

协同机制在外来原子与石墨烯和金属基底间插层的作用

石墨烯是一种由碳原子组成的单层二维蜂窝状结构，具有诸多优异的力学、电学和光学性质。石墨烯可以与众多的外来原子或者分子发生相互作用，从而调制其本征性质。利用这一原理，可以制作基于石墨烯的异质结构，为设计基于石墨烯的电子器件提供了新的方法。其中，通过原子和分子插层来实现基底与外延石墨烯之间的集成是重要的新方法之一，理解这一过程对于构建石墨烯异质结构具有重要意义。之前，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已经在该领域开展了系列研究，在实验上成功制备了大面积高质量石墨烯，并且实现了规整的硅原子插层结构[Applied Physics Letter 99, 163107 (2011); Applied Physics Letter 100, 093101 (2012)]。

最近高鸿钧研究员发展了之前的工作，结合原子级别表征手段以及密度泛函理论研究外来原子在石墨烯与基底间插层过程的重要步骤。实验选择 Si 在石墨烯与 Ru(0001)的插层作为测试体系，其优点有：（1）Si 材料在现有微电子技术中具有重要地位，发展石墨烯-硅异质结构/器件能够帮助实现与现有技术的无缝结合；（2）Ru(0001)基底上外延生长石墨烯在技术上发展成熟，容易获得大面积高质量石墨烯。用它作为模型体系来研究插层过程，结果比较可靠。工作的一个重要结果是：外来原子、石墨烯、以及基底在插层过程中具有相互协同的效果，换言之，要理解插层过程必须将三者作为整体考虑。并且这种协同效果在其它外来原子（例如 Ni、Pd、Pt）和基底（例如 Ir(111)、SiC(0001)）的组合中同样被发现，证明该种协同效果具有广泛的适用性，因此对于制备大面积石墨烯异质材料层器件具有重要意义。结合扫描隧道显微镜实验以及密度泛函理论计算模拟，插层过程可总结为四个关键步骤：打开缺陷、外来原子经由缺陷向界面扩散、缺陷的修复、以及外来原子层的生长。以上四个步骤在插层体系中被广泛发现，所以该机制很可能适用于一系列体系。

实验上通过在 1300K 下将 Ru(0001)单晶表面暴露于乙烯中外延生长获得单层石墨烯 (SLG)，之后在室温下通过对一块 Si 薄片施加电流使其加热升华的方法，使 Si 原子沉积到单层石墨烯上，随后样品在不同的温度下进行退火，以启动插层过程。结果显示，Si 原子

成功插层到界面处。图 1a 展示了一个在单层石墨烯 (SLG) 和 Ru 之间插入了 Si 单层的平整光滑的 SLG/Si/Ru 表面。图 1c 给出的高分辨图像进一步表明了 Si 插层后单层石墨烯并没有被破坏, 这一结果可以通过对不同区域 STM 表征分析和拉曼光谱来进一步证实。图 1d 总结了插层机制的几个关键步骤: 协同产生缺陷 (stage II), 外来原子通过石墨烯向 Ru 表面扩散 (stage III), 石墨烯晶格的自修复 (stage IV), 外来原子形成原子层 (stage V)。

接下来还考虑了退火对插层的影响。图 2 展示了沉积 0.05 ML 的 Si 到 SLG/Ru 表面典型的 STM 图像。结果显示退火后在石墨烯表面上 Si 团簇和石墨烯缺陷同时存在。图中大的白色突起是 Si 原子团簇。样品表面随机分布的小的点状白色突起则是石墨烯的碳原子空位缺陷 (如图 2a 中蓝色实线箭头所指示)。第一性原理计算缺陷形成能的结果显示缺陷形成能在考虑了 Si 原子、石墨烯、以及基底的相互作用后, 从 8.09 eV 降为 0.23 eV, 使得在实验温度下产生缺陷成为可能。除此以外, 插层的 Si 原子层的聚集和演变 (图 1d 中 stages V 到 VI 的过程) 表明, Si 原子更倾向于在界面扩散而不是形成合金。基本结果如图 4 所示。

相关结果发表于 *Journal of the American Chemical Society* 137,7099 (2015)。

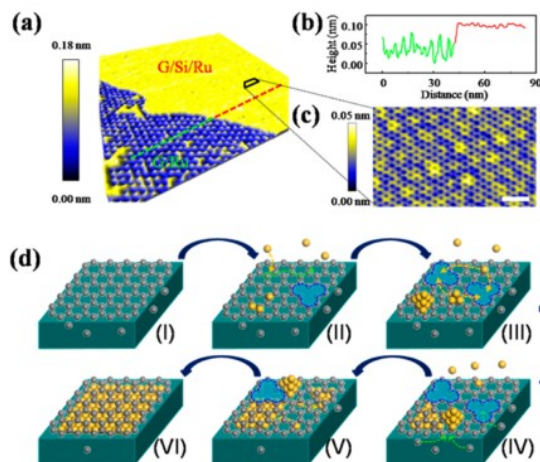


图 1. SLG/Si/Ru 的 STM 图像和插层过程示意图。(a) Si 插层的三维图像。(b) 沿图 (a) 中红绿线的高度变化曲线。(c) 图 (a) 矩形区域中 Si 插层上方单层石墨烯晶格的原子分辨图像。标度尺为 1 nm。(d) 插层过程示意图。黄箭头和绿箭头分别代表 Si 和 C 原子的扩散路径。

