

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

肖文德 刘立巍 杨锴 张礼智 宋博群 杜世萱 高鸿钧

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

Xiao Wen-De Liu Li-Wei Yang Kai Zhang Li-Zhi Song Bo-Qun Du Shi-Xuan Gao Hong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 076802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.076802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

α -碳锺炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of α -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La, Ce, Nd 掺杂对单层 MoS₂ 电子结构的影响

Effects of La, Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS₂

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

InGaAs 薄膜表面的粗糙化过程

Roughening and pre-roughening processes on InGaAs surface

物理学报.2013, 62(3): 036802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036802>

锰的硅化物薄膜在 Si(100)-2 $\times$ 1 表面生长的 STM 研究

STM study of growth of manganese silicide thin films on a Si(100)-2 $\times$ 1 surface

物理学报.2012, 61(6): 066801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.066801>

有机发光二极管的光致磁电导效应

Light-induced magnetoconductance effect in organic light-emitting diodes

物理学报.2012, 61(18): 187305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187305>

专题: 表面低维结构的电子态调控

编者按 材料的表面与界面是各种物理化学过程发生的载体. 表面科学正是以表面界面为研究平台, 借助原子分子尺度上的精密观测, 建立对这些物理化学过程微观机理的理解, 从而给出有效的人工调控方法. 同时, 材料表面与界面上形成的低维电子体系显现出丰富的量子现象, 直接构成功能电子器件的结构单元. 基于传统半导体界面能带结构的设计, 人们实现了对电荷自由度的控制, 导致电子工业的繁荣发展. 就基础研究而言, 今天的表面科学仍然充满了挑战与机会. 首先是表面低维结构制备的精确控制问题, 这是微电子器件进一步小型化和集成化的基本支撑. 其次是在表面界面上, 对称性破缺、维度降低和空间限域效应诱导新奇物理现象的机理问题, 这是新概念电子器件研究的理论基础. 而从技术层面而言, 发展低维结构的可靠制备及其高分辨率观测方法, 也仍然是表面科学的重要任务.

本刊特组织“表面低维结构的电子态调控”专题, 从单个功能分子、有机半导体薄膜、二维原子晶体、拓扑绝缘体和复杂过渡金属氧化物薄膜的制备及其电子态与集体激发行为的调控等方面, 介绍该领域的发展现状和最新的研究成果. 我们相信, 通过对表面低维结构电子态调控的深入研究, 有望导致凝聚态物理基础研究的重要突破, 也将推动电子信息产业的跨越式发展.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 郭建东)

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*

肖文德[†] 刘立巍 杨锴 张礼智 宋博群 杜世萱 高鸿钧[‡]

(中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 北京 100190)

(2015年1月12日收到; 2015年2月6日收到修改稿)

实现单个功能有机分子构型、电子结构和自旋态的可逆调控, 是未来分子电子学和分子自旋电子学应用的关键. 近年来, 我们利用极低温强磁场超高真空扫描隧道显微镜系统, 结合第一性原理计算, 系统研究了氢原子吸附对金表面吸附的金属酞菁分子的自旋、手性和吸附位置的调控. 通过将金表面吸附的酞菁锰分子暴露于氢气或氢原子环境, 使得分子中心的磁性离子吸附单个氢原子, 从而实现了体系近藤效应由“开”到“关”的转变. 基于密度泛函理论的第一性原理计算表明, 氢原子吸附使得锰离子3d轨道内的电荷重排导致了分子的自旋由3/2降为1; 同时分子与金基底的间距增大, 使得近藤效应消失. 通过施加局域电压脉冲或者给样品加热, 可以实现单个或所有分子脱氢, 从而恢复体系的自旋态和近藤效应. 氢原子吸附还导致分子的优先吸附位置从金表面的面心立方堆垛区域变成了六角密排堆垛区域. 三个氢原子吸附于同一酞菁锰分子上, 可导致分子对称性的降低及分子镜面对称轴与金基底镜面对称轴的偏离, 从而导致手征性的出现. 这种分子吸附结构的手征性, 导致分子轨道也呈现出手征性. 这项作为金属酞菁未来在分子电子学、自旋电子学、气体传感器等方面的应用提供了新思路.

关键词: 扫描隧道显微镜, 金属酞菁, 自旋态, 手征性

PACS: 68.37.Ef, 73.61.Ph, 73.22.-f, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.64.076802

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB929103, 2011CB921702)和国家自然科学基金(批准号: 20973196, 10834011, 60921092)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wdxiao@iphy.ac.cn

[‡] 通信作者. E-mail: hjgao@iphy.ac.cn

1 引言

经过几十年的飞速发展, 基于传统半导体晶体管的集成电路技术遵循莫尔定律, 日益接近其物理极限, 器件的尺寸、功耗、性能等都面临新的挑战. 分子电子学, 即利用单个功能分子为核心构建电子元件, 使其具备存储、逻辑和运算功能, 用以取代传统半导体器件中的晶体管构筑电路, 有望超越莫尔定律, 成为下一代微电子学的发展方向^[1-3]. 而且, 不同于传统半导体器件中的晶体管主要由电场调控实现逻辑和运算功能, 在分子电子学器件中, 可充分利用功能分子独特的物理、化学特性, 通过力、热、电、光、磁、化学等外界参量实现器件的输运、光电、自旋、机械运动等特性的多自由度调控, 从而发展出具有新思想、新概念、复合功能的分子电子学、自旋电子学、传感器等器件^[1-3]. 因此, 在单分子水平实现对分子的结构、手征性、电子态、自旋态、输运等物性的可逆操控成为近年来纳米科学的研究热点.

扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)因其具有原子级的实空间分辨率^[4], 可通过扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)测量样品局域电子态密度, 原子/分子操纵能力等强大功能, 被广泛用于单分子物性调控的研究. 在众多有机功能分子中, 金属酞菁(metal phthalocyanine, MPc, M=Co, Fe, Mn, Sn等)类分子及其衍生物吸引了研究者的广泛关注. MPc类分子的核心部分由碳、氮原子交替连接组成的平面环状配体与中心金属离子通过配位键结合而成(见图1(a)), 分子结构稳定且易于进行化学修饰. 含有不同中心金属离子的分子, 其电子结构和自旋态也不同^[5], 展现出丰富的可调节性. 正是由于MPc类分子具有这些优异的物理、化学特性, 在分子电子学、自旋电子学和传感器等领域有着诱人的应用前景, 因而近年来国际上许多研究小组利用STM在单分子水平开展了对MPc类分子的自组装结构、电子态和自旋态的调控研究, 取得了一些重大进展. 例如, 中国科学技术大学侯建国研究组发现, 通过分子骨架的脱氢可将吸附于金表面的CoPc分子与基底脱耦, 从而恢复分子的自旋, 并观察到近藤共振峰(Kondo resonance)的出现^[6]; 清华大学薛其坤研究组发现, 由于量子尺寸效应, 铅薄膜的电子态密度随薄膜厚度发生振荡, 从而

调制吸附其上的MnPc分子的近藤效应(Kondo effect)^[7]; 中国科学院物理研究所高鸿钧研究组发现, 金表面不同吸附构型的FePc分子, 其近藤共振峰形状和对应的近藤温度(Kondo temperature)不同^[8]; 德国基尔大学Berndt研究组发现, 可利用STM针尖施加局域电压脉冲, 使得SnPc分子中心的Sn离子位于分子骨架平面之上或之下, 从而调控SnPc分子的电子态^[9]. 但是, 当前对MPc类分子电子态和自旋态的操控大多不可逆, 或者不能同时实现对分子电子态或自旋态的集体操控, 调控效率低下.

近几年来, 我们针对这些重要问题开展了系统的研究, 取得了一些重要进展. 我们发现可以通过氢原子吸附/脱附的方法, 实现单个或集体MnPc分子电子态、自旋态和近藤效应的可逆转变^[10]. 此外, 氢原子吸附/脱附还可调控MnPc分子在金表面的吸附位置及手征性(chirality)^[11,12], 进而调控分子电子结构的手征性^[12]. 这些工作为未来基于MPc类分子的分子电子学、自旋电子学和气体传感器等方面的应用提供了新思路. 本文将对相关工作进行介绍和评述.

2 实验系统及方法

所有实验均利用一台超高真空极低温强磁场STM系统完成(Unisoku). 系统本底气压为 1×10^{-10} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). 原子级清洁、平整的Au(111)表面由反复氩离子溅射和高温退火(至500 °C)处理得到. MnPc分子(Sigma-Aldrich, 97% purity)经过温度梯度法提纯后装入分子束蒸发源坩埚中, 在超高真空腔中在蒸发温度(~ 330 °C)下充分除气. 沉积MnPc分子时Au(111)基底保持室温. 一个单层(monolayer, ML)的分子沉积量, 指MnPc分子密排覆盖满整个Au(111)表面, 并由STM实验校正. 除变温实验外, 所有STM/STS测量均在低温(4.2 K或0.4 K)下进行. STM图像均为用电化学腐蚀法制备的钨针尖在恒流模式获得, 扫描偏压施加在样品上. 所有dI/dV谱均利用锁相放大技术采集所得.

基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理计算采用了Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)代码、Perdew-Wang 91交换关联能和超软赝势^[13,14]. 波函数在平面波基组上展开, 动能截断为400 eV; 金基底选用三层

7×8 的原胞, 真空层选为 $20 \text{ \AA}$. 在结构优化的过程中, 除最底一层金原子坐标固定外, 吸附分子和其他两层基底在结构优化中完全放开, 原子受到的作用力的收敛阈值为 $0.01 \text{ eV/\AA}$. 考虑到计算的效率, 只使用单个 Γ 点对布里渊区进行积分.

3 MnPc 在 Au(111) 表面吸附结构和位置的调控

清洁平整的 Au(111) 表面呈现特殊的 $22 \times \sqrt{3}$ 鱼骨形重构条纹^[15]. 沉积 0.05 单层 MnPc 分子到 Au(111) 表面后, STM 图像显示 MnPc 分子首先占满 Au(111) 表面转角 (elbow) 位置, 并分散占据面心立方 (faced-center cubic, fcc) 堆垛区域 (见图 1(b)), 与以往的报道一致^[16]. 每个 MnPc 分子呈现十字形结构, 与分子的 D_{4h} 对称性一致, 说明

分子是平躺于基底吸附. 十字形结构中心为明亮的突起, 说明 Mn 离子的表观高度高于分子骨架. 这是由于 Mn 离子的 3d 轨道位于费米能级附近, 对 STM 隧穿电流贡献较大造成的, 与 FePc, CoPc 等分子在固体表面的吸附行为相似^[6,8,17-19]. DFT 计算表明孤立的 MnPc 分子具有三个未配对电子, 其自旋为 $S = 3/2$. 吸附在 Au(111) 表面后, 分子与基底的作用较弱, 分子的电子结构未发生明显改变, 分子的自旋仍为 $S = 3/2$. 将此样品在室温下通入氢气 30 Langmuir 后, STM 实验发现所有 MnPc 分子仍然保持十字形结构, 但是一些分子中心变成了暗的凹陷, 表明分子中心的表观高度低于分子骨架. 通入氢气 100 Langmuir 后, 所有分子中心都变成了暗的凹陷, 如图 1(c) 所示.

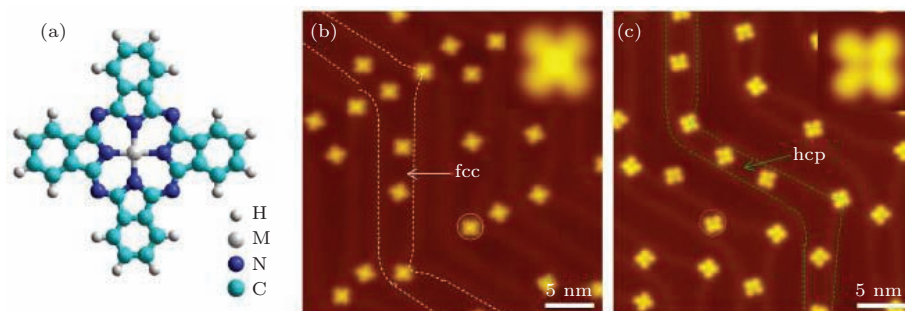


图 1 (a) 金属酞菁分子结构模型; (b) 氢原子吸附前 MnPc 分子的 STM 形貌图 (插图为单分子高分辨率图像, 显示分子中心为明亮的突起. 红色虚线内为 Au(111) 表面 fcc 区域); (c) 氢原子吸附后 MnPc 分子的 STM 形貌图 (插图为单分子高分辨率图像, 显示分子中心为暗的凹陷. 绿色虚线内为 Au(111) 表面 hcp 区域)

为了找出导致 MnPc 分子中心由亮的突起转变为暗的凹陷的物理起源, 我们做了一系列实验, 最终发现这一明暗转变是由于分子中心 Mn 离子上吸附了一个氢原子引起的. 首先, 我们发现 MnPc 分子中心的明暗转变是可逆的. 通过 STM 针尖在暗的 MnPc 分子中心上施加正电压脉冲 (例如, 约 2 V、持续 1 s), 可将单个分子中心由暗点变成亮点. 或者, 也可以通过将样品加热的方式, 将所有分子的中心由暗变亮. 这些实验现象表明分子中心吸附了某种外来原子或分子, 即氢原子或氢分子. 其次, 将样品保持在 4.2 K 下通入氢气 1000 Langmuir 后, STM 实验表明 MnPc 分子中心仍然呈现明亮的突起. 在 MnPc 分子周围, 可以观察到周期为 0.38 nm 的有序点阵, 这与固态氢 (111) 面晶体结构一致^[20-22]. 这些现象说明氢气分子与 MnPc 分子间作用很弱, MnPc 分子中心变暗不可能是由

于吸附氢气分子导致的. 再次, 实验发现, 为了将外来吸附物脱附, 需要施加的正电压脉冲最少为 1.28 V. 这说明吸附物与 MnPc 分子的相互作用较强, 应为化学吸附而非物理吸附. 因此吸附物不可能是氢气分子而应是氢原子. 最后, 我们在不同温度下 (80—300 K) 对样品通入氢气或者氢原子. 结果发现, 当通入氢气时, 只有在样品温度高于 120 K 时 MnPc 分子中心才会变暗; 而当通入氢原子时, 即使样品温度为 80 K, MnPc 分子中心也会变暗. 这些实验结果充分证明, MnPc 分子中心由亮点变成暗点, 是由于分子中心 Mn 离子吸附了一个氢原子引起的. 因此我们将吸附氢原子后中心变暗的分子标记为 H-MnPc 分子.

实验还发现 MnPc 分子首先占据 Au(111) 表面 $22 \times \sqrt{3}$ 鱼骨形重构条纹转角位置. 转角位置被完全占满后, MnPc 分子将优先吸附在 fcc 区

域, 而六角密堆 (hexagonal close-packing, hcp) 区域则完全没有分子吸附, 如图 1(b) 所示. 吸附氢原子后, 所有 MnPc 分子转变成了 H-MnPc 分子. 此时, 转角位置仍然被分子占据, 但是其他 H-MnPc 分子优先吸附在 hcp 区域, 而 fcc 区域则完全没有分子吸附, 如图 1(c) 所示. 在以往的研究中发现, 多种分子 (如, C_{60} , nitronaphtalene, FePc, TTF 等) 都优先吸附在 fcc 区域^[23–26], 并将这一现象归结为 Au(111) 表面 fcc 区域比 hcp 区域的电子势更高, 因而分子的吸附能更大, 从而吸附更稳定. 但是, 这种说法显然解释不了 MnPc 与 H-MnPc 分子不同的优先吸附位置. 我们的理论计算表明, MnPc 与 H-MnPc 分子在费米能级附近的态密度不同: MnPc 分子 d_z^2 轨道有电子填充, 而 H-MnPc 分子则几乎没有. 分子轨道的这些差异使其与基底的相互作用不同, 并可能导致不同的选择性吸附行为. 目前, 这一奇特吸附行为的物理根源仍不清楚, 还需要更深入细致的理论和计算研究.

4 MnPc/Au(111) 体系自旋态和近藤效应的调控

氢原子吸附不仅导致 MnPc 分子形貌发生变化, 而且直接改变了 MnPc/Au(111) 体系的电子态. 我们在 4.2 K 下测量了 MnPc 和 H-MnPc 分子中心的 dI/dV 谱, 如图 2(a) 所示. 对于 MnPc 分子, 其 dI/dV 谱在费米能级附近呈现明显的台阶状异常. 根据其形状和位置, 我们推断这是由于 Mn 离子的自旋和基底传导电子的耦合作用导致的近藤效应. 对于 H-MnPc, 其 dI/dV 谱在费米能级附近表现为没有特征的平缓曲线, 说明在此温度下近藤效应消失了. 通过 STM 针尖施加电压脉冲使氢原子脱附, 可得到与原始 MnPc 分子一致的 dI/dV 谱, 表明脱氢后分子恢复了原始的电子态. 因此, 我们通过氢原子吸附/脱附, 实现了 MnPc/Au(111) 体系电子态和近藤效应的可逆调控.

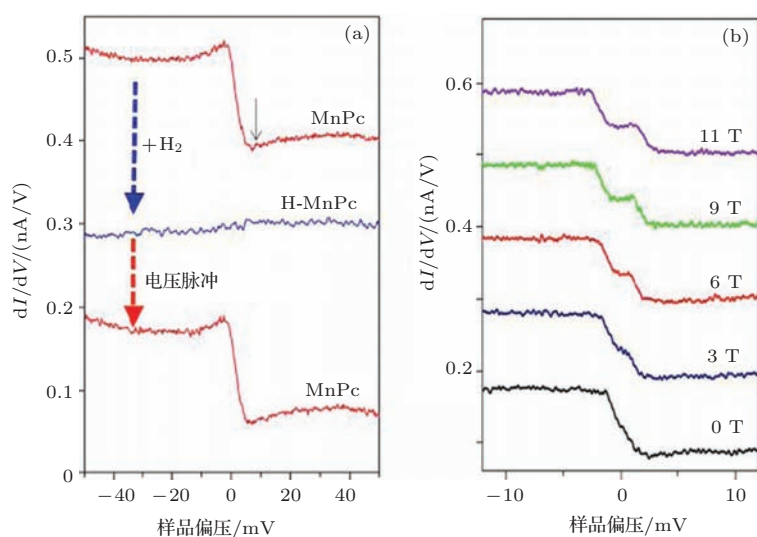


图2 (a) 吸氢和脱氢对 MnPc 分子中心 dI/dV 谱的影响; (b) MnPc 分子中心 dI/dV 谱随外加磁场的变化

近藤效应的典型特征就是近藤共振峰随温度的变化及其在磁场下的塞曼劈裂 (Zeeman splitting). 为了证实 MnPc/Au(111) 体系局域电子态在费米能级附近的台阶状特征为近藤共振峰, 我们测量了 MnPc 分子 dI/dV 谱随温度和外加磁场的变化. 为了减小热展宽, 提高 dI/dV 谱能量分辨率, 我们将样品温度降到 0.4 K, 并施加垂直于样品表面的强磁场, 测量了不同磁场下 MnPc 分子 dI/dV 谱, 如图 2(b) 所示. 正如我们预料, dI/dV

谱中费米能级附近台阶状特征在费米能级处发生了劈裂, 与近藤共振峰磁场下发生塞曼劈裂的物理图像一致. 另一方面, 我们也在不同温度下测量了 MnPc 分子的 dI/dV 谱. 实验发现, 单个 MnPc 分子在 20 K 左右就会在 Au(111) 表面因热扩散而无法稳定地进行 STM 成像和 dI/dV 谱测量. 但是, 整层 MnPc 分子由于形成密排结构, 即使在室温下也可以稳定地进行成像和 dI/dV 谱测量. 并且, 由于 MnPc 分子间主要是较弱的范德华作用, 对

dI/dV 谱的影响可以忽略不计, 因而相同实验条件下在整层 MnPc 分子中心测量的 dI/dV 谱与单个分子的 dI/dV 谱没有显著的差别. 因此, 我们在 77 K 下在整层 MnPc 分子中心测量了 dI/dV 谱, 发现其费米能级附近呈现没有特征的平缓曲线, 说明近藤效应在此温度下消失了, 体系的近藤温度低于 77 K. 实际上, 利用法诺 (Fano) 函数拟合在 MnPc 单分子上测量的台阶状近藤共振峰^[27], 给出 MnPc/Au(111) 体系的近藤温度 $T_k = 60$ K, 与在 77 K 下的测量结果显示近藤效应消失是一致的.

