



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

选择修饰碳纳米管基异质结构光电晶体管及其应用

作者姓名: 樊园

指导教师: 江 潮 研究员 国家纳米科学中心

协助指导:

学位类别: 理学硕士

学科专业: 纳米科学与技术 (物理)

培养单位: 国家纳米科学中心

2020 年 6 月

Selectively Modified Carbon Nanotube-based Heterostructure

Phototransistor and its Application

A thesis submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Master of Philosophy

in Master of Natural Science

By

Fan Yuan

Supervisor: Professor Jiang Chao

National Center for Nanoscience and Technology, Chinese Academy

of Sciences

June 2020

中国科学院大学 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：樊园
日期：2020年6月

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：樊园
日期：2020年6月

导师签名：江潮
日期：2020年6月

摘 要

CNT 独特的分子结构导致的独特的力学热学以及电学特性使得这一材料极富魅力。就以电子结构来说, 对于半导体性的单壁碳纳米管 (SWCNT), 300K 时管中的电子和空穴的运动都具有极高的本征迁移率, 微米量级的平均自由程, 碳纳米管中的载流子呈现几乎完美的弹道输运特性, 是目前一种具有极大应用潜力光电器件材料。经过选择修饰分离出的高纯的半导体性单壁碳纳米管在薄膜晶体管方面表现出很好的电学特性, 加上制备工艺的极大简化, 使得我们可以将碳纳米管与其他高性能二维材料结合, 发挥各自的优势, 进而制备出性能优异的异质结构光电晶体管。本论文的主要研究内容如下:

1.高纯半导体性碳纳米管的表征及其薄膜 FET 的制备与表征, 对我们所拥有的碳纳米管原材料进行形貌, 手性以及电学特性的表征, 通过优化碳纳米管薄膜的滴涂流程, 制备出均一稳定的薄膜器件, 器件的电学性能与前期的一些研究相比也有了一定的提高。

2.使用碳纳米管薄膜与金属氧化物薄膜结合的微加工工艺, 制备高性能的范德瓦尔斯异质结构双极晶体管, 其电学特性呈现出良好的双极性, 并且在后续对由其制备的反相器的静态特性研究中得到较高的增益 (54V/V), 有望制备出更高集成度的器件。

3.将 SWCNT 与光敏染料分子 Z907 结合, 制备出异质结构的光电薄膜晶体管, 极大地提升了 CNT-FET 对可见光的响应度, 并且对器件的一个制备思路以及光响应机理进行了研究, 为后续其他材料与碳纳米管的结合提供研究思路。

4.采用液态金属融化时, 将碳纳米管拉直的这一原理通过一系列的工艺制备出悬空的单根 CNT-FET, 将帮助我们进一步理解 SWCNT 本征的电输运特性。

关键词: 碳纳米管, 薄膜晶体管, 异质结构, 双极晶体管, 光响应

Abstract

The unique mechanical thermal and electrical properties resulting from the unique molecular structure of CNT make this material very attractive. In terms of electronic structure, for semiconductor single-walled carbon nanotubes (SWCNT), the electron and hole movements in the tube at 300K have a very high intrinsic mobility, an average free path on the order of microns, carbon Carriers in nanotubes exhibit almost perfect ballistic transport characteristics, and are currently a kind of optoelectronic device materials with great application potential. The high-purity semiconducting single-walled carbon nanotubes isolated by selective modification show good electrical characteristics in thin-film transistors, and the greatly simplified preparation process allows us to combine carbon nanotubes with other high-performance two-dimensional The combination of materials gives play to their respective advantages, and then a heterostructure phototransistor with excellent performance is prepared. The main research contents of this paper are as follows:

1. Characterization of high-purity semiconductor carbon nanotubes and preparation and characterization of thin-film FETs. Characterization of the morphology, chirality and electrical characteristics of the carbon nanotube raw materials we have. By optimizing the process of carbon nanotube thin film coating, A uniform and stable thin film device was prepared, and the electrical performance of the device has also been improved compared with some previous studies.
2. Using a micro-machining process that combines a carbon nanotube film and a metal oxide film to prepare a high-performance van der Waals heterostructure bipolar transistor, its electrical characteristics show good bipolarity, and the subsequent preparation of the bipolar transistor In the study of the static characteristics of the inverter, a higher gain (54V / V) is obtained, and it is expected that a higher integration device will be prepared.
3. Combining SWCNT with the photosensitive dye molecule Z907 to prepare a heterostructure photoelectric thin film transistor, which greatly improves the responsivity of CNT-FET to visible light, and studies a preparation idea of the device and the light response mechanism. The combination of materials and carbon nanotubes provides research ideas.
4. Using the principle of straightening carbon nanotubes when the liquid metal is

melted, a single CNT-FET is prepared through a series of processes, which will help us further understand the intrinsic electrical transport characteristics of SWCNT.

Key Words: Carbon nanotubes, thin film transistors, heterostructures, bipolar transistors, light response

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 碳纳米管的概述	2
1.3 碳纳米管的制备与提纯	10
1.4 薄膜晶体管的基本概念和工作原理	12
1.5 碳纳米薄膜晶体管的研究进展和应用	14
1.5.1 集成电路：数字，模拟，射频应用	14
1.5.2 OLED 和液晶显示（LCD）控制电路。	16
1.5.3 柔性可穿戴器件及各种传感器	17
第 2 章 高纯半导体性碳纳米管的表征及其薄膜 FET 的制备表征...	19
2.1 引言	19
2.2 表征高纯半导体性单壁碳纳米管	19
2.2.1 碳纳米管长度表征	20
2.2.2 碳纳米管的手性表征	21
2.2.3 碳纳米管的直径表征	22
2.3 碳纳米薄膜晶体管的制备与电学特性表征	23
2.3.1 碳纳米薄膜晶体管的制备	23
2.3.2 碳纳米薄膜晶体管的电学特性表征	24
2.4 本章小结	28
第 3 章 碳纳米管薄膜与非晶态氧化物（IGZO）薄膜异质结构双极晶体管	29
3.1 引言	29
3.2 磁控溅射制备非晶态金属氧化物半导体薄膜器件	29
3.2.1 实验中用到的主要仪器与主要制备参数	30
3.2.2 IGZO-TFT 具体制备流程	30
3.3 碳纳米管薄膜/IGZO 双极晶体管的制备与表征	31
3.3.1 器件制备流程	31
3.3.2 CNT/IGZO 双极晶体管的电学性能表征	32
3.4 碳纳米管薄膜/IGZO 双极晶体管的应用—双极反相器	35
3.4.1 CMOS 反相器工作原理	36

3.4.2 CNT/IGZO 双极晶体管反相器的制备	37
3.5 本章小结	43
第 4 章 碳纳米管薄膜与有机染料分子 (Z907) 异质结构光电晶体管的制备与表征	45
4.1 引言	45
4.2 碳纳米管薄膜与 Z907 分子各自的光学特性表征	46
4.3 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的制备与光电响应表征.....	49
4.3.1 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的制备	49
4.3.2 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的光电响应表征.....	50
4.4 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的工作机理探讨	54
4.5 本章小结	58
第 5 章 悬空碳纳米管 FET 器件的制备与表征.....	59
5.1 引言	59
5.2 悬空单根 SC-CNT 器件制备与实验方法	59
5.3 悬空单根 SC-CNT 器件表征以及分析方法	61
5.4 本章小结	62
第 6 章 结论	65
参考文献.....	67
致 谢.....	73
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	77

图目录

图 1.1	碳纳米管的结构	3
图 1.2	碳纳米管结构图	4
图 1.3	表现出不同手性的单壁碳纳米管的分子模型	5
图 1.4	不同卷曲模式引起的不同的手性及导电特性的区分	5
图 1.5	碳纳米管弯折产生的 5-7 缺陷	6
图 1.6	石墨片的简约布里渊区	8
图 1.7	SWCNT 的典型色散关系	8
图 1.8	SWCNT 的电子态密度	9
图 1.9	SWCNT 禁带宽度与直径的关系	9
图 1.10	聚合物包覆离心法选择不同的碳纳米管	12
图 1.11	碳纳米管 TFT 的 RF 特性	16
图 1.12	SWCNT-TFT 制备的反相器及其传输曲线	16
图 1.13	使用 SWCNT-TFT 的 OLED 控制电路	17
图 1.14	柔性可穿戴器件	18
图 1.15	高度灵敏的气体检测	18
图 2.1	a) b) c) 为在不同位置碳纳米管薄膜 SEM 图; d) 碳管长度的统计分布图	20
图 2.2	光致发光二维等高点图	22
图 2.3	碳纳米管薄膜晶体管制备流程	24
图 2.4	碳纳米管薄膜晶体管结构示意图	24
图 2.5	器件 1-4 对应的转移曲线	25
图 2.6	滴涂次数与迁移率关系	26
图 2.7	优化后的 CNT 薄膜 FET 器件光学图片与优化后的 CNT 薄膜 SEM 图片	27
图 2.8	CNT-FET 转移曲线	27
图 2.9	CNT-FET 输出曲线	28
图 3.1	IGZO-TFT 转移曲线	31
图 3.2	双极晶体管制备流程	31
图 3.3	CNT/IGZO 双极晶体管器件剖面图	32
图 3.4	CNT/IGZO 双极晶体管光学图片	32
图 3.5	CNT 与 IGZO 各自的转移曲线 (对数坐标与线性坐标)	33
图 3.6	空穴增强和电子增强模式下的转移曲线和输出曲线	34
图 3.7	各材料对应的能带结构	35
图 3.8	静态 CMOS 反相器	36
图 3.9	CMOS 反相器的开关模型	36
图 3.10	传统 CMOS 反相器结构示意图	37
图 3.11	双极晶体管反相器示意图	38
图 3.12	CNT/IGZO 双极晶体管反相器示意图	39
图 3.13	CNT/IGZO 双极晶体管反相器光学图片	39
图 3.14	CMOS 反相器中几个重要参数对应图	40

图 3.15	VDD=30V 时的电压特性曲线以及相应的增益曲线	40
图 3.16	VDD=40V 时的电压特性曲线以及相应的增益曲线	41
图 3.17	VDD=-30V 时的电压特性曲线以及相应的增益曲线	41
图 4.1	CNT 拉曼图谱	46
图 4.2	Z907 分子结构式	47
图 4.3	CNT 的吸收谱	48
图 4.4	Z907 的吸收谱	48
图 4.5	CNT/Z907 复合薄膜光电晶体管制备流程	49
图 4.6	CNT/Z907 光电晶体管剖面图	50
图 4.7	本征 CNT-TFT 转移曲线	50
图 4.8	475nm 时 CNT/Z907 复合 TFT 的转移曲线	51
图 4.9	CNT/Z907 复合 TFT 的动态光响应曲线	51
图 4.10	633nm 时 CNT/Z907 复合 TFT 的转移曲线	52
图 4.11	633nm 时 CNR/Z907 复合薄膜晶体管动态响应曲线	52
图 4.12	808nm 时 CNT/Z907 复合 TFT 的转移曲线	53
图 4.13	入射波长与器件响应度的对应关系	53
图 4.14	新构型薄膜器件	55
图 4.15	器件 475nm 时对应的转移曲线	55
图 4.16	CNT/Z907 体异质结构晶体管示意图	56
图 4.17	体异质结构对应的转移曲线	57
图 4.18	器件能带示意图	58
图 5.1	实验流程各个阶段所对应的光学图片	60
图 5.2	悬空单根 SC-CNT 晶体管 SEM 图	61
图 5.3	室温下悬空单根 SC-CNT 的转移曲线	61
图 5.4	变温悬空单根 SC-CNT 的转移曲线	62

表目录

表 1.1	各个研究组得到的碳纳米管的杨氏模量	7
表 2.1	实验中选用的碳纳米管的基本参数	22
表 2.2	薄膜制备优化过程	24
表 2.3	不同器件的电学特性参数	25
表 3.1	CNT 与 IGZO 主要参数对比	33
表 3.2	双极晶体管反相器的各个静态参数	43
表 4.1	不同波长下器件的光响应度	53

第1章 绪论

1.1 引言

随着碳纳米管的发现以及人们对这一材料的不断研究，对于单根碳纳米管的物理特性有了更加深入的认识。CNT 独特的分子结构导致的独特的力学热学以及电学特性使得这一材料极富魅力。就以电子结构来说，对于半导体性的单壁碳纳米管（SWCNT），300K 时管中的电子和空穴的运动都具有极高的本征迁移率^[1]，微米量级的平均自由程，也使得碳纳米管中的载流子呈现几乎完美的弹道输运特性。虽然说材料的本征性能极为优异，但是对于碳纳米管的应用来说，由碳纳米管制备的二维薄膜无序体系的应用范围和应用领域都远远超过单个纳米管，因此近几年来大量的课题组和研究人员将研究的重点转移到碳纳米管薄膜体系。

单壁碳纳米管（CNT）膜是透明的，导电性能优异，同时材料的柔韧性非常高。薄膜同时还显示出均匀的物理和电子特性，并且可以以具有低成本高收益的方式进行批量生产。因此 CNT 薄膜可以应用于几种有前途的器件，例如薄膜场效应晶体管，红外辐射热计，光电和光伏器件和化学传感器等。对于近些年研究较多的 SWCNT-TFT 来说，通常的 CNT 网络是由金属和半导体 CNT 组成的随机网络。其中的金属 CNT 构成的导电路径增加了泄漏电流并且降低了电流的开/关比。因此对于 CNT-TFT 来说我们要尽可能地减少薄膜中的金属性碳纳米管，也就是说要得到高性能的 FET 那就必须要使用纯度足够高的半导体性碳纳米管。

对于高纯度的半导体性单壁碳纳米管薄膜场效应晶体管（SWCNT-TFT），碳纳米管的费米能级接近带隙中心位置，但是在室温下空气中，由于水和空气中的氧气对碳纳米管的掺杂效应使得 TFT 表现出 p 型特性，换言之如果想要得到 n 型 CNT-TFT 还需要其他掺杂方式和加工手段，这也大大地影响了 CNT-TFT 在 CMOS 器件中的应用；此外由于 CNT 是一种窄带隙直接带隙半导体，因此可以作为非常好的红外波段光响应器件；不同手性 CNT 对于不同的气体和化学物质有不同的反应，因此 CNT-TFT 也可以作为高性能的传感器。从应用角度而言基于 CNT 的薄膜体系具有非常广阔的应用前景与研究意义，这也是我们

选题的依据和用意所在。

在本章中，我们首先对碳纳米管的进行简单介绍，包括材料的结构特性以及制备提纯，接下来对 CNT-TFT 的工作原理和未来发展应用做一个介绍与分析。

1.2 碳纳米管的概述

碳的研究历史可以追溯到很久之前，是一种非常古老并且广泛存在于大自然与人类之中的一种材料，碳在远古时期就被人们所应用，随着时代的进步，科学技术的发展，近几十年里发现了很多碳的同素异形体晶态材料，碳纳米管，石墨烯和富勒烯等自从被发现以来就是明星材料，引起了科研人员高涨的研究兴趣。图 1.1a 给出的是碳纳米管和石墨烯的棍球模型，1.1b 给出的是透射电镜下观察到的碳纳米管结构^[1]。对于我们要研究的主角-碳纳米管，自从 1991 年被日本科学家发现到现在的几十年间，吸引了大量的科研人员对其展开研究。

早在 1889 年，就有一篇专利描写了合成碳纤维的详细步骤，这篇专利由两位英国科学提出且发表于美国专利，这一专利提到的合成方法为化学气相沉积法（CVD）^[2]。后面随着表征手段的不断进步与各种电子显微镜的飞速发展，进入二十世纪以后，我们拥有更加先进的工具来观察自然界中的更细微的微观结构,这在以前是无法想象的。时间来到 1952 年，在这一年俄罗斯的一个研究组在一篇报道中提到，在高温条件下，以铁为催化剂，通过对一氧化碳的裂解来合成碳纤维，合成的碳纤维置于透射电镜（TEM）下观察它的微观结构，在透射电镜中从众多的丝状和无定形碳产物中发现了多壁碳纳米管^[3]，这也是历史上第一次观察到的碳纳米管。在 1960 年，一位来自美国的科学家在使用电弧放电法在极端条件下研究石墨的特性时，发现新的碳纳米纤维与以前观察到的在形貌方面差别很大，看起来更像是卷纸结构^[4]。一直到 1985 年，碳纤维领域的研究得到了极大突破，人们发现了第三种形式的有序碳，即通常所说的富勒烯，由此引发了一系列相关的新型碳的发现^[5]。到了 1990 年，人们对这一事件的兴趣越发浓厚，1990 年秋季于波士顿举办的美国材料研究学会上，Kroto 强烈敦促 Iijima 去研究一下富勒烯。Iijima 立即开始研究用电弧放电法生长富勒烯

的机制，在不到一年的时间里，他便在生长富勒烯的碳灰当中偶然发现了细长的空心结构，这种结构就是多壁碳纳米管^[6]，图 1.2 清晰给出的多壁碳纳米管结构示意图，这使得低维碳同素异形体的偶然发现之路得以延伸。大量科学家都将注意力转移到这一领域上来。早在 1992 年，人们就引入了扶手型、锯齿型和手性等术语来描述单壁碳纳米管的电学-物理性质。早期对于碳纤维的研究主要集中在机械和热学性质上，而这些针对单壁碳纳米管的理论研究则与之完全不同。从物理学的角度来讲，这种有序的，高度对称的空心管状结构比多晶结构更有魅力更有趣。

单壁碳纳米管的真正发现，仅比理论预测晚了一年。单壁碳纳米管的重新发现，以及随后对其可调的光电性质的理论预测和实验证明迎来了纤维状碳科学和技术的第二次复兴。看到碳纳米管在半导体行业中的应用潜力，对于碳纳米管的研究越来越多，并不断将其推广到许多新的有前景的应用中，如柔性电子学，生物/物理/化学传感器，超级电容器，储氢材料，纳米探针以及电子发射源等。同时人们可以利用单壁或者多壁碳纳米管代替碳纤维来获得更高的机械强度性能。由此可见，碳管具有巨大的应用价值和经济潜力。

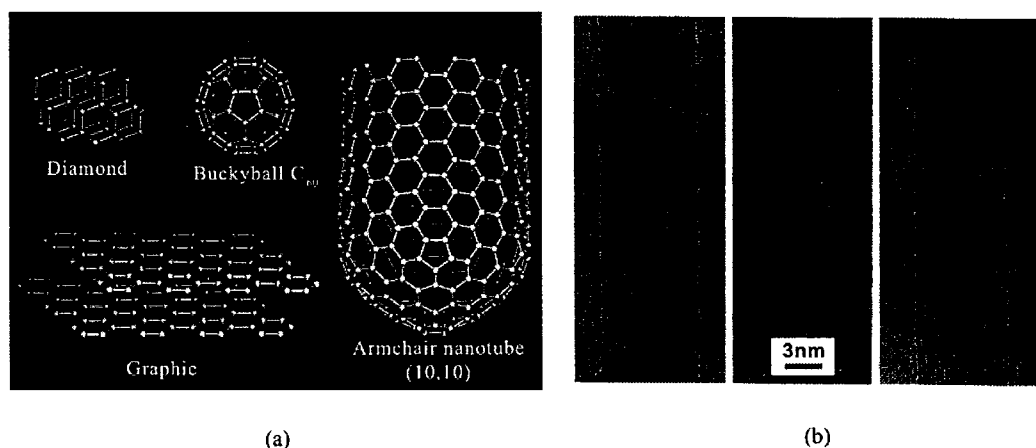


图 1.1 碳纳米管的结构 a 棍球模型；b 透射电镜下的碳纳米管^[1]

Figure 1.1 Structure of carbon nanotubes a stick model; b carbon nanotubes under transmission electron microscope ^[1]

碳的最外层有 4 个电子，基态构型是 $2s^2 2p^2$ 。在金刚石中，碳原子表现为 sp^3 杂化，其中四个键指向正四面体的四角，由此产生的三维网络(金刚石)具有极高的刚性，这是其硬度较大的一个原因。在石墨中发生 sp^2 杂化， p_z 轨道中的自由电子可以在电子云中移动，这也就解释了石墨为什么具有这么好的导电

性。相反，金刚石由于所有电子都局限在 sp^3 结构的键中，导电性极其差^[7]。

碳纳米管是一种圆柱形大分子，其半径只有几纳米，可长到 20 厘米长。这些管子的壁是由类似于石墨原子平面的碳原子六边形晶格构成的。它们的末端有一个类似富勒烯的分子的一半。单壁纳米管(SWCNTs)具有最简单的几何形状，其直径从 0.4 到 3 nm 不等。SWCNT 的形成可以通过石墨烯片的滚动来实现。通过卷起六边形石墨烯薄片，理论上可以构建 sp^2 杂化的碳纳米管，从而形成非手性和手性排列。非手性结构可以分为扶手椅和之字形。在扶手椅结构中，每个六边形相对的两个碳碳键垂直于管轴，而在之字形排列中，这些键平行于管轴(图 1.3a,b)，C-C 键与管轴有一定夹角的所有其他结构称为手性结构(图 1.3c)^[7]。纳米管的结构可以通过一组手性指数(n, m)来表示，通过手性指数的不同可以判断出 CNT 具体是金属性还是半导体性，也可以判断出具体的结构构型(参见图 1.4)。

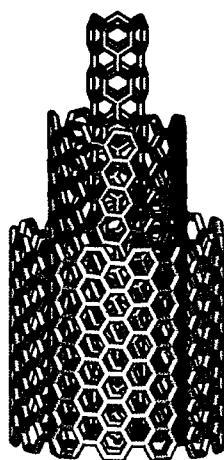


图 1.2 碳纳米管结构图^[8]

Figure 1.2 Carbon nanotube structure diagram^[8]

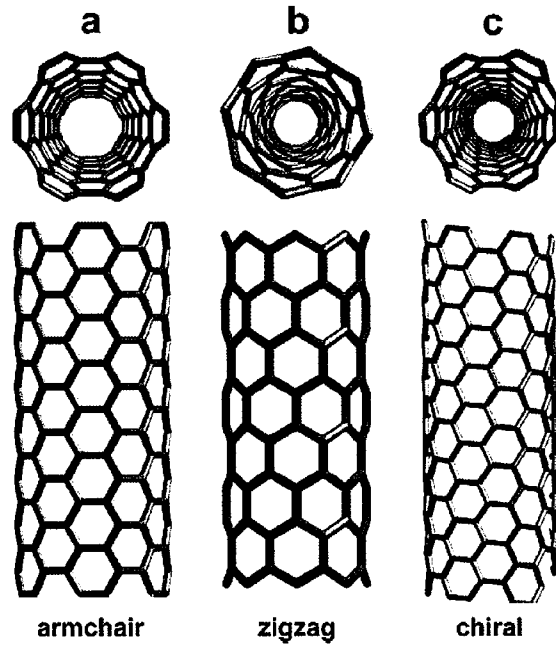


图 1.3 表现出不同手性的单壁碳纳米管的分子模型：(a) 扶手椅结构，(b) 之字结构和 (c) 手性构象^[7]

Figure 1.3 Molecular models of SWNTs exhibiting different chiralities: (a) armchair configuration, (b) zig-zag arrangement, and (c) chiral conformation^[7].

