

铜箔上生长的六角氮化硼薄膜的扫描隧道显微镜研究

徐丹 殷俊 孙昊桦 王观勇 钱冬 管丹丹 李耀义 郭万林 刘灿华 贾金锋

Scanning tunneling microscopy study of h-BN thin films grown on Cu foils

Xu Dan Yin Jun Sun Hao-Hua Wang Guan-Yong Qian Dong Guan Dan-Dan Li Yao-Yi Guo Wan-Lin Liu Can-Hua Jia Jin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 116801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.116801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

界面合金化控制柔性 Al/PI 薄膜应力的研究

Study on controlling the stress in flexible Al/PI film by interface alloying

物理学报.2015, 64(21): 216802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216802>

低 As 压退火对 GaAs(001) 表面形貌与重构的影响

Effect of low As pressure annealing on the morphology and reconstruction of GaAs (001)

物理学报.2015, 64(21): 216803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216803>

潮湿空气对碘化铯薄膜结构和性质的影响

Influence of air exposure on the structure and properties of cesium iodide film

物理学报.2014, 63(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.146801>

氢原子吸附对金表面金属酞菁分子的吸附位置、自旋和手征性的调控

Tuning the spin, chirality, and adsorption site of metal-phthalocyanine on Au(111) surface with hydrogen atoms

物理学报.2015, 64(7): 076802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076802>

脉冲敲击技术对 PI 微球表面粗糙度的影响

Influence of pulse tapping technology on surface roughness of polyimide capsule

物理学报.2013, 62(19): 196801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196801>

# 铜箔上生长的六角氮化硼薄膜的扫描隧道显微镜研究\*

徐丹<sup>1)</sup> 殷俊<sup>2)</sup> 孙昊桦<sup>1)</sup> 王观勇<sup>1)</sup> 钱冬<sup>1)3)</sup> 管丹丹<sup>1)3)</sup> 李耀义<sup>1)3)</sup>  
郭万林<sup>2)</sup> 刘灿华<sup>1)3)</sup>† 贾金锋<sup>1)3)</sup>‡

1)(上海交通大学物理与天文系, 人工结构及量子调控教育部重点实验室, 上海 200240)

2)(南京航空航天大学航空宇航学院, 机械结构力学及控制国家重点实验室, 纳智能材料器件教育部重点实验室, 南京 210016)

3)(人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2016年2月5日收到; 2016年3月23日收到修改稿)

利用扫描隧道显微镜研究了采用化学气相沉积法在铜箔表面生长出的高质量的六角氮化硼薄膜. 大范围的扫描隧道显微镜图像显示出该薄膜具有原子级平整的表面, 而扫描隧道谱则显示, 扫描隧道显微镜图像反映出的是该薄膜样品的隧穿势垒空间分布. 极低偏压的扫描隧道显微镜图像呈现了氮化硼薄膜表面的六角蜂窝周期性原子排列, 而高偏压的扫描隧道显微镜图像则呈现出无序和有序排列区域共存的电子调制图案. 该调制图案并非源于氮化硼薄膜和铜箔衬底的面内晶格失配, 而极有可能来源于两者界面处的氢、硼和/或氮原子在铜箔表面的吸附所导致的隧穿势垒的局域空间分布.

**关键词:** 氮化硼, 隧穿势垒, 扫描隧道显微镜

**PACS:** 68.37.-d, 68.37.Ef, 68.55.-a, 73.20.-r

**DOI:** 10.7498/aps.65.116801

## 1 引言

石墨烯因其奇特的电子结构和优异的电学特性, 自其发现至今一直都是凝聚态物理领域的一个研究热点<sup>[1-6]</sup>. 近年来, 对石墨烯的研究已经从基础物理方面逐步延展到构建多种材料的异质结和原型器件等面向应用的研究领域<sup>[7-16]</sup>. 伴随着这一研究热潮, 科学家们也发掘了许多其他具有特异电子结构和电学特性的二维材料, 包括单层或多层氮化硼<sup>[17-23]</sup>、二硫化钼(二硒化钼, 二碲化钼)、二硫化钨(二硒化钨, 二碲化钨)等<sup>[24-29]</sup>. 这些材料的结构共性在于它们的体材料都和石墨一样是

层状结构, 层内的原子排列成六角蜂窝状结构, 层间则以相互作用较弱的范德瓦耳斯力相结合. 比如六角氮化硼, 其层内为氮原子与硼原子交替构建而成的蜂窝状结构, 如图 1(a)所示, 以强  $sp^2$  杂化方式成键, 这使得氮化硼具有比石墨更高的层内化学稳定性. 氮化硼具有很强的耐热性, 在空气中可耐受 1000 °C 的高温, 可被用作耐热防火材料及抗氧化涂层<sup>[20,23]</sup>. 氮化硼是直接带隙绝缘体, 能隙为 5.97 eV<sup>[30]</sup>, 其良好的绝缘性和化学稳定性使得它常被用作生长薄膜材料的衬底, 以便于进行电学输运测量<sup>[31]</sup>. 此外, 氮化硼还在深紫外发光器件<sup>[30,32]</sup>和介电材料<sup>[31]</sup>等应用领域都受到了极大的关注.

