

室温下 Ru(0001)上外延石墨烯的低势垒硼替换掺杂

单层石墨烯由于其独特的性质和潜在的应用前景引起了人们极大的兴趣。石墨烯的费米面刚好穿过狄拉克点，是一种零带隙半导体，一系列独特的电子和磁学性质与之相关。将费米面偏离狄拉克点来获得 n 型或者 p 型掺杂的石墨烯，是调制其本征性质的基本手段。一种有效的方法是将碳原子用硼 (B) 原子或氮 (N) 原子取代，来实现 p 型或 n 型掺杂。引入这些元素通常不会剧烈改变单层石墨烯的晶格。但由于 C-C 键具有较高键能，这样的取代通常对应很高的反应温度。为降低势垒，一种常用的方法是采用离子轰击产生缺陷，使得接纳外来原子变得容易。但这种方法会附带降低石墨烯的质量。除此以外，利用石墨烯“天然缺陷”（比如，纳米带边缘）来降低反应势垒的法方已有报道。但这些方法或是只能应用于特殊体系，或者很难操控。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）纳米实验室高鸿钧研究员和美国 Vanderbilt 大学 Sokrates Pantelides 教授合作在该领域开展了进一步研究。基本思路是利用第一性原理计算预言了室温下石墨烯中 B 掺杂的可能路径，进而通过实验实现了室温下 B 掺杂石墨烯，证明预测的反应路径在实际中是可以发生的。计算发现 Ru 基底上外延生长的单层石墨烯，在其上放置一个 B 原子，很容易将石墨烯中的一个 C 原子推向 Ru 基底并取代该 C 原子在石墨烯晶格中的位置。这个过程中被挤开的碳原子会与 Ru 基底成键，其反应势垒约为 0.1 eV。在掺杂过程的开始阶段，被取代的 C 原子仍与 B 原子相连，之后会扩散离开，其扩散势垒约 0.8 eV。因此，这个过程有希望在室温下实现。整个反应路径的能量势垒势垒曲线如图 1d 所示。掺杂终态相比初态，能量要低 3 eV。与之前研究结果比较，末态构型能量的降低主要来源于被取代的 C 原子与 Ru 基底之间的相互作用。换言之，基底在掺杂过程中对被移走 C 原子施加了一个吸引力，从而 B 原子取代了 C 原子的位置。另外对 Cu, Ir 基底进行了类似的计算，结果表明势垒同样非常小 (~ 0.2 eV)。

实验上，首先在 Ru(0001)基底上生长了高质量的单层石墨烯，然后暴露于 B₂H₆气氛中，B₂H₆可以在室温下分解产生硼原子。图 2a 展示的是干净石墨烯表面的 STM 图像，图 2b 给出的是在室温下沉积 200 s 的 B₂H₆ (1×10^{-5} mbar)之后石墨烯的 STM 图像。与干净的石

石墨烯表面不同的是，在 atop 区域出现了一些暗点。并且这种暗点的数目随着沉积时间的增加而增加，如图 2c,d 所示。通过计算这些暗点的数目，可以得到这种暗点的密度与 B_2H_6 沉积量的关系，两者基本呈线性关系。石墨烯样品沉积 B_2H_6 前后的 XPS 能谱（图 2f）显示，石墨烯沉积 B_2H_6 之后，XPS 谱中在 187.6 eV 和 189.1 eV 处出现两个新的峰。束缚能更低处的 XPS 峰(中心峰位为 187.6 eV)与非化学计量的 B_xC_y 以及 B 掺杂的 C 纳米颗粒有关。而另一个束缚能为 189.1 eV 的 XPS 峰则是源自 sp^2 的 C-B 键，表明形成了取代掺杂。从两个峰面积比，可以看出 B 原子主要是形成 sp^2 的 C-B 键。同时，暗点的高分辨 STM 图像清晰的显示出 B 原子以取代的方式掺杂到了石墨烯晶格中，而石墨烯的晶格并没有被破坏。

