

石墨烯纳米结构的制备及带隙调控研究

张慧珍 李金涛 吕文刚 杨海方 唐成春 顾长志 李俊杰

Fabrication of graphene nanostructure and bandgap tuning

Zhang Hui-Zhen Li Jin-Tao Lü Wen-Gang Yang Hai-Fang Tang Cheng-Chun Gu Chang-Zhi Li Jun-Jie

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 217301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217301>

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

双势垒抛物势阱磁性隧道结隧穿磁阻及自旋输运性质的研究

[Study on tunneling magnetoresistance effects in parabolic well magnetic tunneling junction with double barriers](#)

物理学报.2016, 65(15): 157301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157301>

Heusler 合金  $\text{Co}_2\text{MnAl}(100)$  表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

[First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy  \$\text{Co}\_2\text{MnAl}\(100\)\$  surface](#)

物理学报.2015, 64(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147301>

磁场中的拓扑绝缘体边缘态性质

[Edge mode of InAs/GaSb quantum spin hall insulator in magnetic field](#)

物理学报.2015, 64(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097302>

利用同步辐射光电子能谱技术测量  $\text{ZnO}/\text{PbTe}$  异质结的能带带阶

[Band offsets of ZnO/PbTe heterostructure determined by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy](#)

物理学报.2014, 63(16): 167301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167301>

纤锌矿结构  $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  量子阱中带间光吸收的尺寸效应和三元混晶效应

[Size and ternary mixed crystal effects on interband absorption in wurtzite  \$\text{ZnO}/\text{Mg}\_x\text{Zn}\_{1-x}\text{O}\$  quantum wells](#)

物理学报.2014, 63(10): 107301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107301>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

## 石墨烯纳米结构的制备及带隙调控研究\*

张慧珍<sup>1)</sup> 李金涛<sup>2)</sup> 吕文刚<sup>1)</sup> 杨海方<sup>1)†</sup> 唐成春<sup>1)</sup>  
顾长志<sup>1)‡</sup> 李俊杰<sup>1)</sup>

1) (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)

2) (青岛大学物理学院, 纳米材料和设备协同创新中心, 青岛 266071)

(2017年6月28日收到; 2017年8月14日收到修改稿)

石墨烯在未来微电子学领域有极大的应用前景, 但是其零带隙的特点阻碍了石墨烯在半导体领域的应用. 研究发现, 打开室温下可用的石墨烯带隙所需要的石墨烯纳米结构尺度在 10 nm 以下, 这一尺度的纳米结构一方面制备比较困难, 另一方面器件可承载的驱动电流较小. 因此, 如何实现亚 10 nm 石墨烯纳米结构的有效加工以及如何在有效调控带隙的基础上增大石墨烯器件可承载的驱动电流, 还需要进一步的研究. 本文首先研究了利用聚甲基丙烯酸甲酯/铬 (PMMA/Cr) 双层结构工艺, 通过刻蚀时间的控制, 利用电子束曝光及刻蚀工艺实现了亚 10 nm 石墨烯纳米结构的可控制备. 同时设计并制备了单排孔石墨烯条带结构, 该结构打开的带隙远大于相同特征宽度石墨烯纳米带所能打开带隙的大小. 该结构在有效打开石墨烯带隙的同时, 增加了石墨烯纳米结构可以承载的驱动电流, 有利于石墨烯在未来微电子领域的应用.

关键词: 石墨烯, 带隙调控, 纳米结构

PACS: 73.20.At, 73.22.Pr

DOI: 10.7498/aps.66.217301

## 1 引言

由于自身优异的电学性质和机械性能, 石墨烯已成为后摩尔时代替代硅的候选材料之一, 但是想要成功替代硅成为未来的微电子材料, 还需进行长期深入的研究. 其中一个重要的阻碍因素便是石墨烯本身没有带隙, 本征石墨烯的导带和价带相交于布里渊区  $K$  ( $K'$ ) 点<sup>[1]</sup>, 能带难以打开, 不能在半导体领域直接应用. 因此, 如何打开和调控石墨烯的带隙成为研究的一个热点领域.

目前石墨烯带隙的打开方法主要有: 1) 通过吸附或掺杂其他元素, 在导带和价带之间引入能隙<sup>[2-10]</sup>; 2) 利用对称性破缺, 通过破坏双层石墨烯

的对称性实现带隙的打开<sup>[11-14]</sup>; 3) 利用量子限制效应和边缘效应, 通过制作特殊的石墨烯纳米结构来形成带隙<sup>[15-35]</sup>; 4) 其他方式, 如衬底调控<sup>[36,37]</sup>、应力调控<sup>[38-40]</sup>等. 总体来说, 吸附其他元素的方法可以在不破坏石墨烯原本晶格结构的情况下引入带隙, 但该调控方式所吸附的化学基团不稳定, 易受到温度或真空度的影响而发生解吸附, 导致带隙消失. 掺杂其他元素是一种最直接打开石墨烯带隙的方式, 且通常掺杂石墨烯得到的带隙要大于制备石墨烯纳米结构得到的带隙, 但是掺杂后石墨烯的稳定性与掺杂的基团种类有关, 有可能随着环境的变化而发生解吸附, 同时, 在实际操作中很难精确地控制掺杂的位置及浓度. 对称破缺主要是利用外加电场选择性地控制双层石墨烯层的载流子浓

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61390503, 91323304, 11674387, 11574385, 11104334, 11504414) 和国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200800, 2016YFA0200400, 2016YFB0100500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hfyang@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: czgu@iphy.ac.cn

度,从而调控石墨烯狄拉克点附近的能带结构.施加外加电场的方法可以避免在石墨烯中引入杂质,但是因为只有在上下层间存在电势差的情况下才可以引入带隙,一旦电场消失,带隙也会马上消失.因此,吸附、掺杂及对称破缺的方法对石墨烯带隙调控的精度及稳定性较差,而利用量子限制效应和边缘效应引入带隙,主要是通过特殊的图形化石墨烯纳米结构实现石墨烯带隙的调控,能够稳定地存在,而且可以通过调节纳米结构的尺寸来调控石墨烯带隙的大小.

