

纳米结构电学性质的静电力显微镜研究方法^{*}

张冬冬 王锐 蒋焯平 戚桂村 王琛 裘晓辉[†]

(国家纳米科学中心 纳米表征研究室 北京 100190)

摘要 纳米尺度的材料具有许多不同于宏观体材料的奇特的物理和化学特性. 了解纳米结构的物性随材料尺寸及形状的变化关系, 对于设计和合成具有特定功能的纳米材料有重要的指导意义. 静电力显微镜技术为研究微纳米尺度下材料的电学特性提供了强有力的工具. 文章介绍了这种测量技术的基本原理, 并列举了几种在静电力显微镜基础上发展起来的纳米材料电学性质的表征方法, 包括探针特征电容的标定、表面电荷密度测量、薄膜材料中载流子密度测定等. 这些实验方法扩展了静电力显微镜的应用领域, 为深入研究纳米材料的性质和纳米器件的功能结构提供了丰富的技术手段.

关键词 静电力显微镜, 针尖特征电容, 介电常数, 表面电荷密度, 载流子密度

Electrical characterization of nanostructured materials using electric force microscopy

ZHANG Dong-Dong WANG Rui JIANG Ye-Ping QI Gui-Cun WANG Chen QIU Xiao-Hui[†]

(National Center for Nanoscience and Technology, Laboratory for Nanocharacterization, Beijing 100190, China)

Abstract Nanostructured materials possess interesting physical and chemical properties which may differ significantly from their macroscopic counterparts. Understanding the size and shape dependence of nanostructures is important to the rational design of nanomaterials with a desired functionality. Scanning probe microscopy and its derivatives provide unique opportunities to deepen our insight into the electrical characteristics of nanostructures. We have developed several new approaches based on electric force microscopy that enable quantitative characterization of the electrical properties of nanostructured materials. Some example applications include the measurement of the characteristic capacitance of the EFM tip, the surface charge density of materials, and the charge carrier density in graphene and ultrathin organic films.

Keywords electric force microscopy, characteristic capacitance, permittivity, surface charge density, carrier density

1 引言

纳米材料与体材料相比具有许多独特的物理及化学特性, 有望被广泛应用于生物医学、传感、微型电子器件等领域. 随着纳米材料可控合成技术的发展, 人们希望全面了解纳米结构的特性及其与结构尺寸的依赖关系, 这是纳米功能材料设计的需求, 也是纳米材料应用的前提条件. 由于纳米材料的尺寸远小于大多数常规分析测量手段的空间分辨能力, 目前仍缺乏直接探测与材料尺寸及各向异性相关联

的性质的技术方法, 因此, 努力发展在更加微观尺度下精确探测材料性质的技术和方法成为纳米科技发展的关键步骤之一.

电学特性是纳米材料的物理化学性质的重要方面. 由于纳米材料具有的表面效应和量子尺寸效应^[1], 纳米材料的粒径与超导态相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当或更小, 使得材料表

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB936802)、国家自然科学基金(批准号:20973046)资助项目

2011-05-17 收到

[†] 通讯联系人. Email: xhqu@nanoctr.cn

面原子数相对增多. 纳米材料表面原子具有很高的活性和不稳定性, 导致晶体周期性的边界条件被破坏, 非晶态纳米颗粒的表面附近的原子密度减少, 并导致材料费米能级附近的电子能级由准连续分布能级变为离散的束缚态能级或者能隙变宽. 图 1 为不同维度材料的结构和电子态密度分布图. 这些特点对纳米材料的电学特性有很大影响. 例如, 当原本导电的铜在尺寸减小到某一纳米级界限时就变为半导体或绝缘体; 原来绝缘的 SiO₂、晶体等, 当尺寸减小至某一纳米级界限时开始导电; 当多层膜的单层厚度达到纳米尺寸时会有巨磁阻效应等等.

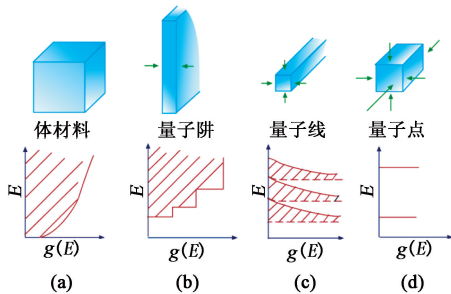


图 1 不同维度材料的结构和态密度 $g(E)$ 分布特征

静电力显微镜 (electric force microscopy, 简称 EFM) 起源于原子力显微镜 (atomic force microscopy, 简称 AFM)^[2], 是扫描力显微镜家族中探测长程作用力的仪器^[3]. 在扫描过程中, 通过测量 EFM 针尖微悬臂的频率或者相位变化, 可以探测针尖与样品表面间的静电相互作用力的空间变化, 获得针尖受力梯度变化的空间分布图, 即静电力特征图像. 静电力显微技术可以同时获得样品纳米尺度下的形貌高度图像和静电力特征图像, 在表征纳米材料电荷密度及杂质分布^[4-6]、器件的电场及势能分布^[7-9]、纳米单晶的铁电相变^[10]、纳米结构的介电性质^[11,12]等领域得到了广泛的应用. 本文将介绍一系列利用静电力显微镜 (EFM) 表征纳米材料电学性质的方法, 这些实验方法扩展了静电力显微镜的应用领域, 为深入研究纳米材料或纳米器件结构与功能提供了更丰富的手段.

