

# 碳化硅表面的外延 Graphene

吴孝松<sup>†</sup>

(佐治亚理工大学物理系 亚特兰大 30332 美国)

**摘要** Graphene 具有优异的电学性质,是非常有前途的纳米电子材料,有希望替代硅成为下一代集成电路材料。尽管目前有很多种制备 Graphene 的方法,但就 Graphene 在将来集成电路方面的应用而言,在碳化硅上的外延生长法最具潜力。文章首先从 Graphene 的能带结构开始,简单介绍为什么 Graphene 具有诸多优异的电学性质,比如异常霍尔效应、室温下的高迁移率、碳纳米管的弹道输运等。然后介绍这种外延生长方法及其发展现状。通过比较在不同碳化硅晶面和在不同条件下生长的 Graphene 的表面形貌,得出结论,在加热炉内,生长在碳化硅晶体碳面的 Graphene 拥有特别高的质量。最后文章着重讨论对碳面 Graphene 的电学表征实验。这些实验证明这种材料中的电子是狄拉克电子,同时也发现材料具有优异的电学性质。

**关键词** 外延 Graphene, 碳化硅, 狄拉克电子, 手性, 纳米电子学

## Epitaxial Graphene on SiC

WU Xiao-Song<sup>†</sup>

(School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta GA 30332, USA)

**Abstract** Graphene is a promising nanoelectronic material that may replace silicon owing to its extraordinary electronic properties. Among many other methods of making Graphene, epitaxial growth on silicon carbide is of great potential in electronic application. In this paper, the band structure of Graphene is first introduced and it is explained how the band structure is related to its electronic properties, such as the anomalous quantum Hall effect, high mobility even at room temperature and ballistic transport in carbon nanotubes. The epitaxial growth method is then reviewed. By comparing the surface morphology of the material grown on different crystal face of SiC and in different conditions, it is shown that furnace grown C-face Graphene is particularly exceptional. After that, electronic characterization of C-face Graphene is discussed, where it is shown that the system has characteristics of Dirac electrons and possesses great properties.

**keywords** epitaxial Graphene, SiC, Dirac electron, chirality, nanoelectronics

## 1 引言

在过去的近二十年里,关于碳纳米管的研究成为了凝聚态物理和材料科学的一个研究热点,至今方兴未艾。这是由于碳纳米管具有很多优异的电学、力学、热学和化学性质。在碳纳米管中,碳原子之间形成  $sp^2$  杂化键。因为这种键是自然界中存在的最强的化学键,所以碳纳米管有着很高的机械强度。碳纳米管的电学性质也非常引人注目。作为一个一维材料,根据碳纳米管的环绕方式,它既可以是半导体,也可以是金属。当它是半导体时,它的能隙宽度

反比于管径,于是就可以通过控制管径的大小来得到不同能隙的半导体,并有可能用于制造不同的半导体器件。当它是金属时,它是一个极好的导体,甚至在室温下也能表现出弹道输运特性,适合用作连接集成电路内各个器件的低能耗导线。因此,人们非常看好碳纳米管在纳米电子学中的应用,希望它能够替代硅,产生新一代的纳米集成电路。

尽管碳纳米管在纳米集成电路中有光明的应用

2009-05-07 收到

<sup>†</sup> Email: xswu@gatech.edu

前景,但是要真正实现大规模集成,必须克服几个障碍。比如,如何制备或者挑选具有特定能带结构的纳米管来制成特定的半导体器件,如何把特定类型的碳纳米管精确地放置在集成电路的特定位置。任何解决方案都必须满足大规模生产的要求。经过数年的研究,人们发展出了许多生长和纯化碳纳米管方法,从而逐渐向这一目标靠近<sup>[1,2]</sup>。Graphene 的出现,给人们提供了解决这些问题的另一条路径。Graphene 和碳纳米管本质上是同一种材料:把碳纳米管展开就得到了 Graphene。所以,Graphene 也就自然而然地拥有碳纳米管的大部分优异性质。早在人们从理论上研究碳纳米管的时候,科学家们就发现,通过把 Graphene“裁剪”成不同形状的纳米带,就可以得到类似碳纳米管的性质<sup>[3]</sup>。更重要的是,Graphene 是一种二维材料,可以用传统的刻蚀技术来制造大规模集成电路,这样前面提到的两个障碍就不复存

在。基于这些特点,人们希望将来整个集成电路,包括器件和导线,有可能制造在一片连续的 Graphene 薄膜上,形成全碳集成电路!