为了深入理解吸附氢原子导致的 MnPc 形貌和近藤效应的变化, 我们理论计算了氢原子吸附前后 MnPc/Au(111) 体系的结构和电子态. 理论计算优化后得到 H-MnPc 在 Au(111) 表面的稳定构型为氢原子吸附于 Mn 离子正上方. 图 3 (a) 给出了

基于 Tersoff-Hamann 近似计算模拟的 MnPc 和 H-MnPc 分子的 STM 图像^[28]. 从中可以看出, MnPc 分子中心的 Mn 离子相对于分子骨架更亮一些, 与实验所得的 STM 图像一致, 证实了 STM 图像分子中心的明亮突起确实来自 Mn 离子在费米能级附近的 3d 轨道. 在分子中心 Mn 离子的正上方吸附了一个氢原子后, 计算模拟的 STM 图像显示, 分子中心变成了相对于分子骨架更暗的凹陷, 与实验结果一致. 计算得到的氢原子与 MnPc 分子的吸附能为 1.75 eV, 与实验中为了脱附氢原子所需施加的电压脉冲数值大致相当, 表明氢原子是化学吸附在分子上. 另外, 吸附氢原子后 MnPc 分子平面与金基底的垂直距离相对于氢原子吸附前增加了 ~ 1 Å, 导致 Mn 离子的局域磁矩与基底自由电子之间的耦合明显减弱.

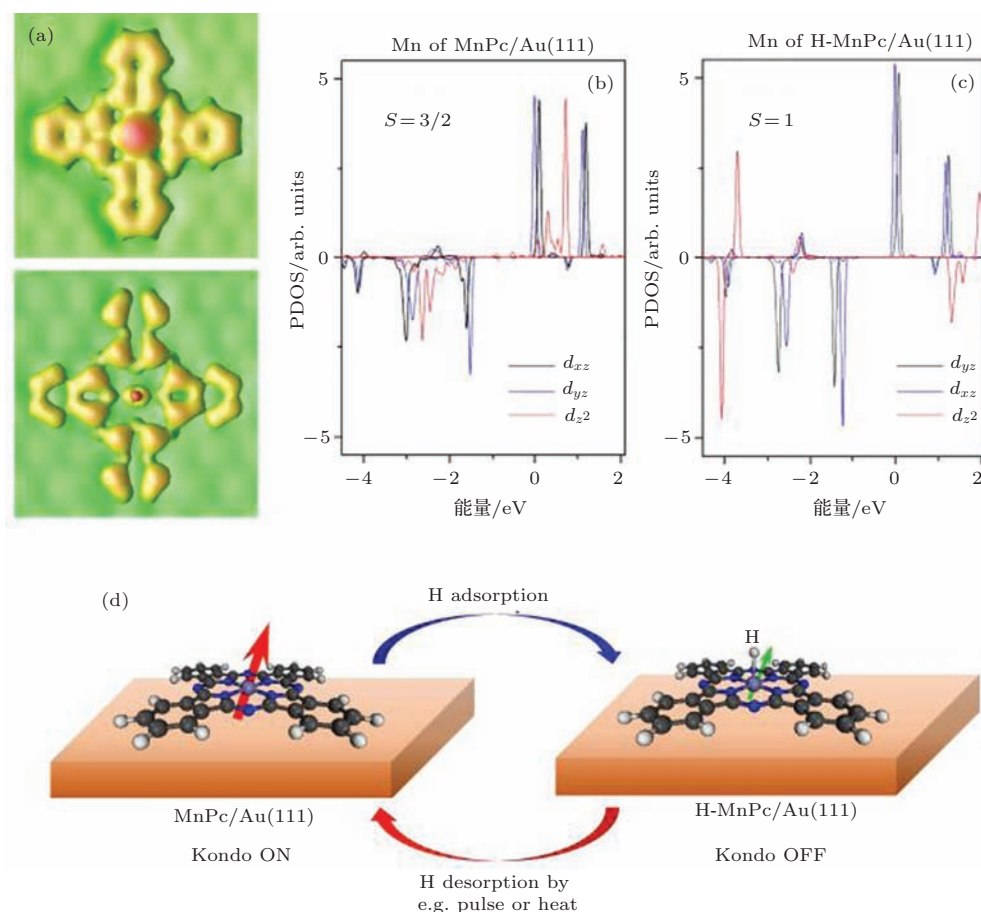


图 3 (a) 计算模拟的氢原子吸附前后 MnPc 分子 STM 图像; (b), (c) 计算得到的氢原子吸附前后 MnPc 分子中心 Mn 离子 d_{xz} , d_{yz} 和 d_z^2 轨道的投影态密度; (d) 通过氢原子吸附/脱附实现 MnPc/Au(111) 体系自旋态和近藤效应调控的示意图

我们还计算了氢原子吸附前后 MnPc 分子电子结构的变化. 图 3 (b), (c) 分别展示了 MnPc 和 H-MnPc 分子 d_{xz} , d_{yz} 和 d_z^2 三个轨道的投影电子态密度. 我们发现, 尽管氢原子吸附在 Mn 离子上

贡献了一个电子, 但 Mn 离子的总电子数几乎没有改变. 然而, d_{xz} , d_{yz} 和 d_z^2 三个轨道的态密度发生了很大改变, 且总自旋由 $3/2$ 降为 1 . 因此, Mn 离子自旋的减小来源于 d 轨道电子的重新排布.

我们知道近藤温度 $T_K \propto \exp(-1/\rho J)$ [29], 其中 ρ 和 J 分别表示传导电子的态密度和传导电子与局域磁矩交换耦合作用的强弱. 耦合作用 J 的减小会导致近藤温度 T_K 的降低. 如果实验中样品温度高于 T_K , 就观察不到近藤效应. 在我们的实验中, 氢原子吸附导致 MnPc/Au(111) 体系的近藤效应消失, 其物理根源是由于氢原子吸附导致 Mn 离子局域磁矩的减小, 以及分子平面与金基底间的距离增大进而分子磁矩与基底传导电子作用减弱共同造成的. 图 3(d) 展示了利用氢原子吸附/脱附, 实现 MnPc/Au(111) 体系自旋态和近藤效应可逆调控的示意图.

前面指出利用氢原子吸附/脱附可以实现 MnPc/Au(111) 体系的近藤效应和自旋态的可逆调控. 如果将氢原子吸附前后 MnPc/Au(111) 体系的状态分别看成“1”和“0”态, 那么我们就可以利用 STM 的单分子操纵能力, 在单分子水平实现信息存储. 我们根据 MnPc 分子优先吸附在 Au(111) 表面 $22 \times \sqrt{3}$ 鱼骨形重构条纹转角位置的特点, 精确控制分子沉积量, 使 MnPc 刚好占满转角位置. 由于转角呈周期结构, MnPc 分子以重构条纹为模板也自组装成规则的阵列. 将样品在室温下暴露

于氢气气氛后, 所有 MnPc 分子都因吸附氢原子而转变为 H-MnPc, 即所有分子都初始化为“0”状态. 此时, 所有分子中心在 STM 图像中均呈现暗的凹陷, 费米能级处 dI/dV 图像无任何特征, 显示近藤共振峰的消失, 如图 4(a) 所示. 利用 STM 针尖给特定分子施加电压脉冲, 使其从 H-MnPc 转变为 MnPc, 对应分子状态从“0”转变为“1”, 即实现了一比特 (bit) 信息的“写入”操作. 这时, 仅已进行信息写入的分子中心呈现明亮的突起, 其费米能级处 dI/dV 图像也呈现亮点, 对应近藤共振峰的出现. 图 4(b) 展示了我们用 STM 针尖写入的 V 形图案. 通过再次将样品暴露于氢气气氛后, 我们可以使所有的分子恢复到“0”状态, 从而擦除所有信息. 对于整层 MnPc 分子在 Au(111) 表面密排而成的阵列, 同样可以通过氢原子吸附/脱附实现 MnPc/Au(111) 体系的近藤效应和自旋态的可逆调控, 因而也可以在单分子水平实现信息存储. 图 4(c) 以一个 4×4 分子阵列为例进行了若干个 H-MnPc 分子的选择性脱氢. 由于分子间距为 1.4 nm, 利用该分子阵列进行信息存储, 每比特的尺度仅为 1.96 nm^2 , 信息存储密度高达 280 TB/in^2 ($1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm}$).

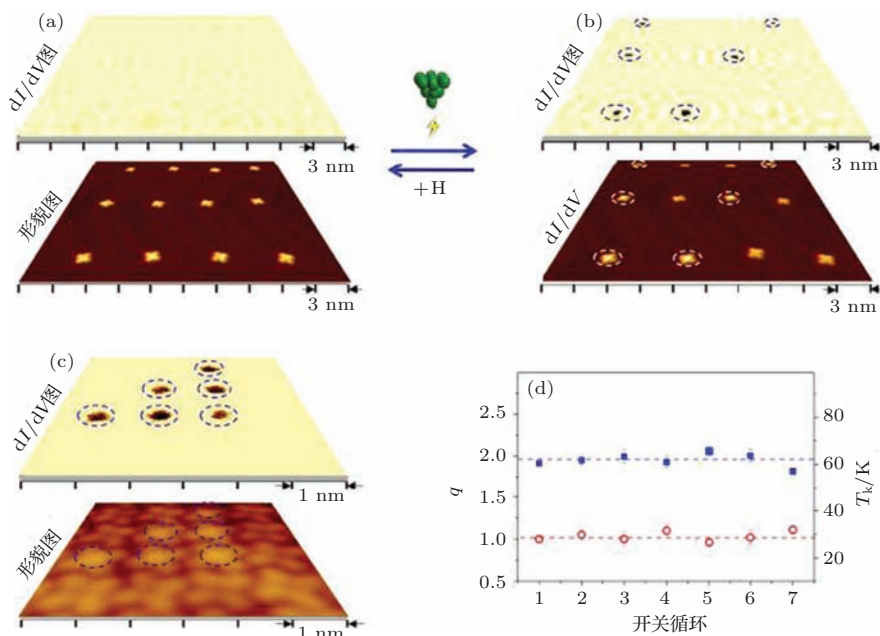


图 4 利用氢原子吸附/脱附调控 MnPc/Au(111) 的近藤效应开关, 从而实现信息储存 (a) H-MnPc 分子阵列的 dI/dV 图像和 STM 形貌图像; (b) 通过施加电压脉冲将部分 H-MnPc 选择性地转变为 MnPc 后, 分子阵列的 dI/dV 图像和 STM 形貌图像; (c) 通过施加电压脉冲将整层 H-MnPc 分子的部分分子选择性地转变为 MnPc 后, 分子阵列的 dI/dV 图像和 STM 形貌图像; (d) 经过多次信息写入和擦除 MnPc/Au(111) 体系近藤效应的 q 和 T_K 保持稳定

反复开关性能是信息存储单元的另一个重要参数. 我们对 MnPc 分子反复进行氢原子吸附、脱附实验, 并对测量的 MnPc 分子的近藤共振峰按照法诺函数拟合^[27], 得到每一次循环的代表性 T_K 和形状因子 q , 典型的值为 $T_K \sim 61.9 \pm 2.7$ K, q 为 -1.03 ± 0.05 . 图 4(d) 给出了多次循环的 T_K 和 q , 其值随开关循环保持稳定, 证明信息比特可以反复使用.

5 MnPc 在 Au(111) 表面吸附构型和电子结构的手征性调控

MnPc 分子不仅可以吸附一个氢原子, 也可能吸附多个氢原子. 我们将大约 0.01 单层 MnPc 分子沉积到 Au(111) 表面, 并在室温下通入 600 Langmuir 氢气. STM 图像显示有三种不同的分子结构, 如图 5(a) 所示. 如前文所述, 呈十字形结构且中心为明亮的突起的分子为 MnPc; 呈十字形结构且中心为暗的凹陷的为吸附了一个氢原子的分子, 即 H-MnPc. 除此之外, 还有一种分子呈蝴蝶状, 且仅有二重对称性. 并且, 这种分子的 STM 图像与扫描参数有关: 在相同偏压下, 隧穿电流较小时其 STM 图像与 H-MnPc 相似, 但在隧穿电流较大时其 STM 图像与 H-MnPc 明显不同, 如图 5(a) 所示. 我们通过实验和理论计算发现(见下文), 这种分子实际上是吸附了三个氢原子的 MnPc 分子, 即除了分子中心 Mn 离子正上方吸附了一个氢原子外, 在其 C-N 环外侧的两个相对的 N 原子上各吸附了一个氢原子. 因此, 我们将这种蝴蝶状分子记为 H₃-MnPc.

为了澄清这种蝴蝶状分子的具体结构, 我们进行了一系列实验. 我们首先确认了此分子结构的出现仅与氢气有关, 而其他气体(如, O₂ 或 CO)或杂质无关. 然后, 我们利用 STM 针尖对这种蝴蝶状分子进行原子/分子操纵, 发现施加 1.15 V 正电压脉冲, 可将这种分子首先脱氢变成 H-MnPc 分子, 此时可观察到隧穿电流的跳变(见图 5(c)插图); 再次施加 1.75 V 正电压脉冲可进一步脱氢变成 MnPc 分子, 如图 5(b) 所示. 这说明每个蝴蝶状分子至少吸附了两个或更多氢原子. 我们在固定电压(1.15 V)不同隧穿电流下先后将 178 个蝴蝶状分子成功地脱氢转变为 H-MnPc 分子. 根据隧穿电流的保持时间, 可计算出特定隧穿电流下的转变

率. 我们发现转变率 R 与隧穿电流 I 呈指数关系, 即 $R \propto I^N$, 其中 $N = 1.03 \pm 0.01$, 如图 5(c) 所示. N 值近似为 1, 说明这一脱氢过程是单电子过程. 考虑到蝴蝶状分子呈二重对称性, 那么其只可能吸附了两个或三个氢原子. 理论计算表明, MnPc 分子吸附两个氢原子的结构是不稳定的, 系统优化后两个氢原子将形成 H₂ 分子并脱附. 因此, 蝴蝶状分子可确定为 H₃-MnPc, 其中分子中心 Mn 离子正上方吸附了一个氢原子, 在其 C-N 环外侧的两个相对的 N 原子上各吸附了一个氢原子. 理论计算表明, 这种分子结构的确是稳定的, 其最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)位于费米能级以上 0.12 eV.

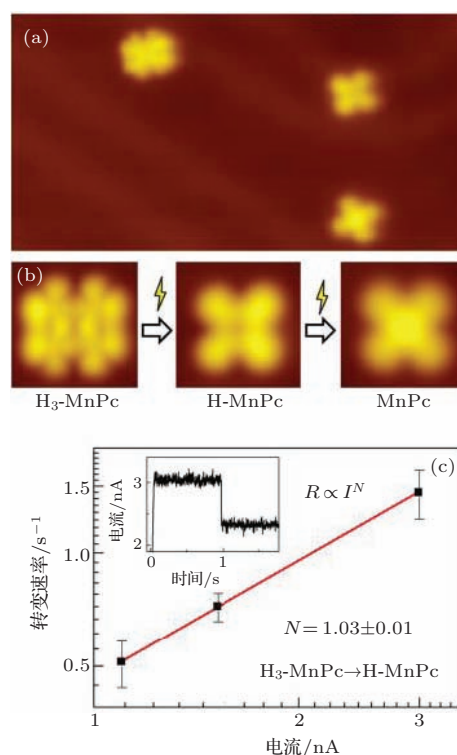


图 5 (a) 将 MnPc/Au(111) 暴露在氢气气氛后, STM 图像 (17 nm×9 nm) 显示有三种不同的分子; (b) 通过施加电压脉冲, 将一个 H₃-MnPc 分子两步脱氢得到 H-MnPc 和 MnPc 分子的 STM 图像 (2.1 nm×2.1 nm); (c) 施加固定电压 1.15 V, 将 H₃-MnPc 脱氢转变为 H-MnPc 的转变率随隧穿电流的变化曲线 (插图为隧穿电流随时间的变化曲线, 其中电流跳变表明分子发生了脱氢)

孤立的 MnPc 分子具有 D_{4h} 对称性, 因而无手征性. 吸附在 Au(111) 表面后, 分子的镜面对称轴与 Au(111) 表面的镜面对称轴 ($\langle 11\bar{2} \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向) 重合, MnPc/Au(111) 体系的对称性降低为 C_{2v} , 因而仍然无手征性, 如图 6(a) 所示. 吸附一个氢原子后, 因为氢原子吸附在分子中心 Mn 离子的正

上方, 所以H-MnPc/Au(111) 体系的对称性仍为 C_{2V} , 因而仍然无手征性, 如图6(b)所示. 对于 H_3 -MnPc 分子, 在其C-N 环外侧的两个相对的N原子上各吸附了一个氢原子, 因此分子本身的对称性仍为 C_{2V} , 因而没有手征性. 但是, 计算表明其Mn离子位于Au(111)表面的桥位(两个相邻金原子之间), 并且其沿Mn-N方向的镜面对称轴与Au(111)表面的镜面对称轴 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 有 15° 夹角, 如图6(c)所示. 因此, H_3 -MnPc/Au(111) 体系不再有镜面对称性, 即体系呈现手征性, 如图6(d)所示. 我们通过氢原子吸附, 实现了MnPc/Au(111) 体系的手征性的调控.

H_3 -MnPc 分子与H-MnPc 分子显示迥异的STM形貌, 反映了两者的电子结构也差别巨大. 为了比较MnPc, H-MnPc 和 H_3 -MnPc 三种分子的电子结构, 我们测量了三种分子的 dI/dV 谱, 如图7(a)–(c)所示. 类似于H-MnPc 分子, H_3 -MnPc 分子中心也没有出现近藤共振峰. 不同于MnPc 和H-MnPc 分子, 其分子骨架在费米能级以上0.08 eV 呈现很强的电子态, 即分子的LUMO. 图7(f), (g) 展示了样品偏压为0.08 V 时在不同手征性分子上采集的 dI/dV 图像. 可见分子的LUMO 也呈现手征性. 我们计算了 H_3 -MnPc 分子的LUMO(见

图7(h), (i)), 发现其也呈现手征性, 与实验结果一致. H_3 -MnPc 分子轨道的手征性, 可能导致其呈现一系列奇特的光电特性.

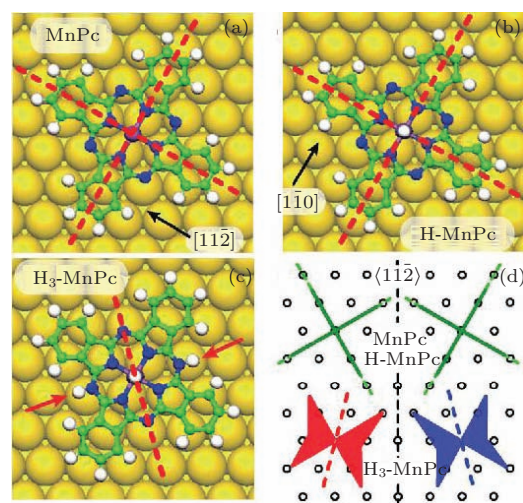


图6 氢原子吸附引起的分子对称性破缺 (a), (b)MnPc 和H-MnPc 分子在Au(111) 表面的吸附构型(两种分子的镜面对称轴(虚线)与金基底的镜面对称轴重合, 因而没有手征性); (c) H_3 -MnPc 分子在Au(111) 表面的吸附构型(其中红色箭头指出吸附在两个相对的氮原子上的氢原子. 分子的镜面对称轴与金基底的镜面对称轴有夹角, 因而分子体系呈现手征性); (d) 十字形MnPc 和H-MnPc 分子与蝴蝶状 H_3 -MnPc 分子在Au(111) 表面吸附的镜面对称轴的变化示意图

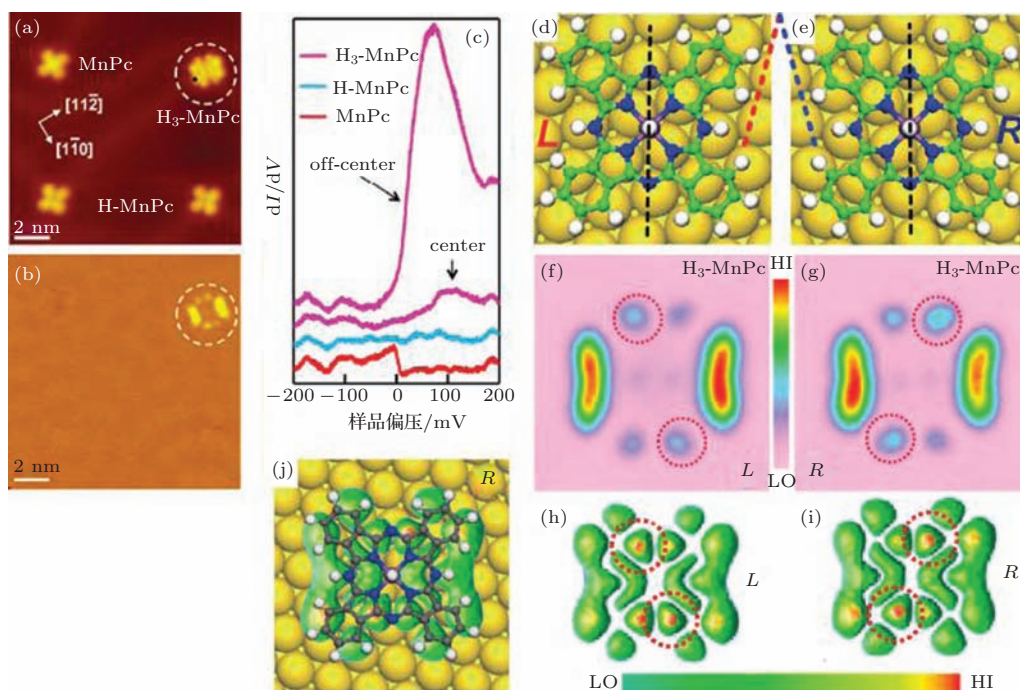


图7 H_3 -MnPc 分子电子结构呈现手征性 (a) MnPc, H-MnPc 和 H_3 -MnPc(圆圈) 分子的STM形貌图像; (b) 同一区域测量的 dI/dV 图像 ($U = 100$ mV); (c) 在MnPc, H-MnPc, H_3 -MnPc 分子中心及 H_3 -MnPc 分子骨架上测量的 dI/dV 谱; (d), (e) 理论计算优化后不同手征性的 H_3 -MnPc 分子吸附构型(黑色虚线表示 H_3 -MnPc 分子的镜面对称轴); (f), (g) 不同手征性 H_3 -MnPc 分子的 dI/dV 图像呈现手征性; (h), (i) 理论计算的 H_3 -MnPc 分子LUMO 呈现手征性; (j) 理论计算的 H_3 -MnPc 分子LUMO 与分子模型

6 结 论

本文利用极低温强磁场超高真空扫描隧道显微镜系统, 结合第一性原理计算, 系统研究了氢原子吸附对金表面吸附的MnPc分子的自旋、手征性和吸附位置的可逆调控. 通过将金表面吸附的MnPc分子暴露于氢气或氢原子环境, 使得分子中心的磁性离子吸附单个氢原子, 从而实现体系自旋由3/2到1及近藤效应由开到关的转变. 通过施加局域电压脉冲或者给样品加热, 可以实现单个或所有分子脱氢, 从而恢复体系的自旋态和近藤效应. 氢原子吸附还导致分子的优先吸附位置从金表面的面心立方堆垛区域变成了六角密排堆垛区域. 三个氢原子吸附于同一MnPc分子上, 可导致分子对称性的降低及手征性的出现, 进而使得分子轨道也呈现手征性. 这项工作为金属酞菁分子未来在分子电子学、自旋电子学、气体传感器等方面的应用提供了新思路.