目前报道的可以实现石墨烯带隙有效调控的纳米结构主要有三种:石墨烯纳米带、石墨烯反点阵及石墨烯紧缩结构,如图1所示.石墨烯纳米带(图1(a))是最早提出用来调控石墨烯带隙的纳米结构.研究表明:石墨烯纳米带宽度越小,则打开的带隙越大.同时,温度越高,载流子越容易通过热激发跃迁到导带,因此要打开室温下可用的带隙,通常需要石墨烯纳米带的宽度达到10 nm以下[21,31].这一尺度的纳米结构,一方面制备比较困难,另一方面器件可承载的驱动电流较小,因此限制了石墨烯纳米带在实际器件中的应用.纳米反点阵结构如图1(b)所示,这种点阵结构相当于很多纳米带并联,因此,除了可以有效打开石墨烯带隙外还可以有效增大器件承载的驱动电流,实验测得在同样特征宽度下,由石墨烯反点阵制备的器件所能承载的驱动电流是石墨烯纳米带的50—100倍[31].但要实现室温下可用的带隙,反点阵结构的孔间距也要达到10 nm以下.石墨烯紧缩结构为一种中间窄、两边宽的结构,如图1(c)所示.研究表明,当紧缩结构最窄处的宽度与石墨烯纳米带或石墨烯反点阵孔间距相同时,石墨烯紧缩结构所打开的石墨烯带隙及由该结构制备的场效应晶体管的开关比均远远大于由石墨烯纳米带和石墨烯反点阵结构所制作的器件[35].但是由于其承载电流的大小仍然是由结构的最窄处决定,因此,由石墨烯紧缩结构制备的器件仍存在承载电流较小的问题.

针对目前利用石墨烯纳米结构对石墨烯带隙调控中存在的亚10 nm尺度图形加工可控性差以及具有调控功能的石墨烯纳米结构承载驱动电流较低的问题,我们开发了聚甲基丙烯酸甲酯/铬(PMMA/Cr)双层工艺,实现了亚10 nm尺度石墨烯纳米结构的可控制备.同时,设计了一种单排孔

石墨烯纳米条带结构,在实现石墨烯带隙有效调控的基础上,增大了器件可承载的驱动电流.

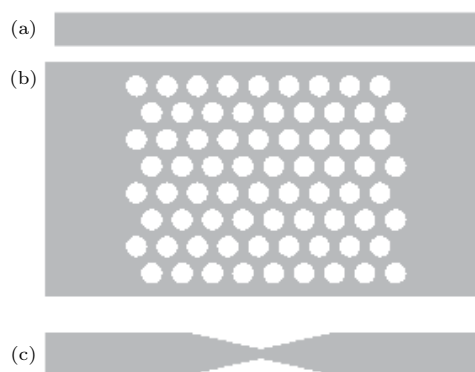


图1 有效调控石墨烯带隙的三种纳米结构示意图 (a) 纳米带; (b) 反点阵结构; (c) 紧缩结构

Fig. 1. Schematic of three nanostructures for graphene bandgap tuning: (a) Nanoribbon; (b) antidot lattice; (c) nanoconstriction.

## 2 利用PMMA/Cr双层结构可控制备亚10 nm石墨烯纳米结构

要得到室温可用的带隙,石墨烯纳米结构的特征尺寸一般要小于10 nm,常用的制备石墨烯纳米结构的方法主要有传统光刻方法、聚苯乙烯小球法以及化学法等.后两种方法虽然可以实现特征尺度10 nm以下的石墨烯纳米结构,但很难保证所制备结构的均一性、多样性、位置的灵活性及重复性.尤其是利用化学方法很难实现阵列结构的制备.而传统光刻方法可以很好地解决这些问题,可以在任意位置上实现不同形状及尺度的石墨烯纳米结构的制备.但由于设备及工艺的限制,传统光刻方法可以重复且可制备的纳米结构极限尺度一般在20 nm左右.

本文采用传统的光刻方法,利用PMMA/Cr双层结构开发了一种亚10 nm尺度石墨烯纳米结构可制备的新工艺.该工艺采用铬金属膜作为过渡掩膜,首先利用电子束曝光和离子束刻蚀技术,在铬过渡掩膜上实现20 nm以上纳米结构的制备,然后利用氧等离子体各向同性刻蚀的特点,对铬膜下的石墨烯进行刻蚀,通过控制刻蚀时间,实现亚10 nm石墨烯结构的可控制备.

### 2.1 方法及原理

图2为以反点阵结构为例,利用PMMA/Cr双层结构实现亚10 nm石墨烯纳米结构的制备流程

图. 首先, 在石墨烯样品表面采用电子束蒸发的方式蒸镀 10 nm 厚的铬层, 再在铬层上旋涂约 60 nm 厚的 PMMA 电子束抗蚀剂; 接着, 采用电子束曝光技术, 经过曝光、显影, 在 PMMA 抗蚀剂上实现纳米尺度图形结构; 随后, 利用 PMMA 抗蚀剂

作为掩膜, 采用离子束刻蚀设备将纳米图形转移到铬膜上; 然后, 采用氧等离子体刻蚀铬过渡掩膜下方的石墨烯, 通过控制刻蚀时间实现石墨烯纳米结构的可控制备; 最后, 用铬腐蚀液去除石墨烯表面的铬膜, 得到石墨烯纳米结构.

