

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控

张辉 蔡晓明 郝振亮 阮子林 卢建臣 蔡金明

Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons

Zhang Hui Cai Xiao-Ming Hao Zhen-Liang Ruan Zi-Lin Lu Jian-Chen Cai Jin-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 218103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.218103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

[Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices](#)

物理学报.2017, 66(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218101>

THz 谐振腔型石墨烯光电探测器的设计

[Design and performance analysis of THz microcavity-enhanced graphene photodetector](#)

物理学报.2016, 65(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.168101>

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀

[Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains](#)

物理学报.2016, 65(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098101>

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

[Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures](#)

物理学报.2015, 64(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078101>

含石墨烯临界耦合谐振器的吸收特性研究

[Study on the absorbing properties of critically coupled resonator with graphene](#)

物理学报.2015, 64(23): 238103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238103>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控*

张辉¹⁾# 蔡晓明²⁾# 郝振亮¹⁾ 阮子林¹⁾ 卢建臣¹⁾ 蔡金明¹⁾†

1)(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

2)(昆明理工大学机电工程学院, 昆明 650500)

(2017年8月29日收到; 2017年9月25日收到修改稿)

石墨烯由于其独特的晶体结构展现出了特殊的电学特性, 其导带与价带相交于第一布里渊区的六个顶点处, 形成带隙为零的半金属材料, 具有优异的电子传输特性的同时也限制了其在电子学器件中的使用. 因而科研人员尝试各种方法来打开其带隙并调控其能带特性, 主要有利用缺陷、应力、掺杂、表面吸附、结构调控等手段. 其中石墨烯纳米带由于量子边界效应和限制效应, 存在带隙. 本综述主要介绍了制备各类石墨烯纳米带的方法, 并通过精确调控其细微结构, 从而对其进行精确的能带调控, 改变其电学特性, 为其在电子学器件中的应用提供一些可行的方向.

关键词: 石墨烯, 纳米带, 能带工程

PACS: 81.05.ue

DOI: 10.7498/aps.66.218103

1 引言

2004年, 英国曼彻斯特大学的两位科学家 Geim 和 Novoselov^[1] 采用机械剥离的方法, 首次成功地将石墨烯从高定向裂解石墨中剥离出来. 石墨烯是以 sp^2 杂化形成的一种二维蜂窝状网络结构, 是一种只有单原子厚度的 (约 0.335 nm) 二维晶体材料. 其独特的二维晶体结构使之具有优异的电学、热学、光学、力学特性^[2-6]. 其中, 完美的单层石墨烯带隙为零, 导带与价带在狄拉克点交汇, 电子作为无质量的狄拉克费米子传输, 迁移率可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 使其在电子器件、光学器件、化学、生物传感器、电池能源等领域具有良好的应用前景^[7-11], 特别是在半导体领域, 石墨烯有望取代硅在产业中的领导地位. 但零带隙的特点使其应用存在局限性, 如在晶体管方面, 虽然其导电性能优异, 但石墨烯晶体管难以截止, 大大限制了其开关电流比, 无法满足日益发展的大规模集成电路低静

态功耗的要求^[12]. 因此, 石墨烯禁带宽度的获取及连续调控成为石墨烯研究的热门方向, 科学家们通过各种方式来打开石墨烯的带隙.

热力学第二定律表明, 晶体点阵中会存在一定数量的失调和缺陷, 而缺陷影响着材料的电学、光学、磁学、热学以及力学性能, 例如半导体的导电率、金属的延展性以及机械强度等都很大程度上受到结构缺陷的影响. 同样, 石墨烯中的缺陷也极大地影响了其电学性能^[13-18]; 对石墨烯进行掺杂处理是改变其性能的一个重要手段. 由于其价带与导带相交于布里渊区的 K (K') 处形成的零带隙的特殊能带结构, 使得其很容易受表面吸附与掺杂的影响从而使价带、导带分离^[19]; 石墨烯晶体结构的对称性会影响其能带结构, 通过施加应力改变晶体结构的对称性, 也可以改变其能带结构^[20]; 化学改性也可以打开石墨烯带隙, 比如通过氧化还原法制备的石墨烯含有大量的含氧官能团, 存在一个带隙, 且带隙随着含氧量的变化而变化^[21]; 理论研究表明, 双层石墨烯的堆垛有 AA 型、AB 型以及扭转

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674136) 和云南省中青年学术带头人预备人才项目 (批准号: 2017HB010) 资助的课题.

共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: j.cai@kmust.edu.cn

的形式, 堆叠的顺序以及扭曲的角度将影响石墨烯的物理性质^[22]. 但是这些方法不容易精确调控石墨烯的能带结构和带隙大小, 而通过调节石墨烯纳米带(graphene nanoribbon, GNR)的精细结构则可能实现这个目标. 当二维的石墨烯被制成准一维的GNR时, 由于量子限域效应, 其电学性能会发生显著改变, 当GNR的尺寸小于10 nm时, 获得的带隙往往是显著可观测的. 因此, GNR研究的重要性显而易见, 其制备方法也逐渐丰富^[23-28]. 其中, 蔡金明等借助扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM), 利用有机前驱体分子进行自下而上可控自组装来制备GNR, 实现了GNR结构的原子级精确, 从而可精确调控其特性. 人们通过控制GNR的边界形貌、宽度、掺杂以及制备异质结等, 精确地调制GNR的电子结构, 从而达到打开石墨烯带隙、调控其特性的目的. 本文系统地介绍了通过精确改变GNR的微结构来实现石墨烯带隙的获得以及能带的调控, 包括GNR的制备方法、对纳米带进行各种修饰来改变电子结构、对基于GNR电子器件的应用进行探讨, 可为石墨烯的产业化应用提供参考.

2 GNR的制备

GNR的制备总体来说可以分为自上而下(top-down)法和自下而上(bottom-up)法两条路径. 所谓的自上而下法一般是通过物理方法, 比如裁剪、刻蚀等, 将石墨烯或者碳纳米管(carbon nanotube, CNT)制成GNR, 是一种从大尺寸到纳米带的方法. 相反, 自下而上法一般则是利用含碳分子相互作用形成GNR, 一般是从小尺寸分子到GNR的方法, 比如化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)、有机分子可控自组装等.

2.1 裁剪石墨烯

声化学裁剪石墨烯片得到GNR已有报道^[23], 首先利用化学法制备得到石墨烯片, 再将得到的石墨烯片分散到十二烷基硫酸钠和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的混合溶液中, 超声得到悬浊液. 再往悬浊液中加入水合肼, 经过搅拌、冷却以及离心等步骤, 最终得到目标产物. 利用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)以及拉曼光谱, 对目标产物进行结构以及成分分析, 如图1所示. 图1(a)

是最终产物的AFM图, 图1(b)是图1(a)中局部放大的AFM图, 可知最终产物的带宽集中分布在20 nm附近, 长度能达到几微米. 图1(c)中石墨烯的特征峰G峰的存在证实最终产物是石墨烯. 除此之外, Bai等^[26]利用Si纳米线作为腐蚀保护隔膜置于石墨烯上, 腐蚀掉其余未被保护的石墨烯区域得到GNR. 通过采用不同长度和直径的的纳米线保护膜可制备出不同尺寸的纳米带. Tapasztó等^[29]利用STM光刻法制备出宽度为2.5—15 nm、长度达到120 nm的GNR. 裁剪石墨烯, 可以制备出较长的纳米带, 但这种方法制备出的纳米带的宽度以及边界结构不是很稳定.

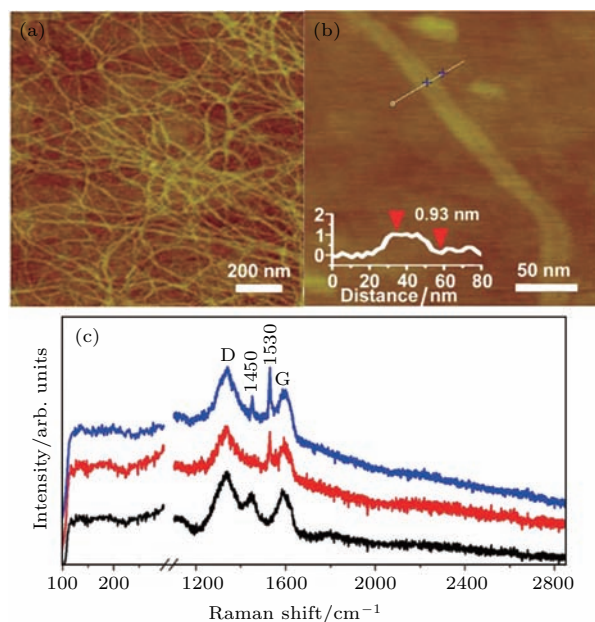


图1 声化学裁剪法制备的GNR^[23] (a) GNR的AFM图; (b) 局部放大的AFM图; (c) 拉曼图

Fig. 1. GNR tailored by sono-chemical method^[23]: (a) The STM image of GNR; (b) high-resolution STM image; (c) Raman spectra.

2.2 裁剪CNT

CNT可以看成是GNR卷曲而成的, 那么相对地, 其逆过程也是可行的. 裁剪CNT可以得到带宽和边界形貌可控的GNR, 该方法已经在试验和理论中得到证实, 比如等离子刻蚀法^[30], 将多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)嵌入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中, 用KOH溶液去除掉PMMA, 使纳米管上部分暴露出来, 再置于Ar⁺氛围中, 未被保护的纳米管会被刻蚀掉. 刻蚀掉CNT的第一层会留下一层CNR, 刻蚀掉CNT的第二层会留下双层CNR等. 化学腐蚀法^[24]是

将MWCNT悬浮在 H_2SO_4 与 KMnO_4 的混合溶液中,沿着某个轴向打开C—C键,可以得到长度达到4 μm 、宽度为100—500 nm、层数在1—30层之间的GNR.由于化学法会产生很多不可控的含氧官能团以及结构缺陷,将导致电导下降.另一种方法^[31,32]是用原子做插层之后再用氨去剥出GNR,这种方法效率不高,但提供了一种新的可能性.过渡金属粒子(Ni, Co, Cu)催化剪切MWCNT^[33,34],在这个剪切的过程中,过渡金属粒子作为催化剂,将C—C与H—H键的解离.此外,其还可以作为被

腐蚀掉的C的金属溶剂.这种方法由于没有涉及活性的化学处理,因而使得其边界结构稳定.图2所示是以上四种裁剪CNT的示意图.除了利用上述方法来裁剪CNT外,还有其他有效的方法,比如声化学电化学解离^[35,36]、激光辐射^[37]、STM原位操作^[38]等.这种裁剪石墨烯或者CNT的方法大多涉及活性的化学处理,在获得GNR的同时,结构缺陷以及残留的官能团较多,结果难以精确控制.但是就目前的GNR制备方法而言,这种方法产量较高,更适合投入商业使用.