参考文献

- [1] Aradhya S V, Venkataraman L 2013 *Nature Nanotech.* **8** 399
- [2] Bogani L, Wernsdorfer W 2008 *Nature Mater.* **7** 179
- [3] Song H, Reed M A, Lee T 2011 *Adv. Mater.* **23** 1583
- [4] Binning G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 57
- [5] Liao M S, Scheiner S 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9780
- [6] Zhao A D, Li Q X, Chen L, Xiang H J, Wang W H, Pan S, Wang B, Xiao X D, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2005 *Science* **309** 1542
- [7] Fu Y S, Ji S H, Chen X, Ma X C, Wu R, Wang C C, Duan W H, Qiu X H, Sun B, Zhang P, Jia J F, Xue Q K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256601
- [8] Gao L, Ji W, Hu Y B, Cheng Z H, Deng Z T, Liu Q, Jiang N, Lin X, Guo W, Du S X, Hofer W A, Xie X C, Gao H J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 106402
- [9] Wang Y F, Kröger J, Berndt R, Hofer W A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3639
- [10] Liu L W, Yang K, Jiang Y H, Song B Q, Xiao W D, Li L F, Zhou H T, Wang Y L, Du S X, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2013 *Scientific Reports* **3** 1210
- [11] Liu L W, Yang K, Xiao W D, Jiang Y H, Song B Q, Du S X, Gao H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 023110
- [12] Yang K, Liu L W, Zhang L Z, Xiao W D, Fei X M, Chen H, Du S X, Ernst K H, Gao H J 2014 *ACS Nano* **8** 2246
- [13] Kresse G 1995 *Phys. Rev. B* **47** 558(R)
- [14] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [15] Barth J V, Brune H, Ertl G, Behm R J 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9307
- [16] Jiang Y H, Liu L W, Yang K, Xiao W D, Gao H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 096401
- [17] Jiang Y H, Xiao W D, Liu L W, Zhang L Z, Lian J C, Yang K, Du S X, Gao H J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 21750
- [18] Mao J H, Zhang H G, Jiang Y H, Pan Y, Gao M, Xiao W D, Gao H J 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 14136
- [19] Yang K, Xiao W D, Jiang Y H, Zhang H G, Liu L W, Mao J H, Zhou H T, Du S X, Gao H J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 14052
- [20] Mao H K, Hemley R J 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 671
- [21] Gupta J A, Lutz C P, Heinrich A J, Eigler D M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115416
- [22] Yang K, Xiao W D, Liu L W, Fei X M, Chen H, Du S X, Gao H J 2014 *Nano Research* **7** 79
- [23] Xiao W D, Ruffieux P, Ait-Mansour K, Gröning O, Palotas K, Hofer W A, Gröning P, Fasel R 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 21394
- [24] Böhrringer M, Morgenstern K, Schneider W D, Wühn M, Wöll C, Berndt R 2000 *Surf. Sci.* **444** 199
- [25] Cheng Z H, Gao L, Deng Z T, Jiang N, Liu Q, Shi D X, Du S X, Guo H M, Gao H J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9240
- [26] Fernandez-Torrente I, Monturet S, Franke K J, Fraxedas J, Lorente N, Pascual J I 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 176103
- [27] Fano U 1961 *Phys. Rev.* **124** 1866
- [28] Tersoff J, Hamann D R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998
- [29] Hewson A C 1993 *The Kondo problem to heavy fermions* (Cambridge University Press)

SPECIAL ISSUE — Control of electronic states in surface low-dimensional structures

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

Xiao Wen-De[†] Liu Li-Wei Yang Kai Zhang Li-Zhi Song Bo-Qun
Du Shi-Xuan Gao Hong-Jun[‡]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 12 January 2015; revised manuscript received 6 February 2015)

Abstract

Metal-phthalocyanines (MPcs) and their derivatives have attracted increasing interest in recent years, due to their potential applications in molecular electronics, spintronics, sensors, and so on. To this end, it is essential to tune the structural, electronic and spin properties of MPcs. Using the low-temperature scanning tunneling microscopy (LT-STM), we demonstrate that the spin, chirality and adsorption site of MnPc on Au(111) surface can be tuned by hydrogen atoms. STM experiments and density functional theory (DFT) calculations reveal that the preferential adsorption sites for the MnPc molecules may switch from the fcc regions to the hcp regions on the Au(111) surface after a hydrogen atom is adsorbed on top of the central Mn ion of each MnPc molecule. Moreover, the molecular spin decreases from $S = 3/2$ to $S = 1$ and the molecule-substrate coupling is weakened after the adsorption of a hydrogen atom on a MnPc molecule, leading to the quenching of Kondo effect at 4.2 K. However, the molecular spin and Kondo effect can be recovered by local voltage pulse or sample heating. Adsorption of three hydrogen atoms on a MnPc molecule not merely lowers the molecular symmetry from 4-to 2-fold, but also breaks down the mirror symmetry of the entire adsorbate complex (molecule and surface), thus rendering it to become chiral without any realignment at the surface. Dehydrogenation of the adsorbate by means of inelastic electron tunneling can also restore the mirror symmetry of the adsorbate complex. STM experiments as well as DFT calculations show that the chirality is actually imprinted into the molecular electronic system by the surface, i.e., the lowest unoccupied orbital is devoid of mirror symmetry. Our novel reversible spin and hand control scheme can be easily realized at single-molecule level, thus opening up a new avenue to broader applications based on the molecular electronic and spin states.

Keywords: scanning tunneling microscopy, metal-phthalocyanine, spin state, chirality

PACS: 68.37.Ef, 73.61.Ph, 73.22.-f, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.64.076802

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB929103, 2011CB921702), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20973196, 10834011, 60921092).

[†] Corresponding author. E-mail: wdxiao@iphy.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: hjgao@iphy.ac.cn

Au(111)表面吸附单个八乙基钴卟啉分子的电子态和输运性质调控

李竞成 赵爱迪 王兵

Controlling the electronic states and transport properties of single cobalt(II)octaethylporphyrin molecule adsorbed on Au(111) surface

Li Jing-Cheng Zhao Ai-Di Wang Bing

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 076803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.076803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

共轭聚合物中链内无序效应对极化子输运的影响

Effects of intrachain disorder on polaron transport in conjugated polymer

物理学报.2013, 62(16): 167202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167202>

InGaAs 薄膜表面的粗糙化过程

Roughening and pre-roughening processes on InGaAs surface

物理学报.2013, 62(3): 036802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036802>

表面效应对 Li 掺杂的 ZnO 薄膜材料 p 型电导的影响

The surface effect on the p-type conductivity of Li-doped ZnO film

物理学报.2012, 61(15): 157301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157301>

锰的硅化物薄膜在 Si(100)-2 $\times$ 1 表面生长的 STM 研究

STM study of growth of manganese silicide thin films on a Si(100)-2 $\times$ 1 surface

物理学报.2012, 61(6): 066801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.066801>

专题: 表面低维结构的电子态调控

Au(111)表面吸附单个八乙基钴卟啉分子的电子态和输运性质调控*

李竟成¹⁾²⁾ 赵爱迪^{1)†} 王兵¹⁾

1) (中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2015年1月12日收到; 2015年1月24日收到修改稿)

通过低温超高真空扫描隧道显微镜及其谱学方法研究并展示了分子配体在调控表面吸附的单个八乙基钴卟啉 (CoOEP) 分子的电子态和输运性质中的重要作用. 通过单分子剪裁可以脱去该分子外围的甲基, 并在中心钴原子的微分电导谱中观察测到 d 轨道共振到近藤共振的演变. 实验结果结合第一性原理的理论计算研究表明, 在脱去甲基前后中心钴原子的化学环境和磁矩均未发生显著变化, 这一演变可以通过一个简化模型来阐释并被归结为脱去甲基后分子配体与衬底成键改变了体系隧穿参数所导致. 此外, 实验结果表明 CoOEP 分子配体的输运性质可受到分子间距离和范德华相互作用的显著调控. 在 CoOEP 低聚体中位于分子之间的乙基被抬高, 同时在其微分电导谱中 0—0.8 V 区域内新出现一个强的共振峰. 这一新的共振峰表现出等间距的多峰细节, 其峰间距与卟啉环和乙基之间的 C—C 键伸缩模式能量符合. 这一新共振峰的出现被归结为由于分子局部与衬底耦合减弱形成双结隧穿体系所导致的振子态隧穿峰.

关键词: 扫描隧道显微学, 单分子, 近藤效应, 振子态**PACS:** 68.37.Ef, 72.10.Fk, 73.20.Hb, 63.22.-m**DOI:** 10.7498/aps.64.076803

1 引言

分子是能够实现特定功能的最小物质单元, 单个分子及团簇由少量数目的原子所构成, 其本质上是量子力学的, 并且由于维度、尺寸等的限制, 使其表现出各种新颖的量子效应. 在单分子尺度上研究分子的电子态、自旋态和输运行为将为实现基于分子的自旋电子器件、磁存储和量子信息等提供科学依据和研究基础. 扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 由于提供了对表面及其吸附体系的原子级空间分辨率以及强大的实空间操纵能力, 成为探测单分子及团簇并实现其结构调控的有力工具. 卟啉和酞菁是一类重要的分子家族, 其在生命科学、光电器件等领域有着重要的应

用和科学研究价值. 这一类分子为平面大环结构, 其中心可以嵌入单个金属原子从而有效调控分子的光学、电子学和自旋性质. 近年来, 利用扫描隧道显微学方法研究金属卟啉和金属酞菁分子吸附在表面上的自旋态调控和电子输运等行为得到了广泛关注, 并取得了很多重要的研究进展^[1–17]. 之前的研究已经表明, 酞菁和卟啉分子的电子态、自旋态和磁性与其分子和其所吸附的衬底的相互作用密切相关^[4–6,8–11]. 这些研究主要关注于分子中心金属原子, 选择不同的金属原子和调制分子中心金属原子与衬底的相互作用被利用成为调控分子电子态与自旋态的重要手段. 而实际上分子配体可以通过化学手段修饰丰富多样的基团, 理论上应可以提供更丰富和更强的调控能力. 然而迄今为止, 分子

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB921400)、国家自然科学基金 (批准号: 11074236, 21473174, 51132007) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (批准号: KJCX2-EW-J02, XDB01020100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: adzhaio@ustc.edu.cn

配体在分子电子态和电子输运性质调控中的作用的实验和理论研究都还十分有限.

在本项研究中,我们将展示分子配体外围基团对于分子的电子态和电子输运行为的重要调制作用. 我们选择八乙基钴卟啉(cobalt(II)octaethylporphyrin, CoOEP)分子作为研究对象. 这一分子由卟啉配体和中心镶嵌的单个钴原子构成,其配体外围的八个碳原子连有八个乙基基团. 我们的研究表明,通过调控分子配体外围的乙基可以有有效的调控分子的电子态和自旋电子输运行为. 首先,我们发现通过单分子选键化学的方法可以有效地使配体外围的乙基解离脱去甲基,并与衬底成键. 在依次脱去外围的甲基后,分子中心钴原子在费米面附近的电子态发生了显著的变化,逐渐从典型的d电子态演变到典型的近藤效应. 然而实验结果和理论计算表明,脱去甲基的CoOEP分子中心钴原子与Au衬底的距离及其磁矩都没有发生明显变化,因此,我们利用一个简单模型将此处近藤效应的产生和演变归结于分子配体与衬底成键导致隧穿参数发生改变从而控制了近藤效应的产生条件. 其次,我们发现在紧密聚合的 C_2 对称的CoOEP二聚体和 C_3 对称的三聚体中,与邻近分子相邻的乙基的表现高度增大了约0.4 Å,表明这些乙基由于分子间相互作用被显著抬高,而非紧密聚合的低聚体则没有显著变化. 而与此同时,在这些乙基上测量的隧穿谱的费米面以上0—0.8 eV之间新出现一个显著的共振峰. 更高分辨的隧穿谱表明这一新的共振峰由多个等间距的共振峰构成,这是典型的振子态隧穿峰的表现,其峰间距能量差恰好与乙基和卟啉环连接的C—C键的伸缩模式能量相符. 我们认为在这些乙基中,由于乙基被抬高导致分子局部从强耦合的单结隧穿区域进入较弱耦合的双结隧穿区域,从而使其在费米面上方出现新的振子态隧穿峰. 我们的这些研究表明表面吸附的单分子中分子配体同样对于调控分子电子态和电子输运起重要作用.

2 实验过程

实验是在低温超高真空扫描隧道显微镜(LT-UHV-STM, Omicron GmbH)中进行的,本底压强维持在 3×10^{-11} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$). 测量时使用的是经过电化学腐蚀的W针尖(good-fellow),该W针尖在扫描前经过真空氩离子束轰击以使其表面洁净. 实验所用的Au衬底是在云

母表面沉积的金膜,并在真空腔中用能量为1 kV的氩离子束轰击,再在300 °C退火,以得到洁净和原子级平整的Au(111)表面. 钼坩埚里的CoOEP分子粉末(Sigma-Aldrich, 纯度97%)首先在超高真空腔体里长时间加热去气,然后通过热蒸发沉积到正对坩埚的金膜上,得到分子覆盖度约为0.02单层(单层定义为分子紧密排列铺满整个表面)的样品,然后样品被转移到扫描腔. 在采集STM图像和 dI/dV 微分电导谱(STS)时,样品温度维持在5 K. STM图像为恒流模式下得到,STS谱通过锁相放大器施加幅度为5 mV、频率为500 Hz的调制信号得到. CoOEP分子外围甲基的剪裁是通过将针尖悬于分子上方施加+3.5 V的样品偏压脉冲实现的,这一方法已经被成功地用于多种分子内部的化学键剪裁^[4,18]. 为了更好的分析和理解实验结果,我们对吸附于Au(111)表面的CoOEP和去甲基后的CoOEP做了第一性原理的计算. 我们用slab模型来考虑这一吸附体系,考虑了3层Au原子的衬底,具体的理论计算方法与我们之前类似体系所采用的一致^[4].

3 结果与讨论

3.1 分子中心钴原子近藤效应的调控

图1(a)和(b)展示了CoOEP分子沉积到表面的STM图像. CoOEP分子的结构示意图见图1(c),中心的Co原子通过配位键跟卟啉环内的N原子成键,卟啉环外侧的8个H原子被8个乙基所取代,文中后面涉及的分子外围的碳原子分别标记为 C_P , C_B 和 C_A . 当CoOEP分子沉积到Au(111)表面后,有些CoOEP分子聚集在一起形成二聚体或多聚体,但也有相当一部分单个的CoOEP分子散落在Au(111)表面上(图1(a)). 单个的CoOEP分子倾向于吸附在Au(111)重构表面的拐角点或者是fcc面上. 由于CoOEP分子具有 C_{4V} 对称性,而重构后的Au(111)表面fcc区域若只考虑第一层Au原子是具有 C_{3V} 对称性的六角密堆结构,对称性的不匹配导致CoOEP分子在Au(111)表面有不同的取向. 图1(b)给出了单个CoOEP分子的特写形貌像,这个特写形貌像上分子外围有明显的8个亮点,这应该对应于CoOEP分子的8个乙基,这说明CoOEP分子是水平吸附到Au(111)表面的,而CoOEP分子的8个乙基则在Au(111)表面上立起来.

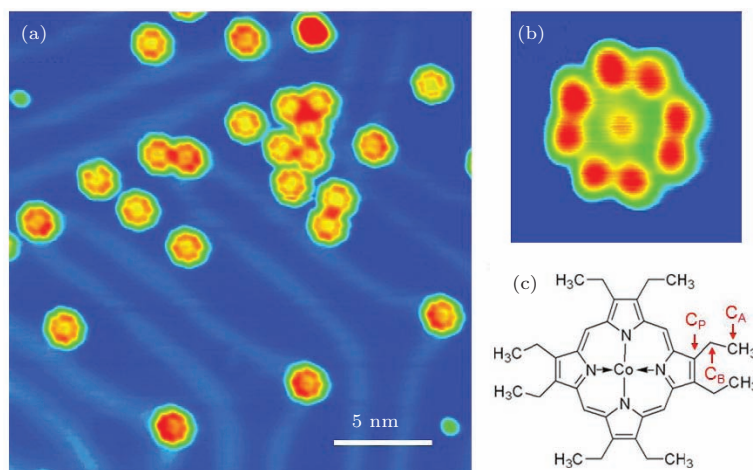


图1 (a) 沉积到 Au(111) 表面的 CoOEP 分子的 STM 形貌像 (扫描参数: +1.2 V, 0.4 nA); (b) 单个 CoOEP 分子的 STM 形貌像 (扫描参数: -0.9 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 3 nm × 3 nm); (c) CoOEP 分子的结构示意图

图2中显示了通过分子剪裁来调控 CoOEP 分子的近藤效应的过程. 在剪裁之前, 吸附在 Au(111) 表面的 CoOEP 分子没有观测到近藤效应, 如图2(e)中的谱a所示. 其 dI/dV 谱的费米面以下 50 mV 处存在一个半高全宽为 240 mV 的共振峰, 我们认为这一共振峰起源于中心 Co 原子的 d_z^2 轨道与金属衬底的杂化, 与吸附于 Au(111) 表面的钴酞菁 (CoPc) 分子类似^[4]. 由于 CoOEP 分子外围是 8 个乙基, 而且乙基伸出的方向是背离 Au(111) 表面的, 所以传导电子与中心 Co 原子的相互作用来源于它们之间的直接耦合, 与配体基本上无关. 在实验中, 我们通过 STM 针尖在 CoOEP 分子的瓣上施加 +3.5 V 的电子脉冲以切割掉部分基团, 从而使配体与 Au(111) 成键. 这种利用针尖电压脉冲的方法有可能使得局部的 C—C 键或 C—H 键断裂. 同时由于 CoOEP 分子整体是大 π 键且相邻乙基的距离很近, 所以一次脉冲可以不止切割掉一个甲基. 图2(a)—(d) 给出了施加 3 次脉冲前后的 STM 形貌像. 在图2(d) 形貌像上我们可以看到, 切割后的 CoOEP 分子外围的八个亮点已经全部消失, 可以说明 CoOEP 分子的甲基被全部剪裁脱去. 如果甲基没有被脱去, 那么 STM 图像上应该仍然能看到亮点, 因此我们认为实验中脱去的确实是甲基而不是仅脱去其中某些氢原子, 同时, 第一性原理计算给出吸附于 Au(111) 表面的乙基内的 C_A — C_B 键 (图1(c)) 键长为 1.52 Å, 而乙基和卟啉环之间的 C_P — C_B 键键长为 1.48 Å, 表明 C_A — C_B 键比 C_P — C_B 键更容易断裂, 这也进一步验证了实验中确实脱去的是甲基. 图2(e) 给出了在切割甲基过程中的中心 Co 原子的 dI/dV 谱的变化,

图2(f) 为中心 Co 原子的表观高度变化. 可以看到, 当甲基被逐步切割掉的过程中, 中心 Co 原子 d_z^2 轨道与金属衬底的杂化也被逐步改变, 导致了 d_z^2 轨道与金属衬底的杂化展宽所形成的共振隧穿峰逐步变窄和不对称, 并最终演化成甲基被完全切割掉之后的近藤共振峰. 为了验证这是一个近藤共振峰, 而不是其他因素导致的费米面零偏压反常共振, 我们也对这一共振峰进行了变温实验, 图2(g) 给出了不同温度下的 dI/dV 谱线. 我们将不同温度下的近藤共振峰使用法诺线形来拟合得到共振宽度, 如图2(h) 所示. 我们可以看到, 随着温度从 5 K 增加到 35 K, 这一共振峰的峰宽明显增加, 这与近藤效应的模型相符合. 用如下公式拟合峰宽随温度变化曲线可以得到体系的近藤温度 T_K ^[4,8]:

$$\Gamma = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2}, \quad (1)$$

其中 Γ 为峰宽, k_B 为波尔兹曼常数. 拟合曲线给出脱甲基后 CoOEP 分子中心 Co 原子的近藤温度 T_K 约 82 K. 我们也同时对位于 Au(111) 表面重构拐角处的 CoOEP 分子做了同样的剪裁, 在剪裁后的分子中心测得的 dI/dV 谱中同样出现显著的近藤效应, 且其峰形与峰宽与 fcc 表面上的剪裁后分子一致, 表明剪裁后分子中心的近藤效与分子在表面的吸附位置无明显关系.

