

专题: 表面低维结构的电子态调控

# 石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究\*

刘梦溪<sup>1)</sup> 张艳锋<sup>1)2)†</sup> 刘忠范<sup>1)‡</sup>

1)(北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米化学研究中心, 北京 100871)

2)(北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871)

(2015年1月12日收到; 2015年2月13日收到修改稿)

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构因可调控石墨烯的能带结构而受到广泛关注. 本文介绍了在超高真空体系内, 利用两步生长法在两类对石墨烯分别有强和弱电子掺杂的基底, 即 Rh(111) 和 Ir(111) 上制备石墨烯-六方氮化硼单原子层异质结构. 通过扫描隧道显微镜及扫描隧道谱对这两种材料的形貌和电子结构进行研究发现: 石墨烯和六方氮化硼倾向于拼接生长形成单层的异质结构, 而非形成各自分立的畴区; 在拼接边界处, 石墨烯和六方氮化硼原子结构连续无缺陷; 拼接边界多为锯齿形型, 该实验结果与密度泛函理论计算结果相符合; 拼接界面处的石墨烯和六方氮化硼分别具有各自本征的电子结构, 六方氮化硼对石墨烯未产生电子掺杂效应.

关键词: 石墨烯, 六方氮化硼, 面内异质结构, 扫描隧道显微镜

PACS: 81.05.ue, 68.37.Ef, 73.22.Pr, 73.21.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.078101

## 1 引言

石墨烯是一种由  $sp^2$  杂化碳原子组成的具有蜂窝状晶格的二维单原子层材料. 由于石墨烯在室温下具有超高的载流子迁移率, 故其有望替代硅在下一代电子学器件中得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>. 然而, 石墨烯也是一种零带隙的半金属材料, 如何打开石墨烯的带隙使其成为半导体材料是目前面临的重要挑战. 六方氮化硼是一种石墨烯的结构类似物, 具有  $\sim 5.9$  eV 的宽带隙. 由于石墨烯与六方氮化硼的晶格常数差别只有 1.6%, 理论计算预测两者可形成面内异质结构 (hexagonal boron nitride-graphene, h-BN-G), 并且在异质界面将呈现特殊的电子性质, 例如, 带隙打开、磁性、优异的热传导、界面电

子重构等<sup>[4-10]</sup>. 2010年, Ajayan 组首次报道利用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法, 将甲烷和硼烷胺在铜箔上共沉积制备少层 h-BN-G 异质结构<sup>[11]</sup>. 通过调控甲烷和硼烷胺的比例可以调控 h-BN-G 异质结构中石墨烯和六方氮化硼的原子百分比. 当石墨烯含量为 40% 时, 可打开 18.19 meV 的带隙. 随着生长工艺的改进, 利用光刻技术图形化满层六方氮化硼后填补石墨烯, 能够获得单层 h-BN-G 异质结构. 石墨烯和六方氮化硼的畴区形状和尺寸都可以通过光刻工艺进行控制, 最小尺寸达到 100 nm. 这种单层 h-BN-G 异质结构转移到绝缘基底上之后可应用于构建电子器件<sup>[12,13]</sup>.

虽然利用 CVD 方法制备单层 h-BN-G 异质结构已经非常成熟, 但异质结构所具有的带隙和载流

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51222201, 51290272, 11304053, 51121091) 和国家科技支撑计划 (批准号: 2011CB921903, 2012CB921404, 2012CB933404, 2011CB93300, 2013CB932603) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zfliu@pku.edu.cn

子迁移率与理论预测值相去甚远. 这一结果的原因关系到该结构中的许多基本问题, 例如: 石墨烯和六方氮化硼是否是原子级无缝连接; 连接边界的类型是锯齿型还是扶手椅型; 连接边界的最初状态是如何形成的; 连接界面处石墨烯电子结构受六方氮化硼如何影响等. 超高真空 (ultrahigh vacuum, UHV)-扫描隧道显微镜/扫描隧道谱 (scanning tunneling microscopy/spectroscopy, STM/STS) 和原位材料制备的结合是解决这些基本科学问题的有效途径<sup>[14-17]</sup>. UHV-STM 体系中应用的材料生长基底通常是贵金属单晶基底, 选择这类基底的原因有二: 一是 UHV 中的 CVD 生长可引入的前驱体气体量极少 (约  $10^{-6}$  mbar,  $1 \text{ bar}=10^5 \text{ Pa}$ ), 而常用的 Cu 基底对碳源和硼氮源气体的吸附能力较弱, 因此无法获得大畴区尺寸、高质量的石墨烯和六方氮化硼, 需要选择对碳源和硼氮源气体吸附能力以及催化裂解能力较强的贵金属基底, 如 Ru, Rh, Ir, Pt 等; 二是因为 STM 要求样品表面原子级平整, 普通的多晶箔材很难达到这样的要求, 因此需要选择单晶金属作为基底在 UHV 体系中原位生长 h-BN-G 异质结构. 本文主要介绍利用 UHV-CVD 的方法, 采用两步生长的步骤 (先生长亚单层的石墨烯然后填补生长氮化硼的, 反之亦然), 分别在强相互作用基底 Rh(111) 和弱相互作用基底 Ir(111) 上制备单原子层的 h-BN-G 面内异质结构, 利用 STM/STS 结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算, 研究石墨烯和六方氮化硼在不同掺杂作用的金属基底上的生长特征、形成异质结构的拼接机理以及拼接界面的原子结构和电子结构等<sup>[15,17]</sup>.

## 2 实验

石墨烯和六方氮化硼的生长和 STM/STS 的表征均在德国 Omicron 公司生产的 UHV-STM 系统中进行. 该系统包括一个样品制备腔进行样品生长和一个样品分析腔进行样品原位扫描, 两腔体本底真空均为  $1 \times 10^{-10}$  mbar. 石墨烯和六方氮化硼在样品制备腔中的生长过程如下: 首先将洁净的单晶金属基底升温至 800—1000 K, 利用阀门控制的不锈钢细管将乙烯 (g) 或加热后的硼烷胺 (g) 引入到真空腔中, 真空变化从  $1 \times 10^{-10}$  mbar 到  $5 \times 10^{-7}$  mbar, 生长时间约 15 min, 关闭气源, 真

空恢复至  $1 \times 10^{-10}$  mbar, 随后保持金属基底温度不变, 30 min 后降温. 亚单层石墨烯或六方氮化硼的生长可以通过减少生长时通入的气源量和生长时间来实现. 当样品完成整个生长过程后通过磁性传输杆被送到分析腔体, 进行原位扫描. 实验中所使用的 STM 针尖是 Pt-Ir 针尖, STM 图像都是恒流模式下得到的. 其中部分图像是在室温扫描, 部分高分辨图像是在 77K 扫描, STS 结果是在 77K 所得.

