

一维石墨烯超晶格上的氢吸附*

黄向前¹⁾ 林陈昉¹⁾ 尹秀丽¹⁾ 赵汝光¹⁾ 王恩哥²⁾³⁾ 胡宗海^{1)2)†}

1)(北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

2)(量子物质协同创新中心, 北京 100871)

3)(北京大学国际量子材料科学中心, 北京 100871)

(2014年5月6日收到; 2014年5月30日收到修改稿)

通过化学气相沉积法在一种典型的高指数面铜(410)-氧上制备出了一维石墨烯超晶格, 并利用拉曼光谱(Raman)、低能电子衍射(LEED)、扫描隧道显微术(STM)等方法研究了氢原子在该超晶格上的吸附. 实验结果揭示了由于超晶格的调制作用所引起的无缺陷石墨烯区域的选择性吸附, 氢原子优先吸附在石墨烯超晶格一维周期中的相同部位. 这一发现为进一步通过一维超晶格调控石墨烯的性质提供了更多可能. 在石墨烯上的吸附氢原子除了单个或成对存在之外, 实验还首次观察到一种新的三氢原子位型.

关键词: 扫描隧道显微镜, 石墨烯, 一维超晶格, 氢吸附

PACS: 73.22.Pr, 73.21.Cd, 68.37.Ef, 68.65.Cd

DOI: 10.7498/aps.63.197301

1 引言

石墨烯因其独特的物理性质和巨大的应用潜力^[1,2], 成为近年研究的一个热点. 通过化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)已经能够在金属衬底上生长出大面积、高质量的单层石墨烯样品^[3-7]. 由于石墨烯是一种零带隙的半导体, 不能直接应用于一些传统半导体器件, 所以研究人员通过各种方法试图改变石墨烯的能带结构. 这些方法包括制备石墨烯纳米带^[8-10]、制备少层石墨烯^[11,12]、对石墨烯进行化学改性^[13-17]和施加周期势^[18,19]等. 其中, 石墨烯的氢化改性^[20-26]受到了很大的关注. 已有的理论和实验表明, 氢化会导致石墨烯的轨道杂化特征从 sp^2 向 sp^3 转变, 同时可打开能隙, 能隙的大小依赖于氢化的程度, 可达到eV量级^[16]. 此外, 石墨烯碳原子与氢原子结合后可产生局域磁矩, 并大大提高石墨烯电子的自旋-轨道耦合强度^[22], 这对于石墨烯的自旋电子学研究具有重要的意义. 如果没有特殊的调制因素, 氢

原子在石墨烯上将随机吸附, 以单体、最近邻位双体或对位双体的形式无规分布在表面^[23-25]. 而在有其他扰动比如局域曲率变化或缺陷附近, 吸附势垒会降低, 使得氢原子的吸附表现出选择性^[26].

另一方面, 石墨烯超晶格的周期势可引起多种有趣的性质改变, 例如产生新的狄拉克点、准粒子群速度的重整化、狄拉克锥的变形等^[18,19]. 在近期的研究^[27]中已经证明, 在铜上通过CVD法生长石墨烯, 如果铜衬底的(100)方向近邻晶面存在氧原子插层, 则生长出的样品会产生稳定且大面积的Cu(410)-O重构面, 石墨烯的几何起伏和电子态密度会受到该高指数面的调制, 从而形成准一维的超晶格结构, 周期约为7.44 Å, 并在超晶格布里渊区边界产生新的狄拉克点. 如果能把周期势和化学改性结合起来, 实现石墨烯超晶格上的周期性选择性氢化, 无疑增多了石墨烯调控的自由度, 对研究和应用都有重要价值. 在本工作中, 我们利用热裂解产生的氢原子束在超高真空腔内对Cu(410)-O上的一维石墨烯超晶格进行氢吸附, 并

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921300)和国家自然科学基金(批准号: 11074005, 91021007)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhhu@pku.edu.cn

利用拉曼光谱(Raman)、低能电子衍射(low energy electron diffraction, LEED)和扫描隧道显微术(scanning tunneling microscope, STM)对样品进行表征,观察到无缺陷的石墨烯区域中氢原子在超晶格结构上的选择性吸附,并首次发现氢原子在石墨烯上可形成一种新的三体吸附位型.