为了更好的阐释实验结果, 我们分别对完好的 CoOEP 分子和脱去八个甲基后的 CoOEP 分子进行了第一性原理的理论计算和模拟. 图3 给出了优化后的结构模型. 理论模拟结果显示, CoOEP 分子中心的 Co 原子吸附在 Au(111) 的中心空位上 (hollow sites), 且分子外围的八个乙基均向面外立

起, 与图1中得到的STM实验结果符合. 而脱掉甲基后的d-CoOEP分子与完好的CoOEP分子相比, 中心Co原子仅被稍稍抬高了约0.15 Å, 而由于甲基被剪切, 剩下自由C键可跟衬底成键, 从而导致CoOEP的外环稍微向下弯曲. 这与实验测

得的形貌像和表观高度变化幅度十分一致. 同时我们的理论计算结果表明, 自由吸附在Au(111)表面的CoOEP分子中心Co原子的磁矩是 $0.5 \mu_B$, 而脱去甲基后的d-CoOEP分子的Co原子的磁矩是 $0.6 \mu_B$, 并无显著改变.

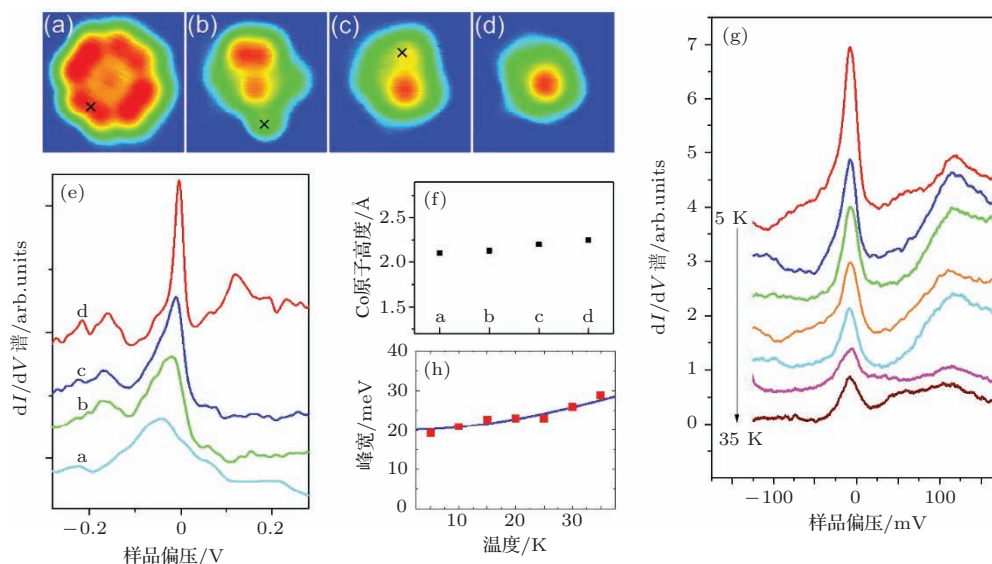


图2 (a)–(d) STM针尖诱导的脱甲基过程(在图中的“×”位置上依次施加了+3.5 V的脉冲, 脉冲时间为100 ms, 图像扫描参数均为: +1.2 V, 0.4 nA, $2.5 \text{ nm} \times 2.5 \text{ nm}$); (e) 在(a)–(d)中心Co原子上测量得到的 dI/dV 谱(−50 mV处的峰逐渐演变成位于费米面的尖锐的共振, 这是近藤效应的典型表现); (f) 在(a)–(d)中心Co原子上的高度变化; (g) 展示了脱甲基后的CoOEP分子中心近藤共振峰随温度从5 K升到35 K的变化(表现出典型的近藤效应行为); (h) 不同温度下的近藤峰用法诺拟合得到的宽度以及通过(1)式拟合得到的曲线(拟合给出 $T_K \sim 82 \text{ K}$)

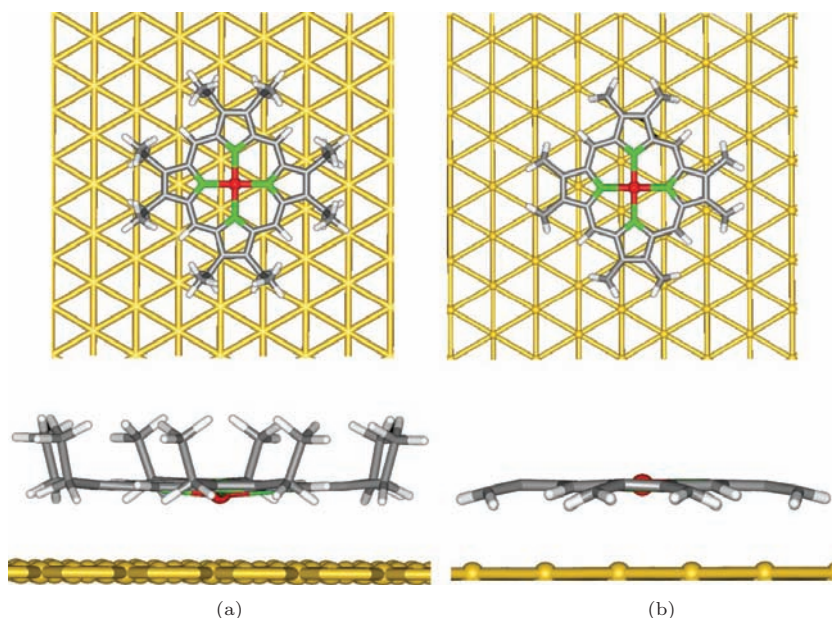


图3 (a) 第一性原理模拟的Au(111)表面单个CoOEP分子的吸附模型示意图(上图是俯视图, 下图是侧视图); (b) 切掉甲基后的d-CoOEP分子的吸附模型示意图(上图是俯视图, 下图是侧视图)

从上述实验和理论结果我们可以看到, 虽然同样是分子剪裁使得近藤效应出现, 但脱甲基前后的CoOEP与作者之前所研究过的脱氢前后的

CoPc的性质均有显著的不同. 在CoPc脱氢的例子中, 脱氢后的钴酞菁分子也显示了近藤峰, 不同的是, 自由吸附的CoPc分子在Au(111)表面没

有磁性, 而脱氢后的 CoPc 中心 Co 原子的磁矩是 $1.03 \mu_B$, 分子发生强烈形变使其中心 Co 原子的高度也显著升高了 $0.8 \text{ \AA}$. 所以中心 Co 原子处近藤峰的出现源于 Co 原子磁性的恢复, 而磁性的恢复则是由于原子与衬底之间间距的显著增加^[4]. 而在这里, 吸附于 Au(111) 表面的 CoOEP 分子原本就具有 $0.5 \mu_B$ 磁矩, 但却未观测到近藤效应; 脱去甲基后的分子也未发生强烈形变, 其中心 Co 原子与 Au 衬底间距仅增加了 $0.15 \text{ \AA}$, 而此时却观测到近藤效应. 考虑到 Co 原子的局域化学环境并未发生显著变化, 而其自旋电子输运行为却随着甲基的依次脱去发生显著改变, 这说明近藤效应的出现应主要起源于脱去甲基后分子配体外围与衬底的成键.

为理解 CoOEP 分子脱甲基前后的自旋电子输运行为的差异, 我们拟采用一个简单的模型来定性解释实验现象^[19,20]. 我们知道近藤效应源于局域磁性杂质的自旋和传导电子的耦合作用^[21], 在低温下近藤效应会导致磁性杂质局域态密度的费米面附近出现尖锐的共振峰^[22]. 对于含有磁性金属卟啉或酞菁分子, 其吸附在金属衬底表面上的近藤效应由两方面的因素共同决定, 一是中心金属原子的自旋直接与传导电子耦合, 二是中心金属原子的自旋通过配体与传导电子耦合. 这里分子配体可视为四个瓣与 Co 原子相连, 因此可以简化成原子轨道模型并通过如下的哈密顿量 u 来描述这一体系^[19,20]:

$$\hat{H} = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle; \sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U n_{\text{Co}\uparrow} n_{\text{Co}\downarrow}, \quad (2)$$

其中 $c_{i\sigma}^\dagger$ 是位置 i 处自旋为 σ (自旋向上或向下) 的电子产生算符, $n_{\text{Co}\sigma}$ 是 Co 原子的占据数算符; ϵ_i 为原子轨道能量, U 是在 Co 原子上的库仑排斥能; t 代表跳跃矩阵元: $t_{\text{Co},t}$ (Co 原子/STM 针尖), $t_{\text{Co},\text{Au}}$ (Co 原子/Au 衬底), $t_{\text{Co},l}$ (Co/分子瓣), $t_{l,l}$ (瓣间跳跃), $t_{l,\text{Au}}$ (分子瓣/Au 衬底), $t_{t,l}$ (针尖/分子瓣). 在这一模型框架下, 近藤效应的出现和宽度都受到这些跳跃矩阵元的调制. 在我们的实验中, 当我们逐步剪裁掉外围的甲基时, 实验上得到的表观高度和第一性原理给出的计算结果都表明 Co 原子和 Au 衬底之间的相互作用变化较小, 而在恒高扫描模式下, Co 原子和针尖相互作用无变化, 分子形变很小也表明针尖和瓣的相互作用也变化较小. 而我们知道, 瓣和衬底之间相互作用由于甲基的脱去产

生悬挂键从而发生较大变化, 因此我们认为瓣和衬底之间的跳跃矩阵元 $t_{l,\text{Au}}$ 发生了显著改变, 同时瓣和瓣之间的耦合 $t_{l,l}$ 也随着甲基的依次脱去从零逐渐增强, 这两个因素共同决定了近藤效应的产生和宽度变化, 也可以用于定性解释实验得到的从 d 轨道共振到近藤效应的演变. 这里与我们之前所做的 CoPc 在 Au 上脱氢的实验不同的是, 这里 Co 原子的磁矩并未发生明显变化, 而 CoPc 在 Au 上脱氢则是磁矩从完全淬灭恢复至约 $1 \mu_B$, 因此在 CoPc 脱氢实验中的近藤效应产生是一个突然的过程, 只有当分子完全形变隆起才会产生近藤效应, 而这里 CoOEP 脱甲基的实验中近藤效应的出现则是一个演变过程.

3.2 分子配体电子态和输运性质的调控

在这一部分中我们将展示在同一分子体系中分子间弱的相互作用是如何显著影响分子内局域的电子输运行为的. 在同一个样品中, 我们可以看到除了单个的分散的 CoOEP 分子外, 还常见几个 CoOEP 分子形成的低聚体, 如图 4(a) 所示. 在仔细观察这些低聚体的扫描隧道图像时, 我们发现这些低聚体中与其他分子相邻的乙基往往会变得更亮. 譬如, 图 4(b) 和 (c) 所示的 C_2 对称性和 C_3 对称性的二聚体和三聚体中可以明显看到分子之间区域的乙基比其他乙基要高出很多. 图 4(d) 中我们选择了一个五聚体, 其由一个 C_3 三聚体和一个 C_2 二聚体构成, 通过侧向的轮廓线我们可以看到这两种乙基的高度差约为 $0.4 \text{ \AA}$. 而分子本身的高度约 $2 \text{ \AA}$, 因此这个高度差对于表面吸附的 CoOEP 分子来说是异乎寻常的大. 我们知道恒流模式下得到的 STM 图像上的高度差来源于分子真实的几何高度起伏和电子态密度不同导致的表观高度差. 通过 -2 V 到 2 V 之间不同偏压的扫描, 我们发现所有偏压下分子之间的乙基都较其他乙基高, 高度差在 $0.3\text{--}0.45 \text{ \AA}$ 之间仅随偏压略有不同, 因此可以排除电子态密度导致的表观高度差异, 可以判断实验中观测到的这一高度差来源于分子之间的乙基的真实高度变化, 也即分子间乙基由于受到分子间相互作用而抬高. 我们同时发现, 在非紧密聚合的三聚体中分子之间乙基的高度变化较小, 这也进一步验证了这些高亮的乙基是在分子聚合物中受到分子间相互作用的影响被抬高的.

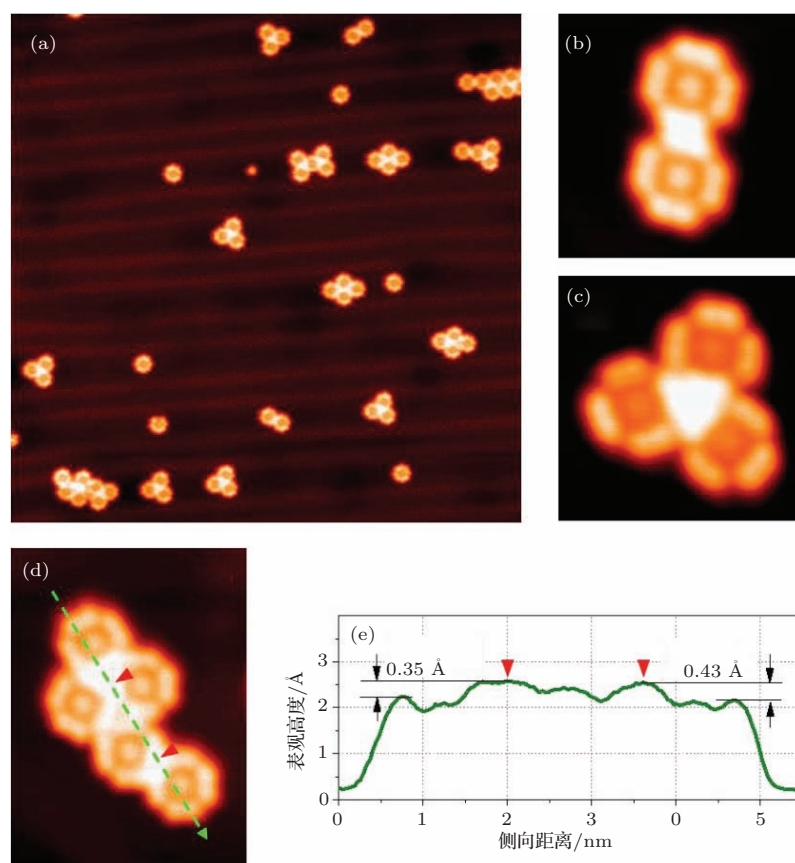


图4 (a) Au(111)表面吸附的CoOEP单分子和低聚体(扫描参数: +1.2 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 50 nm × 50 nm); (b), (c) 分别为C₂对称性的CoOEP二聚体和C₃对称性的CoOEP三聚体, 其分子之间的乙基明显高于其他乙基(扫描参数: -0.3 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 3.6 nm × 3.6 nm); (d) 一个包含一个C₃三聚体和一个C₂二聚体的CoOEP五聚体的STM图像(扫描参数: -0.3 V, 0.4 nA, 图像尺寸: 3.5 nm × 3.5 nm); (e) 沿着(d)图中虚线方向的高度轮廓线, 可以看到分子间乙基比其他乙基高出约0.4 Å

进一步的扫描隧道谱研究则给出了更让人惊奇的结果: 相比较其他乙基, 在这些低聚体的分子间抬高的乙基处, 我们发现其扫描隧道谱中0—0.8 V之间新出现了一个十分显著的共振峰. 图5(a)展示了一个CoOEP六聚体, 可以看成由两个C₃对称性的三聚体组合而成. 图5(b)给出了三个不同位置的乙基上所得到的dI/dV微分电导谱. 我们可以看到位置1的乙基上的dI/dV谱在0—0.8 V之间是完全平坦的没有任何共振存在; 在位置2, 即非紧密聚合的三聚体之间的乙基上的dI/dV谱则出现了新的共振峰, 但峰的强度较小; 而在位置3, 也即紧密聚合的三聚体中间的乙基上的dI/dV谱则出现了很强的新的共振峰, 这表明共振峰随着分子间距离的减少而显著增强. 仅仅是分子通过范德华力排列到一起即使分子局域电子输运性质发生如此强烈的变化, 这是十分不同寻常的, 据我们所知还未有类似的报道.

按照目前的知识我们知道要令分子的电子态

和输运行为发生改变有几种可能, 一是与其他分子或原子发生较强的相互作用, 如电荷转移或化学键合^[16]; 二是分子自身发生了化学反应或化学性质变化, 从而改变了局域电子态密度; 三是分子与衬底电极之间的接触和耦合发生变化, 导致分子局域电子态和输运行为改变. 对于第一点, CoOEP分子外围由乙基包裹, 乙基是相对惰性的饱和基团, 所以在本文所示的CoOEP低聚体中分子间相互作用为很弱的范德华力, 这一可能性可以被排除; 对于第二点, 从谱中我们可以看到, 高亮乙基处的CoOEP分子的轨道能级和其他乙基相比并未发生变化, 分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能量位置和峰形都未发生明显改变, 表明CoOEP分子没有发生任何化学性质改变. 因此, 我们认为实验中观测到的新的共振峰的出现, 很有可能是由于乙基被抬高所导致的局域分子输运性质的改变. 那么乙基抬高是如何影响分子的局域电子输运的呢? 通过对这一

共振峰的进一步分析, 我们发现, 在更高分辨率的 dI/dV 谱中, 这一共振峰显示出多峰的细节, 而且这些峰之间是等间距的, 如图 5(c) 所示. 我们用多个高斯峰拟合可以得到其峰间距为 137 ± 8 mV. 这一多峰的精细结构不可能是由等间距的电子能级导致的, 且峰间距处于分子振动能级范围之内. 因此, 我们认为这一新的共振峰很可能是由分子的振子所导致的隧穿峰^[2]. 我们没有查阅到 CoOEP 的振动模式和能量, 但文献给出 NiOEP 的振动谱显示^[23], NiOEP 配体上的 C_P-C_B 键 (C_P 为卟啉外围连接乙基的碳原子, C_B 为乙基碳原子) 的伸缩模式的振子能量处于 $1000-1150\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 也即 $124-143\text{ meV}$, 考虑到 Ni 原子与 Co 原子的原子质量相近, 且这一振动模式处于 OEP 外围受中心原子影响很小, CoOEP 与 NiOEP 的 C_P-C_B 键伸缩模式振子能量应基本一样, 可以看到这一能量值刚好与我们实验观测到的峰间距十分符合.