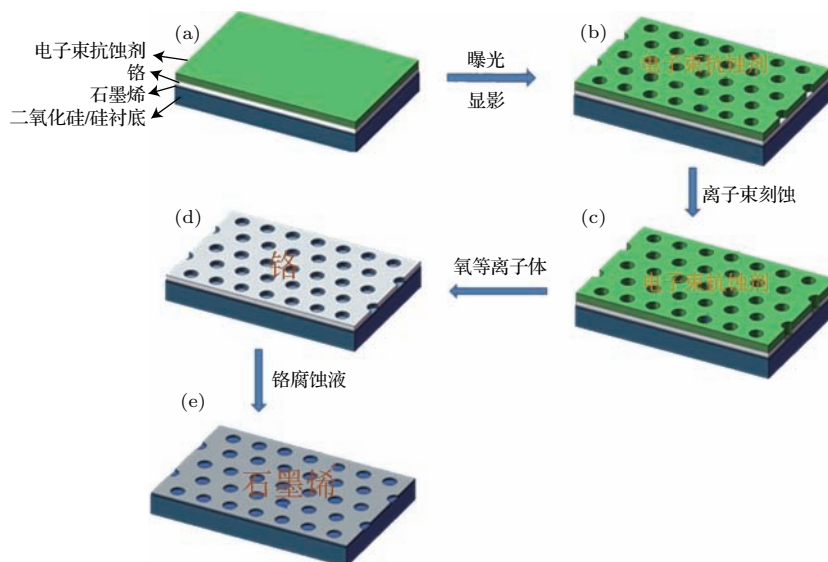


图2 PMMA/Cr 双层结构实现亚 10 nm 石墨烯结构可控制备的流程图

Fig. 2. Fabrication schematic of graphene nanostructure with PMMA/Cr bilayer structure.

该工艺的原理如图 3 所示: 首先利用电子束曝光及离子束刻蚀在 Cr 膜上实现 20 nm 以上的图形结构; 然后, 利用氧等离子体刻蚀的各向同性的特点, 进一步缩小石墨烯纳米结构的尺寸. 由于氧等离子体对 Cr 膜基本无刻蚀作用, 且对 Cr 膜下石墨烯刻蚀较慢, 从而可以实现亚 10 nm 石墨烯纳米结构的可控制备.

刻蚀时间的增加, 石墨烯纳米结构的宽度逐渐变窄. 同时, 我们可以得到, 开始刻蚀的前 65 s, 随着刻蚀时间的增加, 石墨烯纳米结构的宽度呈线性下降; 继续增加刻蚀时间, 石墨烯纳米结构的宽度则变化很小, 这主要是由于铬掩膜与衬底之间的空隙只有单层石墨烯的厚度, 随着靠近边缘石墨烯的刻蚀, 反应气体很难与里面的石墨烯样品产生有效的刻蚀反应. 实验结果表明, 利用该工艺进一步刻蚀铬膜下方的石墨烯, 可减小且可控的石墨烯结构的宽度大约为 15 nm.

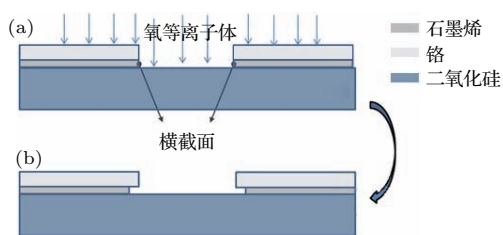


图3 铬作为过渡掩膜缩小石墨烯结构尺寸的原理图

Fig. 3. The mechanism of shrinking the gaps between the nanostructures with Cr transfered mask.

## 2.2 实验结果

为了实现亚 10 nm 石墨烯纳米结构的可控制备, 采用特征宽度为 40 nm 的铬掩膜结构研究了刻蚀时间与石墨烯纳米结构宽度的关系. 图 4 给出了石墨烯纳米结构宽度与刻蚀时间的关系曲线, 随着

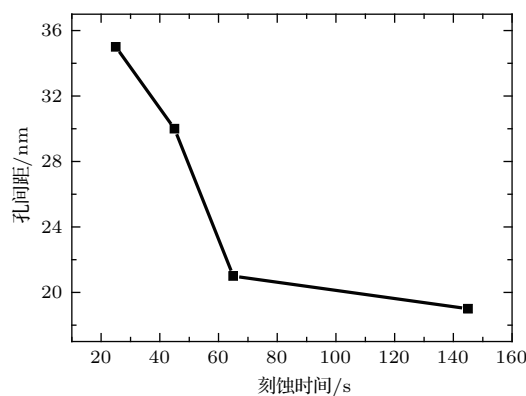


图4 孔间距随刻蚀时间的变化曲线

Fig. 4. The relationship of characteristic width (neck width) and the etching time.

同时,氧等离子体有效刻蚀铬掩膜下石墨烯的刻蚀速率非常慢,大约为0.3 nm/s,如此慢的刻蚀速率,使我们可以通过控制刻蚀时间来控制石墨烯纳米结构的尺度.因此,只要保证由电子束曝光和离子束刻蚀技术得到均匀、可控的20 nm左右的铬纳米结构,便可以通过PMMA/Cr双层结构工艺得到可重复的亚10 nm石墨烯纳米结构的可控制备.目前,利用电子束曝光及离子束刻蚀技术制备特征宽度为20 nm结构的工艺比较成熟.图5为利用孔间距20 nm的Cr纳米结构作为刻蚀掩膜,采用我们开发的工艺,通过控制刻蚀时间得到特征宽度为14 nm和8 nm的石墨烯反点阵结构.