2 静电力显微镜的工作原理

在静电力显微镜 (EFM) 成像过程中, 探针在样品表面做两次扫描运动: 第一次扫描过程与普通 AFM 扫描过程相同, 记录样品表面的形貌高度图像; 在第二次扫描过程中, 将扫描针尖相对于样品表面抬起设置的高度, 沿第一次扫描的运动轨迹对样品进行

EFM 扫描, 同时给针尖施加设定的偏压. 当针尖在扫描过程中受到长程 (静电力) 作用力时, 力梯度使针尖微悬臂的共振频率发生移动, 其大小与作用于针尖的力在针尖-样品方向的梯度成正比.

针尖共振频率的移动一般比较小, 在大气环境中, 对于一个共振频率在 70kHz 附近的微悬臂, 其共振频率的移动一般在 1—50Hz 范围内. 检测针尖微悬臂共振频率移动的方法有相位检测^[13]、频率检测^[14,15]和振幅检测^[16]. 在 EFM 扫描过程中, 相位检测和频率检测是最常用的方法, 因为相位和频率对作用于针尖的力梯度响应速度比振幅响应速度要快, 而且受样品表面形貌的影响比较小. 图 2 给出了静电力显微镜 (EFM) 的工作原理图.

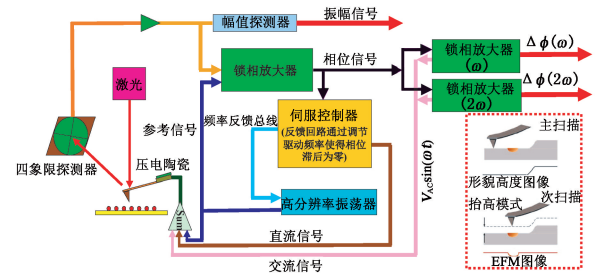


图 2 静电力显微镜 (EFM) 的工作原理图

在相位检测模式中, 探针的微悬臂在共振频率附近振动. 其振动形式可以用洛伦兹谐振子模型来描述:

$$m\ddot{z} + kz + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} = F_{ts} + F_0 \cos \omega t \quad ,$$

其中 m 为微悬臂的有效质量, k 为弹性系数, Q 为品质因子, ω_0 为微悬臂的共振频率, ω 为作用于微悬臂的驱动力的频率, F_0 为作用于微悬臂的驱动力的振幅, F_{ts} 是针尖和样品之间的相互作用力.

根据上式可得到针尖微悬臂的振动相位:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{m\omega\omega_0}{Q(k - m\omega^2)} \right) \quad .$$

微悬臂在自由状态下振动时, $\omega = \omega_0$, $\theta = \pi/2$, 这表明其实际振动相位与驱动信号相位之间存在 $\pi/2$ 的相位差. 探针与样品之间的相互作用力梯度 F' 改变了微悬臂的弹性系数 k , 同时改变了微悬臂振动的相位 θ . 在力梯度 F' 远小于弹性系数 k 且限制针尖振动的振幅比较小的条件下, 微悬臂振动的相位 θ 可以表示为^[17]

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{k}{QF'} \right) \approx \frac{\pi}{2} - \frac{Q}{k} F' \quad .$$

进一步可以得到实时振动相位与自由振动相位的差 $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta \approx -\frac{Q}{k}F'$$

上式表明,振动相位的变化 $\Delta\theta$ 与施加在探针上的力梯度 F' 成正比例关系. 当作用于针尖的作用力是排斥力时,悬臂振动的相位变化是正的;当作用于针尖的作用力是吸引力时,悬臂振动的相位变化是负的. 图 3 是微悬臂在长程静电力作用下引起的振动相位变化示意图.