## 3 对单层 h-BN-G 面内异质结构具有强电子掺杂作用 Rh(111) 基底上的材料体系

### 3.1 h-BN-G 面内异质结构的形成机理

UHV 中 Rh(111) 上石墨烯和六方氮化硼的生长分别已有相应的报道<sup>[18-21]</sup>. 由于 Rh(111) 与石墨烯和六方氮化硼之间的晶格失配和基底对外延材料的强电子掺杂作用, 单层的石墨烯和六方氮化硼均呈现清晰的摩尔条纹和较高的面内起伏, 如图 1(a), (b) 所示. 六方氮化硼的摩尔条纹是由于  $(13 \times 13)\text{B-N}/(12 \times 12)\text{Rh}(111)$  的晶格失配所致, 摩尔周期约为 3.2 nm. 石墨烯的摩尔条纹是由于  $(12 \times 12)\text{C-C}/(11 \times 11)\text{Rh}(111)$  的晶格失配所致, 摩尔周期约为 3.0 nm. 这两种材料在 STM 图像上的不同点是, 石墨烯的摩尔条纹呈现对三角形的衬度, 这归因于 Rh(111) 对石墨烯的强电子掺杂引起的电子态局域再分配<sup>[22]</sup>. 图 1(a), (b) 中黄色直线对应的 STM 测量的表观高度线图显示, 单层六方氮化硼和石墨烯的摩尔周期起伏分别约为 0.17 nm 和 0.16 nm, 其中包含了物理高度和电子态的起伏. 图 1(c), (d) 中 DFT 计算模拟了 Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯的纯物理起伏, 分别显示面内起伏约为 0.124 nm 和 0.118 nm (如图 1(e) 所示). 相近的摩尔起伏和摩尔周期有可能是 Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯能够拼接为单层面内异质结构的有利条件.

利用两步生长法 (图 2(a)), 先生长亚单层六方氮化硼, 后拼接生长石墨烯, 在 Rh(111) 表面可以得到单层 h-BN-G 异质结构. 在上文图 1 中提到, 石墨烯和六方氮化硼具有不同的 STM 衬度, 因此在异质结构中可以清晰地分辨两者的畴区. 图 2(b),

(c) 为 h-BN-G 异质结构的大尺寸 STM 图像, 从图中可以看出, 石墨烯和六方氮化硼的畴区边界可以跨越数个台阶, 不受基底台阶的限制. 且在拼接界面处石墨烯和六方氮化硼的摩尔条纹的矢量方向一致 (图 2(b) 中的蓝色虚线箭头所示), 说明两者在拼接界面处遵循异质外延生长机理. 图 2(d) 是拼接边界的小范围图像, 可以看出, 石墨烯和六方氮化硼在边界处呈现清晰的衬度区别, 无混合相的产生, 这与强掺杂基底 Ru(0001) 上形成 h-BC<sub>2</sub>N 混合

相的结果是截然不同的<sup>[14,16]</sup>. 跨越拼接边界的高度分析发现, 石墨烯和六方氮化硼具有同样的高度和相同的面内起伏, 如图 2(e) 所示. 这从摩尔尺度上证明石墨烯和氮化硼处于同一层内并且形成了良好的面内单层异质结构.

石墨烯和六方氮化硼能够在 Rh(111) 表面拼接形成单层面内异质结构, 除了两者在 Rh(111) 上的高度和面内起伏上的匹配之外, 热力学的因素也

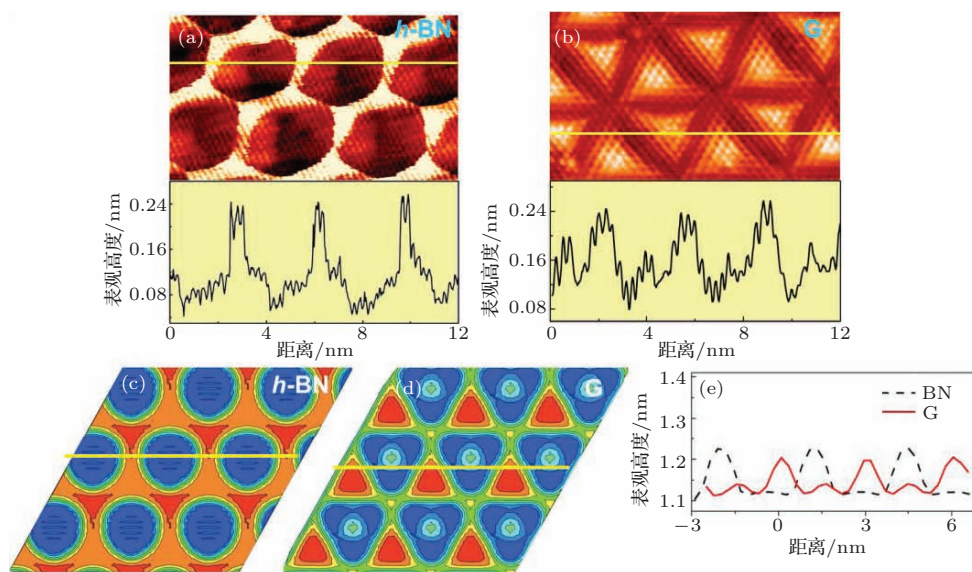


图 1 (a), (b) Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯的原子分辨 STM 图像以及相对应的高度线图; (c), (d) 理论计算获得的 Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯的物理起伏图像; (e) 沿 (c), (d) 图中直线方向的高度起伏曲线

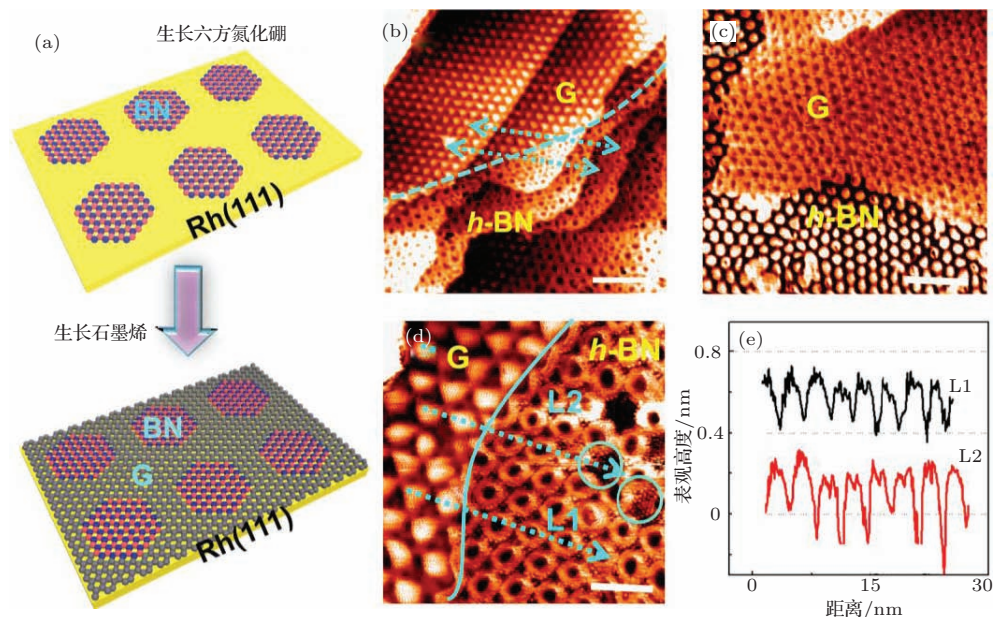


图 2 (a) h-BN-G 单层面内异质结构生长示意图; (b), (c) Rh(111) 上 h-BN-G 异质结构的大尺寸 STM 图; (d) 石墨烯和六方氮化硼拼接边界的局域放大图; (e) (d) 图中沿蓝色虚线标注方向的表现高度线图, 显示石墨烯和六方氮化硼在连接界面呈现出相似的面内起伏和表现高度 (标尺: (b) 15 nm; (c) 15 nm; (d) 5 nm)



