

高定向热解石墨表面局域导电增强现象 的扫描探针显微学研究^{*}

王 祺 赵华波 张朝晖[†]

(北京大学物理学院 人工微结构与介观物理国家重点实验室 北京 100871)

(2007 年 11 月 8 日收到 2007 年 11 月 18 日收到修改稿)

基于导电型原子力显微镜和扫描隧道显微镜的对比观察, 研究高定向热解石墨表面上残留石墨片的导电增强现象. 根据样品电阻的测量数据, 将这种现象归结为导电针尖与石墨表面的点接触问题, 并且发现接触电导和接触点处局域的电子密度成正比, 从而确定石墨表面的局域导电增强现象的原因在于残留在石墨表面的石墨片具有较高的电子密度.

关键词: 扫描隧道显微镜, 导电原子力显微镜, 高定向热解石墨, 导电性

PACC: 6116P, 0779, 7320A, 7360

1. 引 言

高定向热解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG, 简称石墨) 作为一种半金属的层状材料, 因其易于解理且解理出的表面可在大气环境中长时间保持稳定的原子结构, 通常被用作扫描隧道显微镜 (STM) 性能测试的标准样品, 早已为大家所熟知. 由于碳纳米材料与石墨层状结构的天然联系, 近年来随着对碳纳米管 (CNT)、石墨片 (graphene) 等的研究不断深入, 石墨的层状结构及其导电性又受到人们的特别关注. 值得注意的是, 由石墨上解理下来的单层石墨片可以稳定存在于液体或者大气环境中, 并且具有二维电子或空穴导电的优异性能^[1-3], 可望弥补硅半导体的不足、成为纳电子器件制备的一种理想材料^[4]. 就目前的技术而言, 单层石墨片的获得和利用还是一项难度较大的实验室工作, 解理出石墨片大多都是多层的. 然而, 实验发现厚度为几个纳米甚至几十纳米的石墨片也具有类似单层石墨片的导电特征, 其物理机理实际上是表面层的场效应占主导地位^[5,6]. 这样的发现大大拓宽了石墨片的潜在应用, 而且也提出了一种可能性, 即用块体石墨的表面代替单层石墨片制备纳电子器件. 出于这样的考虑, 研究石墨表面的制备、表面的结构以及表面

结构对表面导电性的影响就显得非常有意义. Banerjee 等人用导电的原子力显微镜 (AFM) 对石墨表面的导电性进行了一些观测, 发现了块体石墨表面较高的区域具有较强的导电性, 并且推测这是由于解理时外力作用致使层间的作用减弱, 从而导致 π 电子活跃、局域电导增大的缘故^[7]. 我们通过对石墨表面进行了导电 AFM 和 STM 的对比实验观察和样品局域电阻的定量测量, 将这种实验现象归结为导电针尖与石墨表面的点接触问题, 从而发现样品局域电导的强弱直接反映的是针尖与样品表面的接触电阻, 针尖在较高台阶面上的接触电阻小意味着此处具有较高的电子态密度.

2. 实 验

我们实验所用的高定向热解石墨 (SPI-2, 美国 SPI Supplies 公司) 具有 0.5 mm 的横向晶粒尺寸, 用胶带粘揭的方式进行解理, 就可得到清洁而平坦的石墨表面. 我们在一台多功能扫描探针显微镜 (MultiMode SPM, Nanoscope III a) 上配置外部电路, 实现了导电 AFM 的功能. 配置的外部电路如图 1 所示. 样品台上加偏置电压 U_0 , 样品背面与样品台直接接触, 导电的 AFM 针尖与样品表面直接接触, 针尖上的电位 U_1 通过运算放大器电路后变为 $-U_0$,

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 90406007, 10434010) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn