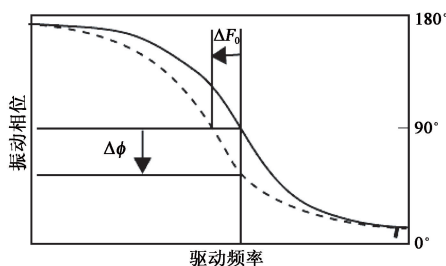


图 3 微悬臂在长程静电力作用下引起的相位变化示意图

在频率检测模式中,将微悬臂的振动相位变化作为频率调制的反馈参比信号,通过实时调节微悬臂的驱动频率来调制振动相位,使得微悬臂的实时振动相位相对于自由振动状态保持恒定. 在简谐振动近似下,微悬臂的实时共振频率 ω 可表示为

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{F'}{k}\right)^{1/2}$$

当作用于探针的力梯度 $F' \ll k$ 时,微悬臂的振动频率偏移 $\Delta\omega$ 可表示为

$$\Delta\omega = |\omega - \omega_0| \approx \frac{\omega_0}{2k}F'$$

从上式可以看出,探针振动的频率变化 $\Delta\omega$ 也与作用于针尖的力梯度 F' 成线性关系.

3 测量静电力显微镜探针针尖的特征电容

由于针尖与样品间相互作用力的大小对针尖的几何形状有敏感的依赖关系,因此,建立对导电探针针尖特征电容的实验测量技术是发展静电力显微镜定量化电学性质测量的关键问题. 迄今为止,对探针特征电容的实验测量技术步骤繁琐,一般需要较复杂的理论模型对实验数据进行拟合得到. 我们利用了样品上施加高偏压时探针与样品间的库仑相互作用力远大于它们之间的电容相互作用力这一特性,由于库仑相互作用力的表达式中涉及的是针尖特征电容的一次微分函数,所以这种测量探针针尖特征电容的实验方法较目前使用的二次微分模型拟

合方法明显简化^[18].

当在导电针尖上相对样品施加一定的偏压时,作用于针尖的总的力可以分为两部分,即由于针尖和样品之间的电容引起的电容力和由于样品表面净电荷或偶极子引起的库仑力^[19]. 其表达式可表示为

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC_{s-t}}{dz} V_t^2 + E_s Q_t$$

其中 $\frac{dC_{s-t}}{dz}$ 是针尖与样品间的电容对针尖与样品间距离的导数; V_t 是施加在导电针尖上的偏压; E_s 是探针针尖处的电场强度; Q_t 是针尖上的有效电荷,它的一部分来自针尖与样品间的电容作用产生的电荷,另一部分来自样品表面的净电荷在针尖上产生的镜像电荷.

对于平坦的样品,当针尖与样品之间的距离比较小的时候,样品表面的净电荷在针尖上产生的镜像电荷可以近似地认为是常数,所以作用在针尖上的力梯度 F' 可以表示为

$$F' = \frac{\partial F}{\partial z} \approx \frac{1}{2} C_{s-t}' V_t^2 + E_s C_{s-t}' V_t$$

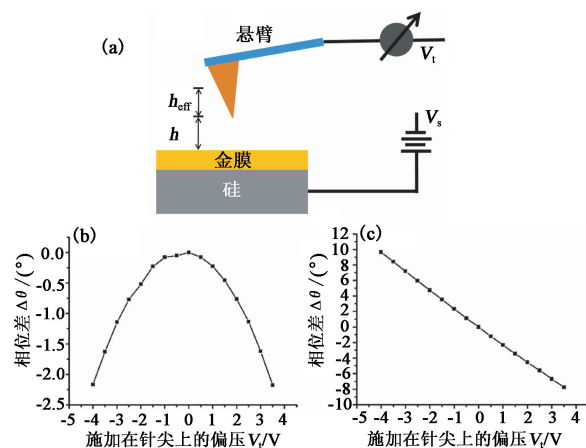


图 4 (a) EFM 实验原理图; (b), (c) 分别为样品偏压为 0V 和 20V 时针尖振动相位偏移与针尖偏压的特征曲线^[18]

如图 4(a) 所示,当在导电样品表面施加一定偏压 V_s 的时候,就会在样品表面产生诱导电荷. 这部分电荷产生电场 E_s^d ,通过电场与针尖作用产生库仑力. 诱导电荷在针尖处的电场 E_s^d 主要由施加在样品表面的偏压和针尖的几何形状决定,可以表示为 $E_s^d = g(s) V_s$. 其中 $g(s)$ 是针尖几何形状的函数.