## 2 Graphene 的电子结构

石墨具有层状结构,单层石墨被称为 Graphene。在 Graphene 中,碳原子通过  $sp^2$  键连接在一起形成六角形蜂巢状晶格。在碳原子的 4 个价电子中,3 个电子用于生成  $sp^2$  键,形成能带,剩下的一个电子位于原子的  $p_z$  轨道。由于近邻原子的  $p_z$  轨道有轻微的重叠,所以这个电子可以从一个原子的  $p_z$  轨道跳跃到另一个原子的  $p_z$  轨道,也形成能带。由于费米面位于这个能带内,而其他能带远离费米面,所以在大多数情况下只需要考虑这个能带。

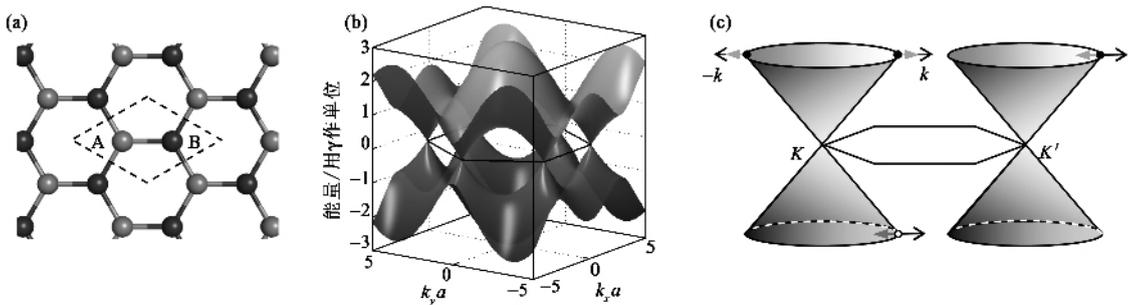


图1 Graphene 的晶体结构和相应的能带 (a)Graphene 的晶体结构(每个晶胞包含了2个碳原子 A 和 B)(b)用紧束缚近似计算得到的能带结构( $z$ 轴为电子能量,以  $p_z$  电子的交换积分  $\gamma$  为单位,水平方向两轴  $k_x$  和  $k_y$  为电子波矢,这里波矢用晶格常数的倒数  $1/a$  归一化。导带和价带在位于六角形布里渊区顶点处的狄拉克点相交)(c)在狄拉克点附近的具有线性色散关系的能带结构(在2个不等价的狄拉克点  $K$  和  $K'$  附近,电子拥有相反的手性。在  $K$  点,电子的自旋(用灰色箭头表示)始终和电子的动量方向(用黑色箭头表示)平行,而空穴的自旋始终和动量方向反平行)

如图 1(c)所示,在 Graphene 晶格中,每个晶胞中有 2 个碳原子,在 2 个不等价的位置上,标记为 A 原子和 B 原子。这 2 个原子完全对称,由于这个对称性,Graphene 中的电子具有一些奇异的性质。图 1(b)是用紧束缚近似计算得到的 Graphene 的能带结构图,Graphene 的价带和导带相交于一点,带隙为零,所以 Graphene 属于半金属。这一交点也叫狄拉克点,正好位于六角形布里渊区的顶点上。因为电子恰好填充到狄拉克点,所以费米面成为一个点。这个能带的另一大特点是,在狄拉克点附近,电子的能量正比于它的动量  $E = v_0 \hbar k$ ,其中  $v_0$  是电子的速度,  $k$  是电子的波矢。这个线性的色散关系导致电子的有效质量为零。这也是光子的色散关系,唯一区别是在 Graphene 里  $v_0 = 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ ,为光速的  $1/300$ 。由于

线性色散关系,能带在狄拉克点附近为 2 个对顶的圆锥,也叫狄拉克圆锥。布里渊区的 6 个顶点分为 2 组:  $K$  和  $K'$  点。因为每个原胞包含 2 个原子,因此电子的波函数可以表示成 A 和 B 原子波函数的线性组合,这样的线性组合跟电子自旋有相同的数学表示,所以被称作自旋。可见自旋表征电子波函数在 A 原子和 B 原子位置的相对大小。自旋有个很有意思的性质:在  $K$  圆锥,电子的自旋始终和电子的动量方向平行,而在  $K'$  圆锥,它们反平行,对空穴,这个关系就完全颠倒过来,见图 1(c)。这就是 Graphene 中电子的第三大特点,电子是有手性的。在狄拉克点附近,电子的运动可以用相对论性的狄拉克方程来描述,前面提到的三个特点都包含在了这个方程里。

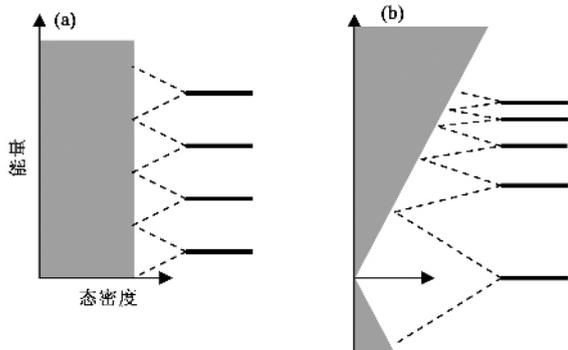


图2 在传统二维电子气和 Graphene 中形成的朗道能级的对比 (a)在具有抛物线色散关系的电子气中,态密度为一常数.当外加磁场时,能态数不变,但从新分布到各个朗道能级.由于每个朗道能级的简并度一样,于是朗道能级等间距分布.因为朗道能级的简并度正比于磁场,所以能级间距也正比于磁场,即  $\Delta E = \hbar\omega_c = \hbar eB/m$ ,其中  $B$  为磁场,  $m$  为电子有效质量 (b)在 Graphene 中,色散关系为线性,因此态密度正比于能量,朗道能级不再是等间距分布