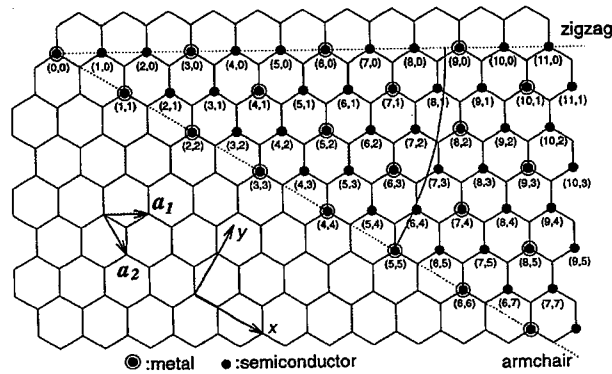


图 1.4 不同卷曲模式引起的不同的手性及导电特性的区分^[11]

Figure 1.4 Different chiral and conductive characteristics caused by different curling modes^[11]

与金刚石的硬度极大的特点相比，CNT 由于结构的不同在力学特性方面表现出独特的特性。CNT 在弯曲状态下不会破裂,表现出很好的柔性^[7,9]，早期的理论计算预测了这些性质^[10]，并指出碳管会随着半径的减小和手性的改变而软化。

首次确定出单个 MWCNTs 杨氏模量的工作由 Treacy 和他的团队完成^[11]，

他们在 TEM 中测量了单个 MWNTs 的热振动振幅。得到了纳米管的平均杨氏模量为 1-1.8 TPa，这一数值远高于商用碳纤维的杨氏模量(800 GPa)。除此以外别的研究组则在原子力显微镜(AFM)中直接测量单个 MWNT 的弯曲力作为位移的函数，由此得到的杨氏模量值在 0.32 和 1.47 TPa 之间^[12] (见表 1.1)。其他研究组同时也对碳纳米管的机械性进行了更加深入细致的理论实验研究，实验得到的结论是：SWCNTs 的杨氏模量可与金刚石相差无几^[13]。还有人提出了一种机制：CNTs 在单轴拉伸作用下发生转变^[14,15]，并且在此机制下产生了 5-7 缺陷，如图 1.5 所示。

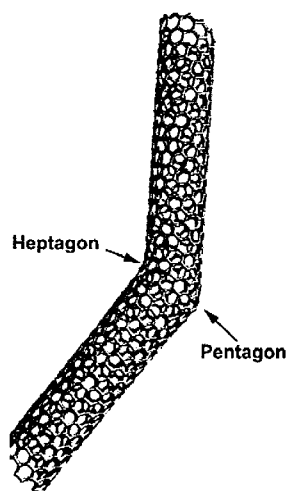


图 1.5 碳纳米管弯折产生的 5-7 缺陷^[14]

Figure 1.5 5-7 defects caused by the bending of carbon nanotubes^[14]

表 1.1 各个研究组得到的碳纳米管的杨氏模量^[12]Table 1.1 Young's modulus of carbon nanotubes obtained by each research group^[12]

Experimental Young's modulus (TPa)	Method	Year	Reference
Not recorded SWNTs survive in the core of fibers	Breakage of C fibers in liquid N ₂ (pyrolytically grown nanofibers)	1995	(43)
1–1.8	Thermal vibrations of MWNTs in TEM (arc-discharge MWNTs)	1996	(15)
1–1.28	Direct measurement on MWNTs in AFM (arc-discharge MWNTs)	1996	(16)
Not recorded Tubes resistant to stress and bending	Deformations of MWNTs with AFM tip (arc-discharge MWNTs)	1997	(17)
Not recorded Tubes do not break but collapse	Sudden shock waves applied to MWNTs (<50 GPa) (arc-discharge MWNTs)	1998	(211)
0.5	Direct measurement (pyrolytically grown SWNTs)	1999	(219)
0.03–0.04	Direct measurement on SWNTs (pyrolytically grown SWNTs)	2000	(220)
0.053	Direct measurement on MWNTs (pyrolytically grown MWNTs)	2000	(221)
0.32–1.47	Direct measurement on individual SWNTs using AFM tip and imaged with SEM (arc-discharge SWNTs)	2000	(218)
0.8	Direct measurement in TEM with piezoelectric device (pyrolytically grown MWNTs)	2002	(222, 223)

单壁碳纳米管（SWCNT）是典型的准一维材料，可以视为碳纳米管一种极限条件下的表现，具有与其他材料相比很独特而又非常优异的物理特性。SWCNT 的电子态在沿着石墨片卷曲的轴向上保持不变，在圆周方向上受边界条件的限制，由此导致在材料的布里渊区中，电子的波矢在轴向上取连续值，而在圆周边界上只能取分立值^[16]，电子的性质与边界形状有关，具体的表现就是 SWCNT 物理性质由几何特性决定，图 1.6 给出的是石墨片的简约六边形布里渊区，其中 A 点，M 点以及 Γ 点均为对称性很高的点，因此在计算电子的有效质量和速度时往往选取这三个点^[17]。在以紧束缚模型近似为前提下，计算得到锯齿型管和扶手型管的电子能级结构。可以看出扶手型管全部为金属性，锯齿型管当手性指数为 3 的整数倍时，能级中出现小的禁带，具有半金属性，而其他表现为半导体性质^[17]，图 1.7 给出的分别为金属性和半导体性的典型色散关系，也就是说 SWCNT 的导电特性完全取决于自身的直径及轴向螺旋度，之后研究者通过态密度的计算也得出了类似的结论如图 1.8^[18]。此后的研究给出半

导体管的带隙与管径的倒数成正比如图 1.9 所示，锯齿型金属管和螺旋型金属管因卷曲诱导产生窄能隙与管径的平方成反比关系^[19]。在从理论方面计算和预测了 SWCNT 的电子结构后，人们开始通过实验来对其独特的电子态引发的电学性能进行测试和研究。

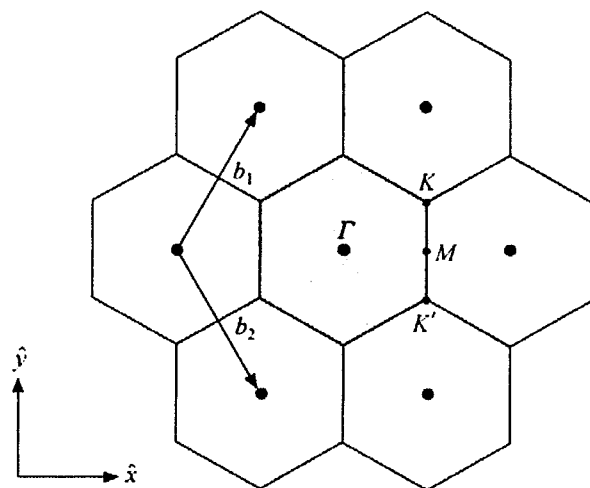


图 1.6 石墨片的简约布里渊区^[17]

Figure 1.6 The simple Brillouin zone of graphite sheets^[17]

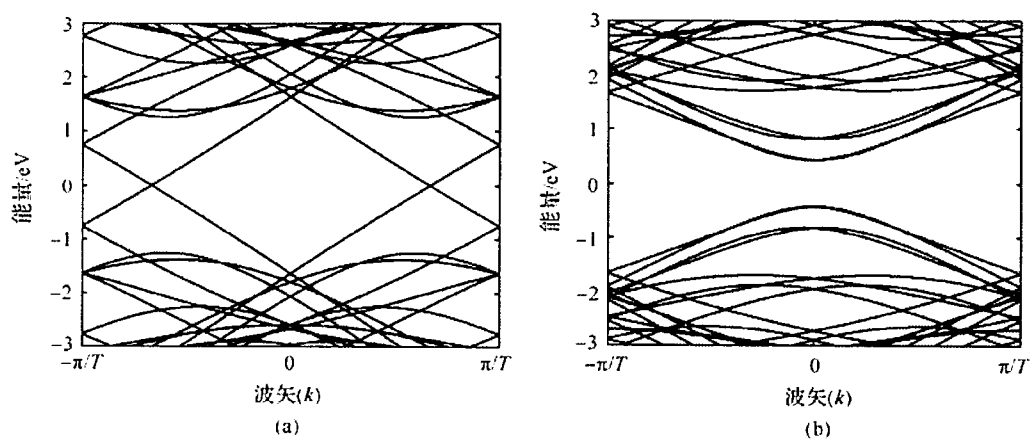


图 1.7 SWCNT 的典型色散关系 a) 金属性; b) 半导体性^[2]

Figure 1.7 Typical dispersion relationship of SWCNT. a) metallic; b) semiconductor^[2]

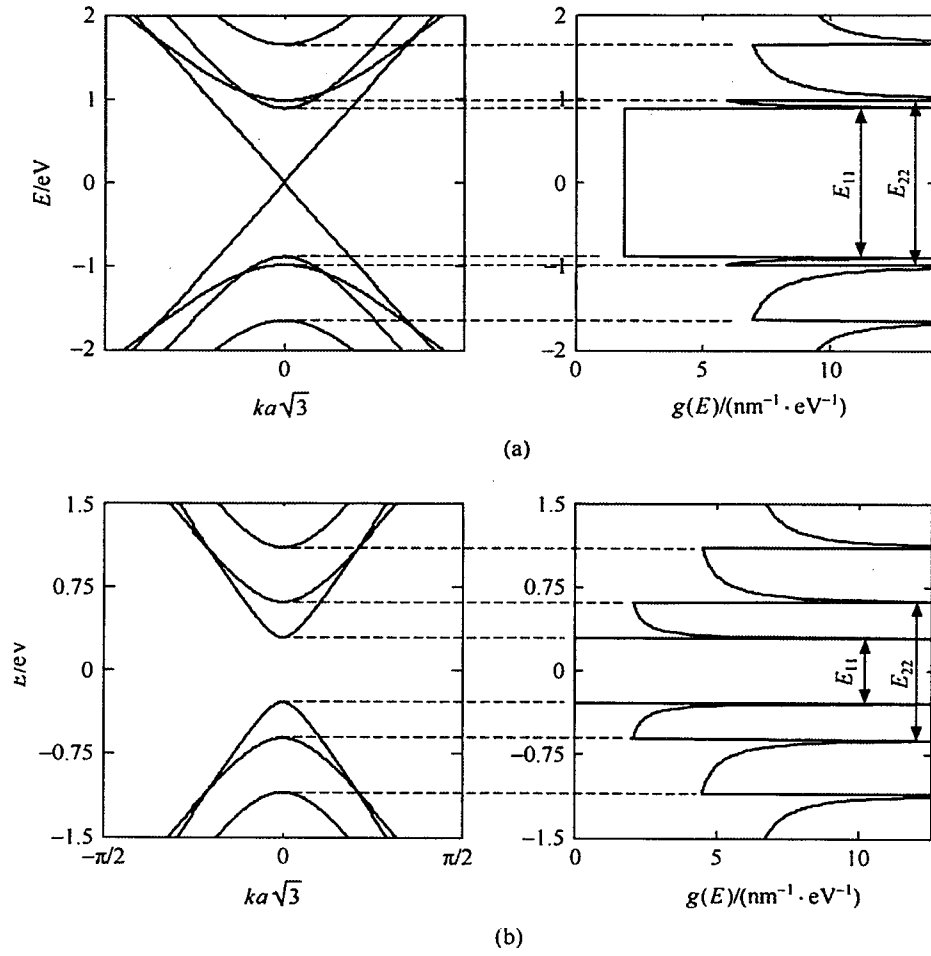


图 1.8 SWCNT 的电子态密度 a) 金属性; b) 半导体性^[18]

Figure 1.8 SWCNT electronic state density a) metallic; b) semiconductor^[18]

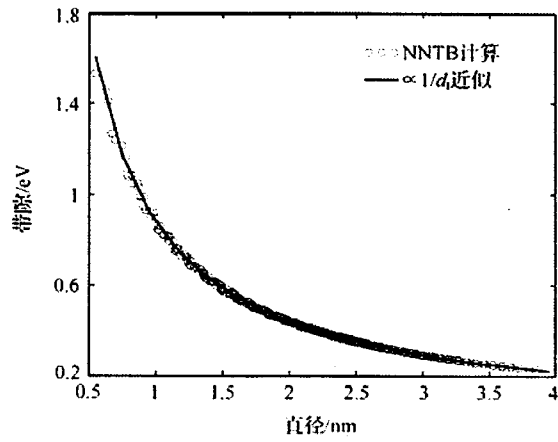


图 1.9 SWCNT 禁带宽度与直径的关系^[19]

Figure 1.9 Relationship between SWCNT forbidden band width and diameter^[19]

实验和理论均表明, SWCNT 具有高迁移率 (约 $100\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) [20], 具有高电导率 (高达 $400\,000\text{ S cm}^{-1}$) [21], 并且对于半导体纳米管, 取决于管直径的带隙 ($E_{\text{gap}} \approx 1 / R_{\text{tube}}$) [22,23]。基于单个碳纳米管如此优良的电学特性下, 我们开始考虑将碳纳米管应用到范围更大的薄膜器件中。对于半导体纳米管, 碳纳米管薄膜随着膜厚度的增加而显示出半导体到金属的转变[24]。由此衍生出的纳米管薄膜及其器件的应用研究有很多。例如, 密度接近渗滤阈值的 CNT 薄膜表现出半导体行为, 可以用作薄膜晶体管和传感器中的有源层[25,26]。厚度在 10-100 nm 范围内的薄膜显示出高光学性能, 透明性和导电性, 可以替代氧化铟锡 (ITO) 电极[25,27]。31-38 微米厚的 CNT 膜是纳米孔, 可用作超级电容器, 燃料电池和电池应用的电极[28]。这一系列的应用都充分说明这一材料广阔的应用前景, 同时也展现出我们的研究是非常有必要也非常有意义的。

1.3 碳纳米管的制备与提纯

在控制纳米管直径、手性和壁数的同时, 它们的化学合成是一个巨大的挑战。目前, 碳纳米管的合成方法主要有以下三种: 电弧放电法、激光烧蚀法和化学气相沉积法。前两种方法利用固态碳前驱体, 形成近乎完美的纳米管结构, 并产生大量的副产品。CVD 方法使用碳氢化合物气体作为碳原子和催化剂颗粒的来源, 作为种子形核碳纳米管的生长。通过将催化剂种子以阵列方式定位, 可以在包括 SWCNTs 和 MWCNTs 在内的表面生成有组织的纳米管结构。

今天我们所用的合成碳纳米管的方法通常需要裂解或者热分解某些适当的碳源, 人们可以通过优化条件来选择性生长单壁管或者多壁管。无论是哪种方法生长所得到的碳纳米管, 其直径总是呈现一定范围的分布, 因此不可避免地会导致这些碳管的电学和固态物理性质也呈现范围分布[29]。由于激子猝灭和增加的分流路径, 金属 SWCNT 物种的存在可能对器件性能非常不利[30]。事实上如何生长具有确定直径和手性的碳纳米管也许是碳纳米管科学领域最大的挑战。这一问题一旦解决, 无论对碳管领域的基础研究还是对于工业化应用都将产生深远影响。现在人们只能采取一些后处理的手段来对碳纳米管进行分类, 以期获得尽可能窄的直径分布范围和更统一的性质。

SWCNT 的物理特性可以由一组手性指数(n, m)来唯一定义, 因此不同结构中的原子水平差异意味着电子特性的不连续变化。例如, SWCNT 手性的随

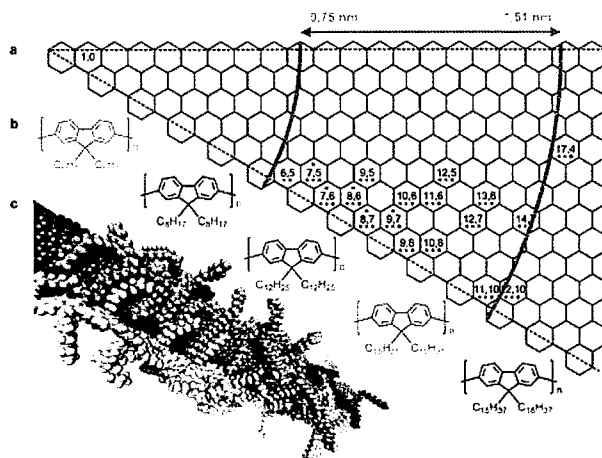
机分布意味着三分之一的 SWCNT 表现为金属, 而其余三分之二在室温下表现为半导体。此外, 纳米碳管的电子带隙和光学性质随纳米碳管直径的变化而变化。从漫长的探索历史来看, 合成方法对 SWCNT 结构缺乏足够的控制, 导致合成产物的性质不均匀。此外, 合成方法通常会得到含有杂质的碳纳米管材料, 包括多壁碳纳米管(MWCNTs)、其他形式的石墨碳和金属催化剂颗粒。这些影响因素导致了得到的碳纳米管不纯净, 稳定性均一性都比较差, 严重阻碍了这一材料的广泛应用, 因此大家开始想办法对碳纳米管进行分离提纯。

SWCNT 的合成后分选方案通常从化学反应开始, 这些化学反应随 SWCNT 物理或电子结构的变化而变化^[31,32]。在选择性化学功能化处理后, SWCNTs 通过多种分离技术进行分类, 包括色谱、超离心和电泳^[33]。

已经发现各种共价和非共价官能化化学试剂可以根据电子类型, 直径, 手性角度和手性的功能来区分溶液中的 SWCNT。特别是, 基于芴的化学方法已实现了金属-半导体的分离和直径选择性, 如图 1.10^[34-37]。黄素单核苷酸还被发现在 SWCNT 周围形成螺旋组装, 而螺旋组装强烈依赖于 SWCNT 手性角^[38]。类似地, 受几何约束的多芳族两亲物作为 SWCNT 手性角的函数对不同的 SWCNT 吸附也不同^[39], 而低聚乙炔可使得材料进行直径分离^[40]。定制设计的双卟啉和最近的单卟啉在区分 SWCNT 手性方面特别有效^[41-43], 因此可以得到特定的具有光学活性的 SWCNT 样品。

尽管上述有机化学方法具有许多优势, 包括在制造 SWNT 薄膜晶体管方面^[44], 但是相较于 DNA 分离法来说还存在着很多不足, 因为使用 DNA 可以实现最令人满意的效果更好的手性选择性。由于这一方法能够有效地将 SWCNTs 分散在水溶液中, 这样一来 DNA 就可以被广泛应用于生物方向的 SWCNT 分选技术中, 包括超速离心和色谱法^[45-47]。有一些早期工作发现了 SWCNT 分选有效性对 DNA 序列的一定依赖性, 在最近系统地研究出了产生单手性敏感性的 DNA 序列的方法^[48,49]。特别是, 使用序列模式扩展方案, 已鉴定出 20 种以上的 DNA 序列, 每种序列均选择了特定的 SWCNT 手性, 手性纯度几乎是完美的^[49]。

以上各种对 SWCNT 后处理分离纯化的方法这几年都在不断发展进步, 我们也可以得到更加纯净单一手性的材料, 这对于后续将 CNT 应用于各种电子元器件甚至集成电路领域都提供了极大的可能性。

图 1.10 聚合物包覆离心法选择不同的碳纳米管^[34]Figure 1.10 Polymer-coated centrifugation method to select different carbon nanotubes^[34]

1.4 薄膜晶体管的基本概念和工作原理

晶体管的出现开启了大规模集成电路时代的大门。其中可以根据其控制部分对于沟道调控的不同机理，把晶体管具体分为场效应晶体管和电势效应晶体管（the potential-effect transistor, PET）^[50]。本文中我们所制作的薄膜晶体管就属于场效应晶体管。薄膜晶体管由于有源层通常选择一些非晶薄膜材料，这直接导致界面的缺陷急剧增加进而引泄漏电流的加大，间接导致器件整体的迁移率较小^[51-53]。这一特性也极大地限制了薄膜晶体管（thin film transistor, TFT）的应用范围，到目前为止，TFT 在大面积显示方面应用较多。一般来讲薄膜晶体管有好几种结构分类。例如最常用的是根据其栅极的相对位置将其分为底栅结构与顶栅结构。相对来说大部分用于现实生活中的晶体管器件采用的是底栅结构。与顶栅结构相比，它的绝缘层和作为源漏电极的金属（通常是高功函数的金属）之间会形成对半导体层的保护，避免因半导体层受到光照而产生光生载流子，进而对器件的半导体特性产生影响^[54]。我们的器件制作采用的就是底栅型结构。顾名思义，也就是作为栅极的 Si 处于器件最底部，往上依次是作为绝缘层的 SiO₂ 薄膜层、作为有源层的碳纳米管薄膜以及作为源漏电极的 Au 电极。

碳纳米管薄膜晶体管的导电机制与有机场效应晶体管（OFET）类似。由于我们所制作的碳纳米管薄膜晶体管表现出 p 型特性，所以以下着重介绍一下 p

型薄膜晶体管的导电机制。在栅极处不施加偏压时，薄膜层中可以自由运动的载流子（电子或者空穴）不多，此时半导体的电阻率很高。因此薄膜层内的自由载流子浓度偏低，导致可以捕获空穴的缺陷相对而言很多。我们可以将这一情形视为陷阱几乎捕获了所有的可以自由移动的空穴。这时晶体管中电流很小，可以将其看作源漏电极之间的一个不工作状态即“关态”。当对栅极施加一个负电压时，在半导体薄膜层与介质层的交界面处会产生出带正电的载流子即空穴。又因为源极和栅极产生正的电势差，故产生的空穴从源极移动到半导体所在方向，实现载流子的注入。当栅压比较小的时候，由于栅与源之间存在的电势差，空穴可以从源极方向移动到半导体性碳纳米管体内进行聚集。这时多数的空穴是作为填充碳纳米管体内的空穴陷阱这一角色存在的。而且注入的空穴分散在整个薄膜层里面，源极和漏极之间的电流随着时间缓慢增加；在此基础上继续加大栅压，由于处于碳纳米管薄膜层下面的二氧化硅层的表面积累了很多的负电荷，会让从源端进入到薄膜层的正电荷被吸附到薄膜层和二氧化硅层的交界面处，当正电荷达到某一个固定的数量级别时，碳纳米管表面的空穴陷阱被填满后载流子就可以在源层与绝缘层的界面处的碳管内跃迁，由于载流子的定向移动形成源漏电流，此时器件的状态为“开态”。当我们在栅极施加一个负电压 V_g 时，空穴在碳纳米管薄膜与二氧化硅的交界面处聚集，积累的空穴数量可以表示为所加偏压 V_g 与绝缘层电容的乘积。在这里需要强调一下，并不是所有的诱导出来的载流子都是可以移动的。里面一部分载流子首先填充一些碳管里面的深能级缺陷，只有将这些深能级缺陷全部填充完，即当 V_g 大于 V_{Th} （阈值电压）时，由于非平衡态下产生的载流子在沟道内才可以移动。我们把 $V_g - V_{Th}$ 定义为诱导电压。在源漏电极之间没有施加电场的情况下，空穴在沟道内是分布均匀的。因此可以认为当源漏间的外加电压（ V_d ）远远小于 V_g 时，可以将源漏之间的电流近似认为与源漏之间的电压成一次函数线性关系，故我们将这一工作状态称为晶体管工作的线性区。

