

六方氮化硼表面石墨烯纳米带生长与物性研究

陈令修 王慧山 姜程鑫 陈晨 王浩敏

Synthesis and characterization of graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride

Chen Ling-Xiu Wang Hui-Shan Jiang Cheng-Xin Chen Chen Wang Hao-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 168102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191036

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191036>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

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

物理学报. 2015, 64(7): 078101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.078101>

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长GaN材料的影响

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene

物理学报. 2017, 66(24): 248101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248101>

半氢化石墨烯与单层氮化硼复合体系的电子结构和磁性的调控

Tuning the electronic and magnetic property of semihydrogenated graphene and monolayer boron nitride heterostructure

物理学报. 2018, 67(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180538>

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控

Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons

物理学报. 2017, 66(21): 218103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218103>

掺杂三角形硼氮片的锯齿型石墨烯纳米带的磁电子学性质

Magneto-electronic properties of zigzag graphene nanoribbons doped with triangular boron nitride segment

物理学报. 2017, 66(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.246101>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

六方氮化硼表面石墨烯纳米带生长与物性研究*

陈令修¹⁾ 王慧山¹⁾²⁾ 姜程鑫¹⁾³⁾ 陈晨¹⁾²⁾ 王浩敏^{1)2)†}

1) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

3) (上海科技大学物质学院, 上海 200031)

(2019年7月7日收到; 2019年8月13日收到修改稿)

石墨烯作为二维原子晶体家族的典型代表, 由于其优异的物理与化学特性而受到学术界与工业界的广泛关注. 石墨烯纳米带是宽度仅有几纳米到几十纳米的石墨烯. 纳米带不但继承了石墨烯大部分优异的性能, 而且具备可调控带隙、自旋极化边界态等石墨烯所不具有的新奇物理特性. 这些特性使石墨烯纳米带成为未来探索石墨烯电子学应用所需要重点研究的对象. 利用与石墨烯晶格结构相似的六方氮化硼 (h-BN) 作为绝缘介质衬底进行石墨烯及石墨烯纳米带制备, 不仅可以有效地保持它们优异的本征性质, 还可以开发出与主流半导体工艺相兼容的电子器件工艺与应用. 本文回顾了近几年 h-BN 表面石墨烯及石墨烯纳米带研究的发展历程, 详细阐述了最近的材料制备和物性研究的进展, 并对高质量 h-BN 衬底制备的最新进展进行介绍, 以期为实现高质量 h-BN 表面石墨烯纳米带的规模化制备并最终实现电子器件应用奠定基础. 最后本文对 h-BN 表面石墨烯及石墨烯纳米带的未来研究方向进行了展望.

关键词: 石墨烯, 六方氮化硼, 石墨烯纳米带, 范德瓦尔斯异质结**PACS:** 81.05.ue, 72.80.Vp, 68.65.Pq**DOI:** 10.7498/aps.68.20191036

1 引言

石墨烯是碳原子通过 sp^2 轨道杂化构成的具有六角蜂窝状晶格结构的二维材料, 自 2004 年 Geim 等^[1] 首次通过机械剥离法制备以来, 由于其优良的物理与化学特性^[2], 如超高的机械强度^[3] 与高载流子迁移率^[4,5] 等, 因而一直受到学界的广泛关注^[6,7]. 六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN) 是一种晶格结构与石墨烯相似的绝缘二维材料, 可将其视为石墨烯中的碳原子被替换为硼、氮原子, 其与石墨烯的晶格常数差异只有 1.7% 左右, 因此 h-BN 晶体常被称为“白石墨”. 虽然 h-BN 与

石墨烯晶格结构相似, 但是其电学性质与石墨烯具有很大差别, 其带隙可达到约 5.9 eV^[8], 因此 h-BN 的性质也得到了广泛研究^[9,10].

石墨烯与 h-BN 垂直堆垛可形成范德华异质结, 由于 h-BN 具有原子级平整的表面, 并且没有悬挂键与电荷杂质, 可以有效屏蔽其他衬底材料高低起伏等引起的声子和电荷散射等干扰, 因此目前 h-BN 被公认为保持包括石墨烯在内的所有二维原子晶体本征性质的最佳衬底材料^[11]. 同时当石墨烯与 h-BN 形成范德瓦尔斯异质结时, 可以展现出很多新奇的物理现象^[12]. 例如由于石墨烯与 h-BN 微小的晶格失配, 当石墨烯与 h-BN 垂直堆垛且偏转角很小时, 在石墨烯表面会形成大周期性

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFF0206106)、国家自然科学基金 (批准号: 51772317)、中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (批准号: XDB30000000)、上海市科学技术委员会 (批准号: 16ZR1442700) 和上海市“超级博士后”和中国博士后科学基金 (批准号: 2019T120366, 2019M651620) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lmwang@mail.sim.ac.cn

结构——摩尔条纹^[13,14], 该条纹会对石墨烯电子结构产生重要影响. 早期的石墨烯/h-BN 异质结主要是通过机械剥离的石墨烯、h-BN 转移堆垛得到^[13,15], 但是由于该方法制备效率过低, 科研工作者一直希望寻找更高效的生长手段. 随后, 转移堆垛化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 制备的石墨烯与 h-BN^[16]、在机械剥离的 h-BN 表面直接生长石墨烯^[17,18]、刻蚀再生长法^[19–21]、CVD 一体化法^[22–24] 等制备石墨烯/h-BN 异质结的方法被相继提出. 但是如何更高效地制备大面积、高质量的石墨烯/h-BN 异质结仍是目前主要的研究目标之一.

石墨烯纳米带是宽度在几纳米到几十纳米的石墨烯, 其不仅继承了石墨烯大部分的优良特性, 更展现出可调控的带隙^[25]、自旋极化边界态^[26–28] 和边界磁输运^[29] 等物理特性. 早在 1996 年 Nakada 等^[30] 就提出了石墨烯纳米带模型, 并通过紧束缚方法计算得出不同边界的石墨烯纳米带具有迥异的物理性质. 通常锯齿型 (zigzag, ZZ) 边界的石墨烯纳米带在费米面附近存在局域化边界态, 其表现为金属性; 而扶手椅型 (armchair, AC) 边界的石墨烯纳米带的性质随宽度变化而发生周期性改变, 当宽度为 $3n + 2$ 个原子时表现为金属性, 而当宽度为 $3n$ 或 $3n + 1$ 时表现为半导体性, 且其

带隙大小与宽度成反比. 2006 年, Son 等^[25] 通过第一性原理对石墨烯纳米带模型进行了进一步研究, 发现考虑电子自旋以后, 由于锯齿型纳米带自旋极化的边界态和电子多体效应, 也能实现带隙打开, 其带隙大小也随纳米带的宽度增大而减小. 同时宽度为 $3n + 2$ 的扶手椅型石墨烯纳米带, 由于量子限域效应, 也会导致带隙打开, 只是相比其他宽度时带隙较小.

在过去的十几年间, 随着石墨烯纳米带研究的深入, 不同的制备方法相继被提出, 图 1 总结了近几年其制备方法的发展历程. 这些方法整体可以分为两大类: 第一类是自上而下 (top-down) 的方法, 主要包括碳纳米管解锁法^[31–33]、先进光刻法^[34,35]、等离子体各向异性刻蚀法^[36,37] 和膨胀石墨超声法^[38] 等; 另外一类是自下而上 (bottom-up) 的方法, 主要包括碳化硅表面外延法^[39,40]、金属表面各向异性生长法^[41–43]、化学分子合成法^[44–47] 等. 这些方法虽然能实现石墨烯纳米带的制备, 但均存在一定不足, 例如: 化学分子合成法是在金属衬底上制备, 需要将其转移到绝缘衬底上才可用于器件制备; 碳纳米管解锁法无法精确控制石墨烯纳米带的取向和宽度等. 而我们提出的采用模板法在 h-BN 表面进行石墨烯纳米带制备, 利用 h-BN 与石墨烯晶格相似的特性, 在 h-BN 表面预刻蚀纳米沟槽内外延