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB921902, 2012CB927401, 2013CB932604, 2012CB933403)、国家自然科学基金(批准号: 11521404, 11134008, 11574201, 11574202, 11504230, 51472117, 51535005)、上海市科委科技基金(批准号: 15JC1402300, 14PJ1404600)和江苏省自然科学基金(批准号: BK20130781)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: canhualiu@sjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jfjia@sjtu.edu.cn

氮化硼薄膜的实验制备方法主要有化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、磁控溅射法等;可用于生长氮化硼的衬底材料有很多,主要为单晶表面,如Rh(111), Ru(0001), Ni(111), Ir(111), Pd(111), Pt(111)以及Cu(111)等<sup>[21,33-45]</sup>. 生长在不同单晶衬底上的六角氮化硼虽然微观结构大体相同,但由于不同的衬底具有不同的晶格常数和电子结构,它们与氮化硼之间的相互作用也不尽相同,因此,在不同衬底上制备出来的氮化硼薄膜往往具有不同的微观结构特征<sup>[21,41-43]</sup>. 例如,在Rh(111)和Ru(0001)表面上的氮化硼薄膜为纳米网状结构<sup>[33,34]</sup>,在Ir(111), Pd(111)及Pt(111)表面上的氮化硼薄膜表面都具有摩尔条纹<sup>[39,40,43]</sup>;而在Ni(111)表面上生长的氮化硼薄膜表面则未见有摩尔条纹<sup>[36-38]</sup>;在Cu(111)表面生长的氮化硼薄膜表面也发现了类似摩尔条纹的电子调制,其表面功函数和电子态密度具有区域不均匀性<sup>[44]</sup>. 近年来,也有文献报道了在多晶金属表面生长高质量氮化硼薄膜的工作,所制备的薄膜质量并不逊于单晶衬底<sup>[20,21,46]</sup>,这样可以大幅降低薄膜的制备成本. 多晶衬底在宏观上看虽然有许多的晶畴,但这些晶畴大小一般都在微米尺度,因此,利用扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)在原子尺度下观察氮化硼薄膜的表面形貌与结构特性,其可行性并不亚于在单晶衬底上生长的氮化硼薄膜. 本文利用STM,对生长在铜箔衬底上厚度为10 nm左右的氮化硼薄膜进行了详细的研究,观察到了氮化硼薄膜表面的长程有序的原子排列和一种奇特的电子调制图案. 通过仔细的分析对比,我们发现该电子调制图案的产生并非源于简单的铜箔衬底与氮化硼薄膜之间的晶格失配,而很有可能源于氮化硼薄膜的制备过程中铜箔表面因吸附氢、硼和/或氮原子<sup>[47]</sup>而出现的隧穿势垒的面内局域性空间分布.

## 2 实验方法

本实验所用的六角氮化硼薄膜是用化学气相沉积法制备的<sup>[22,23]</sup>,使用硼烷氨(化学式:  $\text{NH}_3 \cdot \text{BN}_3$ )为源,铜箔(Alfa Aesar, 纯度99.8%,厚度0.25  $\mu\text{m}$ )为衬底.

首先在磷酸中通过电化学抛光去除铜箔表面镀层及污染物,然后放置在1 inch直径的石英管炉腔中. 炉腔抽真空后通入5 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 氢气(50.0 Pa),并将整个炉腔加热至1035  $^\circ\text{C}$ ,使铜片在高温下退火2 h,以彻底除去表面残留的过量磷酸及其化合物,从而得到干净的铜箔表面. 然后,保持铜箔的温度不变,控制源的温度,使硼烷氨分解且气压保持在70 Pa. 待生长1 h后,停止加热源及炉腔,使源及样品快速冷却至室温,即可得到厚度为10 nm左右的氮化硼薄膜. 该样品剪成2 mm  $\times$  10 mm的长条形后放入超高真空系统. 为得到原子尺度干净平整的表面,氮化硼薄膜在超高真空环境下先在200  $^\circ\text{C}$ 退火8 h,以除去样品表面因暴露于大气所吸附的气体和水分,再在400  $^\circ\text{C}$ 退火2 h. 待样品退火结束并自然降至室温后,即被传入液氮冷头(保持在77 K),用于STM的表面观测与表征. STM实验中使用的是电化学腐蚀法制作的钨探针,STM扫图时采用了恒流模式,扫描偏压 $V_s$ 加在样品上,扫描探针接地. 扫描隧道谱线(scanning tunneling spectroscopy, STS, 又称 $dI/dV$ 谱)的获得使用了锁相放大器技术,调制电压信号为5 mV,频率为991 Hz.

## 3 实验数据与分析

图1(b)是用STM观察到的氮化硼薄膜样品表面的大范围形貌图. 在200 nm  $\times$  200 nm范围内,虽然零星分布着一些面积较小的氮化硼小岛,但大体来看,整个表面都覆盖了大片干净平整的氮化硼薄膜. 从图1(d)所示的高度分布图可知,图1(b)中的两个主要的台阶高度分别为3.6和3.2 nm,对应于10层和9层的Cu(100)表面的台阶高度. 事实上,如图1(c)所示,该样品的X射线衍射谱在很大的角度范围内只有一个明显的峰,位于50.5 $^\circ$ 附近,对应于Cu(200)的衍射峰,这说明衬底铜箔的主要晶面为(100)面,亦即我们制备的氮化硼薄膜主要是长在Cu(100)表面的BN/Cu(100). 图1(d)的插图所示为跨过一个较大的氮化硼小岛的高度分布图,可见该小岛的高度约为4层氮化硼的厚度,横向尺度大约是25 nm,呈三角形状,这起源于氮化硼层内的六角结构.