Graphene 的这一能带结构导致了它表现出一些奇特的电学性质.我们知道,在外加磁场下,电子做回旋运动,形成朗道能级,所有能态必须分配到简并度相同的朗道能级中.在传统二维电子气中,电子的色散关系是条抛物线,于是态密度与能量无关,为一常数.从图(2)可以容易地看到,在这种情况下,朗道能级等间距分布.而在 Graphene 中,由于线性色散关系,态密度正比于能量,所以在 Graphene 中,朗道能级的间距不再是一个常数,第  $n$  个朗道能级的能量可以用下式表示:  $E_n = \text{sign}(n) \sqrt{2e\hbar v_0^2 |n| B}^{[4,5]}$ . 可以看到,在低朗道能级,能级间距非常大.通过简单计算可以得到,在 9T 的磁场下,  $n = 1$  和  $n = 0$  两个朗道能级的间距达到 110 meV,这就是为什么在 Graphene 中不需要很高的迁移率就可以观察到量子霍尔效应.这个能级间距甚至远大于室温下的热运动能  $k_B T \approx 26$  meV,再加上由于 Graphene 中的电声相互作用非常弱,室温下 Graphene 的迁移率跟低温下差不多,所以在传统二维电子气中只有在低温下才能观测到的量子霍尔效应,在 Graphene 中室温下就可以观测到<sup>[6]</sup>.

Graphene 的很多性质都跟其中电子的赝自旋以及相关的手性有关.我们知道,对费米子,如果将其自旋旋转  $2\pi$ ,电子波函数会产生一个  $\pi$  的相位差,赝自旋同样如此.电子的手性告诉我们,赝自旋方向总是平行或者反平行于电子动量的方向,所以当电子运动一周回到原点时,赝自旋也旋转了一周,电子波函数多出一个相位  $\pi$ ,这就是 Graphene 中 Berry

相位  $\pi$  的由来<sup>[7]</sup>.正是由于这个 Berry 相位,改变了形成朗道能级的量子化条件,造成了 Graphene 中的异常量子霍尔效应,或者叫半整数量子霍尔效应.霍尔电阻台阶出现在  $(n + 1/2)ge^2/h$  处,而非传统二维电子气中的  $nge^2/h$  处,此处  $n$  为整数,  $g$  为系统的能级简并度.这个附加的相位对电子的弱局域化现象也有重要的影响.

由于赝自旋与动量的关联,要想把电子从  $k$  态散射到  $k'$  态,赝自旋方向也必须随着改变,这一附加条件造成跃迁几率大大减小,而且依赖于散射角度.这一效应可以用图 1(b)来表示.可以看到,对背散射事件,即电子的动量由  $k$  变为  $-k$ ,赝自旋必须被反向,但是原子间距尺度下缓变的散射势无法产生这样的效果,因此在 Graphene 中背散射是被禁止的,只有点缺陷才能造成背散射<sup>[8]</sup>.这一效应也被称作 Klein 隧穿,被人们用来设计一些奇妙的器件<sup>[9,11]</sup>.背散射被抑制也是碳纳米管具有极好导电性的原因,因为碳纳米管是一维体系,电子只能被前向散射或者背散射,当背散射不能发生时,电导就变得非常的高<sup>[7,8]</sup>.另外,跃迁几率的减小也是 Graphene 中电声相互作用很弱的原因,所以 Graphene 中声子对电阻的贡献很小,Graphene 在室温下拥有与低温下接近的迁移率.

### 3 在碳化硅表面外延生长 Graphene

2004 年,Geim 的研究小组用机械剥离的办法制备出了 Graphene<sup>[12]</sup>.2005 年,分别由 Geim 和 Kim 领导的研究小组在 Graphene 中发现了异常量子霍尔效应<sup>[13,14]</sup>,从此关于 Graphene 的研究迅速升温,成为凝聚态物理和材料领域的最热门的领域之一.其实,Graphene 并不是一个刚刚才发现的新材料.早在 1947 年 Wallace 就计算了 Graphene 的能带结构<sup>[15]</sup>.上个世纪 70 年代,人们就在部分过渡金属表面生长出“单层石墨”<sup>[16]</sup>.同一个时期,在研究碳化硅的过程中,人们也就发现碳化硅表面会在高温下碳化,从而形成多层甚至单层石墨<sup>[17]</sup>.那时候研究多集中在表面物理研究,而 Graphene 最具特色的电子输运性质却没有得到人们的关注.2004 年,de Heer 等人研究了生长在碳化硅表面的 Graphene 的电学性质,他们指出 Graphene 可以作为一种优异的电子材料.随后的研究也证实,在碳化硅表面生长的 Graphene 具有很高的质量<sup>[18,19]</sup>.