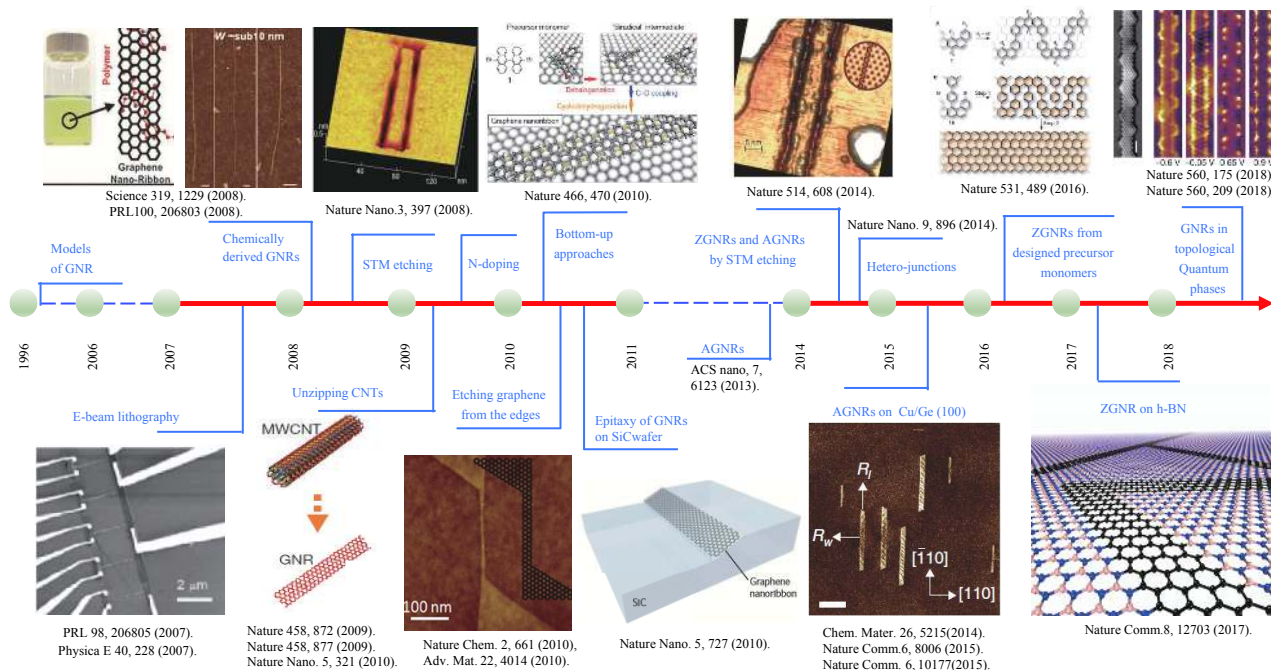


图 1 石墨烯纳米带制备研究发展历程

Fig. 1. Evolutionary overview on graphene nanoribbons (GNRs) fabrication.

生长石墨烯,可以实现宽度可控的超窄石墨烯纳米带制备^[48].同时,利用 h-BN 作为介质材料,可以避免转移过程,采用现有的半导体工艺直接实现石墨烯纳米带器件的制备.

相对于高质量的石墨烯纳米带制备,更具有挑战性的是实现石墨烯纳米带手性的精确控制.瑞士联邦材料科学与技术实验室 Empa 的 Fasel 课题组在 2010 年首次提出通过化学分子合成法制备具有扶手椅型边界的石墨烯纳米带^[44],并在近期通过重新设计前期单体分子实现了具有锯齿型边界的石墨烯纳米带制备^[45].另外, Magda 等^[49]通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 施加大偏压对石墨烯进行裁剪也实现了具有不同边界的石墨烯纳米带制备.但是由于衬底或产率等问题的限制,如何实现高质量的手性精确可控的石墨烯纳米带批量化制备,仍是当前科研界面临的一大难题.

结合当前二维材料发展热点,本文首先介绍了在 h-BN 表面的石墨烯生长发展历程,并以此为基础,延展到 h-BN 表面的石墨烯纳米带制备发展现状,并对其电学输运特性做了介绍;同时着眼于 h-BN 表面石墨烯纳米带的规模化制备,对 h-BN 衬底的发展现状进行了简要综述.

2 h-BN 表面石墨烯晶畴生长及其物性

在金属衬底表面进行石墨烯制备时,通常可利用衬底的催化作用实现石墨烯的快速形核生长.但是在采用 h-BN 作为衬底时,由于 h-BN 表面无悬挂键,所以石墨烯难以在其表面形核,同时 h-BN 化学性质稳定,缺乏对石墨烯生长的催化作用.所以相比于金属衬底,在 h-BN 表面进行石墨烯制备存在较大挑战.

2.1 h-BN 表面石墨烯制备

目前, CVD 法是 h-BN 表面石墨烯生长的常用方法^[50],其中最具有代表性的有气相催化辅助法^[51]、等离子体辅助法^[17]以及金属辅助催化法^[52].另外,也有科研团队通过分子束外延技术实现了在 h-BN 表面的石墨烯晶畴制备^[53,54].

掌握 h-BN 表面石墨烯的形核机制是实现高质量石墨烯制备的基础.2012 年我们首次采用低压 CVD 的方法,以甲烷 (CH_4) 为碳源,在高温条

件下实现了 h-BN 表面的石墨烯晶畴生长,并通过对石墨烯的形貌表征研究了其形核机制,实验结果表明 h-BN 表面的石墨烯生长优先在缺陷与台阶处形核 (图 2(a) 和图 2(b))^[18].但是由于缺乏催化作用,石墨烯的生长速率很慢,得到的晶畴只有几百纳米.我们的进一步研究发现,通过改变石墨烯生长的碳源种类和引入气相催化剂可提高石墨烯生长速率.如图 2(c) 和图 2(d) 所示,以乙炔 (C_2H_2) 作为碳源、硅烷 (SiH_4) 作为气相催化剂时,可以实现石墨烯晶畴在 h-BN 表面的快速生长,生长速率由之前的约 1 nm/min 提升到目前的约 1 $\mu\text{m}/\text{min}$,实现了几个数量级的提升^[51].在生长速率提升的同时,气态催化剂的引入也使得石墨烯晶畴的尺寸和质量都有了质的飞跃,石墨烯晶畴的直径可达到 20 μm ,同时石墨烯晶向与 h-BN 衬底晶向精确对准的比例超过 90%.此外,基于该方法制备的石墨烯晶畴场效应晶体管的电学输运测量结果表明,其在室温下的霍尔迁移率可达到 20000 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,说明该石墨烯晶畴具有较高的质量.

实现 h-BN 表面高质量石墨烯晶畴快速生长技术的关键在于气态催化剂硅烷的引入.通过密度泛函理论 (DFT) 计算也证明了硅附着到石墨烯边缘区域时,可以使得 C—C 键的反应势垒得到有效降低,从而加快反应速率.同时,硅烷分解后得到的氢在生长过程中会对非 sp^2 构型的碳进行刻蚀,保证碳原子以 sp^2 方式连接,从而保证石墨烯晶畴的质量.

在此基础上,研究也发现在采用乙炔和硅烷进行石墨烯生长时,通过调节其流量比例,可实现在 h-BN 表面石墨烯晶畴边界在扶手椅型与锯齿型之间的调控^[55].利用与 h-BN 精确对准的石墨烯表面展现出的摩尔条纹,结合高分辨原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图像,可实现对石墨烯晶格及其边界取向的识别^[55].如图 2(e) 和 (f) 所示为利用 AFM 表征的 h-BN 表面具有不同边界的石墨烯,图中所示石墨烯表面的超大周期性结构为摩尔条纹,这些规则的六角形图案说明石墨烯晶畴具有较高的质量.摩尔条纹的周期大约为 14 nm,说明石墨烯在 h-BN 表面是精确对准生长.图 2(e) 中摩尔条纹与边界垂直或者成 30° 夹角,可以推断出石墨烯边界为扶手椅型结构,而图中的圆框插图是利用高分辨 AFM 测量得到的相应区域的石墨烯与 h-BN 的晶格取向,证明了该边界确实