然后输入到 AFM 控制与成像系统的一个数据采集端口。

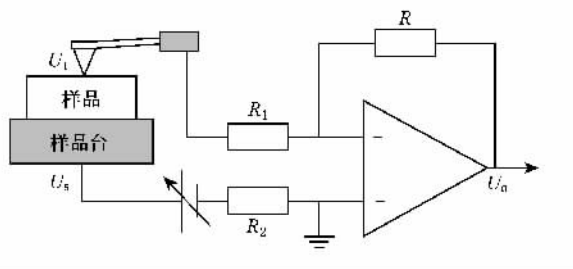


图 1 导电 AFM 的外部电路(其中 $R = R_1 = 10 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 25 \text{ k}\Omega$, $U_1 = -U_o$)

这样,在 AFM 对样品表面形貌成像的过程中系统可同步对针尖上的电位 U_1 直接成像,进一步可以由下列公式计算从针尖到样品座的电阻:

$$R_{st} = (|U_s/U_1| - 1)R. \quad (1)$$

STM 针尖是机械剪切法制备的铂铱针尖,导电 AFM 针尖是 NT-MDT 公司的铂金接触式导电针尖(CSG 10/Pt,针尖的曲率半径约为 35 nm ,悬臂梁的弹性常数为 0.1 N/m).STM 扫描采用恒定电流模式,导电 AFM 采用恒定力模式.实验的主要技术难点在于对同一微观区域分别用 STM 和导电 AFM 的成像方式进行重复扫描.我们的做法是:首先用 CCD 光学显微镜对固定在样品台上的样品进行选区、拍照,然后对照所拍摄的照片分别将 STM 和 AFM 的针尖定位在大致相同的区域,最后通过扫描区域及其大小的不断调整,获得 STM 和导电 AFM 在同一区域的像。

3. 实验结果

在高定向热解石墨的层状结构中,每层的碳原

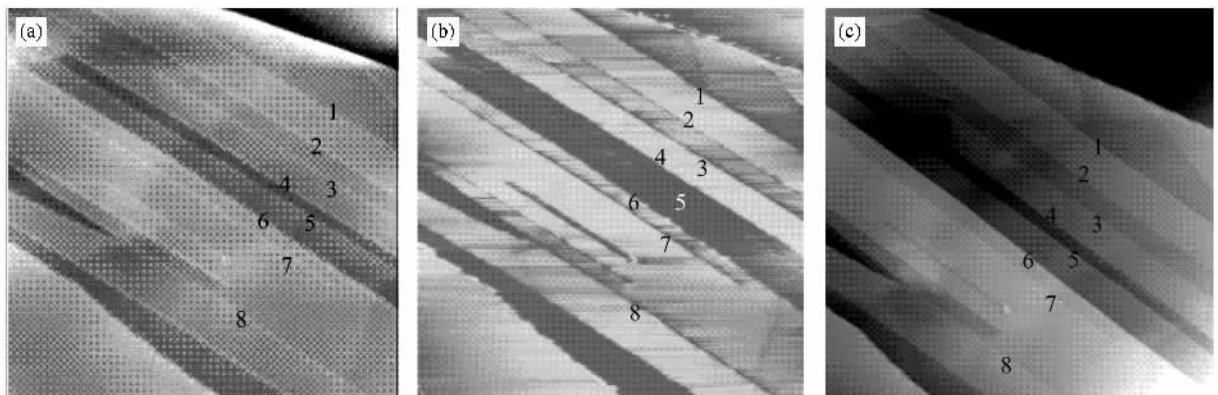


图 2 导电 AFM 和 STM 在石墨表面同一个微区($908.2 \text{ nm} \times 908.2 \text{ nm}$)的对比观察 (a)AFM 形貌像 (b)导电像 样品台偏置电压为 -20 mV ; (c)STM 像 样品电压 20 mV 隧道电流 1 nA