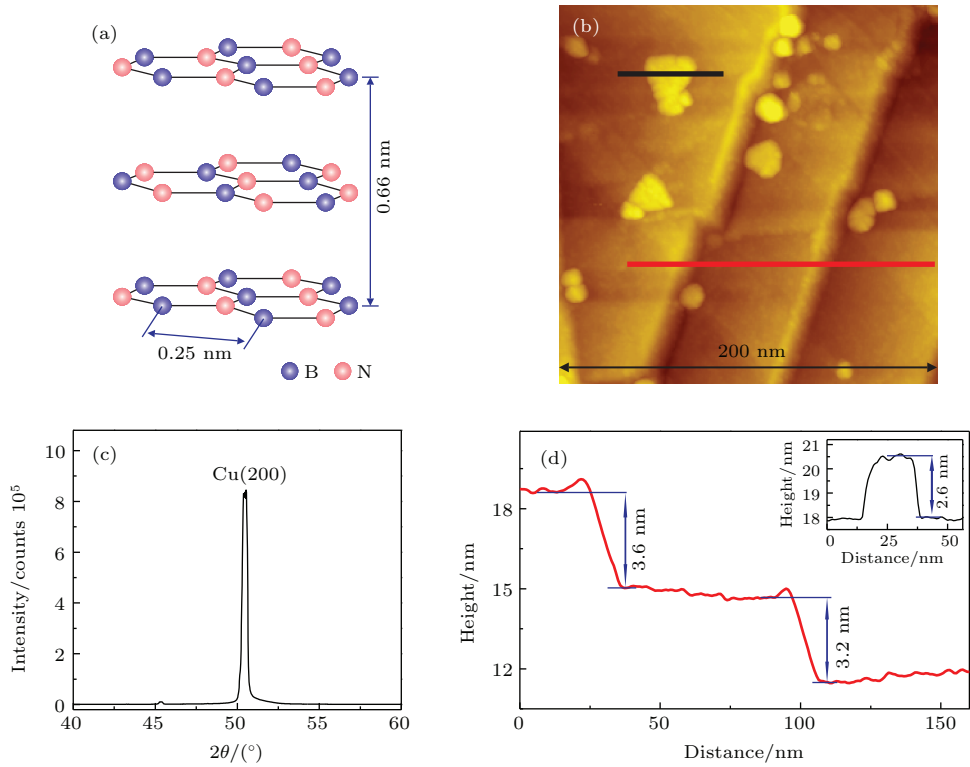


图1 (网刊彩色) 氮化硼薄膜的结构和形貌特征 (a)六角氮化硼的晶格结构示意图; (b)氮化硼薄膜的大范围STM图,  $V_s = 4.63$  V,  $I = 100$  pA; (c)样品的X射线衍射图; (d)沿着(b)中红线所标示的位置的高度分布图, 两个台阶为铜衬底的台阶, 右上角插图为沿着(b)中黑线所标示的位置高度分布图, 台阶高度为四层氮化硼

Fig. 1. (color online) Atomic structure and surface morphology of the BN thin films: (a) Schematic illustration of BN atomic structure; (b) large scale STM image of the BN film showing its surface morphology,  $V_s = 4.63$  V,  $I = 100$  pA; (c) X-ray diffraction diagram of the sample; (d) line profile along the red line indicated in (b), where the two steps are from Cu substrate. Inset is the line profile along the black line indicated in (b), showing a step of four-layer BN.