将源漏电极之间的电压逐步加大，当出现 $V_d = V_g - V_{Th}$ 时，这一状态定义为夹断点，再加大电压不会引起源漏电极之间电流的加大，其结果仅仅是将沟道内存在的耗尽区域扩大，在这种状况下源漏电流趋向一个饱和值，所以这一区域又定义为饱和区。饱和区以及上面提到的线性区是研究晶体管的一些电学特性以及性能参数的最重要的两个区域。对于我们所探究的碳纳米管薄膜晶体

管，评判其性能好坏的性能指标主要有：载流子迁移率、阈值电压、开关电流比等^[55]。在半导体物理教材里面载流子迁移率是这样定义的：单位电场中载流子（电子或者空穴）的平均运动速度，称其为迁移率^[50]。在 SWCNT-TFT 中载流子的迁移率主要取决于作为有源层的 CNT 薄膜层。除此之外影响迁移率的因素还有很多，如绝缘层表面的形貌、源漏电极的制作材料（会改变接触电阻进而影响迁移率）等^[56]。

一般情况下，利用测试晶体管器件的输出特性曲线和转移特性曲线来表征载流子的电学特性参数。以我们制作的 p 型器件简单说一下迁移率的推算方法。假如载流子的迁移率为一个固定的数，并且沟道内有载流子即空穴的聚集，当 $V_d > V_g$ 时，源漏之间的电流 I_d 的表达式为式（1.1）

$$I_{ds} = \frac{W}{L} \mu C_i [(V_g - V_T)V_d - \frac{V_d^2}{2}] \quad (1.1)$$

其中 V_T 为器件开始正常工作时的电压， W 为两个金属电极之间的距离， L 为沟道长度， C_i 为平板电容。当加一个很小的源漏电压时，漏电流的形式不同于上面的形式，需要变换成（1.2）来进行计算。

$$I_{ds} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_g - V_T)V_d \quad (1.2)$$

从（1.2）可以看出，漏电流随着源漏电压成一次函数形式变化，这表明器件工作的区域处于线性区内。通常情况下，如果需要计算线性区载流子的迁移率的话，就可以直接使用（1.2）进行计算。

如果需要计算饱和区的迁移率，那么满足的前提条件是 $V_g - V_T \gg V_D$ ，此时（1.1）就可以化成（1.3）的形式，通过这个式子我们可以计算出饱和区的迁移率。

$$I_{ds} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_T)^2 \quad (1.3)$$

器件的开关比是晶体管的另外一个重要参数，器件对电流的调控调整能力可以直观地从开关比的量级中看出。开关比的定义为在固定的 V_D 下，工作在饱和状态时的源漏电流即开态电流与栅压为零时源漏电流即关态电流的比值。具体在计算的时候可以看转移特性曲线里面源漏电流最大值和最小值之间的比值。

1.5 碳纳米薄膜晶体管的研究进展和应用

薄膜晶体管（TFT）广泛用于平板显示器，柔性电子产品^[57]和传感器应用

[58]。日常见到最多的研究最多的 TFT 所使用的沟道材料分别：非晶硅和多晶硅[59]。非晶硅作为导电沟道制备的 TFT 的优点是可以实现大面积，同时表现出低显示速度[60]，还可以达到均一性和稳定性的要求。比较来说多晶硅 TFT 最大的优势是迁移率很高。然而跟人无完人一样这两种类型的 TFT 都存在某一方面的局限性，不能满足人们对其各方面的要求，结果就是二者都不能广泛应用于更高级的显示器中。非晶硅低的迁移率（小于 $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）[61]不能满足高速显示的要求[62]，多晶硅 TFT 的迁移率足够大，但是一个致命的缺点使得它无法更加广泛地被应用，那个缺点就是它的透明性很差同时柔韧性不足以支持它制备出柔性器件。金属氧化物 TFT 是同时满足迁移率和透明性要求的创新材料之一[63]。然而，目前的金属氧化物 TFT 是不稳定的，空气中的水和氧气都会对器件性能产生很大影响。除此以外负偏压照明应力（NBIS）也会大大改变器件的电学表现，该应力会导致阈值电压向负电压方向移动[64]。

单壁碳纳米管同时具有高迁移率，高透明性和良好的柔韧性，这些吸引人的性能满足了薄膜晶体管的要求，使 CNTs 成为高性能 TFT 沟道材料的强有力竞争者。从 2004 年起有关碳纳米管薄膜晶体管的已发表论文的数量逐年增加。单壁碳纳米管有望用于各种应用，包括与其他纳米材料形成的优异的符合材料，灵敏度特别高的各种具有针对性的化学/生物传感器，此外碳纳米管还可以与目前很火的太阳能电池相结合等。下面我们将从以下几个方面阐述目前的研究进展以及未来的展望。

1.5.1 集成电路：数字，模拟，射频应用

研究人员利用 CNT 薄膜制备出反相器和环形振荡器等集成度较高的器件，对这些器件进行测试得到的 SWCNT-TFT 的截止频率为 170 MHz [58]，如图 1.11 所示，这一截止频率对于一些特定频率的无线电通信来说完全够用。另外一些课题组对 SWCNT-TFT 的 RF 传输特性进行了大量的研究，在测试中发现器件可以一直正常工作，直到传输频率到 12 GHz 器件的性能开始下降[65]。这一结果显示我们可以通过不断改进工艺和器件的制备流程来进一步提高器件的截止频率。近几年随着材料的制备提纯方面的极大进展，很多课题组已经使用 SWCNT-TFT 成功地制造了集成电路及其元器件，例如数字逻辑门，包括反相器，NAND 和简单的 32 位处理器，这是目前碳基集成度最高的器件了[66]。图

1.12 显示了逆变器电路及其传输特性。

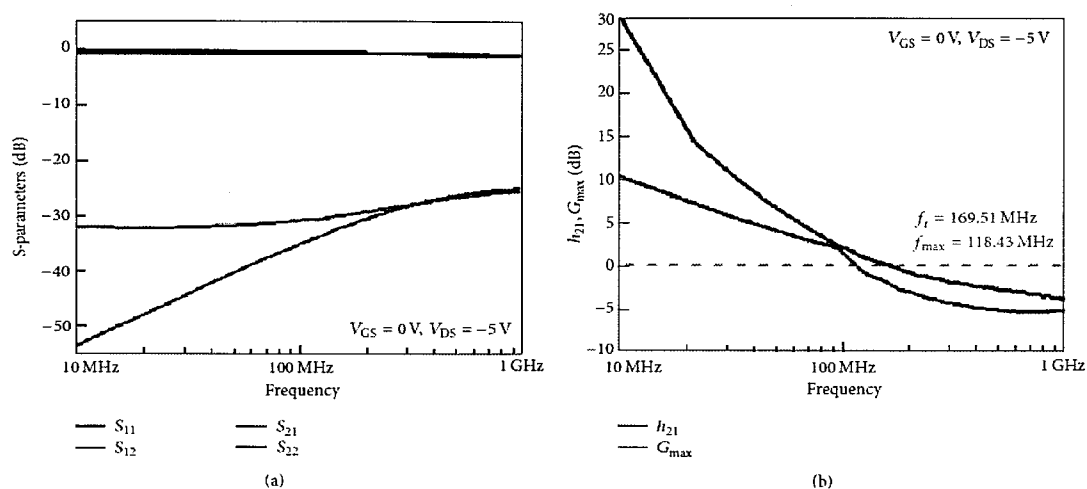


图 1.11 碳纳米管 TFT 的 RF 特性^[58]

Figure 1.11 RF characteristics of carbon nanotube TFT^[58]

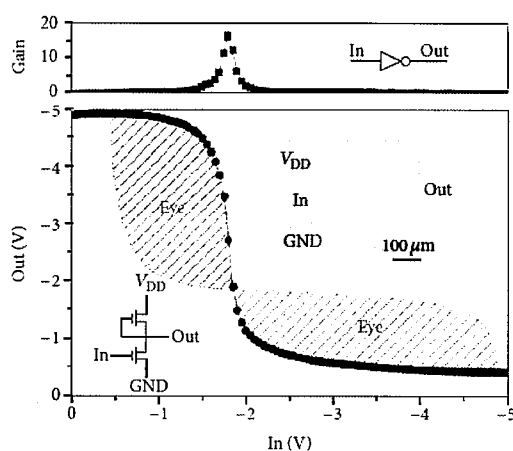


图 1.12 SWCNT-TFT 制备的反相器及其传输曲线^[66]

Figure 1.12 Inverter prepared by SWCNT-TFT and its transmission curve^[66]

1.5.2 OLED 和液晶显示 (LCD) 控制电路。

薄膜晶体管已被广泛用于 LCD 和 OLED 显示器。如今，批量生产中常用的 TFT 沟道材料是单晶硅和多晶硅，单晶硅 TFT 已用于许多显示产品。但是这种 TFT 将来不能满足高级 LCD 和 OLED 显示电路对高精度和高帧率的要求。市场上出现的三维 (3D) 显示器需要的帧频为 240 Hz^[67]，但是未来仍然需要更高的帧频 (480 Hz 或更高) 以改善图像质量。基于以上的种种要求，SWCNT-TFT 具有较高载流子迁移率和开/关比使得它成为很有希望的候选者。

随着研究的不断深入，有课题组目前设计出了基于 SWCNT-TFT 驱动的

OLED 电路^[68]。在这个器件设计过程中, 直接将 SWCNT-TFT 连接到 OLED, 具体制备如图 1.13 所示。SWCNT-TFT 本身具有的极高的开/关比完全可以满足 OLED 对于开关的要求。

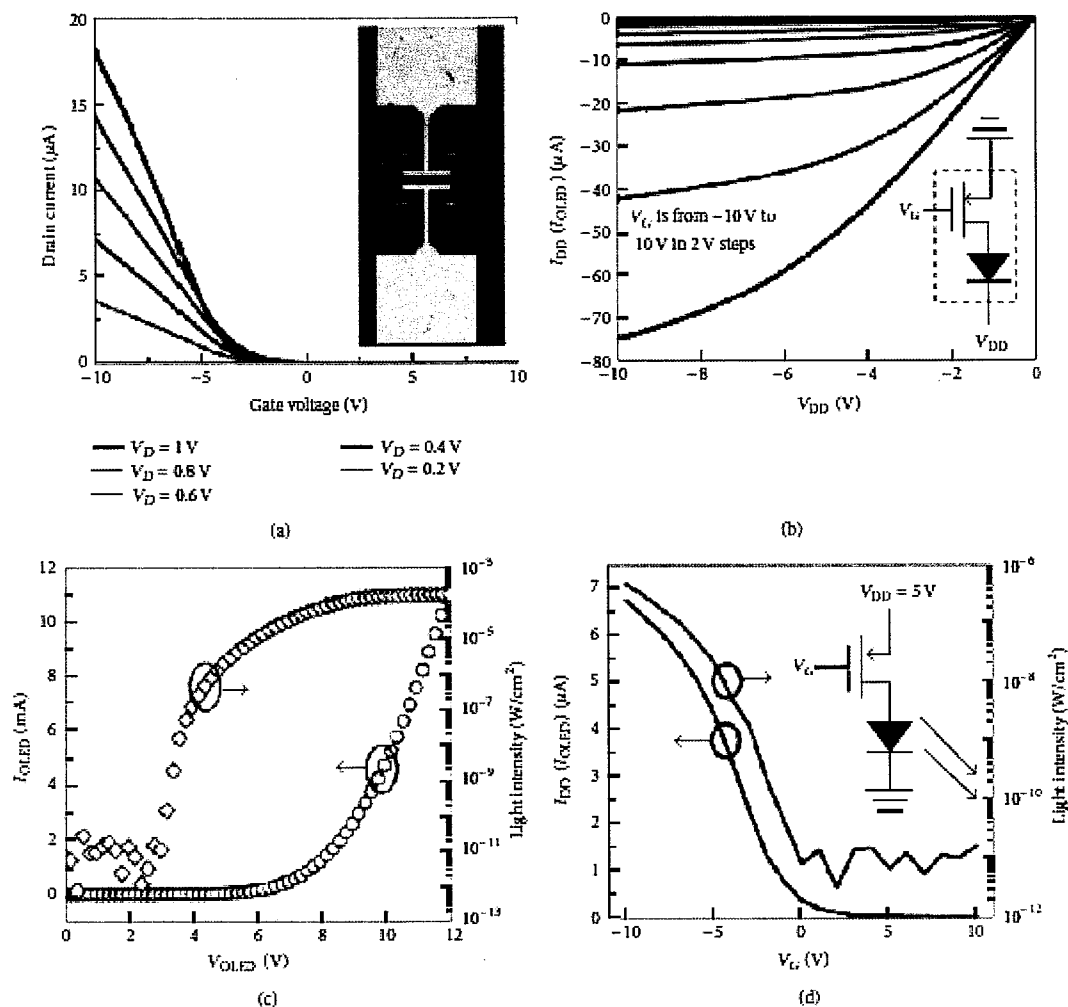


图 1.13 使用 SWCNT-TFT 的 OLED 控制电路^[68]

Figure 1.13 An OLED control circuit using SWCNT-TFTs^[68]

1.5.3 柔性可穿戴器件及各种传感器

由于碳纳米管本身具有非常好的机械柔性和窄的带隙再加上不同手性的各向异性使得碳纳米管薄膜晶体管在柔性可穿戴器件, 气体传感器以及光电传感器方面有很广阔的应用前景。当然在过去的十几年里也有很多人对这方面做了大量研究。图 1.14 所示, 碳纳米管结合喷墨打印技术成功制备出了面积较大的柔性器件, 用于可穿戴的人体心率检测; 图 1.15 给出的是一个具有很高探测度的有害气体传感器, 以上种种无一不说明人们在碳纳米管薄膜晶体管的研究方

向上取得了极大进展。

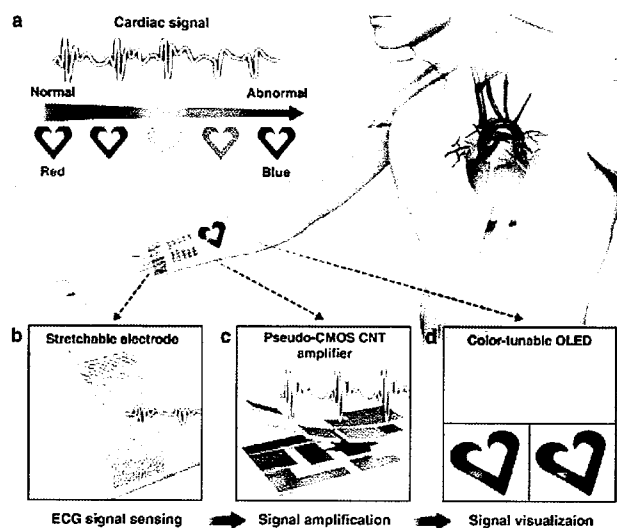


图 1.14 柔性可穿戴器件^[69]

Figure 1.14 柔性可穿戴器件 Wearable CNT electronics^[69]

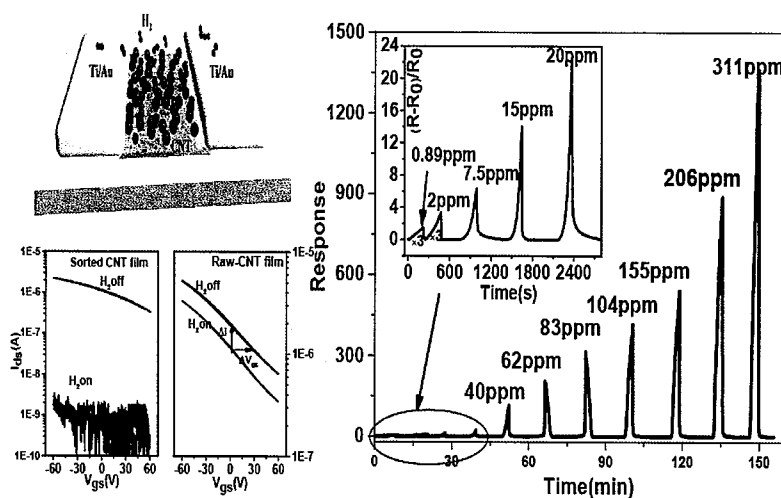


图 1.15 高度灵敏的气体检测^[70]

Figure 1.15 Highly sensitive gas detection^[70]

尽管已经对单壁碳纳米管薄膜晶体管进行了许多研究，但是在不久的将来其实际应用之前仍有一些问题需要解决。如管与管之间的接触问题，关于金属之间的肖特基势垒问题，半导体管的纯度问题，以及 N 型器件的制备问题等都是亟待我们未来去解决的问题。现在只能说前途是光明的，困难是存在的，在未来我们要更加努力去使得这一材料真正地走进我们的日常生活，当然这也是我们最开始选择碳纳米管作为研究方向的出发点。

第2章 高纯半导体性碳纳米管的表征及其薄膜 FET 的制备表征

2.1 引言

在第一部分对碳纳米管做了详细介绍,从大约二十五年前被 Iijima 发现以来,碳纳米管就以极其优异的性能引起了人们极大的研究热情^[71]。CNT 由手性可以分为半导体型和金属型 CNT。在早期的一些研究中,由于碳纳米管合成、分离以及提纯方法的原因,人们的研究重点集中在半导体金属性混合的碳纳米管。自 2003 年以来,随着 CNT 分离技术的提高,关于半导体型 CNT 的研究开始逐渐增加^[72]。因为半导体型单壁碳纳米管独特的结构和极好的电学性能,其被人们认为未来在信息处理技术方面有望超越碱基互补金属氧化物半导体 (CMOS)^[73,74]。从本世纪初人们就尝试制作高性能碳纳米薄膜晶体管,但是由于当时合成和分离的半导体型 CNT 的纯度以及在薄膜晶体管(CNT-TFT)制作方面关于器件均一性和稳定性问题得不到解决,所以早期报道的关于碳纳米管薄膜晶体管的迁移率和开关比大多达不到实际应用的要求(由于纯度不够,混入金属型 CNT 导致开关比普遍不高^[75])。

但是近几年随着高纯度 CNT 制备和分离技术的成熟,以及薄膜晶体管制作工艺的完善,碳纳米管薄膜晶体的性能得到了很大的提升。这也就意味着其作为逻辑电路基本单元,可以应用于反相器、环形振荡器等上面^[76-78]。更为重要的是,与喷墨打印和各种印刷技术结合,可以将 CNT 制作出均一的大面积印刷电路,这将有机发光二极管的驱动电路应用于柔性高清显示^[79,80];或应用于生物中神经元,可以模拟大脑里面的神经的信息传递^[81];此外其良好的光敏特性也可以应用于光电检测和光探测^[82]。以上种种都说明,碳纳米薄膜晶体管有很广泛的应用前景。

在本章中我们所使用到的碳纳米管是经过聚合物包裹修饰最后离心得到的高纯度的半导体性碳纳米管,对得到的材料分别进行了结构和性能方面的表征,用来评判这一方法得到的材料是否可以有更加广的应用范围。

2.2 表征高纯半导体性单壁碳纳米管

实验中所使用的化学试剂有甲苯(国药)、丙酮、乙醇以及已经分离好的半

导体性碳纳米管经过离心的上层清液（溶剂为甲苯，溶液里还有用来分离碳管的聚合物）。

实验中使用到的仪器有：德国卡尔蔡司 Merlin 型热场发射扫描电子显微镜，稳态/瞬态荧光光谱仪（Nanolog FL3-iHR320）。

2.2.1 碳纳米管长度表征

图 2.1a、2.1b 和 2.1c 为碳纳米管在衬底上的不同位置测得的 SEM 的分散图片，从扫描电镜图可以看出将碳纳米管溶液滴涂到衬底上的时候，在不同的位置碳管的分散情况相似，没有大量聚集区与碳管极为稀少的区域，这表明滴涂的手段对于所制作器件的均一性没有太大的影响。同时通过对得到的 SEM 图片中的碳纳米管尺寸进行统计，图 2.1d 即为溶液里面碳纳米管长度的统计分布图，可以看出碳纳米管的长度大多数分布在 900 nm 到 1650 nm 这个范围之内，通过简单的统计计算，得到碳管的平均长度为 1.3 微米。

