

# Opening a Bandgap in Graphene

隋源

Dec 29th 2022

能隙的调控对材料物理和半导体研究有着重要意义。本文对讨论班课题中三篇关于石墨烯能隙调控的文献内容进行了介绍，并补充了有关理论机制的讨论。

## 1 石墨烯能隙的理论机制

理论上的 monolayer graphene 没有能隙，属于狄拉克半金属，导带和价带以态密度为零的狄拉克点相连。然而，一些特定的石墨烯结构却表现出允许能隙调控的特性，比如 armchair graphene nanoribbon 和 AB-stacked bilayer graphene。我们首先从原理上介绍这两种结构形成能隙的原因，以和后面三篇文章的实验内容进行衔接。

### 1.1 石墨烯纳米带

不同的边界条件对 GNR 的能带结构影响很大。armchair GNR 在特定的情况下拥有不为零的能隙。为了考察这一能隙，直接写出  $k = 0$  时 tight-binding model 下的哈密顿量（二次量子化形式）

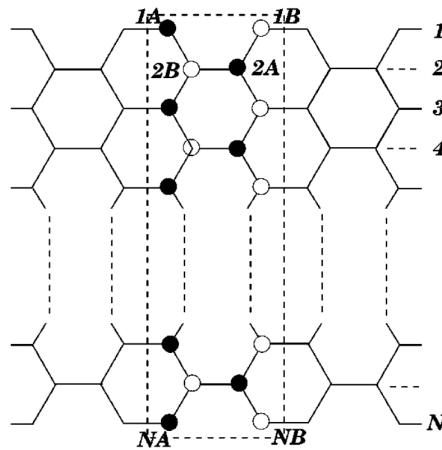


Fig1: armchair GNR's tight-binding model

$$H = -t \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j=1}^2 (a_{i,j}^\dagger a_{i+1,j} + h.c.) + a_{i,1}^\dagger a_{i,2} + h.c. \right]$$

其中  $t$  是最近邻原子轨道的耦合系数,  $a_{ij}$  为轨道电子的湮灭算符。为这可看作是有  $N$  个梯级的梯格的紧束缚模型, 其最近邻效应的等效哈密顿量易于计算。得到的本征值近似结果为

$$E_n^\pm = \pm t - 2t \cos \frac{n\pi}{N+1}, \quad n = 1, 2, \dots, N$$

对这  $2N$  个能带, 很自然的结论是  $N = 3m - 1$  时能隙为零, 其余情况下能隙大致与  $N$  成反比, 写成能隙  $E_{gap}$  和 GNR 的宽度  $W$  关系即为

$$E_{gap}^{-1} = kW + b$$

也即能隙倒数和 armchair GNR 的宽度呈线性关系, 这一关系在之后的第一篇文献中得到了验证。

## 1.2 双层石墨烯

AB-stacked bilayer graphene 拥有依赖于层间电场对称性破缺的能隙调控特性。为了说明这一原理, 首先进行 monolayer graphene 能带结构的介绍。利用原子轨道波函数近似 wannier function

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

$$\phi(\mathbf{r}) = b_A \phi_A(\mathbf{r}) + b_B \phi_B(\mathbf{r})$$

通过选取合适的能量零点, 定义交叠积分

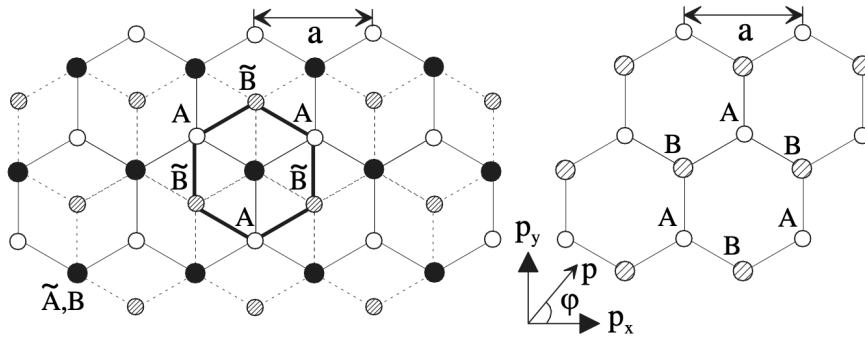


Fig2: AB-stacked bilayer graphene and monolayer's tight-binding model

$$\gamma_0 = \langle \phi_A | \phi_B \rangle, \quad \gamma_1 = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle$$

