 日《MIT 技术评论》报道 IBM 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. 基于碳纳米管的集成电路技术不再是遥不可及的梦想, 现代信息科技与产业的支撑材料正加速从硅到碳进行转变. 相较欧美发达国家在 2020 年之后的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. 为抢占下一代半导体技术战略制高点, 建议尽快启动国家碳电子计划, 用一个协调的方式来支持包括材料生长、器件制备、模拟和系统设计方面的研究, 汇聚优势资源, 系统推进碳基信息技术的成型和发展, 奠定中国未来的纳电子产业基础.

关键词

碳基纳电子技术
纳电子材料
纳米电子
纳米光电子

1 引言

自 20 世纪 80 年代中期开始, 富勒烯^[1]、碳纳米管^[2]、石墨烯^[3]等一系列碳元素的新型同素异形体被陆续发现, 从而掀起了纳米碳材料延续至今的研究

热潮. 毫无疑问, 纳米碳材料是过去 30 年来材料科学领域最重要的科学发现, 其中富勒烯的发现被授予 2006 年的诺贝尔化学奖, 石墨烯的发现被授予 2010 年的诺贝尔物理奖, 碳纳米管的发现被授予了包括 Wulf 和 Kavli 奖在内的除了诺贝尔奖以外的其

引用格式: 彭练矛, 张志勇, 王胜, 等. 碳基纳电子材料与器件. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1071–1086

Peng L M, Zhang Z Y, Wang S, et al. Carbon based nanoelectronics: Materials and devices (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 1071–1086, doi: 10.1360/N092014-00304

他所有大奖。作为有可能主导未来高科技特别是信息产业竞争的超级材料, 纳米碳材料自诞生之日起即迅速获得广泛关注, 研究论文和专利数量持续高速增长(图 1)。进入 21 世纪以来, 以碳纳米管和石墨烯为标志的纳米碳材料研究正逐步从基础研究走向应用^[4,5], 现代信息科技与产业的支撑材料也发生着从硅材料到碳材料的转变^[6]。可以预见, 以纳米碳材料为源头的新兴电子产业链将在不久的将来形成。

虽然对于纳米碳材料的学术兴趣可以追溯到 20 世纪 50 年代, 但这种兴趣经久不衰, 相关论文在 2004~2011 年间增加了 4 倍, 达到了每年 36000 篇, 充分表明这是一个非常活跃的方向。特别是全球碳纳米材料的生产能力近年显爆发趋势。不同应用对于纳米碳材料的要求不同, 很难用一个单一指标来衡量纳米碳材料的发展。但图 1 显示碳纳米管的年产量从 2004 年开始至 2011 年已经达到了年产近 5000 吨的产量。这些纳米碳材料被广泛应用于复合材料、涂层和薄膜材料以及储能和环境净化。目前纳米碳材料在复合材料中的应用主要是将纳米碳结构的粉体材料与高分子材料相结合, 利用碳纳米管材料大的纵横比, 以极小的添加比例(如 0.01 wt%)即可在复合材料中形成渗流网络。这类复合材料已被广泛应

用于汽车部件、电磁屏蔽以及运动器械。在能源存储领域, 纳米碳材料作为添加剂已被广泛应用于锂离子电池、超级电容器以及饮用水过滤器等应用中^[1]。这类纳米碳材料的应用, 目前利用的仅是非完美纳米碳材料的部分宏观性能, 远远没有达到碳纳米材料的本征优异性能。另一个极端则是高端的电子学应用。大规模集成电路要求特定性能的纳米碳材料, 例如手性确定的半导体碳纳米管需要被放在特定的位置^[6], 这是对纳米碳材料可控生长的挑战, 要求对纳米碳材料的生长机理有更深入的了解^[7]。

硅基 CMOS(complementary metal-oxide-semiconductor, 互补金属-氧化物-半导体)技术的发展将在 2020 年达到其性能极限^[8]。对于中国信息产业而言是一个挑战, 但更是一个机遇。在若干可能的硅基替代技术中, 碳纳米管技术目前已被众多学者和包括 IBM 在内的大公司认为是最有可能成功的技术^[9]。经过十余年的努力, 中国的研究人员已经在这个重要的领域走到了国际最前沿。特别是发展了无掺杂碳纳米管集成电路技术^[10], 成功地制备出了中等规模的碳纳米管集成电路^[11,12], 实现了用 0.4 V 电压来驱动这些电路^[13], 并在实验室中完成了碳纳米管 12 nm CMOS 技术的研发(图 2)。无掺杂碳纳米管集成电路

图 1 纳米碳材料研究论文发表、生产能力和商业化趋势^[4]

图 2 硅基和碳纳米管 CMOS 技术发展比较示意图

技术是完全不同于硅基技术的集成电路技术, 拥有自主知识产权. 虽然目前由于碳纳米管材料的制备尚未达到大规模集成电路所需的要求, 但是近期相关方面的研究取得了很好的进展. 碳基电子学的另一个根本性优势在于碳纳米管是直接带隙材料, 具有优异的光电性能. 采用无掺杂技术在半导体碳纳米管上可以简单地通过选用对称电极实现电子集成电路, 通过非对称电极即可实现红外纳米光源和光探测器. 碳基纳米 CMOS 器件和光电器件在这个无掺杂集成工艺中自然地结合了起来, 有望为纳米电子和光电子电路的开发提供一个统一的平台, 而电子和光电器件的集成, 特别是光通讯电路与高性能电子电路的集成有望极大地提高计算机系统的能力, 为后摩尔时代的电子学带来新一轮的繁荣.

2 纳电子材料和器件的发展趋势和所面临的挑战

现代信息技术的基石是集成电路芯片, 而组成集成芯片的器件中约 90% 都是源于硅基 CMOS 技术. CMOS 技术的核心是高性能电子(n-)型和空穴(p-)型场效应晶体管(field effect transistor, FET)的制备, 以及将这两种互补的场效应晶体管集成的技术. 随着晶体管尺度的缩小, 器件加工的均匀性问题变得越来越严重, 其中最为重要的是器件的加工精度和掺

杂均匀性的问题. 采用传统的微电子加工技术, 目前最好的加工精度约为 5 nm. 随着器件尺度的不断缩小, 对应的晶体管通道的物理长度仅为十几纳米. 场效应晶体管源漏电极之间的载流子通道的长度的不确定性将不再可以忽略不计. 半导体材料中的掺杂均匀性问题将是另一个难以克服的问题. 微电子器件的电子学性能一般来讲是控制通过向本征半导体材料中的掺杂来调制的. 但是当器件尺度达到纳米尺寸时, 器件中的杂质原子数将降到几十甚至十几的程度, 其相应的统计误差可能高达百分之几十. 此外纳米尺度的通道中高密度的电子还非常容易诱发杂质原子的迁移, 使得制备具有稳定电学特性的纳米场效应晶体管成为极具挑战性的课题. 目前已有许多关于纳米尺度(甚至亚 10 nm)硅基场效应晶体管的报道^[14], 但是制备出这些小尺度的晶体管并不表明小尺度器件加工的均匀性问题已经解决, 或者原则上可能解决. 纳米碳材料的发现, 为未来纳电子器件的发展提供了全新的可能性.