图 4(b), (c) 分别是样品偏压在 0V 和 20V 时针尖振动相位与针尖偏压的变化关系. 当样品偏压为 0V 时,样品表面的诱导电荷为零,针尖主要受到电容力的作用,作用在针尖上的力梯度可以近似表示为 $F' \approx \frac{1}{2} C_{s-t}' V_t^2$, 因此实验测定的相位偏移 ($\Delta\theta$) 与针尖偏压 (V_t) 的关系曲线呈现抛物线的形式; 当

样品偏压为 20V 时,施加在样品表面的高偏压诱导出大量的诱导电荷,此时作用于针尖的库仑力远远大于作用于针尖的电容力,作用于针尖的力梯度可以近似为 $F' \approx g(s) V_s C_{s-t}^{-1} V_t$, 于是实验测定的相位偏移 ($\Delta\theta$) 与针尖偏压 (V_t) 的关系曲线接近直线关系。

在针尖主要受库仑力作用的前提下,测量了针尖在不同的抬高高度下振动相位随针尖偏压的变化曲线,并根据公式 $\Delta\theta \propto -g(s) V_s C_{s-t}^{-1} V_t = K_0 V_t$ 分别对每一组数据曲线进行拟合,得到一系列的 K_0 值.从而得到系数 K_0 与针尖抬高高度 h 的特征曲线,如图 5 所示。

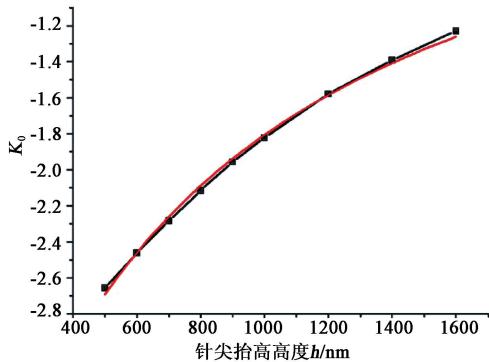


图 5 系数 K_0 与针尖抬高高度 h 的特征曲线(黑色曲线)与理论拟合曲线(红色曲线)^[18](见《物理》网刊彩图,下同)

引入理论模型对特征曲线拟合,可得到与针尖特征电容相关的参数.一般的分析模型表达式为 $C_{s-t}^r \propto h^{(-\alpha)}$, α 是一个与针尖形状有关的系数,其值在 1.0 到 3.0 之间的范围^[20,21].当把针尖简化为球形时,针尖一样品之间的电容模型满足关系式 $\alpha=2$ ^[22];当把针尖简化为平板时,针尖一样品之间的电容模型满足关系式 $\alpha=3$ ^[16].但是在实验过程中,由于针尖的实际几何形状是不规则的,简单地把针尖一样品之间的距离等效为针尖尖端与样品之间的距离不甚合理,需要引入一个等效高度 h_{eff} 来校正针尖表面电荷的非均匀分布.根据公式 $C_{s-t}^r = -A_0 (h + h_{\text{eff}})^{(-\alpha)}$ 对图中特征曲线进行拟合,可以得到 $\alpha=1.3$ 和 $h_{\text{eff}}=2322\text{nm}$. $h_{\text{eff}}=2322\text{nm}$ 表明针尖上有效电荷大约在距其尖端 2322nm 处^[23].

4 静电力显微镜测量样品表面的微区电荷密度

探针微观形状的不确定度是利用静电力显微镜对材料微观电学性质进行量化测量中的最大误差来源.我们巧妙地利用一个宏观尺度带电球状体表面

电荷面密度已知的特性,在不同的表面电荷密度下测定一个特定显微镜微探针的受力大小,从而标定出在一系列探针/基底间距下显微镜微探针的特征标准曲线.当使用该探针在同样实验条件下对未知样品表面电荷密度进行测量时,可以准确定量地测定出材料表面电荷的面密度.该比较测量法有效地避免了探针微观形状的不确定度对量化测量材料微观电荷分布的影响,显著提高了测量精度和准确性^[24].

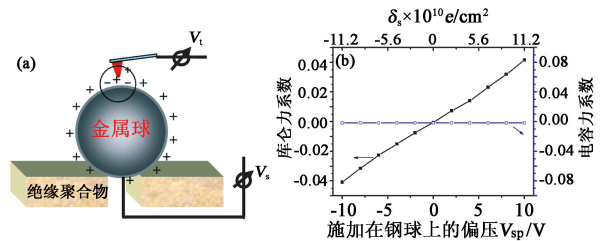


图 6 (a) 参比钢球结构示意图; (b) 电容系数(蓝色空心四方曲线)、库仑力系数(黑色实心四方曲线)与施加到钢球表面的偏压的关系曲线^[24]

实验方案如图 6 (a) 所示. 在一个半径为 5.01mm 的钢球上施加直流偏压,钢球可以看作孤立电容,其表面的诱导电荷密度可表示为 $\delta_s = C_{\text{sphere}} V_{\text{sp}} / 4\pi R^2 = \epsilon_0 V_{\text{sp}} / R$. 其中 C_{sphere} 是钢球的孤立电容, R 是钢球的半径, V_{sp} 是施加到钢球表面的电压. 因为探针的扫描范围限制在 $1 \mu\text{m}^2$, 而钢球的半径在毫米量级, 所以可以把扫描区域看作是一个平面. 针尖与钢球之间相互作用模型可以简化为针尖与导电平面之间相互作用模型。