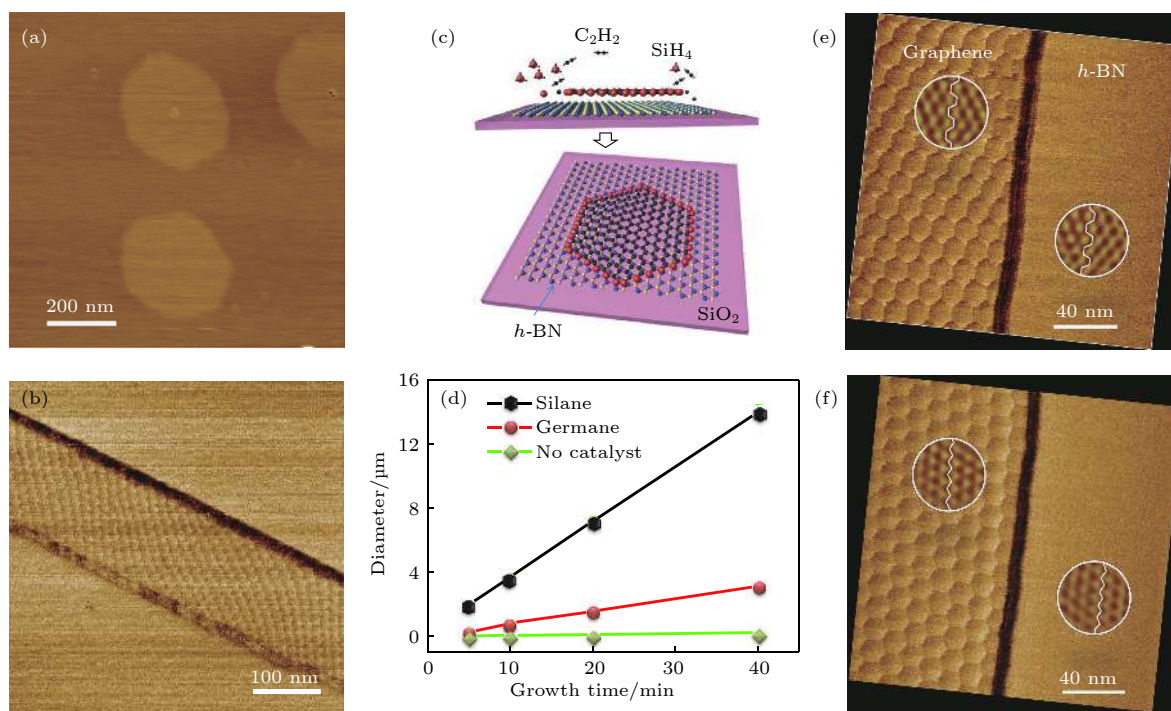


图2 h-BN表面石墨烯制备 (a) h-BN表面点缺陷处形核得到的石墨烯晶畴^[18]; (b) h-BN表面台阶处形核得到的石墨烯条带; (c) h-BN表面气相催化石墨烯生长示意图; (d) 不同气相催化剂对石墨烯生长的加速作用^[51]; (e) 扶手椅型边界的石墨烯的AFM摩擦力图像; (f) 锯齿型边界的石墨烯的AFM摩擦力图像^[55]

Fig. 2. Synthesis of high-quality graphene on h-BN: (a) Graphene domains nucleated at defects of h-BN surface^[18]; (b) graphene ribbon grown at the step-edge of h-BN; (c) schematic of the gaseous catalyst-assisted graphene growth on h-BN^[51]; (d) the growth duration dependence of the domain size for graphene in the presence of silane or germane gaseous catalysts; (e), (f) AFM friction images of graphene edge along armchair (e) and zigzag (f) direction^[55].

为扶手椅型边界。同理, 图2(f)所示为锯齿型边界, 此时摩尔条纹平行于边界, 或者与边界成60°夹角。在生长过程中, 碳源和催化气体的调节改变了锯齿型和扶手椅型边界在生长中的竞争关系, 使得不同边界的生长速率出现差异, 最终实现石墨烯晶畴的边界调控。

除了使用气相催化法以外, 国内外还有一些团队采用不同方法在h-BN表面实现石墨烯制备。中国科学院物理研究所的张广宇团队^[17]采用远程等离子体辅助CVD系统, 以甲烷为碳源, 实现了h-BN表面高质量石墨烯的外延生长, 并通过制备电学器件测量验证了其超晶格的存在, 说明得到的石墨烯具有较高的质量(图3(a)和图3(b))。英国诺丁汉大学的Novikov团队^[54]采用分子束外延技术, 在高温和超高真空条件下, 利用碳粉放置到钽管中时钽管壁挥发出的碳原子作为原子碳源, 实现了h-BN表面的高质量石墨烯制备(图3(c)—(e))。此外, 法国纳米科学研究所的Bouchiat团队^[52]采用CVD方法, 利用金属衬底的近邻催化作用实现了石墨烯在h-BN表面的大面积快速生长(图3(f))。

2.2 石墨烯/h-BN 异质结的物性

h-BN与石墨烯的晶格常数存在约1.7%的差异, 当石墨烯与h-BN进行层间堆垛或者存在一定层间偏转角时, 会出现图4(a)所示的周期性的摩尔条纹。摩尔条纹的周期与石墨烯相对h-BN的偏转角的关系满足函数

$$\lambda = \frac{(1 - \delta)a}{\sqrt{2(1 - \delta)(1 - \cos\theta) + \delta^2}},$$

其中, λ 表示摩尔条纹的周期, δ 为石墨烯与h-BN的晶格失配比, a 表示h-BN的晶格常数, θ 为石墨烯与h-BN的相对偏转角^[13,14]。从图4(b)中可以看出, 在石墨烯与h-BN衬底的相对偏转角较小时, 偏转角的微小变化都会引起摩尔条纹周期的明显改变。当石墨烯与h-BN精确对准($\theta = 0^\circ$)时, 摩尔条纹方向与石墨烯、h-BN的取向一致, 且达到最大周期14 nm; 而当石墨烯与h-BN之间存在0.5°的偏转角时, 摩尔条纹就会出现20°以上的偏转。同时由于摩尔条纹是石墨烯晶格与h-BN晶格相互作用的结果, 所以当石墨烯晶格中存在缺陷

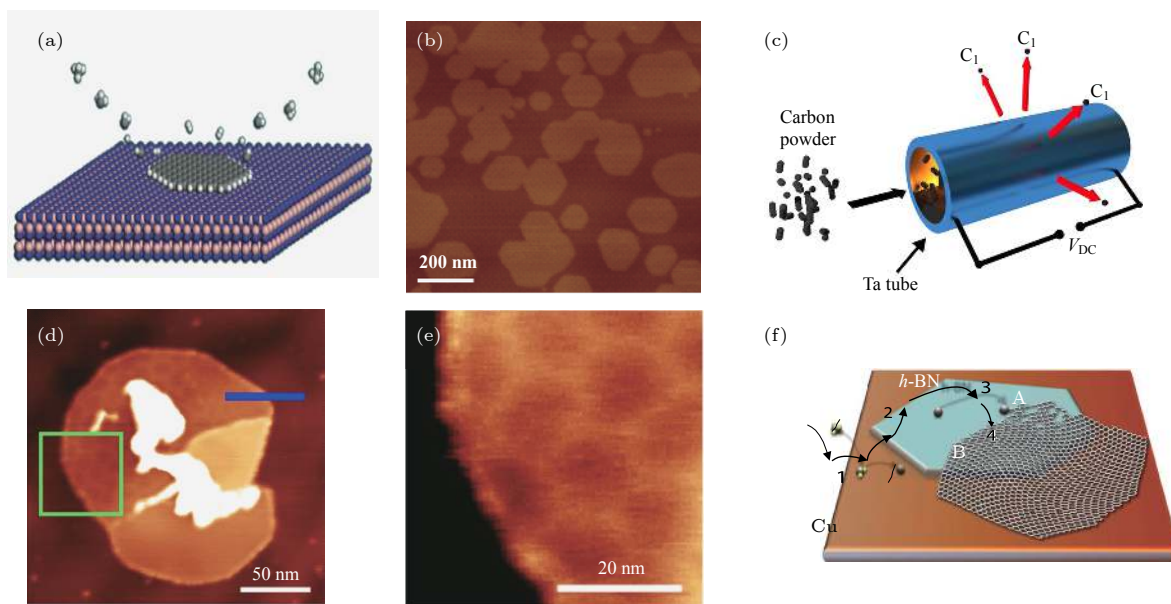


图3 h-BN表面石墨烯制备的不同方案 (a), (b) 等离子体辅助CVD方法制备高质量石墨烯^[17]; (c)–(e) 采用分子束外延法实现h-BN表面石墨烯晶畴制备^[54]; (f) 通过金属催化在h-BN表面制备石墨烯^[52]

Fig. 3. Different methods for the synthesis of graphene on h-BN: (a), (b) Synthesis of high-quality graphene on h-BN by plasma enhanced CVD^[17]; (c)–(e) synthesis of graphene on h-BN by molecular beam epitaxy^[54]; (f) synthesis of graphene on h-BN by proximity-catalytic process^[52].

时, 摩尔条纹就会受到显著影响, 而且其周期相对较大, 因此可以利用摩尔条纹作为表征石墨烯晶格缺陷的放大镜。

石墨烯与h-BN堆垛角度的不同会形成周期性变化的摩尔条纹^[12,14]. Yankowitz等^[13]通过STM表征了具有不同摩尔条纹周期样品的形貌与电学性质, 证明了摩尔条纹可以导致石墨烯能带结构中出現超晶格狄拉克点(图4(c)). 摩尔条纹的存在会导致石墨烯表面存在周期性势场, 因此在强磁场作用下石墨烯可以展现出霍夫斯塔特蝴蝶效应(Hofstadter butterfly effect)(图4(d))和分数量子霍尔效应(fractional quantum Hall effect)等现象, Dean等^[56]与Hunt等^[58]先后对此进行了报道. 2014年, 石墨烯发现者Geim研究组对石墨烯/h-BN范德瓦尔斯异质结的公度-非公度转变(commensurate-incommensurate transitions)进行了报道, 如图4(e)所示, 证明了不同偏转角时的公度-非公度转变, 且非公度态时摩尔条纹畴壁处存在晶格压缩^[57].