经过近半个世纪奇迹般的发展, 硅基 CMOS 技术已走到了 22 nm 技术节点, 即将进入 14 nm 节点. 2005 年, 国际半导体技术路线图(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)^[15]委员会首次明确指出在 2020 年前后硅基 CMOS 技术将达到其性能极限^[8], 后摩尔时代的集成电路技术的研究变得日趋紧迫. 目前很多人认为微电子工业走到 8

nm 技术节点时可能不得不面临放弃继续使用硅材料作为晶体管导电沟道^[16]。在为数不多的几种可能的替代材料中, 碳基纳米材料——特别是碳纳米管和石墨烯(或更严格地讲是单层或几层石墨片), 被公认为是硅材料最有希望的替代材料之一。

2007 年国际半导体技术路线图(ITRS)委员会认识到急需加速发展新型信息处理器件, 因此要求新兴研究材料(emerging research materials, ERM)和新兴研究器件(emerging research devices, ERD)两个工作小组推荐一两种最有前途的新兴研究器件技术, 用以制订详细的路线图, 加速产业发展。2008 年 ITRS 新兴研究材料和新兴研究器件工作组在考察了所有可能的硅基 CMOS 替代技术之后, 明确向半导体行业推荐重点研究碳基电子学(carbon-based electronics), 作为可能在未来 5~10 年显现商业价值的下一代电子技术^[17]。为此, 美国国家科学基金委员会(National Science Foundation, NFS)除了在执行了十余年的美国国家纳米技术计划(National Nanotechnology Initiative, NNI)中继续对碳纳米材料和相关器件予以重点支持外, 2008 年还专门启动了一个名为“超越摩尔定律的科学工程”(science and engineering beyond Moore's law, SEBML)项目^[18]。这个研究计划与 NNI 并列为美国 NSF 的 10 大重点资助项目, 专门资助那些可能替代当前硅技术的研究, 其中碳基电子学研究被视为重中之重。项目 2008 年启动时年预算为 818 万美元, 2009 年增加到 1568 万美元, 2010 年继续增加到 4668 万美元, 2011 年超过了 7000 万美元, 2012 年达到了 9619 万美元。美国国家纳米计划从 2010 年开始将“2020 年后的纳米电子学”(nanoelectronics for 2020 and beyond)设置为 3 个重中之重的成名计划(signature initiatives)之一^[19], 2011 年的预算为 5500 万美元, 2012 年增至 10400 万元美元。除美国外, 欧盟和其他各国政府和公司也都高度重视碳纳米材料和器件相关的研究开发和应用, 纷纷投入巨资设立相关研究计划, 以推进其应用和产业化。例如, 欧盟 2013 年启动了石墨烯旗舰计划, 包含了欧盟各国的众多知名研究机构, 10 年投资 10 亿欧元, 以利用石墨烯及相关二维材料的独特性能推动信息通讯等领域的技术革命^[20]。这些项目极高的支持强度和增长速度充分显示了美国政府和欧盟等发达国家要继续占据信息领域核心制高点的决心。

相较欧美发达国家在 2020 年之后的非硅基纳米

电子学研究领域的巨额投入, 我国对非硅基技术尚无布局, 由于碳基集成电路研制是涉及材料、微纳加工、电子器件设计和制备、系统集成和工程化等多环节协同配合的综合性工程, 传统的大学和研究所课题组研究模式已经难以满足碳基集成电路技术工程化目标的系统推进。为抢占下一代半导体技术战略制高点, 需要尽快启动推进碳基集成电路发展的国家战略计划, 明确其技术发展目标和发展路径, 探索汇聚中国碳基集成电路领域优势资源, 系统推进碳基集成电路技术与未来产业发展的创新发展模式。

3 纳米碳材料和器件的发展历史和趋势

纳米碳材料, 特别是石墨烯和碳纳米管具有极其优异的电学、光学、磁学、热学和力学性能, 是理想的纳电子和光电子材料^[21,22]。石墨烯和碳纳米管具有特殊的几何结构, 使得费米面附近的电子态主要为扩展 π 态。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和石墨烯中均具有极高的本征迁移率(大于 $100000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$), 超出了最好的半导体材料(典型的硅场效应晶体管的电子迁移率为 $1000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)。作为电子材料, 碳纳米管可以通过控制其结构得到金属和半导体性管。在小偏压的情况下, 电子的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的相互作用又很弱, 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特征。典型的金属性碳纳米管中电子的费米速度为 $v_F=8 \times 10^5 \text{ m/s}$, 室温电阻率为 $\rho=10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 性能优于最好的金属导体, 例如其电导率超过铜。由于纳米碳结构中的 C-C 键是自然界中最强的化学键之一, 不但具有极佳的导电性能, 其热导率也远超已知的最好的热导体, 达到了 6000 W/mK 。此外纳米碳结构没有金属中的那种可以导致原子运动的低能缺陷或位错, 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互连线所能承受的 10^6 A/cm^2 的上限, 是理想的纳米尺度的导电材料。半导体性碳纳米管属于直接带隙半导体, 所有能带间的跃迁不需声子辅助, 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。对于弹道输运的晶体

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。

自 1998 年第一个碳纳米管晶体管问世以来已有 16 年了^[23,24]。最初的碳纳米管晶体管由于接触不好, 性能远不如相应的硅基器件。一个非常重大的突破是由美国斯坦福大学的 Dai 研究组取得的^[25]。他们发现采用金属 Pd 作电极可以实现与碳纳米管价带的欧姆接触, 得到了性能接近理论极限的弹道 p 型器件。在随后的几年里, 这个领域的主流方向一直是沿用硅基技术的思路, 即通过掺杂, 例如 K 掺杂^[26], 来制备碳纳米管 n 型器件, 但结果都不尽如人意。其中主要的问题是碳纳米管具有一个非常完美的结构, 表面完全没有悬挂键, 一般不和杂质原子成键, 是自然的本征材料。采用与碳纳米管结合较弱的 K 原子掺杂, 结果一是不稳定, 二是很难控制, 不大可能满足高性能集成电路的要求。2005 年美国英特尔(Intel)公司新器件实验室的 Chau 等人^[27]对纳米电子学的发展状况进行了总结, 他们对碳纳米管基器件的主要结论是: 虽然其 p 型晶体管的性能远优于相应的硅基器件, 但其 n 型碳纳米管晶体管的性能则远逊于相同尺寸的硅基器件。集成电路的发展要求性能匹配的 p 型和 n 型晶体管, n 型碳纳米管晶体管性能的落后严重制约了碳纳米管电子学的发展, 发展稳定的高性能 n 型碳纳米管器件成了 2005 年之后碳纳米管 CMOS 电路研究领域最重要的课题之一。我国的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的贡献。特别是发展了无掺杂碳纳米管集成电路技术, 使得我们制备出的器件性能走到了国际最前沿, 接近了量子极限, 这在过去三版(2009, 2011, 2013)的国际半导体路线图(ITRS)报告中得到了充分的体现。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就占据了 4 项; 2013 年的报告中共 11 项进展, 中国贡献的进展占据了 3 项^[15]。