子都是以 σ 键(sp^2)互联,形成牢固的蜂窝状结构,而层间的 π 键极弱,所以它极易沿层间解理,形成原子尺度上的平坦表面.但是由于有限的晶粒尺寸和解理方式的不确定性,在石墨的解理面上总是存在着高低不等的原子台阶和形状各异的石墨片岛.在我们制备的石墨样品表面上,原子台阶大致沿着一个方向,这样形成的石墨片岛呈现窄长的带状,被称为石墨带(graphene ribbon).我们用导电 AFM 和 STM 在这样的表面对同一微区进行扫描,获取 AFM 形貌像和导电像以及 STM 所表征的形貌像,结果如图 2 所示。

图 2(a)给出的是一个微区的形貌像,其中亮度对应于表面的高度,愈亮的区域则高度愈高;图 2(b)是同一微区的导电像,愈亮的地方表示针尖电位 U_1 的数值愈大,也就是样品的局域电阻 R_{st} 越小、导电性愈好;图 2(c)是这个微区的 STM 像,其特征与 AFM 的形貌像相似.三张图上标注的八个数字表示相对应的八个台阶.对比形貌像和导电像不难发现,形貌像上愈高的地方导电性愈好.除了这些主要的特征外,还可以清楚地看出 AFM 形貌像中台阶的边缘明显突起、导电像中相应的地方出现暗沟,而这些区域在 STM 像上并不引起异常的特征.更细微的差别在于台阶的高度,如图 2 所示的八个台阶,从三个像中分别测得的高度数据列在表 1 中.从中可以看出:1)无论是 AFM 还是 STM 测得石墨表面的台阶高度,不一定是单原子台阶高度的整数倍;2)STM 测得的台阶高度总是大于 AFM 测得的台阶高度;3)石墨带的导电增强现象与其在表面的高度有一定的相关关系,多数高度较高的石墨带表现出较强的导电增强效应。

表 1 台阶高度测量数据的对比

台阶编号	1	2	3	4	5	6	7	8
AFM 像中高度/nm	0.402	0.336	0.307	0.913	0.987	0.830	0.158	0.158
STM 像中高度/nm	0.535	0.387	0.422	1.013	1.036	1.616	0.232	0.313
导电像中高度/mV	6.876	3.724	4.458	15.496	2.435	8.545	5.075	2.904

4. 讨 论

在接触模式的 AFM 扫描成像过程中,负反馈控制保证了针尖与样品之间的相互作用力为恒定力,因此所测得台阶高度的不同应该是石墨表面形貌的真实反映.既然石墨晶体的层间距是确定的,其表面台阶高度不能归结为单原子台阶高度整数倍的实验事实说明,解理过程中的力作用的确改变了残留在石墨上的石墨片的层间作用.与 AFM 不同的是,STM 是对表面的电子态密度成像.如果一个台阶上

下两个台面的态密度相同,STM 应该测得与 AFM 相同的台阶高度.既然 STM 测得的台阶高度大于 AFM 测得的台阶高度,这说明台阶上台面的电子态密度大于其下台面的电子态密度.这样就可以直接得到一个结论,即残留在石墨表面的石墨片具有比石墨晶体基底更高的电导率,这也与针尖探测到的电位 U_t 的数值大小一致.但是这个结论并不能直接说明导电 AFM 测量所展示的实验事实,因为在石墨基底和导电针尖之间增加了石墨片也就或多或少地增加了两者之间的电阻.这样看来,除了石墨基底和残留石墨片本身的电阻外,还应该其他的因素.