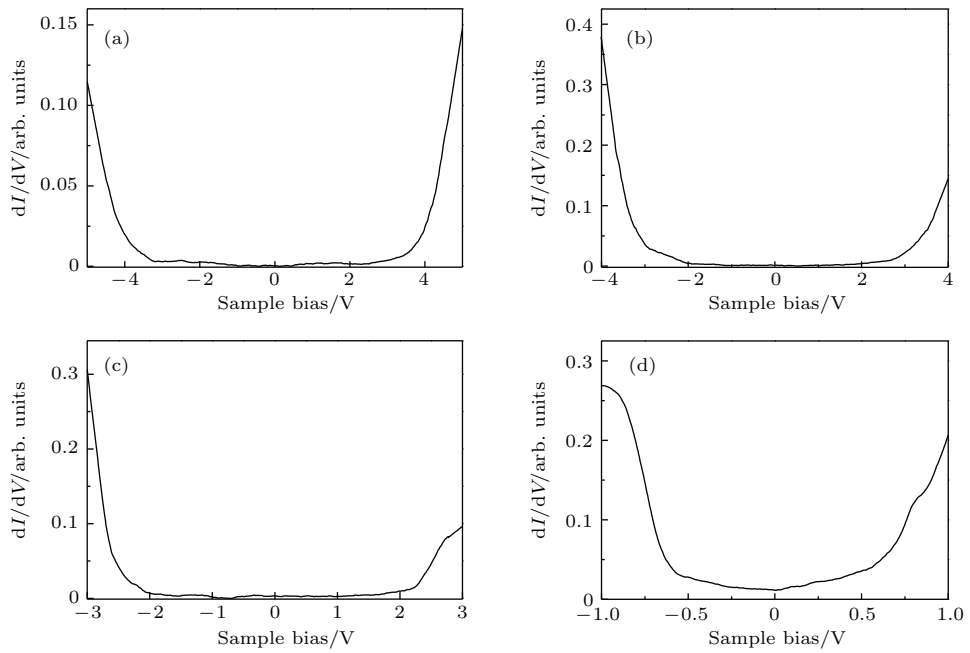


图2 氮化硼表面在不同偏压范围内典型的扫描隧道谱, 隧道电流均为 100 pA

Fig. 2. Typical  $dI/dV$  curves taken on flat surface of the BN thin films in different sample bias range with the same tunneling current of 100 pA.

图2是在不同的偏压范围下测得的氮化硼薄膜的典型的  $dI/dV$  谱线. 对于一个金属或半导体样品,  $dI/dV$  谱线反映的是样品表面的局域电子态密度. 由于氮化硼薄膜是绝缘体, 其能隙大小达到  $5.97\text{ eV}$  [30], 所以如果氮化硼样品非常厚, STM/STS 的实验是无法进行的. 而本实验中的氮化硼薄膜样品厚度仅约  $10\text{ nm}$ , 同时, 衬底是导电的 Cu(100), 所以在一定偏压下, 电子可以穿过该 BN 薄膜, 使 STM 和 STS 的实验可行. 此时, STS 所测得的  $dI/dV$  谱主要反映的不是氮化硼薄膜本身的电子态密度信息, 而是 STM 针尖、氮化硼薄

膜以及 Cu(100) 衬底之间隧穿势垒的信息. 在实际的  $dI/dV$  测量中, 探针与样品表面的距离是由扫描偏压决定的. 扫描偏压越小, 则探针与样品表面的距离越近, 越容易出现隧穿电流. 这就是为何如图2所示, 虽然扫描的偏压范围不同, 但所有的  $dI/dV$  谱线都呈现出 U 形状, 而且出现  $dI/dV$  非零值的起始电压与扫描范围同步递减. 当探针与样品表面的距离小到一定程度, 则  $dI/dV$  不再有零值出现 (如图2(d)所示), 这意味着尽管氮化硼薄膜本身是良好的绝缘体, 但我们仍然可以在极小的电压下对其进行 STM 的测量.