只考虑最近邻效应的有效哈密顿量为

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_1 f(k) \\ \gamma_1 f^*(k) & 0 \end{pmatrix}$$

其中  $f(\mathbf{k}) = 1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2}$ 。为了直观求解能量本征值，对有效哈密顿量进行近似，引入原子轨道相互作用  $\gamma_1$  所定义的带速  $v$ ，可将哈密顿量改写为

$$H = v \begin{pmatrix} 0 & \pi^\dagger \\ \pi & 0 \end{pmatrix} = v \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$$

这恰好是狄拉克费米子哈密顿量的二维无质量形式，与石墨烯的半金属性相符。其中  $\pi = p_x + ip_y$ ， $v\pi$  代表了两个原子轨道之间的相互作用。接下来考虑双层石墨烯，除了和单层石墨烯相同的  $AB$  耦合，还应考虑  $\tilde{A}\tilde{B}$  和  $A\tilde{B}$  耦合效应，分别用二聚体相互作用  $\gamma$  和等效带速  $v'\pi$  描述 ( $v' \ll v$  是自然的)。如果考虑层间电场的对称性破缺，即赋予上下两层不同的电压  $\pm \frac{1}{2}u$ ，等效哈密顿量可立即给出

$$H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}u & v'\pi & 0 & v\pi^\dagger \\ v'\pi^\dagger & -\frac{1}{2}u & v\pi & 0 \\ 0 & v\pi^\dagger & -\frac{1}{2}u & \gamma \\ v\pi & 0 & \gamma & \frac{1}{2}u \end{pmatrix}$$

显然这带来四条能带，容易得到色散关系满足

$$E_n^2 = \gamma^2/2 + u^2/4 + (v^2 + v'^2/2)p^2 + (-)^n \sqrt{\Gamma}, \quad n = 1, 2$$

$$\Gamma = (\gamma^2 - v'^2 p^2)^2/4 + v^2 p^2 (\gamma^2 + u^2 + v'^2 p^2) + 2\gamma v' v^2 p^3 \cos \varphi$$

重要的结论是，当  $p = 0$  时有  $E_{gap} = E_1^+ - E_1^- = u$ ，即 AB-stacked bilayer graphene 能通过层间电压调控能隙的大小。这一电压可通过化学掺杂/原位电调控实现，分别对应后面的两篇文献。

## 2 石墨烯纳米带的能隙调控

### 2.1 背景

由于 armchair GNR 存在依靠宽度调控能隙的特性，Melinda Y. Han 等人于 2007 年在 Phys. Rev. Lett. 上报告了通过低温测量非线性相应系统电导率验证单层 GNR 能隙与宽度成反比的实验结果，验证了平版印刷工艺设计石墨烯纳米结构带隙的能力。论文题目为“Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons”。

### 2.2 实验

实验装置如图，GNRs 由单片石墨烯制造，从散装石墨晶体中机械剥离到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上。横向尺寸约  $20\mu\text{m}$  的石墨烯片与  $\text{Cr}/\text{Au}$  ( $3/50\text{nm}$ ) 金属电极接触。将氢硅氧烷 (HSQ) 纺到样品上形成蚀刻掩模定义宽度  $10\text{-}100\text{nm}$ ，长度  $1\text{-}2\mu\text{m}$  的纳米带，并用氧气等离子体来蚀刻。如图所示，P1-P4 包含不同宽度的平行 GNRs，D1 和 D2 包含不同晶向的等宽 GNRs。GNRs 通过石墨烯间接与金属电极相连，以避免肖特基势垒并进行四端测量。利用  $300\text{nm}$  厚  $\text{SiO}_2$  层下重掺杂的  $\text{Si}$  衬底作为门电极调整载流子浓度，通过标准锁定技术和外加小于  $100\mu\text{V}$ ， $8\text{Hz}$  的交流电压测量电导率。

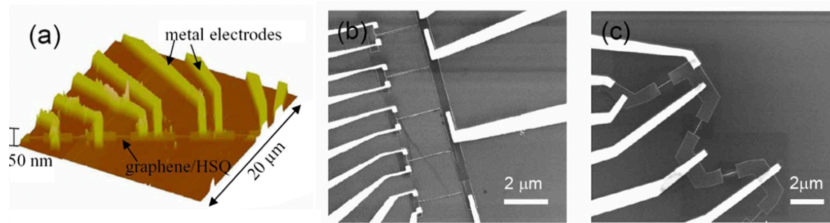


Fig3: (a) 被 HSQ 蚀刻保护罩覆盖的 P3 组 GNRs 的原子力显微镜图像；(b)SEM 器件组 P1 的 SEM 图像，其中有不同宽度的平行 GNRs；(c) 器件组 D2 的 SEM 图像，其中包含不同相对结晶方向的 GNRs，宽度一致。

