

机械剥离法制备石墨烯纳米带 及其低温电输运性质研究*

马 丽 谭振兵 谭长玲 刘广同 杨昌黎 吕 力†

(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2011 年 5 月 21 日收到; 2011 年 6 月 7 日收到修改稿)

用机械剥离法制备了数 10 μm 长的石墨烯纳米带, 并在 0.3 K 的低温下对其电输运性质进行了测量研究, 看到了法布里-珀罗干涉现象. 实验结果表明, 机械剥离法得到的石墨烯纳米带具有很高的质量, 使得其中的电子在低温下能够形成一个很好的一维体系.

关键词: 石墨烯纳米带, 机械剥离法, 法布里-珀罗干涉

PACS: 73.23Ad, 81.16 Rf, 85.35 Ds

1. 引言

石墨烯自 2004 年被发现以来, 以其特有的电学、热学、力学等性质, 成为凝聚态物理研究的热点. 在探索制备石墨烯微纳电路时, 由于大片石墨烯的导带和价带之间没有能隙, 不利于做成场效应晶体管, 于是人们考虑对石墨烯进行几何形状上的限制, 如制备成石墨烯纳米带^[1-7], 以实现电路调控的功能. 石墨烯纳米带是在二维石墨烯材料的基础上, 经过一定的微纳加工工艺或者化学工艺, 沿一定方向裁剪成带状结构, 即 Graphene Nanoribbon, 简称为 GNR. 按照纳米带边缘的形状, 把沿石墨烯的不同主轴方向的石墨烯纳米带分为 Armchair Graphene Nanoribbon (AGNR) 和 Zigzag Graphene Nanoribbon (ZGNR)^[8], 如图 1 所示.

理论预言 AGNR 和 ZGNR 都具有能隙, 且能隙的宽度随纳米带的宽度减小而增大^[8]. GNR 可以看作是被“剪开”的碳纳米管. 与碳纳米管一样, GNR 的方向在其电学性质中起着重要的作用. 而与碳纳米管不同是 GNR 具有边缘态. 特别是对于 ZGNR, 理论预言其边缘上的电子将出现自旋极化, 且两个边缘上自旋极化的方向相反, 总自旋为零^[9]. 对 ZGNR 加一个横向电场, 可以调节 ZGNR

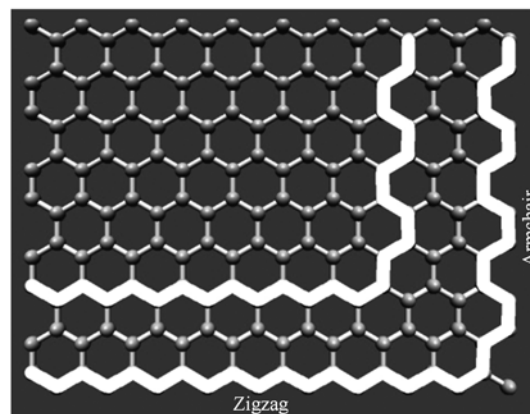


图 1 石墨烯沿不同的主轴方向解理得到 AGNR 和 ZGNR 的示意图

边缘自旋极化电子能带的高度, 使得一种极化方向的电子远离费米面, 另一种极化方向的电子靠近费米面, 最终 ZGNR 中只有一种自旋极化方向的电子导电, 实现向半金属的转变^[9]. 这一理论预言在实验上至今尚未实现. 如果可行, 将为基于石墨烯的纳米自旋电子器件开辟新的路径.

正是因为具有这么多奇特的物理性质, 尤其是边缘态带来的新物理, GNR 引起了物理学家广泛的关注. 如何在实验室中制备边缘光滑且有特定取向的 GNR 成为了研究的焦点之一. 目前实验室中可以用多种工艺获得 GNR 样品, 包括掩膜法离子刻蚀

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB921702)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lilu@iphy.ac.cn

石墨烯^[10–14]、刻蚀碳纳米管^[15, 16]、化学法刻蚀石墨烯^[17]等. 掩膜刻蚀石墨烯的方法得到的 GNR 虽然产量比较高, 可以批量生产, 但是刻蚀速率比较难以控制, 一般得不到沿特定轴向取向且具有原子级光滑边缘的 GNR, 在刻蚀过程中还可能会掺入杂质离子. 化学刻蚀石墨烯的方法得到的 GNR 虽然宽度很窄、边缘比较光滑, 但长度比较短, 且制备过程中不可避免地要接触化学溶剂, 其中的杂质离子可能会以吸附的形式影响 GNR 的电学性质.