表 2 针尖在台阶上下两个台面上的接触电阻和间接测得的电子密度.接触面积 Δ_s 的半径估算为 1 nm

台阶编号		1	2	3	4	5	6	7	8
接触电阻/ Ω	上台面	1.7	2.6	2.0	2.0	4.6	6.5	2.3	4.3
	下台面	9.7	6.4	6.4	166	166	46	8.0	8.0
电子密度/ 10^{16} cm^{-3}	上台面	8.2	5.4	7.0	7.0	3.0	2.2	6.1	3.3
	下台面	1.4	2.2	2.2	0.08	0.1	0.3	1.7	1.7

根据样品偏压 U_s 和测得的局域电位 U_t 的数值,我们利用(1)式计算了针尖在台阶的上下台面时样品的电阻,结果列在表 2 中,其值都在兆欧的量级.如此大的电阻值显然不反映石墨样品的本征电阻,因为当用宏观电极代替针尖时所测得电阻只有几个欧姆.可见,导电针尖和样品之间的点接触所引起的电导才是石墨表面导电性差异的根本所在.在宏观尺度上,电极与样品之间的接触电阻可以忽略不计,但当这种接触的面积小到纳米尺度时,所引起的接触电阻可能会异常显著,例如碳纳米管与金属电极的接触电阻常常显著地影响碳纳米管的器件性能.对于导电针尖与石墨表面点接触的情形,所引起的接触电阻显然占绝对的主导作用,相比之下样品本身的电阻可以忽略不计.这样,我们就可以将表 2 中所列的电阻理解为导电针尖与表面的接触电阻.对于同样的针尖和接触方式,石墨表面导电性的差异就只能取决于表面的局域特性.根据经典的热力学统计可将点接触的电导表达为

$$G = I/U_s = en_F v_F \Delta_s / 4U_s, \quad (2)$$

其中 n_F 为处于表面的单位体积内、能量在费米能附近的电子数, v_F 为电子的费米速度, e 为电子电荷, Δ_s 为接触面积.显然,表面的局域电导与其局域的电子密度成正比,由此可以得到

$$n_F = \frac{4U_s G}{ev_F \Delta_s} = \frac{4U_s U_t}{ev_F \Delta_s (U_s - U_t) R}. \quad (3)$$

针尖与表面的接触面积 Δ_s 可用一个半径为 r 的圆形区域来估计.根据针尖对表面细节的分辨情况,对 r 最小的估计应为纳米的量级,为简单取一个纳米.已知石墨中电子的费米速度为 $v_F = 1.1 \times 10^6 \text{ m/s}^{[8]}$,利用(3)式计算了所列台阶的上下两个台面上的电子密度,结果也列在表 2 中.在理想点接触情况下,即使对于单个量子通道,接触电阻最大也只有 25.8 k Ω ,这比在表 2 中所列的接触电阻低两个数量级.另一方面,已经知道石墨中的电子密度为 $10^{19} \text{ cm}^{-3}^{[8]}$,这比在表 2 中所列数据高三个数量级,如果考虑更大的接触面积 Δ_s ,这个差距还会更大.这些均说明导电针尖与石墨表面之间的点接触并非形成弹道运输的量子通道.

在室温下,非弹性散射时间约为 10^{-13} s,得到电子的非弹性散射平均自由程约为 100 nm,而电子弹性散射的平均自由程约为 10 nm,它与导电针尖和石墨表面之间点接触的尺度相当,因而电子在其间的输运应该是准弹道式的.由此看来,实测数据偏离弹道输运的情形是由于针尖与样品点接触不理想造成的:一方面可能是扫描过程中针尖与样品表面接触不稳定引起有效导电截面的大幅度减小;另一方面,由于实验是在大气环境下进行的,在接触界面上很可能存在着水分子或其他杂质分子集团,它们大大地加强了电子的非弹性散射,增大了接触电阻.由此可见,要想用导电 AFM 针尖测得样品表面真实的局域电子密度,除了保证针尖与表面之间稳妥接触的扫描方式外,在真空环境中处理针尖和样品并进行实验是非常必要的.尽管在大气环境中测得石墨表面的电子密度并不反映其真实数值,但台阶上下两个台面的电子密度的比值应该为进一步的理论计算提供了较为真实的实验依据.