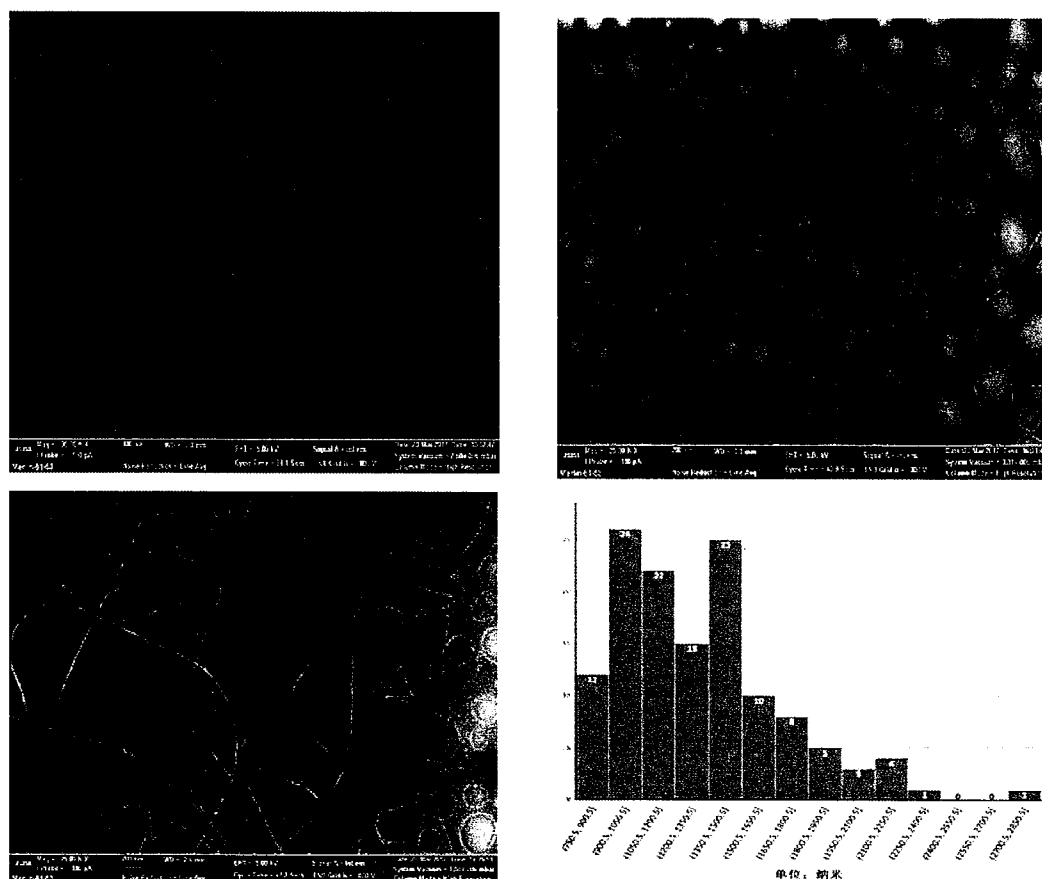


图 2.1 a) b) c) 为在不同位置碳纳米管薄膜 SEM 图；d) 碳管长度的统计分布图

Figure 2.1 a) b) c) SEM images of carbon nanotube film at different positions; d) Statistical distribution of carbon tube length

2.2.2 碳纳米管的手性表征

使用稳态/瞬态荧光光谱仪测得的光致发光光谱。在对光致发光光谱图测试的时候, 应该选择可以覆盖碳管激发范围的激发波长, 通过软件对数据的处理得到光致发光三维扫描谱图, 然后对三维谱图进行变换就得到了如图 2.2 的光致发光扫描谱图的二维等高点图。对得到的二维等高点图进行分析, 从碳纳米管光致发光的坐标位置来确定用于测试的碳管的手性特征, 再对得到的具体某一手性的碳管, 对其光谱峰做一个积分, 得到其发光光谱的积分强度。碳管的相对质量浓度和其光致发光截面的积分可以用积分强度表示^[83], 因此可以依据计算得到的光致发光积分强度和已经知道的光致发光截面来对样品中不同手性的半导体性单壁碳纳米管的相对质量浓度进行估算^[84]。

就拿绘制得到的二维等高点图来说, 需要经过一系列的计算分析, 才能够最终估算出样品中具体包含哪些手性的碳纳米管。具体的计算方法如下: 在量化单壁碳纳米管的手性指数的时候, 用到下面 (3.1) 的经验公式

$$\begin{aligned} \nu_{11} &= \frac{1 \times 10^7}{157.5 + 1066.9 d_t} + \frac{A_1 \cos 3\alpha}{d_t^2} \\ \nu_{22} &= \frac{1 \times 10^7}{145.6 + 575.7 d_t} + \frac{A_2 \cos 3\alpha}{d_t^2} \end{aligned} \quad (3.1)$$

式子里面的 ν_{11} 和 ν_{22} 分别代表光谱中的发射波长和激发波长, 其单位为波数

(cm^{-1}); d_t 为碳纳米管的管径, 其表达式为公式 (3.2), 其中表达式里面的为最近邻的碳原子之前的距离一般情况下为固定值 0.144, m 和 n 分别为表征碳纳米管手性特征的手性指数; 表达式中的 α 为手性角, 它的表达式见公式

(3.3); 在手性指数 n 与 m 之间的差值除以三以后余数为 1 时, A_1 , A_2 的值分别为 -710 cm^{-1} 与 369 cm^{-1} ; 在手性指数 n 与 m 之间的差值除以三以后余数为 2 时, A_1 , A_2 的值分别为 1375 cm^{-1} 与 -1475 cm^{-1} ^[83]。

$$d_t = \frac{\sqrt{3} a_{c-c} \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (3.2)$$

$$\alpha = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right] \quad (3.3)$$

通过图 2.2 测得的等高线图可以大致看得到两个比较明显的峰, 将这两个峰所在的位置即其发射波长和激发波长的范围确定出来, 然后根据上面的公式进行计算。在计算的过程中需要用到一些近似、极限情形, 所以得到的最

终结果是一个估计的值，也就是通过估算得出来的手性参考指数，并不是一个非常精确的值。通过一系列的过程，最终的实验结论是，在现有的碳纳米管溶液中存在着手性碳纳米管，同时也表明用作晶体管有源层的材料是半导体性，为接下来晶体管的制作成功提供了必要的理论依据。

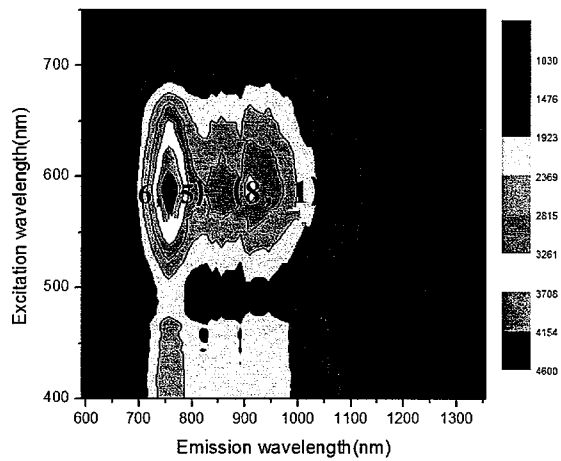


图 2.2 光致发光二维等高线图

Figure 2.2 Two-dimensional contour map of photoluminescence

2.2.3 碳纳米管的直径表征

对于碳纳米管来说其直径与手性是存在一定关系的，一方面为了更直观地展示碳纳米管的直径，另一方面也是为利用荧光光谱测试得到的手性可靠性提供一个证据，因此采用 AFM 来对的材料来进行直径方面的表征。将分散好的高纯半导体性碳纳米管溶液滴涂到硅片上，对得到的碳纳米管薄膜进行 AFM 表征，可以得到碳纳米管的直径大约在 0.7-1 nm 之间（估值范围，非精确值），这一值也更加确认了对其手性的表征是合理而可靠的。

综上得到了选择修饰半导体性碳纳米管的一些基本参数，如表 2.1

表 2.1 实验中选用的碳纳米管的基本参数

Table 2.1 Basic parameters of carbon nanotubes used in the experiment

长度	手性	直径
1.4um	(6, 5) (8, 1)	0.7-1nm

这些基本的参数证明了所用的材料——选择修饰的半导体性碳纳米管纯度较高，

具有特定的手性而且分散性较好, 为后续将其应用于其他器件提供了材料的可靠性与可行性。

2.3 碳纳米薄膜晶体管的制备与电学特性表征

碳纳米管本身而言是一种性能优异结构独特的一维材料, 大量碳纳米管在平面上的或有序或无序排布可以形成应用更加广泛的碳纳米管薄膜二维材料, 碳纳米管薄膜材料也继承了碳纳米管本身优异的物理化学特性。出于实验的难易程度以及更广泛的研究需求, 一方面制备单根的器件实验流程复杂难以控制, 另一方面在实际应用里面单根的应用空间远比薄膜要少, 因此选取选择修饰高纯半导体性碳纳米管形成薄膜来对其电学特性进行表征。

实验中使用到的仪器有: KQ5200E 型超声波清洗器, 加热热台, 热蒸发真空镀膜机 (Edwards AUTO306), 半导体特性测量系统 (4200-SCS), DLYMPUS (BX53M) 等。

2.3.1 碳纳米薄膜晶体管的制备

切取一块面积为 1 平方厘米的方形硅片 (硅片以高掺杂硅作为基底, 表面覆盖一层厚度为 300 nm 的二氧化硅), 将切好的硅/二氧化硅衬底分别放到丙酮、乙醇以及纯水中各自超声清洗 10 min 后取出, 再使用氮气枪将衬底吹干, 完成清洗衬底的流程。接下来在洗好的衬底上面遮一个肋宽为 35 微米的铜网 (这样可以获得沟道长为 35 宽为 90 的沟道), 将附有铜网的衬底放入 AUTO306 真空蒸镀系统中, 给衬底表面蒸镀一层 40 nm 厚的金电极作为源漏电极。最后将铜网挑开, 露出所需要的沟道部分。这样就完成了基片 (已构建好晶体管的各部分结构) 的制作。

然后将准备好的碳纳米管溶液提前进行 3 min 的超声准备 (超声功率为 120 W), 使碳管在溶液中均匀分布。再对制作好的基片实施 3 min 的 O_2 plasma 预处理, 保证其表面的干净。用一个小量程的移液枪吸取一定量的碳纳米管溶液, 置于已 plasma 处理过的器件的源漏沟道之上, 可以覆盖源漏电极。等待溶液挥发干净后置于 60 度热板上烘烤 2 min。取下基片自然冷却至室温, 用吸管吸取一定量的甲苯清洗基片 (可以换两个不同的方向冲洗) 保证表面无明显痕迹残留并用气枪吹干表面。把器件置于 120 度热板退火 30 min。具体制备流程

示意图如图 2.3（用甲苯冲洗的原因是碳纳米管溶液中包含的聚合物会对碳管与碳管之间的搭接也就是载流子的传输产生阻碍作用，冲洗可以在一定程度上减弱这种阻碍）^[6]。到此就完成了碳纳米薄膜晶体管的全部制作流程。如图 2.4，即为碳纳米管薄膜晶体管的结构示意图。



图 2.3 碳纳米管薄膜晶体管制备流程

Figure 2.3 Preparation process of carbon nanotube thin film transistor

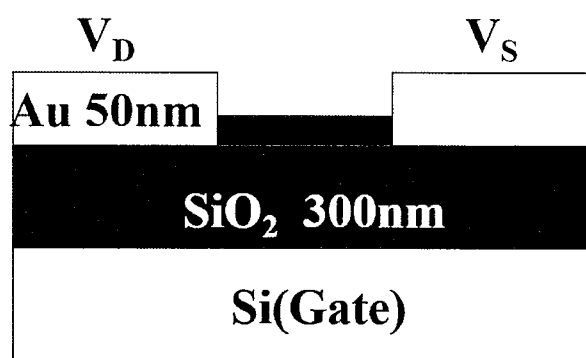


图 2.4 碳纳米管薄膜晶体管结构示意图

Figure 2.4 Schematic diagram of carbon nanotube thin film transistor structure

2.3.2 碳纳米薄膜晶体管的电学特性表征

在上述制备过程中，采用溶液滴涂法获得碳纳米管薄膜，那么滴涂次数和甲苯冲洗次数会对得到的薄膜质量是否会产生影响，为此进行了以下一系列的对照实验如表 2.2 所示，得到四组器件，对这四组器件各自进行电学特性的测试，得到各自的迁移率和开关比。

表 2.2 薄膜制备优化过程

Table 2.2 Thin film preparation optimization process

	器件 1	器件 2	器件 3	器件 4
滴涂次数	1	2	3	4
冲洗次数	1	2	3	4

四组不同条件下得到的薄膜分别制备成薄膜晶体管，对其转移特性和输出特性进行测试，得到几个晶体管中重要参数，图 2.5 给出的是器件从 1-4 各自对应的在相同偏压 $V_{ds}=-2V$ 下的转移曲线。

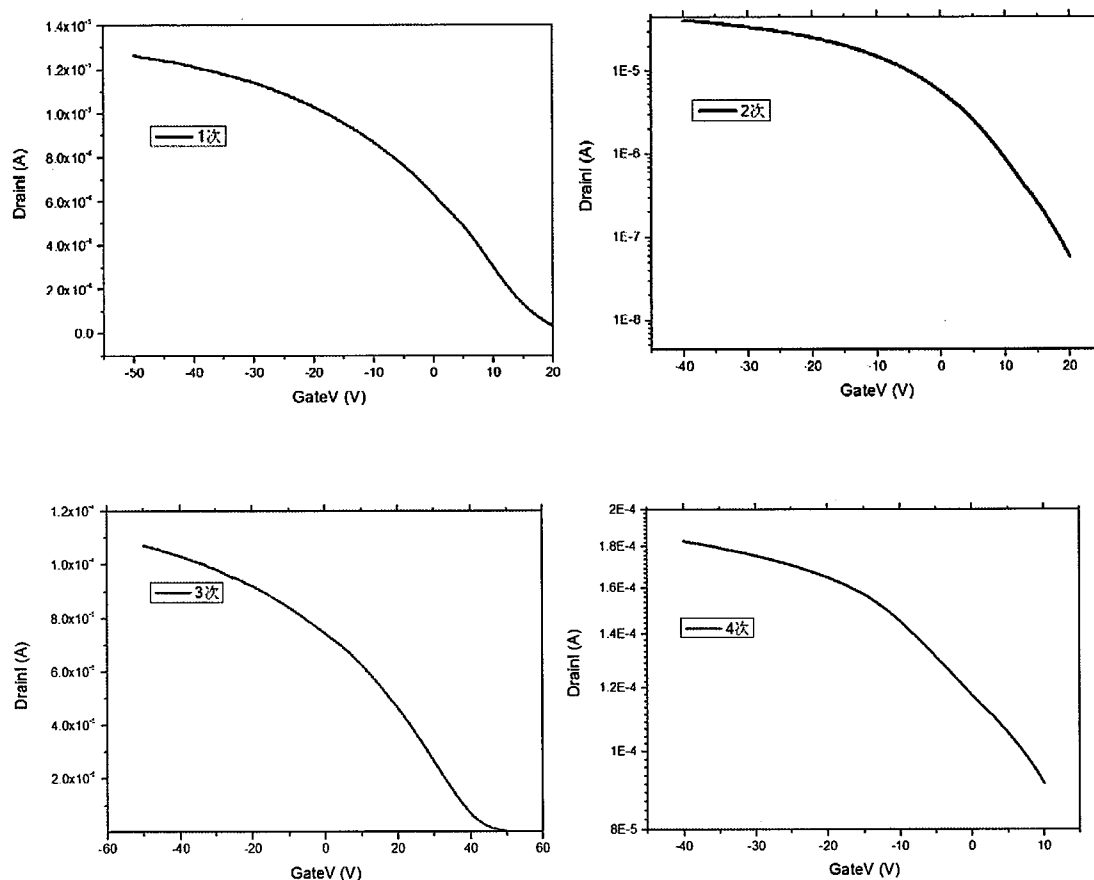


图 2.5 器件 1-4 对应的转移曲线

Figure 2.5 Transfer curves corresponding to devices 1-4

表 2.3 不同器件的电学特性参数

Table 2.3 Electrical characteristics of different devices

	器件 1	器件 2	器件 3	器件 4
迁移率 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	4.3	8.0	15.4	24.0
开关比	10^5	10^5	10^4	10^2

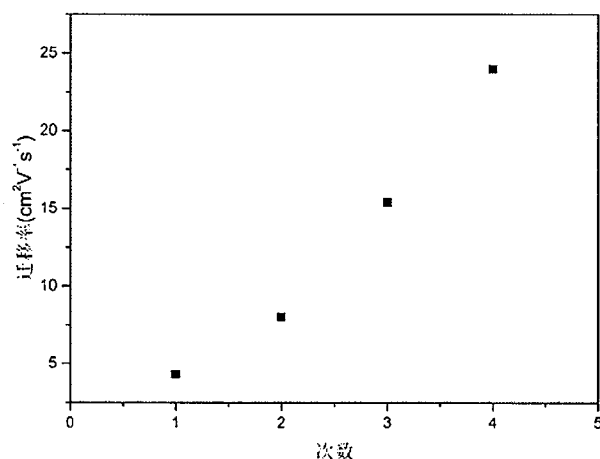


图 2.6 滴涂次数与迁移率关系

Figure 2.6 The relationship between the number of drip coating and the mobility

通过对各自的转移曲线分析可以看出随着滴涂次数和冲洗次数多增加，器件的迁移率是上升的，这是由于滴涂次数的增多会使得 CNT 薄膜中 CNT 的密度增加，连通源漏之间的通路增加，进而引起漏电流的上升，但是从实验数据可以看到器件的空穴迁移率远远没有理论预测值高，结合整个实验制备流程，将迁移率低的原因归结为以下几点：碳纳米管形成的无序的网络体系大大增加了载流子的散射；管与管之间的连接形成的结引起的结电阻结电容阻碍了载流子的传输；碳纳米管薄膜与氧化层接触的接触电阻和界面缺陷相对较多。

此外对这四个器件的转移曲线分析还可以看出当滴涂次数越来越多时会导致器件的开关比明显降低，将其归结于由于 CNT 外面包裹着一些聚合物，当滴涂次数多时聚合物没有办法通过甲苯冲洗完全去除干净，因此随着 CNT 的积累，薄膜中聚合物的量也越来越多，这使得器件的开关比会一定程度地降低，但迁移率整体上还是在上升的。综上，在后续实验过程中为了实现对迁移率和开关比的综合要求，在接下来的薄膜制备流程中一律选用滴涂三次冲洗三次的步骤，在此步骤下得到的经过优化的 CNT 薄膜，其扫描电镜图片如图 2.7 所示，从 SEM 图片可以看出得到的薄膜致密均匀，均一性比较好。晶体管特征的转移曲线和输出曲线如图 2.8 和 2.9 所示，经过对转移曲线饱和区的迁移率计算公式，得到 SWCNT-TFT 的空穴迁移率为 $15.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，与前期类似的研究得到的空穴迁移率相比较，适合下一步制备性能更为丰富的结构更为复杂的器

件。

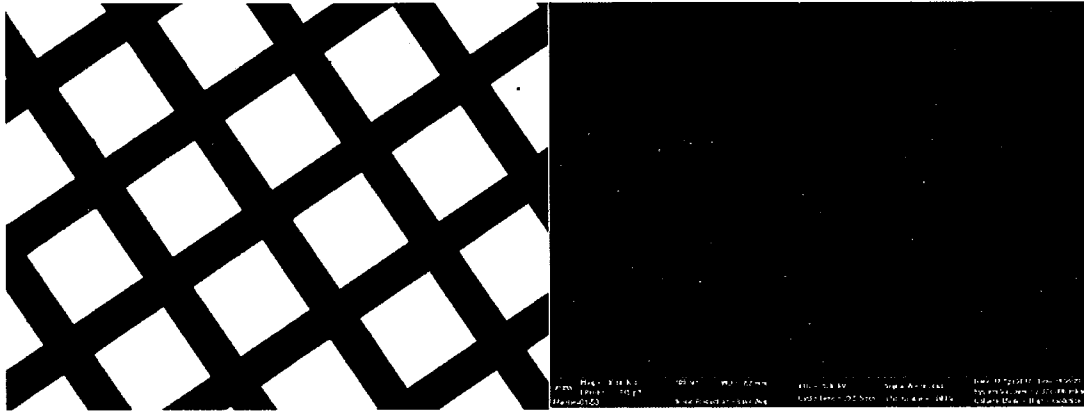


图 2.7 优化后的 CNT 薄膜 FET 器件光学图片与优化后的 CNT 薄膜 SEM 图片

Figure 2.7 Optical picture of optimized CNT film FET device and SEM picture of optimized CNT film

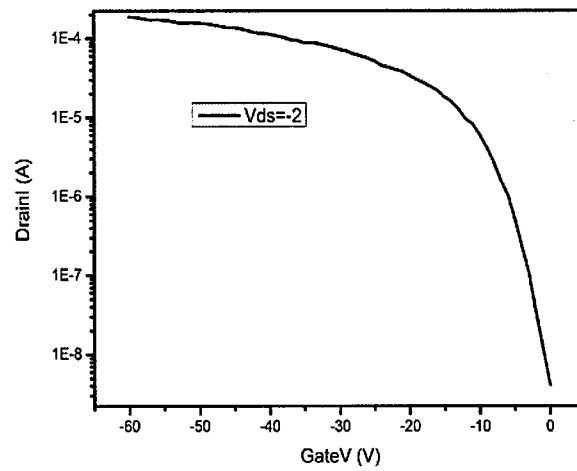


图 2.8 CNT-FET 转移曲线

Figure 2.8 CNT-FET transfer curve

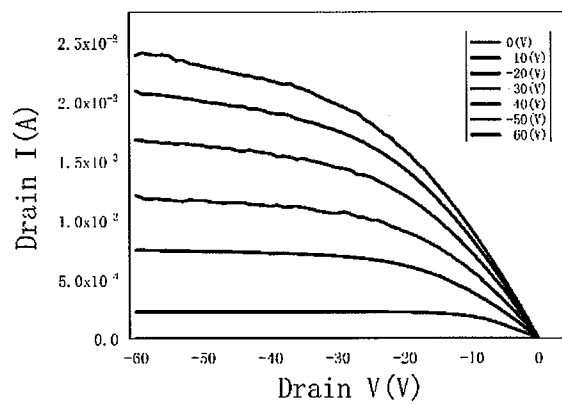


图 2.9 CNT-FET 输出曲线

Figure 2.9 CNT-FET output curve

2.4 本章小结

本章主要通过使用选择修饰的高纯 sc-CNT 溶液，经过滴涂来获得高性能的 CNT-FET，主要内容为以下几点：

1. 表征了所用的选择修饰的 sc-CNT 直径，手性以及长度，证明所选用的材料是高纯半导体性的，这为后续得到高性能晶体管提供基础支撑。
2. 用溶液滴涂法获得致密的半导体性 CNT 薄膜，通过滴涂过程中工艺的优化得到迁移率和开关比综合性能优异（与前期类似
3. 研究相比）的薄膜晶体管器件，其迁移率在 $13\text{-}15\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 范围内，不同器件间会有一些差异。