尽管目前大部分对 Graphene 物性的研究都集

中在机械剥离法制备的样品,但是外延生长 Graphene 被人们认为是实现 Graphene 在集成电路中的应用的唯一途径<sup>[20]</sup>. 在目前使用的两种外延生长法中,金属表面生长的 Graphene 由于衬底的关系,要想应用到电子领域,首先要解决如何将 Graphene 转移到其他绝缘衬底并且不引入过多的杂质和缺陷的问题. 在碳化硅表面外延生长的 Graphene 有很多优势. 其中就衬底而言,碳化硅是一个宽带半导体,所以可以是一个很好的绝缘衬底. 经过几十年的研究和发展,碳化硅已经被广泛应用于电子学、MEMS 等领域. 作为一个被人们广泛研究并应用的材料,人们对它已经有比较完善的了解,并发展了相关的半导体加工工艺,因此在碳化硅表面生长的 Graphene 可能比较容易地实现应用. 它的缺点是当前碳化硅单晶晶片相当昂贵,不过随着需求的增加,供应也会相应增长,相信成本会大幅度下降.

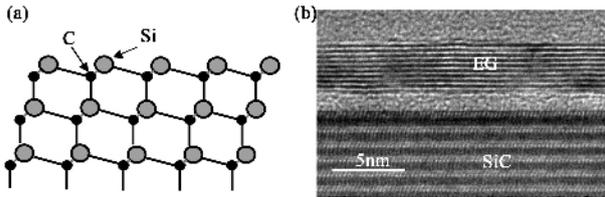


图3 在碳化硅表面外延生长 Graphene (a)碳化硅的晶体结构 (b)生长在碳化硅表面的多层 Graphene 的横截面的 TEM 图像.(图中 Graphene 跟碳化硅表面的大间距不是真实间距,而是在为 TEM 实验准备样品横截面过程中造成的. 图3(b)引自文献[21])

如图3(a)所示,碳化硅具有层状结构,其基本构成单元为一层硅原子和一层碳原子组成的硅碳双层. 根据硅碳双层堆积的形式,碳化硅可以有200多种构型,分别属于立方晶格和六角晶格. Graphene 在碳化硅上的生长主要是一个热分解的过程:当碳化硅被加热到1100℃以上时,表面的硅原子就会蒸发逃逸,剩下的碳原子在表面重构,形成 Graphene,如图3(b)所示. 目前人们主要用六角晶格的4H和6H的碳化硅来生长 Graphene. 碳化硅是极性晶体,在垂直于c轴方向晶体表面,一面是碳原子层((0001)面),另一面是硅原子层((0001)面),分别被称为碳面和硅面. Graphene 可以生长在这两个表面,但是需要注意的是,在这两个表面生长的 Graphene 是很不一样的<sup>[22,23]</sup>,如图4所示. 在硅面,Graphene 比较薄,仅1—3层,缺陷浓度比较高,迁移率相对较低,在几千  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  左右. 而在碳面生长的 Graphene 相对比较厚,10层左右,缺陷非常少,迁移率非常

高,可达几十万  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  甚至更高. 这两个表面上的多层 Graphene 的堆积方式也不一样,硅面为跟石墨一样的贝纳堆积(AB堆积),而碳面的 Graphene 层与层之间有旋转无序<sup>[24]</sup>. 多层 Graphene 层与层之间的堆积方式很重要,我们以后会看到,正是碳面 Graphene 层与层之间的旋转无序导致每层 Graphene 近似独立,从而依然保持单层 Graphene 的性质<sup>[25]</sup>.

值得强调的是,在碳化硅上生长 Graphene 的方法也有两种,生长出来的 Graphene 质量相差非常大:一种方法是在超高真空中加热碳化硅,这个方法的碳化温度比较低( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ),生成的 Graphene 缺陷浓度比较高,所以人们也用这种方法制备的 Graphene 来研究缺陷<sup>[26]</sup>;另外一个方法是由 de Heer 的研究小组发展的在超高真空的高频加热炉内的生长方法,在这样的环境中,生长温度提高到1400℃以上,生长出来的 Graphene,无论是在硅面还是在碳面,质量都远好于超高真空生长. 这种方法生长的样品表面非常平,缺陷极少,有着很高的迁移率,因而表现出杰出的电学性质<sup>[19,27,31]</sup>.