### 2.3 结果与讨论

实验首先量宽度不同长度一致的 GNRs 电导率，不同温度下栅极电压的函数如图所示，发现随宽度下降电导率变化对温度出现明显依赖，证明了越窄的宽度带来越宽的能隙。之后又测量了一组平行 GNRs 的电导，宽度  $14\text{-}63\text{nm}$ ，在  $1.6\text{K}$  和  $300\text{K}$  两个温度下测量。固定  $V_g = V_{\text{Dirac}} - 50\text{V}$  控制空穴载流子密度  $3.6 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$ 。电导被  $G = \sigma(W - W_0)/L$  很好地描述，与理论结果一致。

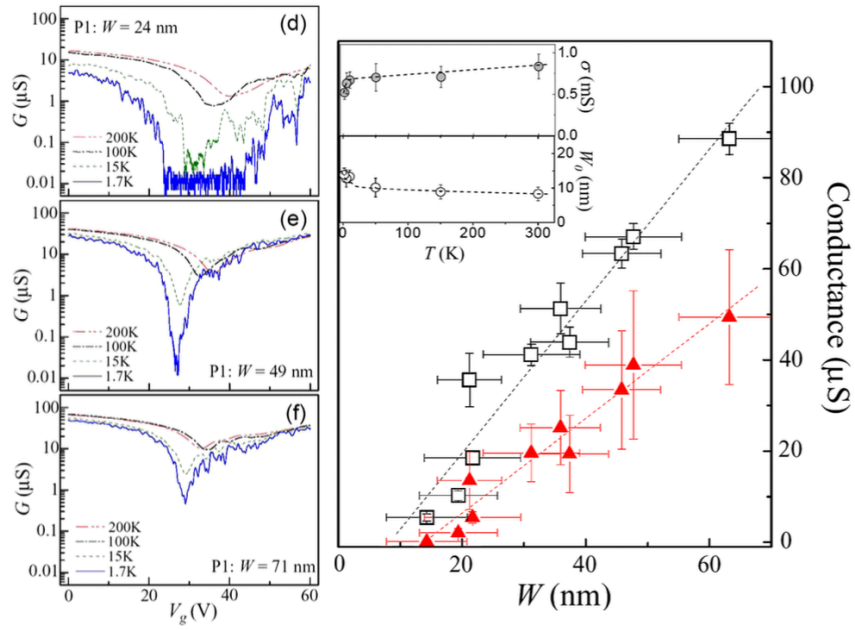


Fig4: 不同温度下测量的器件组 P1 中 GNR 的电导率与栅极电压的关系；平行 GNRs(P4) 的电导率与宽度的关系。

之后实验通过非线性响应系统中差分电导作为栅极/偏置电压的函数定量测量了能隙与 GNR 宽度的关系。如图显示了在 1.6K 时测量不同宽度 GNR 器件的电导率与电压的关系。通过从 diamond 顶点值得到带隙，得到平行 GNRs 的能隙和宽度变化关系。线性拟合  $E_{gap} = a/(W - W')$  与理论结果一致。