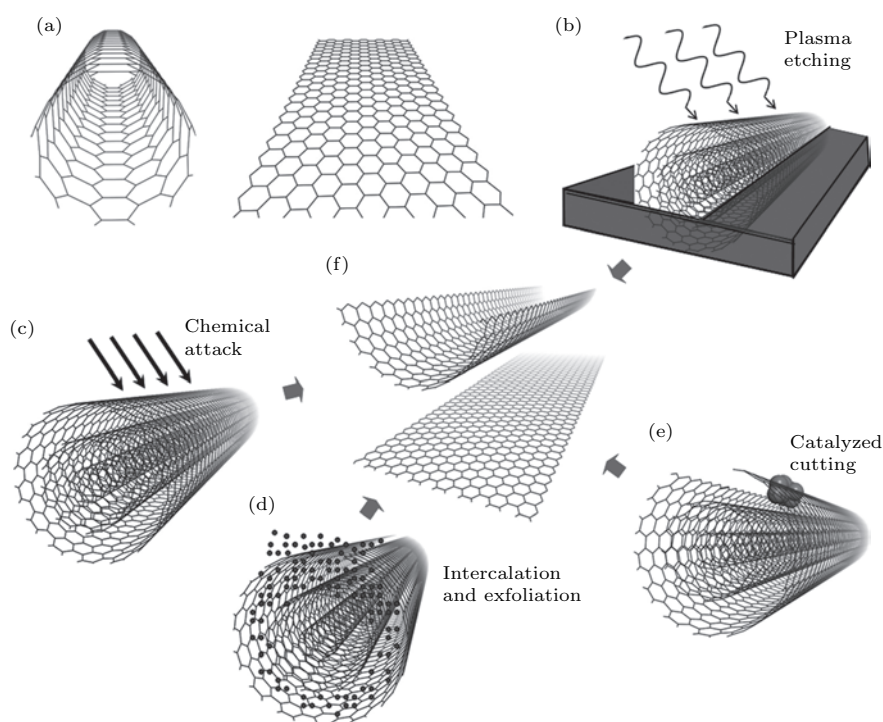


图2 四种裁剪CNT的方法^[39] (a) CNT和GNR的结构示意图; (b)等离子刻蚀; (c)化学腐蚀; (d)插层与剥落; (e)过渡金属原子催化剪切; (f)最终的GNR

Fig. 2. Several methods of tailoring GNR^[39]: (a) Structure of GNR and CNT; (b) plasma etching; (c) chemical attack; (d) intercalation and exfoliation; (e) catalyzed cutting with transition metal; (f) final graphene.

2.3 CVD法

CVD方法经常被用来大批量制备CNT,基于此,CVD方法也被广泛用于石墨烯及其纳米带的制备上.很多实验表明,在不同基底上采用CVD方法也可以制备出大尺寸和高质量的石墨烯^[3,25,40—43].最近,随着研究的深入,采用CVD法也已经成功制备出了GNR等^[44—48].

Pan等^[25]采用常压CVD法,选择铜箔作为基底,甲烷作为碳源,在Cu基底上长出单层石墨烯,此外,在石墨烯上还发现有宽度100 nm左右、40 nm左右和小于10 nm的GNR,长度在微米量

级.用STM以及扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)观测其形貌并确定边界形貌与电子结构的信息.如图3(a)所示,光亮的条带是GNR.图3(b)是图3(a)中黑色方框区域放大图像,可以发现条带边缘处较中间部分更加明亮,右侧三种结构模型则是用来解释所观测的现象,进一步通过对比纳米带边缘处的明亮条带的高分辨率STM图(图3(c))与5—7环重构的边界的计算模型(图3(d)),得出这种5—7环重构的边界与试验所观测的结果非常接近,说明CVD法制备纳米带的边缘存在缺陷的可能性,因此也会带来许多诸如电学与磁学性质的改变.CVD法制备GNR尺寸可变化

范围较大, 是研究GNR 电子器件的有效途径. 但同时其结构和尺寸难以控制, 电学性能很难得以精确地调控.

2.4 有机分子可控组装结构原子级精确的GNR的方法

该方法一般是用热蒸发的方法将设计好的含有卤族元素的前驱体分子蒸发到保持在低温 T_1 °C 的单晶金属基底上, 通常为Au单晶, 在金属基底的催化作用下, 前驱体脱去卤族元素, 形成自由基, 分子通过自由基之间C—C键聚合形成分子链. 然后将样品加热到更高的温度 T_2 °C, 分子链内部发生环化脱氢反应形成GNR. 由于GNR的结构完全取决于前驱体分子构型, 因此这种方法可以得到结构精确可控的GNR, 从而精确控制GNR的电学特性. Cai等^[27]在2010年首次使用上述方法成功制备出 $N = 7$ 的扶手型石墨烯纳米带 (armchair graphene nanoribbon, AGNR), 并研究了其带隙. 如图4所示, 前驱体分子1 (10, 10'-二溴-9, 9'-二蒽, DBBA) 分别在 200 °C, 400 °C 下经过脱溴、C—C键结合以及环化脱氢, 最终形成 $N = 7$ 的AGNR. 图4(a)和图4(b)是分子链和GNR的STM图像. 利用STM等手段, 可以清楚地了解这种方法反应的不同阶段并理解其反应机理. 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的局域态密度近似 (local density approximation, LDA) 和GW近似 (G代表格林函数, W表示含屏蔽相互作用) 计算得到的结果显示, 这种 $N = 7$ 的AGNR带隙分别为1.6 eV和

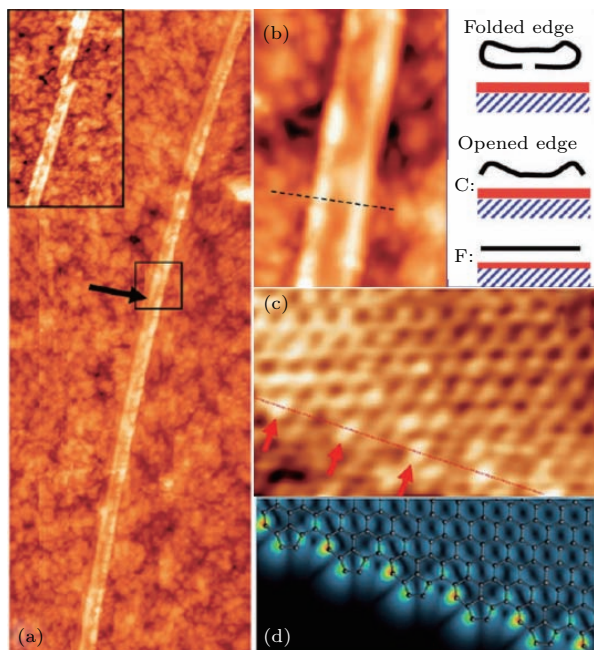


图3 CVD法制备的GNR^[25] (a) GNR的STM图 (尺寸为: 300 nm × 800 nm); (b) 局部高分辨的STM以及可能的带结构示意图 (尺寸为: 52 nm × 80 nm); (c) 实验观测的高分辨的纳米带的边缘的STM图; (d) 理论计算的5—7环重构边界
Fig. 3. GNR that using CVD^[25]: (a) STM image (size: 300 nm × 800 nm); (b) small-scale of the GNR and possible structures (size: 52 nm × 80 nm); (c) STM image of the edge of the GNR; (d) calculated 5-7 reconstructed edge.

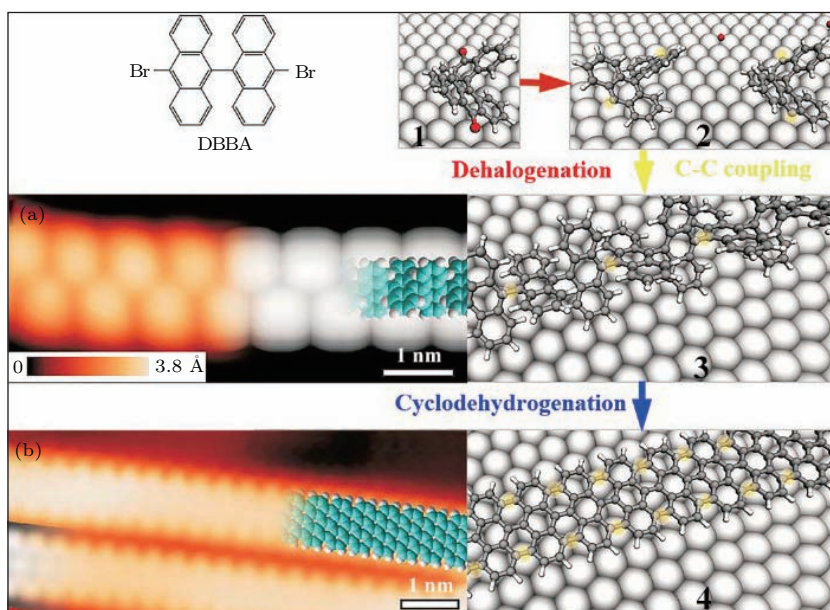


图4 原子级精确的 $N = 7$ 的AGNR的合成流程与结构示意图及相应的STM图^[27]
Fig. 4. The STM images and synthetic process of theatomic precision AGNR of $N = 7$ ^[27].

3.8 eV. 此外, 采用6, 11-二溴-1, 2, 3, 4-四苯基-三
 亚苯作为前驱体分子, 在 250 °C, 440 °C 下经过两
 步加热最终得到结构精确的波纹状 GNR. 这种方
 法制备的 GNR 结构精确可控, 为其他不同宽度和
 形貌的纳米带的制备提供了借鉴. 此外, 也有报道
 利用这种方法制备出结构精确的多层 GNR [49], 证
 明这种方法在其他维度上也是行之有效的. 利用这

种方法制备各种结构原子级精确的 GNRs, 从而调
 控其电学性能的研究结果将在下章重点介绍.

上述方法可以制备结构完美的 GNR, 但需要
 在超高真空环境中的单晶金属基底上生长, 成本非
 常昂贵, 另外金属基底限制了器件的制备, 在转移
 GNR 时又容易受到化学品污染, 影响 GNR 性能.
 因此, 科学家将这种方法推广到了 CVD 和溶液中.