第3章 碳纳米管薄膜与非晶态氧化物 (IGZO) 薄膜异质结构双极晶体管

3.1 引言

随着半导体性碳纳米管提纯技术的发展,现在可以得到纯度很高的半导体性碳纳米管,这种碳纳米管在室温下表现出 p 型特性,具有很高的空穴迁移率,此外由于其良好的柔韧性以及简单的大面积制备方法使得半导体性碳纳米管在柔性透明逻辑电路方面有很好的应用前景。在逻辑电路中形成互补的 p 沟道和 n 沟道反相器晶体管是最有效且最节省能耗的设计方式,然而对于半导体性碳纳米管来说,由于其带隙较窄 (1.5 eV 左右),使得在室温下空穴作为主要载流子主导输运,因此 n 型的碳纳米管较少存在,而存在的少量的 n 型半导体性碳纳米管,由于其需要经过一系列的加工封装处理以及更低的测试温度^[85],其性能比如迁移率较低很难进行匹配,因此需要重新寻找性能适配的 n 型半导体材料。氧化物半导体具有较高迁移率、低温制备、低成本、均匀性好,完全满足逻辑电路的需求。碳纳米管与氧化物半导体结合异质结加工工艺简单和方法多样化、成本低廉、易封装、可与柔性衬底兼容以及可在室温条件下处理和可大面积批量生产等优点,在制备透明逻辑电路中可以减少工艺流程降低成本,完全能够满足人们对新型电子产品日益增长的需求。在现有技术中在室温下实现了氧化锌与半导体性碳纳米管异质结构双极晶体管的大面积阵列制备^[86],为后续应用于 CMOS 电路提供理论与实验支撑。

3.2 磁控溅射制备非晶态金属氧化物半导体薄膜器件

非晶态氧化物 IGZO 薄膜目前有两种比较主流的制备方式:溶液旋涂法和磁控溅射法。二者相较而言溶液法制备得到的 IGZO 薄膜表面的粗糙度更加小,表面相对磁控溅射得到的 IGZO 薄膜更加平整,但是对于期望得到更加大面积均一性好的薄膜这一出发点来说,显然磁控溅射更能满足需求,因此在薄膜的制备方法上选择磁控溅射法方便与后续的光刻工艺相结合制备出阵列化的器件构型。

3.2.1 实验中用到的主要仪器与主要制备参数

IGZO 靶材主要原料为 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ，是从中金新研商城购获得，光学显微镜购于 Leica 公司，型号为 DM4000M，电子束蒸发镀膜系统(O-50B) 购于崇文科技股份有限公司，真空探针台购于 Lake Shore 公司，磁控溅射设备型号为 ACS-4000-C4 购于 ULVAC 公司，扫描电子/聚焦离子束双束系统(SEM/FIB) 购于荷兰，美国 FEI 公司。射频磁控溅射溅射功率在 50-150W，氩气与氧气比例为 12:1，溅射气压 0.7 Pa，制备 20 nm 的 IGZO 有源层，在氧气氛围下中 300 摄氏度退火 1 小时。

3.2.2 IGZO-TFT 具体制备流程

制备的薄膜晶体管构型为底栅顶接触，因此选用表面有 300nm 厚二氧化硅的重掺杂硅作为衬底材料，一方面去除表面的杂质另一方面也对二氧化硅界面进行一定程度的修饰使得其与氧化铟镓锌能够更加紧密的结合，也可以说加大衬底表面的浸润性。之后利用磁控溅射设备在衬底表面得到 IGZO 薄膜，其中溅射的过程中需要优化氧气含量，溅射温度以及最终退火温度与退火时间等参数，进而优化器件迁移率，开关比，亚阈值摆幅等参数的目的。具体优化实验由本组王彦杰同学完成，利用其得到的最有实验条件得到了高质量的 IGZO 薄膜。之后利用光刻技术在 IGZO 表面得到图案化的电极形状，紧接着显影，电子束蒸镀金属电极，最后去胶，这一系列的工作完成后，制备出了高性能的 IGZO-TFT。图 3.1 给出的是对最终得到的 IGZO-TFT 器件进行电学表征得到的转移曲线与输出曲线。通过对其电学特性分析，经计算薄膜晶体管在饱和区的电子迁移率为 $\mu=15.3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 开关比为 10^5 ，器件对应的阈值电压为 8.72V，这些参数与现有的研究结果相比，电学性能优良，达到了使用的条件，为后续与其他材料结合一起制备应用型器件提供了实验基础。

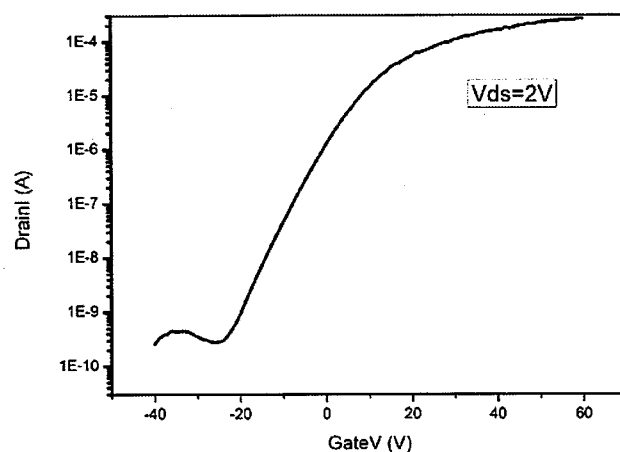


图 3.1 IGZO-TFT 转移曲线

Figure 3.1 IGZO-TFT transfer curve

3.3 碳纳米管薄膜/IGZO 双极晶体管的制备与表征

3.3.1 器件制备流程

具体制备流程示意图如图 3.2 所示, 现在硅/二氧化硅衬底上经过磁控溅射得到 20 nm 厚的 IGZO 薄膜, 光刻加电子束蒸镀得到图案化的电极阵列, 之后使用电子束曝光技术在得到的器件沟道处曝光出矩形图案, 即正胶只存在沟道以外的位置, 之后对整个器件滴涂 CNT 溶液 (使用之前优化过的方法), 再经过去胶最终得到所需要的 CNT/IGZO 异质结构双极晶体管。

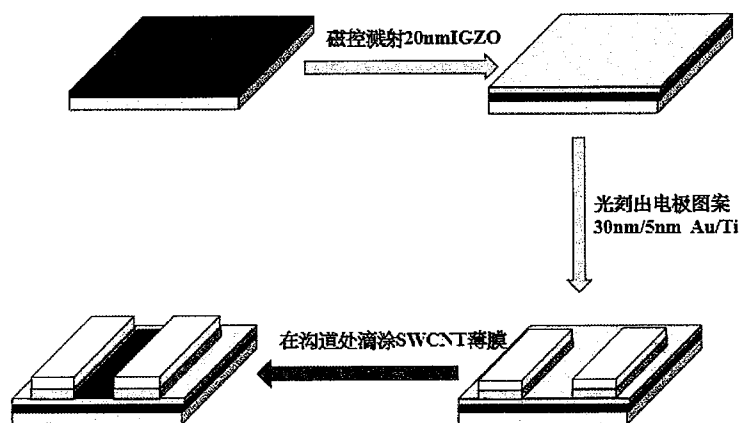


图 3.2 双极晶体管制备流程

Figure 3.2 Bipolar transistor manufacturing process

图 3.3 给出的是器件的剖面图以及 3.4 给出的器件光学图片, 在这里要强调的一点是, 晶体管的沟道长度为 40 μm , 沟道宽度为 500 μm , 器件电极所选为

Ti/Au 电极（与 IGZO 和 CNT 接触更加接近欧姆接触，钛用来做黏附层，保护金属电极在去胶的过程中不会被一起冲掉）。

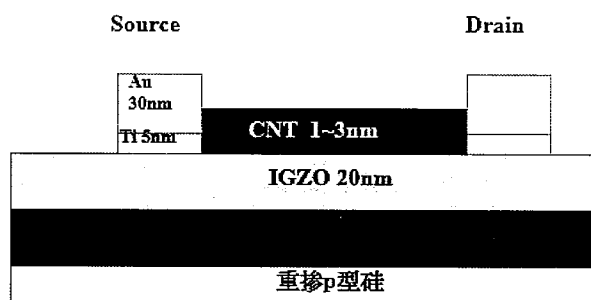


图 3.3 CNT/IGZO 双极晶体管器件剖面图

Figure 3.3 CNT / IGZO bipolar transistor device cross-sectional view

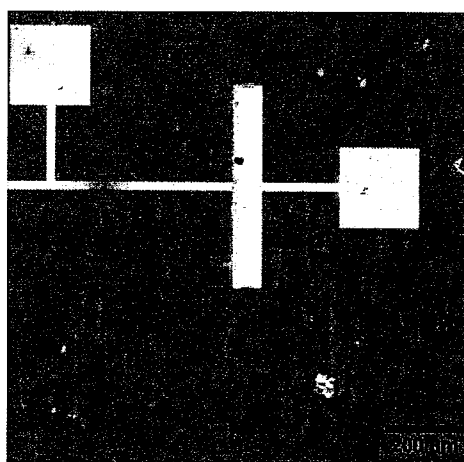


图 3.4 CNT/IGZO 双极晶体管光学图片

Figure 3.4 Optical picture of CNT / IGZO bipolar transistor

3.3.2 CNT/IGZO 双极晶体管的电学性能表征

实验中制备双极晶体管时选用的沟道材料是两种薄膜材料叠成异质结构，那么单独的 p 型材料和单独的 n 型材料的电学性能都会影响到最终双晶体管的电学性能。因此在最初就对两种材料分别进行了电学特性的表征，后续工作可以正常进行，图 3.5 给出的就是经优化后的 CNT 与 IGZO 薄膜晶体管的电学性能及相关参数。

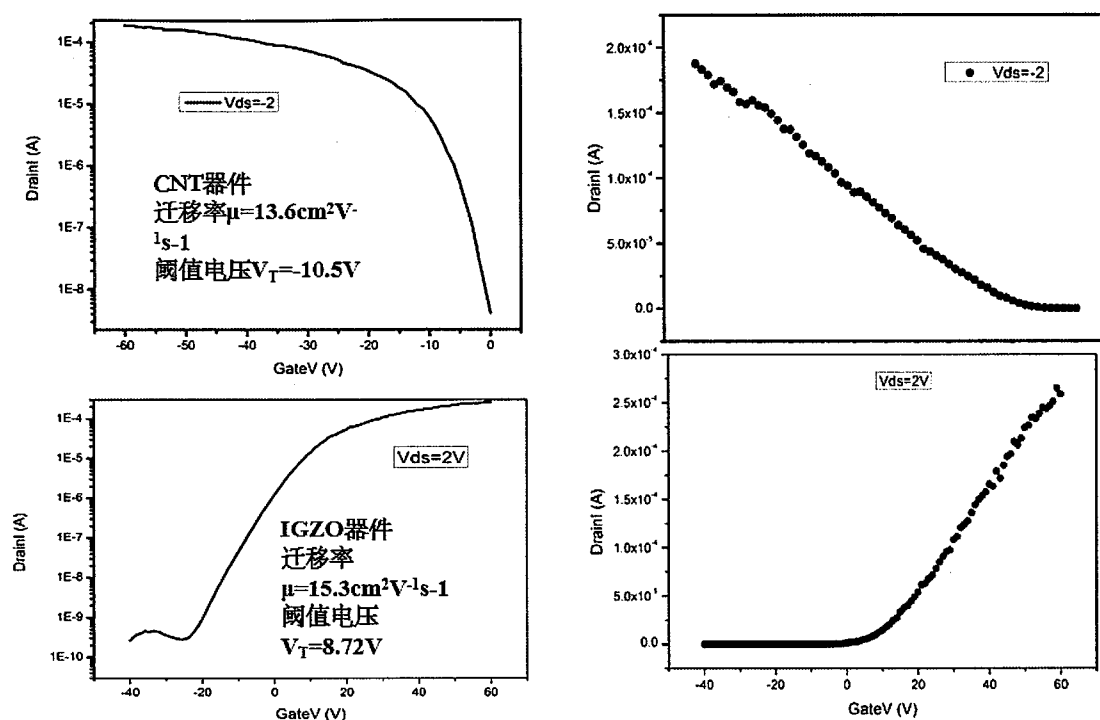


图 3.5 CNT 与 IGZO 各自的转移曲线 (对数坐标与线性坐标)

Figure 3.5 The respective transfer curves of CNT and IGZO (logarithmic coordinates and linear coordinates)

表 3.1 CNT 与 IGZO 主要参数对比

Table 3.1 Comparison of main parameters of CNT and IGZO

	阈值电压 $V_T(V)$	迁移率 $(cm^2V^{-1}s^{-1})$	开关比
SC-CNT-FET	-10.50	13.60	10^4
IGZO-FET	8.72	15.30	10^5

通过以上对两种薄膜电学特性参数的比较和分析, 由表 3.1 可以看出: CNT 与 IGZO 迁移率高性能好; 二者迁移率等性能匹配度高。这两点也是在制备双极晶体管时必须满足的两个条件。传统单一极性的晶体管, 沟道载流子空穴 (p 型) 或者电子 (n 型) 由栅压诱导通过电极注入, 栅压和偏压的大小可以调控器件使其处于各种不同的工作状态, 根据电压-电流特性曲线可以将工作状态划分为线性区, 过渡区, 饱和区。与单一极性晶体管比较而言, 双极晶体管中通过改变栅压诱导出空穴和电子两种载流子, 因此双极晶体管的可以在更

大范围的栅压和偏压条件下处于工作状态。在前面对晶体管电学特性进行测试时主要参考输出曲线和转移曲线，因此对于双极晶体管也通过其输出曲线和转移曲线来对它的电学特性做一个基本的表征。图 3.6 给出的是分别在空穴增强和电子增强模式下的转移曲线和输出曲线。

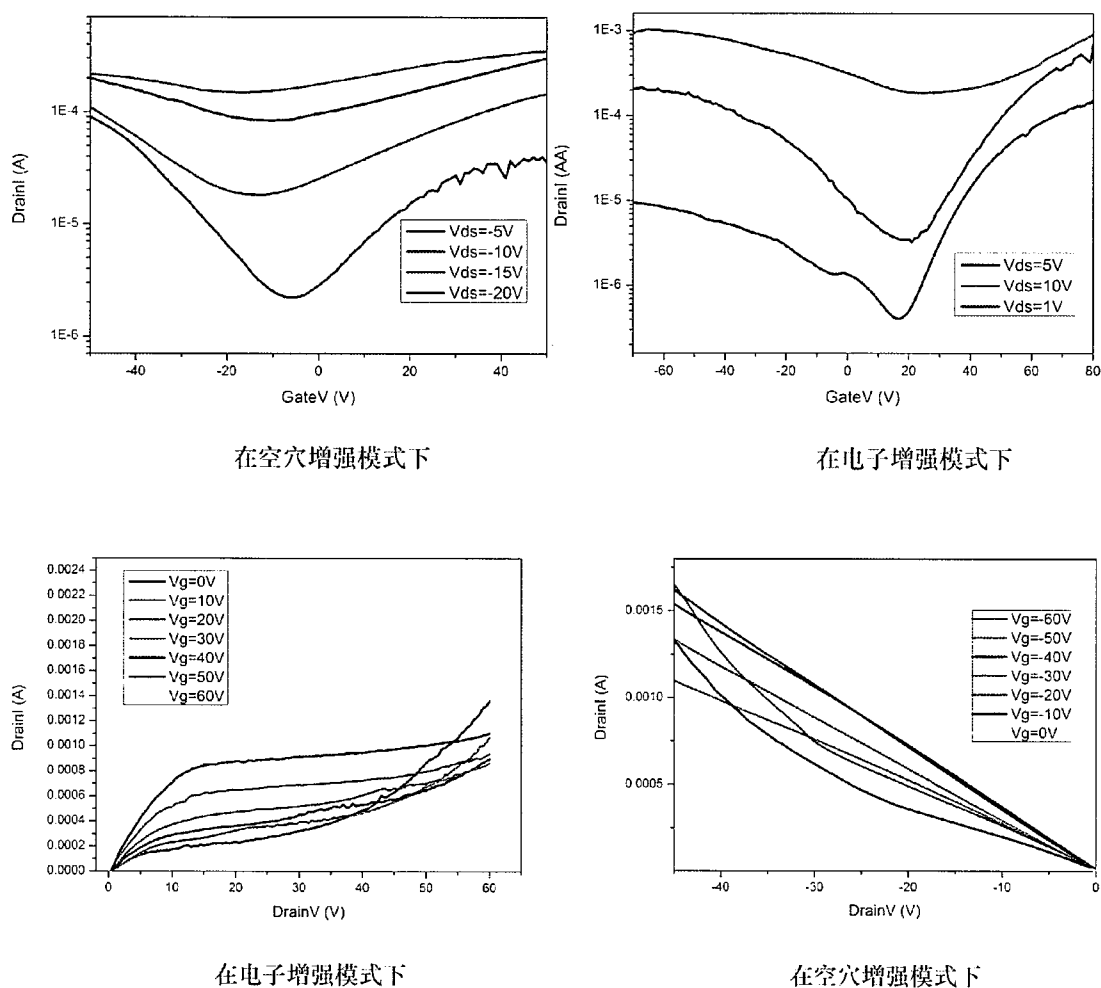


图 3.6 空穴增强和电子增强模式下的转移曲线和输出曲线

Figure 3.6 Transfer curve and output curve in hole enhancement and electron enhancement modes

图 3.6 中给出的双极晶体管的转移曲线表现出典型的双极型 V 型曲线，在偏压确定的情形下，栅压由负到正的过程中，当栅压远大于偏压时，器件中其主要作用的载流子为空穴，即表现出 p 型特性，当栅压不断减小直到空穴数量不随栅压变化，此时进入到双极晶体管的第二个工作阶段，此时所加栅压为正且要远大于当前所加偏压，因此在器件中占主要主导作用的变为电子，即表现为 n 型特性。在特定的栅压处实现 pn 型之间的转换，综上器件的转移特性表现

为典型的 V 型曲线, 其中 pn 型转换时所对应的栅压与所加偏压的大小紧密相关。图 3.7 给出器件中各材料所对应的能带结构, 对应着能带结构更加具体地分析转移曲线。当栅压为负时, 通过栅压诱导出空穴, 在源漏电极两边加偏压, 空穴通过源漏两端注入到沟道部分, 而 CNT 刚好为空穴传输通道, 载流子数目随着栅压的不断减少而减少表现为漏电流的下降, 当空穴浓度下降到一定程度时, 器件沟道内电子数量多于空穴而且栅压也由负到正, 在正栅压下, 栅极诱导出电子, 在源漏两边加偏压, 电子通过源漏电极注入到沟道内, 而 IGZO 刚好为电子传输通道, 载流子数目随着栅压的增大而增大。

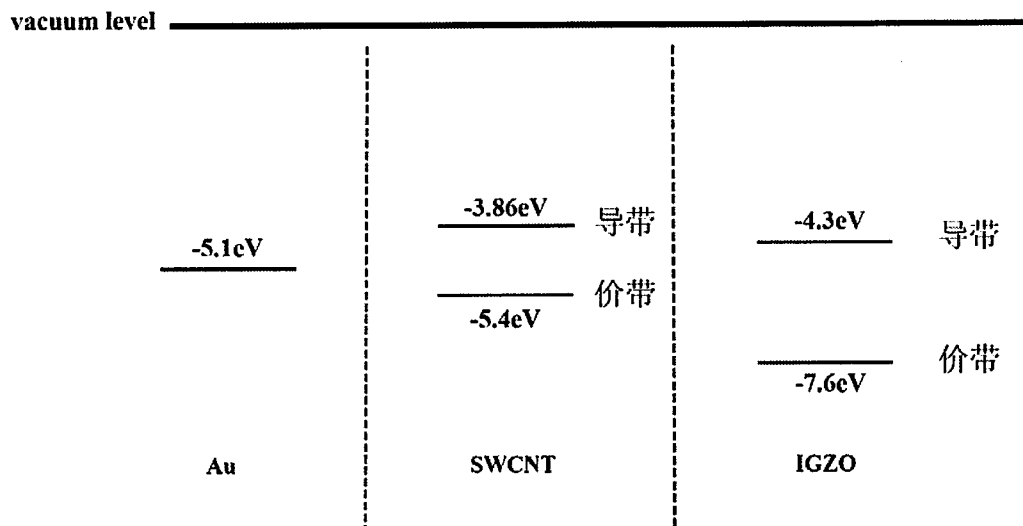


图 3.7 各材料对应的能带结构

Figure 3.7 Energy band structure corresponding to each material

对于图 3.6 中给出的在空穴增强和电子增强模式下的输出曲线同样做一个分析。当偏压为负, 栅压较小时, 电子由源漏两端注入到 IGZO 中, 因此表现为 n 型特性, 当栅压较大时, 由栅压诱导的空穴占主导地位, 因此表现出 p 型特性, 即碳纳米管的输出特性。对于偏压为正的情况分析方法同上, 就不一一赘述。

3.4 碳纳米管薄膜/IGZO 双极晶体管的应用—双极反相器

都知道晶体管是集成电路当中最小的结构单元, 因此可以使用晶体管来构造各类的电子器件。其中目前在生活当中最重要的电子器件之一就是基于 CMOS 电路的各类集成电路, 被广泛应用于各类芯片, 存储器等里面。考虑到所制备的双极晶体管既可以传输空穴又可以传输电子, 相比于其他单一极性的

器件，双极晶体管制备的 CMOS 反相器显然工艺更加简单，制备流程大大简化，因此考虑将双极晶体管用来制备 CMOS 反相器。

3.4.1 CMOS 反相器工作原理

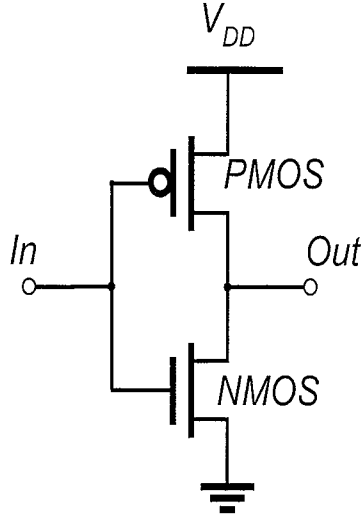


图 3.8 静态 CMOS 反相器

Figure 3.8 the static circuit diagram of the CMOS inverter

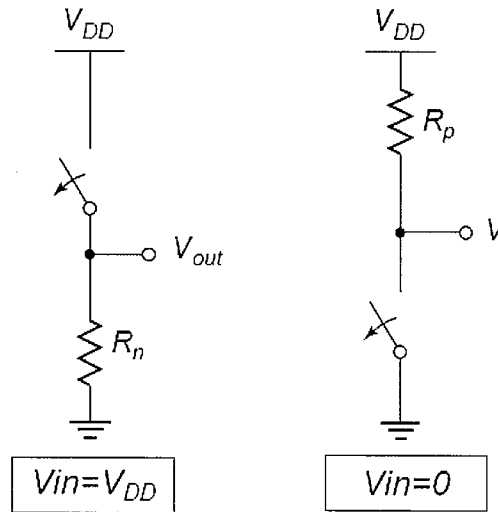


图 3.9 CMOS 反相器的开关模型^[87]