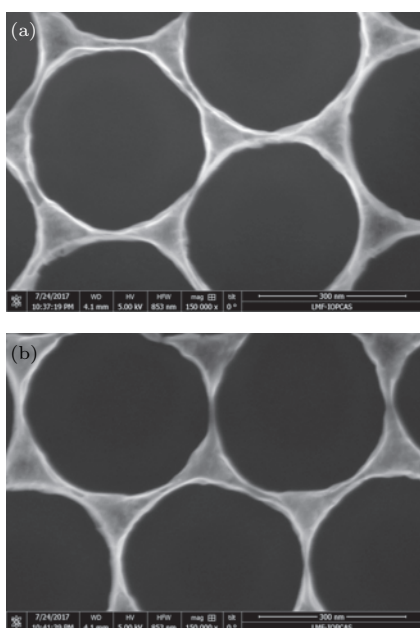


图5 利用孔间距为20 nm的Cr掩膜实现不同孔间距的石墨烯反点阵结构 (a)孔间距为14 nm的石墨烯反点阵图形;(b)孔间距为8 nm的石墨烯反点阵图形

Fig. 5. The different neck width graphene antidots fabricated by 20 nm neck width Cr mask: (a) Graphene antidot lattice with neck width of about 14 nm; (b) graphene antidot lattice with neck width of about 8 nm.

### 3 单排孔条带结构对石墨烯带隙的调控

目前,能够有效调控石墨烯带隙的纳米结构主要有石墨烯纳米带、石墨烯反点阵结构以及石墨烯纳米紧缩结构.要打开室温可用的带隙,石墨烯纳米带的宽度要到10 nm以下<sup>[21,31]</sup>.在这么窄的宽度下,石墨烯纳米带能承载的驱动电流很小,很难在实际器件中应用.石墨烯反点阵结构解决了器件承载驱动电流过小的问题,其可承载的驱动电流为

纳米带的50—100倍<sup>[31]</sup>.但是利用石墨烯反点阵结构打开的石墨烯带隙与同宽度的石墨烯纳米带相当,要实现室温可用的带隙,仍需要孔间距达到10 nm以下.如前所述,制备10 nm以下的石墨烯纳米结构工艺比较繁琐,在加工制备上存在一定的困难.石墨烯纳米紧缩结构降低了对石墨烯打开室温可用带隙的阈值尺寸要求,但这种紧缩结构所能承载的驱动电流仍然较小.

本文设计了一种石墨烯单排孔条带结构,即在石墨烯条带中间刻蚀单排石墨烯纳米孔,相当于多个石墨烯紧缩结构并联.测试结果表明该结构可以在较宽的尺度下实现对石墨烯带隙的有效调控,同时该结构具有较高的承载电流能力.

#### 3.1 单排孔条带结构对石墨烯带隙调控的实验测量

石墨烯费米面附近的能带结构为两个对称的狄拉克锥,因此,在利用栅压调节载流子浓度时,随着费米面位置的上下移动,石墨烯电阻随栅压的变化关系为一个倒V形.在电中性点,即当费米面位于狄拉克点时,石墨烯电阻最大.我们在宽度为1 μm的石墨烯条带上刻蚀孔径为100 nm、孔间距90 nm的单排孔结构样品,图6(a)为该结构的扫描电子显微镜(SEM)照片;图6(b)为该样品源漏间加10 nA恒定电流,对背栅电压进行扫描得到的电阻随栅压变化的转移曲线.电阻最高点(D点)对应电荷中性点,在D点的左端和右端分别为空穴导电区和电子导电区,插图中的绿色区域代表电子填充位置.

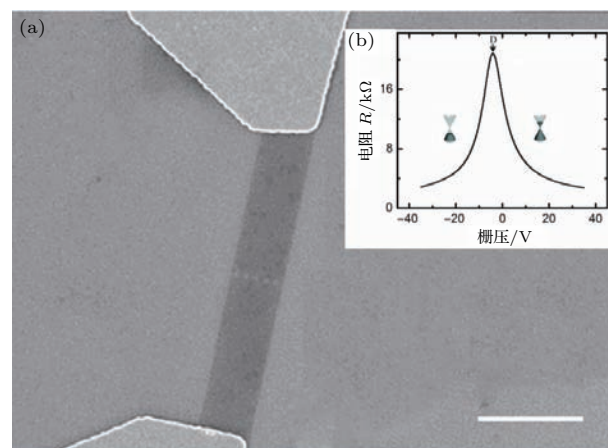


图6 (a)单排孔石墨烯条带的SEM图,图中标尺长度为2 μm;(b)器件的转移曲线

Fig. 6. (a) The SEM image for graphene nanoconstrictions connected in parallel and (b) the transfer curve of the device.

对于具有带隙的石墨烯样品,在高温区,电中性点的电流主要是靠热激发使电子从价带跃迁到导带而产生.因此,可以依据 Arrhenius 公式,利用高温区电中性点电阻 ( $R_{\text{off}}$ ) 与温度的关系得到样品的带隙<sup>[41]</sup>,即测量不同温度下样品的转移曲线,从而得到样品电中性点电阻 ( $R_{\text{off}}$ ) 与温度的关系,进而推导出测试样品带隙的大小.

计算带隙的具体推导过程如下.

由 Arrhenius 公式,

$$R_{\text{off}} = A \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (1)$$

式中  $A$  为比例系数,  $E_g$  为带隙.对 (1) 式两边取对数,得到

$$\ln R_{\text{off}} = \ln A + \frac{E_g}{2k_B T}. \quad (2)$$

对 (2) 式进行形式变换,得到

$$\ln R_{\text{off}} = \ln A + \frac{E_g}{2k_B} \times \frac{1}{T}. \quad (3)$$

由 (3) 式可以看出,  $E_g/(2k_B)$  为当纵坐标为  $\ln R_{\text{off}}$ 、横坐标为  $1/T$  时,所得曲线的斜率,  $2k_B$  为常数.因此,只要得到上述曲线的斜率,便可计算得到带隙的大小.只有高温区域导电模式为热激发,因此高温区和低温区存在不同的斜率,本文选取高温区的斜率来计算样品的带隙.