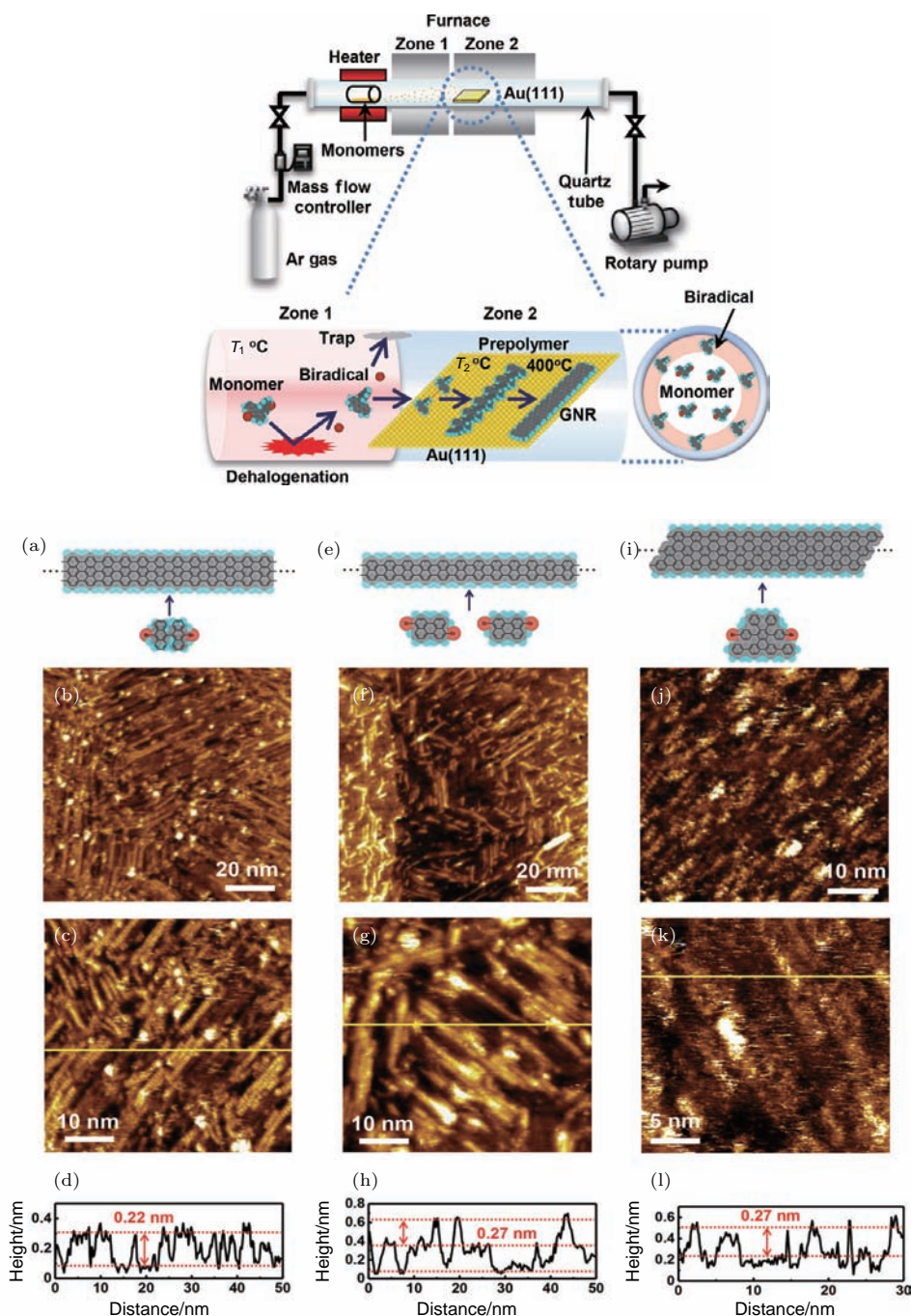


图5 RP-CVD 法制备几种宽度的 GNR (上: 设备示意图) [44] (a), (e), (i) 分别是三种前驱体分子; (b), (f), (j), (c), (g), (k) 是对应前驱体合成纳米带的 STM 图; (d), (h), (l) 对应纳米带 (c), (g), (k) 的高度图

Fig. 5. Fabricating GNR with RP-CVD (up: the schematics of experimental setup) [44]: (a), (e), (i) Three kinds of precursor molecule; (b), (f), (j), (c), (g), (k) the STM images correspond to the three molecules; (d), (h), (l) the height of the GNR corresponds to the (c), (g), (k).

Sakaguchi等^[44]采用一种改进的自由基聚合化学气相沉积(radical-polymerized chemical vapor deposition, RP-CVD)法,在低压条件下用Au(111)作为基底,制备出几种不同宽度以及边界形貌的GNR.图5上部给出了RP-CVD制备AGNR的设备示意图.这种方法可以独立控制三个温区,即前驱体加热区、通道区(Zone 1)和GNR生长区(Zone 2)的温度.系统用旋片式机械泵抽气并通入Ar气使气管内压强稳定在1 Torr,将放置在前驱体加热区的分子加热到200—250 °C蒸发,经过加热到 T_1 温度的Zone 1区,沉积在加热到250—300 °C的Zone 2区域中的Au(111)基底上,保温15 min,通过聚合形成分子链;然后将温度提高到400—450 °C,再保温10 min,经过脱氢反应形

成GNRs.图5(a), (e), (i)是不同宽度的GNR及其相应的前驱体分子的结构模型(不同前驱体分子的反应温度有所差异).图5(b), (f), (j)和图5(c), (g), (k)是其相应的STM图.从图中可以发现,在明亮的条带下方还有颜色较暗的条带,说明所制备的GNR是多层纳米带.图5(d), (h), (l)是图5(c), (g), (k)中黄线处所对应的高度图,可以看到,单层GNR高度有0.22 nm和0.27 nm两种,这种差异可能是因为不同前驱体之间存在不同相互作用造成的.研究表明,GNR的带隙与其宽度及边界形貌相关^[45,46],上述三种AGNR用光学吸收谱测得的光学带隙分别为1.6, 0.8, 1.3 eV.

Chen等^[47]用小分子6, 11-二溴-1, 2, 3, 4-四苯基三亚苯(DBTT)作为前驱体,用常压CVD成

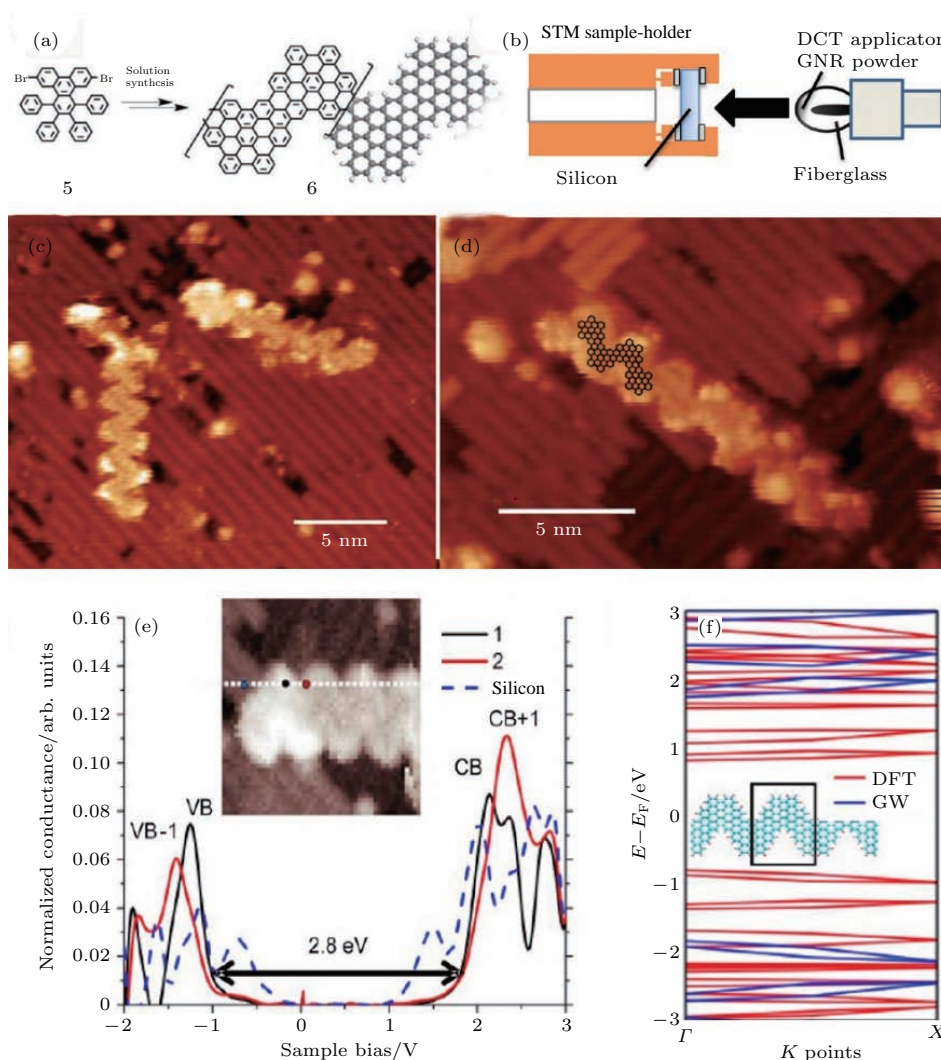


图6 H:Si(100) 基底上合成波纹状 GNR^[28] (a) 前驱体分子和波纹状纳米带的结构示意图; (b) DCT 法示意图; (c) 波纹状 GNR 的室温 STM; (d) 是 (c) 中的局部放大的 STM 图; (e) 选取位置测得的 dI/dV 谱; (f) 计算的带隙结构

Fig. 6. GNR on H:Si(100)^[28]: (a) Precursor and synthetic diagram; (b) schematic of the DCT; (c) STM image and its small-scale image shows in (d); (e) dI/dV maps of the selected points; (f) calculated results.

功制备出 $N = 7$ 的 AGNR, 并将其制备成场效应晶体管 (field effect transistor, FET) 发现其开关比可以达到 6000. 此外利用这种方法也成功制备出 N 掺杂以及 N 和 S 共同掺杂的波纹状的 GNR 以及它们的异质结. 2017 年, Chen 等 [48] 以 3', 6'-二溴-1, 1': 2', 1''-三联苯 (DBTP) 为前驱体, 成功制备出 $N = 9$ 且光学带隙约为 1.0 eV 的 AGNR.

Radocea 等 [28] 采用了一种超真空环境下的干式接点转移 (dry contact transfer, DCT) 工艺将 GNR 转移到钝化的 H: Si(100) 基底上, 利用 UHV-STM (ultra high vacuum scanning tunneling microscope) 对转移后的 GNR 进行研究, 获得了原子级形貌的图像, 并对 GNR 的电学性能进行了测量. 图 6 (a) 是前驱体分子 5 以及形成的波纹状 GNR 的结构示意图. 图 6 (b) 则是将 GNR 转移到 H: Si(100) 基底的 DCT 法示意图. 图 6 (c) 和图 6 (d) 是波纹状 GNR 的 STM 图. 图 6 (e) 是虚线处三点的 dI/dV 谱. GNR 边缘的电学信息比较丰富, 因此图 6 (e) 则是选择了边缘一侧 (图中虚线上红点) 的 dI/dV 谱的结果作为参考值, 测得其带隙值为 2.80 eV (选取峰底 [50]). 图 6 (f) 中红色曲线是基于 DFT 的 LDA 近似计算得到的能带结构, 其隙约为 1.6 eV, 蓝色曲线是更为准确的准粒子 GW 近似计算得到的能带结构, 带隙值是 3.6 eV. 基于 GW 近似计算的结果更接近于 GNR 的本征带隙, 而 dI/dV 谱得到的结果受到基底和探针的巨大影响, 带隙要小得多. 此外, 由于在溶液中制备 GNR 不可避免地会有杂质污染, 因此其带隙与上述超高真空环境下得到的 GNR 的带隙值有少许差别 (约 2.0 eV) [51].

3 纳米带的能带调控

3.1 利用纳米带宽度调控能带

GNR 由于量子限域的作用, 存在带隙并且其带隙与其宽度有关 [45,46]. GNR 的带隙随着宽度的减小而增大, 当 AGNR 的尺寸减小到 2 nm 时, 带隙变化满足 $N = 3p, 3p + 1, 3p + 2$ 成周期性振荡变化规律 [52]. 自从 Cai 等 [27] 采用自下而上可控有机分子自组装方法获得 $N = 7$ 的 AGNR 之后, 其他宽度的 AGNR 也被陆续制备出来 [53-60], 能带特性也得到了研究.