有可能是诱导形成面内拼接结构的关键因素. 利用DFT对模型 $(12 \times 12)\text{C-C}/(11 \times 11)\text{Rh}(111)$ ,  $(13 \times 13)\text{B-N}/(12 \times 12)\text{Rh}(111)$ 和多种形式的h-BN-G/Rh(111)的体系进行了结合能的计算. 对于h-BN-G异质结构, 为了简化计算, 忽略石墨烯与六方氮化硼之间的晶格差异, 取 $(13 \times 13)\text{h-BN-G}/(12 \times 12)\text{Rh}(111)$ 作为模型. 每个Rh原子与上层外延六方氮化硼-石墨烯的平均结合能可以表示为

$$E_b = \frac{E(\text{layer}) + E(\text{sub}) - E(\text{layer+sub})}{n},$$

其中,  $E(\text{layer})$ 、 $E(\text{sub})$ 、 $E(\text{layer+sub})$ 分别代表上层二维材料、金属基底、以及该体系的总能量,  $n$ 代表基底原胞中的原子数.

DFT计算结果显示, 单层石墨烯和六方氮化硼在Rh(111)基底上的平均结合能分别为0.36 eV和0.37 eV. 而对于h-BN-G的面内异质结构, 结合能的大小受很多因素的影响, 比如石墨烯和六方氮化硼畴区大小和畴区边界的拼接类型等. 通过对多种拼接形式的h-BN-G异质结构包括N-C锯齿型边界, B-C锯齿型边界, 扶手椅型边界, 锯齿型扶手椅型混合边界等的DFT计算结果显示: 不同类型的h-BN-G异质结构的平均结合能均大于0.39 eV.

图3(b)中列出了两种典型的h-BN-G异质结构: 石墨烯包围六方氮化硼畴区的异质结构的平均结合能为0.41 eV; 六方氮化硼包围石墨烯畴区的异质结构的平均结合能为0.46 eV. 由此可以看出, 石墨烯和六方氮化硼形成面内的单层异质结构比形成各自分立的畴区具有更高的结合能. 也就是说, 从降低系统总能量的角度来看, 在两步生长的过程中, 后生长的石墨烯更倾向于拼接在先生长的氮化硼畴区的边界形成单层异质结构, 而不是形成分立的不相连接的畴区. 实验的结果也和这一理论结果相一致, 如图3(c)所示, 在第二步生长石墨烯时, 石墨烯倾向于沿六方氮化硼畴区边缘生长(白色虚线框内为石墨烯畴区). 图3(d), (e)为(c)畴区边界处的逐步放大图, 可以看出石墨烯与六方氮化硼连接边界在摩尔尺度和原子尺度都是完好连接的.

### 3.2 h-BN-G单层面内异质结构界面边界类型的识别

对于石墨烯和六方氮化硼组成的单层面内异质结构, 目前备受关注的的一个重要科学问题是异质边界的边界类型识别, 即石墨烯与六方氮化硼是以

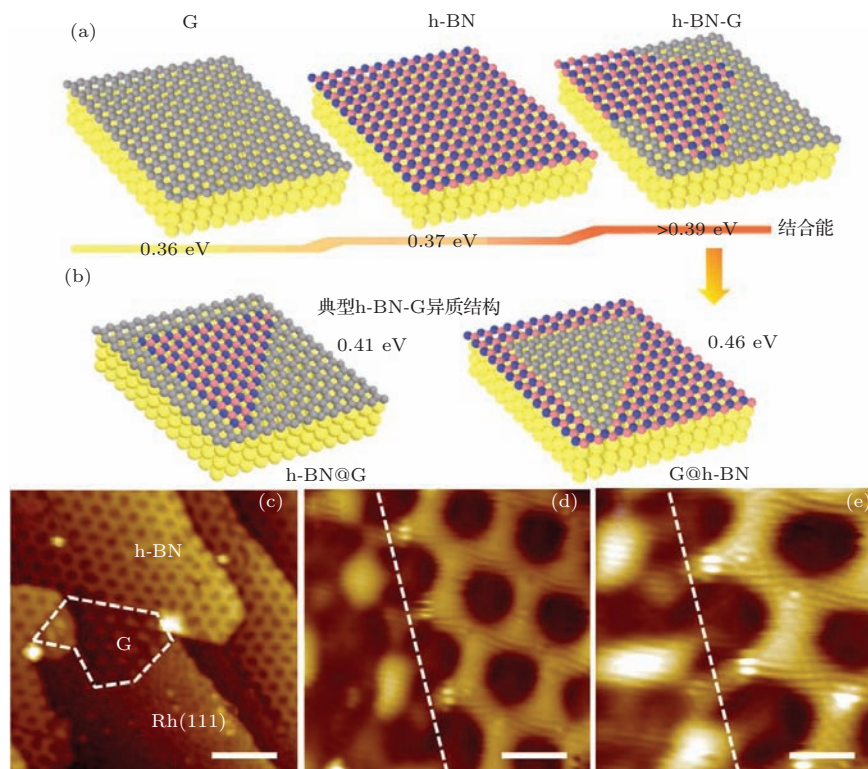


图3 (a)DFT计算的石墨烯、六方氮化硼、h-BN-G异质结构的结合能; (b)两种典型的h-BN-G异质结构和相对应的结合能, 分别标记为BN@G和G@BN; (c)大尺寸STM图像显示石墨烯倾向于在六方氮化硼边缘开始生长; (d), (e)为(c)图的逐步放大图(标尺: (c) 10 nm; (d) 2 nm; (e) 1 nm)

锯齿型边界连接还是扶手椅型边界连接, 亦或是两种连接形式的混合? h-BN-G 异质结构中不同的边界类型通常对应不同的物理性质, 例如, 锯齿型边界的 h-BN-G 异质结构具有半金属性和自旋极化效应 [8,23-25].

判断边界拼接类型比较直接的方法是利用连接边界处原子分辨 STM 图像进行分析. 图 4(a), (b) 是典型的扶手椅型连接边界, 从放大图(b)中的原子模型可以看出, 扶手椅型边界是六方氮化硼的 B 原子和 N 原子交替与石墨烯的 C 原子相连. 图 4(c), (d) 是锯齿型连接边界, 模型图显示六方氮化硼中只有一种原子与石墨烯的 C 原子相连. 然而, 由于 STM 不具有元素分辨的功能, 所以不能确认连接边界是 N-C 类型还是 B-C 类型. 图 4(e), (f) 显示了锯齿型边界和扶手椅型边界共存区域, 放大图 4(f) 中可以看出石墨烯和六方氮化硼拼接区域原子级连续, 且边界处无混合过渡态的出现. 除了利用原子分辨的 STM 图像来判断拼接边界的类型外, 另一种更简单、有效的方法是利用石墨

烯和六方氮化硼的摩尔条纹的矢量方向与边界的方向之间的关系来判断拼接边界的类型. 这是因为在本体系中, 石墨烯或氮化硼的原子晶格矢量方向与摩尔条纹的矢量方向一致. 简单来说, 如果摩尔条纹有一个矢量方向与拼接边界方向平行, 那么边界类型是锯齿型; 如果摩尔条纹有一个矢量方向与异质边界方向垂直, 那么拼接边界类型是扶手椅型. 利用这一简单的原理, 我们对 100 个  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  的区域进行扫描, 并统计该范围内不同边界类型的长度, 统计结果显示: 锯齿型: 扶手椅型 = 78% : 22% (图 4(g)). 这一结果说明: 两步生长法中边界类型倾向于锯齿型. DFT 计算从能量方面分析了不同边界类型的 h-BN-G 的稳定性, 如图 4(h) 所示, 对于具有相同数量的 B, N, C 原子的 h-BN-G 模型体系, B-C 锯齿型边界、N-C 锯齿型边界和扶手椅型边界连接分别对应的结合能为 0.45 eV, 0.41 eV 和 0.39 eV. B-C 或 N-C 锯齿型边界从能量角度上更容易形成, 与实验结果相符.