图 7 为条带宽度  $0.5 \mu\text{m}$ 、刻蚀孔径  $100 \text{ nm}$ 、孔间距  $50 \text{ nm}$  的单排孔阵列的石墨烯器件在不同温度下的转移曲线(图 7(a)),温度范围为  $300\text{--}20 \text{ K}$ ,  $\ln R_{\text{off}}$  与  $1/T$  的关系如图 7(b) 所示.对图 7(b) 的高温区进行线性拟合,从而算出体系的带隙约为  $24.77 \text{ meV}$ .该结果与宽度为  $20 \text{ nm}$  的石墨烯纳米带产生的带隙(约  $28 \text{ meV}$ ) 相当.因此,多个紧缩结构并联可以在较宽的特征尺度下实现石墨烯带隙的调控,同时该结构具有较高的电流承载能力.

单排孔石墨烯条带结构中,石墨烯带隙的大小与孔间距 ( $d$ )、孔径 ( $D$ )、石墨烯纳米带宽度 ( $w$ ) 等因素相关,如图 8 所示.首先,我们固定石墨烯条带宽度  $w$  为  $1 \mu\text{m}$ 、孔周期 ( $D + d$ ) 为  $200 \text{ nm}$ ,制备出不同孔间距  $d$  的器件,即保持并联的石墨烯紧缩结构的数量不变,只是不断增大孔径,从而减小孔间距,测量各器件的带隙,测试结果如图 9(a) 所示.单排孔条带结构的孔间距越小,石墨烯器件所打开的带隙越大,其变化趋势与石墨烯纳米带以及石墨烯反点阵结构的趋势相似,即特征尺寸越小,能够打开的石墨烯带隙越大.

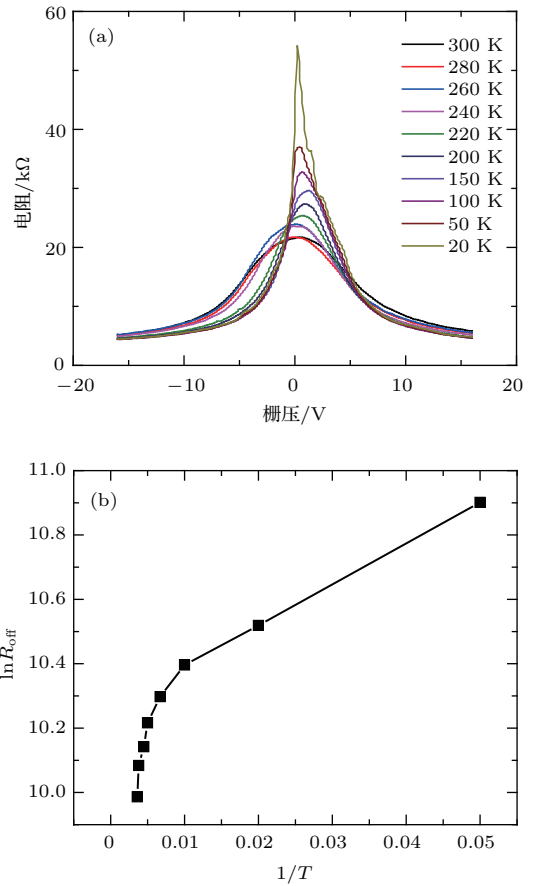


图 7 (a) 石墨烯条带宽度为  $0.5 \mu\text{m}$ 、孔径  $100 \text{ nm}$ 、孔间距  $50 \text{ nm}$  的石墨烯样品在不同温度下的转移曲线; (b) 由图 (a) 得到的  $R_{\text{off}}$  与  $1/T$  的关系图

Fig. 7. (a) The transfer curves for the device changed with the temperature; (b) the relationship curve of  $R_{\text{off}}$  and  $1/T$ .

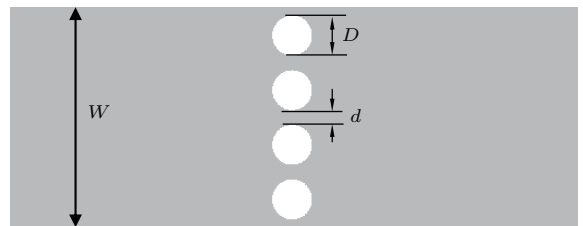


图 8 石墨烯条带宽度  $w$ 、孔径  $D$ 、孔间距  $d$  的定义示意图  
Fig. 8. The schematic diagram for the definition parameters.

固定孔直径  $D$  为  $150 \text{ nm}$ 、孔间距  $d$  为  $50 \text{ nm}$ ,制备了不同条带宽度  $w$  的石墨烯器件,即随着条带宽度的增大,并联的石墨烯紧缩结构的数量增加,得到了带隙与并联紧缩结构个数的关系,如图 9(b) 所示.对于固定的孔径和孔间距,并联的石墨烯紧缩结构数目越多,则打开的带隙越小.对于孔间距为  $50 \text{ nm}$ 、孔径为  $150 \text{ nm}$  的单排孔石墨烯条带结构,当并联的紧缩结构数目达到 10 条时,石墨烯带隙不能被有效打开.对于该结构,利用条带数目调

节石墨烯带隙的范围约为 30 meV. 虽然随着紧缩结构数目的增加, 打开的石墨烯带隙变小, 但是, 并联的紧缩结构数目增多可以增大体系可承载的驱动电流. 因此, 在实际应用中, 可以综合考虑带隙大小和承载驱动电流的因素, 选择合适的紧缩结构个数.