在过去的 16 年时间内, 基于碳纳米管的纳米电子学研究取得了飞速发展, 在器件物理研究、器件加工及性能优化、集成电路的探索等方面都取得了一定的成就, 这是基于其他材料的纳米电子学都没有达到过的高度。从目前碳纳米管电子学已经取得的进展来看, 至少有两个重要的方面是可以确认的。第一是碳纳米管器件相对于硅基器件来说具有更好的特性, 无论是速度、功耗还是可缩减性, 而且可以被推

进到 8 nm 甚至 5 nm 技术节点, 这正是 2020 年之后数字电路的目标。第二是碳纳米管的数字集成电路的方案是可行的^[28]。在实验室人们已经实现了各种功能的电路, 原则上已经可以制备任意复杂的集成电路, 特别是 2013 年 9 月 26 日美国斯坦福大学的研究人员在《自然》杂志上报道采用碳纳米管制造出了由 178 个晶体管组成的计算机原型^[29]。虽然目前这个原型机尚在功耗、速度方面不能和基于硅芯片模式的先进计算机比肩, 但这项工作在国际上引起了巨大反响, 使得人们看到了碳基电子学时代初露的曙光。IBM 最近发表的系统计算表明, 碳纳米管基的芯片不论在性能和功耗方面都将比硅基芯片有大幅改善。例如, 从硅基 7 nm 到 5 nm 技术, 芯片速度大约有 20% 的增加。但碳纳米管 7 nm 技术较硅基 7 nm 技术速度的提高高达 300%, 相当 15 代硅基技术的改善^[28](图 3)。

目前碳纳米材料的主要挑战来源于规模生产面临的高可控性材料加工问题, 即必须在绝缘衬底上定位生长出所需管径大小的半导体碳纳米管^[30]。但是, 到目前为止, 对碳纳米管生长进行严格的控制还是没有实现。网状薄膜的碳纳米管可以避免材料手性和位置控制问题, 但是由于其性能的限制, 只适合于柔性电子学等对器件和电路的速度和集成度要求

图 3 IBM 关于未来硅基和碳纳米管基场效应晶体管的性能比较

横轴为反映性能的每秒逻辑运算速度, 纵轴为反映功耗的每个运算所需能量^[28]

不高的领域^[31], 而基于平行碳纳米管阵列材料的电子学虽然可以避开位置控制的要求, 但是如何生长致密、均匀的纯半导体型碳纳米管也面临着巨大挑战^[30]. 目前化学家们在碳纳米管生长控制方面做出了大量卓有成效的工作, 使得碳纳米管生长出现了可以控制的迹象^[7]. 当然, 除了在生长时对碳纳米管进行控制, 也可以考虑从电路设计方面增加一些容错设计, 避开金属管对电路的影响. 有理由相信, 通过这两个方面的共同努力, 完全有可能将碳纳米管电子学真正推向高性能数字集成电路应用的前沿, 成为后摩尔时代的主流技术.

4 我国碳基纳电子材料和器件研究现状

中国的纳米碳材料研究在国际上起步较早且拥有庞大的研究队伍, 目前从事纳米碳材料研究的高校和科研院所超过 1000 家. 据 Web of Science 统计, 1991 年以来, 发表在 SCI 期刊上的以碳纳米管和石墨烯为主题的论文总数为 113094, 其中中国科学家发表的论文为 30217 篇, 占全世界相关领域论文数量的 26.72%, 已超越美国(发表论文 27485 篇, 占论文总数的 24.30%)跃居世界第一位. 相比材料研究而言, 中国碳基纳电子器件研究队伍规模要小许多. 1991 年以来全世界发表的与碳基器件相关的论文共 12850 篇, 其中中国科学家发表论文 2441 篇(占 19.0%), 远远低于美国科学家发表论文(4559 篇, 占 35.4%)数量. 中国的碳基器件研究主要集中在中国科学院(481 篇)、北京大学(237 篇)和清华大学(175 篇), 三个单位的学者发表的器件论文数目约占中国科学家发表的器件论文总数的 37%, 被引频次占总引用的 46%.

4.1 纳米碳材料的制备

中国在纳米碳材料的制备方法和批量生产方面具有显著优势, 尤其在碳纳米管和石墨烯的精细结构控制、性能调控以及宏量制备方面做出了一系列原创性和引领性工作, 有力地推动了纳米碳材料领域的整体发展. 例如, 中国科学院物理研究所解思深团队^[32]和清华大学范守善团队^[33]在国际上率先提出并实现了碳纳米管定向阵列、超细碳纳米管、碳纳米管超顺排列的制备; 北京大学刘忠范-张锦团队在国际上率先实现了碳纳米管的直径和手性调控^[34]以及石墨烯和马赛克石墨烯的大面积层数可控生长^[35];

中国科学院金属研究所成会明团队提出了浮动催化剂 CVD 法宏量制备单壁碳纳米管及其定向长绳和非金属催化剂制备单壁碳纳米管的方法^[36], 并制备出石墨烯三维网络结构材料^[37]、实现了毫米级高质量单晶石墨烯的制备与无损转移^[38]; 清华大学魏飞团队提出了规模制备碳纳米管的流化床方法等^[39]. 我国在纳米碳材料的规模制备方面发展迅速, 处于国际领先地位. 例如, 清华大学魏飞团队、中国科学院成都有机化学研究所与企业合作实现了碳纳米管的规模制备, 建成了世界上最大的碳纳米管生产线; 清华大学范守善团队在碳纳米管阵列制备的基础上, 利用纺丝技术实现了碳纳米管透明导电薄膜的批量生产并大量应用于智能手机触摸屏; 中国科学院金属研究所成会明团队、中国科学院宁波材料技术与工程研究所刘兆平团队与企业合作实现了高质量石墨烯的吨级规模制备等.