Zhang 等 [53] 选取分子 7 (1, 4, 5, 8-四溴萘, TBN) 作为前驱体分子 (图 7 (a)), 分别在 370 K 和 470 K 经过脱卤和脱氢环化反应, 形成 $N = 5$ 的 AGNR ($p = 3n + 2$), 图 7 (b) 即高分辨 STM 图像. 为检测 $N = 5$ 的 AGNR 的电学性能, 纳米带边缘以及在 Au(111) 基底上对比测得相应的 dI/dV 谱图, 如图 7 (c) 所示. 占据态位于 -0.7 eV, 而未占据态则位于 2.1 eV, 得到带隙为 2.8 eV, 实验结果与采用 GW 近似计算的结果 (1.32 eV) 差距较大, 这可能是 $N = 5$ 的 AGNR 与 Au(111) 基底和 STM 探针之间有较强的交互作用 (比如极化作用) 导致的. 然而, 这一结果与之后 Kimouche 等 [54] 通过实验得到的两种不同长度的 $N = 5$ 的 AGNR 的带隙 (小于 1 eV) 也有较大差异, 这可能受到不同 GNR 长度的影响, 当然可能还有其他因素, 需要更多的实验去验证 (如在 GNR 和基底之间沉积一层 NaCl 作为缓冲层, 继而再去研究其带隙值).

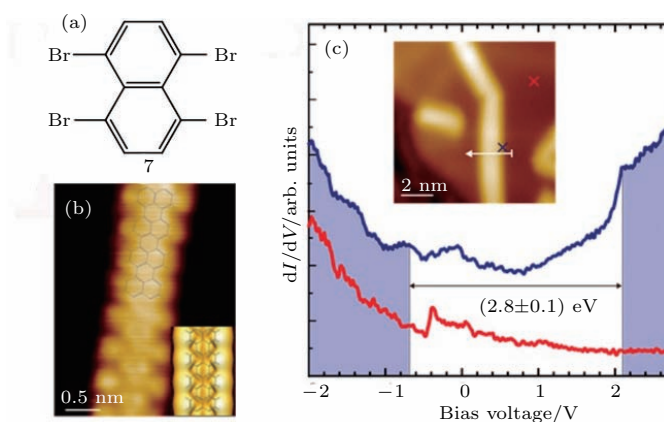


图 7 $N = 5$ 的 AGNR 结构与能带示意图 [53] (a) 前驱体分子; (b) STM 图; (c) 边界与基底的 dI/dV 谱

Fig. 7. Structure and band gap of $N = 5$ AGNR [53]: (a) The precursor; (b) STM image; (c) dI/dV maps of edge and substrate.

Ruffieux 等^[56]研究了 $N = 7$ 的 AGNR 的能带结构信息, 如图 8 所示. 其中, 图 8 (a) 是 $N = 7$ 的 AGNR 的前驱体 (分子 8) 以及反应示意图; 图 8 (b) 是几步加热反应后所得的纳米带的 STM 示意图; 图 8 (c) 分别对应着纳米带的带隙 (红线) 和金属 Au(111) 基底 (黑线) 的 dI/dV 谱. 金属基底上测量的带隙结构与上面 $N = 5$ 的结果基本一致, 而

纳米带的电子结构则明显不一样. 其中, 价带顶位于 -0.7 eV, 导带底位于 1.6 eV, 其带隙为 2.3 eV. 这样的结果比采用 GW 近似计算得到的结果 (3.7 ± 0.1) eV 要小很多. 当 GNR 沉积在金属基底上时, 基底的极化作用降低了 GNR 的带隙. 此外, 针尖也会影响所测的结果, 而 GW 近似计算的结果是独立的 GNR 的带隙大小.

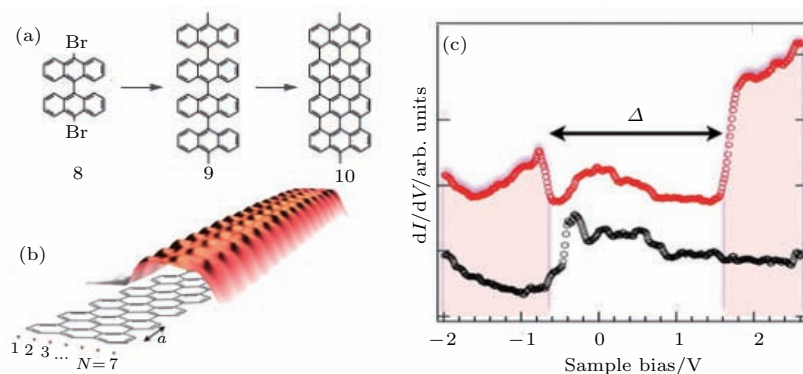


图 8 $N = 7$ 的 AGNR^[56] (a) 合成过程示意图; (b) 电子态的分布图; (c) AGNR 和基底上的 dI/dV 图
Fig. 8. AGNR of $N = 7$ ^[56]: (a) Diagram of synthesis; (b) distribution of electronic states; (c) dI/dV maps.

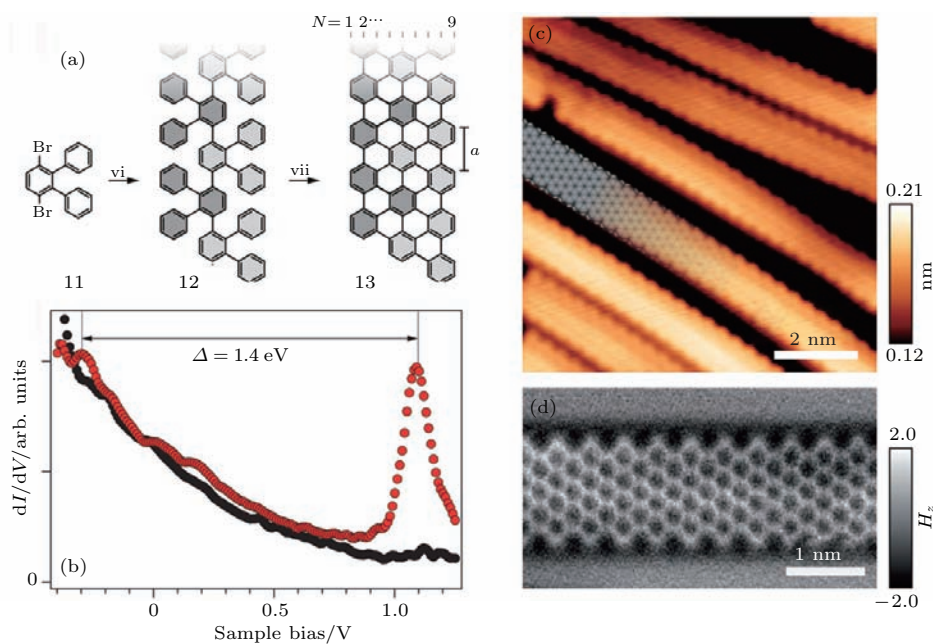


图 9 $N = 9$ 的 AGNR^[57] (a) 合成示意图; (b) dI/dV 图; (c) STM 图; (d) AFM 图
Fig. 9. AGNR of $N = 9$ ^[57]: (a) Diagram of synthesis; (b) dI/dV maps; (c) large-scale STM image; (d) high resolution nc-AFM image.

2017 年, Talirz 等^[57]成功制备出 $N = 9$ 的 AGNR ($p = 3n$) 并研究了其电学性能. 如图 9 所示, 前驱体分子 11 (二溴-邻三联苯) 加热蒸发沉积到金属基底 Au(111) 上, 在 150 °C 发生了脱溴反应, 在 250 °C, 分子在表面扩散, 并在自由基位置

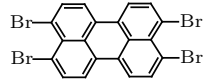
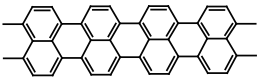
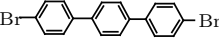
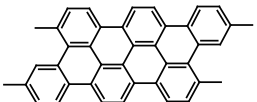
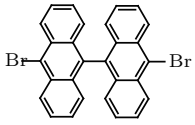
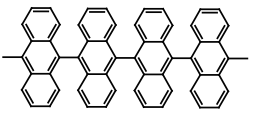
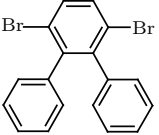
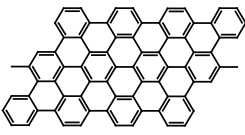
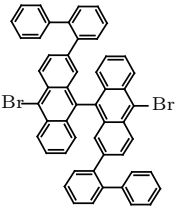
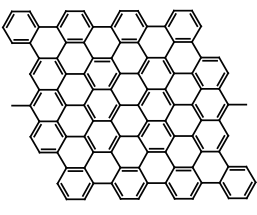
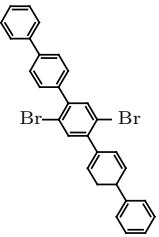
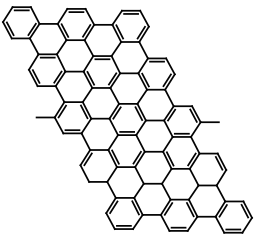
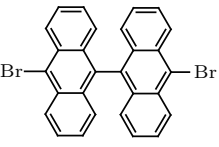
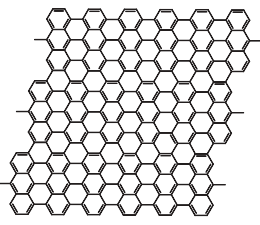
结合, 形成分子链 12. 进一步加热到 350 °C 时, 分子链内发生了脱氢环化形成 $N = 9$ 的 AGNR, 反应过程如图 9 (a) 所示. 图 9 (c) 是 STM 图, 可以看出, 除了蓝色圆圈所标出的结构缺陷外, 总体结构完整. 图 9 (d) 是 GNR 的高分辨 AFM 图像, 可

以清楚地看到扶手型的边界, 和 $N = 9$ 的 AGNR 的纳米带宽度, 这与设计的结果一致. 图 9(b) 是 dI/dV 谱图, 其中, 黑线是基底的 dI/dV 谱, 红线则是该 $N = 9$ 的 AGNR 的 dI/dV 谱, 从图中可以看到纳米带的价带顶和导带底分别位于 -0.3 eV 和 1.1 eV, 即带隙为 1.4 eV, 而通过准粒子 GW 近似计算的带隙为 2.1 eV. 如考虑上基底与吸附分子之间的距离以及它们自身极化的影响后, 最终计算

的结果为 1.1 eV, 这一结果与实验结果较为接近.

另外, 相同宽度的边界为扶手型的纳米带之间可以通过高温使边界处发生 C—C 键结合, 形成倍宽的纳米带 [55,60]. 也制备出一些其他宽度的 GNRs (表 1), 并计算了其带隙. 总体而言, 通过控制纳米带的宽度, 可以调控其带隙的大小, 但是仍然有许多其他宽度的 GNR 在制备上还是空白, 需要科研工作者们去完善.

表 1 不同带宽和带隙的 GNRs
Table 1. GNRs with different widths and band gaps.