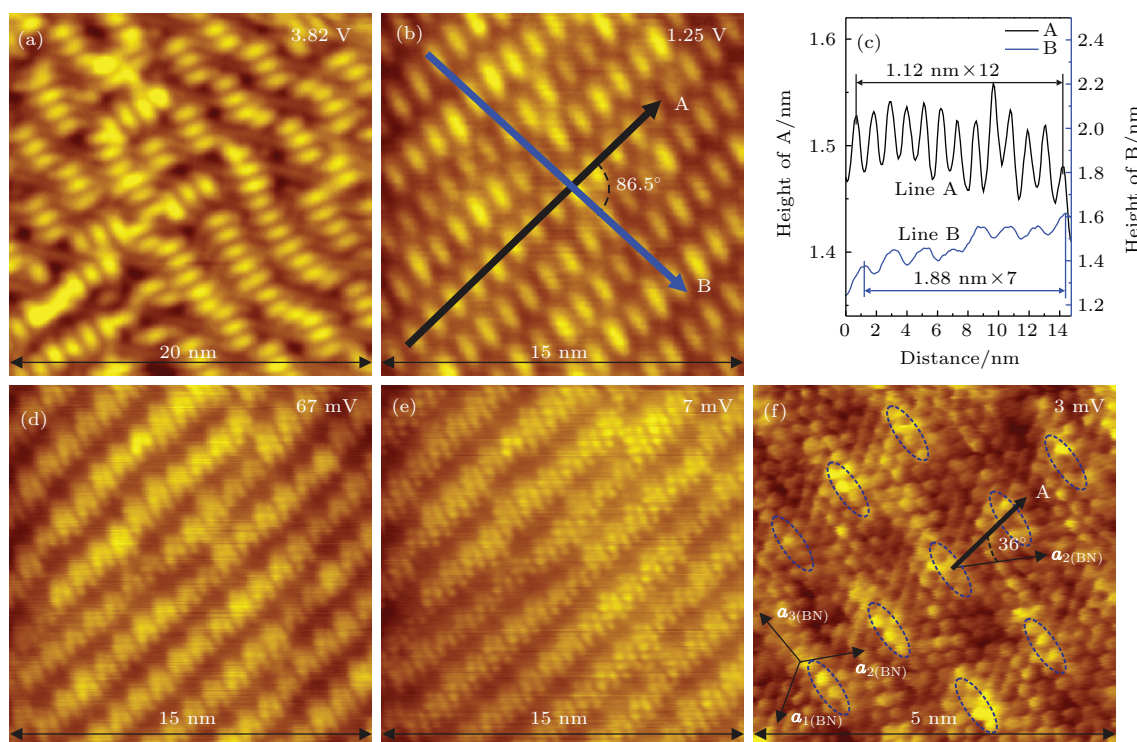


图3 (网刊彩色) 氮化硼薄膜在不同偏压下的 STM 图 (偏压标注在各图右上角处),  $I = 100\text{ pA}$  (a) 无序的电子调制图案情况; (b), (d), (e) 有序的电子调制图案情况, 且为同一区域测得; (f) 表面原子分辨图, 其中的虚线椭圆表示的是 (b) 图中的高光椭圆所对应的位置; (c) 为沿 (b) 图中的两条实线的高度分布图

Fig. 3. (color online) STM images of the BN thin film taken at varied sample bias, which are indicated on the up-right corner of each figure ( $I = 100\text{ pA}$ ): (a) Disordered electronic modulation pattern; (b), (d) and (e) well-ordered electronic modulation patterns, taken on a same area; (f) enlarged STM image with atomic resolution, dotted ellipses indicate the corresponding spots of high-light ovals in (b); (c) line profiles along two solid lines in (b).

图3为在不同偏压下获得的氮化硼薄膜的 STM 图. 在高偏压下 ( $1\text{--}4\text{ V}$ ), STM 图呈现出许多椭圆状的高亮点, 这些椭圆状的高亮点既有排列无序的区域, 也有排列有序的区域, 分别如图3(a)和图3(b)所示. 这些表现出不同花样的区域被一些起伏较大 ( $2\text{--}10\text{ nm}$ ) 的非晶物质包围 (未显示在

图中), 形成不同的二维晶畴. 从我们大量的实验数据来看, 这两种区域均随处可见, 其中排列有序的区域其椭圆状高亮点的周期间隔与方向也并非完全一致. 鉴于氮化硼薄膜原子排列的长程有序性, 我们以图3(b)所示的排列有序的椭圆状高亮点作为代表性区域, 做了进一步详细的研究. 椭圆

状高亮点的周期排列的两个方向 A, B 之间的夹角为  $86.5^\circ$ , 如图 3(b) 中的两条实线所示. 图 3(c) 则给出了沿着这两条实线的高度分布图, 两方向上的排列周期分别为 1.12 和 1.88 nm. 随着偏压的降低, 每个椭圆状高亮点都变成了有微细结构的图案, 如图 2(d) 所示. 进一步降低偏压, 则可清晰地观察

到氮化硼薄膜的表面原子排列, 如图 3(e) 和图 3(f) 所示. 尤其是在  $V_s = 3$  mV 下, BN 表面的每个晶胞清晰可见, 构成一个面内晶格常数为 0.257 nm 的六角蜂窝结构. 在这六角蜂窝结构之上, 仍然能依稀辨别出在高偏压下非常清晰的椭圆状高亮点的所在位置, 如图 3(f) 中的虚线椭圆所示.

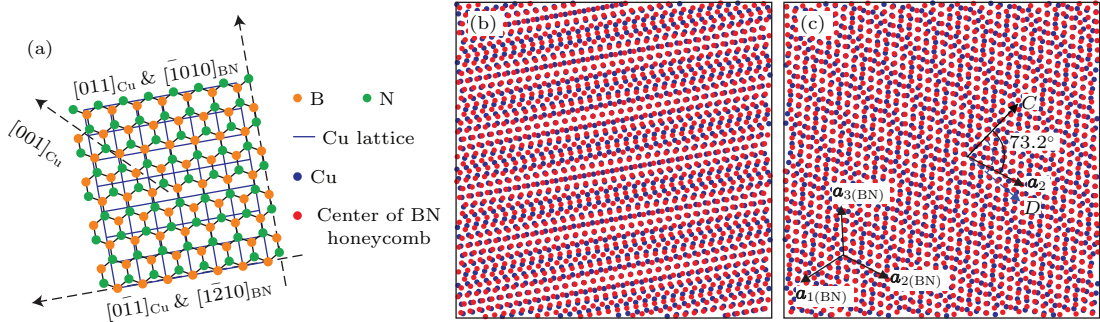


图 4 (网刊彩色) 氮化硼六角晶格与 Cu(100) 四方晶格的叠加图案 (a) 将 Cu[011] 方向与 BN[1010] 方向同向放置 (两方向夹角为 0) 后 Cu(100) 和六角 BN 面内的原子结构叠加示意图, 其中, Cu(100) 表面晶格用四方格子表示, 六角 BN 层内晶格用球模型表示; (b) 按照 (a) 方式排列的两晶格的原子叠加示意图; (c) 连续变换 Cu(100) 面与六角 BN 层内晶向的相对夹角, 使其与图 3(b) 所示的 STM 图中的椭圆形高亮点排列方式最为相似时的两晶格原子叠加示意图, 此时, Cu[011] 与 BN[1210] 两方向夹角为  $17.8^\circ$ , C, D 两方向标注出该图中摩尔条纹的两个周期方向