相关结果发表于 Nano Letter 15, 6464 (2015)。

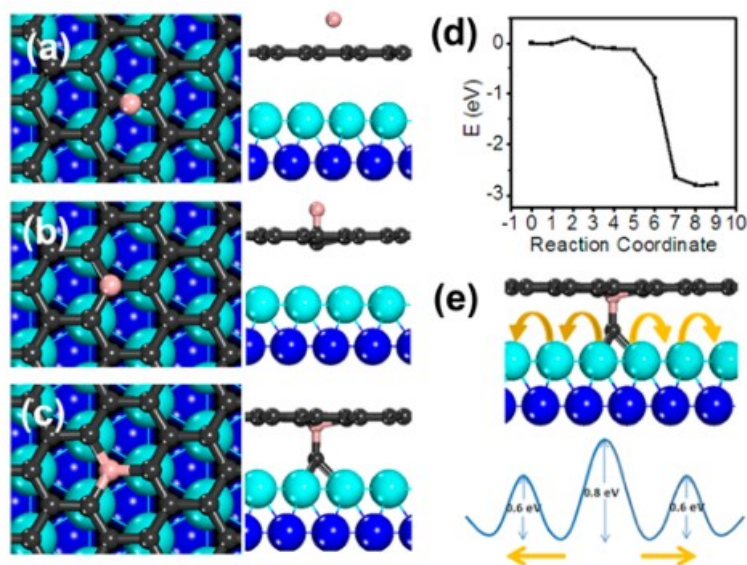


图 1. 硼原子取代石墨烯中碳原子掺杂过程示意图。浅蓝色代表第一层 Ru 原子，深蓝色代表第二层 Ru 原子。（a）初始构型（硼原子位于桥位），（b）最高能量构型，硼原子与下方碳原子成键，（c）掺杂后的末态构型。（d）CI-NEB 方法获得的势垒曲线。（e）碳原子在石墨烯与 Ru(0001)界面扩散的示意图。

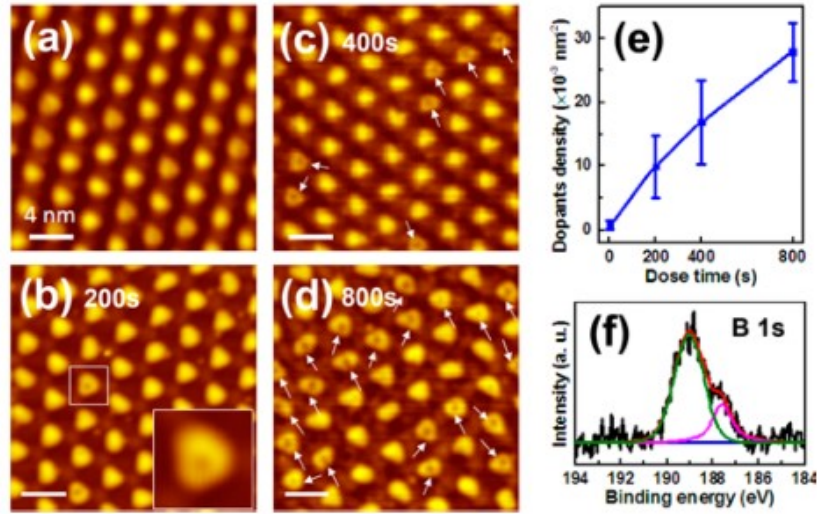


图 2. Ru(0001)表面 B 掺杂石墨烯的 STM 图像和 XPS 谱。(a)Ru(0001) 表面干净石墨烯的摩尔图案；(b)-(d) B₂H₆ 沉积时间分别为 200 s, 400 s 和 800 s 之后石墨烯的摩尔图案（样品偏压 $V_{\text{bias}} = -200$ mV, 隧穿电流 $I_{\text{set}} = 10$ pA）。(e) B 掺杂密度与 B₂H₆ 沉积时间的关系。掺杂密度通过计算 $50 \times 50 \text{ nm}^2$ 区域的 B 掺杂物获得（两个样品，每个样品 5 个区域）。(f) Ru(0001)表面 B 掺杂石墨烯的 XPS 谱。