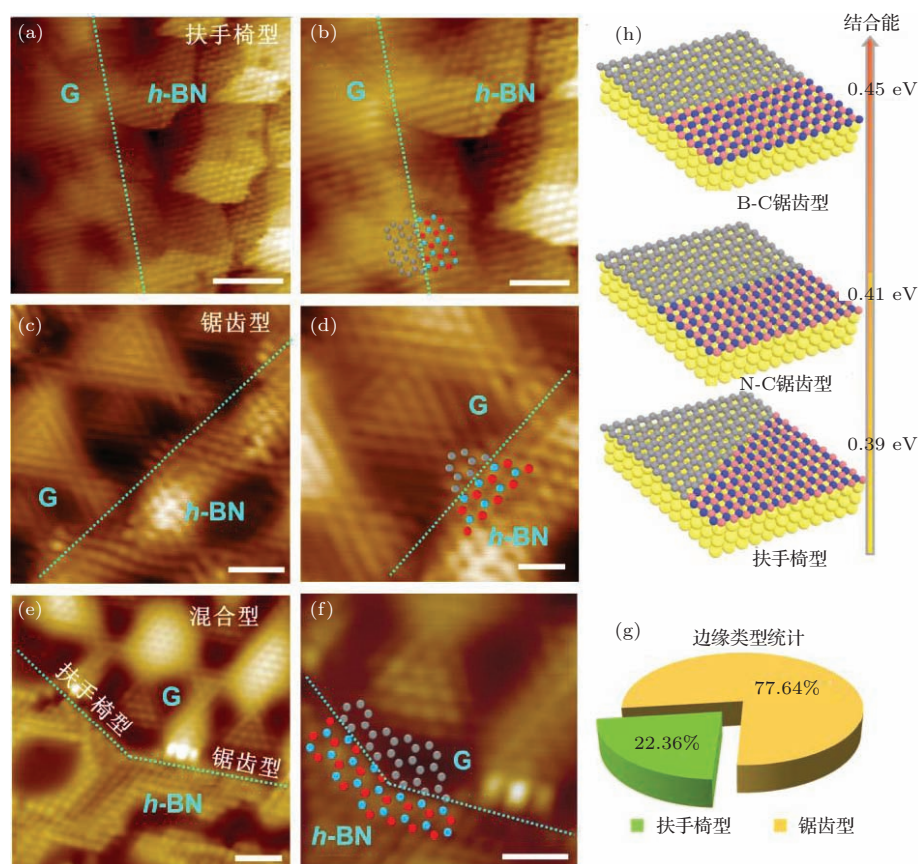


图 4 (a), (b) 扶手椅型边界的高分辨 STM 图; (c), (d) 锯齿型拼接边界; (e), (f) 锯齿型和扶手椅型共存的边界; (g) 不同边界类型的实验数据统计; (h) DFT 计算所得 B-C 锯齿型, N-C 锯齿型和扶手椅型边界的结合能. 标尺: (a) 2 nm; (b) 1 nm; (c) 2 nm; (d) 500 pm (e) 1 nm; (f) 500 pm



## 4 对单层h-BN-G面内异质结构有弱电子掺杂作用的Ir(111)上的材料体系

### 4.1 不同基底对h-BN-G异质结构的能带结构的影响

在金属基底与石墨烯有强相互作用的体系中, 强的电子掺杂作用除了对于物理起伏的调制, 也会对石墨烯的能带结构产生影响. 例如, Co(0001)上石墨烯的狄拉克点位移到 $-4.5$  eV (即费米能级以下 $4.5$  eV), 通过弱掺杂金属金的插层可以将狄拉克点提高到 $-2.5$  eV<sup>[26]</sup>; 而对于具有更强相互作用的Ru(0001)上的石墨烯, 其 $\pi$ 带几乎被完全破坏, 通过非金属原子氧的插层后, 石墨烯的 $\pi$ 带重新出现且呈现p型掺杂<sup>[27]</sup>. 虽然对Rh(111)上石墨烯的

电子能带结构的研究很少, 但Rh(111)与Ru(0001)对石墨烯的作用极其类似. 石墨烯的本征能带结构有可能由于Rh(111)的d电子掺杂作用而改变或消失, 这对于研究h-BN-G异质界面处h-BN对于石墨烯电子结构的调制作用带来挑战. 因此, 寻找一个弱电子掺杂基底生长h-BN-G异质结构, 对研究本征h-BN-G异质界面的电子结构的是合适的解决方案.

### 4.2 h-BN-G/Ir(111)的控制生长

Ir是一种对石墨烯和六方氮化硼的电子掺杂都很弱的金属. 角分辨光电子能谱和理论计算结果显示: Ir(111)上的石墨烯和六方氮化硼均呈现本征的电子能带结构<sup>[28]</sup>. 因此, 我们选择Ir(111)作为基底生长h-BN-G面内异质结构, 希望制备没有基底电子掺杂作用的异质结构, 并进一步研究异质界面的局域电子结构信息.