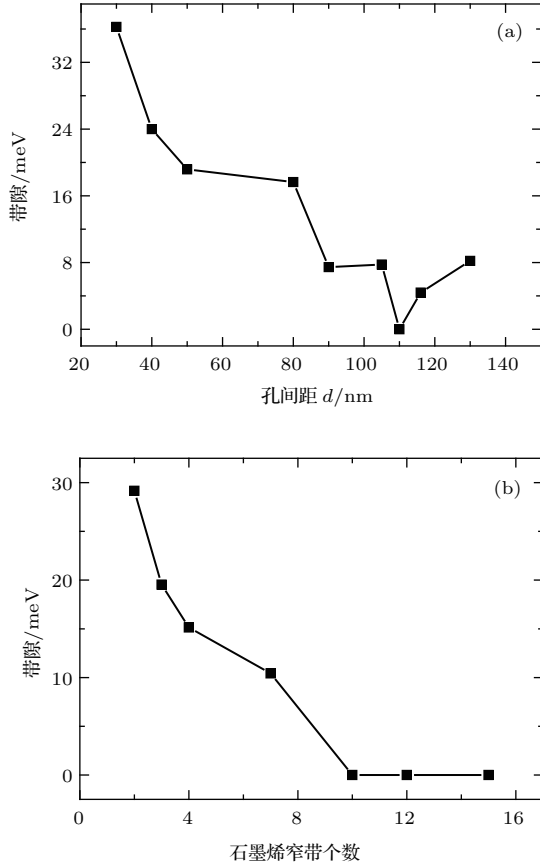


图 9 (a) 保持并联的石墨烯窄带个数、单排孔周期不变, 孔间距与石墨烯带隙大小的关系; (b) 保持孔径  $D$ 、孔间距  $d$  不变, 并联的石墨烯窄带个数与打开的带隙大小的关系  
Fig. 9. The bandgap changed with (a) the neck width and (b) the number of nanoconstriction.

### 3.2 单排孔条带结构对石墨烯带隙调控的理论分析

采用紧束缚 (tight bonding) 的方法, 对构成单排孔条带结构的紧缩结构进行了计算, 从而研究该结构对石墨烯带隙的调控机理. 在此, 我们定义紧缩结构宽的地方为宽带, 宽度用  $D$  表示, 窄的地方为窄带, 宽度用  $d$  表示, 用  $L$  代表窄带长度. 图 10 给出了三种结构的球棍模型: 图 10(a) 为紧缩结构中宽带到窄带没有过渡区的结构; 图 10(b) 为宽带到窄带有过渡区的结构; 图 10(c) 为与窄带宽度相同的石墨烯纳米带结构.

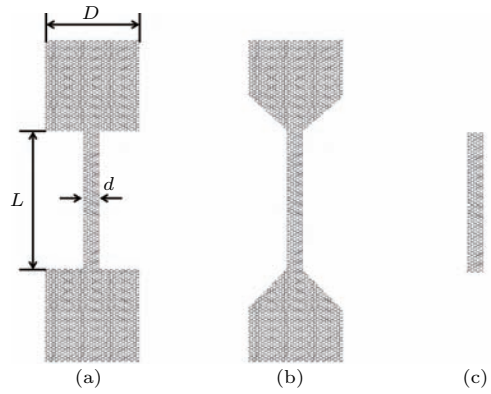


图 10 模拟的三种结构的球棍模型 (a) 无过渡区紧缩结构; (b) 有过渡区紧缩结构; (c) 纳米带  
Fig. 10. The ball-and-stick models for different graphene simulation structures: (a) The nanoconstriction structure without transition region; (b) the nanoconstriction structure with transition region; (c) nanoribbon.

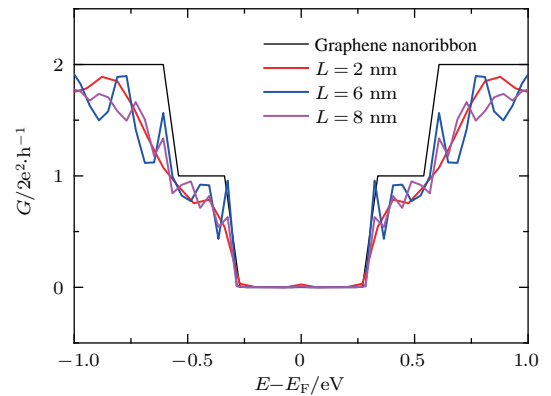


图 11 宽度为 2 nm 的石墨烯纳米带以及  $L$  分别为 2, 6, 8 nm 的无过渡区石墨烯紧缩结构的电导与能量的关系  
Fig. 11. The relationship of conductivity and energy for the graphene nanoribbon and the nanoconstriction structures with the different length.

首先计算宽带到窄带没有过渡区的紧缩结构 (图 10(a)) 及具有与窄带相同宽度的纳米带 (图 10(c)) 的情况. 保持  $D = 6$  nm 与  $d = 2$  nm 不变, 计算窄带长度变化 ( $L$  分别为 2, 6, 8 nm) 对石墨烯带隙的影响, 并与 2 nm 宽的石墨烯纳米带带隙进行对比. 能带大小的计算方法如下: 计算费米能级上下不同能级处的电导, 给出电导与能量大小的关系图, 由于位于带隙处的能级体系电导为 0, 从而根据电导的数值得到体系带隙的大小. 计算得到的各结构的电导与能量关系如图 11 所示. 由图 11 可以得到各结构电导为零的范围均相同, 表明对于宽带到窄带之间没有过渡区的石墨烯紧缩结构, 带隙大小与石墨烯纳米带相同, 即没有过渡区的紧缩结构并不能有效地增大石墨烯的带隙. 同

时, 窄带的长度并不影响石墨烯纳米结构带隙的大小.

本文中制备的单排孔石墨烯条带结构由于石墨烯孔的存在, 石墨烯紧缩结构宽带到窄带之间具有过渡区. 因此, 我们进一步研究了过渡区对石墨烯紧缩结构带隙的影响. 从计算量及分析的角度出发, 用梯形区代替圆弧区, 计算所采用结构的球棍模型如图 12 所示. 紧缩结构宽带部分的宽度  $D$  及窄带的宽度  $d$  仍然为 6 nm 和 2 nm, 窄带长度  $L$  为 8 nm, 变量为过渡区的长度. 我们计算过渡区长度分别为 0, 2 和 5 nm 这三种结构的电导-能级关系, 并与宽度为 2 nm 的石墨烯纳米带进行比较, 如图 13 所示. 对于  $L = 8$  nm, 即没有过渡区的石墨烯紧缩结构, 带隙大小仍与宽度为 2 nm 的石墨烯纳米带相同; 当过渡区的长度为 2 nm, 即  $L' = 12$  nm 时, 带隙增大, 但是由于过渡区较短, 带隙增大并不明显; 继续增大过渡区长度到 5 nm, 即  $L' = 18$  nm 时, 打开的带隙明显增大, 约为 0.9 eV, 是 2 nm 宽的石墨烯纳米带所能打开带隙 (0.6 eV) 的 1.5 倍左右.