对于图 3 所呈现出的偏压依存度极高的 STM 观测结果, 亦即高偏压和低偏压下获取的 STM 图案具有大小不同的周期排列, 最为直观的理解是低偏压下看到的是薄膜表面的晶格周期, 而高偏压下则是源于薄膜与衬底之间的晶格失配而导致的摩尔条纹. 这是因为针对与衬底相互作用较弱的薄膜样品的 STM 测量, 决定隧穿电流大小的因素除了局域电子态密度之外, 还有局域隧穿势垒. 后者的影响相对而言在高偏压下更为显著, 而摩尔条纹的存在正是会导致局域隧穿势垒的出现. 对于 BN/Cu(100) 样品而言, 电流隧穿过 BN 薄膜, 因此, BN 薄膜当中的面内局域性隧穿势垒势必成为 STM 图案的决定性因素. 在极低偏压下, 隧穿势垒的面内分布主要取决于 BN 薄膜的表面原子排列, 因此 STM 图呈现出原子分辨率能力. 随着偏压的升高, 出现了新的影响隧穿势垒的决定性因素, 因而 STM 图呈现出椭圆形的高亮点阵.

为此, 我们从摩尔条纹的形成机制出发, 尝试着去理解图 3(b) 所示的 STM 图. 由于无法确知六角 BN 薄膜在 Cu(100) 面上生长的晶向关系,

我们首先考虑六角 BN 与 Cu(100) 面内晶格的高重合方向. Cu[011] 晶向的原子间距为 0.254 nm, 与 BN[1210] 方向上两相邻 N 原子或者 B 原子的间距 0.250 nm 相差极小, 因此, 我们将这两个方向重合后, 将六角 BN 与 Cu(100) 的面内晶格相叠加, 如图 4(a) 所示. 这样叠加的方式, 虽然有可能反映出六角 BN 薄膜生长时与衬底的面内晶格匹配度最高, 但其整体的叠加效果呈现出条纹状图案, 如图 4(b) 所示, 与我们所观测到的高偏压下的 STM 图案相去甚远 (图 3(b)). 随后, 我们连续改变六角 BN 与 Cu(100) 之间的面内晶向的相对角度, 在观察过所有角度 (角度的旋转精度为  $0.5^\circ$ ) 的叠加效果后, 发现仅有当 BN[1210] 和 Cu[011] 两晶向之间的夹角为  $17.8^\circ$  时, 其晶格叠加的整体效果呈现出与图 3(b) 所示的 STM 图最为类似的周期性排列的摩尔条纹, 如图 4(c) 所示. 图中的 C, D 两方向标示的是摩尔条纹的两个周期排列方向, 其间夹角正好为  $86.5^\circ$ , 与图 3(b) 的 A, B 两方向的夹角一致. 而当我们进一步仔细对比图 4(c) 和图 3(b) 的周期图案时发现, C, D 两方向上的摩尔条纹的周期长度

分别为0.87和1.03 nm,这与STM图中A, B方向上的周期长度值相差甚大.更为重要的是, C方向与六角BN的面内基矢方向 $\mathbf{a}_2$ 之间的夹角为73.2°,与STM图中测得的A与 $\mathbf{a}_2$ 之间的夹角36°完全不符.由此可见,通过两种材料简单的晶格叠加,是无法模拟出高偏压STM图所呈现的调制图案.这意味着由六角BN与Cu(100)的晶格失配导致的摩尔条纹,是无法解释图3所示的STM图.

事实上,图3(a)中的椭圆状高亮点的无序性排列,也说明了高偏压STM图所呈现的调制图案是无法用晶格失配导致的摩尔条纹来理解的,因为摩尔条纹导致的隧穿势垒的面内空间分布必然是长程有序的.值得指出的是,对于同样长在铜箔上的氮化硼薄膜,最近的透射电子显微镜实验并未观测到任何摩尔条纹的存在<sup>[23]</sup>.因此,高偏压STM图所反映的隧穿势垒的面内空间分布应该有其他的产生原因.由于低偏压STM图反映出的氮化硼薄膜表面是干净完整的,因此,影响隧穿势垒的因素极有可能存在于氮化硼薄膜与铜箔衬底之间的界面处.考虑到在化学气相沉积法制备氮化硼薄膜的过程中伴随着硼氢烷的分解,氢、氮和硼原子都有可能吸附到铜表面,形成区域性的表面超结构或过渡层,从而导致隧穿势垒发生局域空间的无序及有序性分布,进而产生图3所示的STM图.理论上,在能产生该量子隧穿效应的厚度范围内,都能通过STM观测到此电子调制现象.氮化硼在铜箔表面的覆盖率极高(90%以上),而未被覆盖的铜箔表面极有可能被氧化污染,加之STM的扫描范围有限,所以未能观测到裸露的铜箔表面以及可能的吸附原子.氮化硼薄膜与铜箔衬底之间的界面到底存在怎样的结构物质,有待进一步的研究.