前驱体分子	形成的GNR的结构	N	族	带隙		
				实验/eV	计算值/eV	文献
		5	$3p+2$	2.8	1.3 (GW)	[53]
		6	$3p$			[55]
		7	$3p+1$	2.3	1.6 (LDA) 3.7 (GW)	[27] [56]
		9	$3p$	1.4	2.1 (GW) 1.1 (纠正)	[57]
		13	$3p+1$	1.4	2.4 (GW)	[58]
		15	$3p$			[59]
		21	$3p$	> 1.2		[60]

3.2 边界因素的影响

GNR的电子结构除了受宽度因素的影响外,其边界拓扑形貌以及周期性结构也是一个重要的影响因素. 锯齿形边界的石墨烯纳米带(zigzag graphene nanoribbon, ZGNR)由于其特殊的拓扑边界形貌,使得其具有特殊的电学、光学、磁学性能^[61-63]. 一直以来,原子级精确的ZGNR鲜有报道. Ruffieux等^[64]报道了 $N = 6$ 的ZGNR的合成并测量了其电学性能(这里的 N 是垂直于长轴方向上C原子的个数). 如图10所示,前驱体分子14(2,12-二溴-14-(3',5'-二甲基的-[1,1'-联苯]-4-基)-二苯并[a,j]蒽)通过多步有机合成反应被成功制备出来. 首先前驱体分子以 $1 \text{ \AA}/\text{min}$ 的沉积率沉积到Au(111)基底上. 加热到475 K时,前驱体分子脱溴并形成分子链结构15(图10),进一步加

热分子链到625 K时,脱氢环化反应发生并形成 $N = 6$ 的ZGNR,图10(b)是其STM图像,可以发现在Au(111)基底上的ZGNR总体形貌完整规则、明亮一致,可以确定该GNR的形貌与设计一致,达到了原子级精确. 图10(c)是高分辨的AFM图,可以清楚地看到完整的GNR的结构和锯齿型的边界(中间覆盖的是化学结构模型图). 对此ZGNR进行 dI/dV 测试发现其带隙为 1.5 eV (如图10(d)中红线所示),由DFT计算的局域态密度(local density of states, LDOS)分布可得其带隙为 1.4 eV (如图10(d)中灰线所示),可以发现,实验结果与理论计算值符合得非常好. 关于其他尺寸的ZGNR,有研究表明,带隙随着ZGNR宽度的增加而降低^[65]. 此外,除了扶手型和锯齿形边界的纳米带外还有手性的纳米带对于各GNR的电子结构调控需要继续深入探究^[66,67].

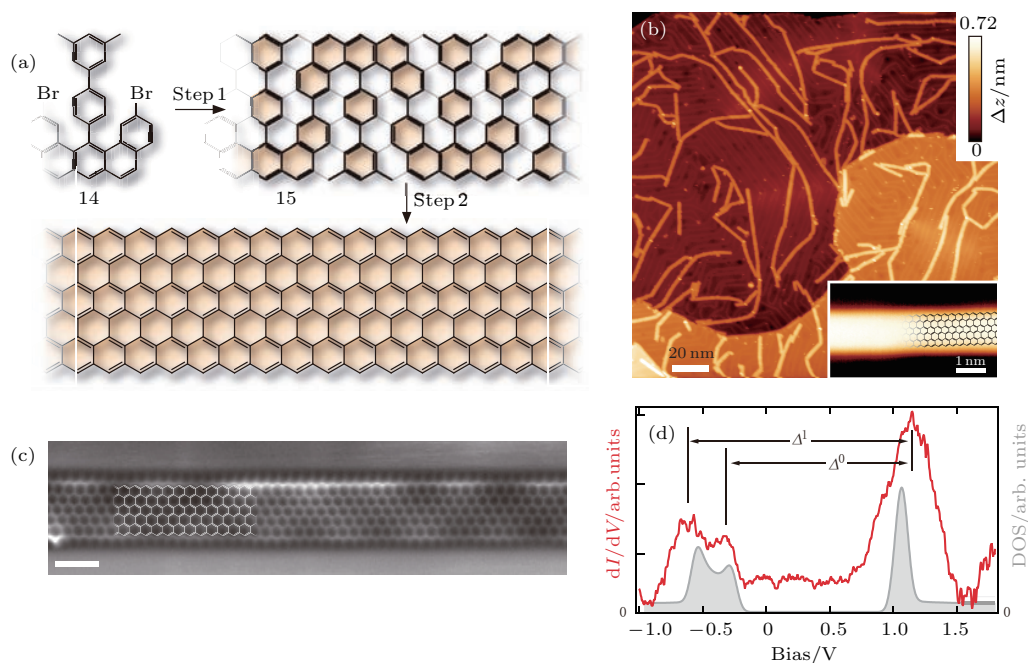


图10 $N = 6$ 的ZGNR的合成过程与形貌电学表征^[64] (a) $N = 6$ 的ZGNR的合成示意图; (b)不同基底梯度上ZGNR的STM图; (c)局部选取的ZGNR的nc-AFM图; (d) STS的 dI/dV 谱(红色)与理论计算的电子结构(灰色)

Fig. 10. Synthetic progress and morphology characterization of $N = 6$ ZGNR^[64]: (a) Synthetic progress; (b) STM image of different gradients; (c) high resolution AFM image; (d) dI/dV maps and calculated DOS.

3.3 掺杂与异质结

前面提到掺杂可以打开石墨烯的带隙,同样对GNR进行掺杂也可以调控其电子结构和带隙. 利用上述方法对GNR的掺杂主要有N, B和S的内部和边界处的取代掺杂. Bronner等^[68]研究了分别用1个、2个N原子去掺杂前驱体分子16(6,11-二

溴-1,2,3,4-四苯基-三亚苯). 前驱体分子通过金属表面可控有机分子自组装的方法形成N掺杂的波纹状的GNR. 通过高分辨电子能量损失谱和紫外光电子能谱研究发现,能带结构随着掺杂而改变. 此外,随着掺杂N数目的增加,带隙比不掺杂的略有减小. Cai等^[51]用4个N原子掺杂的分子17(5,5'-(6,11-二溴-1,4-二苯基三亚苯-2,3-取代基)二

嘧啶)与未掺杂的分子16进行混合蒸发沉积,形成掺杂与非掺杂的波纹状GNR异质结(如图11(c)所示).图11(b)是在Au(111)上p-N-GNR异质结的STM图像(其中掺杂的纳米带称为N-GNR,未掺杂的纳米带称为p-GNR),从STM图像中很难发现

掺杂与未掺杂的GNR的差别.随着N的掺杂,其纳米带的带隙会略微降低.结合DFT理论计算与实验测得的 dI/dV 谱图进一步描述掺杂与未掺杂纳米带的电子结构的变化情况.图11(d)左右两侧分别是p-GNR和N-GNR的电子结构,可以发现掺

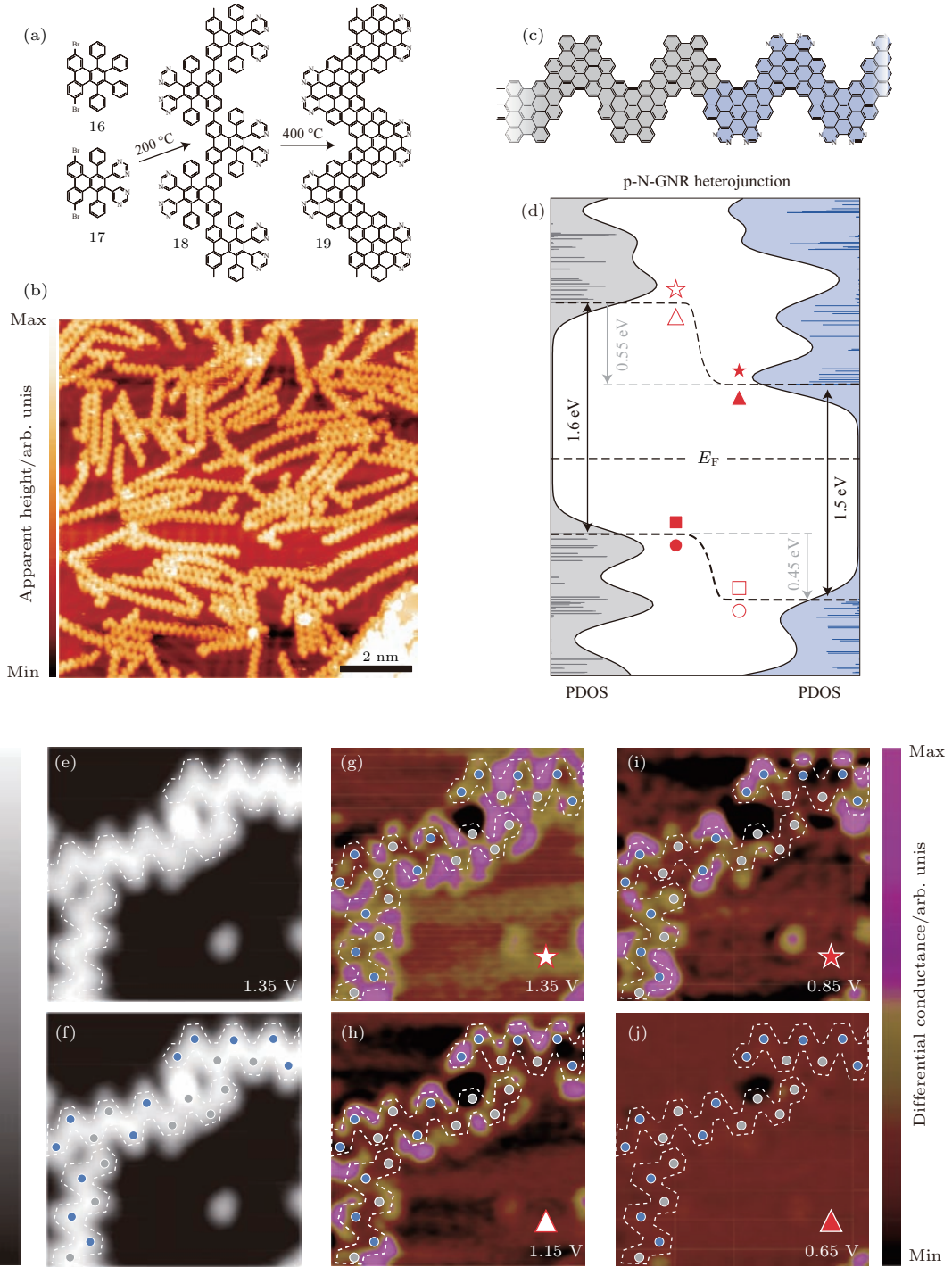


图11 N掺杂的波纹状纳米带异质结^[51] (a) 波纹状异质结的合成示意图; (b) 波纹状异质结的STM图; (c), (d) 掺杂与未掺杂的部分以及相应的带隙计算结果; (e)—(j) p-N-GNR在不同电压下的 dI/dV 谱图
 Fig. 11. Heterojunction of N-doping GNR^[51]: (a) Synthetic progress; (b) STM image of GNR heterojunction; (c), (d) calculated results; (e)—(j) differential conductance dI/dV maps of p-N-GNR heterostructures.

杂后的纳米带的带隙较未掺杂降低了0.1 eV. 此外, 掺杂的纳米带的价带顶下移了0.45 eV, 导带底下降了0.55 eV. 图 11 (e)—(j) 是不同电压 (−1.8—+1.8 eV) 下的 dI/dV 谱图. 根据不同电压下的出现和消失的情况, 得到价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 的能量所对应的位置. 图 11 (g)—(j) 是 p-和 N-GNR 在 CBM 附近处 (图 11 (d) 中标出的红色三角形和五角星区域) 的 dI/dV 谱图. 在 1.35 eV 时, p-和 N-GNR 区域都能观察到紫色的部分 (dI/dV 值大或者说具有高的 LDOS). 当 1.15 eV 时在 p-GNR 区域紫色部分开始减少, 0.85 eV 时 N-GNR

区域的紫色部分开始变化并且在 0.65 eV 时紫色部分都消失了 (认为在此能量下为 p-和 N-GNR 的禁带区域). 作者因此总结 p-和 N-GNR 的 CBM 的能量位置分别在 1.25 eV 和 0.75 eV 附近 (相差了 0.5 eV). 这一结果也对应了理论计算值. 同理, VBM 的位置分别为 −0.75 eV 和 −1.25 eV (图未给出). 由于边界上的未成对的 N 原子并没有与 GNR 的 π 系统结合, 因而对带隙大小的影响比较微弱, 但却改变了其电子结构, 使价带与导带的位置有较大的移动.