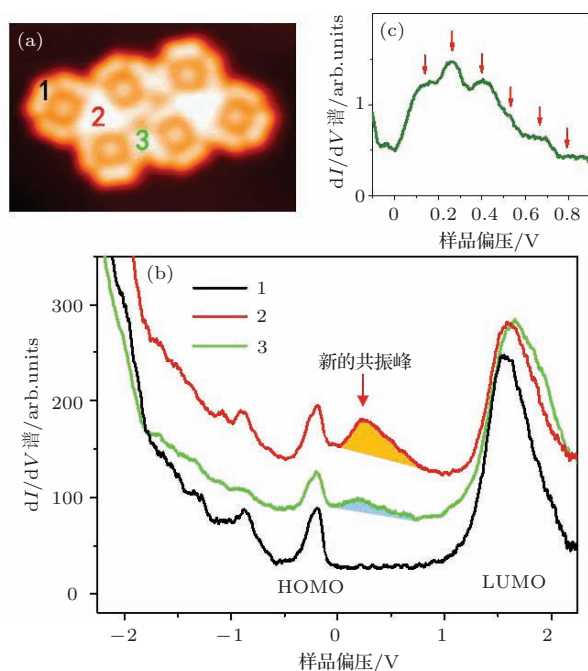


图5 (a) 一个由两个 C_3 对称的三聚体组成的 CoOEP 六聚体 (扫描参数: -0.3 V , 0.4 nA , 图像尺寸: $6\text{ nm} \times 3.8\text{ nm}$); (b) 在 (a) 中位置 1 到 3 上测量得到的 dI/dV 谱 (其中在位置 2 和位置 3 (分子间的乙基) 上测的谱的费米面上 $0-0.8\text{ V}$ 之间出现一个新的共振峰); (c) 高分辨的 dI/dV 谱显示出这一新共振峰具有等间距多峰精细结构, 峰间距为 $137 \pm 8\text{ mV}$

从上面的分析和讨论, 我们可以给出一个较为合理的模型来解释这一共振峰的出现是由分子振动贡献的. 图 6(a) 是一个 CoOEP 分子外围的 STM 测量示意图. 通常情况下, 分子直接吸附于金

属衬底往往会与衬底形成较强的相互作用, 在分子与金属衬底之间不构成显著的势垒, 也即单结隧穿体系. 如果在分子与衬底之间引入一个隔绝层, 譬如氧化物薄膜, 那么会使得分子与衬底耦合减弱, 形成双结隧穿体系. 在这样的体系中, 由于分子与衬底耦合减弱使得隧穿电子在分子上的停留时间增加从而令分子处于短暂的充电状态, 如果有强的电子-振动耦合, 则会在 dI/dV 谱中出现反映振子态能级的共振隧穿峰^[2,3]. 在我们的实验中, 这一新出现的共振峰的峰形、多峰细节等都与文献^[2]中 NiAl 合金表面氧化物薄膜上 CuPc 分子在正偏压的振子态隧穿峰相似. 我们的实验结果已经表明此处的乙基被抬高了约 $0.4\text{ \AA}$, 这一高度的改变必然会极大地减弱局域分子与衬底间耦合强度, 使得分子局部满足双结隧穿条件, 延长隧穿电子在分子上的停留时间, 从而出现可观测的振子态隧穿峰. 在这一模型中, 峰间距对应于振子能量, 而我们实验中观测到的振子能量恰好与 C_P-C_B 键的伸缩模式能量符合. 图 6(b) 给出了一个这一模型的能级示意图, 针尖电子注入分子形成阴离子使分子激发处于较高的某一振动能级, 然后电子离开阴离子进入衬底, 使分子衰减到中性分子的某一振动能级上, 从而在 dI/dV 谱中观测到能量间距为 ΔE_{vib} 的多个共振峰.

尽管这一模型可以很好的解释共振峰的出现以及其多峰精细结构, 但仍然存在一些问题有待深入探讨. 其中一个重要的问题是分子局部的耦合减弱是否有形成足够的停留时间以产生实验观测到的共振峰? 电子隧穿进入到分子脱耦的区域上, 有可能仍然通过分子自身的轨道从分子其他未脱耦的部分进入衬底. 关于这个问题我们认为一个很有可能的解释是, 在 $0-0.8\text{ V}$ 的样品偏压范围内分子没有显著的轨道能级, 最近的 LUMO 轨道位于 $+1.6\text{ V}$, 因此在此偏压范围注入的电子不具备足够的能量通过分子其他区域的 LUMO 轨道流走. 实际上, 我们注意到对于氧化物薄膜上的 CuPc 分子也存在显著的分子内差异^[2], 表明分子内不同的区域与衬底之间的耦合强度是不完全相同的. 在抬高的乙基处并非所有隧穿电子都会激发分子到充电态, 实际是仍然有很大部分电子是直接隧穿通过分子的, 并不对振子态共振峰产生贡献, 因此 dI/dV 谱中原有的分子轨道能级特征如 HOMO 和 LUMO 等都与分子其他区域无明显差别. 此外, 尽管实验给出了直接的证据表明低聚体分子之间的乙基由

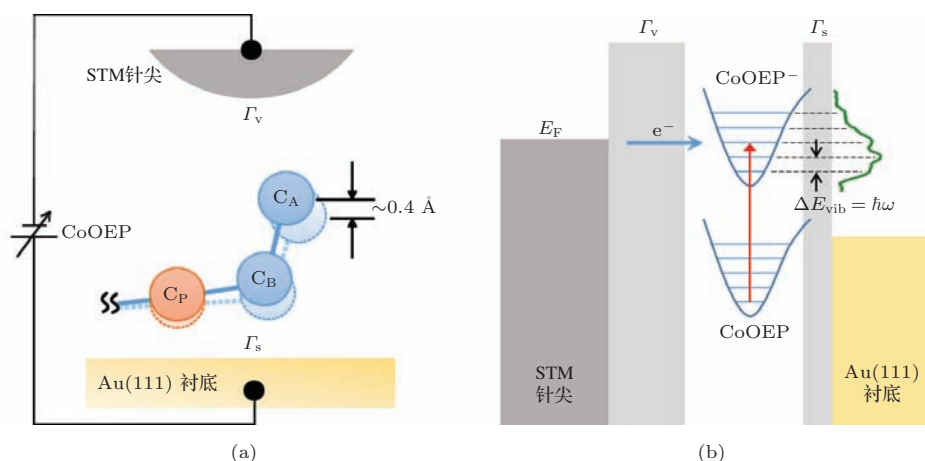


图6 (a) CoOEP 分子聚合体中间乙基被抬高的模型示意图 (由于分子间相互作用导致局部的乙基被挤压抬高, 分子与衬底之间耦合减弱形成局部的势垒); (b) 双结隧穿体系中振子态隧穿峰的模型示意图 (针尖电子注入分子阴离子振动能级再进入衬底, 从而在 dI/dV 谱中观测到等间距的共振峰^[2])

于分子间弱的范德华相互作用被抬高, 但其中的机理没有得到第一性原理计算的验证. 由于多个分子聚合体系的原子数目太多, 目前的条件难以对其开展第一性原理的计算和模拟, 因此, 更深入地理解乙基抬高和这一共振峰出现的机制仍然需要新的理论方法的发展.

4 结 论

综上所述, 我们在本文工作中展示了 CoOEP 分子配体外围基团对于分子的电子态和电子输运行为的重要调制作用. 我们通过单分子剪裁的方法脱去 CoOEP 分子外围的八个甲基, 并观测到了分子中心钴原子的费米面附近近藤效应产生的演变过程. 我们发现, 脱甲基前后的 CoOEP 分子其中心 Co 原子的化学环境和磁矩并未发生显著变化, 但却在脱甲基后表现出近藤效应. 我们将此处近藤效应的产生和演变归结于分子配体与衬底的成键, 通过一个简单的模型可以给出定性的解释. 这里需要指出的是, 对于分子内的近藤效应的出现和表现形式, 目前还没有相应理论方法可以进行精确的理论模拟, 因此, 要深入理解我们实验观测到的现象仍然需要相关理论方法的发展. 另一方面, 我们发现在紧密聚合的 CoOEP 分子中间的乙基由于分子间相互作用被显著抬高, 与此同时, 在这些乙基上测量的隧穿谱的费米面以上 0—0.8 eV 之间出现一个新的显著的共振峰, 且具有等间距的多峰精细结构. 据我们所知, 这是第一例仅通过分子间弱的范德华力相互作用即可调控分子的电子输运行为的报道. 我们将这一新出现的共振峰归结于分子中乙基与卟啉环间的 C—C 键的伸缩振动导致的振子态

隧穿峰. 我们通过一个局域脱耦模型来阐释这一现象的产生, 由于乙基被抬高导致分子局部从强耦合的单结隧穿区域进入较弱耦合的双结隧穿区域, 从而延长了电子在分子上的停留时间并满足观测到振子态隧穿峰的条件. 在本文工作中由于多个分子聚合的体系较大无法用第一性原理来计算和模拟, 因此我们也期待发展进一步的理论计算方法来更好的理解和阐释这一新奇的实验现象. 本文中的这些研究结果表明了表面吸附的单分子中分子配体对于调控分子电子态和电子输运的重要作用, 有望为进一步提升对单分子量子态和量子行为的调控提供新的研究思路.

参考文献

- [1] Nazin G V, Qiu X H, Ho W 2003 *Science* **302** 77
- [2] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 206102
- [3] Wu S W, Nazin G V, Chen X, Qiu X H, Ho W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **93** 236802
- [4] Zhao A D, Li Q X, Chen L, Xiang H J, Wang W H, Pan S, Wang B, Xiao X D, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2005 *Science* **309** 1542.
- [5] Gao L, Ji W, Hu Y B, Cheng Z H, Deng Z T, Liu Q, Jiang N, Lin X, Guo W, D S X, Hofer W A, Xie X C, Gao H J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 106402
- [6] Fu Y S, Ji S H, Chen X, Ma X C, Wu R, Wang C C, Duan W H, Qiu X H, Sun B, Zhang P, Jia J F, Xue Q K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256601
- [7] Chen L, Hu Z P, Zhao A D, Wang B, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 146803
- [8] Zhao A D, Hu Z P, Wang B, Xiao X D, Yang J L, Hou J G 2009 *J. Chem. Phys.* **128** 234705

- [9] Tsukahara N, Noto K, Ohara M, Shiraki S, Takagi N, Takata Y, Miyawaki J, Taguchi M, Chainani A, Shin S, Kawai M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 167203
- [10] Wang Y F, Kröger J, Berndt R, Vázquez H, Brandbyge M, Paulsson M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 176802
- [11] Franke K J, Schulze G, Pascual J I 2011 *Science* **332** 940
- [12] Mugarza A, Krull C, Robles R, Stepanow S, Ceballos G, Gambardella P 2011 *Nat. Commun.* **2** 490
- [13] Stróżecka A, Soriano M, Pascual J I, Palacios J J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 147202
- [14] Minamitani E, Tsukahara N, Matsunaka D, Kim Y, Takagi N, Kawai M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 086602
- [15] Liu L W, Yang K, Jiang Y H, Song B Q, Xiao W D, Li L F, Zhou H T, Wang Y L, Du S X, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1210
- [16] Krull C, Robles R, Mugarza A, Gambardella P 2013 *Nat. Mater.* **12** 337
- [17] Heinrich B W, Braun L, Pascual J I, Franke K J 2013 *Nat. Phys.* **9** 765
- [18] Pan S, Fu Q, Huang T, Zhao A D, Wang B, Luo Y, Yang J L, Hou J G 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 15259
- [19] Chiappe G, Louis E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 076806
- [20] Aguiar-Hualde J M, Chiappe G, Louis E, Anda E V, Simonin J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 155415
- [21] Kondo J 1964 *Prog. Theor. Phys.* **32** 37
- [22] Hewson A C 1993 *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [23] Schlücker S, Koster J, Nissum M, Popp J, Kiefer W 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9482

SPECIAL ISSUE — Control of electronic states in surface low-dimensional structures

Controlling the electronic states and transport properties of single cobalt(II)octaethylporphyrin molecule adsorbed on Au(111) surface*

Li Jing-Cheng¹⁾²⁾ Zhao Ai-Di^{1)†} Wang Bing¹⁾

1) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 12 January 2015; revised manuscript received 24 January 2015)

Abstract

We demonstrate that the molecular ligands play important roles in controlling the electronic states and electron transport properties of single cobalt (II) octaethylporphyrin (CoOEP) molecule adsorbed on Au(111) surface by using low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy. Single CoOEP molecule adsorbed on Au(111) surface has eight methyl groups pointing out of the surface plane. A peak located at -50 mV in dI/dV spectrum measured on the Co atom of CoOEP is identified as a d-orbital mediated resonance. We find that the methyl groups in CoOEP can be removed in a stepwise manner, and finally lead to a fully-demethylized CoOEP. The d-orbital mediated resonance gradually evolves into a sharp Kondo resonance located right at Fermi level in the demethylation process. Both experimental and theoretical results indicate that the chemical environment and magnetic moment of the central Co atom change slightly in the fully-demethylized CoOEP: the Co atom is slightly lifted by 0.15 Å and the magnetic moment increases from $0.5 \mu_B$ to $0.6 \mu_B$. The emergence of Kondo effect is qualitatively explained with a simple model by considering the change in the tunneling parameters of the ligands upon demethylation. We also show that the transport properties of the CoOEP can be dramatically controlled by weak intramolecular van der Waals interaction. In CoOEP closely-packed dimers and trimers where CoOEP molecules are introduced close enough to each other, the ethyl groups in the neighboring area are found to be strongly lifted by 0.4 Å. More surprisingly, a pronounced resonance shows up at $0-0.8$ V in the dI/dV spectra of the lifted ethyl groups. High resolution spectra show that the new resonance consists of multiple peaks with equal spacing of 137 ± 8 mV. The spacing energy coincides with the vibrational energy of stretching mode of C—C bond between ethyl group and the brim carbon atom of the porphyrin ring. Therefore the newly-emerged resonance is attributed to the vibronic states originating from the intramolecular C—C bond stretching mode excited by tunneling electrons. A model considering the local formation of a barrier between the lifted part of the molecule and the substrate is employed to explain the experimental observations. Our findings show that the electron transport properties in single molecules can be intensely tuned by controlling the chemical properties of the molecular ligands.

Keywords: scanning tunneling microscopy, single molecule, Kondo effect, vibronic states

PACS: 68.37.Ef, 72.10.Fk, 73.20.Hb, 63.22.-m

DOI: 10.7498/aps.64.076803

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB921400), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074236, 21473174, 51132007), and the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. KJCX2-EW-J02, XDB01020100).

† Corresponding author. E-mail: adzhaio@ustc.edu.cn

拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 薄膜中的线性磁阻

关童 滕静 吴克辉 李永庆

Linear magnetoresistance in topological insulator $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ thin films

Guan Tong Teng Jing Wu Ke-Hui Li Yong-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁场中的拓扑绝缘体边缘态性质

Edge mode of InAs/GaSb quantum spin hall insulator in magnetic field

物理学报.2015, 64(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097302>

扶手椅型石墨烯介观环中的持续电流

Persistent currents in mesoscopic graphene rings with armchair edges

物理学报.2015, 64(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017302>

拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中层堆垛效应的第一性原理研究

Stacking effects in topological insulator Bi_2Se_3 : a first-principles study

物理学报.2014, 63(18): 187303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187303>

拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的热膨胀系数研究

Research of thermal expansion coefficient of topological insulator Bi_2Te_3

物理学报.2014, 63(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117301>

在预刻蚀的衬底上通过分子束外延直接生长出拓扑绝缘体薄膜的微器件

Growth of micro-devices of topological insulator thin films by molecular beam epitaxy on substrates pre-patterned with photolithography

物理学报.2014, 63(2): 027303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027303>

专题: 表面低维结构的电子态调控

拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 薄膜中的线性磁阻*

关童 滕静† 吴克辉 李永庆

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2015 年 1 月 6 日收到; 2015 年 2 月 11 日收到修改稿)

本文报道了拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 薄膜中线性磁阻问题的系统性研究工作. 此体系中, 线性磁阻在很宽的温度和磁场范围内出现: 磁场高达 18 T 时磁阻仍没有饱和趋势, 并且当温度不高于 50 K 时, 线性磁阻的大小对温度的变化不敏感. 栅压调控化学势可明显改变线性磁阻的大小. 当化学势接近狄拉克点时, 线性磁阻最为显著. 这些结果说明电荷分布的不均匀性是引起该材料线性磁阻的根源.

关键词: 拓扑绝缘体, 薄膜, 线性磁阻

PACS: 72.15.Gd, 73.23.-b, 73.43.Qt

DOI: 10.7498/aps.64.077201

1 引言

按照传统理论, 闭合费米面材料的磁阻在低磁场 (B) 下与 B 的二次方成正比, 在高磁场下达到饱和 [1]. 早在 1928 年, Kapitza 在 Bi 中就观测到了线性磁阻 [2]. 这个现象可用 1969 年 Abrikosov 提出的一个理论加以解释, 其核心是低浓度的电子体系在高磁场中只有最低的朗道能级被占据, 即电子输运处于量子极限之下 [3]. 线性磁阻引起更广泛的研究兴趣则是在 1997 年 Xu 等报道了 Ag_2Te 中的线性磁阻之后 [4]. 由于这类材料中的线性磁阻可在很宽的磁场和温度范围内出现, 上述量子极限条件不能被满足. 为此, Abrikosov 又提出了一个新的量子线性磁阻模型来解释这一现象. 该模型有两个基本假设: 1) 无序导致窄能隙半导体的能谱变成具有线性色散的无能隙系统; 2) 所有电子都处于最低的朗道能级 [5]. 然而, Parish 和 Littlewood (PL) 在 2003 年提出了一个经典模型, 也能解释 Xu 等观测到的线性磁阻. 在 PL 模型中, 电子输运用一个经典电阻网络来模拟, 电导率 (或迁移率) 分布的不均匀性可导致线性磁阻 [6]. 这两种模型都获得了一定的实

验支持 [7].

过去十年里涌现出大量的狄拉克材料 (如石墨烯 [8]、拓扑绝缘体 [9,10]). 由于其电子态具备真正的线性色散关系, 人们自然期待它们会更有利于观测 Abrikosov 预言的量子线性磁阻. 的确, 这类材料中的线性磁阻已有不少报道 [11–26], 特别是拓扑绝缘体中的线性磁阻在过去几年中受到了大量关注. 一些研究试图把线性磁阻与拓扑绝缘体表面态电子的线性色散相关联 [14,16–19,23], 但也有不少工作指出样品中无序 [15,20,24,25] 或者位相相干输运的影响不可忽略 [21,22]. 目前, 关于拓扑绝缘体的线性磁阻的机理还没有找到一种被广泛认可的机理, 这也归结为现有拓扑绝缘体材料中电子输运的复杂性, 例如: 体电子和表面态电子有可能共存、上下表面化学势的不一致、众多朗道能级被占据、表面和界面的无序及不均匀性导致的电势涨落和散射, 以及窄能隙体系中的各种热激活过程等等. 这些原因造成澄清拓扑绝缘体的线性磁阻机理要比石墨烯体系更具挑战性.

在本篇论文中, 我们报道了在三元拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜材料中观察到的线性磁阻现象, 并对其产生机理进行了深入的分析论证.

* 国家自然科学基金 (批准号: 91121003, 11374337)、国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2012CB921703) 和中国科学院资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jteng@iphy.ac.cn

25 mK 时 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 的磁阻在高磁场下为线性, 一直延伸到 18 T 而未呈现任何饱和趋势. 样品的载流子可以通过背底栅极电压 (栅压) 的调节, 从 n 型转变为 p 型, 此过程中线性磁阻一直存在. 变温实验显示, 在 2—50 K 的很大温度范围内, 零偏压下的磁阻均为线性. 通过对实验数据的详细分析, 我们认为电荷分布的不均匀性是 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 线性磁阻的最可能来源.

2 实验方法与结果

二元拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 由于各种缺陷的存在导致其体并不绝缘, 输运性质中体态贡献很大, 所以我们采用了三元 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜样品, 通过调节 Bi 和 Sb 的配比, 可以实现费米能级从体价带到导带的连续调控^[27,28]. 根据我们以前的工作, 载流子浓度最低的 Bi-Sb 配比约为 0.5 : 0.5. 这时, 体绝缘性较好, 表面态电导在总电导中占主要部分^[20].

我们利用分子束外延方法在 300 μm 厚的 $\text{SrTiO}_3(111)$ (简称为 STO) 单晶衬底上外延生长了 15 nm 厚的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 薄膜样品. STO 材料具有非常大的介电常数, 低温下介电常数大于 10^4 ^[29,30]. 图 1(a) 画出了 300 μm 厚的 STO(111)

单晶衬底零偏压下电容值对温度的依赖关系. 随着温度的降低, 电容值快速增大, 在 2 K 下达到了 8 nF, 具有很强的载流子调节能力^[31,32]. 图 1(b) 为在 STO 介电层两侧的平行极板上加偏压时电容值随偏压的变化曲线, 从图中可得出 STO 的电容值随偏压改变呈现出非线性的变化趋势. 在低偏压下电容值较大, 单位电压的变化对应着较高的电荷转移量; 而在高偏压下电容值较小, 例如 100 V 偏压时电容值远小于零偏压的电容值, 变化单位电压时电荷产生的转移量会少一些. 我们利用图 1(b) 计算了不同偏压下载流子浓度相对于零偏压时的改变量 Δn_s , 如图 1(c) 所示. 在 ± 100 V 时, 相对于零偏压, 载流子的调节能力大于 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

我们利用离子束刻蚀工艺将薄膜样品加工成标准的霍尔条形结构, 利用 Cr/Au 薄膜制作出具有良好欧姆接触的电极. 然后在 STO 衬底背面蒸镀 Cr/Au 薄膜作为背栅电极. 器件最终结构如图 1(d) 所示. 最后, 我们按照图中所示的电路用标准的锁相测量技术进行输运性质的表征, 同时用电压源表 Keithley 2400 在衬底背面的 Cr/Au 薄膜上施加电压 V_G 作为栅极电压. 文中温度 $T=25 \text{ mK}$ 的实验数据是在一台配有 18 T 超导磁体的稀释制冷机中测得. 其他温度的数据在一台配有 8 T 磁场的 Oxford ^3He 制冷机中测得.