3 石墨烯纳米带制备及其物性

石墨烯纳米带一般是指宽度小于50 nm的准一维碳材料, 能带结构类似于碳纳米管. 理论计算

和实验结果都表明宽度和边界结构的不同会导致石墨烯纳米带呈现出不同的物理特性^[25,34]. 因此, 制备取向可控、具有原子级平整边界且宽度小于10 nm的石墨烯纳米带具有重要意义. 同时利用h-BN作为石墨烯衬底的优势, 实现高质量石墨烯纳米带制备也是石墨烯在未来电子学领域应用的前沿课题。

3.1 h-BN表面石墨烯纳米带制备

基于h-BN衬底的石墨烯纳米带制备方法主要分为自上而下和自下而上两类. 自上而下的方法制备石墨烯纳米带主要是通过机械剥离的单层石墨烯薄膜转移至h-BN表面, 然后通过氢等离子体各向异性刻蚀得到不同宽度的石墨烯纳米带^[59]. 如图5(a)所示, 张广宇团队通过该方法成功在h-BN表面制备出了具有锯齿型边界的石墨烯纳米带. 通过该方法制备的石墨烯纳米带, 宽度最小可达到9 nm, 且具有可观的载流子迁移率. 当纳米带宽度约为10 nm时, 其迁移率仍可达到2000 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[59]. 虽然该方法实现了锯齿型边界石墨烯纳米带的规模化制备, 但该方法却存在氢等离子体刻蚀工艺相对复杂、制备的纳米带带隙较小且边界达到原子级平整较难等问题, 对锯齿型石墨烯纳米带的物性研究产生了一定难度. h-BN表面自下

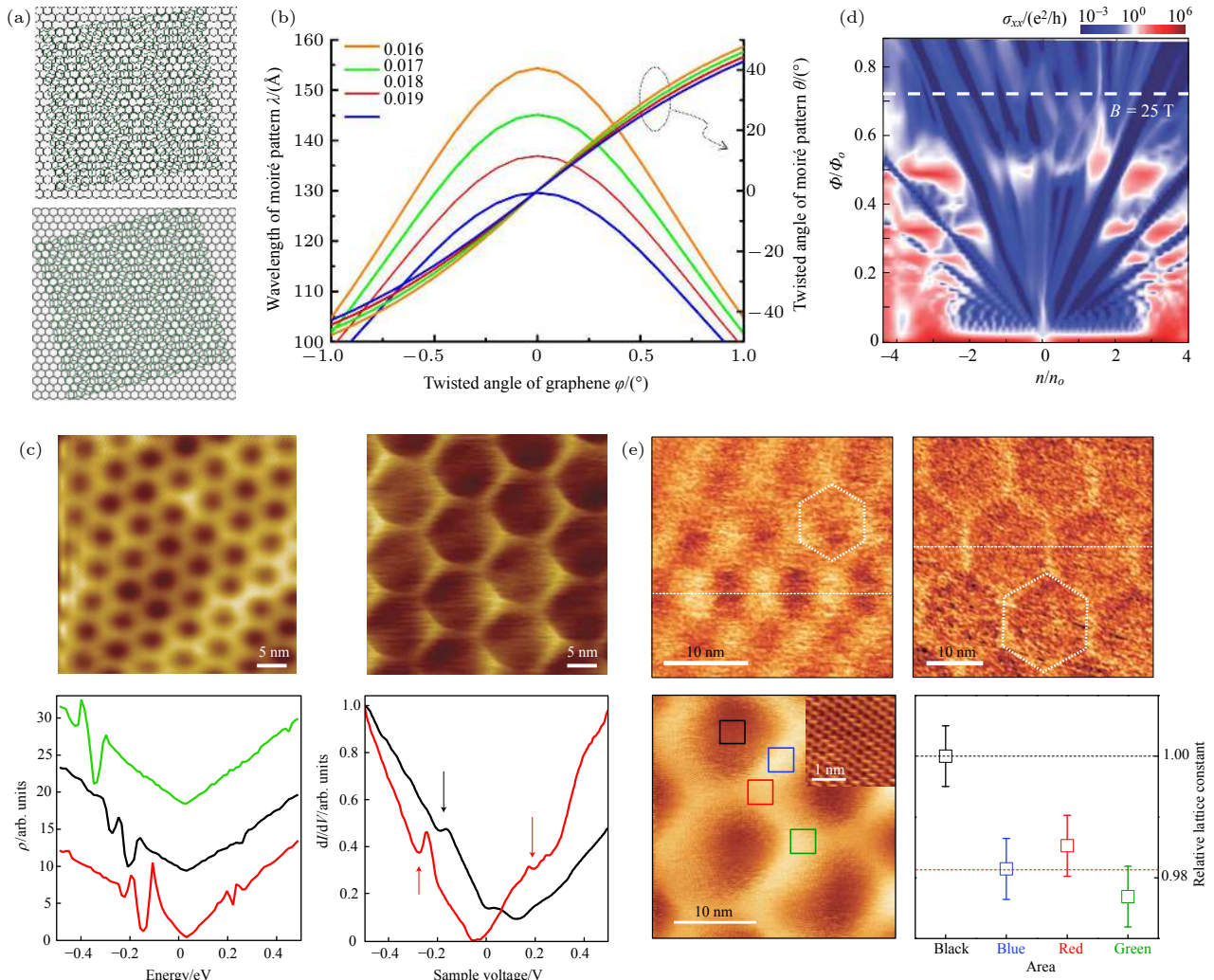


图 4 石墨烯/h-BN 异质结物理性质 (a) 摩尔条纹示意图^[12]; (b) 石墨烯与 h-BN 之间不同晶格常数差异和偏转角对摩尔条纹的影响关系^[14]; (c) 摩尔条纹图像及超晶格狄拉克点^[13]; (d) 霍夫斯塔特蝴蝶效应^[56]; (e) 公度-非公度转变^[57]

Fig. 4. Physical properties of graphene/h-BN heterostructure: (a) Schematic of Moiré pattern^[12]; (b) Moiré pattern wavelength and its rotation angle with respect to the h-BN as a function of mis-orientation angle between graphene and h-BN^[14]; (c) the existence of moiré pattern and superlattice Dirac points^[13]; (d) hofstadter butterfly effect^[56]; (e) commensurate-incommensurate transitions^[57].

而上制备石墨烯纳米带的方法主要分为两种: 台阶外延生长法^[55,60]和模板法^[48]. 图 5(b) 和图 5(c) 展示了我们通过外延法制备的不同取向的石墨烯纳米带. 我们在机械剥离得到的 h-BN 不同取向的单层台阶处, 通过结合 h-BN 表面石墨烯边界调控工艺, 在不同台阶处利用对应的石墨烯生长条件外延生长石墨烯纳米带, 例如在扶手椅型 h-BN 台阶处利用扶手椅型石墨烯晶畴生长工艺, 实现边界平直的扶手椅型石墨烯纳米带制备^[55]. 但是由于此过程中石墨烯生长速度过快, 通过该方法制备的石墨烯纳米带的宽度通常较大, 而且机械剥离形成的 h-BN 台阶也无法控制, 纳米带的产率很低. 因此, 我们提出了模板法制备石墨烯纳米带, 可以获得较

窄的石墨烯纳米带^[48]. 如图 5(d)—(f) 所示, 首先通过高温退火对机械剥离的 h-BN 样品进行表面处理, 得到干净平整的 h-BN 表面; 然后, 在还原气氛条件下, 利用金属纳米颗粒在 h-BN 表面刻蚀出单原子层、边缘平直且方向、宽度具有一定可控性的纳米沟槽, 然后通过 CVD 法在沟槽中外延生长石墨烯. 在石墨烯纳米带生长过程中, 由于纳米沟槽两侧台阶处成核所需要克服的势垒小于表面成核势垒, 所以通过控制生长温度、压强与生长气体流量比等因素, 可实现仅在 h-BN 纳米沟槽内生长石墨烯纳米带. 由此我们成功制备出长度达到数微米且宽度小于 10 nm 的高质量嵌入式石墨烯纳米带. 该方法不仅保证了石墨烯纳米带的锯齿型取