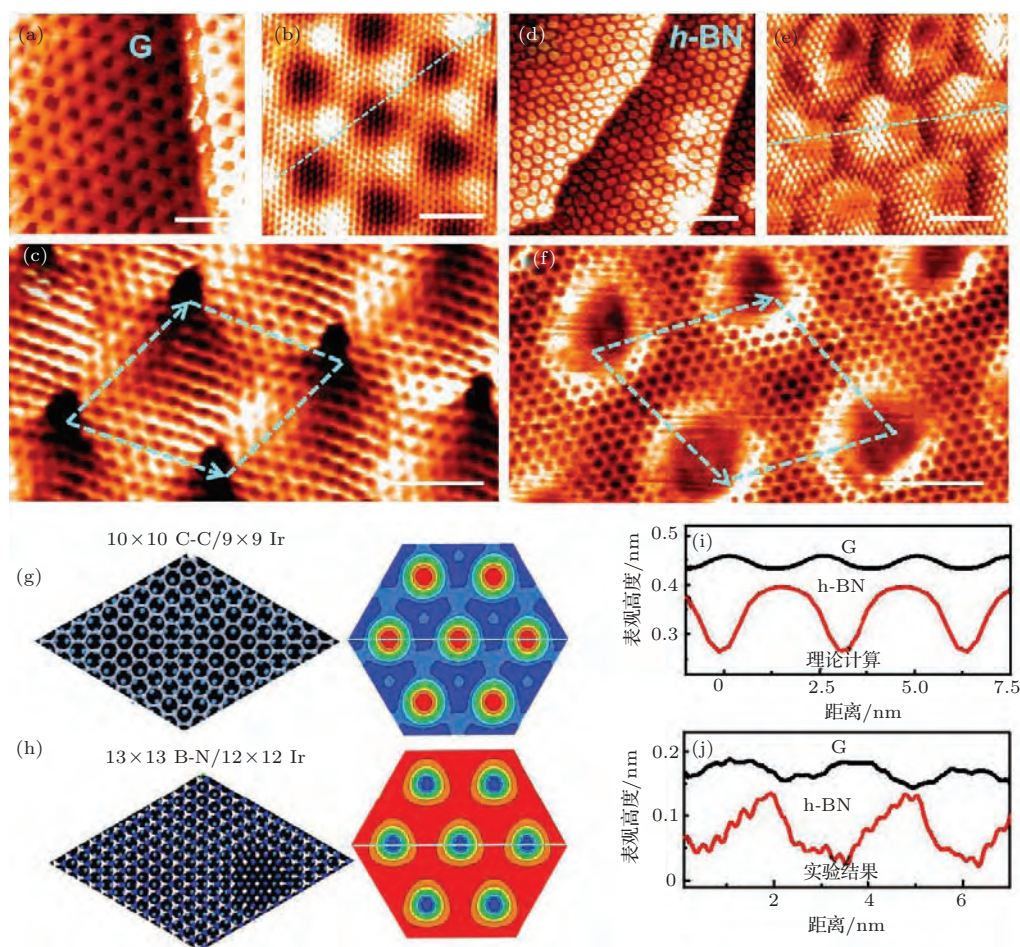


图5 (a)–(c) Ir(111)上石墨烯的摩尔条纹和原子分辨的STM图像; (d)–(f) Ir(111)上六方氮化硼的摩尔条纹和原子分辨的STM图像; (g), (h) Ir(111)上石墨烯和六方氮化硼摩尔超晶格的原子示意图以及表面起伏的理论计算; (i), (j) 石墨烯和六方氮化硼层内起伏的理论和实验结果对比 (STM图像和理论计算的剖面分析) (标尺: (a) 8 nm; (b) 2.5 nm; (c) 1.5 nm; (d) 15 nm; (e) 3 nm; (f) 2 nm)

为了在Ir(111)上区分石墨烯和氮化硼这两种材料,我们同样用UHV-CVD的生长方法,在Ir(111)上分别制备了单层石墨烯和六方氮化硼.如图5(a),(b)所示,石墨烯在Ir(111)上呈现出周期约为2.5 nm的摩尔条纹.从原子分辨图像5(c)可以看出,摩尔周期是由于 $(10\times 10)\text{C-C}/(9\times 9)\text{Ir}(111)$ 的晶格失配形成的,如相应的原子模型图5(g)所示.与Rh(111)上的石墨烯不同(理论计算结果和实验结果如图5(i),(j)所示),Ir(111)上石墨烯的摩尔条纹起伏非常小,面内粗糙度约为0.02 nm.与其他金属基底上的石墨烯相比,如Rh(111) (0.16 nm)<sup>[15]</sup>, Ru(0001)(0.15 nm)<sup>[29]</sup>, Ir(111)上的石墨烯的面内起伏低了几几乎一个数量级.

对于Ir(111)上的六方氮化硼,如图5(d),(e)所示,其摩尔周期约为3.2 nm.图5(f)的STM原子结构图和模型图5(h)显示,摩尔条纹的形成是由于 $(13\times 13)\text{B-N}/(12\times 12)\text{Ir}(111)$ 的晶格失配所致.相对Ir(111)上的石墨烯, Ir(111)上六方氮化硼的摩尔条纹的面内起伏约为0.14 nm(理论计算结果和实验结果分别见图5(i),(j)).石墨烯和氮化硼在Ir(111)上的面内起伏的较大差异,这与Rh(111)上的石墨烯和六方氮化硼具有类似的面内起伏截然不同.因此,面内起伏差异较大(石墨烯:六方氮化硼=1:7)的两种单原子层材料能否在Ir(111)表面拼接成单层面内异质结构成为我们下一步探索的问题.

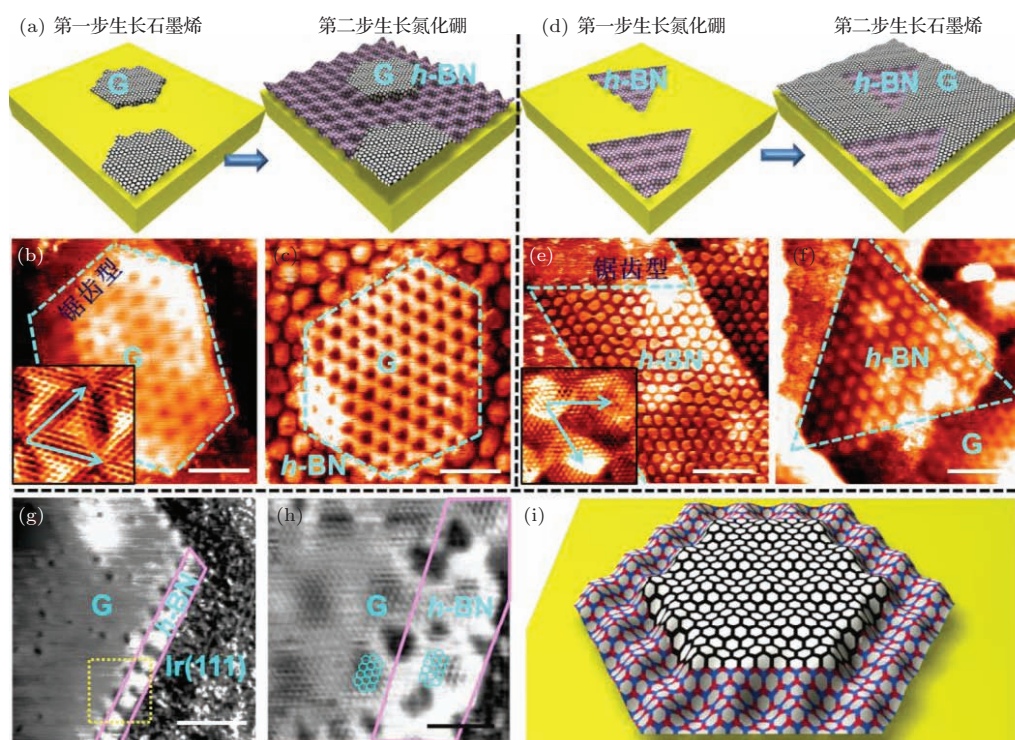


图6 两步生长法构建单层 h-BN-G/Ir(111) 异质结构 (a) G@h-BN 异质结构的生长示意图; (b) Ir(111) 上亚单层石墨烯的 STM 图像 (左下角为该区域放大的原子分辨图); (c) 填补生长六方氮化硼后形成的 G@h-BN 的异质结构; (d) h-BN@G 异质结构的生长示意图; (e) Ir(111) 上亚单层六方氮化硼的 STM 图像 (左下角为该区域放大的原子分辨图); (f) 填补石墨烯后的 h-BN@G 异质结构; (g), (h) 六方氮化硼沿石墨烯畴区边界生长的逐步放大 STM 图; (i) 石墨烯和氮化硼拼接生长中间过程的示意图 (标尺: (b) 7 nm; (c) 8 nm; (e) 15 nm; (f) 10 nm; (g) 10 nm; and (h) 3 nm)