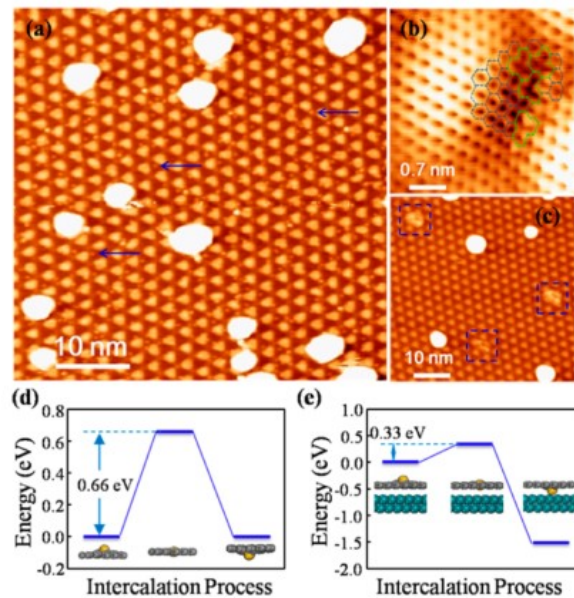


图 2. Si 导致的缺陷形成。(a) 室温下预先沉积 0.05 ML 的 Si 到 SLG/Ru 上的 STM 图像，随后在 400 ° C 下退火 10 分钟。(b) 单个碳原子缺陷的原子分辨图像（偏压 $V_s = -0.1$ V，隧穿电流 $I_t = 0.3$ nA）。(c) 样品 (a) 在 450 ° C 下退火 30 分钟的 STM 图像。(d 和 e) 单独石墨烯和加入 Ru 基底后 Si 原子的插层势垒曲线。

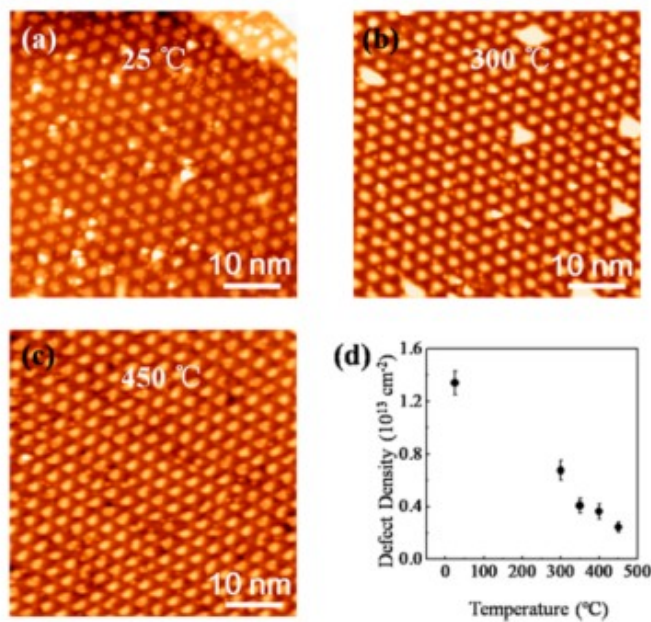


图 3. SLG/Ru 上缺陷的移除。不同退火温度下 SLG/Ru 的 STM 图像 (a) 25 ° C, (b) 300 ° C, (c) 450 ° C, 退火时间为 30 分钟。这些样品通过氩离子轰击控制, 具有相同的初始缺陷密度。(d) SLG/Ru 表明缺陷密度与退火温度的关系。每个数据点通过在给定温度下 8 个 50×50 nm 不同样品区域取平均获得。

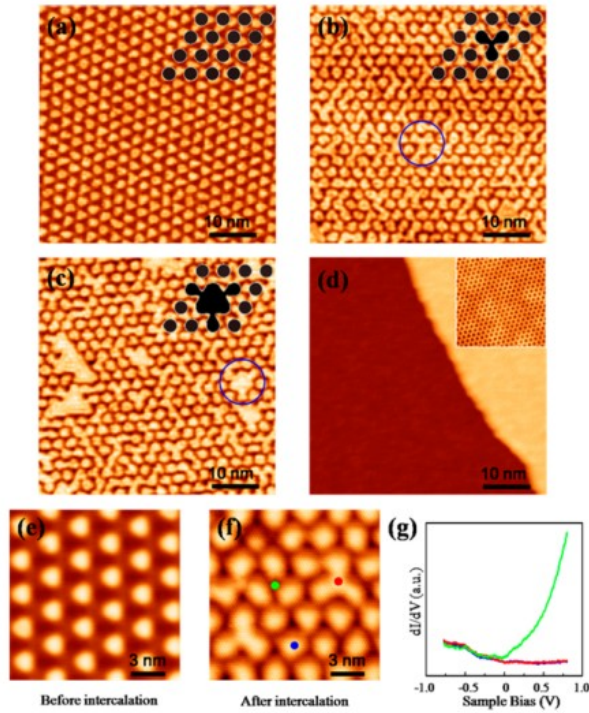


图 4. SLG 和 Ru 基底间插层 si 原子层的演变。插层的 Si 原子可以依次占据不同区域的下方 (a) atop 区域, (b) fcc 区域, (c) hcp 区域。插图显示对应的插层 Si 原子的结构。(d) 完整 Si 原子单层在界面形成。插图为 4.5 × 4.5 nm 的插层后的 SLG 晶格的原子分辨图像。(e 和 f) Si 插层前和插层后的典型图像 ($V_s = -0.05 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$)。(g) 图 (f) 中不同区域的 dI/dV 谱。红线、蓝线、绿线分别对应在 fcc 插层区域、atop 插层区域和 fcc 未插层区域的 dI/dV 谱。