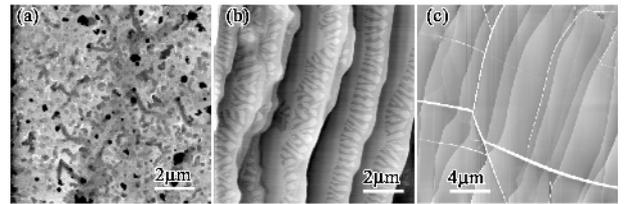


图4 不同方法在碳化硅表面外延生长的 Graphene 的 AFM 形貌对比图 (a)在超高真空中,碳化硅硅面上生长的 Graphene; (b)在超高真空高频加热炉内生长的硅面 Graphene,在碳化硅台阶上还有指头状条纹,Graphene 像地毯一样连续地覆盖在上面; (c)在超高真空高频加热炉内生长的碳面 Graphene(纵向的台阶来自于位于 Graphene 下面的碳化硅,Graphene 褶皱(亮线)跨越台阶,表面 Graphene 在台阶处是连续的. 引自文献[32])

图4是在超高真空中生长和超高真空加热炉生长的 Graphene 的形貌对比图. 可以看到超高真空生长的 Graphene 表面凹凸不平,在原子分辨的 STM 图像中,可以找到一些晶格缺陷. 而加热炉生长 Graphene 非常均匀,在 STM 下很难找到点缺陷. Graphene 的表面形貌主要由碳化硅衬底决定. 受加工精度的限制,碳化硅晶片表面与晶体的(0001)或者(0001)面有一个夹角,造成表面形成台阶,生长在表面的 Graphene 象地毯一样覆盖在上面. 也就是说,Graphene 在台阶处是连续的. 这一连续性得到了 STM 实验的支持<sup>[33]</sup>. 在碳面,Graphene 会形成褶皱,这是由于 Graphene 和碳化硅的热膨胀系数不一样,高温下生

成的 Graphene 降到室温时,就会产生褶皱.褶皱往往跨过多个碳化硅台阶,这也证明 Graphene 在台阶处是连续的. STM 的实验表明,在一个台阶上,Graphene 是原子平的.在  $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$  的扫描面积内,高度变化的均方差仅为  $0.2\text{ \AA}$ <sup>[33]</sup>,这跟机械剥离在氧化硅表面的 Graphene 纳米尺度的高度起伏形成鲜明的对比.

前面提到,碳面的 Graphene 多在 10 层左右.由于 Graphene 和碳化硅的功函数不一样,所以在两者的界面会形成电荷转移,界面附近的 Graphene 会成为电子掺杂.电子输运的实验发现,界面处 Graphene 掺杂浓度为  $10^{12} - 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ <sup>[18, 19, 27]</sup>.由于电子屏蔽,离开界面,Graphene 的掺杂浓度迅速降低.上层的 Graphene 基本上为中性,所以费米面非常接近狄拉克点<sup>[28-31]</sup>.由于 Graphene 的电导强烈依赖于电荷浓度,因此电输运主要由底层 Graphene 决定,上层基本不贡献.

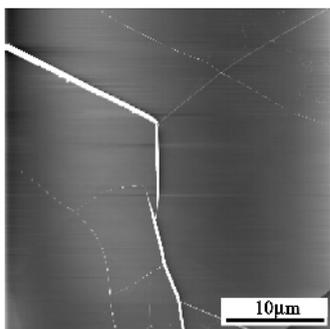


图5 在碳面上生长的无台阶的 Graphene 的 AFM 形貌图(引自文献[21])

得益于最近在加热炉生长方法上的进展,生长大面积没有碳化硅台阶的 Graphene 也逐渐成为可能.人们利用碳化硅台阶聚集的现象,在碳面上生长出了近百微米尺寸的大面积无台阶 Graphene,见图5.另外,对 Graphene 层数的控制水平也大大提高,现在已经可以在碳面上生长出大面积均匀的单层 Graphene.

最近 Emtsev 等人探索了在氩气氛围中加热碳化硅生长硅面 Graphene 的方法,大大提高了生长温度,得到了质量优于超高真空生长的样品<sup>[34]</sup>.生长温度提高的原因可能是由于硅气体分压在样品表面得到局部提高从而抑制了硅的蒸发.由于生长温度很高,在碳化硅上生长 Graphene 的实验研究,实验上比较困难,系统的研究还很缺乏,对生长过程的了解极度欠缺<sup>[35]</sup>.但是即使这样,高频加热炉法生长出来的 Graphene 已经具有相当好的性质,可以肯

定.随着人们对生长机理的逐渐了解,生长方法日臻完善,生长出来的 Graphene 的品质会进一步大幅提高.

## 4 外延 Graphene 优异的电学性质

由于高频加热炉内生长的 Graphene 的异乎寻常的高品质,接下来我们要讨论这种材料的电学性质.