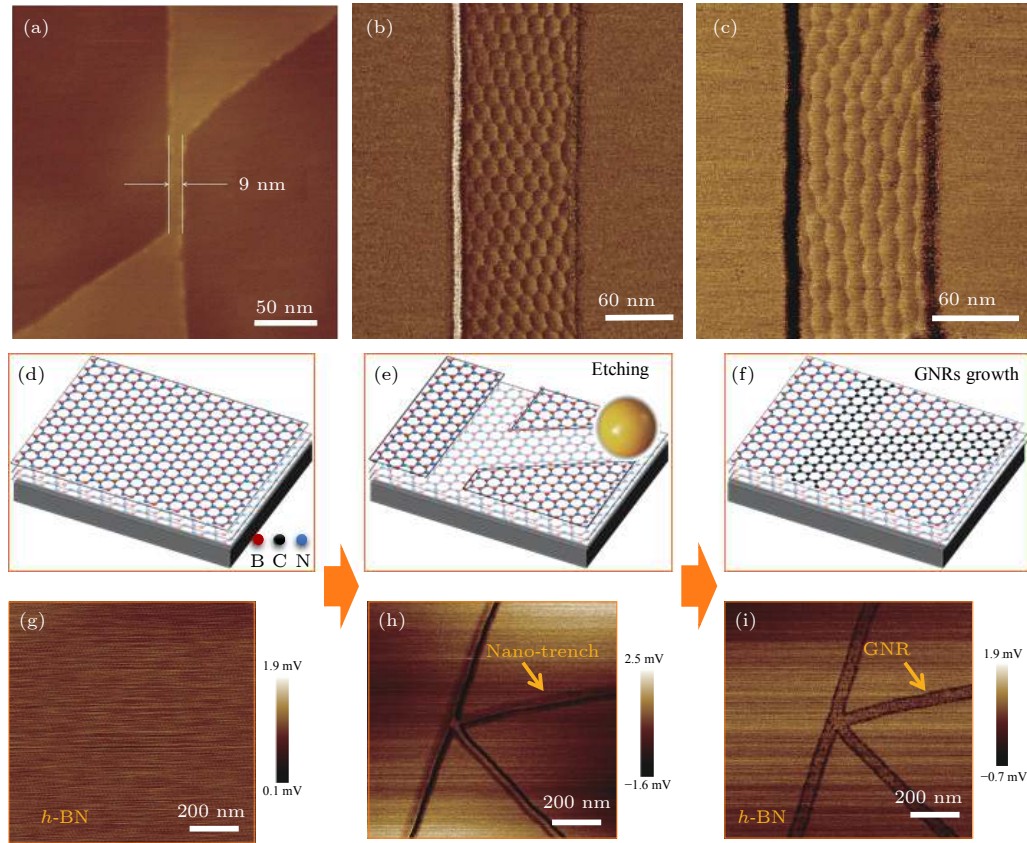


图 5 h-BN 石墨烯纳米带的制备方法 (a) 氢等离子体各向异性刻蚀法制备石墨烯纳米带^[59]; (b), (c) h-BN 台阶外延生长的扶手椅型边界 (b) 和锯齿型边界 (c) 的石墨烯纳米带^[55]; (d)—(i) h-BN 表面模板法制备石墨烯纳米带: (d) h-BN 的平整表面, (e) h-BN 表面镍金属颗粒辅助刻蚀出的纳米沟槽, (f) h-BN 纳米沟槽内模板法制备石墨烯纳米带, (g)—(i) 与图 (d)—(f) 相对应的 AFM 摩擦力图像

Fig. 5. Different methods for the fabrication of GNRs on h-BN. (a) Fabrication of GNRs on h-BN by anisotropic etching^[59]; (b), (c) GNRs with AC-oriented (b) and ZZ-oriented (c) edges are grown from oriented step-edges on h-BN^[55]; (d)—(i) formation of GNRs in h-BN trenches: (d) Smooth surface of the h-BN; (e) synthesis of nano-trenches on h-BN by Ni particle-assisted etching; (f) in-plane epitaxial template growth of GNRs via CVD; (g)—(i) AFM friction images corresponding to the schematics shown in (d)—(f).

向, 而且制备的纳米带宽度最窄小于 5 nm, 得到的石墨烯纳米带形成了较大的带隙. 较窄石墨烯纳米带的成功制备不仅为石墨烯纳米带在未来电子元器件的应用领域打下基础, 而且为研究锯齿型边缘的石墨烯纳米带物理特性创造了条件.

3.2 h-BN 表面石墨烯纳米带的电学性质

对于 h-BN 表面模板法制备的石墨烯纳米带, 我们选择不同宽度的石墨烯纳米带制备了场效应晶体管. 如图 6(a) 所示, 5 nm 宽的石墨烯纳米带器件在室温下可实现大于 10^4 的开关比, 石墨烯纳米带的迁移率约为 $765 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 进一步研究发现, 在 300 K 到 200 K 之间, 石墨烯纳米带的开态电导随着温度的降低呈指数型下降, 这表明使用高功函数的电极材料钼或者镍制备石墨烯纳米带场效应器件时, 肖特基势垒限制了石墨烯纳米带的导

电特性. 通过拟合, 我们提取出石墨烯纳米带的带隙约为 0.5 eV. 将纳米带的宽度和带隙的关系绘制成图 6(b), 可发现纳米带的宽度和经验公式 $E_g \text{ (eV)} \approx 1.99/(w - 1.28)$ 具有很好的符合关系. 这表明通过模板法制备的石墨烯纳米带具有很高的质量, 且纳米带具有光滑的锯齿型边界, 这也为研究锯齿型石墨烯纳米带的边界态提供了可能. 如图 6(c) 所示, 我们测量了宽度约为 9 nm 的锯齿型石墨烯纳米带的磁输运特性. 在温度为 2 K 的条件下, $V_{\text{gate}} = 10 \text{ V}$ 的位置出现了一个不随磁场强度变化的电导峰. 对于二维的石墨烯而言, 在低温强磁场下, 石墨烯能带结构会发生朗道能级的劈裂, 电导峰的位置和大小会随着磁场的变化而发生改变. 而我们观测到的这个电导峰的位置和大小基本不随磁场改变, 因此我们认为, 这很可能是锯齿型石墨烯纳米带的边界态导致的. 该边界态的出现

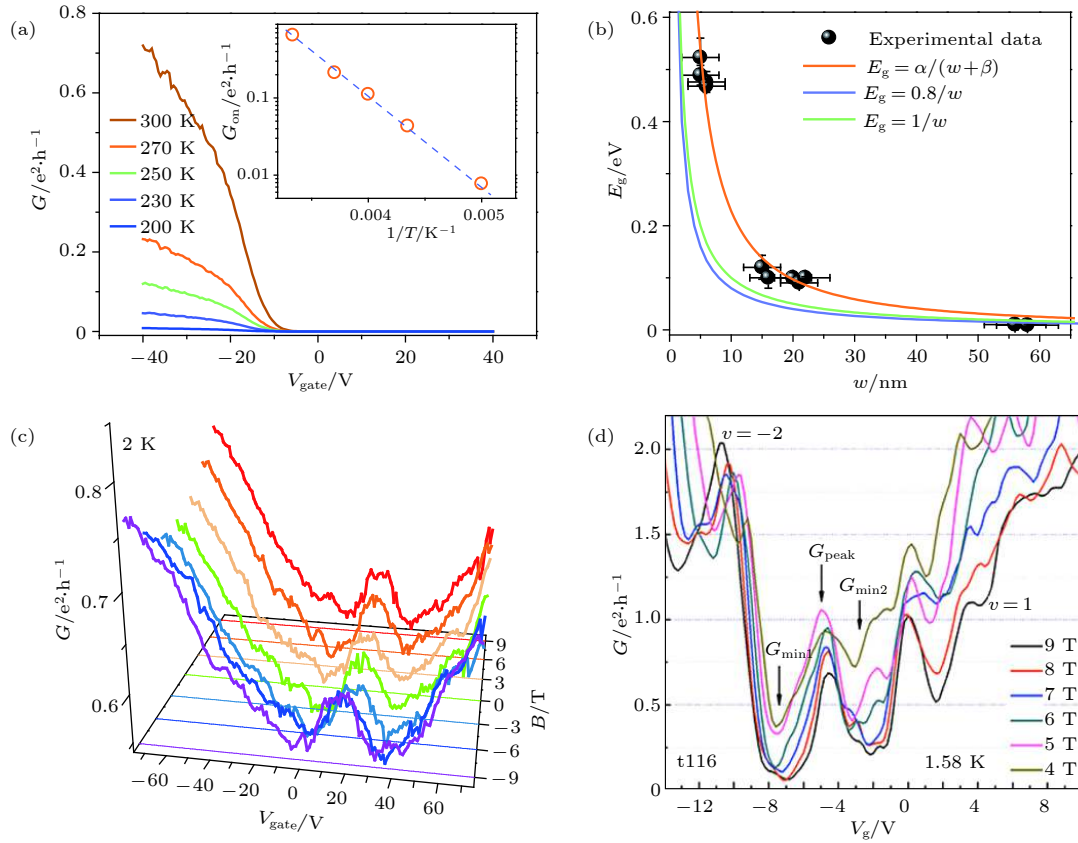


图 6 (a)–(c) 模板法制备的锯齿型石墨烯纳米带的输运特性: (a) 宽度为 5 nm 的石墨烯纳米带在不同温度条件下电导随背栅电压的转移曲线, (b) 实验提取得到的石墨烯纳米带带隙与宽度的变化关系^[48], (c) 温度为 2 K 时, 宽度为 9 nm 的锯齿型石墨烯纳米带在不同磁场条件下电导随背栅电压的转移曲线; (d) 氢等离子体各向异性刻蚀法制备的约 68 nm 宽的锯齿型石墨烯纳米带不同磁场条件下的转移曲线^[29]

Fig. 6. (a)–(c) Electronic transport through embedded ZGNR devices: (a) Conductance (G) of a typical ZGNR device with a width of ~ 5 nm as a function of the back gate voltage (V_{gate}) at different temperatures, (b) band gap E_g extracted from experimental data for ZGNRs versus their width (w)^[48], (c) transfer curves of a ~ 9 nm ZGNR sample at different magnetic field; (d) the typical transfer curves at several B from a ZGNR/h-BN device with a width of ~ 68 nm fabricated by hydrogen-plasma-etching (~ 3 k Ω contact-resistance was subtracted)^[29].