4.2 高性能碳基数字电路

相对纳米碳材料团队, 中国的纳米碳电子研究团队人数要少了许多, 其中比较集中的是北京大学彭练矛研究团队. 2007 年以来, 该研究团队在碳纳米管场效应晶体管(CNT FET)和 CMOS 电路的研究方面取得了重要突破. 在高性能碳纳米管场效应晶体管的制备方面, 先后发现利用金属 Sc 和 Y 可以与碳管的导带形成理想欧姆接触, 制备出了高性能弹道 n 型碳纳米管场效应晶体管, 器件性能接近理论极限^[40,41]. 在 22 nm 技术节点, 碳纳米管器件的速度大概比硅器件快 10 倍, 功耗仅为硅器件的 1/10^[10]. 在亚 10 nm 技术节点, 预计碳纳米管的速度优势还将大幅提升(图 4).

碳基纳米材料完美的晶格结构一方面保证了材料极高的迁移率, 给电子学带来了生机, 但另一方面却给可控掺杂带来了困难. 北京大学碳电子研究团队放弃了传统的掺杂方法, 另辟蹊径. 经过系统的探索, 2007 年发现金属 Sc 可以与碳纳米管的导带形成完美的欧姆接触, 并在这个基础上制备出了性能接近理论极限的 n 型碳纳米管晶体管器件^[40]. 2008 年这个研究团队进一步发展了一种对于规模制备高性能小尺寸碳纳米管晶体管至关重要的顶栅自对准技术^[42], 成功地制备出了栅长为 90 nm 的高性能的弹道 n 型器件, 其性能优于相同尺寸的硅基器件, 晶体管本征栅延时达到了 0.87 ps, 接近了 Intel 公司制备的

图 4 硅基晶体管和碳纳米管晶体管的速度(通过栅延时表征)(a)和功耗(通过能量-延时积表征)(b)比较

在 22 nm 技术节点, 碳纳米管晶体管和硅基晶体管相比具有大于 10 倍的速度和功耗优势

硅基 32 nm 器件的水平, 比同尺寸的硅基 120 nm 器件速度快了 5 倍多, 功耗达到了英特尔 Intel 硅基 22 nm 器件的水平(图 2), 是硅基 120 nm 器件的 1%^[43]. 这些工作一方面为近乎完美的碳纳米管 n 型器件的制备奠定了基础, 但更重要的意义在于它揭示了一个“无需掺杂”的 CMOS 技术的可能性.

北京大学研究团队提出了通过控制电极材料来达到选择性地向晶体管导电沟道注入电子或空穴, 进而实现控制晶体管极性的理念(图 5), 完全放弃了传统半导体技术中通过掺杂来控制器件电学性能的最核心的技术基础, 并在实验室首次实现了碳纳米管“无掺杂”高性能完美对称的 CMOS 电路的制备, 在同一根碳纳米管上制备出了性能几近完美对称的 n

型(电子型)和 p 型(空穴型)器件, 电子和空穴的迁移率都高于 $3000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[44]. 最近该团队实现了对碳纳米管晶体管阈值的精确控制, 用比 CMOS 逻辑效率更高的传输晶体管逻辑(PTL)设计和实现了纳米运算器所需的全部电路, 包括当时逻辑复杂度最高的全加器电路^[11], 并且将电路的驱动电压降至 0.4 V 的水平, 远远低于硅基器件可能达到的水平^[13], 近期又将驱动电压进一步降低到 0.2 V 水平, 充分展示了碳纳米管在高性能低功耗纳电子器件应用方面的广阔前景. 这项工作受到了国际同行的高度重视, 在 2012 年在美国国家标准局召开的“碳纳米管数字电路”专题讨论会上被选为近年最重要的碳纳米管电路进展^[45].

与硅基 CMOS 技术相比, 无需掺杂的碳纳米管 CMOS 技术的工艺复杂程度远远低于硅基 CMOS 技术(表 1). 但是碳纳米管材料的可控制备的水平尚远低于硅基工艺, 目前无掺杂 CMOS 技术还局限于制备较为简单的电路, 但这个领域发展迅速. 北京大学实验室目前已制备出国际上首个碳纳米管 8 位双向总线电路^[12]. 这是计算机中重要的构成部分, 用于计算机各模块之间的数据传输(图 6). 可以预计未来 5 年我们将看到中等规模集成(medium scale integration, 集成 100~1000 个器件)碳基集成电路的出现, 在 2020 年以前大规模(集成 $10^3\sim 10^5$ 个器件)和超大规模(集成多于 10^5 个器件)的碳基纳米集成电路将成为可能.

碳基纳米器件的另外一个已经被发现的优势就在于温度稳定性和大的温度工作范围. 目前, 碳纳米管和石墨烯器件都被证明可以工作在从液氮到 300℃ 的温度范围, 这表明碳基器件将在恶劣环境应用中找到用武之地, 如在航空航天、工业控制等应用

图 5 碳纳米管晶体管结构和原理示意图

(a) 顶栅碳纳米管晶体管自对准结构示意图; (b) 实验器件的扫描电镜图; (c) n 型器件在开态和关态时的能带示意图

表 1 硅基 CMOS 工艺和碳纳米管无掺杂工艺比较: CMOS 反相器的制备

CMOS 反相器	工艺步骤	光刻	注入	膜生长	刻蚀
32(Si CMOS)	10	8	8	6
17(CNT CMOS)	5	0	7	5

图 6 采用 6 根碳纳米管构建出的 8 位双向总线电路

(a) 基于特殊的 8 个晶体管(8-T)单元设计的双向总线电路; (b) 实验电路的扫描电子显微镜图

领域. 碳纳米管基的 CMOS 器件由于不依赖杂质的热激发来提供载流子, 器件工作环境温度的下降会降低载流子在碳纳米管中已经很低的声子散射, 器件的性能在低温情况下不降反升, 是构建低温(特别是极低温)电子系统的理想的元件. 在高温区, 由于碳纳米管器件最主要的构筑材料——碳纳米管和金属电极的熔点都很高(例如 Pd 的熔点为 1828 K, Sc 为 1814 K), 预计碳纳米管器件工作的温度范围较硅基器件要大. 此外, 半导体性碳纳米管费米面附近的电子是非定域的 π 电子, 器件性能对于单个晶体缺陷不是非常敏感, 因此对高能粒子辐射的免疫力也要较硅器件优异. 这些性能使得碳纳米管集成电路有望更可靠地被用于航天器等特殊环境下工作的电子系统中^[46].

4.3 碳基高频器件与电路

纳米碳材料具有超高的载流子迁移率和饱和速度, 是构造下一代高频纳米电子器件的理想材料. 理

论早就预言碳纳米管器件的高频性能优于硅基器件且能够与最好的化合物半导体相比, 其截止频率可以达到太赫兹频段^[47].