对钢球施加一系列不同的偏压 V_{sp} , 测定 EFM 探针相位变化与针尖偏压关系的特征曲线, 然后利用作用于针尖的力梯度关系式对曲线进行拟合, 分别得到针尖受力的电容系数和库仑力系数. 图 6 (b) 是电容系数和库仑力系数分别对钢球偏压的变化关系曲线, 可以看出电容系数随钢球的偏压基本不变, 即与样品表面的诱导电荷密度无关, 而库仑力系数随针尖偏压呈现近线性变化, 即与钢球表面的诱导电荷密度成正比关系。

云母作为基底被广泛应用在生物学领域, 例如可以用来研究蛋白质或 DNA 的聚集或相互作用机理^[25-27]. 建立一种定量测定云母表面电荷密度的技术手段对研究云母表面电荷对蛋白质或 DNA 的吸附和聚集非常重要. 利用一个在钢球实验中标定的 EFM 探针和相同的实验条件下, 我们测定了新解理的云母表面的特征曲线, 拟合得到库仑力系数为 0.0578. 将此数值与钢球实验(见图 7)得到的数据对比, 得到新解理的云母表面的电荷密度约为 $1.6 \times 10^7 \text{e}/\text{cm}^2$.

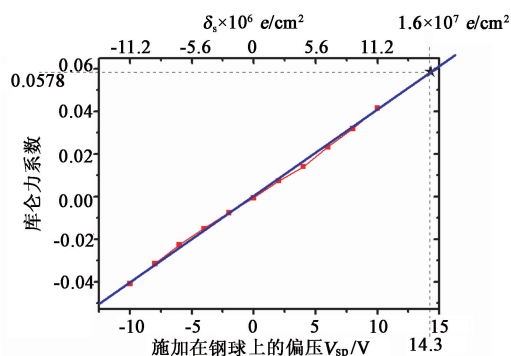


图7 利用钢球表面诱导电荷的特征曲线标定新解离云母表面的电荷密度^[24]

5 静电力显微镜对二维纳米材料的电学表征

5.1 测量单层有机半导体薄膜材料的微区载流子密度

对有机半导体薄膜材料的电学测量是评价其器件性能的关键步骤. 以并五苯(pentacene)分子薄膜为例, 大量的实验研究表明, 此材料中载流子的迁移率与分子排列的微观结构有着密切联系. 常规使用的微电极测量等宏观测量技术, 难以区分纳米尺度上分子排列的精细有序结构以及缺陷态对有机分子薄膜电学输运行为的直接影响. 我们建立了一套基于扫描探针显微技术的微/纳米材料电学性质量化测量方法, 使用静电力显微镜及其相位谱技术考察了在 SiO₂ 表面的单层并五苯分子薄膜的电学特性, 实现了对单层并五苯分子薄膜中载流子密度的实验测量^[28].

图 8(a) 是 EFM 的实验示意图, 当在针尖上施加偏压 $V_{tip} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)$ 时, 针尖-样品间的作用力包括以下分量:

$$F_{static} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} [(V_{DC} + \phi)^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2] + \frac{1}{2} f(\epsilon, \{g\}) C V_{AC}^2,$$

$$F_{\omega} = \left[\frac{dC}{dz} (V_{DC} + \phi) + f(\epsilon, \{g\}) (V_{DC} + \phi) \right] V_{AC} \sin(\omega t),$$

$$F_{2\omega} = \left[\frac{1}{2} f(\epsilon, \{g\}) C + \frac{1}{4} \frac{dC}{dz} \right] V_{AC}^2 \cos(2\omega t),$$

其中 F_{static} 是一个静态的吸引力; F_{ω} 是与交流信号的一倍频(1ω)有关的力, 它与针尖样品的接触电势差以及针尖与样品间的电容耦合成简单的线性关系; $F_{2\omega}$ 是与交流信号的二倍频(2ω)有关的力, 它只与针尖样品间的电容梯度有关, 反映出样品极化等介电方面的特性. 当在针尖上施加的直流偏压等于

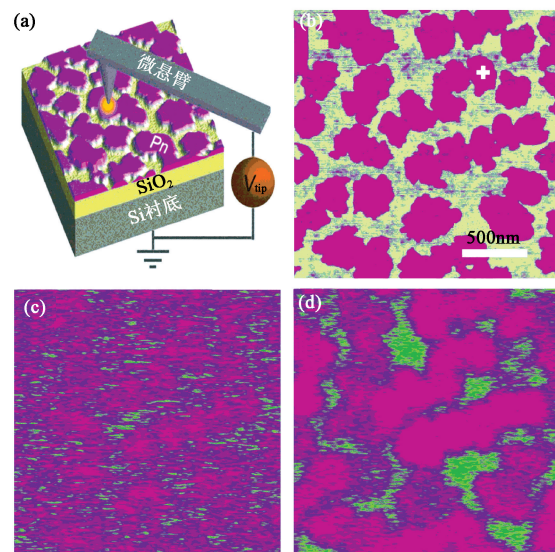


图8 (a) EFM 实验示意图; (b) 单层并五苯分子薄膜的形貌高度图像(图中紫色区域为并五苯单层分子薄膜, 高度为 2.0nm); (c) 表面电势图像; (d) EFM(2ω) 信号图像^[28]