有助于石墨烯纳米带的导电, 且表现为弱金属性. 张广宇研究团队^[29]在之前也报道过类似的实验结果, 如图 6(d) 所示, 研究人员利用 h-BN 表面宽度约为 68 nm 的锯齿型石墨烯纳米带制备的场效应晶体管, 测量发现在温度为 1.58 K 且磁场大于 4 T 的条件下, 可观测到一个反常的电导峰 G_{peak} , 且该反常峰的峰位和数值几乎不随磁场变化, 这一现象与我们观测到的结果相互验证. 在锯齿型石墨烯纳米带中, 其边界态特性在纳米带边界向内部以指数型方式衰减, 当纳米带的带宽较小时, 由于两个边界存在的边界态的相互交换耦合, 将导致带隙开启; 而当纳米带的带宽远大于其衰减长度时, 两个边界态之间将无法形成耦合, 从而使石墨烯纳米带表现为金属性. 因此锯齿型石墨烯纳米带的宽度与边界平整度是打开其带隙的关键. 到目前为止, 锯齿型

边界态对纳米带输运特性影响的报道还相对较少, 仍需进行进一步的理论和实验研究工作.

4 h-BN 衬底制备

与碳的同素异形体相似, 氮化硼存在多种同分异构体. h-BN 具有类似于石墨的层状结构, 而立方氮化硼 (c-BN) 则具有类似金刚石的结构, 图 7(a) 所示为不同结构氮化硼的相图^[61]. 与石墨烯中的 C—C 纯共价键不同, h-BN 的化学键具有明显的离子性, 其电子处于局域化状态, 这使其具有优越的化学稳定性和热稳定性. 另一方面, h-BN 成键的离子性打破了其电子态的对称性, 这使其能带结构打开了一个非常大的带隙, 因此 h-BN 也具有优异的绝缘特性^[10]. 目前, 实验所用 h-

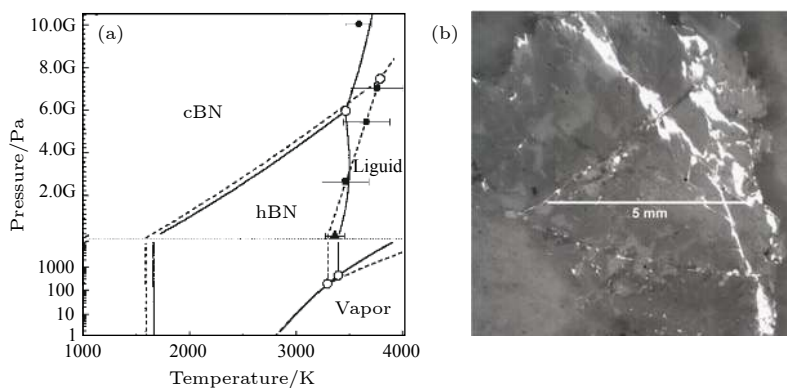


图 7 (a) 不同结构氮化硼的相图^[61]; (b) h-BN 单晶的光镜照片^[62]

Fig. 7. (a) Phase diagram of boron nitride with different structures^[61]; (b) optical image of h-BN crystal^[62].

BN 薄片主要通过两种手段获得, 第一种是通过机械剥离高温高压法制备的高质量 h-BN 晶体得到较薄 h-BN 片层, 第二种是通过 CVD 方法在金属衬底表面生长得到单层或者少层 h-BN. 然而, 制备大规模、高质量 h-BN 片层是其应用于类石墨烯二维材料电学器件的一大挑战, 下面我们将对 h-BN 的制备进行简要综述.

在通过机械剥离 h-BN 晶体制备 h-BN 薄片过程中, h-BN 晶体的质量和大小直接决定了 h-BN 薄片的质量与横向尺寸. 日本国立材料科学研究所 (NIMS) 的 Taniguchi 课题组^[63] 在 2004 年报道了通过温度梯度法, 利用 Ba-B-N 催化系统在 4.5 GPa 及 1500 °C 的高温高压条件下, 得到了高质量的 h-BN 单晶, 其尺寸可达数毫米. 美国堪萨斯州立大学 Edgar 课题组^[62] 也在近期使用 Ni-Cr 作为助溶剂, 研究了生长温度、降温速率等因素对 h-BN 单晶质量和大小的影响, 如图 7(b) 所示, 在最优的生长条件下该方法可得到约 5 mm 大小的 h-BN 单晶. 然而, 机械剥离 h-BN 晶体制备薄片 h-BN 的方法面临的最大问题是产量低下, 得到的 h-BN 片层尺寸普遍被限制在几百微米以下, 同时该方法得到的 h-BN 片层的厚度不易控制, 很难做到厚度均一.

CVD 方法是科学界目前广泛采用的制备大面积、高质量少层或单层 h-BN 的主要手段^[64,65]. 理论上, CVD 得到的 h-BN 尺寸仅受限于衬底尺寸. CVD 法生长 h-BN 的源可以是气态 (乙硼烷和氨气)^[66]、液态 (环硼氮烷)^[67] 或固态 (氨硼烷)^[64]. 使用 CVD 法直接在金属衬底上得到的 h-BN 晶畴尺寸通常尺寸较小, 且存在着大量的晶界, 晶界处会具有更高的缺陷密度及电荷杂质. 南京航空航天大学的郭

万林团队^[68] 在铜衬底表面采用氨硼烷作为前驱体, 发现通过降低源的供应速率可有效地提高 h-BN 晶畴的尺寸, 通过将氨硼烷的分压从 3 Pa 降低至 0.4 Pa, h-BN 晶畴平均尺寸从小于 1 μm 显著提高到了 20 μm . 与之相似, Song 等^[69] 采用铜折叠包覆的方法降低了源的供给速率并提高了界面平整度, 该方法得到的 h-BN 晶畴的平均尺寸可至 72 μm . 剑桥大学 Hoffman 课题组^[70] 在铁衬底表面, 通过硅原子催化作用辅助, 制备出晶畴边界达到 300 μm 的 h-BN 晶畴. 通过 CVD 法, 目前已经可以从诸如 Cu, Ni, Pt, Ru, Fe 等金属催化衬底上得到高质量的 h-BN 晶畴, 然而在生长初期过高的形核密度限制了晶畴尺寸的进一步增大, 于是如何降低形核密度是进一步提高 h-BN 晶畴质量的关键, 这需要对衬底进行设计选择及优化处理. 如图 8(a)—(e) 所示, 中国科学院上海微系统与信息技术研究所的卢光远等^[64] 通过采用特定比例的铜镍合金作为衬底, 成功地降低了 h-BN 的形核密度, 并通过优化实验工艺得到了面积约 7500 μm^2 的 h-BN 晶畴. 最近, 北京大学刘开辉团队^[65] 研究发现, 在退火处理得到的铜 (110) 面, 如图 8(f)—(g) 所示, h-BN 均沿台阶形核且沿同一取向生长, 由此实现了超大尺寸的单层 h-BN 单晶制备, 其面积可达 $10 \times 10 \text{ cm}^2$, 这比之前报导的结果大了约三个量级. 此外, Kim 等^[71] 另辟蹊径, 在液态金衬底上利用 h-BN 晶畴之间的静电作用力, 实现了各个晶粒之间的自准直并无缝拼接成了晶圆级的单层 h-BN 单晶薄膜.