Figure 3.9 The switching model of the inverter, respectively[87]

场效应晶体管可以视为这样的模型：如图 3.8 和 3.9 在关断状态下具有无限大的关断电阻 ($V_{GS} < V_T$)；在导通状态有有限大的导通电阻。而 CMOS 反相器又由一个 NMOS 管和一个 PMOS 管构成，因此可以这样来理解 CMOS 反相器

的工作原理：当输入电压 $V_{IN}=V_{DD}$ 即输入高电平时，PMOS 管处于关断状态，NMOS 管处于导通状态，此时 V_{OUT} 和接地点之间存在一个直接通路，形成一个稳态值 $V_{OUT}=0V$ ，即输出低电平；当输入电压 $V_{IN}=0V$ 或者接近 $0V$ 时，即输入低电平，PMOS 管处于导通状态，NMOS 管处于关断状态，此时 V_{OUT} 与 V_{DD} 之间存在一个通过，产生了一个高电平的输出电压，以上分析的示意图如图 3.10 中模型所示。这样通过一个 PMOS 和一个 NMOS 就可实现输入输出电压的反相，且由于反相器中仅有一条通路，因此静态功耗很小，几乎为零。尽管传统由单个 PMOS 和 NMOS 构成的 CMOS 反相器性能稳定功耗小，但是这类反相器在制备工艺方面过于繁琐，需要分开不同步骤来进行 n 管和 p 管，大大降低了器件的生产效率和生产周期以及工艺难度以及生产门槛。因此考虑用可进行大面积制备的双极晶体管来取代 NMOS 和 PMOS 对进行 CMOS 反相器的制备。

3.4.2 CNT/IGZO 双极晶体管反相器的制备

双极晶体管反相器的结构与传统 NMOS 和 PMOS 对制备的反相器结构类似，传统反相器是将两个单独的 PMOS 管与 NMOS 管通过一个金属导线连接起来，形成一个有开关控制的实现输入输出电平的反转，其中漏端接地，电压为 $0V$ 。基于传统 CMOS 反相器的结构，将其中的 PMOS 和 NMOS 替换为两个相同的双极晶体管，然后同样通过金属带线连接，实现反向的功能，这样一来反相器的制备工艺与制备流程大大简化。图 3.11 给出的是双极晶体管反相器的结构示意图。

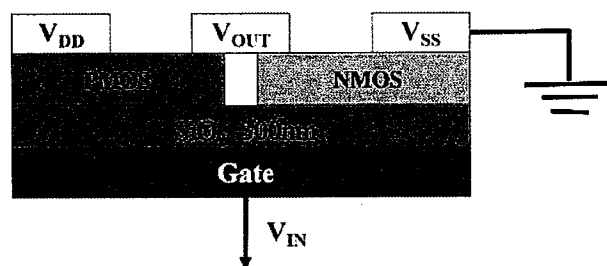


图 3.10 传统 CMOS 反相器结构示意图

Figure 3.10 Schematic diagram of traditional CMOS inverter structure

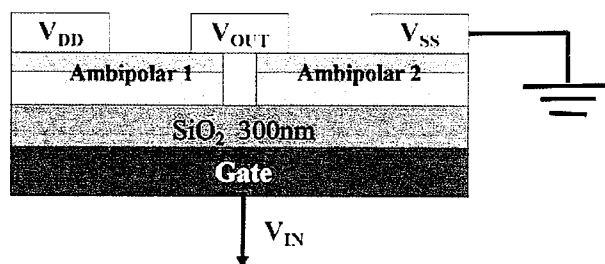


图 3.11 双极晶体管反相器示意图

Figure 3.11 Schematic diagram of a bipolar transistor inverter

与传统的 PMOS 和 NMOS 对制备的 CMOS 反相器相比较，双极晶体管反相器有一个很显著的特点是在 V_{DD} 与 V_{SS} 之间一直存在电流。传统 CMOS 反相器工作原理中也提到过，通过控制输入端的高低电平可以实现 NMOS 和 PMOS 仅有一个处于导通状态，而另一个则处于关断状态，因此 V_{DD} 与 V_{SS} 之间是不存在通路的。但是对于双极晶体管反相器来说，无论输入高电平还是低电平，其中一个晶体管可以正常导通，但是另外一个并不是处于完全关断的状态，其中也会有很小的电流流过。例如如果对图 3.11 示意图中的反相器施加一个正的 V_{DD} ，那么电子将会从 V_{SS} 端注入，那么 Ambipolar2 优先导通，但是 Ambipolar1 并不是完全关断，因此输出电压就不为 0，而是近似等于 V_{SS} 的数值，同理如果 V_{DD} 为负值，那么输出电压的值中近似等于 V_{DD} 的值。由于两个晶体管在工作中不能实现一个导通另一个关断的状态，使得源漏之间存在通路，进而会引起静态功耗的增大，因此在实验中也应该尽量选择电导小的材料，避免由此引起的功耗问题。

图 3.12 和 3.13 给出的是制备的双极晶体管反相器的具体参数以及对应的结构剖面示意图。在制备过程中所使用到的 CNT/IGZO 异质结构双极晶体管的制备流程与前面一致，由于在制备过程中使用磁控溅射，光刻等可以大面积制备的方式也保证了所制备器件的均一性和稳定性高，器件的重复性高，得到的实验结果也更加的可靠和有说服力。器件的具体参数见图 3.12，要强调的一点是，对于一个单独的双极晶体管其沟道部分的详细尺寸为：沟道长度为 40 微米，沟道宽度为 500 微米。沟道尺寸相对较大的话可以增加沟道电阻，进一步降低器件的静态功耗。图 3.13 展示的是反相器制备完成后的光学图片，在光学图片里面标明了测试时候具体的 V_{DD} , V_{SS} 以及相应的 V_{IN} 和 V_{OUT} 。

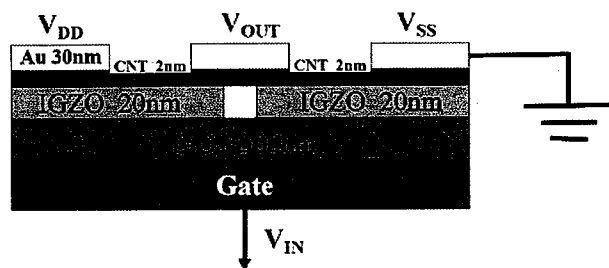


图 3.12 CNT/IGZO 双极晶体管反相器示意图

Figure 3.12 Schematic diagram of CNT / IGZO bipolar transistor inverter

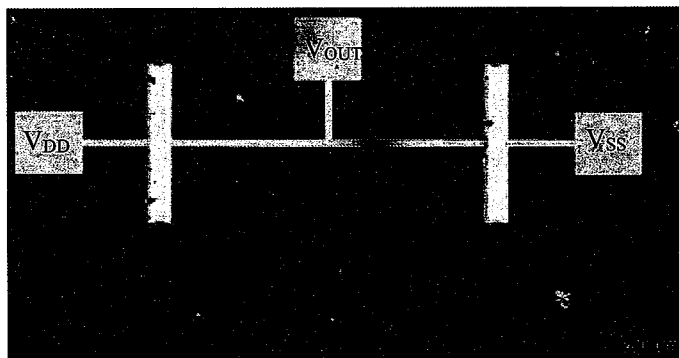
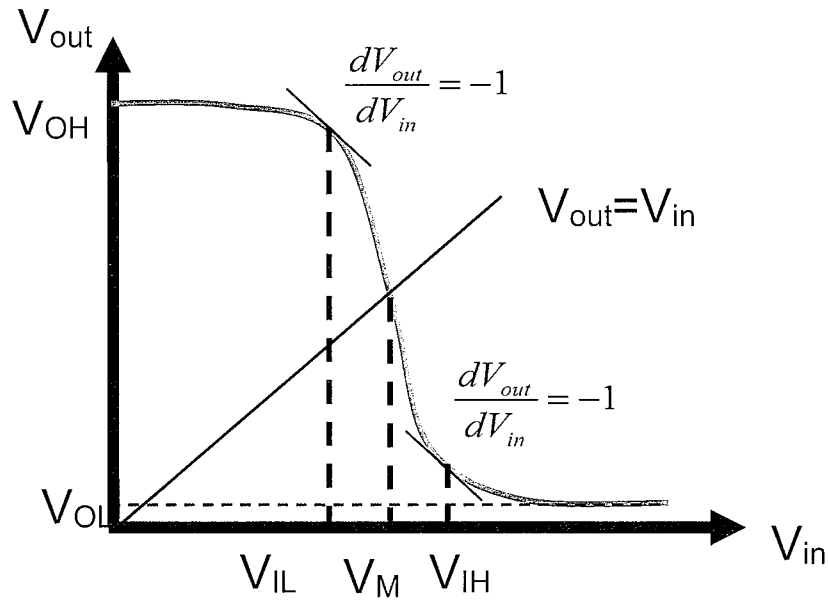


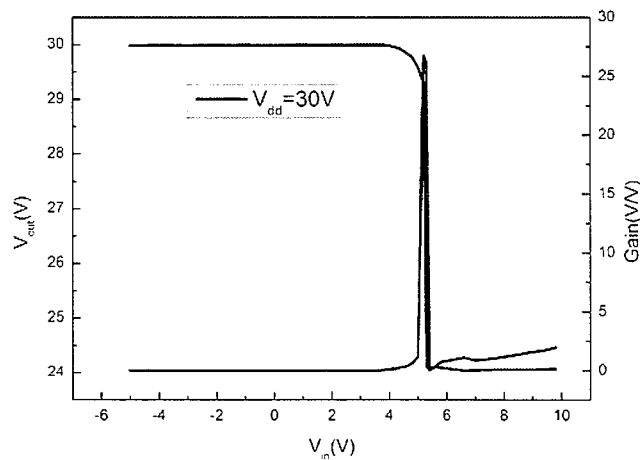
图 3.13 CNT/IGZO 双极晶体管反相器光学图片

Figure 3.13 Optical picture of CNT / IGZO bipolar transistor inverter

在器件制备完成后对双极晶体管反相器进行静态性能的分析。关于反相器的静态性能有两个参数比较关注一个是增益另一个噪声容限。反相器的增益定义为 V_{OUT} 与 V_{IN} 曲线的微分，即 $Gain = dV_{OUT}/dV_{IN}$ 。其中当增益为-1 时对应着反相器由高电平转变为低电平，由低电平转变为高电平的一个过程，增益为-1 时对应的输入电压分别对应着 V_{IL} 和 V_{IH} ，对应的输出电压则为 V_{OH} 和 V_{OL} ，相关的参数在电压特性曲线上面的位置对应关系见图 3.14。

图 3.14 CMOS 反相器中几个重要参数对应图^[3]Figure 3.14 Corresponding diagram of several important parameters in CMOS inverter^[3]

在清楚 CMOS 反相器中一些重要的静态参数后，对于双极晶体管反相器进行同样的电压特性曲线测试，通过对电压特性曲线的分析来得到相关的参数，对 CNT/IGZO 双极晶体管反相器进行评估。图 3.15，3.16 和 3.17 给出的是在不同的 V_{DD} 下测试得到的电压特性曲线以及相应的增益曲线。

图 3.15 $V_{DD}=30V$ 时的电压特性曲线以及相应的增益曲线Figure 3.15 The voltage characteristic curve at $V_{DD}=30V$ and the corresponding gain curve

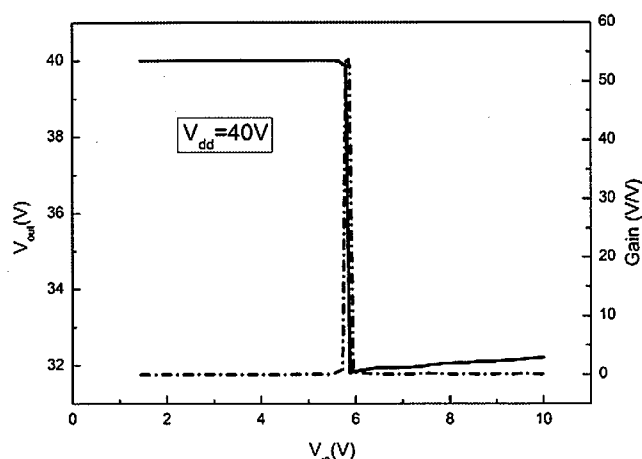


图 3.16 $V_{DD}=40V$ 时的电压特性曲线以及相应的增益曲线

Figure 3.16 The voltage characteristic curve at $V_{DD}=40V$ and the corresponding gain curve

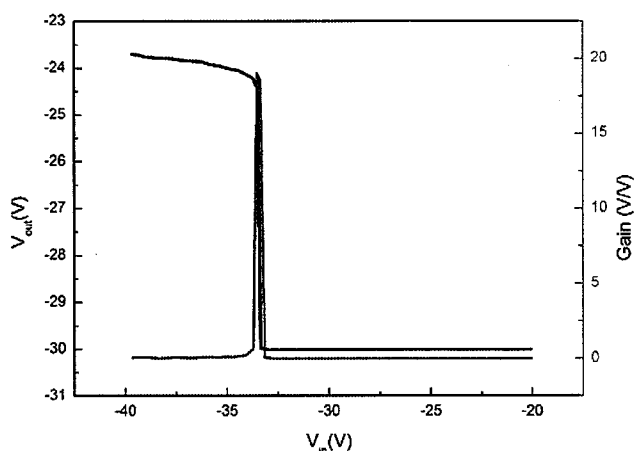


图 3.17 $V_{DD}=-30V$ 时的电压特性曲线以及相应的增益曲线

Figure 3.17 The voltage characteristic curve at $V_{DD}=-30V$ and the corresponding gain curve

对反相器来说有两个重要的静态参数：增益和噪声容限。增益定义为 $\text{Gain} = dV_{OUT}/dV_{IN}$, 表示单位输入电压的变化引起的输出电压有低电平转变为高电平的最大变化值。在不同 V_{DD} 下的三组电压特性曲线对其取一阶微分得到相应的增益随输入电压变化的曲线，其中增益最大值所对应的输入电压随着 V_{DD} 的不同也有所不同，以 V_{DD} 为 30V 和 40V 为例， V_{DD} 为 30V 时对应的最大增益所在处的输入电压为 5.2V，而 V_{DD} 对应的最大增益电压为 5.88V，可见随着 V_{DD} 的增大最大增益电压也变大，这是由于源漏电极在注入载流子的过程中会随着施加的 V_{DD} 的大小而改变，引起的增益最大处对应的输入电压的变化即增益电

压的变化。

当给定一个输入电平值时，输出的电平值往往会与的预期发生偏差，无论怎么优化这一偏差都是不可避免的。人们往往将偏离预期的原因归结为噪声对器件的影响。对于反相器而言，两个逻辑电平 0, 1 态被一个不确定区域分隔开。可接受的高电压和低电压区域边界分别为 V_{IH} 和 V_{IL} ，根据定义他们代表了增益等于-1 时所对应的输入电平， V_{IH} 与 V_{IL} 之间的区域称为不确定区，为了确保电路可以正常工作，稳态信号应当避开这一区域。噪声容限 NM_L (低电平噪声容限)和 NM_H （高电平噪声容限）代表着器件对于噪声的灵敏度，对于传统的 PMOS，NMOS 对反相器噪声容限如可以计算为：

$$\begin{aligned} NM_L &= V_{IL} - V_{OL} \\ NM_H &= V_{OH} - V_{IH} \end{aligned} \quad (3.1)$$

对于制备的双极晶体管反相器来说由于其输出低电平不为 0，因此将噪声容限的计算改变为：

$$\begin{aligned} NM_L &= V_{IL} \\ NM_H &= V_{DD} - V_{IH} \end{aligned} \quad (3.2)$$

通过上面的理论分析，最终基于测得的三组对应于不同 V_{DD} 的双极晶体管反相器的电压转移曲线来对它们各自的增益与噪声容限范围进行计算。表 3.1 给出的是具体计算结果。对计算得到的结果进行分析，图 3.18 给出的是由全 CNT 制备的 CMOS 反相器的输入输出曲线^[88]，与实验结果对比可以发现，双极晶体管反相器的不定区域较小，不超过 1V，比之前报道的反相器要小很多，其次反相器的增益也相对较高，在合理的应用范围内，满足应用的需求；最后是反相器的噪声容限范围，很明显可以看出低电平噪声容限相对于高电平噪声容限，二者之间的差距很大，这样极大地限制了实际施加电压时的电压范围，后续继续优化器件使得二个噪声容限达到接近的水平是未来的奋斗目标。

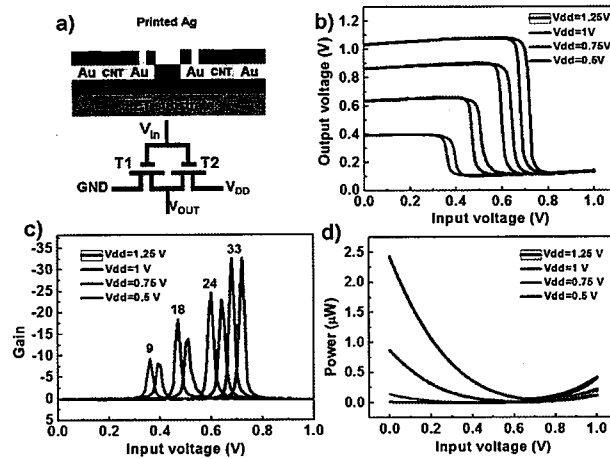
图 3.18 碳纳米管 CMOS 反相器结构和性能^[88]Figure 3.18 Carbon nanotube CMOS inverter structure and performance^[88]

表 3.2 双极晶体管反相器的各个静态参数

Table 3.2 The static parameters of the bipolar transistor inverter

$V_{dd}(V)$	$V_{IH}(V)$	$V_{IL}(V)$	$NM_H(V)$	$NM_L(V)$	$ Gain (V/V)$	增益电压(V)
30	5.36	5.00	24.64	5.00	29.74	5.2
40	5.96	5.72	34.04	5.72	54.02	5.88
-30	-33.7	-33.16	3.7	33.16	19.04	-33.5

3.5 本章小结

在本章中主要介绍了使用 CNT 薄膜与非晶态 IGZO 制备得到的 CNT/IGZO 异质结构双极晶体管，对双极晶体管进行了一系列的电学特性表征之后，讨论了这一晶体管的主要用途。在其中选取制备好的双极晶体管来进行 CMOS 反相器的制备，对得到的双极晶体管反相器进行一系列的静态特性表征，根据测得的电压转移曲线，提取出了反相器的增益与噪声容限等参数，其中增益可达 54V/V，反相器的不定区也极小。由于在反相器中表现出的优异性能，表明基于 CNT 薄膜与其他高性能的 N 型材料结合的异质结构双极晶体管在未来不仅仅局限于反相器，甚至在集成电路等商业应用领域有很大的发展前景。

第4章 碳纳米管薄膜与有机染料分子(Z907)异质结构光电晶体管的制备与表征

4.1 引言

不同组成和界面的异质结会产生内置电场,耗尽或积累纳米结构中的电子和空穴,这些特性已经在光电技术纳米器件应用中显示出了独特的性能,如照明二极管、光伏和光学传感器。基于单壁碳纳米管异质结的光响应现象已经引起了广泛的关注,因为单壁碳纳米管具有较窄的直接带隙和高的空穴迁移率,其在光电探测方面显现出极大的应用潜力,碳纳米管不仅可以作为光吸收材料在光照下作为激子的产生者,也可以作为光生载流子的传导者,因此很多人将碳纳米管与其他材料相结合,发挥各自的优势,制备成具有不同响应特性的光电探测器,例如与石墨烯结合制得的低噪声宽光谱响应的探测器;与 C60 结合制备出高性能的红外探测器^[89];与 ZnO 结合制备出高性能的紫外探测器等一系列光电器件^[90]。在一系列的研究调研中发现对于碳纳米管基异质结构光电晶体管在可见光波段的研究很少,再加上半导体性碳纳米管晶体管器件本身对于可见光波段的响应度极低这一现象,考虑是否可以选择一种材料与半导体性碳纳米管形成异质结构提高其对可见光的响应度。经过综合评估与调研选择 Z907 这一材料,Z907 在之前的研究中被广泛应用于太阳能电池中作为光敏染料,它具有稳定性好,光吸收范围大等优点,能够吸收全部的可见光和紫外线,而且激发态的染料分子能级与 SWCNT 的能级相匹配,能尽量地避免电子在传输过程中能量损耗的问题。在半导体性碳纳米管与 Z907 分子结合形成异质结构中,Z907 分子由于其好的吸收系数和消光系数作为器件的吸光层,半导体性碳纳米管则作为器件的沟道材料,二者结合制备出对可见光响应度较高的光电晶体管。在现有的技术与研究中以文献为例,对这一方面的研究主要有以下两个难点:其一:获得高纯度的半导体性碳纳米管薄膜;其二:碳纳米管本身对可见光的响应度较低。基于此提出一种将高纯 sc-CNT 与一些对可见光敏感的光敏材料材料相结合,制备成为异质结构薄膜晶体管,其中碳纳米管在其中主要起到对光生载流子的传导。

4.2 碳纳米管薄膜与 Z907 分子各自的光学特性表征

半导体性单壁 CNT 是一种直接带隙半导体，且其带隙较窄，为了更加清晰地认识半导体性 CNT 内部的能带结构，对其进行拉曼谱的表征。拉曼散射的过程可以表示为：价带中的电子在吸收一定能量后跃迁到导带中，进入导带中的电子则处于激发态，这时候在半导体中发生声子散射；最终当电子释放一个光子后回到价带。在声子散射过程中，根据参与散射的声子个数区分不同模式的拉曼散射，对应于不同的拉曼峰形。就碳纳米管本身而言更为关注的是碳纳米管的手性与极性，因此在拉曼谱中着重观察的是由单声子散射过程产生的碳纳米管的 G 拉曼峰。CNT 的 G 模来自于 CNT 表面的碳原子振动，而且根据前期的一些研究了解到 CNT 的 G 模呈现双峰结构，CNT 这一 G 峰特性不仅可以用来判断所选材料是否是碳纳米管，而且可以用来判断碳纳米管是金属性还是半导体性，甚至于还可以从里面得知其具体的直径信息。由于 CNT 拉曼谱中的 G 峰与入射波长无关，因此在入射波长为 514 nm 的条件下对实验过程中所用的 CNT 进行拉曼光谱的测试，测试结果如图 4.1 所示。从拉曼谱中，清晰地观察到了位于 1592 cm^{-1} 处的 G-峰以及位于 1573 cm^{-1} 处的 G+峰，两个 G 峰的数据与文献报道中一致^[91]，且用于区分 CNT 为金属性还是半导体性的 G-峰峰较窄，是一个明显的半导体性 CNT 峰形，也进一步证明实验中所用的 CNT 是高纯的半导体性的。