我们利用与前文相同的两步生长法在Ir(111)基底上制备了单层h-BN-G面内异质结构.图6(a)为两步生长法的流程示意图:第一步生长分立的亚单层石墨烯畴区;第二步在空余的Ir(111)表面填补六方氮化硼形成六方氮化硼包围石墨烯(G@h-BN)的异质结构. STM图像(图6(b))显示亚单层石墨烯畴区通常形成六边形,这和石墨烯本征的六重对称性一致.图6(b)左下角为该畴区放大的

原子分辨图,两条蓝色箭头对应石墨烯晶格的锯齿型方向.对比箭头方向和石墨烯畴区边缘的方向,可以发现两者平行,即石墨烯畴区边缘以锯齿型边终止.对多个石墨烯畴区(> 50个)边缘的终止类型进行统计显示,锯齿型边终止的边缘占主导.其原因有二:一是石墨烯成核后,不同的边缘类型生长速度不同,扶手椅型边生长速度大于锯齿型边,然而在生长的过程中,生长速度快的边会逐



渐消失, 生长速度慢的边得以存留, 故石墨烯畴区多以锯齿型边终止<sup>[30]</sup>; 二是当石墨烯在金属基底上生长时, 石墨烯锯齿型边缘与基底的平均形成能低于扶手椅型边缘, 因此能量上更稳定<sup>[31]</sup>. 第二步拼接生长六方氮化硼后, 如图6(c)所示, 石墨烯和六方氮化硼分别形成约为2.5 nm和3.2 nm的摩尔周期, 并且石墨烯区域的起伏小于六方氮化硼区域, 这两点也与理论计算结果相符合. 更为重要的是, 石墨烯与六方氮化硼的畴区边界非常清晰, 且石墨烯畴区仍保持第一次生长后形成的六边形. 这说明第二步氮化硼的生长不会对原有的石墨烯畴区产生刻蚀或是与石墨烯形成混相. 石墨烯将保持最初的锯齿型边缘, 并与六方氮化硼拼接形成锯齿型边界. 因此, Ir(111) 上两步生长的方法可以有效的控制 h-BN-G 异质结构中锯齿边界的形成. 同样, 改变两步生长法的生长次序也可以获得石墨烯包围六方氮化硼 (h-BN@G) 的异质结构 (示

意图见图6(d)). STM图像显示Ir(111)上亚单层六方氮化硼畴区呈现三角形(图6(e)), 这与六方氮化硼晶格的三重对称性相一致. 图6(e)左下角是该区域的放大的原子分辨图, 利用上述提到的方法可以判断亚单层六方氮化硼同样是锯齿型边终止. 第二步拼接石墨烯生长后得到h-BN@G异质结构(图6(f)), 且第一步形成的六方氮化硼的三角形畴区未被刻蚀或破坏. 为了进一步理解异质畴区边界的形成机理, 我们捕捉到六方氮化硼从石墨烯畴区边缘开始生长的初始状态, 如图6(g), (h)所示. 六方氮化硼倾向于沿六边形石墨烯畴区边缘成核生长, 垂直边缘的畴区宽度恰好与六方氮化硼摩尔条纹的周期一致, 因而形成六方氮化硼纳米带的结构. 从高分辨STM图6(h)可以看出, 六方氮化硼的晶格沿石墨烯晶格异质外延, 形成锯齿型异质边界, 其生长模型示意如图6(i)所示.

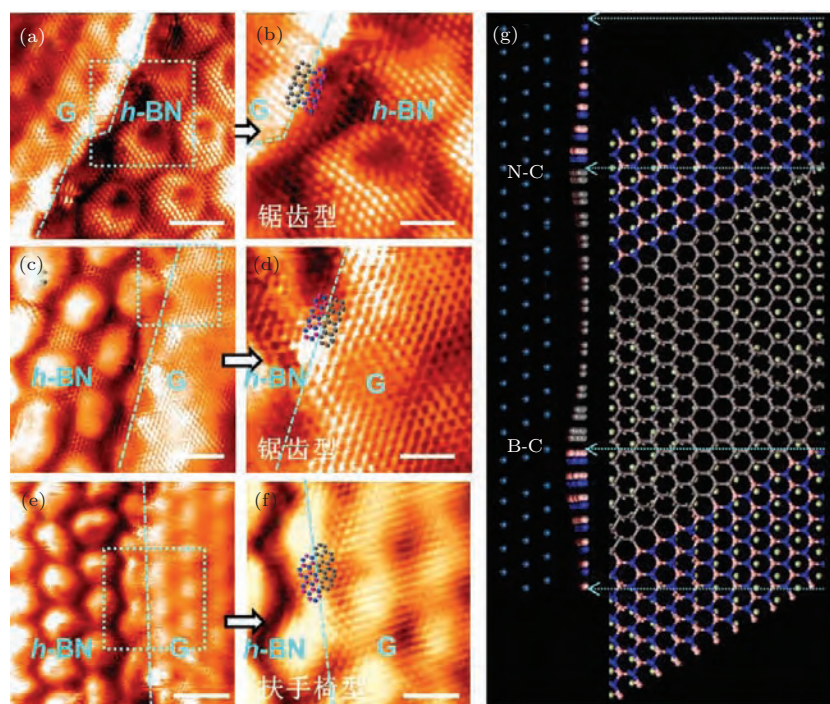


图7 h-BN-G 异质结构的边界类型识别 (a), (b) 以锯齿型边界连接的 h-BN-G 异质界面; (c), (d) 另一个锯齿型边界; (e), (f) 扶手椅型边界; (g) DFT 模拟的 B-C 锯齿型和 N-C 锯齿型边界拼接异质界面的物理起伏 (标尺: (a) 3 nm; (b) 1.2 nm; (c) 2.5 nm; (d) 1.2 nm; (e) 4 nm; (f) 1.5 nm)

为了进一步验证 Ir(111) 上两步生长法所得的 h-BN-G 异质结构均以锯齿型边界连接, 我们在不同批次生长的异质结构中, 随机选取 100 个点观察其周围 100 nm×100 nm 范围内的边界类型. 结果显示几乎所有的畴区边界均为锯齿型边界, 如图7(a), (c)所示. 图7b, d 分别是图7(a), (c)的放

大图, 从图中的原子分辨和相应的原子模型可以确定锯齿边界类型. 在所有统计范围内, 仅发现一处长约 20 nm 的扶手椅型边界, 如图7(e), (f)所示. 由于 STM 图像无法分辨锯齿型边界是 N—C 键连接还是 B—C 键连接, 我们利用 DFT 计算模拟了两种类型的锯齿型边界在 Ir(111) 基底上的物理起伏.



结果如图 7(g) 所示, 两种锯齿型边界均可稳定存在, 并且 B-C 锯齿型边界与 Ir(111) 作用力更强.

综上所述, 由于 Ir(111) 与外延层之间的弱相互作用, 使得石墨烯和六方氮化硼在该基底上的生长很大程度上受自身晶格对称性和锯齿型边缘稳定性的调制, 从而拼接成以锯齿型边界 (>99%) 连接的异质结构. 这一结果与 Rh(111) 上 78% 的锯齿型边界类型相区别 [15].