最近, IBM 研究组在美国国防部高等研究计划署(defense advanced research projects agency, DARPA)项目——“射频应用碳电子学(carbon electronics for RF applications, CERA)”的支持下, 成功获得了截止频率高达 100 GHz 的射频石墨烯晶体管^[48]. 这种石墨烯晶体管的栅极宽度目前为 240 nm, 而同样尺度的硅器件的截止频率仅为 40 GHz. 最新的研究表明, 当把器件置于散射更小的类金刚石衬底且把栅极宽度降到 100 nm 以下时, 器件的截止频率可以达到 300 GHz^[49]. 继续优化器件结构和材料有望将器件的高频性能进一步提高, 最终进入太赫兹频段.

虽然理论预言碳纳米管具有与石墨烯相似或者更好的高频性能, 但至今最好的直接实验结果只达到了 158 GHz 的水平, 距离理论预言和石墨烯器件仍然有较大的差距. 主要原因是碳纳米管器件不能

像半导体器件那样通过增加导电沟道的宽度来增加电流、降低寄生电容的相对贡献. 通过提高碳纳米管阵列密度可以相应地加大器件电流, 降低寄生电容的相对贡献. 北京大学研究团队利用基底的晶格诱导作用, 在石英基底上通过化学气相沉积的方法制备高密度定向排列的碳纳米管平行阵列. 但是, 目前的技术很难在生长时可靠地控制碳纳米管的手性, 使得直接生长的碳管阵列中一般含有约三分之一的金属管, 大大降低了晶体管的电流开关比, 限制了碳纳米管阵列的应用. 最近该研究团队发现, 石英晶格与碳纳米管的强相互作用会造成碳纳米管的 C-C 对称性破缺, 在金属碳管中打开一个小的带隙, 导致器件呈现双极输运性, 从而使得金属碳管对整个器件产生贡献, 而不是传统晶体管中所起的负面影响. 这种双极性器件是基于自然生长的碳管阵列制备的, 避免了选择性刻蚀金属型碳管的过程, 从而保持了所有碳管的完美晶格, 保证了最终器件的速度. 更为重要的是, 整个工艺过程中无需选择碳管种类, 因此可以规模制备器件, 而且批量制备的器件成品率高达 95%. 通过精心设计器件可以增强这种双极性, 制备出电子支和空穴支对称的双极晶体管, 并且基于这种新的器件工作原理, 设计并制备出了高性能的射频集成电路, 包括倍频器、混频器, 其工作频率高达 40 GHz, 为目前碳基电路中最高水平(图 7)^[50].

4.4 碳基光电子器件

碳基光电子器件的优势源于碳纳米管和石墨烯

图 7 采用碳纳米管阵列构筑的高频碳纳米管晶体管

(a) 晶体管结构示意图; (b) 石英基底上批量制备出的碳纳米管高频晶体管阵列的光学照片, 图中标尺为 2 mm; (c) 放大的碳纳米管晶体管阵列, 图中标尺为 70 μm ; (d) 单个晶体管的扫描电子显微镜图, 图中标尺为 5 μm

材料是直接带隙材料, 本质上讲是比硅材料更为优异的光学材料. 这个领域开始的标志是 2003 年 IBM 研究组观察到单个双极性碳纳米管晶体管在合适的栅极电压下可以从一个电极通过隧穿注入电子, 另一个电极注入空穴, 这些被注入的电子和空穴在碳纳米管中复合, 可以发射出沿碳纳米管轴向偏振的红外光^[51]. 2009 年 IBM 研究组采用更为复杂的分离底栅结构制备出了阈值驱动电流几乎为零的单根碳纳米管发光二极管, 并观察到所发射的谱线宽度较先前的双极性场效应晶体管的谱线大大降低^[52]. 这是由于碳纳米管的小尺度限域效应导致了很强的电子-电子相互作用, 加上特殊的(相当弱的)屏蔽(有效介电常数约为 3), 使得碳纳米管的激子结合能达到了几百毫电子伏特(meV)^[53,54], 自由激子主导了碳纳米管发光二极管的发光过程. 最近美国康奈尔大学 McEuen 研究组发现, 碳纳米管二极管通过碰撞激发机制可以导致极其高效的电子-空穴对的产生以及光探测效率提升^[55].

北京大学研究组最近的工作表明, 通过将一根碳纳米管非对称地用 n 型(例如 Sc)和 p 型(例如 Pd)电极连接起来, 即可无需掺杂地形成一个有效的发光二极管^[56]. 对所发光谱研究结果表明, 这种发光二极管所发射的光谱的峰值半宽度仅为 30 meV, 是一个由激子发光主导的过程. 这个相同结构的器件单元在外部红外光的照射下可以产生高达 0.23 V 的光电压^[57]. 这个二极管器件结构的另一个重要特征是, 这个结构实际就是我们碳纳米管 CMOS 电路(例如反相器)中相邻的 n 型和 p 型晶体管的连接部分^[58]. 在传统硅基 CMOS 中需要特别地做一个隔离层, 将 n 型和 p 型器件隔离开. 但对于碳纳米管基的电路, 我们的结果表明这个在硅工艺中多余的部分(一段两端分别由非对称的 n 型和 p 型电极连接的碳纳米管)可以作为有效的红外纳米光源和光探测器(图 8).

由于碳纳米管带隙较窄, 大多数半导体碳纳米管光电器件所产生的光电压都小于 0.2 V, 难以满足多数实际应用的需要. 如何提高碳管太阳能电池的光电压输出, 使之真正达到可以实用的水平, 就成为碳纳米管光伏器件领域富有挑战性的工作之一. 基于前期对碳纳米管接触长时间研究的积累, 彭练矛研究组提出在碳纳米管二极管器件中(如图 9 所示)引入一对钽/钨虚电极对, 即可有效地使器件的光电压产生倍增. 传统的半导体级联电池一般采用重掺杂

图 8 非对称接触的碳纳米管发光二极管

(a) 结构; (b) 能带示意图; (c) 不同电流下的发光光谱; (d) 总发光强度随电流的依赖关系

图 9 基于碳纳米管的级联电池

(a) 两个串联的电池模块示意图; (b) 光照情况下, 电子和空穴在能带结构图中的分布情况; (c) 在同一根直径为 2.1 nm 的碳纳米管构建的单个电池模块(diode 1, diode2)和串联之后形成的级联光伏模块的电流-电压曲线, 开路光电压近似加倍; (d) 在同一根直径为 1.6 nm 的碳纳米管构建并联光伏模块的电流-电压曲线, 短路光电流近似加倍

的隧穿结以实现不同电池之间的级联。但在如图 9 所示的器件结构中碳纳米管是本征的, 没有进行掺杂处理。半导体碳纳米管材料的特殊性在于金属钨或钼可以自动在能量空间中找到碳纳米管的导带, 而金属钼可以自动找到碳纳米管的价带。虚电极的作用一方面在于提供了除碳纳米管之外的另一条从前

级电池的阳极到下一个电池阴极的导电通道, 另一方面其表面电荷的平衡分布导致了碳纳米管能带的弯曲, 形成了一个类似传统半导体级联电池中的隧穿结。

对于如图 9(a)所示的碳纳米管级联电池, 直接通过采用一对虚电极对即可使碳纳米管光电压倍增,

结果如图 9(c)所示. 而碳纳米管电池的光电流则可通过增加作为沟道的碳管的数目来实现, 如图 9(d)所示. 这个原理原则上可以推广到一般碳纳米管电池中以获得任意大小的光电压和光电流. 这种新原理器件在未来的太阳能电池、高灵敏度的红外光探测器以及光催化等领域均可能得到应用^[59].