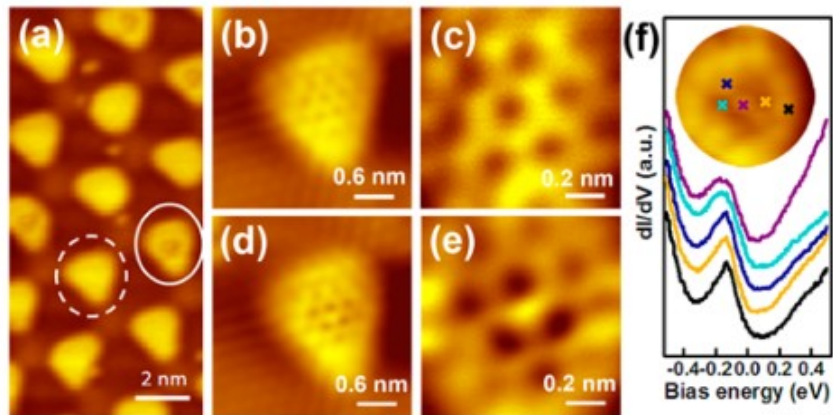


图 3. B 掺杂的 STM 图像。(a) Ru(0001)表面石墨烯中 B 掺杂的最为常见的 STM 图像($V_{\text{bias}} = -120$ mV, $I_{\text{set}} = 10$ pA)；(b)-(e)无掺杂和有掺杂的高分辨 STM 图像(b, $V_{\text{bias}} = -85$ mV；d, -200 mV, $I_{\text{set}} = 300$ pA；c, $V_{\text{bias}} = -150$ mV, $I_{\text{set}} = 310$ pA；e, $V_{\text{bias}} = -200$ mV, $I_{\text{set}} = 1$ nA)。B 掺杂原子与周围的相对高度为 0.2 Å。(f) B 原子及其周围的 dI/dV 谱。（ $V_{\text{bias}} = -200$ mV, $I_{\text{set}} = 100$ pA).插图中用不同形状和颜色标出做谱位置。

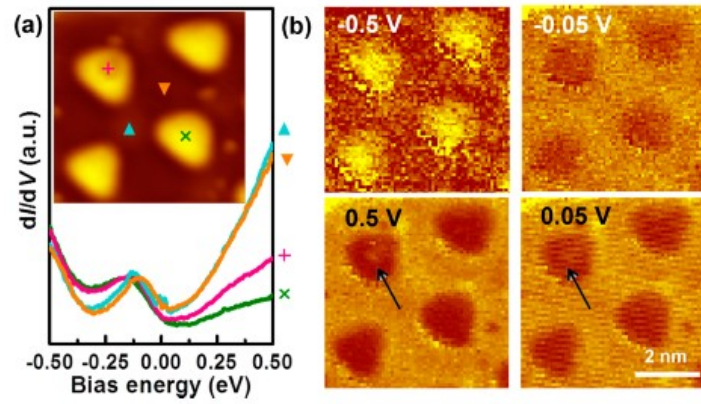


图 4. B 掺杂及其周围的 dI/dV 谱和图像。(a) Ru(0001)上 B 掺杂石墨烯上 B 掺杂位及其周围区域的 dI/dV 谱。B 掺杂及其周围的 dI/dV 图像。(b) 能量分别为 -0.5 eV, -0.05 eV, 0.05 eV 和 0.5 eV 的 dI/dV 图像 ($V_{\text{bias}} = -200 \text{ mV}$, $I_{\text{set}} = 100 \text{ pA}$)。