本文介绍一种用机械剥离法稳定制备 GNR 的方法. 这样制备的 GNR 边缘光滑且严格平行, 宽度为几十 nm, 长度可以达到几十 μm . 我们在 0.3 K 的低温下测量了这种 GNR 的电输运性质, 看到了迄今为止石墨烯中最为清晰的法布里 – 珀罗干涉现象.

2. 实验方法和结果

我们在用机械剥离法制备石墨烯的过程中发现, 不同石墨块材解理得到的石墨碎片的形状分布是不同的. 我们有两种石墨块材: Kish 石墨晶体颗粒 (等级: B) 和 SPI 公司的 HOPG (高定向热解石墨, 等级: 一级). 光学显微镜下, 用 Kish 石墨晶体颗粒解理得到的石墨碎片中易找到大片的单层石墨烯, 但石墨碎片的分布没有明显规律可循; 而 HOPG 解理得到的石墨碎片则不一样, 大片的单层石墨烯比较难以找到, 但石墨烯碎片有很大的概率形成一簇簇沿一定方向平行排列的石墨带状结构. 因此 HOPG 是机械剥离法制备 GNR 的合适材料^[7].

为了能够稳定地制备 GNR 样品, 在实验过程中我们首先在光学显微镜下筛选载有 HOPG 石墨碎片的硅片 (其带有 300 nm 厚的 SiO_2 绝缘层), 挑选出有明显石墨带分布的片子. 然后在扫描电子显微镜 (SEM) 下对这些带状石墨分布区域进行扫描. 在这些石墨带区域中, 通常可以发现光学显微镜下看不见的、宽度在几十 nm、长度在十几 μm 甚至几十 μm 的 GNR. 这些 GNR 的边缘光滑, 宽度在测量精度内严格保持不变, 且具有明显的取向性, 如图 2 (a), (b) 所示.

我们还发现, 在很多 GNR 之间会形成一些特殊的角度, 例如 90° , 120° , 150° , 如图 2 (c) 所示. 这表明 GNR 的解理是沿石墨烯主轴方向进行的. 在文献上也曾经提到过, 天然解理出来的石墨烯边缘绝

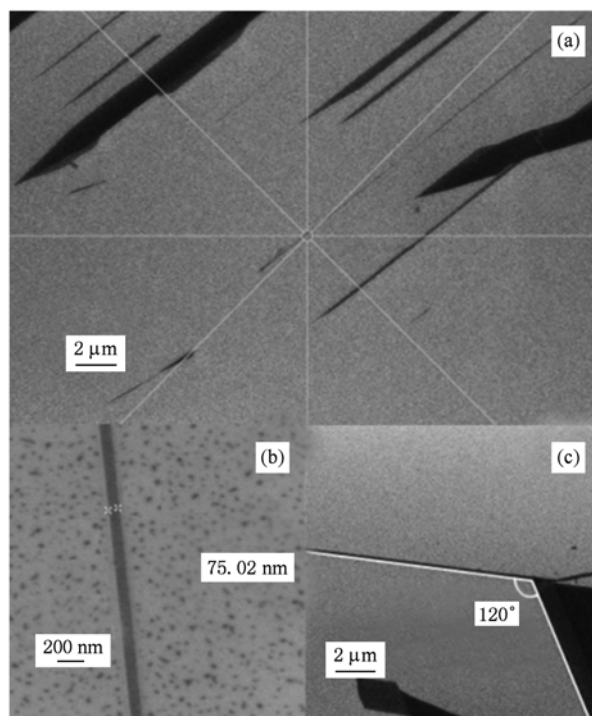


图2 SEM下的 GNR (a) 石墨烯纳米带呈“一簇簇”的带状分布; (b) 单根 GNR, 宽度为 75 nm; (c) 呈特殊角度 (120°) 的 GNR

大多数是沿着 Zigzag 或者 Armchair 的轴向的^[18, 19]. 因此我们有理由相信, 石墨烯沿着某些特定的轴向比较容易解理, 而且在很长的距离内能保持着这种取向不变. 机械剥离法制备 GNR 就是基于此而得以实现的.