纳米 CMOS 器件和光电器件自然地我们的无掺杂碳纳米管 CMOS 工艺中结合了起来, 进一步探索这种结合(电子与和光电子集成)能够为我们提供那些传统电子学和光电子学所不能提供的性能, 自然也构成了纳米电子和光电子领域的一个重要的研究方向. 这些前期的工作表明, 碳基材料可望为纳米电子和光电子电路的开发提供一个统一的平台, 而电子和光电子器件的集成, 特别是光通信电路与高性能电子电路的集成有望极大地提高计算机系统的能力, 为后摩尔时代的电子学带来新一轮的繁荣^[60].

4.5 碳基薄膜器件

目前规模制备碳纳米管集成电路所面临的最大障碍来自材料方面. 核心问题是直接生长的碳纳米管材料中随机存在半导体和金属性两类碳管, 而金属碳纳米管是无法用于制备半导体器件的. 为了克服碳纳米管材料可控生长目前所面临的问题, 美国和日本科学家分别发展了碳纳米管阵列和薄膜方法来制备一定规模的碳纳米管电路. 其中影响最大的是斯坦福大学 Mitra 研究组采用碳纳米管阵列方法制备出了由 178 个晶体管组成的碳纳米管计算机(图 10).

图 10 斯坦福大学研究组采用如(a)所示的碳纳米管阵列制备出了如(b)所示的世界上第一个碳纳米管计算机; (c) 主要功能单元的扫描电子显微镜像

为了去除碳纳米管阵列中的金属管, 斯坦福研究组采用了 IBM 研究组提出的电热法, 通过栅电压将半导体碳管置于关态, 使得金属管中的电流超过其阈值, 最终被烧断^[29]. 虽然这种办法可以有效地去除掉金属管, 但是由此对半导体性的碳纳米管也带来很大的伤害. 此外目前这种电路的尺寸较大(典型的器件大于几十微米), 驱动电压为 3 V, 较硅基微电子电路没有优势. 但这类碳基电路的一个很大的特点在于可以和各类衬底兼容, 例如和柔性衬底结合有可能会在未来的柔性电子学领域找到应用优势.

碳纳米管器件研究的另一个重要的发展趋势是采用碳纳米管网状薄膜来构建电子器件和集成电路, 而这种器件就是碳管网状薄膜晶体管. 最近美国和日本的一个研究组在这个研究方向取得了非常好的进展, 演示了中等规模的碳纳米管集成电路(图 11)^[18,19]. 这类网状薄膜碳纳米管晶体管所采用的导电沟道一般比较长, 至少长于所采用的单根碳管的长度. 这就意味着载流子从器件的源极到漏极需要经过多根碳管, 而只要中间有一段碳管是半导体型的, 这个器件就可以呈现明显的场效应. 一般随机生长的碳管中出现半导体的概率是 $2/3$, 金属碳管存在的概率是 $1/3$. 如果一个器件沟道中平均由 n 段碳管组成, 那么整个器件完全是金属碳管的概率为 $(1/3)^n$, 当器件沟道增大, 或者单根碳管长度降低时, 很容易将出现完全没有调制的器件概率降至几乎为零.

2008 年, 美国 UIUC 大学 Rogers 教授研究组成功地在柔性基底上集成了 100 多个基于碳管网状薄膜的 p-FET 器件, 从而构成了中等规模的集成电路^[61], 充分展示了碳管薄膜器件在柔性薄膜电子学方面的潜力. 但是, 碳管网状薄膜器件存在两个问题: 第一个问题是载流子迁移率低. 由于载流子从器件的源极到漏极要经过多个碳纳米管/碳纳米管的结, 这会引入大量散射, 从而极大地降低载流子迁移率. 典型的 CNT TFFET 器件的载流子迁移率都在 $100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 以下. 第二个问题是器件尺寸无法缩小. 这是因为 CNT TFFET 器件的电流开关比随着沟道长度的缩小而降低, 当器件栅长缩减到 $2 \text{ } \mu\text{m}$ 时, 电流开关比小于 100, 因此再无法进行缩减. 这意味其器件速度和集成度都无法再提高. 碳管网状薄膜器件的这两个弱点决定了这类器件在主流的高性能数字集成电路中不太可能成为未来延续摩尔定律的候选器件. 需要注意到, 这样的迁移率和器件尺寸虽然无

图 11 制备在柔性基底上的基于碳管网状薄膜器件的中等规模集成电路

(a) 在弯曲的柔性材料上的集成电路的光学照片; (b) 器件结构示意图; (c) 单个器件的转移曲线; (d) 单个 p-MOS 反相器电路的特征曲线; (e)~(g) 21 级环振电路结构及其产生的正弦波振荡曲线^[62]

法满足普通数字集成电路的要求,但是比起目前的用于柔性电子学的有机薄膜器件和电路,还是具有明显的优势^[62]。而且碳纳米管具有更好的柔性,整个工艺过程也很容易在柔性基底上完成。综上所述,基于碳纳米管网状薄膜的电子学将在柔性电子学领域具有很强的竞争力。

5 碳基纳电子发展前景

基于现有的硅基 CMOS 集成电路技术,摩尔定

律预计硅基 CMOS 器件性能将在 5~10 年达到极限,后摩尔时代的纳电子科学和技术的研究变得日趋急迫。目前很多人认为微电子工业走到 7 nm 技术节点时将不得不放弃继续使用硅材料作为晶体管导电沟道,之后非硅基纳电子技术的发展将可能从根本上影响到未来芯片和相关产业的发展。IBM 研究人员系统层面的计算表明进一步缩减器件尺寸,漏电流所造成的系统性能下降将超过由于缩减器件所带来的速度等红利,系统整体性能将不升反降。在不多的几种候选材料中,碳纳米管材料是唯一可以通