在高频加热炉内生长的碳面的 Graphene 表现出杰出的电输运性质. Berger 等人首先研究了碳面 Graphene 在低温下的磁阻现象,观察到了 Shubnikov-de Haas 振荡<sup>[19]</sup>.他们发现这个周期振荡的相位跟通常固体中的电子气的振荡的相位相反,而这正是 Graphene 具有的奇特性之一.和 Graphene 中的反常霍尔效应有着相同的原因.通过振幅的温度关系,他们计算出了体系中朗道能级的间距,证明能级满足 Graphene 应有的  $\sqrt{B}$  依赖关系.在较低磁场下,能级间距偏离了  $\sqrt{B}$  关系.这个偏离可以用狄拉克粒子的量子尺寸效应完美地解释,证明电子的平均自由程由样品的尺寸决定,达  $600\text{ nm}$ .他们还发现电子的相干长度达到微米量级,电子在介观 Graphene 结构中的运动就像是电磁波在波导中的运动一样.

碳纳米管之所以具有很好的导电性能,其根本原因是因为 Graphene 特有的电子结构导致电子的背散射被抑制.由于碳纳米管是一维的,电子只能被前向散射或背散射,当背散射被抑制后,电阻就大大下降了.在二维 Graphene 中,背散射被抑制的结果就是弱去局域化现象,其特征为正磁阻,同传统电子气不考虑自旋时产生的以负磁阻为特征的弱局域化现象成鲜明对比.弱局域化效应为一种电子相干现象,本质上是由于在时间反演路径中电子波的相长干涉.但在 Graphene 中,由于电子附加的 Berry 相  $\pi$  相长干涉变成相消干涉,造成截然相反的弱去局域化.理论预言的弱去局域化现象首先在碳化硅碳面上生长的 Graphene 中被观察到<sup>[27]</sup>.这个实验不但证明碳面 Graphene 内的电子是有手性的,也预示 Graphene 的纳米带可能会具有碳纳米管一样的弹道电子输运性质.后来在机械剥离的 Graphene 中也观察到了这种现象<sup>[36]</sup>.

由于外延生长的 Graphene 面积可以非常大(原则上可以是碳化硅晶圆的尺寸),使得很多实验,尤其是一些要求大样品的能谱测量实验成为可能.而机械剥离法制备的样品尺寸小,形貌凹凸不平,以及

环境造成的电子不均匀掺杂,使得这类实验非常困难,测量结果也不尽人意。比如红外吸收谱的实验最先被用来测量外延生长的多层 Graphene。在外加磁场下,Graphene 中的电子做回旋运动,形成朗道能级。电子在外界激发下,就有可能从一个朗道能级跃迁到另一个能级。在红外吸收谱实验中,当光子的能量正好等于这两个朗道能级的能量差时,就很容易被电子吸收,从而在吸收谱上产生一个峰,所以通过红外吸收谱可以直接测量朗道能级间距。Sadowski 等通过对碳面多层 Graphene 在磁场下的红外吸收谱的研究,发现朗道能级间距的确正比于 $\sqrt{B}$ ,见图 6<sup>[28]</sup>。他们还发现上层 Graphene 的电子浓度非常接近零。更令人惊奇的是,实验揭示朗道能级在室温下,当磁场低于 1 T 时就已经形成了。这说明材料的电子迁移率非常高,通过计算,可以得到迁移率的下限,达  $250000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ <sup>[29]</sup>。

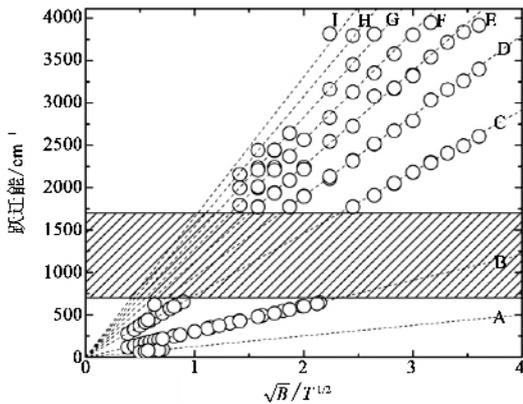


图 6 红外吸收谱实验得到的碳面多层 Graphene 中电子朗道能级间距跟磁场的关系满足 $\sqrt{B}$ 律。(纵轴为电子从一个朗道能级跃迁到另一个能级的跃迁能。A, B, C, …… I 代表不同能级间的跃迁,详见文献 [37])

角分辨光电子谱被用来直接测量外延 Graphene 的能带结构。尽管最初的工作集中在品质最差的超高真空生长的硅面 Graphene 和加热炉生长的品质低于碳面的硅面 Graphene,狄拉克能带结构依然被清晰地观察到<sup>[38, 39]</sup>。人们还用这种实验手段对掺杂效应、衬底和双层的影响进行了研究<sup>[40]</sup>。值得一提的是,最近在对高频加热炉生长的碳面 Graphene 的角分辨光电子谱研究中,得到了对比度极高、极为清晰的狄拉克能带结构图,并且证明它的费米能级仅仅偏离狄拉克点几个  $\text{meV}$ <sup>[30]</sup>。