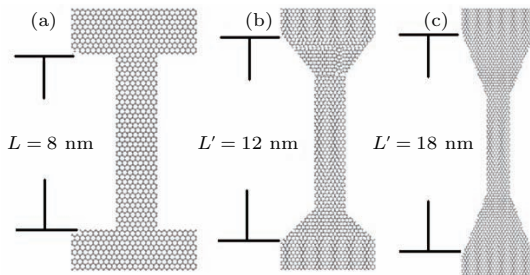


图 12 窄带长度为 8 nm, 没有过渡区 (a)、过渡区长度增长  $L' = 12$  nm (b)、 $L' = 18$  nm (c) 的球棍模型

Fig. 12. The ball-and-stick models for the graphene nanoconstriction structures with the different transition region length: (a)  $L' = 0$  nm; (b)  $L' = 12$  nm; (c)  $L' = 18$  nm.

从以上计算结果可以得出石墨烯紧缩结构带隙增大的主要原因是过渡区的存在. 过渡区的存在使石墨烯结构不再保持周期性, 对于电子的运动而言相当于势垒, 电子的运动受到散射, 从而增加了体系的带隙, 过渡区的长度越长, 则电子受到的散射越多, 因此打开的带隙也就越大. 这一计算结果提供了调控石墨烯带隙的一种方法. 实验中除了减小孔间距, 利用量子限制效应增大带隙外, 还可以通过增大孔径、增大过渡区长度来进一步增大带隙. 并联紧缩结构带隙减小的原因主要是由于并联后电子的运动路径增多, 因此导致了带隙的减小.

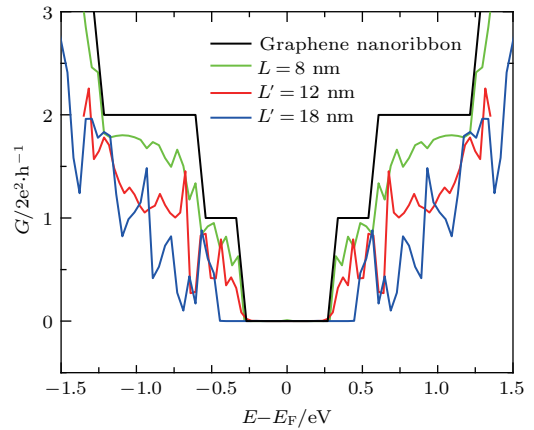


图 13 石墨烯纳米带以及过渡区逐渐增大的紧缩结构的电导-能级关系

Fig. 13. The relationship of conductivity and energy for the graphene nanoribbon and the nanoconstriction structures with different transition region length.

## 4 总 结

本文提出了一种利用 PMMA/Cr 双层结构可控制备亚 10 nm 石墨烯结构的方法. 首先采用电子束曝光及离子束刻蚀技术, 在金属铬上制备特征尺寸 20 nm 左右的纳米结构; 然后用铬纳米结构作为掩膜, 利用氧等离子体各向同性刻蚀的特点, 刻蚀铬膜下方的石墨烯, 进一步缩小石墨烯纳米结构的尺寸. 该方法具有尺寸可控, 周期、图形形状灵活的特点, 可实现亚 10 nm 石墨烯结构的可控制备. 同时, 我们制备了一种由多个石墨烯纳米紧缩结构并联组成的单排孔石墨烯条带结构. 对于紧缩结构, 由于宽带到窄带过渡区的存在, 石墨烯结构不再保持周期性, 电子的运动受到散射, 因此, 石墨烯紧缩结构打开的带隙要大于相同特征宽度的石墨烯纳米带所打开带隙的大小. 且多个紧缩结构并联的石墨烯纳米条带结构在增大带隙的基础上, 还同时增大器件可承载的驱动电流. 研究发现, 当固定周期及紧缩结构个数时, 孔间距越小, 打开的带隙越大; 其他条件不变, 并联的紧缩结构数目越多, 打开的带隙越小. 在实际应用中, 需要综合考虑驱动电流及带隙大小, 选择合适的石墨烯紧缩结构并联数目及尺寸来实现同时增大器件驱动电流和石墨烯带隙的目的, 有利于石墨烯在未来微电子领域的应用.