过减小器件直至 5 nm 技术节点而继续提高系统整体性能的材料, 是后摩尔时代硅材料最有希望的替代材料。

2012 年 9 月 6 日, IBM 联合美国斯坦福、伯克利等高校的顶级学者, 在美国国家标准局召开了“碳纳米管数字电路”专题研讨会, 邀请了大批美国政府、工业界以及基金会的项目主管, 共同探讨碳纳米管在未来数字电子学中的应用前景。会议最重要的结论是: (1) 基于碳纳米管的技术目前已经达到了可以计划系统演示的阶段了, 远远领先其他可能的替代技术; (2) 碳纳米管晶体管在亚 10 nm 尺度比硅和化合物半导体都有优势, 最终可以比其他竞争技术提供多出几代技术的优势; (3) 若能够启动一个专项, 用一个协调的方式来支持包括器件、生长、模拟和系统设计方面的研究力量, 碳纳米管技术最后是有相当成功的可能性的。

2020 年将是一个非常重要的时间节点。一旦届时迹象表明可能形成后硅时代技术, 将会对整个芯片产业的格局和发展产生重大影响。2013 年 9 月, 美国斯坦福大学研究组在《自然》杂志以封面文章的形式报道制造出了世界上首台碳纳米管计算机^[29]。基于碳纳米管的集成电路技术不再是遥不可及的梦想, 信息时代从硅到碳的过渡或许比许多人想象的更快。2014 年 7 月 1 日《MIT 技术评论》报道 IBM 宣布商业碳纳米管晶体管即将来临, 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^[9]。

6 我国发展碳基纳电子的建议

经过近 30 年的研究, 以富勒烯、碳纳米管和石墨烯为标志的纳米碳材料研究正逐步从基础研究走向应用, 现代信息科技与产业的支撑材料也发生着从硅材料到碳材料的转变。中国在 50 年前没有机会把握硅基微电子技术的发展, 现在当碳基技术来临之际应当把握机会, 积极发展碳基技术, 形成我们自己的碳基产业。

硅基 CMOS 技术的发展将在 2020 年达到其性能极限。对于中国而言, 这是一个挑战, 更是一个机遇。虽然中国的微电子产业近年得到了快速发展, 但由于在微电子初期发展阶段我们没有做出多少原创性的贡献, 使得微电子工业在中国的发展受到了极大的制约。中国许多高科技产业的发展, 包括国防科技的发展, 都在不同程度上受到了制约。2013 年 3 月 5 日国务委员刘延东在接受《经济观察报》采访时说, 科技方面缺乏关键核心技术。她感叹说, 中国电脑产量世界第一, 但去年进口芯片约 1650 亿美元, 超过了进口石油的 1200 亿美元。与此同时, 国产集成电路产业虽然有所发展, 但无论是数量还是质量上都无法满足国内目前的需求。前三季度中国集成电路产业销售额规模同比增速提高至 16.4%, 产量达到 713 亿块, 但规模仅达到 1292.57 亿元, 仅相当于同期进口数量的不到六分之一。

纳米碳材料的出现, 给中国未来的电子产业的发展带来了新的希望。经过十余年的努力, 中国的研究人员已经在纳米碳材料的可控制备和相关器件研究方面走到了国际最前沿。特别是发展了无掺杂碳纳米管集成电路技术, 成功地制备出了中等规模的集成电路, 实现了用 0.2 V 电压来驱动这些电路^[63]。无掺杂碳纳米管集成电路技术是完全不同于硅基技术的集成电路技术, 具有完全的自主知识产权。

相较欧美发达国家在 2020 年之后的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, 加快布局和推进碳基集成电路发展的紧迫性日益凸显。由于碳基集成电路研制是一项涉及物理、材料、微纳加工、模拟、系统集成和工程化等多环节协同配合的综合性工程, 传统的课题组或研究团队模式已经难以满足碳基纳米电子学发展的需要。为抢占下一代半导体技术战略制高点, 需要国家抓住机遇, 尽快启动国家专项, 用一个协调的方式来支持包括器件物理、生长、模拟和系统设计方面的研究力量, 力争使碳基电子能够在中国开花、结果, 形成中国自己的碳基纳电子产业。

参考文献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminsterfulleren. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 2 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 3 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669

- 4 De Volder M F L, Tawfick S H, Baughman R H, et al. Carbon nanotube: Present and future commercial applications. *Science*, 2013, 339: 535–539
- 5 Novoselov K S, Falko V I, Colombo L, et al. A roadmap for grapheme. *Nature*, 2012, 490: 192–200
- 6 Franklin A. The road to carbon nanotube transistors. *Nature*, 2013, 498: 443–444
- 7 Yang F, Wang X, Zhang D Q, et al. Chirality-specific growth of single-walled carbonnanotubes on solid alloy catalysts. *Nature*, 2014, 510: 522–524
- 8 Macilwain C. Silicon down to the wire. *Nature*, 2005, 436: 22–23
- 9 Simonite T. IBM: Commercial nanotube transistors are coming soon. *MIT Tech Rev*, 2014, July 1, <http://www.technologyreview.com/news/528601/ibm-commercial-nanotube-transistors-are-coming-soon/>
- 10 Peng L M, Zhang Z Y, Wang S, et al. A doping-free approach to carbon nanotube electronics and optoelectronics. *AIP Adv*, 2012, 2: 041403
- 11 Ding L, Zhang Z Y, Liang S B, et al. CMOS-based carbon nanotube pass-transistor logic Integrated circuits. *Nat Commun*, 2012, 3: 677
- 12 Pei T, Zhang P, Zhang Z, et al. Modularized construction of general integrated circuits on individual carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2014, 14: 3102–3109
- 13 Ding L, Liang S B, Pei T, et al. Carbon nanotube based ultra-low voltage integrated circuits: scaling down to 0.4 V. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 263116
- 14 Jeong M, Doris B, Kedzierski J, et al. Silicon device scaling to the sub-10-nm regime. *Science*, 2004, 306: 2057–2060.
- 15 Semiconductor Industry Association. International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://public.itrs.net>
- 16 Service R F. Is silicon's reign nearing its end? *Science*, 2009, 323: 1000–1002
- 17 Emerging research device, www.itrs.net/Links/2008Summer/Public%20Presentations/PDF/ERD.PDF
- 18 Science and Engineering Beyond Moore's Law, http://www.nsf.gov/news/priority_areas
- 19 National Nanotechnology Initiative Signature Initiative: Nanoelectronics for 2020 and Beyond, http://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/nni_siginit_nanoelectronics_jul_2010.pdf
- 20 Editorial. Graphene in the heart of Europe. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 221
- 21 Charlier J C, Blase X, Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 677–732
- 22 Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- 23 Tan S J, Verschuere A R M, Dekker C. Room temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 1998, 393: 49–52
- 24 Martel R, Schmidt T, Hertel H R, et al. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistor. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2447–2449
- 25 Javey A, Guo J, Wang Q, et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 2003, 424: 654–657
- 26 Zhou C W, Kong J, Yenilmez E, et al. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 2000, 290: 1552–1555
- 27 Chau R, Datta S, Doczy M, et al. Benchmarking nanotechnology for high-performance and low-power logic transistor applications. *IEEE Trans Nanotech*, 2005, 4: 153–158
- 28 Tulevski G S, Franklin A D, Frank K, et al. Toward high-performance digital logic technology with carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2014, doi: 10.1021/nn503627h
- 29 Shulaker M M, Hills G, Patil N, et al. Carbon nanotube computer. *Nature*, 2013, 501: 526–530
- 30 Franklin A. The road to carbon nanotube transistors. *Nature*, 2013, 498: 443
- 31 Cao Q, Kim H S, Pimparkar N, et al. Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. *Nature*, 2008, 454: 495–500
- 32 Pan Z W, Xie S S, Chang B H, et al. Very long carbon nanotubes. *Nature*, 1998, 394: 631–632
- 33 Jiang K L, Li Q Q, Fan S S. Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, 2002, 419: 801
- 34 Yao Y G, Li Q W, Zhang J, et al. Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions. *Nat Mater*, 2007, 6: 283–286
- 35 Yan K, Wu D, Peng H L, et al. Modulation-doped growth of mosaic graphene with single-crystalline p-n junctions for efficient photocurrent generation. *Nat Commun*, 2012, 3: 1280
- 36 Cheng H M, Li F, Su G, et al. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Appl Phys Lett*, 1998, 77: 3282
- 37 Chen Z P, Ren W C, Gao L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 424–428
- 38 Gao L, Ren W C, Xu H L, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimeter-size single crystal grains using