Strosio 的小组用低温 STM 研究了碳面 Graphene 中电子在磁场下形成的朗道能级<sup>[31]</sup>。他们用扫描隧道谱直接测量了朗道能级的态密度,得到了

与 $\sqrt{B}$ 成正比的朗道能级分布,和 Graphene 一致。另外朗道能级的态密度非常尖锐,说明散射非常弱,迁移率很高,而且费米面离狄拉克点的距离小于  $10 \text{ meV}$ ,这些研究结果都跟红外吸收谱和角分辨光电子谱得到的结论一致。Sun 等人还用超快激光微分谱对碳面 Graphene 的热电子进行了研究<sup>[41]</sup>,实验结果可以用狄拉克电子的能带结构完美解释。

这些实验结果提供了在机械剥离法制备的 Graphene 中很难,甚至无法得到的信息,大大丰富了人们对 Graphene 电子结构的了解,同时也发现了加热炉法生长的碳面 Graphene 的优良品质。

引言中提到,Graphene 的很多奇特性质都跟原胞中 A 和 B 原子的对称性造成的能级简并有关。如果加一层 Graphene 与第一层成 AB 堆积,A 和 B 原子的周围环境就不再一样,结果就是 A 和 B 原子的对称性被破坏,Graphene 就不再是 Graphene 了。可是为什么碳化硅上碳面生长的多层 Graphene 还具有单层 Graphene 的性质呢?X 射线衍射实验结果表明,在碳面的多层 Graphene 中,层与层之间的相对关系不是石墨中的 AB 堆积,而是一层相对另一层有  $2^\circ$  左右的旋转<sup>[24]</sup>。由于这个旋转,使得 A 和 B 原子的对称性在大尺度上得到了保持。第一性原理的计算表明,这样的结构的确能够保持单层 Graphene 在狄拉克点附近的能带结构,从而表现出单层 Graphene 一样的性质,所以碳面的多层 Graphene 更像是近似独立的 Graphene 单层的叠加<sup>[25, 42-44]</sup>。这就是为什么无论电子输运测量、红外吸收谱、拉曼光谱<sup>[45]</sup>、STM 以及角分辨光电子谱等实验,都给出了很强的单层 Graphene 性质的证据。

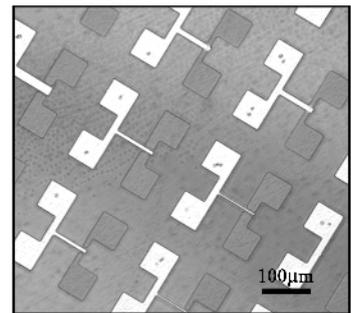


图 7 用传统光刻技术在外延 Graphene 上制备的场效应管阵列 (引自文献 [46])

## 5 总结

与机械剥离方法法制备的 Graphene 相比,在碳

化硅表面生长的多层 Graphene 在很多方面具有更高的质量. 它的面积很大, 可以很容易地用传统光刻办法一次制备大量电子器件, 如图 7 所示<sup>[46]</sup>. 这种材料还非常的平, 其主要形貌由下面的碳化硅台阶决定, 目前台阶宽度可达近百微米. 另外除去靠近碳化硅表面的几层, 其他层电子浓度非常低, 换言之, 费米面非常靠近狄拉克点, 是所有方法制备的 Graphene 中最具有理想狄拉克电子性质的一种. 另一方面, 由于材料是多层, 层与层之间的耦合虽然小, 但并不为零, 这就引入了更多的参量, 使得理论和实验研究难度加大. 然而, 也正是因为这个原因, 多层 Graphene 拥有更丰富的物理现象. 最近在样品生长上的新进展, 使得在碳面上生长高质量单层 Graphene 成为可能, 量子霍尔效应也在这种材料上被观察到<sup>[47]</sup>. 可以预见, 碳化硅上外延生长的 Graphene 不但会继续在电子应用方面引人注目, 而且在对狄拉克电子体系的基础研究方面也会得到越来越多的重视.