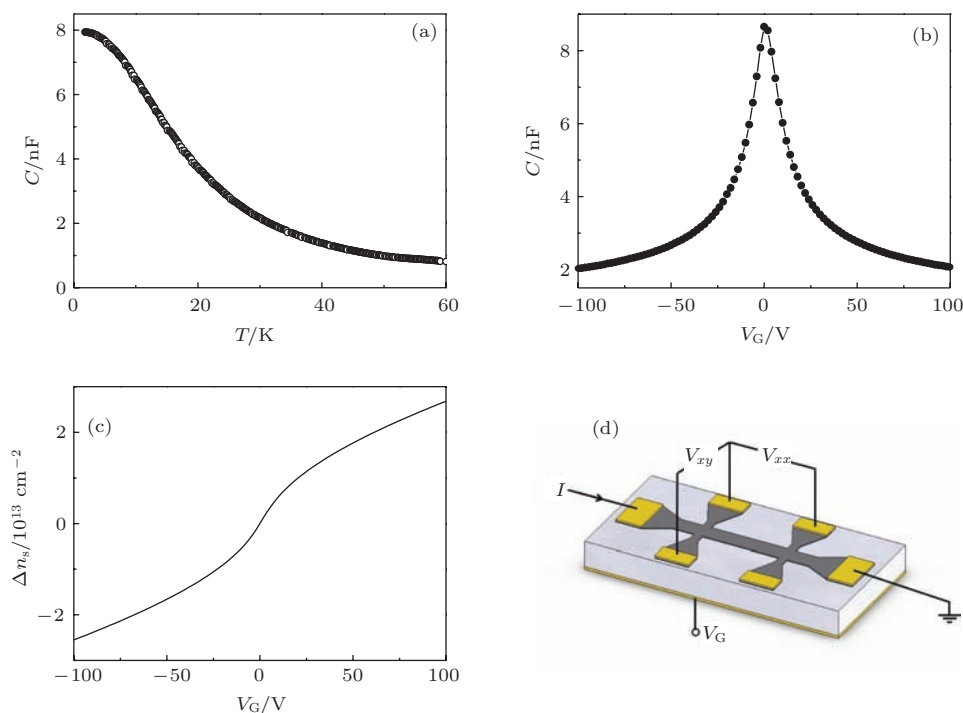


图1 (a)—(c) 低温 STO 电容值的测量 (介电层为 300 μm 厚的 STO(111) 单晶, 两侧极板正对面积为 3 mm^2) (a) 零偏压下 STO 电容值的温度依赖关系; (b) 0.3 K 下 STO 电容值随偏压变化的曲线; (c) 由 (b) 图得到的载流子浓度相对于零偏压时的改变量 Δn_s 随偏压变化的曲线; (d) 300 μm STO(111) 衬底上生长的薄膜样品栅压调控的霍尔器件示意图

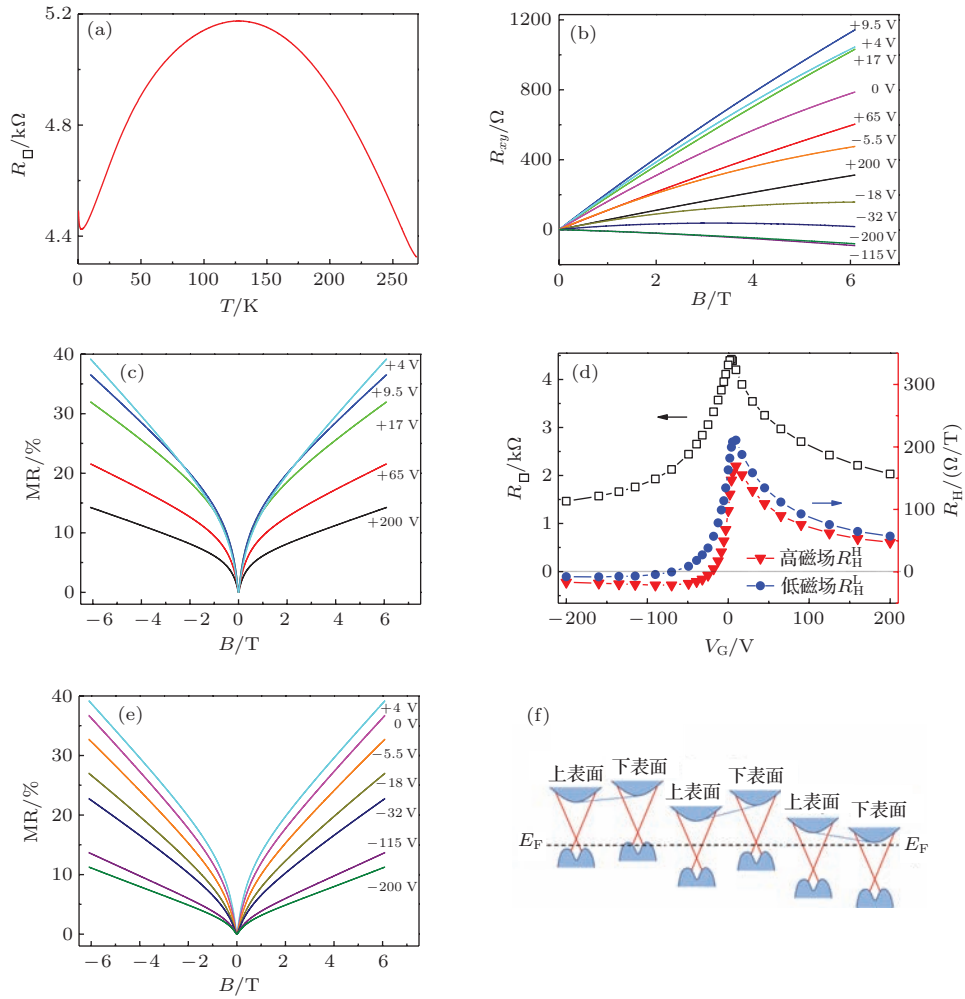


图2 15 nm 厚的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 样品的输运性质 (霍尔条宽度为 $400\ \mu\text{m}$, 测量温度为 $T = 2\ \text{K}$) (a) 未加栅压时的薄膜纵向电阻 (即每个方块的薄膜电阻) $R_{\square}$ 随温度的变化曲线; (b) 薄膜在不同栅压下的霍尔电阻 (R_{xy}) 随磁场的变化曲线, 正磁场下 R_{xy} 值为正对应于载流子为电子; (c) 和 (e) 为不同栅压下的磁阻 MR 曲线, 定义 $\text{MR} = (R_{\square}(B) - R_{\square}(0))/R_{\square}(0)$; (d) 零磁场下的纵向电阻 $R_{\square}$ (空心方块) 以及高磁场 (5.5—6 T) 下霍尔系数 R_{H}^{H} (实心三角形) 和低磁场 ($\pm 0.5\ \text{T}$) 下霍尔系数 R_{H}^{L} (实心圆) 的偏压依赖关系. $-R_{\text{H}}$ 值为正对应于载流子为电子; (f) 不同栅压下薄膜的能带结构示意图, 和 (d) 图中的高正偏压区域、 R_{H} 两极值之间区域、高负偏压区域三部分上下对应

图2(a) 为零偏压下的薄膜电阻随温度变化的曲线. 温度从 270 K 降低到 125 K, 薄膜电阻随着温度的下降而显著上升, 这是由于体内与杂质能级有关的载流子随温度的降低而被冻结, 不再参与导电. 温度低于 125 K 时, 电阻值随温度降低而下降, 这可以归因于表面态的金属性行为, 即随着温度下降电声子散射减弱. 2 K 以下的电阻上升则来自于电子-电子相互作用 [17,33,34].

我们在 2 K 温度下测量了一系列栅压下样品的纵向电阻 $R_{\square}$ 和霍尔电阻 R_{xy} 随磁场变化的曲线. 栅压从 $V_{\text{G}} = +200\ \text{V}$ 逐渐调节到 $-200\ \text{V}$, 典型的霍尔电阻 R_{xy} 曲线总结在了图2(b) 中. 随着栅压从 $+200\ \text{V}$ 逐渐降低, R_{xy} 值快速上升, 并在 $+9.5\ \text{V}$ 达到极大值. 随后 R_{xy} 值逐渐减小, 并变

为负值, 在 $V_{\text{G}} = -115\ \text{V}$ 时 R_{xy} 达到负方向的极大值, 并在整个正磁场区间内均为负值. 栅压小于 $-115\ \text{V}$ 时, $|R_{xy}|$ 值又开始减小. 我们由图2(b) 的 5.5—6 T 的各条霍尔电阻曲线按 dR_{xy}/dB 算出了高磁场下的霍尔系数 R_{H}^{H} , 又由 $\pm 0.5\ \text{T}$ 以内的各条霍尔电阻曲线按 dR_{xy}/dB 算出了低磁场下的霍尔系数 R_{H}^{L} , 并将这些霍尔系数值随偏压的变化关系画在了图2(d) 中. 值得注意的一点是高磁场下的霍尔系数 R_{H}^{H} 和低磁场下的霍尔系数 R_{H}^{L} 在所有栅压下均不相等, 这说明在所有栅压下样品内均存在着不止一种载流子. 因此, 文献中经常出现此类问题: 用单一霍尔系数来表征栅压调控效应的做法会使一些电子态变化的细节被忽略 [27]. 高磁场的霍尔系数存在着两个极值, 分别

在 $V_G = +9.5$ V 和 $V_G = -70$ V; 而低磁场下的霍尔系数只有 $V_G = +9.5$ V 一个极大值, 而在负栅压方向没有达到霍尔系数的极小值. 从 $+200$ V 到 -200 V, 低磁场和高磁场下的霍尔系数都从负值变为正值, 说明通过改变栅压可以将整个样品的载流子从 n 型调节到 p 型.

我们定义磁阻 $MR = (R_{\square}(B) - R_{\square}(0))/R_{\square}(0)$, 其中 $R_{\square}(B)$ 和 $R_{\square}(0)$ 分别是磁场值为 B 和零磁场下的纵向电阻, 将不同栅压下的典型的 MR 曲线总结在图 2(c) 和 (e) 中. 磁阻的极大值在 $V_G = +4$ V 处, 从 $+200$ V 到 $+4$ V, 磁阻单调上升; 从 $+4$ V 到 -200 V, 磁阻单调下降. 磁阻极大值对应的栅压 $V_G = +4$ V 位于高磁场霍尔系数的两个极值对应

的栅压之间, 靠近正方向的极值栅压 $+9.5$ V.

由于 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 薄膜有一定的厚度 (15 nm), 单一栅压调节对上下表面的影响是不同的, 会造成能带弯曲, 如图 2(f) 所示. 栅压从 $+200$ V 逐渐向 -200 V 调节时, 薄膜的费米能级被拉低. 随着栅压的下降费米能级逐渐向价带方向移动, 下表面费米能级首先通过狄拉克点, 下表面出现空穴, 而上表面费米能级仍在狄拉克点以上, 此时样品中会同时存在电子和空穴两种载流子, 即处于双极性输运区域. 栅压继续下降, 上下表面的费米能级都被拉低到狄拉克点以下, 样品中载流子主要为 p 型空穴. 在栅压位于高场霍尔系数两个极值栅压之间的区域, 上下表面处的费米能级均位于带隙内.

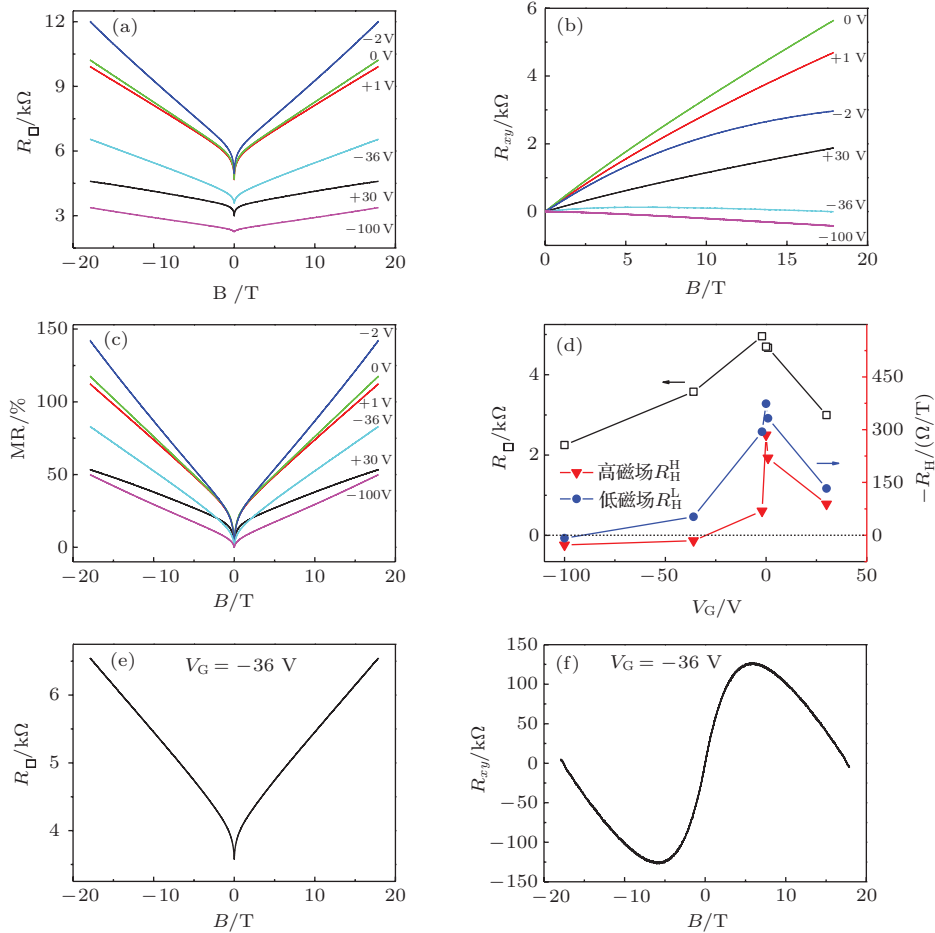


图3 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 样品在 25 mK 下的输运性质 (a) 和 (b) 分别为不同栅压下的薄膜纵向电阻 $R_{\square}$ 和霍尔电阻 R_{xy} 随磁场的变化关系; (c) 不同栅压下磁阻 MR 曲线; (d) 零磁场下的纵向电阻 $R_{\square}$ (空心方块) 以及高磁场 (15—18 T) 下霍尔系数 R_H^H (实心三角形) 和低磁场 (± 0.5 T) 下霍尔系数 R_H^L (实心圆) 的栅压依赖关系; (e) 和 (f) 分别为 $V_G = -36$ V 时的 $R_{\square}$ 和 R_{xy} 随磁场的变化关系

经过 2 K 下的样品基本输运性质表征后, 我们对样品在更低温度和更高磁场下的磁阻性质进行了更详细的测量. 图 3(a) 是样品在 25 mK、 ± 18 T 磁场下的磁阻曲线, 从图中可以看出, 所

有磁阻曲线均具有两个非常明显的特征, 低磁场下的尖谷和高磁场下的线性磁阻. 低磁场下的谷是反弱局域造成的 [17,31,35]. 在高磁场下所有栅压下的磁阻曲线均为线性, 一直延伸到 18 T.

为了便于对比, 我们将所有的磁阻曲线按公式 $MR = (R_{\square}(B) - R_{\square}(0))/R_{\square}(0)$ 转化成 MR 曲线画在图 3(c) 中. 图中所有曲线的线性磁阻都从小于 2 T 一直延伸到 18 T, 没有饱和的趋势. MR 的极大值在 $V_G = -2$ V 处, 即 $R_{\square}(0)$ 最大的位置. 栅压增大或者减小, MR 的值都逐渐减小.

图 3(b) 中 25 mK 下的霍尔电阻曲线和 2 K 下的类似, 所有曲线均不是直线, 对应着样品内多种载流子的存在. 我们选取 $V_G = +30$ V, 0 V, -100 V 三条比较线性的曲线, 利用单一能带模型近似估算载流子浓度和迁移率. $+30$ V 处的电子浓度为 $7.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 迁移率为 $296 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; 0 V 处的电子浓度为 $2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 迁移率为 $606 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; -100 V 处的空穴浓度为 $2.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 迁移率为 $122 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 在 $V_G = 0$ V 处样品的载流子浓度很低, 不同栅压下样品整体的迁移率都很低. 总体来看, 栅极电压从 $+30$ V 降低到 -100 V, 样品的性质得到了大范围的调控, 零场下薄膜纵向电阻 $R_{\square}$ 从最小值 $2.25 \text{ k}\Omega$ 到最大值 $4.95 \text{ k}\Omega$ 变化了 2 倍, 整个样品载流子从 n 型变为了 p 型, 不同栅压下的载流子浓度和迁移率也有很大的变化. 但无论样品性质如何随栅压发生改变, 线性磁阻一直存在.

我们将 $V_G = -36$ V 的磁阻和霍尔电阻随磁场变化的曲线单独画在图 3(e) 和 (f) 中. 图 3(f) 中的霍尔电阻曲线呈现明显的 S 形, 低磁场和高磁场下的霍尔系数反号, 说明有两种或多种不同浓度和迁移率的载流子共存, 而且至少有一种电子和一种空穴. 电子的浓度较低, 迁移率较高; 空穴的浓度较高, 迁移率较低.

栅压在双极性区域时, $R_{\square}$ 得到极大值, 这时费米能级穿过带隙, 体变得绝缘, 对运输的贡献变小. 样品近似认为被分割成两个独立的导电通道: 上下表面态 [20,36]. 基于以前的角分辨光电子谱测量, 这个组分下的三元样品的狄拉克点位置接近甚至低于体的价带顶 [27,28], 所以在 $R_{\square}$ 达到极大值后, 向负方向调节栅压, 即将费米能级在带隙中的位置调低时, 考虑到能带弯曲, 很难避免样品内体空穴的存在——至少在下表面附近会出现体载流子和表面态载流子共存的情况. 而且最近的理论工作表明在补偿掺杂的材料体内会存在杂质能级 [37], 杂质能级内也会填充载流子, 因此材料内会出现于多种载流子共存的情况.

最后, 我们又测量了栅压为 0 V 的情况下, 不

同温度的磁阻和霍尔电阻随磁场的变化关系, 如图 4 所示. 从图 4(a) 不同温度的磁阻曲线可明显看出线性磁阻在 2 K 到 50 K 的温度范围内一直存在. 随着温度的升高, 反弱局域逐渐减小, ± 1 T 内的曲线逐渐由反弱局域产生的尖谷变成非常平滑的抛物线形状. 到 50 K 后反弱局域产生的谷完全消失, 而高场 (1—8 T) 下依旧是线性磁阻. 由图 4(b), 随着温度的升高, 曲线整体的霍尔系数逐渐减小, 这说明样品内载流子浓度逐渐增大. 此外, 温度升高时, 高场霍尔系数的变化更大, 这说明样品中至少有两种载流子, 并且高温时较低迁移率的载流子浓度随温度升高增长较快. 有趣的是, 在这个很宽的温度范围内, 线性磁阻的幅度变化不大. 这意味着较高温度时热激活带来的载流子 (导带电子或杂质带) 与线性磁阻的关系不大.