- platinum. *Nat Commun*, 2012, 3: 699
- 39 Zhang R, Zhang Y, Zhang Q, et al. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution. *ACS Nano*, 2013, 7: 6156–6161
- 40 Zhang Z Y, Liang X L, Wang S, et al. Doping-free fabrication of carbon nanotube based ballistic CMOS devices and circuits. *Nano Lett*, 2007, 7: 3603–3607
- 41 Ding L, Wang S, Zhang Z Y, et al. Y-contacted high-performance n-type single-walled carbon nanotube field-effect transistors: scaling and comparison with Sc-contacted devices. *Nano Lett*, 2009, 9: 4209–4214
- 42 Zhang Z Y, Wang S, Ding L, et al. Self-aligned ballistic n-type single-walled carbon nanotube field-effect transistors with adjustable threshold voltage. *Nano Lett*, 2008, 8: 3696–3701
- 43 Zhang Z Y, Wang S, Ding L, et al. High-performance n-type carbon nanotube field-effect transistors with estimated sub-10-ps gate delay. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 133117
- 44 Zhang Z Y, Wang S, Wang Z X, et al. Almost perfectly symmetric SWCNT-based CMOS devices and scaling. *ACS Nano*, 2009, 3: 3781–3787
- 45 Haensch W H, Wong H S P, Franklin A D. Summary report. Carbon Nanotube Digital Electronics Workshop, 2012, http://www.nist.gov/pml/div683/cnt_workshop.cfm
- 46 Pei T, Zhang Z Y, Wang Z X, et al. Temperature performance of doping-free CNT FETs: Potential for low- and high-temperature electronics. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 1843–1849
- 47 Rutherglen C, Jain D, Burke P. Nanotube electronics for radiofrequency applications. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 811–819
- 48 Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, et al. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial grapheme. *Science*, 2010, 327: 662
- 49 Wu Y Q, Lin Y M, Bol A A, et al. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, 2011, 472: 74–78
- 50 Wang Z X, Liang S B, Zhang Z Y, et al. Scalable fabrication of ambipolar transistors and radio-frequency circuits using aligned carbon nanotube arrays. *Adv Mater*, 2014, 26: 645–652
- 51 Misewich J A, Martel R, Avouris Ph, et al. Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET. *Science*, 2003, 300: 783–786
- 52 Mueller T, Kinoshita M, Steiner M, et al. Efficient narrow-band light emission from a single carbon nanotube p-n diode. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 27–31
- 53 Wang F, Dukovic G, Brus L E, et al. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 2005, 308: 838–841
- 54 Brus L. Commentary: Carbon nanotubes, CdSe nanocrystals, and electron-electron interaction. *Nano Lett*, 2010, 10: 363–365
- 55 Gabor N M, Zhong Z, Bosnick K, et al. Extremely efficient multiple electron-hole pair generation in carbon nanotube photodiodes. *Science*, 2009, 325: 1367–1371
- 56 Wang S, Zeng Q S, Yang L J, et al. High-performance carbon nanotube light-emitting diodes with asymmetric contacts. *Nano Lett*, 2011, 11: 23–29
- 57 Wang S, Zhang L H, Zhang Z Y, et al. Photovoltaic effects in asymmetrically contacted CNT barrier-free bipolar diode. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6891–6893
- 58 Wang S, Zhang Z Y, Ding L, et al. A doping-free carbon nanotube CMOS inverter based bipolar diode and ambipolar transistor. *Adv Mater*, 2008, 20: 3258–3262
- 59 Yang L J, Wang S, Zeng Q S, et al. Efficient photovoltage multiplication in carbon nanotube. *Nat Photon*, 2011, 5: 673–677
- 60 Assefa S, Xia F L, Vlasov Y. Reinventing germanium avalanche photodetector for nanophotonic on-chip optical interconnects. *Nature*, 2010, 464: 80–84
- 61 Cao Q, Kim H, Pimparkar N, et al. Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. *Nature*, 2008, 454: 495–500
- 62 Sun D M, Timmermans M Y, Tian Y, et al. Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 156–161
- 63 Liang S B, Zhang Z Y, Si J, et al. High-performance carbon-nanotube-based complementary field-effect-transistors and integrated circuits with yttrium oxide. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 063101

Carbon based nanoelectronics: Materials and devices

PENG LianMao, ZHANG ZhiYong, WANG Sheng & LIANG XueLei

Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China

The foundation for modern information technology (IT) is integrated circuits chips, and more than 90% of the chips are composed of devices fabricated using complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) nanotechnology. After miraculous developments of five decades, Si CMOS is moving into 14 nm node, and will arrive at its absolute performance limit before 2020. And research on nanoelectronics beyond 2020 is urgently needed. It now becomes a generally accepted fact that we may have to face the possibility of giving up silicon when come to 8 nm technology node, and nanoelectronics using non-Si materials may shake the very foundation of the semiconductor and IT industry. Among the few options being considered, carbon based nanoelectronics, including those using carbon nanotube (CNT) and graphene, are regarded being most promising. Recent developments in Peking University suggest that in 14 nm technology node, CNT based transistors outperform that of Si devices by about 10 times both in terms of speed and power dissipation, and it will become ever more advantageous when scaled further down to sub-10 nm regime.

carbon based nanoelectronic technology, nanoelectronic materials, nanoelectronics, nanophotonics

doi: 10.1360/N092014-00304