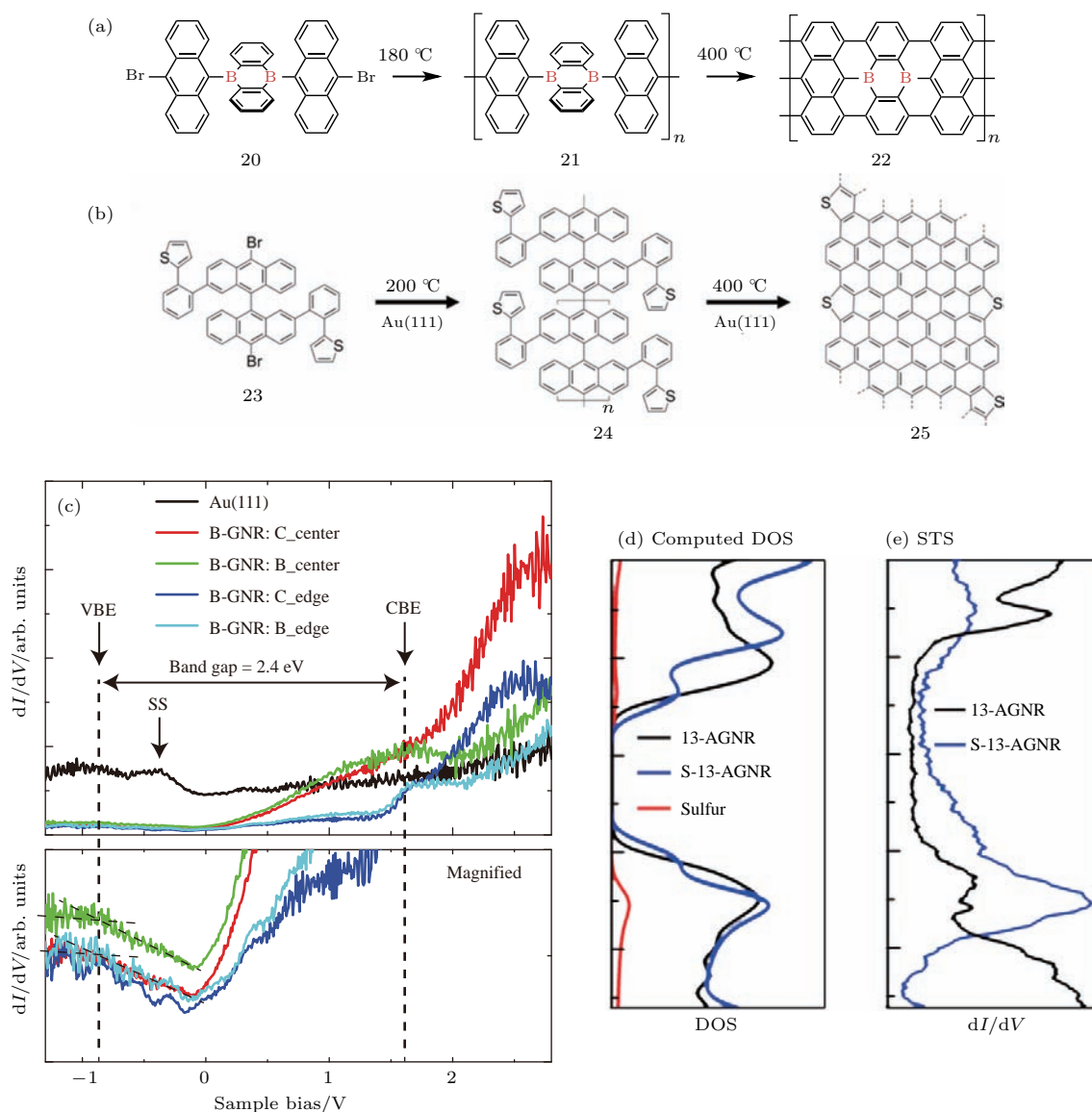


图 12 B, S 掺杂的 GNR [70,71] (a) B 掺杂的 GNR 合成示意图; (b) S 掺杂的 GNR 的示意图; (c) STS 测得 B 掺杂的 GNR 的 dI/dV 谱; (d) 计算得到的 S 掺杂的 DOS 图; (e) STS 测得 S 掺杂的 GNR 的 dI/dV 谱
 Fig. 12. GNR of S-and B-doping, respectively [70,71]: (a) Synthetic progress of B-doping; (b) synthetic progress of S-doping; (c) dI/dV maps of B-doped GNR; (d), (e) computed DOS and dI/dV maps of S-doped GNR.

之前有理论研究表明, B的掺杂位置会强烈影响GNR电子结构, B原子在GNR内部位置掺杂的影响最小而在边界掺杂的影响最大^[69]. Kawai等^[70]研究了B在GNR内部掺杂的影响. 如图12(a)所示, B原子掺杂的前驱体分子20经过脱溴、C—C结合、脱氢环化最终形成B掺杂的 $N = 7$ 的AGNR(结构22). 为探究中心B原子对于GNR电子结构的影响, 分别测量了四个不同位置的 dI/dV 谱, 如图12(c)所示. 结果显示其VBM和CBM分别位于 -0.8 eV和 1.6 eV, 也就是说带隙为 2.4 eV, 与前面介绍的 $N = 7$ 的非掺杂的AGNR的实验结果(2.3 eV)^[56]非常接近, 其中CBM的值一样, 只是掺杂GNR的VBM下移了 0.1 eV, 这是因为B原子周期性掺杂在纳米带的正中位置, 没有明显的不对称的电子空穴对存在, 使得整体GNR电子结构依然保持完整, 变化较小.

S原子与C原子的电子分布比较相似, 使得S原子掺杂对原来的电子态分布影响较弱, 则GNR的电学特性变化也不明显. Nguyen等^[71]对S掺杂的GNR进行了研究. 如图12(b)所示, 前驱体分子23通过金属表面可控有机分子自组装方法获得边界掺S的GNRs. 图12(d)是计算获得的S掺杂GNR和未掺杂的GNR以及S的DOS图, 结果表明S掺杂对GNR带隙的影响非常小, 通过STS实验测得的 dI/dV 谱也验证了计算结果, 如图12(e)所示. 从上面介绍的三种原子的掺杂结果显示, 掺杂对GNR的带隙改变总体并不大, 但是可能使整个能带结构发生改变, 对于GNR的能带调节仍然具有指导意义.

一般来说, 运用这种方法制备掺杂的GNR都是先用掺杂原子去取代前驱体中的C原子. 然后通过前驱体分子的自组装最终形成掺杂的GNR. 最近有研究表明, 通过边缘被有机官能团修饰的前驱体进行自组装也能得到最终的掺杂的GNR^[72]. 关于对ZGNR的掺杂, 之前有理论研究表明, 在不考自旋极化的条件下, ZGNR表现出金属特性^[73], Lin等^[74]利用第一性原理计算发现, N掺杂将使得ZGNR的能带结构中出现能隙, 从而使其从金属向半导体转变. 然而目前从实验上精确地研究掺杂对ZGNR电学性能的影响尚未见报道. 总体上, 掺杂调节GNR的能带结构随着掺杂原子的种类、含量以及位置的变化而变化, 也是一种调节能带结构的有效方法. 与此同时, 对于ZGNR的研究需要更多

的实验结果去完善.

4 基于GNR的应用

GNR的电子结构可以通过改变GNR的宽度、边界形貌、掺杂等进行细致的调控, 同时由于GNR结构达到了原子级精确, 性能稳定, 因此外部环境的微小改变也会影响其电子结构特性, 例如引入应力、缺陷、温差等, 都能引起GNR物性的变化. 因而基于可精确调控GNR的电学特性及其灵敏的感应能力, 使得其在电子器件等诸多领域有着光明的应用前景.

4.1 FET

石墨烯本身的优异性能已经令其在FET领域中表现出极大的应用前景, 而GNR在具有高载流子迁移率特性的同时, 还有可调控的带隙, 因此GNR在FET中的应用得到深入的研究和广泛的探讨. Li等^[7]用超声化学法将石墨制成GNR, 接着选取宽度在 $10\text{--}55$ nm的GNR制成通道长度在 200 nm左右的FET. 随着GNR宽度的降低, 室温的开关比呈指数增加, 宽度为 50 nm左右时开关比大约为 1 , 宽度为 20 nm左右时开关比大约为 5 , 当宽度为 10 nm左右时开关比大约为 100 ; 而宽度小于 10 nm时开关比可以超过 10^5 . Bai等^[26]利用掩模刻蚀法制备出不同宽度的GNR, 并选取宽度为 8 nm的GNR制成FET, 测得 160 的开关电流比明显低于Li等^[7]获得的结果. Bennett等^[75]用自下而上可控有机分子自组装制备出 $N = 7$ 的AGNR, 随后将GNR转移到绝缘体基底上制成FET(图13(a)), 分别研究其在常温常压和真空低温环境下的电学特性. 如图13(b)所示, 红线为空气中的测量结果, 表现出P型传导的方式. 在真空下退火后, 则又表现出N型的传导方式. 实验表明这种结构原子级精确的GNR的电学特性对环境很敏感. Llinas等^[76]利用同样方法, 分别研究了 $N = 9$ 和 $N = 13$ 的AGNR制成的FET(图13(c), (d)). $N = 9$ 和 $N = 13$ 的AGNR的带隙值分别为 2.10 eV和 2.80 eV^[57,58], 开关比都大于 10^3 , 但并没有给出环境因素的影响. 对于这些实验现象的差异, 仍然需要大量实验与理论工作去解释. 最近, 有理论计算表明, 基于波纹状的GNR的FET会表现出负阻效应和较大的开关比

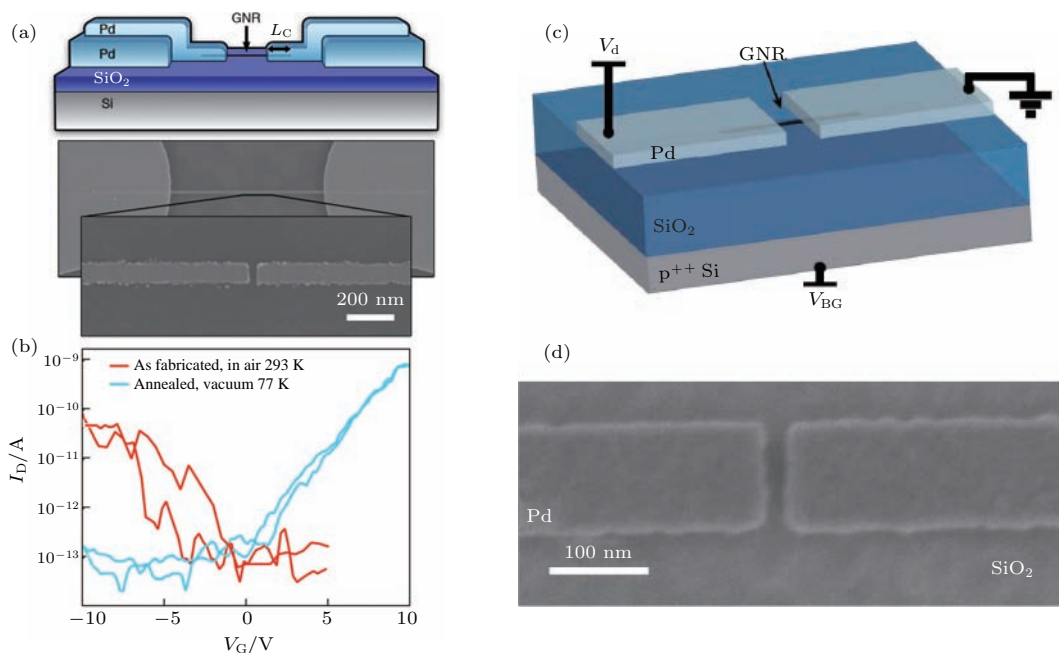


图 13 自下而上合成的 GNR 制成的 FET^[75,76] (a), (b) $N = 7$ 的 FET 及其室温 (红线) 和真空 (绿线) 下的 I - V 图; (c) $N = 9$ 和 $N = 13$ 的 FET; (d) 构造电极的扫描电子显微镜图
 Fig. 13. FET fabricated by bottom-up synthesized GNR^[75,76]: (a), (b) FET of $N = 7$ GNR and I - V image of RT and vacuum; (c) FET of $N = 9$ and $N = 13$ GNR; (d) scanning electron micrograph of the fabricated Pd source-drain electrodes.