由于 GNR 的宽度太窄, 一般是几十 nm, 在光学显微镜下看不到, 所以很难用微区 Raman 的办法判断它的层数. 这是因为微区 Raman 激光光斑的直径是 1—2 μm , 能提取到的 GNR 信号很微弱, 且很难定位激光光斑打到待测试 GNR 上. 我们选择用原子力显微镜 (AFM) 来测量 GNR 的高度, 从而判断它的层数. 图 3 (a), (b) 是我们制备器件的石墨烯纳米带在 AFM 下的高度图和形貌图, 这一 GNR 的高度是 2 nm, 可以判断是两层或者三层, 其宽度是 80 nm 左右, 长度是 15 μm 左右.

我们用标准的微纳加工流程把这一 GNR 做成了器件. 在 GNR 器件上除了有直接接触 GNR 的 Pd 电极之外 (电极间距约 1 μm), 还有边门电极, 这是给 GNR 加横向电场用的 (本文的数据中没有用到边门电极). 以下数据是利用此 GNR 器件中相邻的两个电极在 0.3 K 的温度下测量得到的.

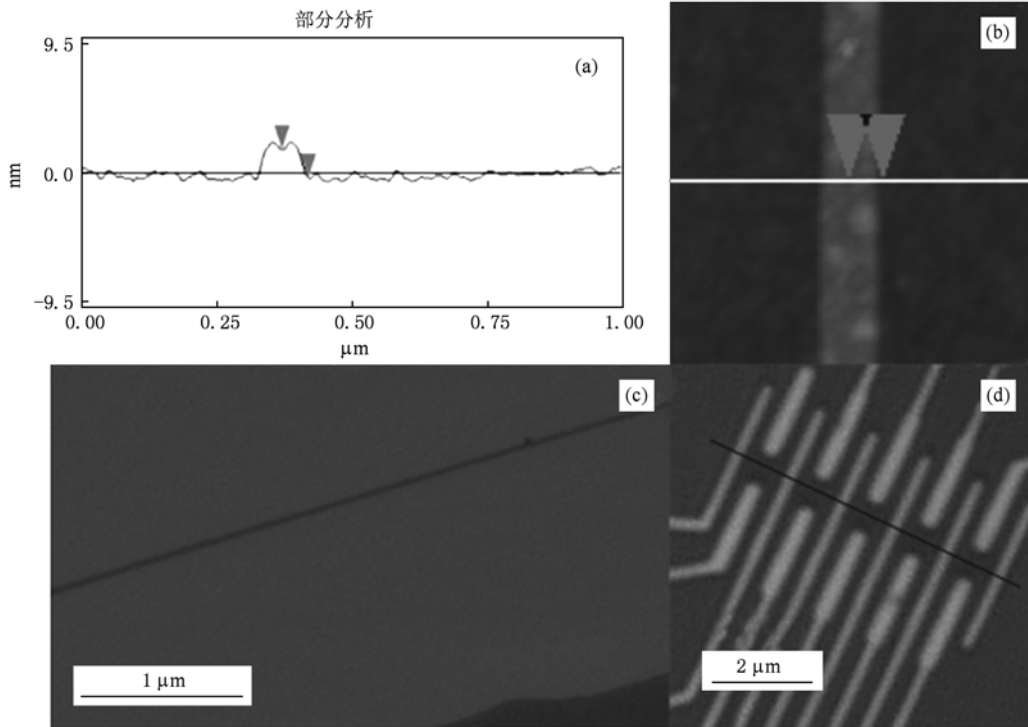


图3 (a), (b) 分别是 GNR 在 AFM 下的高度图和形貌图, 此 GNR 大约 2 nm 厚, 层数大约为 2—3 层, 形貌图显示其边缘极其光滑; (c) GNR 的 SEM 照片, 宽度大约 80 nm, 有效长度约为 15 μm ; (d) GNR 做成器件后核心电极区的光学照片, GNR 上通过电子束曝光和电子束蒸发镀膜工艺, 做上厚度大约为 50 nm 的 Pd 电极, 接触电极之间有效间隔约为 1.0 μm

我们选择中间两个相邻电极, 用锁相放大器技术对电导 G 进行标准的两端法交流测量. 图 4(a) 是电导 G 相对于背门电压 V_g 和源漏偏压 V_b 的二维图, 发现 GNR 的两个电极之间的电子波发生了法布里-珀罗干涉.