除了实现大规模 h-BN 的制备, 科研人员对不同厚度的 h-BN 也同样表现出强烈需求. 当 h-BN 作为电子隧穿层时, 其厚度需要尽可能的薄且精确

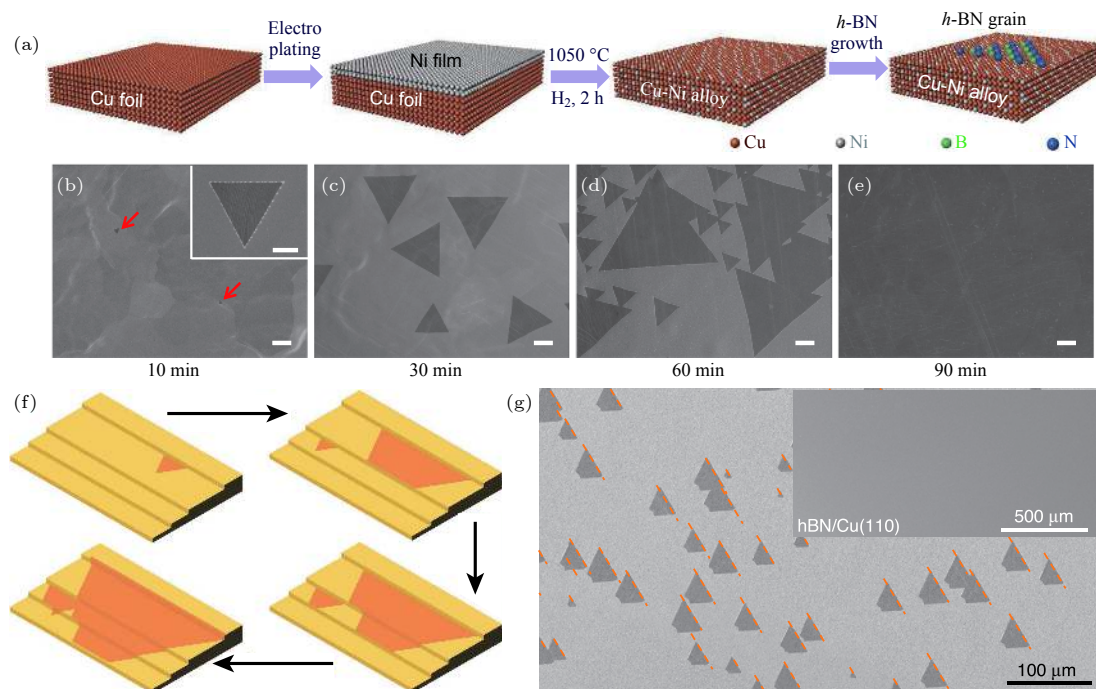


图 8 CVD 方法制备 h-BN 晶畴 (a) 在铜镍合金上生长 h-BN 的示意图; (b)–(e) 分别对应着铜镍合金衬底上不同生长时间下 h-BN 的扫描电镜图像, 标尺为 20 μm, 图 (b) 中插图标尺是 2 μm^[64]; (f) 铜 (110) 面 h-BN 形核及生长示意图; (g) 铜 (110) 面生长的 h-BN 晶畴具有相同取向, 插图是得到的均匀 h-BN 连续膜^[65]

Fig. 8. Synthesis of h-BN by CVD: (a) Schematic illustration showing the procedure of h-BN growth; (b)–(e) SEM images of h-BN grains grown on Cu-Ni alloy for 10, 30, 60 and 90 min, respectively, the scale bars are 20 μm, and in inset in (b) is 2 μm^[64]; (f) schematic diagrams of unidirectional growth of h-BN domains grown on Cu(110) surface; (g) SEM image of unidirectionally aligned h-BN domains on Cu(110), inset is the as-grown h-BN films^[65].

可控; 而作为绝缘衬底及封装层时, 则要求 h-BN 足够厚以有效地屏蔽外界环境的杂质散射. 因此, 厚度控制对 h-BN 的实际应用尤为重要. 与金属催化衬底上生长石墨烯类似, 低压下源的分解主要发生在催化衬底的表面, 因此会 h-BN 生长也表现出明显的自限制效应^[69]. 麻省理工学院的 Kim 等^[67]发现, 在常压条件下 h-BN 的生长更趋向于形成多层薄膜, 随着源浓度的增加, 铜上生长的 h-BN 的厚度由 2 nm 达到为 20 nm, 此时自限制效应被打破, h-BN 的横向生长为主导因素.

5 小结与展望

本文以 h-BN 晶体表面石墨烯制备为出发点, 对 h-BN 表面石墨烯制备的发展现状进行了总结, 并针对石墨烯零带隙的缺点, 重点介绍了 h-BN 表面的石墨烯纳米带制备及物性研究. 其次, 由于 h-BN 作为介电层对石墨烯优异的保护作用, 使得在 h-BN 表面的石墨烯与石墨烯纳米带制备具有重要研究价值与应用前景. 本文结合当前规模化制备难

题, 对 h-BN 衬底的发展现状做了简要综述.

纵观近年 h-BN 表面石墨烯制备的发展历程, 仍存在诸多因素限制了其在电子器件领域的应用. 首先是如何实现高质量、大面积、层数可控的多层 h-BN 单晶衬底制备, 以此突破衬底限制, 可为最终实现石墨烯电子器件应用奠定基础. 在 h-BN 表面的石墨烯大单晶制备方面, 如何获得尺寸达到数百微米、缺陷密度小于 10 个/100 μm² 的单层石墨烯单晶, 以及实现偏转角精确可控的双层乃至多层石墨烯的可控制备均是未来可以发展的研究方向, 这可以为 h-BN 表面生长的石墨烯的应用提供更多可能. 而在石墨烯纳米带的制备方面, 还存在如何对石墨烯纳米带的长度、宽度、厚度以及边界结构进行精确调控, 在此基础上实现对石墨烯纳米带阵列的可控制备, 并根据石墨烯纳米带的排列布局实现新型器件制备等问题. 相信随着更加深入的研究与探索, h-BN 表面的石墨烯及石墨烯纳米带制备研究领域可以取得更多更重要的进展, 为石墨烯在电子学器件领域应用提供可行性方案.