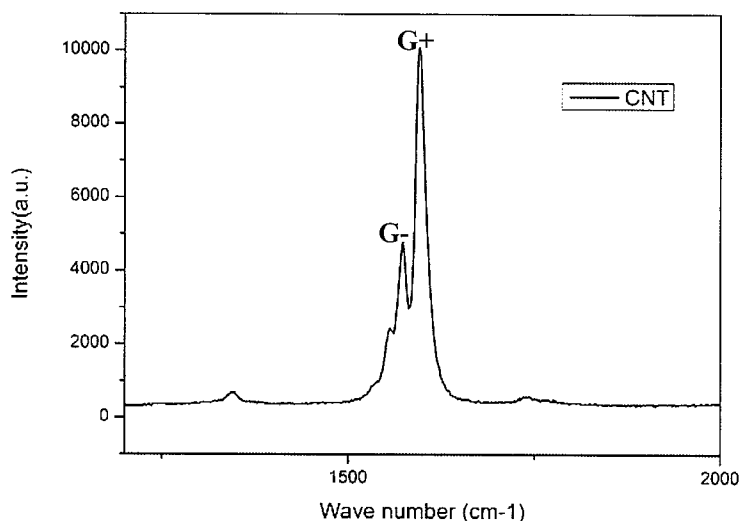


图 4.1 CNT 拉曼图谱

Figure 4.1 CNT Raman map

Z907 是一种常见的用于敏化太阳能电池中的钌系染料，它的结构示意图如

图 4.2 所示^[92], 详细的分子式为(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl)ruthenium, 是典型的联吡啶钌系对光非常敏感的染料。在前期的研究中, 报道过 Z907 分子具有很长的吸收波长, 在长波方向接近近红外波长, 而且作为一种染料剂其稳定性相当高, 在暗室中存放的话基本不会改变分子的物理化学特性, 对于由其制备的器件来说, 稳定性强对光敏感的特性使得 Z907 分子具有很高的研究价值与应用空间。此外上面提到过 Z907 分子吸收波长长, 基本可以吸收全部的可见光和部分的紫外光, 而且处于激发态的 Z907 分子的 HOMO 能级(文献报道)与手性为(6, 5)的 CNT 纳米管的导带能级匹配性相当高, 这样可以尽量避免电子在两种材料传输过程中产生的能量损耗。结合给出的 Z907 分子的种种优势, 说明在制备光电晶体管过程中所选择的材料是可行的, 有优异的光学特性作为支撑的。

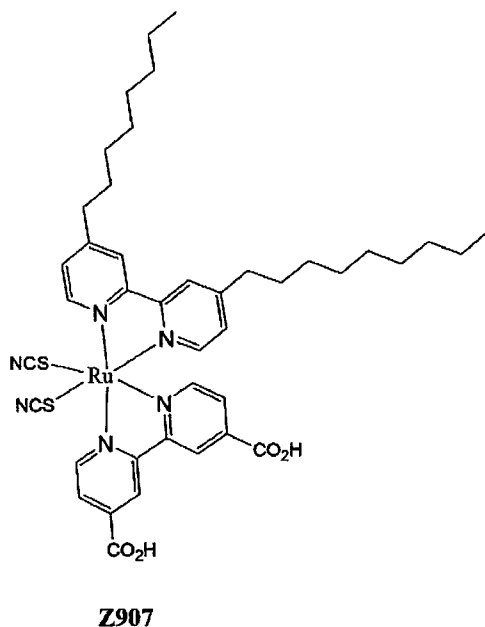


图 4.2 Z907 分子结构式^[92]

Figure 4.2 Molecular structure of Z907^[92]

在制备异质结构光电晶体管之前, 为了更好地认识 CNT 和 Z907 在光电晶体管中所起到的作用, 对两种材料分别进行了吸收光谱的表征。目的是制备对可见光响应度较高的光电晶体管, 因此着重观察了两种材料在可见光波段的吸收特性。图 4.3 和 4.4 给出的 CNT 与 Z907 的吸收光谱, 图 4.3 的横坐标为波长, 图 4.4 将波长变化为能量, 二者结合可以更清晰地认识到两种材料的吸收特性。从吸收光谱可以看出无论是 CNT 还是 Z907 在 400-600nm 的波段内都有

很好的吸收，虽然 CNT 的吸收较 Z907 分子的吸收小，但是其在可见光波段是有吸收的，这就与之前了解到的 CNT-FET 光电晶体管在可见光段响应很小几乎没有的说法相矛盾。那么如何来分析这个问题呢，经过大量的文献调研，了解到，在可见光波段碳纳米管是可以吸收光子，产生激子对的，但是由于 CNT 的激子结合能很大，导致虽然可以产生激子，但是空穴电子对却不能有效分离，同样也不影响到光电流的状态。这样一来要想提高 CNT-TFT 在可见光段的光响应，引入一种吸光材料是很必要的，这也是接下来的主要研究内容：CNT/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管。

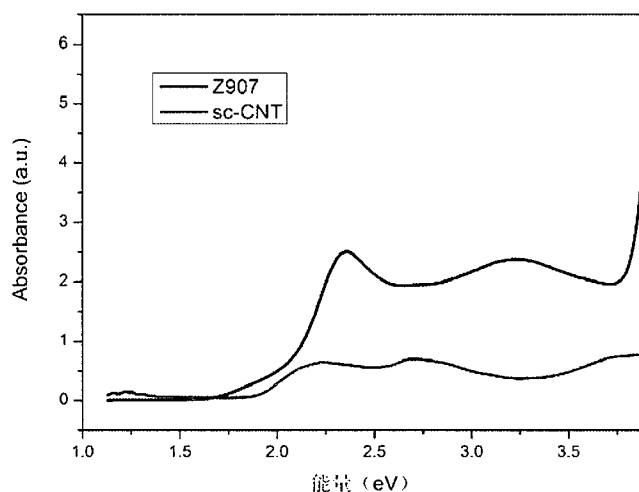


图 4.3 CNT 的吸收谱

Figure 4.3 Absorption spectra of CNT

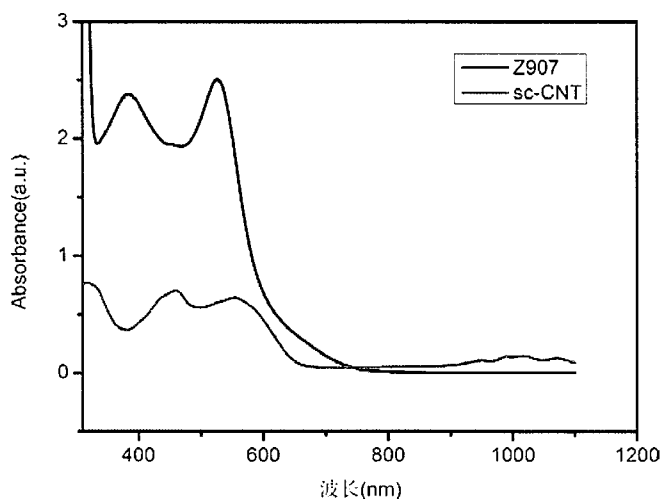


图 4.4 Z907 的吸收谱

Figure 4.4 Absorption spectra of Z907

4.3 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的制备与光电响应表征

4.3.1 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的制备

实验中所用的仪器与试剂有：匀胶旋涂仪型号为 WS-400B-8N，光学显微镜购于 Leica 公司，型号为 DM4000M，真空蒸镀仪购于 BOC Edwards 公司，型号为 Auto 306，铜网掩膜版购于 Gilder Grids 公司，真空探针台购于 Lake Shore 公司，高纯碳纳米管溶液：由苏州纳米所赵建文老师组提供，Z907 从 Sigma-Aldrich 商购获得，纯度为 99%。

具体实验流程如图 4.5 所示。首先对长有 300 nm 氧化硅的重掺杂硅片衬底分别用丙酮，乙醇以及去离子水超声清洗，保证衬底干净；接下来在衬底表面滴涂高纯的半导体性 CNT 溶液，滴涂方式仍然为前面提到的滴涂三次冲洗三次的流程，保证能够得到致密高质量的 CNT 薄膜；称取 6 mg 的 Z907 溶于 2 ml 的乙醇溶液中，经过加热搅拌得到浓度为 3 mg/ml 的 Z907 溶液，使用旋涂仪将 Z907 溶液旋涂于 CNT 薄膜之上，具体的旋涂参数为 500 r: 5s, 2000 r: 30s, 得到的 Z907 薄膜约为 30 nm；最后在薄膜上贴好铜掩膜网，用真空蒸镀仪蒸镀 50 nm 的金，蒸镀完毕后将掩膜揭下就得到金作为源漏电极，重掺杂硅作为栅极的底栅顶接触薄膜晶体管。图 4.6 给出的是 CNT/Z907 复合薄膜光电晶体管的剖面图以及相关参数。

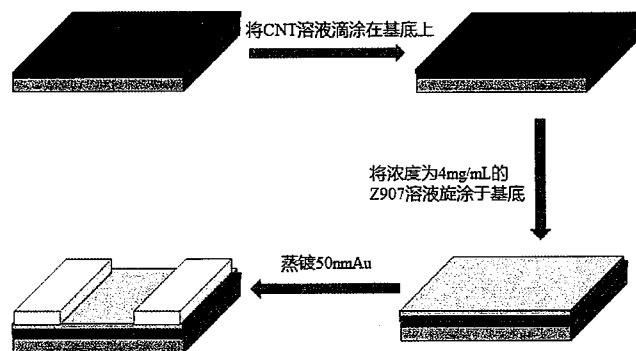


图 4.5 CNT/Z907 复合薄膜光电晶体管制备流程

Figure 4.5 CNT / Z907 composite thin-film phototransistor preparation process



图 4.6 CNT/Z907 光电晶体管剖面图

Figure 4.6 Sectional view of CNT / Z907 phototransistor

4.3.2 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的光电响应表征

经过上面的步骤已经成功完成了 CNT/Z907 复合薄膜光探测晶体管的制备，由于想了解光探测器件对可见光的响应程度，因此对晶体管分别在光态和暗态条件下对其转移特性进行测试比较，进而计算出相关的光响应参数。在对复合薄膜晶体管进行光探测之前，先对 CNT-TFT 进行一个本征的光响应测试，图 4.7 给出的是在 475 nm 的蓝光条件下，本征的 CNT-TFT 对应的光态和暗态下的电流转移曲线，从转移曲线可以看出，本征的 CNT-TFT 光响应度很小，光电流和暗电流之间的差距很小几乎相同，这也就证明在前面提到过的碳纳米管自身对于可见光的响应极差，因此才考虑引进其他光敏分子增大其对可见光的响应。

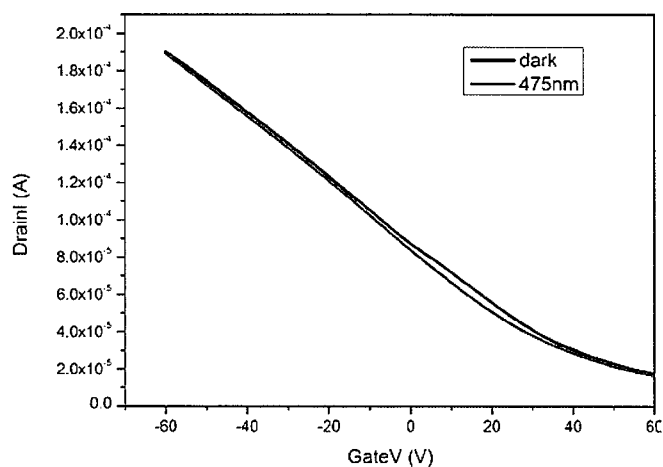


图 4.7 本征 CNT-TFT 转移曲线

Figure 4.7 Intrinsic CNT-TFT transfer curve

接下来对 CNT/Z907 复合薄膜光探测晶体管进行光响应的测试和分析。在入射波长为 475 nm 的蓝光时得到的晶体管的光暗转移曲线如图 4.8 所示，而图

4.9 给出的则是器件对光的一个动态响应过程。

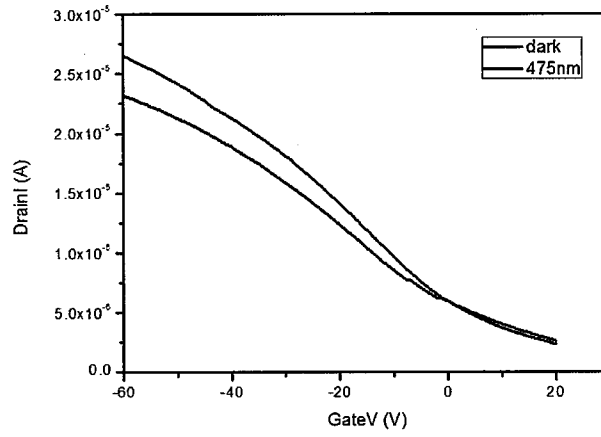


图 4.8 475 nm 时 CNT/Z907 复合 TFT 的转移曲线

Figure 4.8 Transfer curve of CNT / Z907 composite TFT at 475 nm

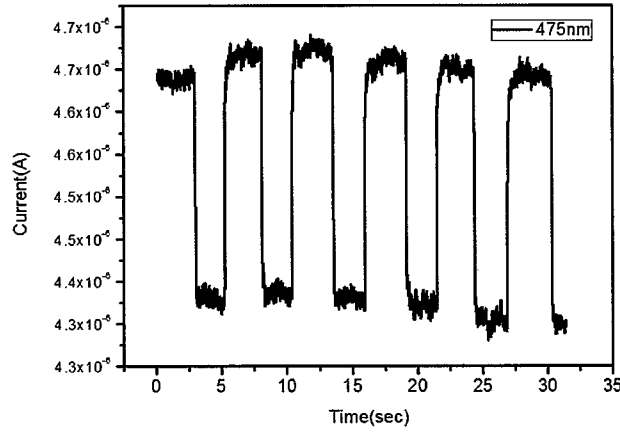


图 4.9 CNT/Z907 复合 TFT 的动态光响应曲线

Figure 4.9 Dynamic light response curve of CNT / Z907 composite TFT

对于光电晶体管来说也有几个关键的性能参数来表征器件的好坏，其中光响应度 R ，光灵敏度，光电转化效率以及光探测率等。各性能参数的计算公式如下：

$$\text{光响应度: } R = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{pS} \quad (4.1)$$

$$\text{光灵敏度: } P = \frac{I_{light} - I_{dark}}{I_{dark}} \quad (4.2)$$

$$\text{光探测率: } D^* = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{2qI_{dark}}} \quad (4.3)$$

其中 p 为光强密度, S 为沟道面积, q 为电子电量。对于器件来说最关心的是光响应度这一参数, 因此根据计算公式结合转移曲线得到的光态和暗态下所对应的开态电流可以求得器件的光响应度。图 4.10 和 4.11 给出的是改变入射波长, 选用波长为 633 nm 的红光来照射器件得到的转移曲线和动态曲线, 同样可以计算得到 633 nm 时的光响应度。同理对同一个器件也进行了波长为 808 nm 的红外光的光响应测试, 图 4.12 给出的是波长为 808 nm 时, 器件对应的转移曲线。

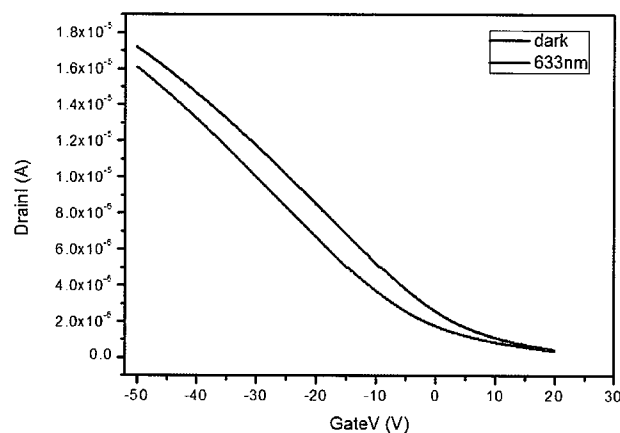


图 4.10 633 nm 时 CNT/Z907 复合 TFT 的转移曲线

Figure 4.10 The transfer curve of CNT / Z907 composite TFT at 633 nm

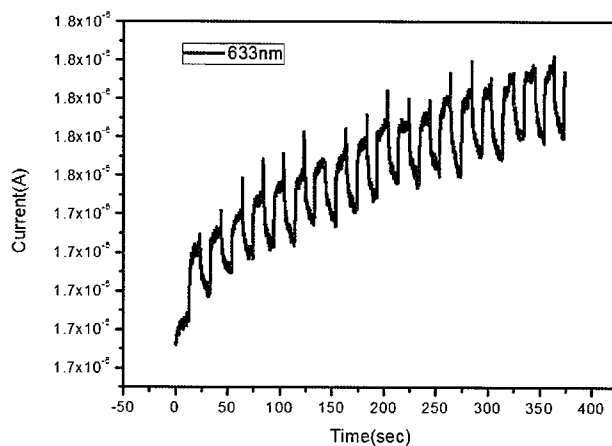


图 4.11 633 nm 时 CNR/Z907 复合薄膜晶体管动态响应曲线

Figure 4.11 Dynamic response curve of CNR / Z907 composite thin film transistor at 633 nm

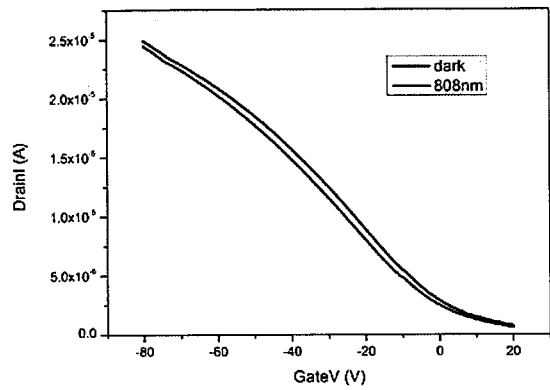


图 4.12 808 nm 时 CNT/Z907 复合 TFT 的转移曲线

Figure 4.12 Transfer curve of CNT / Z907 composite TFT at 808 nm

在对各不同波段下的响应度进行计算时，统一选取的是当偏压为-2V，栅压为-50V 时所对应的光照情形下的漏电流和暗态情形下的漏电流之差，器件的光照面积均为 35 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ ，所采用的激光强度为 101 mW/cm²，最终的计算结果呈现在表 4.1 中，为了更直观地对比不同光照下器件响应度的变化，将绘制波长与响应度的一个对应关系图，如图 4.13 所示。

表 4.1 不同波长下器件的光响应度

Table 4.1 Optical responsivity of devices at different wavelengths

波长 (nm)	475	633	808
光响应度 mA/W	2200	400	140

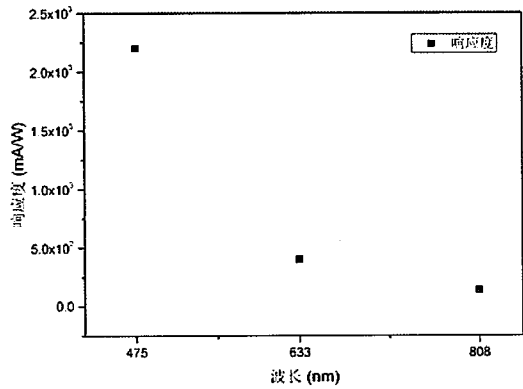


图 4.13 入射波长与器件响应度的对应关系

Figure 4.13 Correspondence between incident wavelength and device responsivity

从图 4.13 可见很明显地看出随着入射波长的增加，入射光子能量的减小，

器件的光响应度呈下降趋势，这一现象可以与前面 CNT 与 Z907 分子的吸收谱对应起来，吸收谱表明在入射波长为 400 nm-550 nm 的可见光范围内两种材料均有很强的吸收，从 550 nm 之后吸收不断下降，800 nm 时吸收变得很小，这一变化规律刚好也印证了器件光响应度随入射波长变化的一个规律。另外在 475 nm 和 633 nm 时器件的动态响应曲线有一个很明显的差异，475 nm 时光态和暗态的交替出现重复多次之后电流不会发生变化，仍然能回复到原来的位置，但是当入射波变为 633 nm 时，随着亮暗态的交替出现，器件的电流随时间有一个整体趋势上面的上升，在文献报道中对这一现象大概分为两种解释：一种是器件本身即 CNT 中存在很多缺陷导致的；另一种是热效应引起的热电流引起的。那么对于器件而言，如果是半导体材料中的缺陷导致的，那么电流上升应该是与波长没有关系的，也就是说在 475 nm 时也会出现这一现象，因此排除第一种说法的可能。那么在 633 nm 时出现的电流随时间的累积效应应该就最终归结于热效应的出现，进而引发热电流，导致整体电流上升，因为红光相对于蓝光来说本身热效应要高很多的，因此在红光下热效应导致的热电流要大很多，与实验结果相符。

4.4 碳纳米管/Z907 分子复合薄膜光探测晶体管的工作机理探讨

在上面探讨了 CNT/Z907 复合薄膜光探测晶体管器件的整体制备流程以及在不同入射波长的情形下对得到的静态和动态光响应曲线进行了分析，得到的结论是 CNT/Z907 复合薄膜的可见光响应度确实要比 CNT 本征的响应度提升很多，那么为什么会出现这种现象呢，光响应里面具体的响应机理是什么呢，CNT 本身仅仅是作为载流子传输通道呢还是也参与了激子的分离这一过程呢？接下来会经过一系列的实验和分析来探讨复合薄膜光晶体管的工作机理。

在上面的晶体管结构中先在衬底上沉积 CNT 薄膜，然后在 CNT 薄膜之上沉积 Z907 分子薄膜，利用朗伯比尔定律得到二者的光吸收系数，发现实际上碳纳米管的吸收系数要大于 Z907 分子的吸收系数，在此条件下器件表现出来的光响应应该是 CNT 作为光生载流子的产生者，但是这却与实际的实验结果不匹配。此外我又得到一个信息那就是 Z907 的消光系数很高，那么按照之前的器件结构，光照到器件表面的时候，大部分光被 Z907 薄膜吸收，很少量的可以被 CNT 吸收，在这样的情形下光生载流子由 Z907 分子提供，CNT 仅作为载流子