电学的法布里-珀罗干涉通常只发生在一维共振腔里^[20], 在碳纳米管中有不少报道^[20–22]. 在石墨烯器件中只有文献[5, 23]提到过机械剥离法得到的石墨烯样品中出现了类似法布里-珀罗的干涉, 但现象不是很典型. 本实验的测量结果说明我们机械剥离得到的 GNR 宽度很窄, 几何形状非常理想, 且非常纯净, 使得其中的电子形成了一个很好的一维体系. 电子波在 GNR 中的输运是量子相干输运, 电子波在源、漏两个电极与 GNR 接触的界面之间多次反射, 形成了法布里-珀罗干涉谐振腔, 如图 4(b) 所示. 电导 G 振荡是 V_g 和 V_b 的函数, 恰似光学谐振腔中的透射系数的变化. V_g 调节 GNR 费米面的位置, 改变了费米面上的电子波数 $k_F = \frac{2\pi}{\lambda_F}$ (λ_F 是费米波长). 当满足 $k_F \times 2L = 2n\pi$ 时, 电子波在两个接触电极之间的 GNR 中形成驻波. 石墨烯的费米面在 Dirac 点附近时, 电子波满足 Dirac

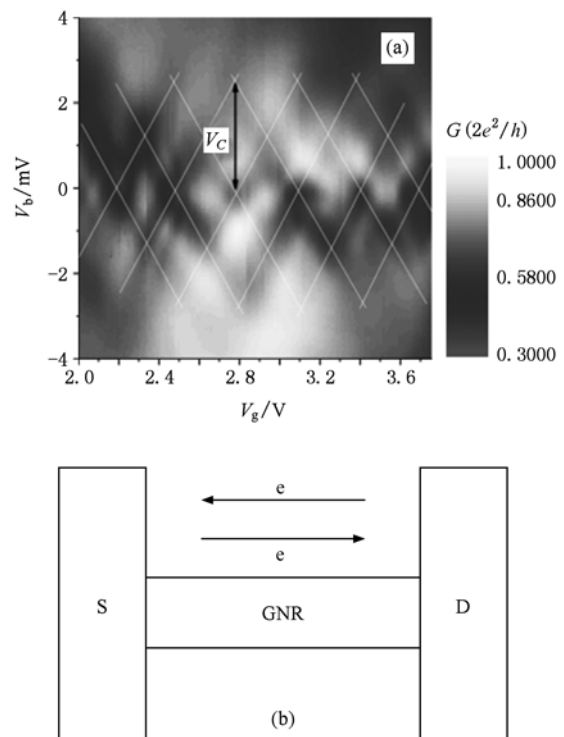


图4 (a) GNR 中 G 随 V_g 和 V_b 变化的二维图, 白线为法布里-珀罗电导振荡周期的示意图. 测量温度为 0.3 K, $V_C \approx 2.6$ mV; (b) GNR 中法布里-珀罗干涉电子波谐振腔的示意图. 电子波在源漏电极 S 与 D 之间多次反射, 形成法布里-珀罗干涉

线性色散关系 $E = \frac{\hbar k_F v_F}{2\pi}$ ($\hbar$ 是普朗克常量, v_F 是费米速度). 对于长为 L 的一维系统, 分立能级是 $E_n = \frac{\hbar v_F}{2L} n$ (n 为能级量子数), 能级间距为 $E_c = \frac{\hbar v_F}{2L}$. 当用 V_b 调节电子能量时, 电子跃迁到上一能级需要的能量 E_c 为^[24]

$$E_c = eV_c = \hbar v_F / 2L,$$

其中 $L = 1.0 \mu\text{m}$, 石墨烯中电子的费米速度 v_F 约为 10^6 m/s . 理论预计 V_c 约为 2.1 mV , 与实验值 2.6 mV 符合得很好.

3. 结 论

我们用机械剥离法解理 HOPG, 得到了高质量的 GNR. 这些 GNR 边缘光滑且平行, 宽度一般为几十 nm, 长度可达十几 μm 甚至几十 μm , 厚度介于 1 层到 5 层石墨烯之间. 我们进而对挑选出的 GNR 在 0.3 K 的低温下进行了电输运性质的测量, 看到了法布里-珀罗干涉. 这些实验结果表明, 机械剥离法得到的 GNR 非常纯净, 使得其中的电子在低温下能够形成很好的一维体系.