2 实验过程

石墨烯样品是通过CVD法在铜箔(25 μm , 99.8%, Alfa Aesar)上生长的,首先在管式炉中通入10 sccm的氢气(99.999%),在50 Pa的气压下使炉内温度上升到1300 K,待温度稳定5—10 min后,通入甲烷,经过10 min的生长后停止通入甲烷,使样品在氢气氛围下自然冷却.生长完成后对样品进行了Raman(LabRAM HR800)和LEED(Omicron)表征;随后样品被传入了超高真空腔内(本底气压 $\sim 3.5 \times 10^{-10}$ Torr, 1 Torr = 1.33322×10^2 Pa),通过热解氢气(99.999%)束源(Omicron EFM H)对样品进行氢吸附,热解温度为 ~ 2800 K,腔内气压升到 $\sim 1.0 \times 10^{-8}$ Torr,吸附时间为2 h;随后对样品进行了STM(UNISOKU)和Raman(样品转到真空腔外)表征.样品热脱附(~ 600 K)之后,再次进行Raman表征.

3 结果与讨论

图1是样品的Raman表征结果.为了便于比较,在 y 轴方向做了整体平移使各谱相互错开,各谱的强度以石墨烯的G峰高度做了归一.图1(a)是氢吸附前的结果,G峰的位置为 1583 cm^{-1} ,半高宽为 22 cm^{-1} ,2D峰的位置为 2656 cm^{-1} ,半高宽为 38 cm^{-1} 且峰形对称,2D峰与G峰的强度之比 $I_{2D}/I_G \approx 2.2$ (I 表示拉曼散射的强度),符合单层石墨烯的特征,与噪声水平相当、几乎不可分辨的D峰强度则说明样品缺陷很少.多个位置的Raman结果都呈现这样的特征,表明样品是连续铺满的,质量很好.图1(b)是样品经过2 h 吸附后的Raman结果,2D峰的半高宽为 40 cm^{-1} ,与图1(a)相比略有展宽,强度相对G峰减小,在 1330 cm^{-1} 和 1625 cm^{-1} 处分别出现了D峰和D'峰, $I_D/I_{D'} \approx 7.4$, $I_D/I_G \approx 1.3$.这清楚地表明有氢

原子化学吸附于石墨烯表面[28,29].估算得到氢的覆盖率约为0.01%,远低于氢剂量,这是由于石墨烯上较小的氢原子吸附概率和室温下一定的脱附概率共同造成的.图1(c)是样品在600 K热脱附后的Raman结果,其特征基本与氢吸附前的图1(a)相同,回到了初始状态.这再次印证了我们观察到的是氢原子化学吸附,不是其他杂质或缺陷,而且这一石墨烯的化学改性过程是可逆的.由于 ~ 600 K的热脱附不够充分,不难理解D峰仍有微小残留.

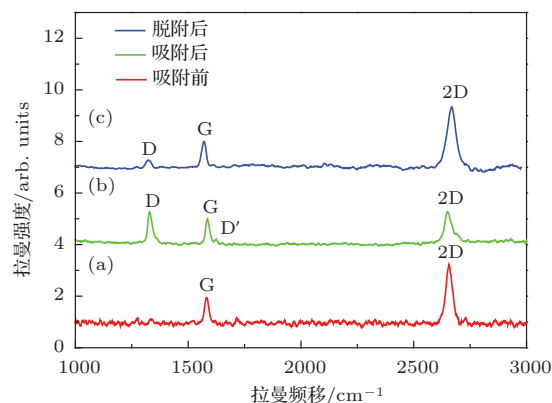


图1 (网刊彩色) 石墨烯拉曼光谱 (a) 氢吸附前; (b) 氢吸附后; (c) 氢脱附后

图2(a)是氢吸附前样品的典型的LEED结果,入射电子能量为72 eV.可以看到有三套石墨烯晶格的衍射斑点,分别用红绿蓝圆圈标出.这表明该样品石墨烯有多个畴,畴的主要取向有三个.通过观察不同入射电子能量下的衍射点移动,可以确定(00)衍射束的位置.图2(a)中衬底的衍射斑点几乎不可分辨.为了得到衬底晶面指数的信息,我们对样品在超高真空中 ~ 700 K适当退火以去除物理吸附的杂质分子.图2(b)是退火后的LEED结果,入射电子能量为64 eV.图中除了三套石墨烯晶格的衍射点外,还出现了明显的铜衬底的衍射点,如黄色箭头所示.改变入射电子能量,发现石墨烯衍射点和铜衬底衍射点同时向同一个(00)衍射束移动,表明石墨烯与该铜衬底晶面基本平行.通过与近期报道过的研究[27]对比可以看出,这些新出现的衍射点对应于高指数面Cu(410)-O.图2(c)为样品晶面侧视示意图,Cu(410)-O面可以看成由周期性的Cu(100)台阶面构成,台阶高度约为 1.75 \AA ,周期约为 7.44 \AA .石墨烯平滑地跨过台阶面,铺在Cu(410)-O面上.三种主要取向的石墨烯畴的 $[2\bar{1}1]$ 轴相对Cu(410)-O的 $[001]$ 轴分别旋转 0° 和 $\pm 21^\circ$.