### 4.3 h-BN-G 异质界面的电子结构

本征 h-BN-G 异质结构中石墨烯的电子结构是否受六方氮化硼电子结构的影响是 h-BN-G 单层体系中的重要研究课题. 由于 Ir(111) 对石墨烯和六方氮化硼的弱电子掺杂作用, h-BN-G/Ir(111) 被认为是类悬浮结构, 一定程度上排除了基底对上层异质结构电子态的影响. 图 8 及图 9 的  $dI/dV$  谱是固定针尖位置 (1 V, 20 pA) 后关闭反馈, 同时在隧道结电压上叠加一个正弦波信号 (5 mV, 952 Hz), 最后通过锁相放大器探测电流的一次谐波得到. 为了进一步判断 Ir(111) 对石墨烯和六方氮化硼的电子掺杂作用, 首先需要对 Ir(111) 上单层石墨烯和单层六方氮化硼分别做  $dI/dV$  测量. 图 8(a) 是 Ir(111) 上石墨烯的 STM 图像和相应的  $dI/dV$  曲线. 在  $-0.6 \sim 0.6$  eV 的范围内, 石墨烯的  $dI/dV$  曲线呈现本征石墨烯的狄拉克锥型, 且狄拉克点的位置在 0 eV 处, 说明 Ir(111) 对石墨烯几乎无掺杂作用. 图 8(b) 是 Ir(111) 上六方氮化硼的 STM 图像和相应的  $dI/dV$  曲线,  $dI/dV$  曲线呈现宽带隙的绝缘体特征 (约 5 eV), 略小于理论值 5.9 eV. 带隙的减小可能是由于杂质能级或针尖电子态的影响所致. 但在  $-2 \sim 2$  eV 范围内并没有电子态的出现, 因此不影响我们判断异质结构中六方氮化硼对石墨烯电子结构的影响.

我们选取一个由锯齿型边界连接而成的 h-BN-G 异质结构区域, 在垂直于石墨烯和六方氮化硼边界的直线上分别取点在  $-0.8 \sim 0.8$  eV 范围内做  $dI/dV$  测量. 图 9(a) 中标记的点对应的  $dI/dV$  曲线见图 9(b). A, B, C 点分别对应石墨烯区域逐渐靠近异质边界的三个点, 三个点的谱线均呈现石墨烯狄拉克锥结构, 且狄拉克点都在 0 点, 没有明显的掺杂效应. 由于 A 点的  $dI/dV$  信号强度较大, 使得 C 点石墨烯的谱形不明显. 但右上角插

图显示: 将 C 点的  $dI/dV$  谱强度增大 10 倍后, 呈现与 A, B 点类似的狄拉克锥型石墨烯信号. 值得注意的是, 在石墨烯的畴区内, 随着与连接边界距离的减小, 电子态的强度逐渐减弱, 这可能归因于小尺寸石墨烯的限域效应导致石墨烯畴区边界处电子态的去简并化的影响 [32]. D, E, F 分别对应六方氮化硼畴区内逐渐远离拼接边界的三个点. 在  $-0.8 \sim 0.8$  eV 范围内, 该区域的  $dI/dV$  曲线均没有明显的电子态出现, 而是呈现了六方氮化硼的宽带隙特征. 综合以上实验结果可以得出结论: 在 G@h-BN 异质结构中, 石墨烯和六方氮化硼均保持自身本征的电子态, 不受相互间的影响. 最近, Lijeroth [33] 组在 Ir(111) 基底上制备的 h-BN-G 异质结构上通过 Au 原子的插层, 进一步减弱异质结构与基底之间的作用力, 获得了没有摩尔条纹影

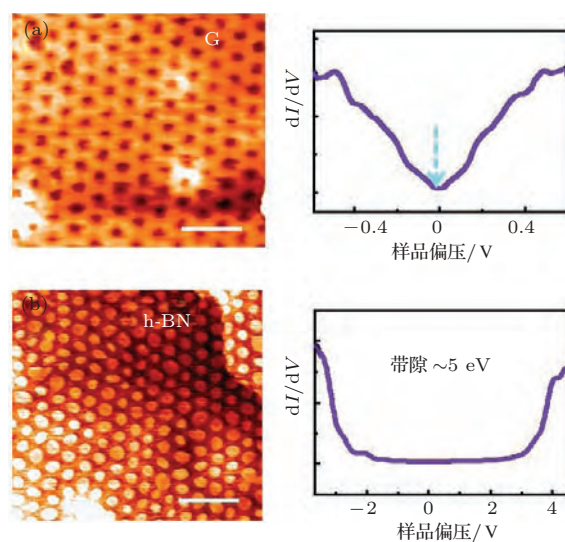


图 8 (a) Ir(111) 上石墨烯的 STM 图像以及相对应的  $dI/dV$  曲线; (b) Ir(111) 上六方氮化硼的 STM 图像以及相对应的  $dI/dV$  曲线 (标尺: (a) 6 nm; (b) 9 nm)

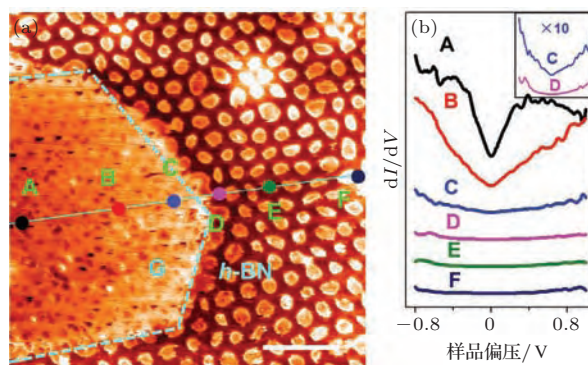


图 9 (a) G@h-BN 异质结构的局域 STM 图; (b) 对应于 (a) 图中标注的各点的  $dI/dV$  曲线图 (标尺: (a) 10 nm)

响的锯齿型拼接边界. 研究发现, h-BN-G 异质结构的锯齿型拼接边界在费米能级附近会出现界面局域的电子态, 这与石墨烯锯齿型边的本征缺陷态相符合. 这也从侧面说明, 异质结构边界处的石墨烯的性质并不受六方氮化硼的掺杂影响. 因此在 h-BN-G 异质结构中, 六方氮化硼以绝缘态的形式存在, 一方面打破了石墨烯晶格的长程对称性, 使得石墨烯的带隙得以打开; 另一方面, 由于石墨烯和氮化硼的原子级无缝连接, 极大的减少了石墨烯畴区边缘的电子散射, 以确保较高的载流子迁移率.