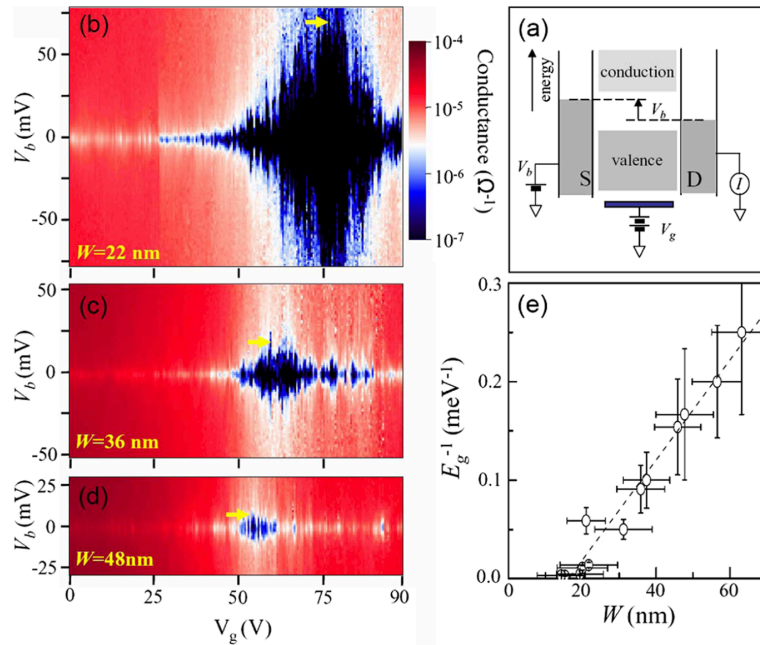


Fig5: (a) 施加偏置电压的 GNR 能带示意图；(b) -(d) GNR 差分电导关于  $V_b$  和  $V_g$  的函数；(e) 能隙和宽度的线性拟合。

最后实验测量了六个不同器件组的  $E_{gap}$  与  $W$  的关系。六个器件组有类似宽度的 GNRs，但结晶学方向不同。所有器件的能隙行为都由上面讨论的比例很好地描述，如虚线表示。不同晶向的 GNR 在平均  $E_{gap}$  周围有随机的散射值，这表明具体的边界比整体晶向对能隙影响更大。

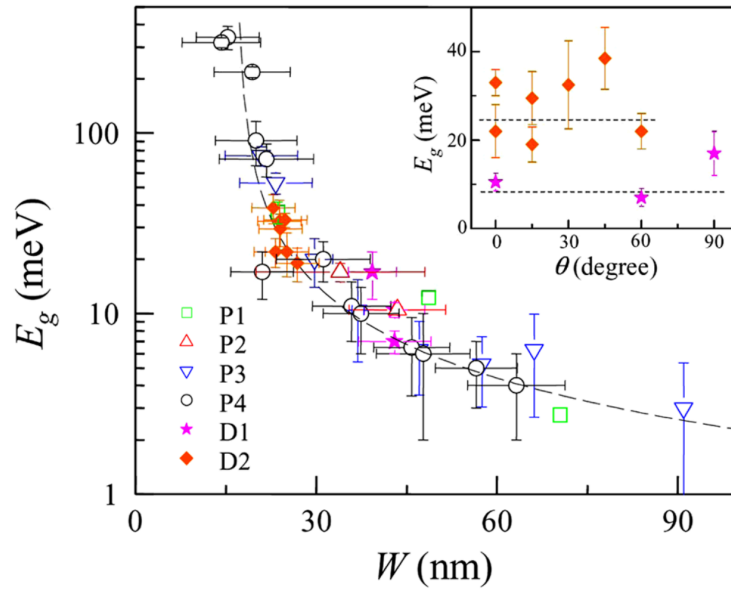


Fig6: 不同器件组（晶向不同）的能隙和宽度关系。

## 2.4 结论

实验证明了在制造过程中可以通过适当选择带状宽度来调整石墨烯纳米带的能隙，且能隙对带宽响应的实验结果与理论预期一致。对带状尺寸和方向作为石墨烯结构电性能的控制参数的理解对开发基于石墨烯的电子器件有重要意义。

## 3 双层石墨烯能隙的掺杂调控

### 2.1 背景

由于 AB-stacked bilayer graphene 存在依靠层间电压调控能隙的特性，Taisuke Ohta 等人于 2006 年在 Science 上报告了使用角度分辨光发射对绝缘碳化硅上沉积的双层石墨烯薄膜电子带结构的表征。通过选择性调整载流子浓度，库仑电位的变化导致了对价带和导带间隙的控制。论文题目为“Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene”。

## 2.2 实验

双层石墨烯薄膜在碳化硅（SiC）基底上合成 [具有（0001）方向的 6H 多晶型]，使用角度分辨光发射光谱（ARPES）测量其电子特性。初始薄膜有轻微的 n 型掺杂，是通过耗尽基底的掺杂载流子获得的。在低温条件下测量以实现高迁移率。双层对称性被 SiC 耗尽层和石墨烯层电荷积累产生的偶极场打破，从而通过在真空侧沉积钾原子诱导进一步的 n 型掺杂，这些偶极子场一起作为对称性的破坏因素控制着间隙存在与否。如图显示了 ARPES 测量的沿高对称性方向的 p、p\* 和 s 态的色散关系。p 态的 0.4-eV 分裂证实了该样品主要由两个石墨烯层组成。由于 n 型掺杂，可以清楚地观察到交叉点  $E_D$ 。