## 4 结 论

本文利用扫描隧道显微镜对生长在铜箔表面的六角氮化硼薄膜的表面形貌和电子态进行了研究.大范围的STM图表明该六角氮化硼薄膜样品具有原子级平整的表面.该氮化硼薄膜虽然是绝缘体,但由于它非常薄,STM的隧穿电流可在任意偏压下穿过薄膜,使得STM图像反映出该样品的隧穿势垒在面内的空间局域分布.极低偏压STM图呈现出氮化硼表面的原子排列,而高偏压STM图

则呈现出有序性和无序性排列区域共存的椭圆形高亮点分布.这种奇特的STM调制图案无法用简单的铜箔衬底与氮化硼薄膜之间的面内晶格失配所导致的摩尔条纹来解释,而极有可能源于在氮化硼薄膜的制备过程当中,因为氢、硼和/或氮原子在铜箔表面的吸附而导致的一种奇特的隧穿势垒的空间分布.对于该奇异的电子调制结构的发现,有利于对氮化硼薄膜本身以及生长在其上的其他薄膜进行量子调控,从而有可能产生更多新奇的量子效应.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [2] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [3] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nature Mater.* **6** 183
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [5] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [6] 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
- [7] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [8] Gilje S, Han S, Wang M, Wang K L, Kaner R B 2007 *Nano Lett.* **7** 3394
- [9] Oostinga J B, Heersche H B, Liu X, Morpurgo A F, Vandersypen L M K 2007 *Nature Mater.* **7** 151
- [10] Blake P, Brimicombe P D, Nair R R, Booth T J, Jiang D, Schedin F, Ponomarenko L A, Morozov S V, Gleeson H F, Hill E W, Geim A K, Novoselov K S 2008 *Nano Lett.* **8** 1704
- [11] Xia F, Mueller T, Lin Y M, Valdes-Garcia A, Avouris P 2009 *Nature Nanotech.* **4** 839
- [12] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nature Nanotech.* **5** 722
- [13] Lu X B, Zhang G Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 077305 (in Chinese) [卢晓波, 张广宇 2015 物理学报 **64** 077305]
- [14] Liu M X, Zhang Y F, Liu Z F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 078101 (in Chinese) [刘梦溪, 张艳锋, 刘忠范 2015 物理学报 **64** 078101]
- [15] Zhang K, Zhang H, Cheng X 2016 *Chin. Phys. B* **25** 037104
- [16] Li G F, Hu J, Lü H, Cui Z, Hou X, Liu S, Du Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 027304
- [17] Jin C, Lin F, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 195505
- [18] Alem N, Erni R, Kisielowski C, Rossell M D, Gannett W, Zettl A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155425

- [19] Shi Y, Hamsen C, Jia X, Kim K K, Reina A, Hofmann M, Hsu A L, Zhang K, Li H, Juang Z Y, Dresselhaus M S, Li L J, Kong J 2010 *Nano Lett.* **10** 4134
- [20] Song L, Ci L, Lu H, Sorokin P B, Jin C, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [21] Kim K K, Hsu A, Jia X, Kim S M, Shi Y, Hofmann M, Nezich D, Rodriguez-Nieva J F, Dresselhaus M, Palacios T, Kong J 2012 *Nano Lett.* **12** 161
- [22] Yin J, Yu J, Li X, Li J, Zhou J, Zhang Z, Guo W 2015 *Small* **11** 4497
- [23] Li X, Yin J, Zhou J, Guo W 2014 *Nanotechnology* **25** 105701
- [24] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nature Nanotech.* **6** 147
- [25] Ross J S, Wu S, Yu H, Ghimire N J, Jones A M, Aivazian G, Yan J Q, Mandrus D G, Xiao D, Yao W, Xu X D 2013 *Nat. Commun.* **4** 1474
- [26] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Lu J B, Huang B B 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 15546
- [27] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, Britnell L, Gorbachev R V, Morozov S V, Kim Y J, Gholinia A, Haigh S J, Makarovskiy O, Eaves L, Ponomarenko L A, Geim A K, Novoselov K S, Mishchenko A 2013 *Nature Nanotech.* **8** 100
- [28] Chiritescu C, Cahill D G, Nguyen N, Johnson D, Bodapati A, Keblinski P, Zschack P 2007 *Science* **135** 351
- [29] Fang H, Chuang S, Chang T C, Takei K, Takahashi T, Javey A 2012 *Nano Lett.* **12** 3788
- [30] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nature Mater.* **3** 404
- [31] Kim K K, Hsu A, Jia X, Kim S M, Shi Y, Dresselhaus M, Palacios T, Kong J 2012 *ACS Nano* **6** 8583
- [32] Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, Taniguchi T 2007 *Science* **317** 932
- [33] Laskowski R, Blaha P, Gallauner T, Schwarz K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 106802
- [34] Brugger T, Günther S, Wang B, Hugo Dil J, Bocquet M L, Osterwalder J, Wintterlin J, Greber T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 045407
- [35] Sutter P, Lahiri J, Albrecht P, Sutter E 2011 *ACS Nano* **5** 7303
- [36] Nagashima A, Tejima N, Gamou Y, Kawai T, Oshima C 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4606
- [37] Rokuta E, Hasegawa Y, Suzuki K, Gamou Y, Oshima C, Nagashima A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4609
- [38] Auwärter W, Suter H U, Sachdev H, Greber T 2004 *Chem. Mater.* **16** 343
- [39] Schulz F, Drost R, Hämäläinen S K, Demonchaux T, Seitsonen A P, Liljeroth P 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235429
- [40] Müller F, Stöwe K, Sachdev H 2005 *Chem. Mater.* **17** 3464
- [41] Morscher M, Corso M, Greber T, Osterwalder J 2006 *Surf. Sci.* **600** 3280
- [42] Corso M, Greber T, Osterwalder J 2005 *Surf. Sci.* **577** L78
- [43] Preobrajenski A B, Vinogradov A S, Ng M L, Čavar E, Westerström R, Mikkelsen A, Lundgren E, Mårtensson N 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245412
- [44] Joshi S, Eciija D, Koitz R, Iannuzzi M, Seitsonen A P, Hutter J, Sachdev H, Vijayaraghavan S, Bischoff F, Seufert K, Barth J V, Auwärter W 2012 *Nano Lett.* **12** 5821
- [45] Tay R Y, Griep M H, Mallick G, Tsang S H, Singh R S, Tumlin T, Teo E H, Karna S P 2014 *Nano Lett.* **14** 839
- [46] Kim G, Jang A R, Jeong H Y, Lee Z, Kang D J, Shin H S 2013 *Nano Lett.* **13** 1834
- [47] Kidambi P R, Blume R, Kling J, Wagner J B, Baetz C, Weatherup R S, Schloegl R, Bayer B C, Hofmann S 2014 *Chem. Mater.* **26** 6380