- [1] Zarea M, Sandler N 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256804
- [2] Li X L, Wang X R, Zhang L, Lee S W, Dai H J 2008 *Science* **319** 1229
- [3] Wang X R, Ouyang Y J, Li X L, Wang H L, Guo J, Dai H J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206803
- [4] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y B, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [5] Miao F, Wijeratne S, Zhang Y, Coskun U C, Bao W, Lau C N 2007 *Science* **317** 1530
- [6] Jozsa C, Popinciuc M, Tombros N, Jonkman H T, Wees B J V 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 236603
- [7] Liu S P, Zhou F, Jin A Z, Yang H F, Ma Y J, Li H, Gu C Z, Lü L, Jiang B, Zheng Q S, Wang S, Peng L M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4251 (in Chinese) [刘首鹏、周峰、金爱子、杨海方、马拥军、李辉、顾长志、吕力、姜博、郑泉水、王胜、彭练矛 2005 物理学报 **54** 4251]
- [8] Mauricio T, Andrés R B M, Jessica C D, Florentino L U, Yadira I V C, Fernando J R M, Ana L E, Emilio M S, Abraham G C M, Charlier J C, Humberto T 2010 *Nano. Today* **5** 351
- [9] Young W S, Marvin L C, Steven G L 2007 *Nature* **444** 347
- [10] Melinda Y H, Barbaros O, Ozyilmaz, Zhang Y B, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [11] Yang R, Zhang L C, Wang Y, Shi Z W, Shi D X, Gao H J, Wang E G, Zhang G Y 2010 *Adv. Mater.* **22** 4014
- [12] Liu L, Zhang Y L, Wang W L, Gu C Z, Bai X D, Wang E G 2010 *Adv. Mater.* **23** 1246
- [13] Datta S S, Strachan D R, Khamis S M, Johnson A T C 2008 *Nano. Lett.* **8** 1912
- [14] Nemes-Incze P, Magda G, Kamarás K, Biró L P 2010 *Nano. Res.* **3** 110
- [15] Jiao L Y, Zhang L, Wang X R, Diankov G, Dai H J 2009 *Nature* **458** 877
- [16] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872
- [17] Li X L, Wang X R, Zhang L, Lee S, Dai H J 2008 *Science* **319** 1229
- [18] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mat.* **6** 183
- [19] Miriam M M, Andres C G, Gabino R B, Julio G H, Nicolas A 2009 *Small* **5** 924
- [20] Liang W J, Bockrath M, Bozovic D, Hafner J H, Tinkham M, Park H K 2001 *Nature* **411** 665
- [21] Lemay S G, Janssen J W, Hout M V D, Mooij M, Bronikowski M J, Willis P A, Smalley R E, Kouwenhoven L P, Cees Dekker 2001 *Nature* **412** 617
- [22] Mann D, Javey A, Kong J, Wang Q, Dai H J 2003 *Nano. Lett.* **3** 1541
- [23] Cho S, Chen Y F, Fuhrer M S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 123105
- [24] Venema L C, Wildoer J W G, Janssen J W, Tans S J, Tuinstra H L J T, Kouwenhoven L P, Dekker C 1999 *Science* **283** 52

Fabrication of graphene nanoribbons through mechanical cleavage and their electronic transport properties at low temperature^{*}

Ma Li Tan Zhen-Bing Tan Chang-Ling Liu Guang-Tong Yang Chang-Li Lü Li[†]

(*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,*

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 21 May 2011; revised manuscript received 7 June 2011)

Abstract

We have fabricated graphene nanoribbons (GNRs) of length up to tens of microns through mechanical cleavage, and performed electron transport measurements on devices made of the GNRs down to a low temperature of 0.3 K. Fabry-Perot interference was observed in the conductance of the devices as functions of both bias voltage and gate voltage. The result indicates that our mechanically cleaved GNRs are of high quality, in which the electrons form an ideal one-dimensional system at low temperatures.

Keywords: graphene nanoribbon, mechanical cleavage, fabry-perot interference

PACS: 73.23Ad, 81.16Rf, 85.35Ds

^{*} Project supported by the State Key Development Program or Basic Research of China (Grant No. 2011CB921702).

[†] Corresponding author. E-mail: lili@iphy.ac.cn