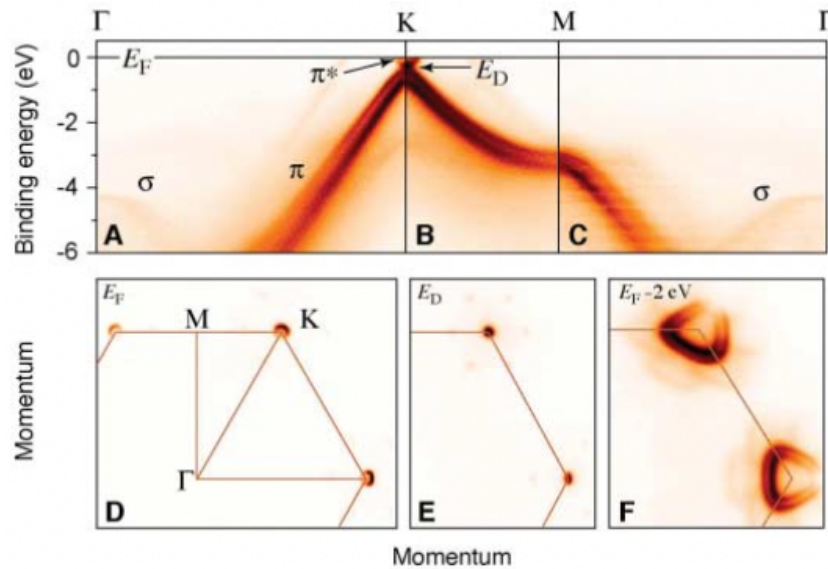


Fig7: bilayer graphene 的色散关系（ARPES）。

## 2.3 结果与讨论

实验对比了钾离子掺杂对薄膜电子结构的影响。如图所示，除了由于载流子浓度的增加，p 和 p\* 态向更高的结合能转移外，在  $n=0.0125$  每单位晶胞的电子时，上面的 p\* 态下降到  $E_F$  以下，并且随着钾覆盖率的增加继续下降。最重要的特征是在 K 点的表观间隙的变化：在 A 中首先打开，然后在 B 中关闭，最后在 C 中再次打开。这种间隙的变化与理论计算的结果相对应。K 点的光发射光谱和掺杂的中心切口清楚地显示了间隙的关闭和重开。