# Scanning tunneling microscopy study of h-BN thin films grown on Cu foils\*

Xu Dan<sup>1)</sup> Yin Jun<sup>2)</sup> Sun Hao-Hua<sup>1)</sup> Wang Guan-Yong<sup>1)</sup> Qian Dong<sup>1)3)</sup>  
 Guan Dan-Dan<sup>1)3)</sup> Li Yao-Yi<sup>1)3)</sup> Guo Wan-Lin<sup>2)</sup> Liu Can-Hua<sup>1)3)</sup>† Jia Jin-Feng<sup>1)3)</sup>‡

1) (Key Laboratory of Artificial Structures and Quantum Control, Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

2) (State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Key Laboratory for Intelligent Nano Materials and Devices of the Ministry of Education Institute of Nanoscience, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China)

( Received 5 February 2016; revised manuscript received 23 March 2016 )

## Abstract

Analogous to graphite, hexagonal boron nitride (h-BN) has a layered structure composed of boron and nitrogen atoms that are alternatively bond to each other in a honeycomb array. As the layers are held together by weak van der Waals forces, h-BN thin films can be grown on surfaces of various metal crystals in a layer-by-layer manner, which is again similar to graphene sheets and thus attracts a lot of research interests. In this work, scanning tunneling microscope and spectroscopy (STM and STS) were applied to the study of an h-BN thin film with a thickness of about 10 nm grown on Cu foil by means of chemical vapor deposition. X-ray diffraction from the Cu foil shows only one strong peak of Cu(200) in the angle range of  $40^\circ$ – $60^\circ$ , indicating that the Cu foil is mainly Cu(100). After sufficient annealing in an UHV chamber, the h-BN film sample is transferred to a cooling stage (77 K) for STM/STS measurement. Its high quality is confirmed by a large-scale STM scan that shows an atomically flat topography. A series of  $dI/dV$  data taken within varied energy windows all exhibit similar U shapes but with different bottom widths that monotonously decrease with the sweeping energy window. The  $dI/dV$  curve taken in the energy window of  $[-1\text{ V}, +1\text{ V}]$  even shows no energy gap in spite that h-BN film is insulating with a quite large energy gap of around 6 eV, as observed in a large-energy-window  $dI/dV$  curve (from  $-5\text{ V}$  to  $+5\text{ V}$ ). These results indicate that the STM images reflect the spatial distribution of tunneling barriers between Cu(100) substrate and STM tip, rather than the local density of states of the h-BN surface. At high sample biases (from 4 V to 1 V), STM images exhibit an electronic modulation pattern with short range order. The modulation pattern displays a substructure in low-bias STM images (less than 100 mV), which finally turns to the  $(1\times 1)$  lattice of h-BN surface when the sample bias is extremely lowered to 3 mV. It is found that the electronic modulation pattern cannot be fully reproduced by superimposing hexagonal BN lattice on tetragonal Cu(100) lattice, no matter what their relative in-plane crystal orientation is. This implies that the electronic modulation pattern in the STM images is not a Morie pattern due to lattice mismatch. We speculate that it may originate from spatial distribution of tunneling barrier induced by adsorption of H, B and/or N atoms on the Cu(100) surface in the CVD growth process.

**Keywords:** boron nitride, tunneling barrier, scanning tunneling microscopy

**PACS:** 68.37.-d, 68.37.Ef, 68.55.-a, 73.20.-r

**DOI:** 10.7498/aps.65.116801

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB921902, 2012CB927401, 2013CB932604, 2012CB933403), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11521404, 11134008, 11574201, 11574202, 11504230, 51472117, 51535005), Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant Nos. 15JC1402300, 14PJ1404600), and Jiangsu Province Natural Science Foundation, China (Grant No. BK20130781).

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

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