## 5 结 论

我们在对石墨烯具有强电子掺杂作用的基底 Rh(111) 和弱电子掺杂作用的基底 Ir(111) 上利用两步生长法制备 h-BN-G 异质结构, 并利用 STM/STS 研究其生长特征和电子结构. 研究发现, 强掺杂基底 Rh(111) 上石墨烯和六方氮化硼具有类似的面内起伏, 是形成良好的面内异质结构的有利条件. 石墨烯倾向于在亚单层六方氮化硼的边缘成核生长, 从而拼接成以锯齿型 (78%) 为主要连接类型的异质结构. 这一生长过程和生长结果与 DFT 计算结果相一致. 而在弱电子掺杂基底 Ir(111) 上, 石墨烯和六方氮化硼具有迥异的面内起伏, 但两者仍可以克服物理起伏上的差异拼接成为单层面内异质结构. 由于第一步生长中亚单层石墨烯或六方氮化硼倾向于锯齿型边终止, 且第二步拼接后边缘不受影响, 所以锯齿型边得以完好的保留从而形成锯齿型拼接边界 (> 99%). 在拼接边界处, 石墨烯和六方氮化硼不仅有明确的原子边界, 也有明确的电子态边界. 两种物质均表现其本征的电子结构, 无混合相缓冲带的存在. 这一工作对理解 h-BN-G 异质结构的生长机理、原子结构、电子结构以及基底掺杂效应等科学问题具有重要意义.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Grigorieva M K I, Dubonos S, Firsov A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] da Rocha Martins J, Chacham H 2010 *ACS Nano* **5** 385
- [5] Shinde P P, Kumar V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125401
- [6] Zhao R, Wang J, Yang M, Liu Z, Liu Z 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 21098
- [7] Ramasubramaniam A, Naveh D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075405
- [8] Bhowmick S, Singh A K, Yakobson B I 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 9889
- [9] Jiang J W, Wang J S, Wang B S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 043109
- [10] Pruneda J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 161409
- [11] Ci L, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y, Srivastava A, Wang Z, Storr K, Balicas L 2010 *Nat. Mater.* **9** 430
- [12] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 119
- [13] Levendorf M P, Kim C J, Brown L, Huang P Y, Havener R W, Müller D A, Park J 2012 *Nature* **488** 627
- [14] Sutter P, Cortes R, Lahiri J, Sutter E 2012 *Nano Lett.* **12** 4869
- [15] Gao Y, Zhang Y, Chen P, Li Y, Liu M, Gao T, Ma D, Chen Y, Cheng Z, Qiu X, Duan W, Liu Z 2013 *Nano Lett.* **13** 3439
- [16] Lu J, Zhang K, Liu X F, Zhang H, Sum T C, Neto A H C, Loh K P 2013 *Nat. Commun.* **4** 2681
- [17] Liu M, Li Y, Chen P, Sun J, Ma D, Li Q, Gao T, Gao Y, Cheng Z, Qiu X, Fang Y, Liu Z 2014 *Nano Lett.* **14** 6342
- [18] Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T, Osterwalder J 2004 *Science* **303** 217
- [19] Dong G, Fourre É B, Tabak F C, Frenken J W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096102
- [20] Voloshina E N, Dedkov Y S, Torbrügge S, Thissen A, Fonin M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 241606
- [21] Liu M, Gao Y, Zhang Y, Zhang Y, Ma D, Ji Q, Gao T, Chen Y, Liu Z 2013 *Small* **9** 1359
- [22] Sicot M, Leicht P, Zusan A, Bouvron S, Zander O, Weser M, Dedkov Y S, Horn K, Fonin M 2012 *ACS Nano* **6** 151
- [23] Zheng F, Zhou G, Liu Z, Wu J, Duan W, Gu B-L, Zhang S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205415
- [24] Nakamura J, Nitta T, Natori A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205429
- [25] Liu Y, Bhowmick S, Yakobson B I 2011 *Nano Lett.* **11** 3113
- [26] Sánchez-Barriga J, Varykhalov A, Scholz M, Rader O, Marchenko D, Rybkin A, Shikin A, Vescovo E 2010 *Diam. Relat. Mater.* **19** 734
- [27] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8175
- [28] Usachov D, Fedorov A, Vilkov O, Adamchuk V, Yashina L, Bondarenko L, Saranin A, Grüneis A, Vyalikh D 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155151
- [29] Martoccia D, Willmott P, Brugger T, Björck M, Günther S, Schlepütz C, Cervellino A, Pauli S, Patterson B, Marchini S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 126102
- [30] Ma T, Ren W, Zhang X, Liu Z, Gao Y, Yin L C, Ma X L, Ding F, Cheng H M 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 20386
- [31] Shu H, Chen X, Tao X, Ding F 2012 *ACS Nano* **6** 3243
- [32] Phark S-h, Borme J, Vanegas A L, Corbetta M, Sander D, Kirschner J 2012 *Nanoscale Res. Lett.* **7** 1
- [33] Drost R, Uppstu A, Schulz F, Hämäläinen S K, Ervasti M, Harju A, Liljeroth P 2014 *Nano Lett.* **14** 5128



# Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures\*

Liu Meng-Xi<sup>1)</sup> Zhang Yan-Feng<sup>1)2)†</sup> Liu Zhong-Fan<sup>1)‡</sup>

1) (Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

( Received 12 January 2015; revised manuscript received 13 February 2015 )

## Abstract

In-plane heterostructure of hexagonal boron nitride and graphene (h-BN-G) has become a research focus of graphene due to its predicted fascinating properties such as bandgap opening and magnetism, which hence has ignited the attempt of experimentally growing such in-plane two-dimensional (2D) hybrid materials. Many previous researches demonstrated the synthesis of such heterostructures on Cu foils *via* chemical vapor deposition (CVD) process. The obtained 2D hybrid materials would offer a possibility for fabricating atomically thin electronic devices. However, many fundamental issues are still unclear, including the in-plane atomic continuity, the edge type, and the electronic properties at the boundary of hybridized h-BN and graphene domain. To clarify these issues, we report the syntheses of h-BN-G monolayer heterostructures on strongly coupled Rh(111) substrate and weakly coupled Ir(111) substrate *via* a two-step growth process in an ultrahigh vacuum (UHV) system, respectively. With the aid of scanning tunneling microscopy (STM), it is revealed that graphene and h-BN could be linked together seamlessly on an atomic scale at the linking boundaries. More importantly, we find that the atomically sharp zigzag-type boundaries dominate the patching interface between graphene and h-BN as demonstrated by atomic-scale STM images. To understand the physical origin of the atomic linking of the h-BN-G heterostructures, we also perform density functional theory (DFT) calculations, including geometry optimizations and binding energy calculations for different kinds of linking interfaces. The calculated results reconfirm that graphene prefers to grow on the h-BN domain edges and form zigzag linking boundaries. Besides the atomic structures on the linking interfaces, the electronic characteristics are also of particular importance. It is worth noting that the substrates coupled strongly with graphene by  $\pi$ -d orbital hybridization (such as Rh(111) and Ru(0001)), lead to downward shift of graphene  $\pi$ -bands away from the Fermi level, or decay of the intrinsic electronic structure of graphene. In this regard, the influence of h-BN on the electronic property of graphene is hard to identify on such h-BN-G heterostructures. The weakly coupled Ir(111) is chosen to be a perfect substrate to investigate the interface electronic properties of h-BN-G heterostructure due to the absence of substrate electronic doping effect. Scanning tunneling spectroscopy studies indicate that the graphene and h-BN tend to exhibit their own intrinsic electronic features near the linking boundaries on Ir(111). Therefore, the present work offers a deep insight into the h-BN-G boundary structures and the effect of adlayer-substrate coupling both geometrically and electronically.

**Keywords:** graphene, hexagonal boron nitride, in-plane heterostructure, scanning tunneling microscopy

**PACS:** 81.05.ue, 68.37.Ef, 73.22.Pr, 73.21.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.64.078101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51222201, 51290272, 11304053, 51121091), and the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2011CB921903, 2012CB921404, 2012CB933404, 2011CB93300, 2013CB932603).

† Corresponding author. E-mail: [yanfengzhang@pku.edu.cn](mailto:yanfengzhang@pku.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zflui@pku.edu.cn](mailto:zflui@pku.edu.cn)