(室温开关比可达到 4800)^[77]. 然而就目前情况来看, 对更多基于不同宽度以及形貌的 GNR 的 FET 器件仍需进行被系统的研究与探讨, 以期应用到未来集成电路当中.

4.2 传感器

由于石墨烯表面吸附气体分子时会改变石墨烯本身的电荷密度, 从而显著改变其电导率. 也即, 石墨烯的电学性能受吸附物质的影响非常显著, 因此, 石墨烯可用于化学、生物探测传感器. 同样, 由于 GNR 的结构明确, 其电子结构特性非常稳定, 当有气体分子吸附, 电子结构特性将会改变, 而分子脱附后, 性能又能回复, 重复性非常好. Huang 等^[52] 通过使用第一性原理的方法计算了 CO, NO, NO₂, O₂, N₂, CO₂ 以及 NH₃ 气体分子在 GNR 上吸附的情形. 结果发现, AGNR 的电子传输特性对于 NH₃ 的吸附很敏感, 会展现出 n 型半导体的行为, 而对其他气体分子的反应则较弱, 因而 AGNR 可以作为检测 NH₃ 的传感器. ZGNR 除了拥有优异的导电性能和带隙外, 边缘局域态的存在也使其受到了很多关注. Berahman 和 Sheikhi^[78] 通过理论与实验研究了 Cu 修饰的 ZGNR 作为 H₂S 的传

感器. H₂S 分子会转移部分电荷到 Cu 上导致透射谱的变化. 这种变化主要是 H₂S 降低了系统在低偏压下的电阻, 在 V - I 曲线上会产生较为明显的波动, 因而利用 Cu 修饰的 ZGNR 可以探测到 H₂S 气体分子.

基于 GNR 的传感器在生物领域也有着较为广泛的研究. Traversi 等^[9] 利用单层 GNR 的厚度 (0.335 nm) 与 DNA 链中碱基之间的距离相当的特点, 构造 DNA 传感器, 如图 14 所示. 在 GNR 晶体管中造出纳米孔, 当 DNA 分子穿过晶体管的控洞时, 晶体管可以测量出离子电流与局域电压的变化, 从而反映出 DNA 中的部分信息.

如前所述, 外加应力可以打开石墨烯的带隙. 而对于 GNR 而言, 其带隙对于轴向应力和剪切应力都较为敏感, 因为通过外加应力可以调控其带隙. Lu 和 Guo^[79] 用紧束缚哈密顿理论研究了轴向以及剪切应力分别对 AGNR 和 ZGNR 的带隙的影响. 结果发现, 对于 AGNR 而言, 轴向应力与其带隙线性正相关, 而剪切应力对于 AGNR 的带隙的打开作用不大, 有时甚至更倾向于降低其带隙; 对于 ZGNR 而言, 应力改变了纳米带边界位置的自旋极化, 进一步影响了其带隙. 其中, 轴向拉应力增加了纳米带的带隙, 而轴向压应力以及剪切应力则

降低了纳米带的带隙. ZGNR 和 AGNR 的带隙对于应力的种类、方向以及大小表现有所差异, 因而, 可以利用 AGNR 或者 ZGNR 来作为应力的传感器.

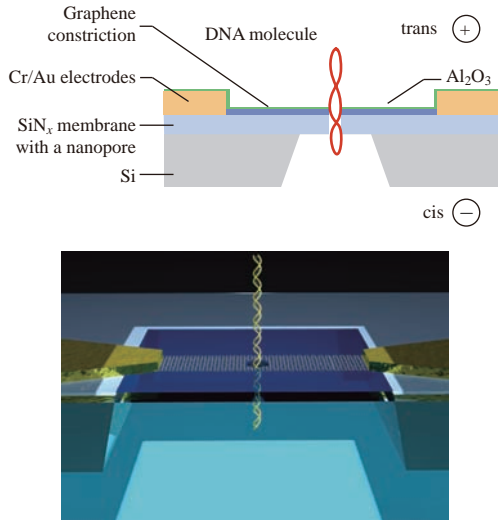


图 14 DNA 检测构造示意图 [9]

Fig. 14. The schematic of DNA detecting device [9].

4.3 自旋量子器件

要想将 GNR 应用在自旋电子器件领域, 其必须具有较高的自旋极化率. 而对于 ZGNR, 由于其锯齿形边界展现出自旋极化态使得其在自旋电子器件中具有很大的应用前景. Huang 等 [80] 利用第一性原理计算研究了缺陷和杂质对 ZGNR 自旋极化的影响, 结果表明随着杂质和缺陷含量的增加, ZGNR 的自旋态的稳定性和磁矩也会随之持续降低, 原因可能是杂质和缺陷降低了费米能级附近的电子态密度. 当边界的缺陷或者杂质的含量在 0.10 \AA^{-1} 的临界值附近时, ZGNR 会转变成非磁性. 因此, 在用 ZGNR 做自旋电子器件时, 要尽量保持其边界结构的完整性. Guo 等 [81] 研究了 ZGNR 自旋极化的电子传输, 如图 15 所示, 采用一种行之有效的自洽的方法 (在横向电场中 ZGNR 的自旋极化) 分析其电子传输. 图 15 (a) 所示为一对门电极的情况, 发现可以通过费米能级附近向上或者向下的自旋电子态来调节自旋电流. 图 15 (b) 是两对门电极的情形, 可以作为自旋 FET. 通过纳米带一端的自旋过滤, 源极的导电修饰来反映纳米带的另一端的自旋修饰. 借助这种方法, 可以通过门电场而不需要磁场来控制总的自旋极化电流.

自旋阀便是自旋电子器件中的典型. 基于石墨

烯的自旋阀器件主要有两种结构: 局域结构和非局域结构. 局域结构是一种两端器件, 包含两个磁性电极, 自旋极化电流从一端的铁磁性材料中注入到 GNR 中, 然后在另一个电极探测. 在这种结构中, 自旋流和电荷流相互混合. 此时, 借助两个电极在平行态和反平行态之间的电阻差异的变化探测自旋信号; 非局域结构是在一个回路中注入电流, 在另一个回路中检测电压. 非局域的自旋阀器件可以将自旋流和电荷流分开, 从而可以检测纯的自旋极化流. 如果 GNR 的边缘比较粗糙, 自旋的传输将受到边缘的散射, 从而大大降低阀器件的磁电阻. 而借助自下而上可控有机分子自组装方法制备的结构原子级精确的 ZGNR 可以有效地解决这个问题. 由于自旋电子器件构造较为困难, 仍需进一步深入研究.

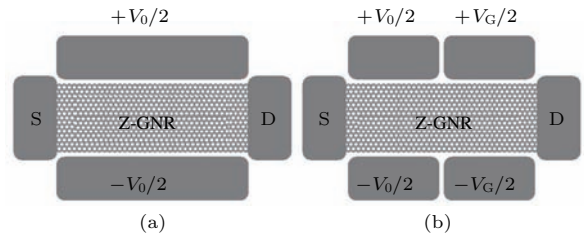


图 15 研究基于 ZGNR 的自旋极化传输的设备原理图 [81] (a) 一对侧向电极; (b) 两对侧向电极

Fig. 15. Schematic diagrams of investigating the transmission of spin-polarization based on ZGNR [81]: (a) A pair of gate electrodes; (b) two pairs of electrodes.

5 总 结

制备 GNR 是获得石墨烯带隙最有效的方法之一. 制备 GNR 的方法主要有裁剪石墨烯、刻蚀或打开 CNT, CVD 沉积以及自下而上可控有机分子自组装等. 制备不同宽度的纳米带、掺杂、改变 GNR 边界形貌等方式都可以对 GNR 的电子结构特性产生影响, 从而调控 GNR 的电学性能, 获得适用于 FET、传感器、自旋极化等电子器件中应用的基础材料. 其中, 自下而上可控有机分子自组装法可制备出结构原子级精确的 GNR, 同时通过前驱体分子的设计, 可精确调控 GNR 的宽度、边界形貌、掺杂的位置和含量等, 最终实现精确调控 GNR 特性的目的, 为将 GNR 应用到多种电子器件上开阔了思路和方法. 因此, 该领域值得进一步深入研究和探索.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Gei A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351
- [3] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi T Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [4] Balandin A A, Ghost S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [5] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [6] Young R J, Kinloch I A, Gong L, Novoselov K S 2012 *Compos. Sci. Technol.* **72** 1459
- [7] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [8] Joshi R K, Gomez H, Alvi F, Kumar A 2010 *J. Phys. Chem.* **114** 6610
- [9] Traversi F, Raillon C, Benameur S M, Liu K, Khlybov S, Tosun M, Krasnozhan D, Kis A, Radenovic A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 939
- [10] Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang Y S 2010 *Crit. Rev. Solid State* **35** 52
- [11] Xu Y, Shi G 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3311
- [12] Zhu H W, Xu Z P, Xie D 2011 *Graphene-Structure, Preparation Methods and Properties Characterization* (Beijing: Tsinghua University Press) pp120–121 (in Chinese) [朱宏伟, 徐志平, 谢丹 2011 石墨烯: 结构、制备方法与性能表征 (北京: 清华大学出版社) 第120—121页]
- [13] Castro N A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [14] Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F, Gómez-Rodríguez J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096804
- [15] Lahiri J, Lin Y, Bozkurt P, Oleynik I I, Batzill M 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 326
- [16] Rutter G M, Crain J N, Guisinger N P, Li T, First P N, Strosio J A 2007 *Science* **317** 219
- [17] Pedersen T G, Flindt C, Pedersen J, Mortensen N A, Jauho A P, Pedersen K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136804
- [18] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Nat. Mater.* **9** 806
- [19] Xu Y, Bai H, Lu G, Li C, Shi G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5856
- [20] Gui G, Li J, Zhong J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435
- [21] Mathkar A, Tozier D, Cox P, Ong P, Galande C, Balakrishnan K, Reddy Arava L M, Ajayan P M 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 986
- [22] Dos Santos J M B L, Peres N M R, Neto A H C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256802
- [23] Wu Z S, Ren W, Gao L, Liu B, Zhao J, Cheng H M 2010 *Nano Res.* **3** 16
- [24] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitkii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872
- [25] Pan M, Girao E C, Jia X, Bhaviripudi S, Li Q, Kong J, Meunier V, Dresselhaus M S 2012 *Nano Lett.* **12** 1928
- [26] Bai J, Duan X, Huang Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2083
- [27] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470
- [28] Radocea A, Sun T, Vo T H, Sinitkii A, Aluru N R, Lyding J W 2017 *Nano Lett.* **17** 170
- [29] Tapasztó L, Dobrik G, Lambin P, Biró L P 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 397
- [30] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [31] Cano-Márquez A G, Rodríguez-Macías F J, Campos-Delgado J, Espinosa-González C G, Tristán-López F, Ramírez-González D, Cullen D A, Smith D J, Terrones M, Vega-Cantú Y I 2009 *Nano Lett.* **9** 1527
- [32] Kosynkin D V, Lu W, Sinitkii A, Pera G, Sun Z, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 968
- [33] Elías A L, Botello-Méndez A R, Meneses-Rodríguez D, González V J, Ramírez-González D, Ci L, Muñoz-Sandoval E, Ajayan P M, Terrones H, Terrones M 2010 *Nano Lett.* **10** 366
- [34] Parashar U K, Bhandari S, Srivastava R K, Jariwala D, Srivastava A 2011 *Nanoscale* **3** 3876
- [35] Jiao L, Wang X, Diankov G, Wang H, Dai H 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 321
- [36] Shinde D B, Debgupta J, Kushwaha A, Aslam M, Pillai V K 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 4168
- [37] Kumar P, Panchakarla L S, Rao C N R 2011 *Nanoscale* **3** 2127
- [38] Paiva M C, Xu W, Fernanda Proença M, Novais R M, Lægsgaard E, Besenbacher F 2010 *Nano Lett.* **10** 1764
- [39] Ma L, Wang J, Ding F 2013 *Chem. Phys. Chem.* **14** 47
- [40] Vitchev R, Malesev A, Petrov R H, Kemps R, Mertens M, Vanhulsel A, Haesendonck C V 2010 *Nanotechnology* **21** 095602
- [41] Marchini S, Günther S, Wintterlin J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075429
- [42] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [43] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [44] Sakaguchi H, Kawagoe Y, Hirano Y, Iruka T, Yano M, Nakae T 2014 *Adv. Mater.* **26** 4134
- [45] Tanaka K, Yamashita S, Yamabe H, Yamabe T 1987 *Synthetic Met.* **17** 143
- [46] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [47] Chen Z, Zhang W, Palma C A, Rizzini A L, Liu B, Abbas A, Richter N, Martini L, Wang X Y, Cavani N, Lu H, Mishra N, Coletti C, Berger R, Klappenberger F, Kläui M, Candini A, Affronte M, Zhou C, Renzi V D, Pennino U, Barth J V, Räder H J, Narita A, Feng X, Müllen K 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 15488