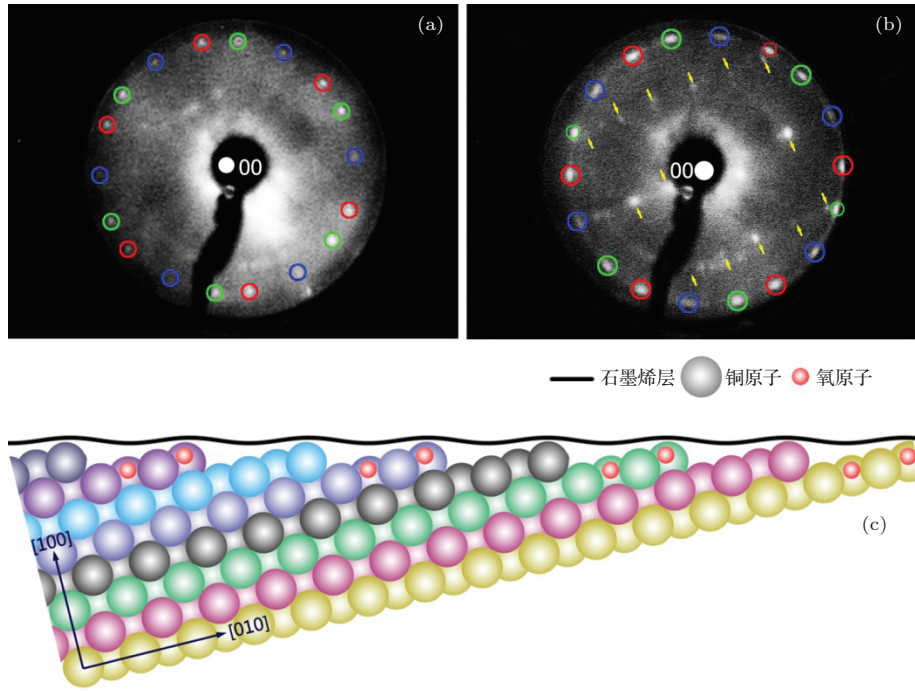


图2 (网刊彩色) 石墨烯LEED结果 (a) 退火前(72 eV); (b) 退火后(64 eV); (c) 衬底Cu(410)-O面的晶格侧视示意图

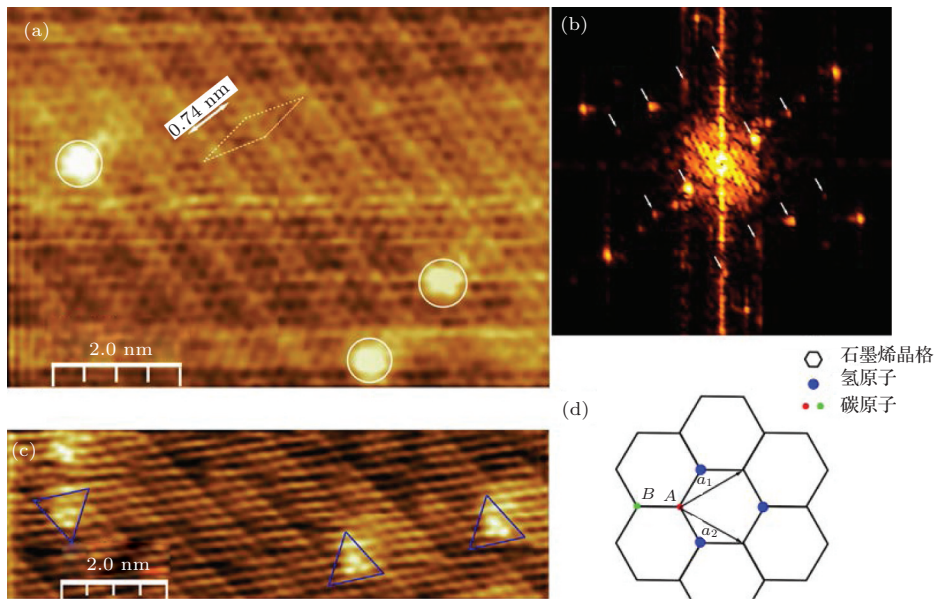


图3 (网刊彩色) 石墨烯氢吸附后的STM结果 (a) 氢在一维石墨烯超晶格上的选择性吸附; (b) 为(a)的FFT变换; (c) 吸附氢原子的三体位型; (d) 三原子位型的示意图