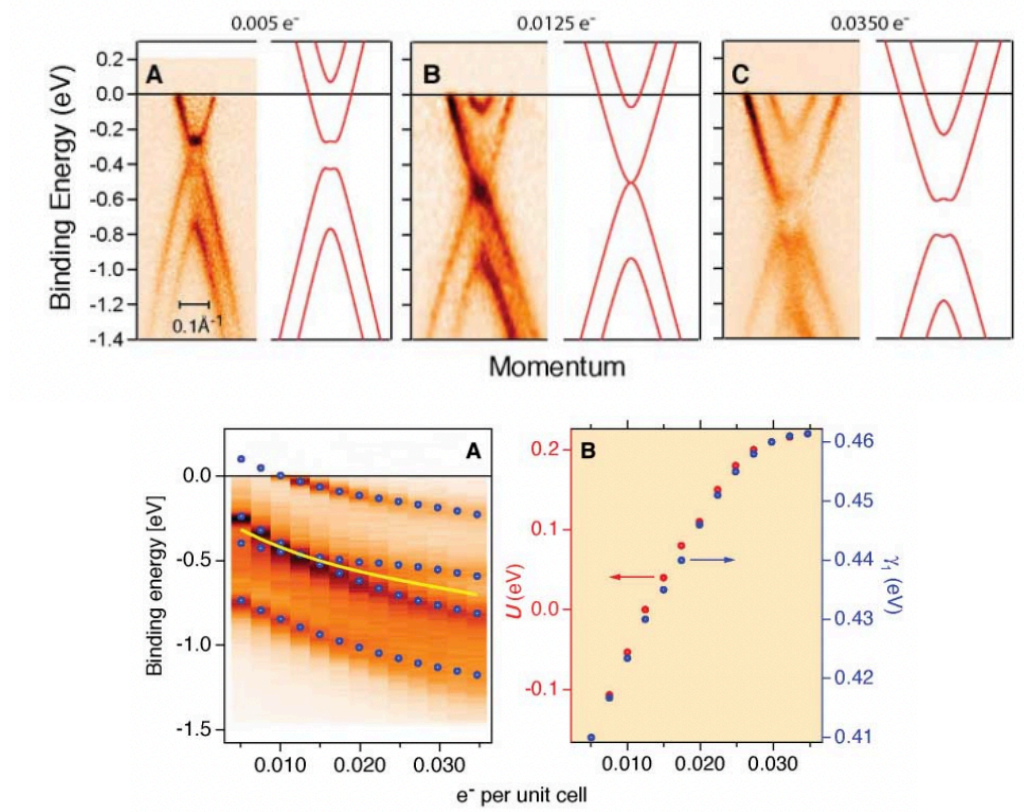


Fig8: 钾掺杂造成的载流子浓度改变对 bilayer graphene 带隙的连续影响。

## 2.4 结论

实验表明，通过掺杂控制石墨烯双层中的载流子密度，可以改变导带和价带间隙的大小，因此在外延生长的多层石墨烯薄膜上沉积碱原子提供了在类似装置背景下研究其物理特性的途径。

# 4 双层石墨烯能隙的电调控

## 2.1 背景

由于 AB-stacked bilayer graphene 存在依靠层间电压调控能隙的特性，Yuanbo Zhang 等人于 2009 年在 Nature 上报告了利用双门双层石墨烯场效应晶体管（FET）和红外微观光谱学在电门双层石墨烯中实现了门控且连续可调的电子带隙。论文题目为“Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene”。



## 2.2 实验

石墨烯双层薄片从石墨中剥离并沉积在 Si/SiO<sub>2</sub> 晶片上，通过光学显微镜和拉曼光谱确认。源极和漏极（Au，厚度 30nm）通过真空模板掩模直接沉积在石墨烯上。285nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 层下掺杂硅基底被用作底层栅极，顶层栅极由 80nm 厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜和 20nm 厚的 Pt 薄膜溅射条依次沉积形成。双门双层的红外传输光谱通过伯克利先进光源的同步辐射红外光束线和微傅里叶变换红外光谱仪获得。所有测量在室温（293K）下进行。电门控时，顶部和底部的电位移场  $D_t$  和  $D_b$  产生两种效应：两者之差  $\delta D = D_b - D_t$  导致净载流子掺杂，即费米能移动。两者平均值  $D = (D_b + D_t)/2$  打破了双层的反转对称性，并产生了非零带隙。通过设置  $\delta D = 0$  并改变  $D$  可以保持双层电荷的中性的同时调整带隙。通过改变  $\delta D$  可以将电子/空穴注入双层，从而在不改变带隙的情况下移动费米层。实验中漏极接地，位移场  $D_t, D_b$  由顶部，底部栅极电压 ( $V_t, V_b$ ) 独立调节。

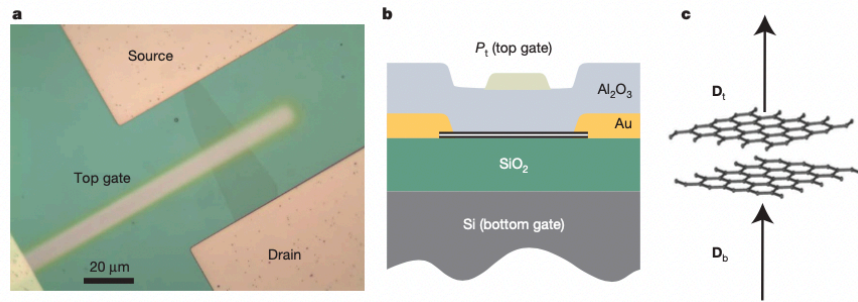


Fig9: 双门双层石墨烯场效应晶体管（FET）的设置。

## 2.3 结果与讨论

实验首先测量了不同栅极电压下石墨烯平面测量的变化关系。通过电阻曲线的峰值来识别电荷中和点，电荷中和点的栅极电压变化关系为线性关系，斜率约为 0.15，与预期值  $-(\epsilon_b dt)/(\epsilon_t db)$  一致。电荷中和点的电阻数据随场诱导带隙的增加幅度比预期要小得多，这是因为通过缺陷的外在传导和样品中电荷杂质的载流子掺杂。