针尖与样品间的接触电势差(即功函数差)时, 可以将 F_{ω} 补偿为零, 以此作为反馈可以测量样品的表面电势分布. 测量 $F_{2\omega}$ 得到与样品介电特性相关的 EFM 响应信号.

有机半导体材料并五苯在真空下通过热蒸发的方式在 SiO₂ 片上自组装生长单层有机薄膜, 如图 8(b) 所示, 紫色的区域显示的是并五苯单层分子薄膜, 形貌测量显示分子膜的厚度为 2.0nm. 图 8(c) 是与样品的表面电荷或偶极子有关的表面电势图像, 可以看出, 不同岛状的并五苯单层分子薄膜没有明显的电势反差. 图 8(d) 是与样品表面极化有关的 EFM 响应信号图像, 从图中可以看到不同岛状的并五苯分子薄膜在针尖诱导下的极化响应是不同的.

使用 EFM 探针在近单层覆盖的并五苯薄膜上机械刻画出面积大小不同的孤立区域, 如图 9(a) 所示. 用导电探针测量该区域并五苯单层分子薄膜的 EFM 响应信号(图 9(b)), 从图中可以看出区域面积大小不同的并五苯畴区具有明显不同的 EFM 响应特性.

在探测针尖-样品间的电容力时, EFM 探针上施加的偏压对并五苯分子薄膜起到了局域栅极的作用, EFM 探针附近的非均匀分布的电场导致针尖下方样品区域中能带结构发生弯曲, 从而影响了并五苯薄膜中载流子的分布. 图 9(c) 为等效电容电路模型图, 其中 C_g 为针尖与样品表面之间的电容, C_2 为独立样品畴区下的硅基底产生的电容, C_1 为并五苯样品单位面积上由于针尖电场影响局域的能带结构变

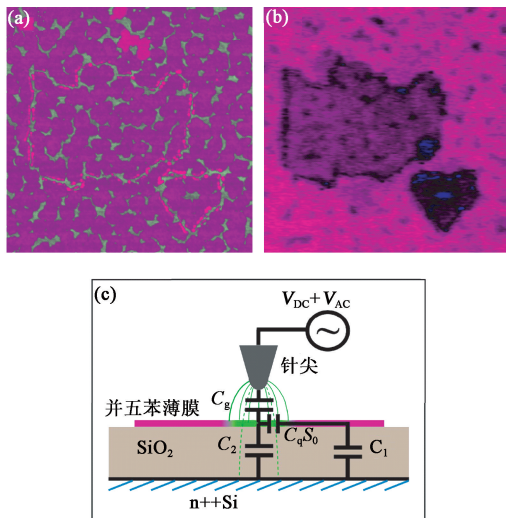


图9 探针在近单层覆盖的并五苯薄膜上机械刻画面积大小不同的孤立区域的(a)形貌高度图像;(b)EFM信号图像;(c)等效电容电路模型图^[29](其中n++Si表示n型重掺杂Si)

化所引入的电容, C_1 为带电并五苯样品的接地电容.

图10(a)是在并五苯单层分子薄膜和 SiO_2 基底上分别得到的 EFM 介电响应与施加针尖偏压的变化曲线. 在一个孤立并五苯岛上的两个不同位置获得的 EFM 响应曲线呈现相同特征, 证实了载流子可以在相互连通的并五苯薄膜区域内离域. 不同面积尺寸的并五苯岛的 EFM 响应曲线具有不同的特征, 如图10(b)所示.

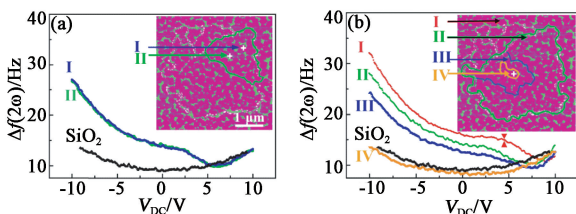


图10 (a)在单层并五苯分子薄膜和 SiO_2 基底上分别得到的 EFM 介电响应曲线;(b)不同面积尺寸的并五苯分子薄膜畴区的 EFM 响应曲线^[28]

EFM 探针下的并五苯单层分子薄膜畴区可以考虑与 EFM 探针和硅基底形成两个串联的电容, 得到公式: $\Delta f(2\omega) = \left(\frac{1}{4} \frac{f_0}{2k} V_{AC}^2 C_g^* \right) [1 + C_g / (C_q S_0) + (C_g / C_0) S^{-1}]^{-2}$, 可以较好地描述 EFM 响应信号与并五苯分子薄膜区域面积的依赖关系. 其中 f_0 为针尖的共振频率, k 为针尖的弹性系数, V_{AC} 为施加在针尖上的交流偏压, S_0 为并五苯分子薄膜的畴区面积, C_0 为 SiO_2 基底氧化层单位面积的电容, S 为并五苯分子薄膜下 SiO_2 基底氧化层的有效面积.