利用STM直接观测了氢原子在上述石墨烯超晶格上的吸附占位情况. 图3(a)是样品经过吸附后的通常针尖状态下的典型STM结果. 六角格子对应石墨烯的晶格, 白色虚线标示的菱形对应Cu(410)-O的原胞. 一维周期性的条纹对应石墨烯受到Cu(410)-O调制产生的一维超晶格, 条纹的亮暗反映表面的几何起伏和局域电子态密度, 周期约为7.4 Å, 与Cu(410)-O的台阶间距符合得很好. 对

图3(a)做快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT), 结果如图3(b)所示, 与图2(b)的LEED结果很相似. 外面的六个衍射点对应一套石墨烯晶格, 内部用白色箭头标示的衍射点对应Cu(410)-O面, 这里石墨烯的 $[2\bar{1}1]$ 轴与Cu(410)-O的 $[001]$ 轴取向一致. 这充分表明上述一维石墨烯超晶格与通常的摩尔条纹超晶格有所不同, “复制”了高指数面衬底Cu(410)-O的台阶周期. 吸附的氢原子表现

为图中的白色亮斑, 值得注意的是氢原子都处在图中一维超晶格的亮条纹上. 这一选择性吸附源自超晶格的调制作用. 已有的理论和计算结果表明, 石墨烯曲率大的部位氢原子更易吸附, 比如在Ir(111)衬底上的石墨烯摩尔超晶格的几何起伏部位, 氢会选择性吸附在凸起区域^[16,26]. 类似的效应也可以发生在上述一维超晶格的亮条纹区域. 另外局域态密度的周期性调制也可能对吸附能和吸附势垒产生影响. 这些因素与本工作中的选择性吸附现象的定量关系还有待进一步研究.

具有原子分辨率的STM结果揭示了吸附氢原子(亮斑)有单体、双体和三体等多种位型, 在石墨(0001)面上曾观察到过类似的吸附形态^[30]. 有趣的是, 一种未见报道过的三氢原子位型, 如图3(c)所示. 氢原子两两之间的距离约为2.5 Å, 与次近邻位碳原子之间的距离大致相等, 因此这三个氢原子是吸附在石墨烯的同一套子晶格上, 如图3(d)所示. 在石墨烯单面吸附的情况下, 这种三原子吸附位型并不是能量最稳定的状态, 高于对位双原子或最近邻双原子加上一个离散的单原子的能量^[30]. 但如果考虑另一套子晶格上的碳原子与石墨烯下方的原子(比如衬底上的铜原子或其他杂质原子)结合形成类似sp³特征的键, 这种吸附位型就类似于石墨烷^[31]. 计算表明石墨烷是能量上非常稳定的结构. 当然, 除了构型的结合能, 还应考虑运动学的因素如势垒等等. 因此, 关于这一吸附位型的形成及稳定机理也需要计算模拟等方面的进一步研究.

4 结 论

在本工作中, 通过CVD法制备的石墨烯受到铜衬底高指数面Cu(410)-O的调制形成一维超晶格. Raman和LEED表征结果证实了热裂解产生的氢原子在该超晶格上的吸附. 通过STM观察到受石墨烯超晶格的调制作用, 氢原子选择性吸附在一维超晶格各周期中的相同部位. 另外发现吸附氢原子的一种新的三体位型. 这一研究有助于进一步通过一维超晶格调控石墨烯的性质和石墨烯的化学改性, 为石墨烯的可能应用提供便利.

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] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201

[3] Li X S, Cai W W, An J, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312

[4] Yin X L, Li Y L, Ke F, Lin C F, Zhao H B, Gan L, Luo Z T, Zhao R G, Heinz T F, Hu Z H 2014 *Nano Res.* (in press) DOI:10.1007/s12274-014-0521-0

[5] Pan Y, Shi D X, Gao H J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3151

[6] Gan L, Luo Z T 2013 *ACS Nano* **7** 9480

[7] Huang L, Xu W Y, Que Y D, Pan Y, Gao M, Pan L D, Guo H M, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 088102

[8] Ouyang F P, Chen L J, Xiao J, Zhang H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 047304

[9] Ma L, Tan Z B, Tan C L, Liu G T, Yang C L, Lu L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107302 (in Chinese) [马丽, 谭振兵, 谭长玲, 刘广同, 杨昌黎, 吕力 2011 物理学报 **60** 107302]