理论计算表明,在石墨带的边缘存在着能量处于费米能级的局域电子态^[9].在超高真空中,经过对石墨样品进行加热和表面悬键的钝化处理后,STM 的观察的确证实了这样的电子态的存在^[10].另外,也有在大气环境下用 STM 观察到台阶边缘局域态的报道,但是在那些实验里样品经过了特殊的处理,很可能造成台阶边缘的悬键已经被氢原子所饱和^[11].根据 STM 的成像原理,局域在台阶边缘的电

子态反映在 STM 像中应该是台阶边缘的隆起.在我们的 STM 像中没有看到台阶边缘隆起的迹象(如图 χ c)所示),却在 AFM 的形貌像中看到显著隆起的台阶边缘(如图 χ a)所示),并且与此隆起相比,在导电图中看到的是暗沟(如图 χ b)所示).这些观察结果与 Banerjee 等人看到的不同^[7],他们在 AFM 形貌像中看到是平整的台阶形貌,在导电像中看到有隆起的台阶边缘.我们认为这种差异很可能是由于实验室环境气氛的不确定性造成的,台阶边缘的悬键吸附着不同种类的原子或分子就有可能导致台阶边缘不同的电子态分布.就我们的观察结果而言,这可能是由于台阶边缘悬键上的某种吸附改变了石墨带的本征能带结构、造成原有的局域态消失.更进一步地说,可能发生的电荷转移造成台阶边缘的吸附结构带有束缚电荷,它引起针尖与样品之间的作用力的增加.在这种情形下,反馈控制在减小作用力到设定的值时调整针尖离开样品,从而造成接触电阻增大,导电图上出现暗沟.

5. 结 论

高定向热解石墨表面的残留石墨片,因解理而造成其层间结构松散,其台阶上台面的电子态密度往往大于其下台面的态密度,导电 AFM 所显示的导电增强效应实际上是上台面较高的电子态密度引起较小的针尖与表面之间的接触电阻.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigoriev I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Noorden R V 2006 *Nature* **442** 28
- [5] Zhang Y B, Small J P, Pontius W V, Kim P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 73104
- [6] Zhang Y B, Small J P, Amori M E S, Kim P 2005 *Phys. Rev. Lett.*

94 176803

- [7] Banerjee S, Sardar M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 75418
- [8] Nakada K, Fujita M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17 954
- [9] Grineis A, Attacalite C, Pichler T 2007 arXiv 0704.2682v2[cond-mat.mtrl-sci].
- [10] Kobayashi Y, Fukui K, Enoki T, Kusakabe K, Kaburagi Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 193406
- [11] Niimi Y, Matsui T, Kambara H, Tagami K, Tsukada M, Fukuyama H 2005 *Appl. Surf. Sci.* **241** 43

Conductance enhancement phenomenon of graphene ribbons on highly oriented pyrolytic graphite surfaces studied by scanning probe microscopy^{*}

Wang Qi Zhao Hua-Bo Zhang Zhao-Hui[†]

(*School of Physics and State Key Laboratory for Mesoscopic Physics ,
Peking University ,Beijing 100871 ,China*)

(Received 8 November 2007 ; revised manuscript received 18 November 2007)

Abstract

Based on comparative observations with the conducting atomic force microscope and the scanning tunneling microscope , conductance enhancement phenomenon of graphene ribbons on highly oriented pyrolytic graphite surfaces has been studied. According to measured data of local resistance on the samples ,the phenomenon is attributed to the state of point contact of the conducting tip on the sample surface. It was demonstrated that the conductance of the point contact is proportional to the local density of electrons in the contacting surface area ,so we conclude that the conductance enhancement phenomenon results from the high density of electrons on the graphene ribbons .

Keywords : scanning tunneling microscopy , conductive atom force microscopy , highly oriented pyrolytic graphite , conductivity

PACC : 6116P , 0779 , 7320A , 7360

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90406007 ,10434010).

[†] Corresponding author. E-mail : zhangzh@pku.edu.cn