结合图10(b)中 EFM 特征曲线可以看出, 当针尖施加一定的正偏压时, 并五苯薄膜中的自由载流

子被耗尽, 其特征曲线接近 SiO_2 基底的特征曲线, 从而证明在 SiO_2 基底上生长的并五苯单层薄膜为 p 型半导体. 进一步分析可以看出, 当针尖施加正偏压时, p 型并五苯薄膜的化学势降低, HOMO 能级远离费米面, 从而减少了半导体中的空穴载流子的密度. 当施加的针尖偏压正好使样品的 EFM 信号最小时, 半导体内部的自由载流子密度为零, 针尖下方的局域并五苯单层分子薄膜变为绝缘特性. 进一步增加针尖电压, EFM 针尖电场完全穿过有机分子薄膜, 在 SiO_2 /硅界面产生出电荷的积累, 此时表现出了与 SiO_2 相似的特征曲线.

5.2 表征掺杂石墨烯的载流子类型

石墨烯作为一种超薄的二维纳米材料, 具有独特的电子结构、超快的电子迁移速率以及近弹道输运特性, 近年来得到了广泛的关注. 我们通过化学修饰基底的方法, 实现了对剥离石墨烯的 p 型和 n 型的可控掺杂, 并结合 EFM 技术对样品进行了定量的表征. 图11(a)和(e), (b)和(f), (c)和(g), (d)和(h)分别为剥离石墨烯片层在 SiO_2 基底、全氟硅烷修饰的 SiO_2 基底、PMMA 聚合物分子修饰的 SiO_2 基底、氨基硅烷修饰的 SiO_2 基底上的形貌高度图像和表面电势分布图像^[29].

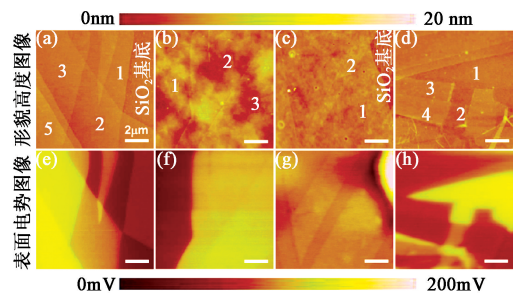


图11 (a)和(e), (b)和(f), (c)和(g), (d)和(h)分别为剥离石墨烯片层在 SiO_2 基底、全氟硅烷修饰的 SiO_2 基底、PMMA 聚合物分子修饰的 SiO_2 基底、氨基硅烷修饰的 SiO_2 基底上的形貌高度图像和表面电势分布图像^[29]

从图中的表面电势图像可以看出, 相同层数石墨烯片层表现出均一的表面电势, 这说明石墨烯片层中电子特性并没有受到单个掺杂电荷或者基底缺陷的明显影响. 相反, 不同层数间的石墨烯的表面电势却表现出明显的反差. Datta 等人发现, 在石墨烯和基底的界面处, 由于电荷转移形成偶极子, 不同石墨烯层数的表面电势反差可能是由于石墨烯对界面偶极子的不完全屏蔽造成的^[30]. 如图11(e)所示, SiO_2 基底上的石墨烯的表面电势随着层数的增加而增加, 当层数增至5层以上时, 由于介电屏蔽能力的增强, 电势反差极小. 相比石墨块体材料的电势,

单层石墨烯的电势最低,说明 SiO₂ 基底上的石墨烯为 p 型掺杂. 当将石墨烯机械剥离到 PMMA 基底上时,不同层数间的电势反差极小,如图 11(g) 所示,表明 PMMA 与石墨烯材料间仅存在微量的电荷转移. 当将石墨烯机械剥离到氨基硅烷修饰的 SiO₂ 基底上时,单层石墨烯表现出最高的表面电势,并随着层数的增加电势逐渐减小,说明石墨烯被氨基硅烷修饰的 SiO₂ 基底 n 型掺杂.