## 参考文献

- [1] Son Y W, Cohen M L, Louis S G 2006 *Nature* **444** 347
- [2] Elias D, Nair R, Mohiuddin T, Morozov S, Blake P, Hal-sall M, Ferrari A, Boukhvalov D, Katsnelson M, Geim A 2009 *Science* **323** 610
- [3] Balog R, Jorgensen B, Nilsson L, Andersen M, Rienks E, Bianchi M, Fanetti M, Laegsgaard E, Baraldi A, Lizzit S, Slijivancanin Z, Besenbacher F, Hammer B, Pedersen T G, Hofmann P, Hornekaer L 2010 *Nat. Mater.* **9** 315
- [4] Gorjizadeh N, Farajian A A, Esfarjani K, Kawazoe Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155427
- [5] Robinson J T, Burgess J S, Junkermeier C E, Badescu S C, Reinecke T L, Perkins F K, Zalalutdniov M K, Baldwin J W, Culbertson J C, Sheehan P E 2010 *Nano Lett.* **10** 3001
- [6] Li X, Fan L, Li Z, Wang K, Zhong M, Wei J, Wu D, Zhu H 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 425
- [7] Zhang C, Fu L, Liu N, Liu M, Wang Y, Liu Z 2011 *Adv. Mater.* **23** 1020
- [8] Some S, Kim J, Lee K, Kulkarni A, Yoon Y, Lee S, Kim T, Lee H 2012 *Adv. Mater.* **24** 5481
- [9] Ci L, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y, Srivastava A, Wang Z F, Storr K, Balicas L, Liu F, Ajayan P M 2010 *Nat. Mater.* **9** 430
- [10] Pandey R R, Fukumori M, Yousefi A T, Eguchi M, Tanaka D, Ogawa T, Tanaka H 2017 *Nanotechnology* **28** 175704
- [11] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [12] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [13] Oostinga J B, Heersche H B, Liu X L, Morpurgo A F, Vandersypen L M K 2008 *Nat. Mater.* **7** 151
- [14] Vu T T, Nguyen T K Q, Huynh A H, Phan T K L, Tran V T 2017 *Superlattice Microst.* **102** 451
- [15] Han M Y, Oezylmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [16] Han M Y, Brant J C, Kim P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 056801
- [17] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [18] Bai J, Duan X, Huang Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2083
- [19] Pan Z, Liu N, Fu L, Liu Z 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17578
- [20] Wang X, Ouyang Y, Li X, Wang H, Guo J, Dai H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206803
- [21] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [22] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872
- [23] Cataldo F, Compagnini G, Patane G, Ursini O, Angelini G, Ribic P R, Margaritondo G, Cricenti A, Palleschi G, Valentini F 2010 *Carbon* **48** 2596
- [24] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [25] Kim K, Sussman A, Zettl A 2010 *ACS Nano* **4** 1362
- [26] Kato T, Hatakeyama R 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 651
- [27] Power S R, Jauho A P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 115408
- [28] Kim M, Safron N S, Han E, Arnold M S, Gopalan P 2010 *Nano Lett.* **10** 1125
- [29] Liang X G, Jung Y S, Wu S W, Ismach A, Olynick D L, Cabrini S, Bokor J 2010 *Nano Lett.* **10** 2454
- [30] Yang Y B, Yang X D, Zou X M, Wu S T, Wan D, Cao A Y, Liao L, Yuan Q, Duan X F 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604096
- [31] Bai J, Zhong X, Jiang S, Huang Y, Duan X 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 190
- [32] Elias A L, Motello-Mendez A R, Meneses-Rodriguez D, Ramirez-Gonzalez V J, Ci L, Munoz-Sandoval E, Ajayan P M, Terrones H, Terrnes M 2010 *Nano Lett.* **10** 366
- [33] Suk J W, Lee W H, Lee J, Chou H, Pine R D, Hao Y, Akinwande D, Ruoff R S 2013 *Nano Lett.* **13** 1462
- [34] Pisula W, Feng X, Müllen K 2010 *Adv. Mater.* **22** 3634
- [35] Lu Y, Goldsmith B, Strachan D R, Lim J H, Luo Z, Johnson A 2010 *Small* **6** 2748
- [36] Rotenberg E, Bostwick A, Ohta T, McChesney J L, Seyller T, Horn K 2008 *Nat. Mater.* **7** 258
- [37] Wang E, Lu X B, Ding S J, Yao W, Yan M Z, Wan G L, Deng K, Wang S P, Chen G R, Ma L G, Jung J, Fedorov A V, Zhang Y B, Zhang G Y, Zhou S Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 1111
- [38] Gui G, Li J, Zhong J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435
- [39] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301
- [40] Li Z Z, Liu Z F, Liu Z R 2017 *Nano Res.* **10** 2005
- [41] Solymar L, Walsh D, Syms R R 2014 *Electrical Properties of Materials* (New York: Oxford University Press)

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

# Fabrication of graphene nanostructure and bandgap tuning\*

Zhang Hui-Zhen<sup>1)</sup> Li Jin-Tao<sup>2)</sup> Lü Wen-Gang<sup>1)</sup> Yang Hai-Fang<sup>1)†</sup>  
Tang Cheng-Chun<sup>1)</sup> Gu Chang-Zhi<sup>1)‡</sup> Li Jun-Jie<sup>1)</sup>

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center for Nanomaterials and Devices, College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, China.*)

( Received 28 June 2017; revised manuscript received 14 August 2017 )

## Abstract

Graphene has potential applications in future microelectronics due to its novel electronic and mechanical properties. However, the lack of the bandgap in graphene poses a challenge and hinders its applications. In order to be able to work in ambient condition, gap engineering of graphene with nanostructure needs about sub-10 nm characteristic size, which increases the difficulty of fabrication and leads to less driving current that can be borne. In this paper, a new method to fabricate sub-10 nm graphene nanostructures is developed. With PMMA/Cr bilayer structure, sub-10 nm graphene nanostructures can be obtained precisely and repeatedly through controlling the etching time. Meanwhile, a new device based on graphene nanoconstrictions connected in parallel is designed and fabricated, whose band gap is bigger than that of graphene nanoribbon and whose characteristic width is the same as that of graphene nanoribbon. With the graphene nanoconstrictions connected in parallel, the band gap of the graphene can be adjusted effectively and the driving current can be significantly increased, which is very important for future practical applications of graphene.

**Keywords:** graphene, bandgap tuning, nanostructures

**PACS:** 73.20.At, 73.22.Pr

**DOI:** 10.7498/aps.66.217301

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61390503, 91323304, 11674387, 11574385, 11104334, 11504414) and the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0200800, 2016YFA0200400, 2016YFB0100500).

† Corresponding author. E-mail: [hfyang@iphy.ac.cn](mailto:hfyang@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [czgu@iphy.ac.cn](mailto:czgu@iphy.ac.cn)