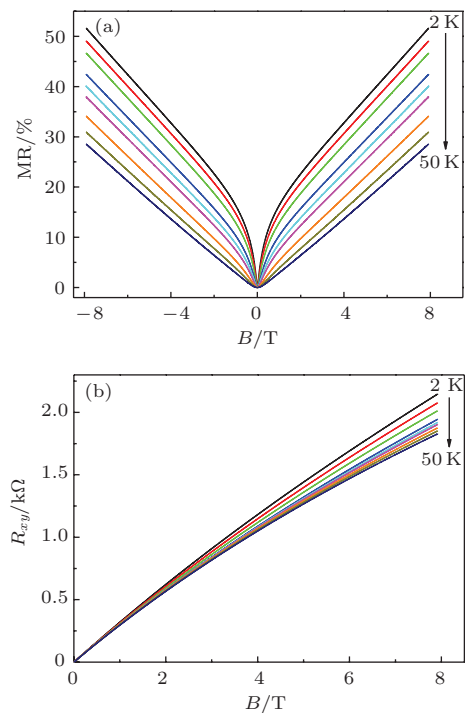


图 4 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 样品在零偏压下的磁阻 MR (a) 和霍尔电阻 R_{xy} (b) 随磁场的变化关系. 测量温度分别为 2 K, 3 K, 5 K, 10 K, 15 K, 20 K, 30 K, 40 K, 50 K (从上到下)

综合全部的实验数据, 我们可以对 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 中的线性磁阻现象有一个更清晰的认识. 1) Abrikosov 量子线性磁阻模型的要求为: 在线性色散的无能隙系统中, 载流子只占据在最低朗道能级 [5]. 对于 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 样品, $T=25$ mK 不同栅压下, 样品的载流子为电子或空穴、浓度从 $2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 到 $2.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 均可观测

到线性磁阻现象. 在高载流子浓度下, 需要很高的磁场才能满足所有载流子全部填充在最低朗道能级这个条件, 而 25 mK 下的所有磁阻曲线的线性磁阻均从小于 2 T 一直延伸到 18 T, 所以 Abrikosov 的量子线性磁阻模型不能解释这一现象. 同时, 线性色散的无能隙系统对应于拓扑绝缘体的表面态, 而 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 薄膜样品的体态不绝缘, 上下表面的表面态之间的耦合, 表面态与体态间的耦合都对磁阻有着不可忽略的贡献^[36], 线性磁阻现象也并不仅仅是表面态产生的. 2012 年 Wang 等对拓扑绝缘体提出了另一个量子线性磁阻模型, 认为电子占据多个朗道能级同样可以产生线性磁阻现象^[38]. 但这个模型也只考虑了表面态, 忽略了体态的电导贡献, 对于我们的 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 体系并不适用. 2) 有文献认为线性磁阻是位相相干输运参与造成的^[21,22], 高磁场的线性磁阻是相位相干部分 (和 B 的对数成正比) 和经典部分 (和磁场的二次方成正比) 相互竞争的结果, 整个磁场范围的磁阻曲线可用 HLN(Hikami-Larkin-Nagaoka) 公式来描述. 对于 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 样品, 随着温度的升高, 薄膜样品中载流子的退相干长度变短, 磁阻曲线上反弱局域产生的尖谷也逐渐消失, 图 4(a) 中 50 K 磁阻曲线上低场下反弱局域造成的谷已完全消失, 而此时线性磁阻现象仍然存在, 由此可以排除相位相干输运的影响. 3) Parish 和 Littlewood (PL) 提出的经典模型认为电导率 (或迁移率) 分布的不均匀性可导致线性磁阻. 电荷分布的不均匀性在很多材料中普遍存在. 在与拓扑绝缘体相似的体系石墨烯中, 实验上也观察到了电子和空穴小洼坑 (puddle) 的存在, 由此证实了石墨烯材料中的电荷分布不均匀性^[39]. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 样品在低温下的载流子浓度和迁移率均很低; 最近的光电流成像实验证明这种用补偿掺杂的样品中存在着较大的长程电势涨落^[40]. 其可能来源有: 衬底与拓扑绝缘体界面的不完美、样品内部的杂质势以及样品暴露大气带来的表面氧化和吸附水等会引起表面掺杂效应等. 当化学势被调控到双极性区域 (或狄拉克点附近) 时, 较大的线性磁阻与这种无序机理相一致: 这是由于较低的载流子浓度对电势涨落的屏蔽作用较弱而导致. 综上所述, PL 模型更符合 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 材料的情况, 电荷分布的不均匀性是样品线性磁阻的最可能来源.

3 结 论

对 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 薄膜的系统性测量数据呈现了该体系显著的线性磁阻现象. 背底栅极的化学势调控成功地将薄膜样品的载流子从 n 型调节到 p 型; 不同栅压下薄膜的磁阻均为线性, 一直延伸到 18 T 仍无任何饱和趋势. 变温实验显示: 零偏压下的薄膜磁阻在很大温度范围内均为线性. 对实验结果的详细分析排除了量子模型和位相相干输运模型, 证明电荷分布的不均匀性是该体系线性磁阻的最可能起源.

我们感谢何小月博士在样品生长方面的努力. 我们也感谢 Florida State University 的熊鹏教授以及美国 National High Magnetic Field Laboratory 对本工作的支持.

参考文献

- [1] Pippard A B 1989 *Magnetoresistance in metals* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [2] Kapitza P 1928 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **119** 358
- [3] Abrikosov A A 1969 *JETP* **29** 746
- [4] Xu R, Husmann A, Rosenbaum T F, Saboungi M -L, Enderby J E, Littlewood P B 1997 *Nature* **390** 57
- [5] Abrikosov A A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2788
- [6] Parish M M, Littlewood P B 2003 *Nature* **426** 162
- [7] Hu J S, Rosenbaum T F 2008 *Nat. Mater.* **7** 97
- [8] 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
- [9] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [10] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [11] Cho S, Fuhrer M S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 081402
- [12] Ping J L, Yudhistira I, Ramakrishnan N, Cho S, Adam S, Fuhrer M S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 047206
- [13] Jia Z Z, Zhang R, Han Q, Yan Q J, Zhu R, Yu D P, Wu X S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 143103
- [14] Qu D X, Hor Y S, Xiong J, Cava R J, Ong N P 2010 *Science* **329** 821
- [15] Zhang G H, Qin H J, Chen J, He X Y, Lu L, Li Y Q, Wu K H 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2351
- [16] Tang H, Liang D, Qiu R L J, Gao X P A 2011 *ACS Nano* **5** 7510
- [17] Wang J, DaSilva A M, Chang C Z, He K, Jain J K, Samarth N, Ma X C, Xue Q K, Chan M H W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245438
- [18] He H T, Li B K, Liu H C, Guo X, Wang Z Y, Xie M H, Wang J N 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 032105
- [19] Gao B F, Gehring P, Burghard M, Kern K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 212402

- [20] He X Y, Guan T, Wang X X, Feng B J, Cheng P, Chen L, Li Y Q, Wu K H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 123111
- [21] Zhang S X, McDonald R D, Shekhter A, Bi Z X, Li Y, Jia X Q, Picraux S T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 202403
- [22] Assaf B A, Cardinal T, Wei P, Katmis F, Moodera J S, Heiman D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 012102
- [23] Zhao Y F, Chang C Z, Jiang Y, DaSilva A M, Sun Y, Wang H C, Xing Y, Wang Y, He K, Ma X C, Xue Q K, Wang J 2013 *Sci. Rep.* **3** 3060
- [24] Tian J F, Chang C Z, Cao H L, He K, Ma X C, Xue Q K, Chen Y P 2014 *Sci. Rep.* **4** 4859
- [25] Wang Z H, Yang L, Li X J, Zhao X T, Wang H L, Zhang Z D, Gao X P A 2014 *Nano Lett.* **14** 6510
- [26] Wang H C, Liu H W, Chang C Z, Zuo H K, Zhao Y F, Sun Y, Xia Z C, He K, Ma X C, Xie X C, Xue Q K, Wang J 2014 *Sci. Rep.* **4** 5817
- [27] Kong D S, Chen Y L, Cha J J, Zhang Q F, Analytis J G, Lai K J, Liu Z K, Hong S S, Koski K J, Mo S K, Hussain Z, Fisher I R, Shen Z X, Cui Y 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 705
- [28] Zhang J S, Chang C Z, Zhang Z C, Wen J, Feng X, Li K, Liu M H, He K, Wang L L, Chen X, Xue Q K, Ma X C, Wang Y Y 2011 *Nat. Commun.* **2** 574
- [29] Neville R C, Hoeneisen B, Mead C A 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 2124
- [30] Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, Jaccard D, Schneider T, Gabay M, Thiel S, Hammerl G, Mannhart J, Triscone J M 2008 *Nature* **456** 624
- [31] Chen J, Qin H J, Yang F, Liu J, Guan T, Qu F M, Zhang G H, Shi J R, Xie X C, Yang C L, Wu K H, Li Y Q, Lu L 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 176602
- [32] Yang W M, Lin C J, Liao J, Li Y Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 097202
- [33] Liu M H, Chang C Z, Zhang Z C, Zhang Y, Ruan W, He K, Wang L L, Chen X, Jia J F, Zhang S C, Xue Q K, Ma X C, Wang Y Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 165440
- [34] Liu Y, Ma Z, Zhao Y F, Meenakshi S, Wang J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067302
- [35] Chen J, He X Y, Wu K H, Ji Z Q, Lu L, Shi J R, Smet J H, Li Y Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 241304
- [36] Lin C J, He X Y, Liao J, Wang X X, Sacksteder IV V, Yang W M, Guan T, Zhang Q M, Gu L, Zhang G Y, Zeng C G, Dai X, Wu K H, Li Y Q 2013 *Phys. Rev. B* **88** 041307
- [37] Skinner B, Chen T R, Shklovskii B I 2013 *J. Exp. Theor. Phys.* **117** 579
- [38] Wang C M, Lei X L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035442
- [39] Martin J, Akerman N, Ulbricht G, Lohmann T, Smet J H, Klitzing K von, Yacoby A 2008 *Nat. Phys.* **4** 144
- [40] Kastl C, Guan T, He X Y, Wu K H, Li Y Q, Holleitner A W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 251110

SPECIAL ISSUE — Control of electronic states in surface low-dimensional structures

Linear magnetoresistance in topological insulator (Bi_{0.5}Sb_{0.5})₂Te₃ thin films^{*}

Guan Tong Teng Jing[†] Wu Ke-Hui Li Yong-Qing

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China)

(Received 6 January 2015; revised manuscript received 11 February 2015)

Abstract

Linear magnetoresistance (LMR) observed in a topological insulator (Bi_{0.5}Sb_{0.5})₂Te₃ thin film is systematically studied. LMR exists in very large ranges of temperature and magnetic field. It shows no trend toward saturation in the magnetic field of up to 18 T nor temperature dependence. LMR can be changed effectively by tuning the chemical potential through gate voltage. LMR shows a largest value when the chemical potential approaches to the Dirac point. These phenomena indicate that charge inhomogeneity is the origin of the LMR in this material.

Keywords: topological insulators, thin film, linear magnetoresistance

PACS: 72.15.Gd, 73.23.-b, 73.43.Qt

DOI: 10.7498/aps.64.077201

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91121003, 11374337), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921703), and the Chinese Academy of Sciences.

[†] Corresponding author. E-mail: jteng@iphy.ac.cn

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

张红 尹海峰 张开彪 林家和

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory

Zhang Hong Yin Hai-Feng Zhang Kai-Biao Lin Jia-He

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077303 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077303

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

径向偏振光下的长焦、紧聚焦表面等离子体激元透镜

Plasmonic lens with long focal length and tight focusing under illumination of a radially polarized light

物理学报.2015, 64(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097301>

石墨烯基双曲色散特异材料的负折射与体等离激元性质

Negative refraction and bulk polariton properties of the graphene-based hyperbolic metamaterials

物理学报.2015, 64(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067301>

三角缺口正三角形纳米结构的共振模式

Resonance mode of an equilateral triangle with triangle notch

物理学报.2014, 63(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127301>

含有凹口的金属纳米环形共振器的本征模式分裂

Splitting of transmission modes in a nanoscale metal ring resonator with a notch

物理学报.2014, 63(1): 017301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.017301>

介观尺寸原子链中的等离激元: 紧束缚模型

Plasmonic excitations in mesoscopic-sized atomic chains: a tight-binding model

物理学报.2013, 62(17): 177301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.177301>

专题: 表面低维结构的电子态调控

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展*

张红† 尹海峰 张开彪 林家和

(四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 成都 610065)

(2014年11月18日收到; 2014年12月16日收到修改稿)

纳米粒子的局域表面等离激元 (LSP) 由于其新颖的光学特性成为目前国内外研究的热点之一. 本文利用含时密度泛函理论 (TDDFT) 对金属团簇及石墨烯纳米结构中的等离激元激发及调制的物理本质进行了研究. 和宏观大小的材料相比, 由于纳米结构的尺寸和量子受限效应, 纳米结构的等离激元具有一些不同的特征. 在低能共振区, 光谱线发生展宽, 并且发生劈裂. 由于纳米单体间的电磁耦合作用, 使聚合的纳米结构表现出了与单体不同的光学性质. 这些结果为等离激元的调控提供了坚实的理论指导.

关键词: 表面等离激元, 团簇, 含时密度泛函理论**PACS:** 73.20.Mf, 73.21.-b, 78.67.-n**DOI:** 10.7498/aps.64.077303

1 引言

表面等离激元 (SPPs) 是费米能级附近导带上的自由电子在电磁场的驱动下在金属表面发生集体振荡. 由于其能够突破衍射极限, 并具有很强的局域场增强特点, 而且其共振频率可通过改变其尺寸、形状、周围环境、激发条件等进行调制. 这些特性决定了金属纳米粒子的等离激元在光波导、生物传感、光电器件及场增强谱等领域都有广泛的应用前景. 随着纳米科技的不断发展, 等离激元器件的制备和应用在朝着更微观的方向发展. 目前, 利用扫描隧道显微镜针尖可以操纵表面原子形成不同的人造原子结构^[1-4], 这为理论研究提供了理想的模型系统. 但由于量子限制效应, 这些小尺寸结构将具有类分子的电子结构, 连续的响应光谱也会发生劈裂成为许多分立的模式. 在这种情况下, 等离激元的激发从理论上已经不能用经典电磁场理论来解释了, 要认清其物理本质必须引入量子的概念. 其中基于量子理论的含时密度泛函理论 (TDDFT) 是较为理想的一种数值方法, 这种方法

将多体相互作用包含在交换-关联势中, 具有精度高, 成本低的优点, 在小尺度纳米结构的等离激元特性的模拟研究中已得到了广泛的应用.

我们课题组对碱金属钠原子团簇 (钠原子环、钠原子环二聚物)^[5-7]、金纳米管阵列中等离激元的耦合特性进行了系统的研究, 同时也对一些新的等离激元材料如石墨烯、黑磷烯等小体系中等离激元共振的物理机理进行了研究.

2 理论与计算方法

含时密度泛函理论已经成为计算多电子体系中电子激发态最常用的方法之一. 含时密度泛函理论是密度泛函理论的延伸, 同样从电子密度的角度来研究体系的物理性质. 含时密度泛函理论是建立在 Runge-Gross 定理^[8]的基础之上, 该定理表述为: 如果两个外势场相差不止一个纯的时间函数, 则对于体系相同的初态, 在这两个外势场的作用下开始演化的两个电子密度分布不相同. 含时的 Kohn-Sham 方程类似于密度泛函理论中的 Kohn-Sham 方程. 由 Runge-Gross 定理, 含时的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11474207, 11464023) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn

Kohn-Sham 势和含时的电子密度是一一对应的。

原则上, 基于含时密度泛函理论可以采用两种方式计算光吸收谱. 一种方式是在外场激发下, 含时演化波函数方法; 另外一种方式是在频率空间求解 Casida 方程. 本文采用第一种方法. 体系的运动方程是电子波函数 $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ 服从的含时 Kohn-Sham 方程

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)\right]\psi_i(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

其中, $V_{\text{KS}}(\mathbf{r}, t)$ 为 Kohn-Sham 势. 在体系的基态计算得到电子的占据态信息后, 可以通过时间演化波函数的方法来计算电子的激发态. 在时间 $t = 0$ 时刻, 使所有波函数有个瞬时的相位移动

$$\psi_i(\mathbf{r}, \delta t) = \exp(i\mathbf{k}_0 z)\psi_i(\mathbf{r}, 0), \quad (2)$$

其中, $\mathbf{k}_0$ 为对沿 z 方向所加的微扰外场动量. 这相当于加 $\mathbf{E}(\mathbf{T}) = \mathbf{k}_0\delta(t)$ 的微扰外场. 然后, Kohn-Sham 波函数进行时间演化, 可以得到含时偶极距 $\mathbf{d}(t)$. 通过对偶极距求傅里叶变换得到动态极化率 $\alpha(\omega)$. 吸收光谱可以用偶极子强度函数 $S(\omega)$ 来表示, 它与极化率的关系为 $S(\omega) = (2\omega/\pi)\text{Im}\alpha(\omega)$.

3 碱金属钠原子团簇的表面等离子激元研究

首先, 我们对钠原子环等离子激元激发的演变规律做了深入的研究^[5]. 随着钠原子环半径的改变, 其主要的吸收峰会发生劈裂 (plasmon fragmentation), 如图 1 所示. 这类似于 Broglia 及其同事在研究球形钠团簇中电子的聚集共振时所发现的现象一样, 他们的结果表明随着球半径的改变, 主要的吸收峰也会发生劈裂^[9-12]. 这种现象被称为朗道阻尼 (Landau damping), 其反映了电子的相干振动和单电子运动之间的耦合. 对于环形钠团簇的研究再次表明, 在小金属团簇中朗道阻尼的重要性. 我们分别考虑了沿平行于钠原子环平面和垂直于钠原子环平面两个方向的电子聚集激发的特性. 沿平行于钠原子环平面方向, 随着纳米环半径的增大, 一个主要的共振吸收峰演化为两个主要的共振吸收峰. 这两个聚集激发模式按照 Nordlander 等人的提出的杂化模式^[13], 可以分别称为低能成键模式 (LEB) 和高能反键模式 (HEA). 对于高能反键模式, 我们也称之为反向双偶极模式. 该等离子激元共振模式的形成主要是基于外场的诱导和电子的屏蔽作用, 其激发模式可以看作是长

程电荷转移激发模式和高能激发模式的耦合. 同时, 反向双偶极等离子激元激发模式还会受到纳米环尺寸的影响. 在钠原子环的半径比较大时, 反向双偶极等离子激元激发模式实际上就是准高能激发模式. 随着钠原子环半径的增大, 与低能成键模式不同, 反向双偶极等离子激元激发的能量共振点的移动不是一个连续的过程. 我们认为这种现象的出现是由于量子尺寸效应. 沿垂直于钠原子环平面的方向, 主要有一个共振吸收峰, 其对应的等离子激元共振模式为高能激发模式, 该模式主要来自于几乎简并的单电子激发的相互耦合.