图 12 为不同基底上的石墨烯费米能级的偏移随层数变化的关系曲线. 拟合曲线表明,石墨烯的费米能级偏移随着层数呈幂指数依赖关系,同时可以看到层间偶极子的屏蔽长度大约等于 5 层石墨烯的厚度. 我们认为,利用硅烷或者聚合物分子修饰基底仅改变了注入石墨烯中载流子的种类和密度,并没有显著影响石墨烯本身的介电屏蔽能力. 利用费米能级公式: $n(E_F) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{E_F}{\hbar V_F} \right)^2$ (其中 V_F 为费米速度, \hbar 为普朗克常数),可以计算得到在 SiO₂ 基底上剥离的单层石墨烯的载流子密度在 10^{12} cm^{-2} 的数量级范围,相当于在 300nm 厚的 SiO₂ 基底上制备的石墨烯场效应器件栅极上施加了 -15V 的门电压所产生的载流子浓度.

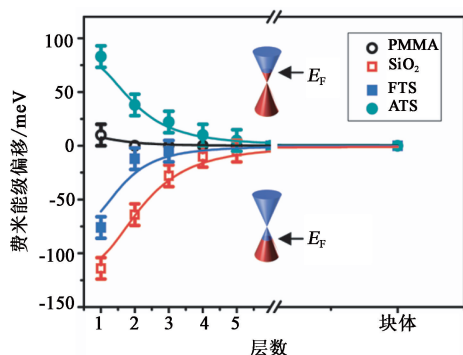


图 12 4 种不同化学修饰基底表面(SiO₂ 基底(用□表示)、全氟硅烷修饰的 SiO₂ 基底(用■表示)、PMMA 聚合物分子修饰的 SiO₂ 基底(用○表示)、氨基硅烷修饰的 SiO₂ 基底(用●表示))上的石墨烯费米能级随层数的变化关系曲线^[29]

6 结论与展望

静电力显微技术及其相关技术的发展为探测材料和结构在纳米尺度下的局域电学特性提供了有效的表征手段. 利用静电力显微技术获得的微观实验数据将为探索由于量子限制效应引起的奇特电子行为和纳米材料的电学器件应用提供指导. 发展定量化的静电力显微测量技术将在物理、材料科学、化学及生物领域发挥重要作用.

参考文献

- [1] Yoffe A D. *Adv. Phys.*, 2001, 50:1
- [2] Binnig G, Gerber C, Stoll E *et al.* *Euro. Phys. Lett.*, 1987, 3: 1281
- [3] Martin Y, Wickramasinghe H K. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 50: 1455
- [4] Boer E A, Brongersma M L, Atwater H A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 791
- [5] Bussmann E, Kim D, Williams C. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 2538
- [6] Katano Y, Doi T, Ohno H *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 188: 399
- [7] Saraf S, Rosenwaks Y. *Surf. Sci.*, 2005, 574: L35
- [8] Bachtold A, Fuhrer M S, Plyasunov S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84: 6082
- [9] Zhou X, Dayeh S A, Wang D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 233118
- [10] Spanier J E, Kolpak A M, Urban J J *et al.* *Nano Lett.*, 2006, 6: 735
- [11] Krauss T, Brus L E. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83: 4840
- [12] Cherniavskaya O, Chen L W, Islam M A *et al.* *Nano Lett.*, 2003, 3: 497
- [13] Heo J S, Bockrath M. *Nano Lett.*, 2005, 5: 853
- [14] Martin Y, Abraham D W, Wickramasinghe. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 52: 1103
- [15] Cherniavskaya O, Chen L W, Weng V *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 1525
- [16] Gordon M J, Baron T. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 165420
- [17] García R, Pérez R. *Surf. Sci. Rep.*, 2002, 47: 197
- [18] Qi G C, Yan H, Guan L *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2008, 103: 114311
- [19] Cherniavskaya O, Chen L W, Weng V *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 1525
- [20] Krauss T D, Brus L E. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83: 4840
- [21] Belaidi S, Girard P, Leveque G. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81: 1023
- [22] Jiang J, Krauss T D, Brus L E. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 11936
- [23] Tevaarwerk E, Keppel D G, Rugheimer P *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, 76: 053707
- [24] Qi G, Yang Y L, Yan H *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 204
- [25] Radmacher M, Fritz M, Hansma H G *et al.* *Science*, 1994, 265: 1577
- [26] Dunlap D D, Maggi A, Soria M R *et al.* *Nucl. Acids Res.*, 1997, 25: 3095
- [27] Lyubchenko Y L, Shlyakhtenko L S. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1997, 94: 496
- [28] Jiang Y P, Qi Q, Wang R *et al.* *ACS Nano*, 2011, 5: 6195
- [29] Wang R, Wang S N, Zhang D D *et al.* *ACS Nano*, 2010, 5: 408
- [30] Datta S, Strachan D R, Mele E J *et al.* *Nano Lett.*, 2009, 9: 7