- [48] Chen Z, Wang H I, Teyssandier J, Mali K S, Dumslaff T, Ivanov I, Zhang W, Ruffieux P, Fasel R, Räder H J, Turchinovich D, Feyter S D, Feng X, Kläui M, Narita A, Bonn M, Müllen K 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3635
- [49] Ma C, Xiao Z, Zhang H, Liang L, Huang J, Lu W, Sumpter B G, Hong K, Bernholc J, Li A P 2017 *Nature Commun.* **8** 14815
- [50] Vo T H, Perera U G, Shekhirev M, Mehdi P M, Kunkel D A, Lu H, Gruverman A, Sutter E, Cotlet M, Nykypanchuk D, Zahl P, Enders A, Sinitskii A, Sutter P 2015 *Nano Lett.* **15** 5770
- [51] Cai J, Pignedoli C A, Talirz L, Ruffieux P, Söde H, Liang L, Meunier V, Berger R, Li R, Feng X, Müllen K, Fasel R 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 896
- [52] Huang B, Li Z, Liu Z, Zhou G, Hao S, Wu J, Gu B L, Duan W 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 13442
- [53] Zhang H, Lin H, Sun K, Chen L, Zagranjarski Y, Aghdassi N, Duhm S, Li Q, Zhong D, Li Y, Müllen K, Fuchs H, Chi L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 4022
- [54] Kimouche A, Ervasti M M, Drost R, Halonen S, Harju A, Joensuu P M, Sainio J, Liljeroth P 2015 *Nat. Commun.* **6** 10177
- [55] Basagni A, Sedona F, Pignedoli C A, Cattelan M, Nicolas L, Casarin M, Sambri M 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 1802
- [56] Ruffieux P, Cai J, Plumb N C, Patthey L, Prezzi D, Ferretti A, Molinari E, Feng X, Müllen K, Pignedoli C A, Fasel R 2012 *ACS Nano* **6** 6930
- [57] Talirz L, Sode H, Dumslaff T, Wang S, Sanchez-Valencia J R, Liu J, Shinde P, Pignedoli C A, Liang L, Meunier V, Plumb N C, Shi M, Feng X, Narita A, Müllen K, Fasel R, Ruffieux P 2017 *ACS Nano* **11** 1380
- [58] Chen Y C, de Oteyza D G, Pedramrazi Z, Chen C, Fischer F R, Crommie M F 2013 *ACS Nano* **7** 6123
- [59] Abdurakhmanova N, Amsharov N, Stepanow S, Jansen M, Kern K, Amsharov K 2014 *Carbon* **77** 1187
- [60] Huang H, Wei D, Sun J, Wong S L, Feng Y P, Neto A H C, Wee A T S 2012 *Sci. Rep.* **2** 983
- [61] Dutta S, Wakabayashi K 2012 *Sci. Rep.* **2** 519
- [62] Yang L, Cohen M L, Louie S G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 186401
- [63] Yazyev O V 2013 *Chem. Res.* **46** 2319
- [64] Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sánchez-Sánchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli C A, Passerone D, Dumslaff T, Feng X, Müllen K, Fasel R 2016 *Nature* **531** 489
- [65] Wang X M, Liu H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047102 (in Chinese) [王雪梅, 刘红 2011 物理学报 **60** 047102]
- [66] Sánchez-Sánchez C, Dienel T, Deniz O, Ruffieux P, Berger R, Feng X, Müllen K, Fasel R 2016 *ACS Nano* **10** 8006
- [67] de Oteyza D G, García-Lekue A, Vilas-Varela M, Merino-Díez N, Carbonell-Sanromà E, Corso M, Vasseur G, Rogero C, Guitián E, Pascual J I, Ortega J E, Wakayama Y, Peña D 2016 *ACS Nano* **10** 9000
- [68] Bronner C, Stremmlau S, Gille M, Brauße F, Haase A, Hecht S, Tegeder P 2013 *Angew. Chem. Int. Edit.* **52** 4422
- [69] Biel B, Blase X, Triozon F, Roche S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 096803
- [70] Kawai S, Saito S, Osumi S, Yamaguchi S, Foster A S, Spijker P, Meyer E 2015 *Nat. Commun.* **6** 8089
- [71] Nguyen G D, Toma F M, Cao T, Pedramrazi Z, Chen C, Rizzo D J, Joshi T, Bronner C, Chen Y C, Favaro M, Louie S G, Fischer F R, Crommie M F 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 2684
- [72] Carbonell-Sanromà E, Hieulle J, Vilas-Varela M, Brandimarte P, Iraola M, Barragán A, Li J, Abadia M, Corso M, Sánchez-Portal D, Peña D, Ignacio Pascual J 2017 *ACS Nano* **11** 7355
- [73] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [74] Lin Q, Chen Y H, Wu J B, Kong Z M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097103 (in Chinese) [林琦, 陈余行, 吴建宝, 孔宗敏 2011 物理学报 **60** 097103]
- [75] Bennett P B, Pedramrazi Z, Madani A, Chen Y C, de Oteyza D G, Chen C, Fischer F R, Crommie M F, Bokor J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 253114
- [76] Llinas J P, Fairbrother A, Barin G, Shi W, Lee K, Wu S, Choi B Y, Braganza R, Lear J, Kau N, Choi W, Chen C, Pedramrazi Z, Dumslaff T, Narita A, Feng X, Müllen K, Fischer F, Zettl A, Ruffieux P, Yablonovitch E, Crommie M, Fasel R, Bokor J 2017 *Nat. Commun.* **8** 633
- [77] Smith S, Llinás J P, Bokor J, Salahuddin S 2017 arXiv: 1703.05875 [cond-mat.mes-hall]
- [78] Berahman M, Sheikhi M H 2015 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **219** 338
- [79] Lu Y, Guo J 2010 *Nano Res.* **3** 189
- [80] Huang B, Liu F, Wu J, Gu B L, Duan W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 153411
- [81] Guo J, Gunlycke D, White C T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 163109

SPECIAL TOPIC — Hybrid silicon/graphene and related materials and devices

Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons*

Zhang Hui^{1) #} Cai Xiao-Ming^{2) #} Hao Zhen-Liang¹⁾ Ruan Zi-Lin¹⁾ Lu Jian-Chen¹⁾
Cai Jin-Ming^{1) †}

1) (School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

2) (School of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

(Received 29 August 2017; revised manuscript received 25 September 2017)

Abstract

Graphene, as a typical representative of advanced materials, exhibits excellent electronic properties due to its unique and unusual crystal structure. The valence band and conduction band of pristine graphene meet at the corners of the Brillouin zone, leading to a half-metal material with zero bandgap. However, although the extraordinary electronic properties make graphene possess excellent electrical conductivity, it also restricts its applications in electronic devices, which usually needs an appropriate bandgap. Therefore, opening and tuning the bandgap of graphene has aroused great scientific interest. To date, many efforts have been made to open the bandgap of graphene, including defects, strain, doping, surface adsorptions, structure tuning, etc. Among these methods, graphene nanoribbon, the quasi-one-dimensional strips of graphene with finite width (< 10 nm) and high aspect ratios, possesses a band gap opening at the Dirac point due to the quantum confinement effects. Thus, graphene nanoribbon has been considered as one of the most promising candidates for the future electronic devices due to its unique electronic and magnetic properties. Specifically, the band gap of graphene nanoribbons is strongly dependent on the lateral size and the edge geometry, which has attracted tremendous attention. Furthermore, it has been reported that armchair graphene nanoribbons possess gaps inversely proportional to their width, and numerous efforts have been devoted to fabricating the graphene nanoribbons with different widths by top-down or bottom-up approaches. Moreover, based on the on-surface reaction, the bottom-up approach shows the capability of controlling the width and edge structures, and it is almost contamination-free processing, which is suitable to performing further characterizations. Ultra-high-vacuum scanning tunneling microscope is a valid tool to fabricate and characterize the graphene nanoribbons, and it can also obtain the band structure information when combined with the scanning tunneling spectroscopy. Taking the advantage of the bottom-up synthetic technique, the nearly perfect graphene nanoribbons can be fabricated based on the organic molecule reaction on surface, which is a promising strategy to study the original electronic properties. To precisely tuning the band engineering of graphene nanoribbons, the researchers have adopted various effective methods, such as changing the widths and topological morphologies of graphene nanoribbons, doping the graphene nanoribbons with heteroatoms, fabricating the heterojunctions under a controllable condition. The precise control of graphene synthesis is therefore crucial for probing their fundamental physical properties. Here we highlight the methods of fabricating the graphene nanoribbons and the precise tuning of graphene bandgap structure in order to provide a feasible way to put them into application.

Keywords: graphene, nanoribbon, band engineering

PACS: 81.05.ue

DOI: 10.7498/aps.66.218103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674136) and the Preparatory Talent Project for the Academic Leaders of Yunnan Province, China (Contract No. 2017HB010).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: j.cai@kmust.edu.cn