### 参考文献

- [ 1 ] Collins P G , Arnold M S , Avouris P . *Science* , 2001 , 292 : 706
- [ 2 ] Ding L , Tselev A , Wang J *et al.* *Nano Lett.* , 2009 9 800
- [ 3 ] Nakada K , Fujita M , Dresselhaus G *et al.* *Phys. Rev. B* , 1996 , 54 : 17954
- [ 4 ] Haldane F D M . *Phys. Rev. Lett.* , 1988 61 2015
- [ 5 ] Zheng Y S , Ando T . *Phys. Rev. B* 2002 65 245420
- [ 6 ] Novoselov K S , Jiang Z , Zhang Y *et al.* *Science* , 2007 , 315 : 1379
- [ 7 ] Ando T , Nakanishi T , Saito R . *J. Phys. Soc. Jpn.* , 1998 , 67 : 2857
- [ 8 ] Ando T , Nakanishi T . *J. Phys. Soc. Jpn.* , 1998 , 67 : 1704
- [ 9 ] Katsnelson M I , Novoselov K S , Geim A K . *Nat. Phys.* , 2006 , 2 620
- [ 10 ] Cheianov V V , Fal'ko V , Altshuler B L . *Science* , 2007 , 315 : 1252
- [ 11 ] Rycerz A , Tworzydło J , Beenakker C W J . *Nat. Phys.* , 2007 , 3 172
- [ 12 ] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V *et al.* *Science* , 2004 , 306 666
- [ 13 ] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V *et al.* *Nature* , 2005 , 438 197
- [ 14 ] Zhang Y B , Tan Y W , Stormer H L *et al.* *Nature* , 2005 , 438 : 201
- [ 15 ] Wallace P R . *Phys. Rev.* , 1947 , 71 622
- [ 16 ] Eizenberg M , Blakely J . *Surf. Sci.* , 1979 , 82 228
- [ 17 ] Van Bommel A , Crombeen J , Van Tooren A . *Surf. Sci.* , 1975 , 48 463
- [ 18 ] Berger C , Song Z M , Li T B *et al.* *J. Phys. Chem. B* , 2004 , 108 : 19912
- [ 19 ] Berger C , Song Z M , Li X B *et al.* *Science* , 2006 312 1191
- [ 20 ] Geim A K , Novoselov K S . *Nat. Mater.* , 2007 6 183
- [ 21 ] de Heer W A , Wu X S , Berger C . *Epitaxial Graphene Handbook of Nanophysics.* edited by Klaus Sattler. Taylor & Francis , 2009
- [ 22 ] Muehlhoff L , Choyke W J *et al.* *J. Appl. Phys.* , 1986 60 2842
- [ 23 ] Forbeaux I , Themlin J M , Charrier A *et al.* *Appl. Surf. Sci.* , 2000 ( 162—163 ) 406
- [ 24 ] Hass J , Feng R , Millan - Otoya J E *et al.* *Phys. Rev. B* , 2007 , 75 214109
- [ 25 ] Hass J , Varchon F , Millán - Otoya J E *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2008 100 125504
- [ 26 ] Rutter G M , Crain J N , Guisinger N P *et al.* *Science* , 2007 , 317 219
- [ 27 ] Wu X S , Li X B , Song Z M *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2007 98 : 136801
- [ 28 ] Sadowski M L , Martinez G , Potemski M *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2006 97 266405
- [ 29 ] Orlita M , Faugeras C , Plochocka P *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2008 101 267601
- [ 30 ] Sprinkle M , Ruan M , Conrad E *et al.* in preparation
- [ 31 ] Miller D L , Kubista K D , Rutter G M *et al.* *Science* , 2009 , 324 924
- [ 32 ] Hass J R . Ph. D. thesis , Georgia Institute of Technology , 2008
- [ 33 ] Sharma N . Ph. D. thesis , Georgia Institute of Technology , 2009
- [ 34 ] Emtsev K V , Bostwick A , Horn K *et al.* *Nat. Mater.* , 2009 8 : 203
- [ 35 ] Hass J , de Heer W A , Conrad E H . *J. Phys. : Condens. Matter* , 2008 20 323202
- [ 36 ] Tikhonenko F V , Horsell D W , Gorbachev R V *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2008 100 056802
- [ 37 ] Sadowski M L , Martinez G , Potemski M *et al.* *Solid State Commun.* , 2007 143 123
- [ 38 ] Ohta T , Bostwick A , McChesney J L *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2007 98 206802
- [ 39 ] Zhou S Y , Gweon G H , Fedorov A V *et al.* *Nat. Mater.* , 2007 , 6 770
- [ 40 ] Ohta T , Bostwick A , Seyller T *et al.* *Science* , 2006 , 313 951
- [ 41 ] Sun D , Wu Z K , Divin C *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2008 101 : 157402
- [ 42 ] Varchon F , Feng R , Hass J *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2007 99 : 126805
- [ 43 ] dos Santos J M B L , Peres N M R , Neto A H C . *Phys. Rev. Lett.* , 2007 99 256802
- [ 44 ] Mattausch A , Pankratov O . *Phys. Rev. Lett.* , 2007 99 076802
- [ 45 ] Faugeras C , Nèrrière A , Potemski M *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2008 92 011914
- [ 46 ] Kedzierski J , Hsu P L , Healey P *et al.* *IEEE T. Electron. Dev.* , 2008 55 2078
- [ 47 ] Wu X S , Ruan M , Hu Y *et al.* in preparation