[10] Wei X L, Chen Y P, Wang R Z, Zhong J X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 57101 (in Chinese) [魏晓林, 陈元平, 王如志, 钟建新 2013 物理学报 **62** 57101]

[11] Zeng M, Wang W L, Bai X D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098105

[12] Ke F, Yin X L, Tong N, Lin C F, Liu N, Zhao R G, Fu L, Liu Z F, Hu Z H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 116801

[13] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610

[14] Robinson J T, Burgess J S, Junkermeier C E, Badescu S C, Reinecke T L, Perkins F K, Zalalutdniov M K, Baldwin J W, Culbertson J C, Sheehan P E, Snow E S 2010 *Nano Lett.* **10** 3001

[15] Cheng S H, Zou K, Okino F, Gutierrez H R, Gupta A, Shen N, Eklund P C, Sofo J O, Zhu J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205435

[16] Balog R, Jorgensen B, Nilsson L, Andersen M, Rienks E, Bianchi M, Fanetti M, Laegsgaard E, Baraldi A, Lizzit S, Sljivancanin Z, Besenbacher F, Hammer B, Pedersen T G, Hofmann P, Hornekaer L 2010 *Nat. Mater.* **9** 315

[17] Yazyev O V 2010 *Rep. Prog. Phys.* **73** 056501

[18] Park C-H, Yang L, Son Y-W, Cohen M L, Louie S G 2008 *Nat. Phys.* **4** 213

[19] Yankowitz M, Xue J M, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Jacquod P, LeRoy B J 2012 *Nat. Phys.* **8** 382

[20] Liu Y, Yao J, Chen C, Miao L, Jiang J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 63601 (in Chinese) [刘源, 姚洁, 陈驰, 缪灵, 江建军 2013 物理学报 **62** 63601]

[21] Pan H Z, Wang Y L, He K H, Wei M Z, Ouyang Y, Chen L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067101

[22] Balakrishnan J, Kok Wai Koon G, Jaiswal M, Castro Neto A H, Ozyilmaz B 2013 *Nat. Phys.* **9** 284

[23] Lin Y, Ding F, Yakobson B I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 041402

[24] Guisinger N P, Rutter G M, Crain J N, First P N, Stroscio J A 2009 *Nano Lett.* **9** 1462

- [25] Balog R, Jørgensen B, Wells J, Lægsgaard E, Hofmann P, Besenbacher F, Hornekær L 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 8744
- [26] Ruffieux P, Gröning O, Biemann M, Mauron P, Schlappach L, Gröning P 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245416
- [27] Lin C F, Huang X Q, Ke F, Jin C H, Tong N, Yin X L, Gan L, Guo X F, Zhao R G, Yang W S, Wang E G, Hu Z H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 085416
- [28] Cançado L G, Jorio A, Ferreira E H M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Moutinho M V O, Lombardo A, Kulmala T S, Ferrari A C 2011 *Nano Lett.* **11** 3190
- [29] Eckmann A, Felten A, Mishchenko A, Britnell L, Krupke R, Novoselov K S, Casiraghi C 2012 *Nano Lett.* **12** 3925
- [30] Hornekær L, Xu W, Otero R, Lægsgaard E, Besenbacher F 2007 *Chem. Phys. Lett.* **446** 237
- [31] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401

Hydrogen adsorption on one-dimensional graphene superlattices*

Huang Xiang-Qian¹⁾ Lin Chen-Fang¹⁾ Yin Xiu-Li¹⁾ Zhao Ru-Guang¹⁾
Wang En-Ge²⁾³⁾ Hu Zong-Hai^{1)2)†}

1) (State Key Lab for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Collaborative Innovation Center for Quantum Matter, Beijing 100871, China)

3) (International Center for Quantum Materials, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 6 May 2014; revised manuscript received 30 May 2014)

Abstract

One-dimensional (1D) graphene superlattices were formed on a prototypical high index surface-Cu(410)-O. Atomic hydrogen adsorption on the superlattice was studied by using Raman spectroscopy, low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM). Selective H adsorption due to the 1D modulation from the Cu substrate was observed in defect-free graphene area. Most H adatoms occupy the same positions in the 1D graphene superlattice stripes, as revealed by STM. This opens the possibility for further graphene property tuning through 1D superlattices. In addition to H monomers and dimers, a new type of trimer configuration was also observed.

Keywords: STM, graphene, 1D superlattice, H adsorption

PACS: 73.22.Pr, 73.21.Cd, 68.37.Ef, 68.65.Cd

DOI: 10.7498/aps.63.197301

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921300), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074005, 91021007).

† Corresponding author. E-mail: zhhu@pku.edu.cn