传输通道，这与之前的猜想一致。为了进一步证明这一工作机理的正确性，改变器件的结构来进行验证。

首先为了佐证上面提到的由于器件结构原因导致的光大部分被 Z907 分子吸收，导致 CNT 仅在里面起到载流子传输这一作用的说法，在之前的实验基础上采用两种新结构来进行实验。其中一种构型是在衬底上先沉积 Z907 薄膜，然后再沉积 CNT 薄膜，具体的器件结构图如图 4.14，当入射波长为 475nm 时对应的转移曲线如图 4.15 所示，经计算此构型下的器件光响应度为 1788 mA/W 相比第一种构型有所下降。

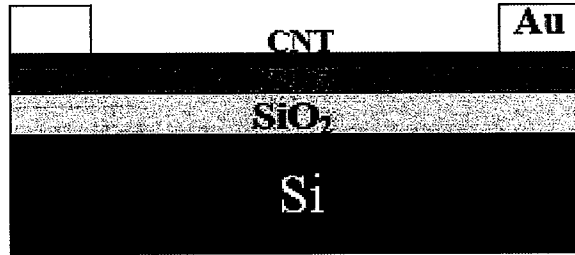


图 4.14 新构型薄膜器件

Figure 4.14 New configuration thin film device

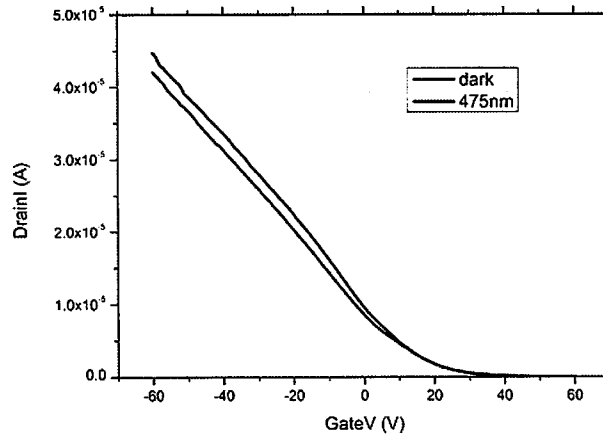


图 4.15 器件 475nm 时对应的转移曲线

Figure 4.15 The corresponding transfer curve of the device at 475nm

对这一构型下的机理进行分析，当光照到器件表面的时候部分光被 CNT 吸收，剩余的被 Z907 吸收，吸收同样的光 CNT 产生的光生载流子（激子结合能大）要远小于 Z907 产生的光生载流子数目，因此对比上一种结构来说，新构型的器件光响应度对比前面的器件来说是下降的，这跟实验结果相符合，这一

结果也就直接证明，在光响应的过程中光生载流子的主要提供者是 Z907 分子，在光照到 Z907 表面的时候，在染料分子里面迅速产生大量的光生电子，通过界面注入到 CNT 中与 CNT 中的主要载流子反生复合，使得光电流发生变化。至此对于复合薄膜光晶体管的工作机制有了初步的了解。此外，刚刚提到过载流子是通过界面来注入到半导体层这一说法没有实验证据，考虑到在太阳能电池中通常用两种材料的体异质结构型来提高光的转化率，基于此考虑到是否相对于界面注入，体异质结会表现出更大的优势呢，因此又设计了一组实验来验证推论。

取一定量的与前面实验浓度相同的 CNT 溶液与一定量的 3 mg/ml 的 Z907 混合，得到二者的混合溶液，之后利用旋涂仪将混合溶液旋涂于清洗好的衬底上，之后再蒸镀金电极，最终得到一个体异质结构的光探测晶体管，图 4.16 给出的是具体的结构示意图，其中晶体管的参数如沟道长度宽度，金属电极厚度等均与前面实验保持一致。在晶体管制备完成后，同样对这一晶体管在入射波长为 475 nm 时进行光响应转移曲线的测试，测试结果见图 4.17，经计算得到的响应度为 720 mA/W，与前面两种构型下的响应度相比有很明显的下降，此外暗电流也要减小很多，暗电流减小的原因可以归结为：Z907 分子不导电，在体异质结当中，CNT 主要充当的仍然是传输载流子的通道，但是在混合的薄膜中碳纳米管在互联的过程中相比于单一的 CNT 薄膜周围会存在一些染料分子，散射效应增强，导致电流下降。因此体异质结构的话会严重影响到载流子的传输过程，因此界面注入的构型要优于体异质结。



图 4.16 CNT/Z907 体异质结构晶体管示意图

Figure 4.16 Schematic diagram of CNT / Z907 bulk heterostructure transistor

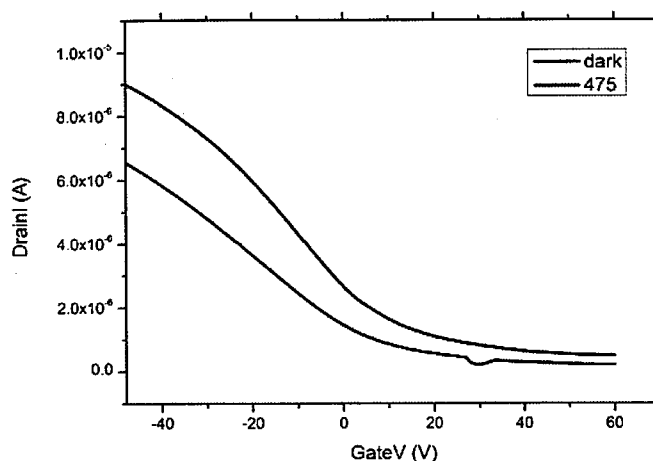


图 4.17 体异质结构对应的转移曲线

Figure 4.17 Transfer curve corresponding to body heterostructure

通过上面的两组补充实验结合图 4.18 给出的器件中各材料的能带结构,对整个光电晶体管的光响应机理进行总结分析。从能带结构结合 CNT/Z907 复合薄膜晶体管器件结构,分析得到,当光照射到器件表面的时候,由于 Z907 分子较大的消光系数,几乎全部的光被 Z907 薄膜吸收,在吸收光子后, Z907 中迅速产生大量的光生电子,由于 Z907 的 HOMO 能级与 CNT 的导带之间间隙很小,因此光生电子从 Z907 HOMO 能级进入到 CNT 的导带中消耗的能量也很少。由于光生电子的注入, CNT 本身 p 型半导体里面的多数载流子为空穴,因此光生电子进入后与空穴发生复合,使得碳纳米管中的光生电流发生改变,具体表现为光电流与暗电流相比减小,是一个典型的负响应。以上就基本解释了 CNT/Z907 复合薄膜光电晶体管的工作机理。

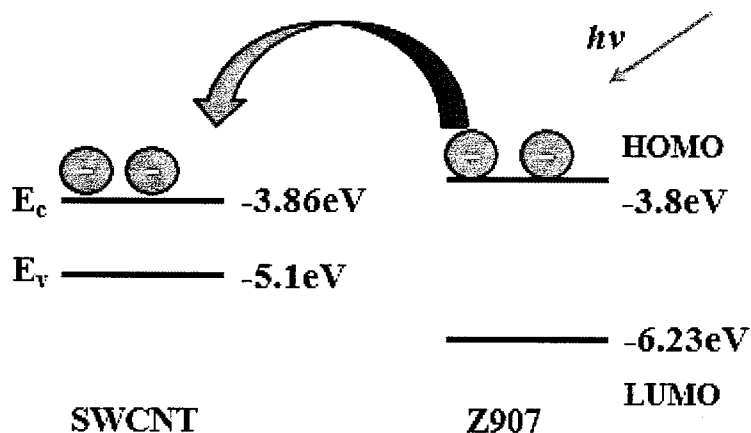


图 4.18 器件能带示意图

Figure 4.18 Device energy band diagram

4.5 本章小结

在本章中主要是通过选用一种光敏染料 Z907 分子与 CNT 结合制备出对可见光响应度大幅提高的 CNT/Z907 复合薄膜光电晶体管，对于不同的入射波长分别进行了光电性能的测试与表征，之后为了研究清楚具体的器件光响应机制，又采用了两种新的器件构型，最终通过对新器件的表征与分析结合材料的能带结构，给出了较为可靠的光电晶体管中的光响应机制以及传输机理图解，为后续想实现对 CNT 光响应的提升提供了一种新的思路与研究方向。

第5章 悬空碳纳米管 FET 器件的制备与表征

5.1 引言

在生长 CNT 管的过程中, 无论采用什么方式最终得到的产物都是金属性和半导体性的混合 CNT 产物, 其中各个 CNT 所具有的手性更是不尽相同, 即使它们拥有相同的直径, 而碳纳米管的手性是决定其电子态密度分布与其他特性的唯一量度, 因此得到高纯的单一极性的单一手性的目标自 CNT 被发现之后就一直是人们所不断追求的一个目标。经过十几年的不断努力, 截止到目前为止在 CNT 的分离提纯方面已经取得了很大的进展。以改进 CNT 生长方式, 改变生长过程中所用催化剂来得到某几种手性的 CNT; 还有通过聚合物包覆将半导体性 CNT 挑选出, 得到很高纯度的半导体性 CNT 等各种方法^[93]。CNT 的不断提纯与分离技术同时也让更清楚地认识到具体某一类 CNT 的电子结构和导电特性。在过去的十几年里也有很多人对 CNT 的载流子输运特性做了很多研究, 早些的研究大多是针对金属性 CNT, 近几年来很多人会研究 SC-CNT 薄膜的一些输运性质, 表征的是材料的一个集合态的统计平均的电学特性, 但是由于管与管之间的互连问题会引起电子态的耦合, 使得体系问题要比单一材料体问题更加复杂, 会严重阻碍对这一材料的最本征的认识^[94]。因此思考, 在拥有经过选择包覆的高纯 SC-CNT 之后可以通过一些加工手段, 得到其中的单根管作为研究对象, 对单一手性的个体进行电学特性的研究, 得到其最本征的特性, 之后相反地也会对研究薄膜体系的时候提供一些思路 and 解释。除此之外, 在一些常见的器件中半导体材料通常是与介电层直接接触的, 这样会在电路中又引入一些接触电阻, 寄生电容等问题^[95], 为了规避这些不必要的外加条件对实验的影响, 再加上前面提到过的单根碳纳米管的构思, 最终决定通过制备一个悬空的单根 SC-CNT 器件来表征但己手性的 CNT 的电学特性。

5.2 悬空单根 SC-CNT 器件制备与实验方法

在器件的制备方式方面, 为了不引入其他的干扰因素, 如使用刻蚀技术等, 实验设计的整体设计思路参考孙连峰老师组的利用液态银融化时产生的表面张力将 CNT 拉直悬空到电极两端的方法来进行实验设计。具体实验流程各个

阶段所对应的光学图片示意图如图 5.1，相对应的详细流程描述如下：

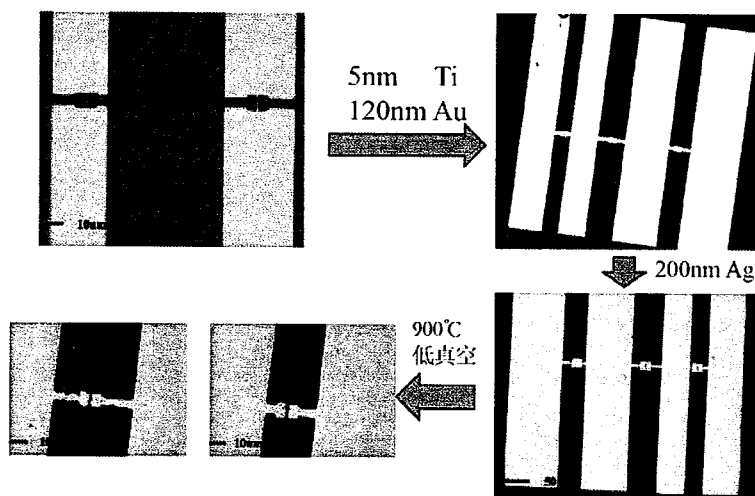


图 5.1 实验流程各个阶段所对应的光学图片

Figure 5.1 Optical pictures corresponding to each stage of the experimental process

首先选取清洗干净的表面生长有 300 nm 氧化硅的重掺杂 p 型硅作为整个器件的衬底。在衬底表面旋涂 200 nm 厚的 PMMA 胶，之后经过电子束曝光，显影过程在衬底上得到曝光出来的电极图案。

在上一部的基础上使用电子束蒸镀在衬底表面蒸镀 5 nm Ti 作为黏附层，蒸镀 120 nm 的 Au 作为金属电极，之后将蒸镀好的基底置于丙酮溶液中进行去胶处理，最后金属只存在与之前电子束曝光出的区域处，这样得到器件的源漏电极。

之后再在基底上旋涂一层 200 nm 厚的 PMMA 胶，这次电子束曝光出两个沟道之间的区域图形，经过显影沟道除沟道部分之外的其他区域均由光刻胶覆盖。

对上述步骤得到的基底热蒸镀一定厚度的银膜（银的厚度经过大量实验过程的调整与优化，最终选定厚度为 200 nm），在银膜上面滴涂经过稀释的 CNT 溶液，之后去胶，仅在沟道部分存在 200 nm 厚的银膜与银膜之上的 CNT。

将经过上述一系列流程得到的基片置于管式炉中低真空 920 摄氏度（银的熔点本来为 960 摄氏度，但是在纳米尺度下材料的熔点等特性会发生改变，经过大量实验得到 200 nm 银膜刚好融化的温度为 920 摄氏度。）退火，之后快速冷却。至此器件的整个制备基本完成。

5.3 悬空单根 SC-CNT 器件表征以及分析方法

在器件制备完成后利用扫描电镜寻找成功悬空于源漏两端的 CNT 器件，因为在滴涂的时候不能确定地知道哪个位置会有单根分散的 CNT 因此在器件制备完成后也不能百分百保证器件刚好是设想中的单根悬空 CNT 器件，因此制备大量的器件利用扫描电镜来进行筛选符合要求的器件。图 5.2 给出的就是一个制备成功的悬空单根 SC-CNT 晶体管器件。

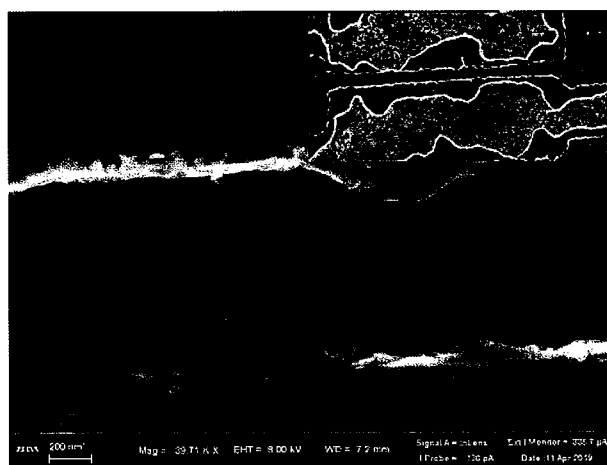


图 5.2 悬空单根 SC-CNT 晶体管 SEM 图

Figure 5.2 SEM image of a single SC-CNT transistor in the air

在器件制备成功后对其进行电学特性的表征。图 5.4 给出的是器件在室温下测试得到的转移曲线和输出曲线，经过计算得到晶体管的几个重要参数。与薄膜晶体管对比可以发现器件的亚阈值摆幅很明显地减小很多，更加接近理论计算值，其次器件的阈值电压也相比薄膜器件更加接近 0V，更加体现 CNT 的本征特性。

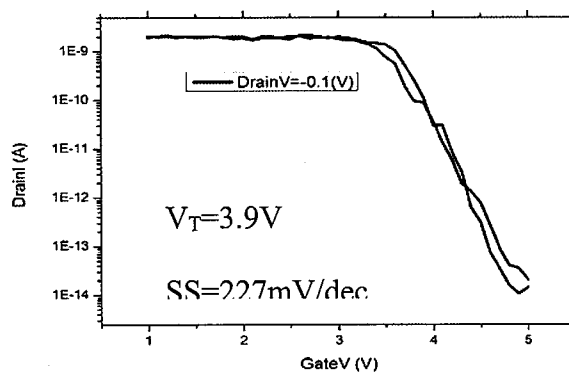


图 5.3 室温下悬空单根 SC-CNT 的转移曲线

Figure 5.3 Transfer curve of single SC-CNT suspended at room temperature

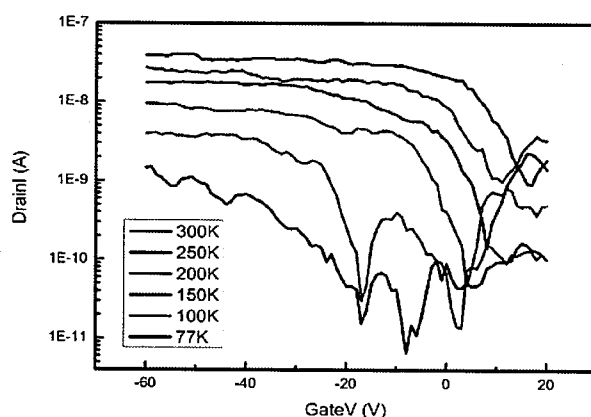


图 5.4 变温悬空单根 SC-CNT 的转移曲线

Figure 5.4 The transfer curve of single SC-CNTs at variable temperature

在小带隙和大带隙半导体纳米管中，可以观察到各种低温传输方式，包括由于 Aharonov-Bohm 效应引起的量子态壳填充，磁场引起的量子态的分裂和交叉。从无其他缺陷和材料污染的条件下的低温传输数据，可以展现出单壁碳纳米管器件中接触结电阻与各种传输方式之间的相关性。此外，也可以表明电传输数据可用于探测纳米管的能带结构，包括非线性能带色散的研究。

图 5.4 给出的是使用液态银融化时，将碳纳米管拉直工艺得到的器件的低温电学输运数据，温度为 300 K 时可以看到随着 V_g 的不断增大，p 沟道的电导不断减小，对比不同温度下的器件性能可以看出随着温度的降低，器件的电导随之减小，并且当温度降低到 100K 以下时，可以观察到器件电导发生轻微的振荡现象。与前期的一些理论计算和实验结果的调研，可以推测当在更低温度（无限接近绝对零度时）可以观测到器件的库伦振荡现象，表明材料和器件的制备足够的干净，杂质和缺陷较少，通过对库伦振荡的分析解析，最终实现对所用材料的电子态和能带结构的清晰认识。

5.4 本章小结

在本章中先是参考液态银融化将 CNT 拉直的特性，制备得到悬空的单根 SC-CNT 晶体管器件，在器件制备过程中由于 CNT 的位置无法确定，因此需要进行大量的实验来挑选出符合要求的成功的器件。之后对成功制备的器件分别在室温和低温条件下进行电学性能表征，经过对实验结果的分析可以看出器件的很多性能都更加地接近材料本征的性能，在低温下的数据还显示出独特的

振荡特性，综合而言制备单根的悬空器件可以显著提高器件性能，这也为后续想提高薄膜器件性能提供了一种有效思路，与此同时还可以通过对电传输数据的探测来对纳米管的能带结构，包括非线性能带色散进行研究。

第6章 结论

本论文中使用经过化学包覆选择离心法得到的高纯度的半导体性碳纳米管溶液, 结合滴涂法得到致密均匀的碳纳米管薄膜, 对滴涂过程不断优化制备出了高性能的 SWCNT-TFT。在此基础上将优异的碳纳米管薄膜与金属氧化物 IGZO 结合形成范德瓦尔斯异质结构, 成功制备出高性能双极晶体管及其制备的反相器, 并对其性能进行了研究; 此外还将碳纳米管薄膜与有机光敏染料分子 Z907 结合, 制备得到对可见光响应度大大提高的光响应晶体管; 最后, 虽然得到了性能优异的薄膜晶体管, 但是对薄膜里面单个管的具体的输运机理仍然不是很清楚, 为了更加清晰地认识这一材料同时对未来器件优化寻找方向, 制备出了一个单根悬空的碳纳米管晶体管, 并且对其电学特性进行分析与测试。

通过控制滴涂溶液的次数控制薄膜中碳纳米管的密度, 通过控制溶液冲洗次数来尽量减少聚合物对薄膜导电特性的影响, 最终制备出了迁移率开关比均比较高的, 均匀稳定的薄膜晶体管。在优化过程中发现随着滴涂次数的增加, 器件迁移率不断上升, 但是当碳纳米管薄膜密度到一定程度后器件的开关比大幅下降, 沟道中载流子过多, 使得栅压逐渐失去对沟道部分的调制, 因此在制备 TFT 过程中不能一味地追求器件的迁移率, 需要结合其他参数综合考虑。

将经过优化得到的高性能碳纳米管薄膜与 IGZO 薄膜直接结合, 形成一个范德瓦尔斯异质结构, 制备出一个高性能的双极晶体管, 得到了双极晶体管典型的 V 型转移曲线以及最高的 13.6 和 $15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的空穴和电子迁移率。

使用 CNT-IGZO 双极晶体管制备出了反相器, 对反相器的静态性能进行测试, 得到 53 V/V 的增益以及较小的不定区。

选用一种光敏染料 Z907 分子与 CNT 结合制备出对可见光响应度大幅提高的 CNT/Z907 复合薄膜光电晶体管, 对于不同的入射波长 475 nm 与 633 nm 分别进行了光电性能的测试与表征, 之后为了研究清楚具体的器件光响应机制, 又采用了两种新的器件构型, 最终通过对新器件的表征与分析结合材料的能带结构, 给出了较为可靠的光电晶体管中的光响应机制以及传输机理图解, 为后续实现对 CNT 光响应的提升提供了一种新的思路与研究方向。

参考液态银融化将 CNT 拉直的特性, 制备得到悬空的单根 SC-CNT 晶体管

器件，之后对成功制备的器件分别在室温和低温条件下进行电学性能表征，经过对实验结果的分析可以看出器件的很多性能都更加地接近材料本征的性能，在低温下的数据还显示出独特的振荡特性，经过大量文献调研将其归结于法布里泊罗干涉导致的振荡特性。综合而言制备单根的悬空器件可以显著提高器件性能，这也为后续提高薄膜器件性能提供了一种有效思路。

综上是我自己在研究生期间的主要工作，研究的出发点是基于高性能的碳纳米管薄膜晶体管，结合最近几年流行的对材料要求较为宽松的范德瓦尔斯异质结构，制备出了高性能的光电器件，再结合材料的柔性以及制备条件与制备环境的简单，未来有望在柔性可穿戴器件方面进行应用。知其然也要知其所以然，此外也对材料的本征性能进行了研究探索，对未来器件的优化方向提出指导。