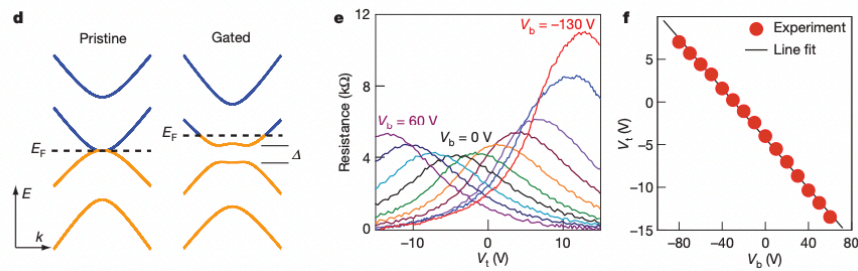


Fig10: 能隙调控和栅极电压的变化关系

实验使用红外微光谱确定双层带隙的存在。如图显示了在电荷中和点的双层石墨烯吸收光谱，减去零带隙的吸收光谱背景以消除来自衬底和栅极材料的吸收贡献。在光谱中存在两个明显的特征，一个是低于 300meV 的与栅极有关的峰值，一个是以 400meV 为中心的凹陷，这些特征来自于双层电子带之间的不同光学转换。

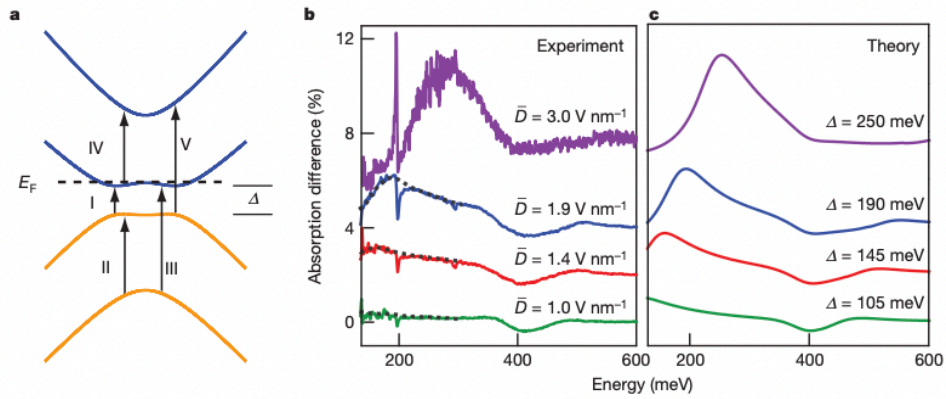


Fig11: 不同电位移下双层石墨烯的红外吸收光谱实验结果和对应能隙下的理论预期。

实验最后确定了门控可调双层带隙作为应用位移场  $D$  的函数。实验带隙结果与基于自洽 tight-binding 计算吻合得很好。

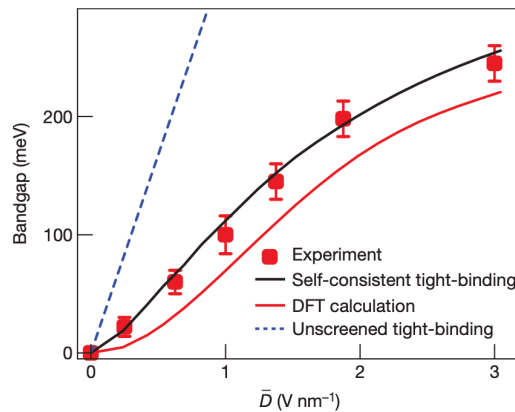


Fig12: 实验数据点得到的双层石墨烯能隙和平均电位移场变化关系以及理论预期。

## 2.4 结论

实验实现的最大门控带隙（250meV）比室温热能（25meV）高一个数量级，强调了双层石墨烯在纳米电子技术方面的内在潜力。随着可调谐带隙达到红外范围，以及带隙转换的高振荡器强度，双层石墨烯可能会使新型纳米光子设备用于红外光的产生、放大和检测。

## 5 参考文献

- [1] Wakabayashi, K., M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sgrist, 1999, Phys. Rev. B 59, 8271.
- [2] E. McCann, V. I. Fal'ko, Phys. Rev. Lett. 96, 086805 (2006).
- [3] Ohta, T., A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, 2006, Science 313, 951.
- [4] Han, M. Y., B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, 2007, Phys. Rev. Lett. 98, 206805.
- [5] Zhang, Y. et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. Nature 459, 820–823 (2009).