谨以此文纪念我国半导体物理学的奠基人之一黄昆先生诞辰 100 周年。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [4] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [5] 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
- [6] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [7] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [8] Pakdel A, Bando Y, Golberg D 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 934
- [9] Yang H, Gao F, Dai M, Jia D, Zhou Y, Hu P 2017 *J. Semi.* **38** 031004
- [10] Yin J, Li J, Hang Y, Yu J, Tai G, Li X, Zhang Z, Guo W 2016 *Small* **12** 2942
- [11] 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 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [12] Yankowitz M, Xue J, LeRoy B J 2014 *J. Phys. Condens. Matter.* **26** 303201
- [13] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Jacquod P, LeRoy B J 2012 *Nat. Phys.* **8** 382
- [14] Tang S, Wang H, Zhang Y, Li A, Xie H, Liu X, Liu L, Li T, Huang F, Xie X, Jiang M 2013 *Sci. Rep.* **3** 2666
- [15] Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, Jacquod P, Deshpande A, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, LeRoy B J 2011 *Nat. Mater.* **10** 282
- [16] Decker R, Wang Y, Brar V W, Regan W, Tsai H Z, Wu Q, Gannett W, Zettl A, Crommie M F 2011 *Nano Lett.* **11** 2291
- [17] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
- [18] Tang S, Ding G, Xie X, Chen J, Wang C, Ding X, Huang F, Lu W, Jiang M 2012 *Carbon* **50** 329
- [19] Levendorf M P, Kim C J, Brown L, Huang P Y, Havener R W, Muller D A, Park J 2012 *Nature* **488** 627
- [20] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P, Babakhani A, Idrobo J C, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 119
- [21] Gong Y, Shi G, Zhang Z, Zhou W, Jung J, Gao W, Ma L, Yang Y, Yang S, You G, Vajtai R, Xu Q, MacDonald A H, Yakobson B I, Lou J, Liu Z, Ajayan P M 2014 *Nat. Commun.* **5** 3193
- [22] Liu L, Park J, Siegel D A, McCarty K F, Clark K W, Deng W, Basile L, Idrobo J C, Li A P, Gu G 2014 *Science* **343** 163
- [23] Lu G, Wu T, Yang P, Yang Y, Jin Z, Chen W, Jia S, Wang H, Zhang G, Sun J, Ajayan P M, Lou J, Xie X, Jiang M 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700076
- [24] Zhang C, Zhao S, Jin C, Koh A L, Zhou Y, Xu W, Li Q, Xiong Q, Peng H, Liu Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6519
- [25] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [26] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [27] Topsakal M, Sevincli H, Ciraci S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 173118
- [28] Wang S, Talirz L, Pignedoli C A, Feng X, Mullen K, Fasel R, Ruffieux P 2016 *Nat. Commun.* **7** 11507
- [29] Wu S, Liu B, Shen C, Li S, Huang X, Lu X, Chen P, Wang G, Wang D, Liao M, Zhang J, Zhang T, Wang S, Yang W, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Wang W, Zhang G 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 216601
- [30] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jap.* **65** 1920
- [31] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872
- [32] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877
- [33] Jiao L, Wang X, Diankov G, Wang H, Dai H 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 321
- [34] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [35] Chen Z, Lin Y M, Rooks M J, Avouris P 2007 *Phys. E: Low-dim. Sys. Nano* **40** 228
- [36] Yang R, Zhang L, Wang Y, Shi Z, Shi D, Gao H, Wang E, Zhang G 2010 *Adv. Mater.* **22** 4014
- [37] Wang X, Dai H 2010 *Nat. Chem.* **2** 661
- [38] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229
- [39] Sprinkle M, Ruan M, Hu Y, Hankinson J, Rubio-Roy M, Zhang B, Wu X, Berger C, de Heer W A 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 727
- [40] Nevius M S, Wang F, Mathieu C, Barrett N, Sala A, Montes T O, Locatelli A, Conrad E H 2014 *Nano Lett.* **14** 6080
- [41] Jacobberger R M, Kiraly B, Fortin-Deschenes M, Levesque P L, McElhinny K M, Brady G J, Rojas Delgado R, Singha Roy S, Mannix A, Lagally M G, Evans P G, Desjardins P, Martel R, Hersam M C, Guisinger N P, Arnold M S 2015 *Nat. Commun.* **6** 8006
- [42] Jacobberger R M, Arnold M S 2017 *ACS Nano* **11** 8924
- [43] Mohamad Yunus R, Miyashita M, Tsuji M, Hibino H, Ago H 2014 *Chem. Mater.* **26** 5215
- [44] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Mullen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470
- [45] Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sanchez-Sanchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli C A, Passerone D, Dumschlaff T, Feng X, Mullen K, Fasel R 2016 *Nature* **531** 489
- [46] Talirz L, Ruffieux P, Fasel R 2016 *Adv. Mater.* **28** 6222
- [47] Groning O, Wang S, Yao X, Pignedoli C A, Borin Barin G, Daniels C, Cupo A, Meunier V, Feng X, Narita A, Mullen K, Ruffieux P, Fasel R 2018 *Nature* **560** 209
- [48] Chen L, He L, Wang H S, Wang H, Tang S, Cong C, Xie H, Li L, Xia H, Li T, Wu T, Zhang D, Deng L, Yu T, Xie X, Jiang M 2017 *Nat. Commun.* **8** 14703
- [49] Magda G Z, Jin X, Hagymasi I, Vancso P, Osvath Z, Nemes-Incze P, Hwang C, Biro L P, Tapasztó L 2014 *Nature* **514** 608
- [50] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [51] Tang S, Wang H, Wang H S, Sun Q, Zhang X, Cong C, Xie H, Liu X, Zhou X, Huang F, Chen X, Yu T, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6499
- [52] Arjmandi-Tash H, Kalita D, Han Z, Othmen R, Nayak G, Berne C, Landers J, Watanabe K, Taniguchi T, Marty L, Coraux J, Bendiab N, Bouchiat V 2018 *J. Phys.: Mater.* **1** 015003
- [53] Cheng T S, Davies A, Summerfield A, Cho Y, Cebula I, Hill R J A, Mellor C J, Khlobystov A N, Taniguchi T, Watanabe

- K, Beton P H, Foxon C T, Eaves L, Novikov S V 2016 *J. Vac. Sci. Tech. B: Nanotech. Micro., Mater. Proc. Meas. Phenom.* **34** 021101
- [54] Albar J D, Summerfield A, Cheng T S, Davies A, Smith E F, Khlobystov A N, Mellor C J, Taniguchi T, Watanabe K, Foxon C T, Eaves L, Beton P H, Novikov S V 2017 *Sci. Rep.* **7** 6598
- [55] Chen L, Wang H, Tang S, He L, Wang H S, Wang X, Xie H, Wu T, Xia H, Li T, Xie X 2017 *Nanoscale* **9** 11475
- [56] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 *Nature* **497** 598
- [57] Woods C R, Britnell L, Eckmann A, Ma R S, Lu J C, Guo H M, Lin X, Yu G L, Cao Y, Gorbachev R V, Kretinin A V, Park J, Ponomarenko L A, Katsnelson M I, Gornostyrev Y N, Watanabe K, Taniguchi T, Casiraghi C, Gao H J, Geim A K, Novoselov K S 2014 *Nat. Phys.* **10** 451
- [58] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 *Science* **340** 1427
- [59] Wang G, Wu S, Zhang T, Chen P, Lu X, Wang S, Wang D, Watanabe K, Taniguchi T, Shi D, Yang R, Zhang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 053101
- [60] Lu X, Yang W, Wang S, Wu S, Chen P, Zhang J, Zhao J, Meng J, Xie G, Wang D, Wang G, Zhang T T, Watanabe K, Taniguchi T, Yang R, Shi D, Zhang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 113103
- [61] Solozhenko V L, Turkevich V Z, Holzapfel W B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 2903
- [62] Hoffman T B, Clubine B, Zhang Y, Snow K, Edgar J H 2014 *J. Cryst. Growth* **393** 114
- [63] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [64] Lu G, Wu T, Yuan Q, Wang H, Wang H, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6160
- [65] Wang L, Xu X, Zhang L, Qiao R, Wu M, Wang Z, Zhang S, Liang J, Zhang Z, Zhang Z, Chen W, Xie X, Zong J, Shan Y, Guo Y, Willinger M, Wu H, Li Q, Wang W, Gao P, Wu S, Zhang Y, Jiang Y, Yu D, Wang E, Bai X, Wang Z J, Ding F, Liu K 2019 *Nature* **570** 91
- [66] Ismach A, Chou H, Ferrer D A, Wu Y, McDonnell S, Floresca H C, Covacevich A, Pope C, Piner R, Kim M J, Wallace R M, Colombo L, Ruoff R S 2012 *ACS Nano* **6** 6378
- [67] Kim K K, Hsu A, Jia X, Kim S M, Shi Y, Dresselhaus M, Palacios T, Kong J 2012 *ACS Nano* **6** 8583
- [68] Yin J, Yu J, Li X, Li J, Zhou J, Zhang Z, Guo W 2015 *Small* **11** 4497
- [69] Song X, Gao J, Nie Y, Gao T, Sun J, Ma D, Li Q, Chen Y, Jin C, Bachmatiuk A, Röttmelli M H, Ding F, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nano Res.* **8** 3164
- [70] Caneva S, Weatherup R S, Bayer B C, Brennan B, Spencer S J, Mingard K, Cabrero-Vilatela A, Bahtz C, Pollard A J, Hofmann S 2015 *Nano Lett.* **15** 1867
- [71] Lee J S, Choi S H, Yun S J, Kim Y I, Boandoh S, Park J H, Shin B G, Ko H, Lee S H, Kim Y M, Lee Y H, Kim K K, Kim S M 2018 *Science* **362** 817

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

Synthesis and characterization of graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride*

Chen Ling-Xiu¹⁾ Wang Hui-Shan¹⁾²⁾ Jiang Cheng-Xin¹⁾³⁾Chen Chen¹⁾²⁾ Wang Hao-Min¹⁾²⁾†

1) (*State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

2) (*College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China*)

(Received 7 July 2019; revised manuscript received 13 August 2019)

Abstract

Graphene, as a typical representative of the two-dimensional material family, has received a wide attention due to its excellent physical and chemical properties. Graphene nanoribbon (GNR) is graphene in a width of several to a few tens of nanometers. GNRs not only inherit most of the excellent properties of graphene, but also have their own specific properties such as band gap opening and spin-polarized edge states, which make it the potential candidate in graphene based electronics in the future. Hexagonal boron nitride (h-BN), which has similar lattice constant with graphene, normally serves as an ideal substrate for graphene and GNRs. It can not only effectively preserve their intrinsic properties, but also benefit for the fabrication of electrical devices via popular semiconductor processes. In this paper, we reviewed the development history of research of graphene and GNRs on h-BN in recent years. The recent progress of physical properties is also discussed. In order to realize the large scale production of graphene and GNRs on h-BN, high quality h-BN multilayer is necessary. In addition, recent progresses about h-BN preparation methods are presented, and the progresses could pave the way for the further application of GNRs in the electronics. Finally, the research direction of graphene and GNRs on h-BN in the future is discussed.

Keywords: graphene, h-BN, graphene nanoribbons, van der Waals heterostructure

PACS: 81.05.ue, 72.80.Vp, 68.65.Pq

DOI: 10.7498/aps.68.20191036

* Project supported by the National Key R&D program (Grant No. 2017YFF0206106), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772317), the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 16ZR1442700), and Shanghai “Super Postdoctor” Program and the China Postdoctoral Science Foundation, China (Grant Nos. 2019T120366, 2019M651620).

† Corresponding author. E-mail: hmwang@mail.sim.ac.cn