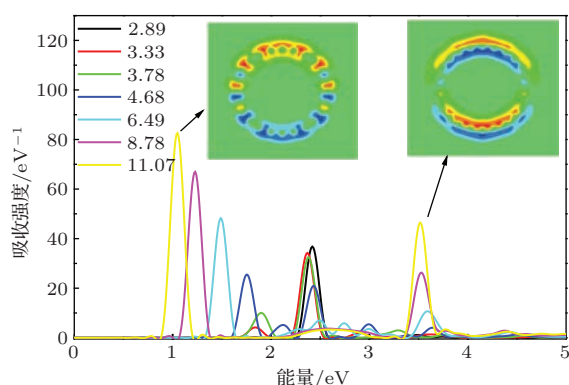


图1 沿钠原子环所在平面方向激发时, 钠原子环的吸收光谱. 图中数字表示的是钠原子环的半径, 单位为埃 (Å); 箭头所指的是纳米环半径为 11.07 Å 时, 在能量共振点 1.05 eV 和 3.52 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布

其次, 研究了随着间隙改变时, 钠原子环二聚物的等离子激元模式、以及由等离子激元共振引起的局域电场增强的演变规律^[6]. 当两个钠原子环同轴放置如图 2 所示时, 对于大的环间隙, 二聚物中两个纳米环之间存在电容性的相互作用, 这种情况下二聚物中的等离子激元共振模式用 BDP (dimer plasmon mode) 来进行标记. 当间隙减小时, 由于两个纳米环之间的势垒降低, 电子可以隧穿过势垒在两个纳米环之间来回运动. 对于小的间隙, 光吸收谱以及通过间隙的电流表明^[6], 在钠原子环二聚物中存在三种主要的等离子激元共振模式, 包括一种长程电荷转移激发模式 (CTP) 和两种杂化等离子激元共振模式. 其中, 一种杂化等离子激元共振模式 (CTP1) 是 BDP 等离子激元共振模式和 CTP 等离子激元共振模式相互耦合的结果; 另外一种杂化等离子激元共振模式 (CTP2) 是 CTP 等离子激元共振模式和多极共振模式相互耦合的结果. 这些等离子激元共振模式的共振能量点和在空间的分布各不相同. 空间各点的局域电场增强依赖于等离子激元的共振模式和两个纳米环之间的间隙^[6], 如图 3 所示. CTP,

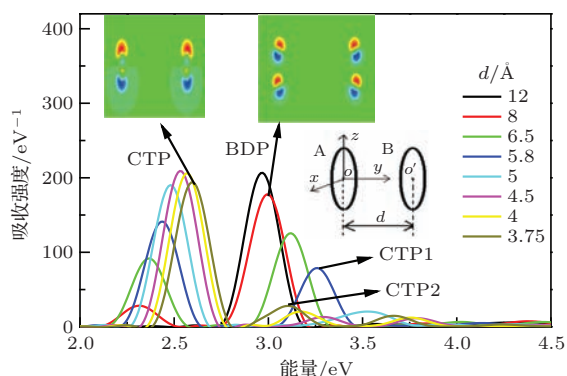


图2 沿轴线 oo' 方向激发时, 钠原子环二聚物的吸收光谱. 图中的数字表示的是钠原子环二聚物中两个环之间的距离, 单位为埃 ($\text{\AA}$). 插图是钠原子环二聚物的结构示意图; 箭头所指的是在垂直于钠原子环所在的平面内, 两个纳米环之间的间隙分别为 $d = 8 \text{ \AA}$ 和 $d = 3.75 \text{ \AA}$ 时, 在等离子体能量共振点 3 eV 和 2.6 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布

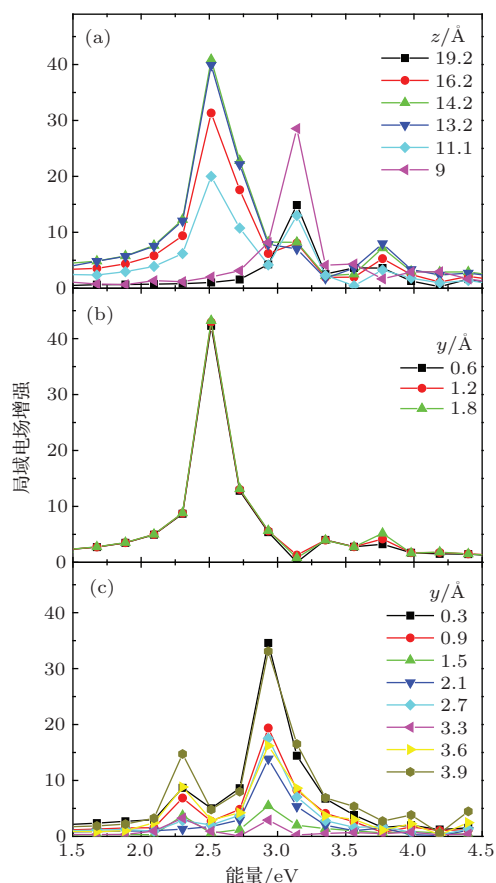


图3 (a) 在纳米环二聚物间隙处, 当间隙 $d = 3.72 \text{ \AA}$ 时, 沿直线 $|y - 1.86| + |x| = 0$ 各点, 体系的等离子体共振引起的局域电场增强分布; (b) 当间隙 $d = 4 \text{ \AA}$ 时, 沿直线 $|z - 14.2| + |x| = 0$ 各点, 体系的等离子体共振引起的局域电场增强分布; (c) 当间隙 $d = 8 \text{ \AA}$ 时, 沿直线 $|z - 14.2| + |x| = 0$ 各点, 体系的等离子体共振引起的局域电场增强分布

CTP1 以及 BDP 等离子体共振引起的局域电场增强的最大值主要分布在两个纳米环所在的圆柱面

附近. 而对于 CTP2 等离子体共振模式来说, 由于其中部分电子沿着纳米环径向振动, 所以由其引起的局域电场增强的极大值位于两个纳米环所在圆柱面的内外区域. 对于小的间隙, 沿轴线方向, 局域电场增强的大小基本上一样; 而对于较大的间隙, 沿轴线方向局域电场增强发生非线性的变化. 对于由 CTP 等离子体共振引起的局域电场增强, 在两个环之间有一个极大值; 而由 BDP 等离子体共振引起的局域电场增强, 在两个环之间有三个极大值. 此外, 以上两种等离子体共振引起的局域电场增强的极大值都位于两个纳米环间隙的中部.

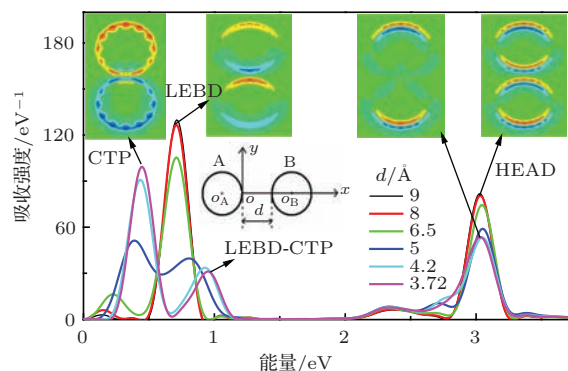


图4 沿轴线 o_Ao_B 方向激发时, 钠原子环二聚物的吸收光谱. 图中的数字表示的是钠原子环二聚物中两个环之间的距离, 单位为埃 ($\text{\AA}$) (插图是钠原子环二聚物的结构示意图; 箭头所指的是在平行于钠原子环所在的平面内, 纳米环二聚物的间隙 $d = 8 \text{ \AA}$ 时, 在等离子体共振能量点 0.71 eV 和 3.03 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布, 以及间隙 $d = 3.72 \text{ \AA}$ 时, 在等离子体共振能量点 0.45 eV 和 3.03 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布)

接下来, 研究了纳米环二聚物中两个环在同一个平面放置时体系的等离子体激发^[7], 如图4所示. 当两个纳米环相距较远时, 间隙处的势垒较大, 两个纳米环之间主要通过电容性相互作用. 在纳米环二聚物中存在两种等离子体共振模式分别是 LEBD 模式和 HEAD 模式. LEBD 等离子体共振模式来至于两个纳米环中低能成键模式 (LEB) 电容性耦合的结果, 而 HEAD 等离子体共振模式则来至于两个纳米环中高能反键模式 (HEA) 电容性耦合的结果. 随着间隙的减小, 电子可以隧穿过势垒. 纳米环二聚物的吸收光谱、诱导电荷密度分布以及依赖于共振频率的电流分布表明^[7], 在纳米环二聚物中存在三种等离子体共振模式, 分别是长程电荷转移激发 (CTP) 模式、HEAD 模式以及杂化的 LEBD-CTP 模式. LEBD-CTP 等离子体共振模式是 CTP 共振模式和 LEBD 共振模式的耦合结果. 随着间隙的减小, 虽然两个纳米环之间的耦合

方式改变了,但是高能模式HEAD的共振能量仍然约为3.03eV.这主要是因为HEAD等离激元激发是由几乎简并的单电子激发相互耦合而形成的高能激发模式,类似于线性原子链中电子的横向聚集激发^[14,15].等离激元共振在空间引起的局域电场增强依赖于两个纳米环的间隙和各种不同的共振模式^[7].

当间隙比较大时,在钠原子环表面,LEBD等离激元共振引起的局域电场增强有一个极大值.对于HEAD等离激元模式,其共振引起的局域电场增强在间隙的中间区域取得极大值.CTP模式和LEBD-CTP模式共振引起的局域电场增强在空间的分布和LEBD模式共振引起的局域电场增强分布类似,只是它们引起的局域电场增强值相对小一些.随着间隙的进一步降低,越来越多的电子在两个纳米环之间来回运动,这促使所有等离激元共振模式在间隙处引起的局域电场增加都减小.这些研究结果为设计纳米等离子体光电器件,尤其涉及到金属纳米颗粒之间的耦合特性方面,具有一定的理论参考价值.

4 金纳米管阵列中局域表面等离激元的耦合效应

在等离激元器件中,金属纳米粒子一般是以阵列或聚集体的形式存在的.由于纳米粒子间场增强引起的耦合作用,会使等离激元共振发生红移或蓝移.为了研究金属纳米阵列结构中等离激元耦合的物理本质,我们选择金纳米管聚集体进行研究^[16],一方面因为这种空心结构有较大的比表面积,另一方面因为这种结构有各向异性的特征,而且实验上和理论上已证实了单壁和多壁金纳米管结构的稳定性^[17–25].

首先,我们对比研究了金纳米管单体、并排的二聚体和三聚体中的等离激元特性.当激发光的偏振方向与纳米管间的连线平行时,与等离激元共振所对应的吸收峰随纳米管数目的增加发生了红移.而当激发光的偏振方向与纳米管间的连线垂直时,吸收峰随纳米管数目的增加发生了蓝移.如图5所示.这一结果和Jain等人在纳米棒聚集体中观察到的趋势是相同的^[26].根据他们的观点,吸收峰移动是由纳米管之间的电磁耦合相互作用引起的.

为了进一步解释电磁耦合的物理本质,图6给出了金纳米管二聚体和三聚体在不同方向激发下的诱导电荷密度图.从图中可以看出,在共振条件下,金纳米管中的电子会沿激发电场方向发生集体振荡而形成等离激元.此时每个金纳米管可以看作一个电偶极子,纳米管之间的相互作用就表现为电偶极子的相互作用.根据偶极相互作用理论^[27],偶极子之间的吸引作用会导致等离激元共振频率红移,反之,排斥作用会导致共振频率蓝移.当激发光的偏振方向与纳米管连线平行时(图6(a), (b)),金纳米管间的偶极相互作用表现为吸引力,而且随纳米管数目的增加吸引作用增强,从而使等离激元共振峰随纳米管数目增加而红移.而当激发光的偏振方向与纳米管连线垂直时(图6(c), (d)),管间的排斥作用导致等离激元共振频率发生蓝移.

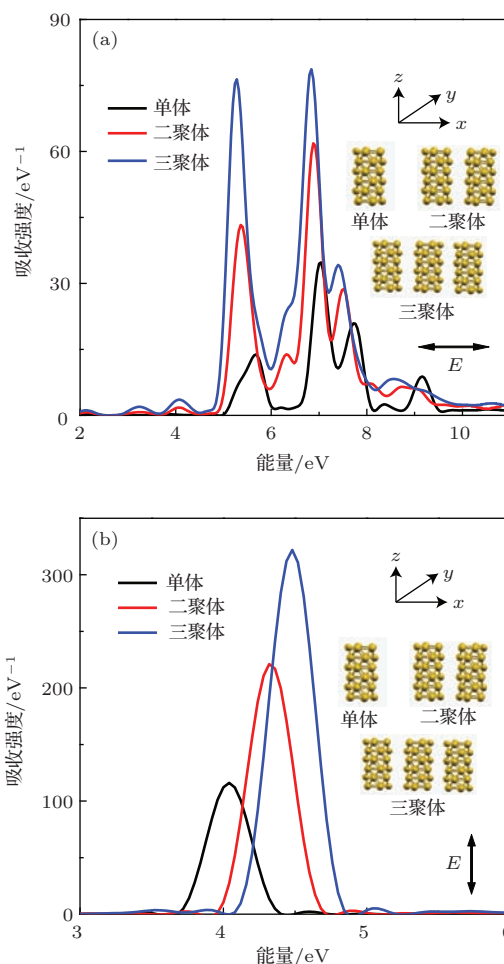


图5 金纳米管单体、二聚体和三聚体的吸收谱 (a) 沿轴线方向(x 方向)激发; (b) 沿垂直轴线方向(z 方向)激发

随后,我们又对金纳米管间距对等离激元共振特性的影响进行了研究.结果发现在两个不同的激

发方向上, 间距的变化对等离激元共振产生了不同的影响趋势, 如图7所示. 当激发光的偏振方向与纳米管连线平行时(图7(a))等离激元共振频率随纳米管间间距减小而红移, 按偶极相互作用原理, 在这种激发方式下管间的偶极作用表现为吸引作用并随间距的减小而增强, 从而导致共振频率随间

距减小而红移, 而反之, 当激发方向与纳米管连线垂直时, 管间的偶极相互作用表现为斥力且随间距减小而增强. 从面导致共振频率随之蓝移. 这种变化趋势与纳米环^[26]、纳米棒^[25]及纳米盘^[28]的实验结果是相同的, 因为这些结构和纳米管一样, 都具有各向异性的特征.

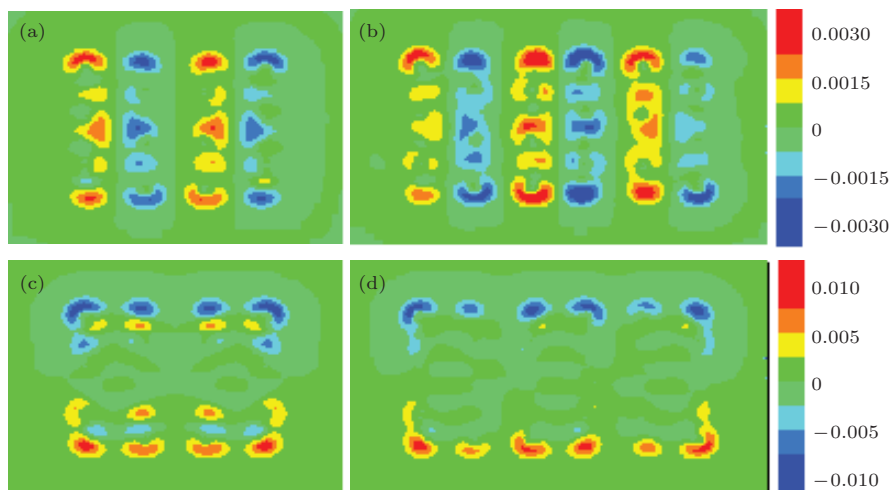


图6 (a) 沿 x 方向激发时, 金纳米管二聚体的诱导电荷密度图; (b) 沿 x 方向激发时, 金纳米管三聚体的诱导电荷密度图; (c) 沿 z 方向激发时, 金纳米管二聚体的诱导电荷密度图; (d) 沿 z 方向激发时, 金纳米管三聚体的诱导电荷密度图

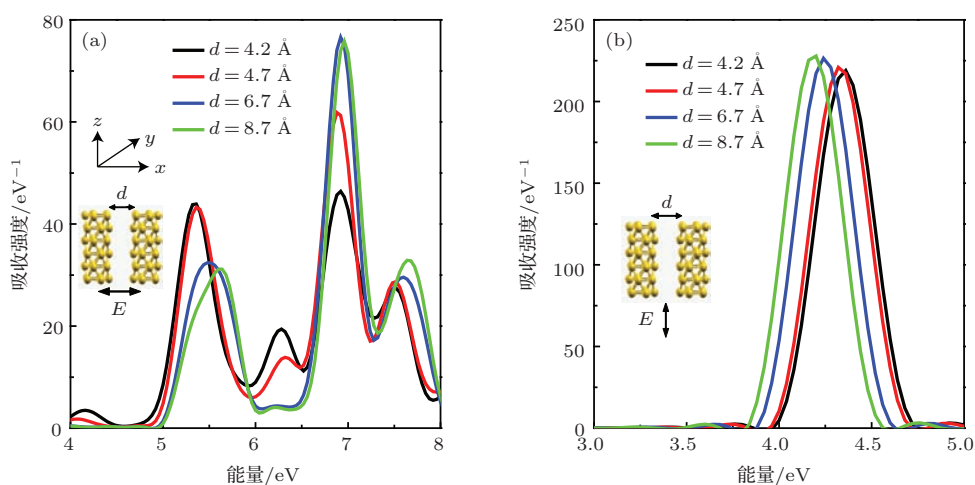


图7 金纳米管二聚物在不同间距时的吸收谱 (a) 沿轴线方向(x 方向)激发; (b) 沿垂直轴线方向(z 方向)激发

除了并排结构, 纳米管还可以首尾相连进行排列, 我们对这种排列方式中的等离激元特性也进行了研究, 如图8所示. 在首尾排列结构中, 与等离激元相对应的光吸收仍然表现出了各向异性的特征. 当激发沿 x 方向时(图8(a)), 纳米管之间的偶极作用表现为引力. 因此相对于纳米管单体, 这种管间吸引作用使用使纳米管二聚体的共振频率发生了红移, 而且管间间距越小, 引力作用越强, 红移量越大. 当激发沿 z 方向时(图8(b)), 管间偶极相互作用为斥力, 从而导致二聚体的等离激元共

振频率蓝移, 且由于斥力随间距减小而增大, 因此蓝移量随间距增大. Gluodenis 等人曾预言在柱形的金纳米粒子对中存在这种频移特性^[29], 我们的模拟结果证实了这两种耦合模式会导致相反的频移的预言.

从以上结论可以看出, 金属纳米粒子聚集体或阵列中的等离激元与单体相比有明显的不同. 对于各向异性的结构, 除了尺寸和形状, 还可以通过粒子数目、粒子间距、排列方式以及激发光的偏振方向对其等离激元特性进行调控.

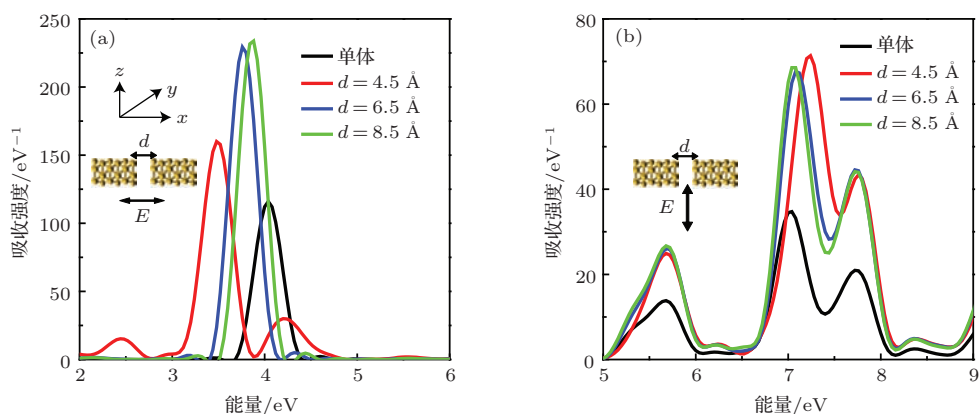


图8 首尾排列的金纳米管二聚物在不同间距时的吸收谱 (a) 沿轴线方向(x 方向)激发; (b) 沿垂直轴线方向(z 方向)激发 (其中将金纳米管单体的吸收谱用黑色曲线在图中给出以作为对比)

5 石墨烯纳米结构的表面等离子激元研究

石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构。目前, 石墨烯的可控制备、新奇物理效应的揭示, 以及它们的新应用探索等研究内容备受关注。石墨烯表面等离子激元方面的研究就是其中之一^[30,31]。由于量子尺寸效应, 同宏观材料相比, 石墨烯量子点具有不一样的光电特性。这些小尺度的量子点可以应用于生物等离子激元成像、医学治疗、量子信息传输等领域。随着现代技术的发展, 实验上已经可以制造出不同形状和掺杂的石墨烯量子点^[32]。

我们研究了不同形状纯石墨烯纳米结构的表面等离子激元激发^[33]。首先, 沿石墨烯纳米结构所在的平面方向, 体系中有两个主要的表面等离子激元共振带。其中, $\pi + \sigma$ 等离子激元共振带位于能量点 16 eV 附近; 而 π 等离子激元共振带位于能量点 5 eV 附近, 如图 9 所示。在低能共振区, 和宏观大小的石墨烯相比, 石墨烯纳米结构的吸收光谱带发生了展宽, 甚至在近红外 1 eV 附近都有较强的吸收峰; 并且光谱线发生了劈裂。这些现象的发生, 主要是由于纳米结构的尺寸效应和量子受限效应。在可见光光谱范围内, 石墨烯纳米结构有强度很大的吸收光谱。其次, 边界的构型对石墨烯纳米结构的等离子激元激发有着重要的作用。沿扶手椅型边界进行激发时, 在低能共振区, 石墨烯纳米结构具有相对较大的吸收光谱带; 并且, 矩形纳米结构的宽度对体系中电子的聚集激发也有一定的影响。再次, 在低能共振区, 沿激发方向随着石墨烯纳米结构边长的增加, 体系的等离子激元共振模式发生红移。这种结果

表明, π 等离子激元共振激发是一种长程电荷转移激发。大部分低能共振能量点对应的诱导电荷基本分布在纳米结构的边缘区域, 这和 Mishchenko 等人的研究结果一致^[34]。此外, 由于六角形石墨烯的对称性较高, 沿石墨烯纳米结构所在平面的不同方向激发时, 体系的等离子激元共振模式相同。

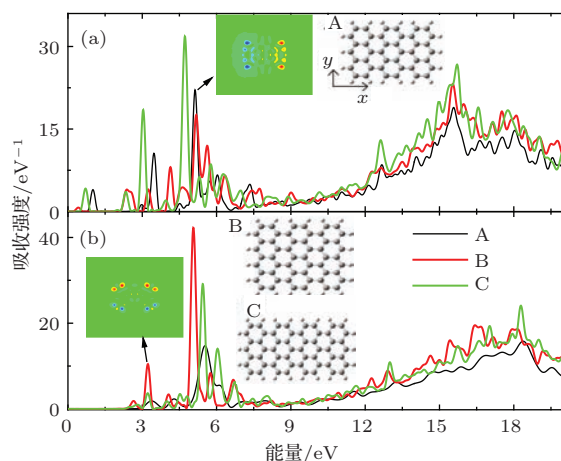


图9 分别沿扶手椅型边界(a)和Z字形边界(b)激发时, 矩形石墨烯纳米结构的吸收光谱。插图矩形石墨烯纳米结构的示意图(箭头所指的是在平行于石墨烯纳米结构所在的平面内, 在等离子激元能量共振点 5.13 eV 和 3.37 eV 的傅里叶变换诱导电荷密度分布)

我们还研究了掺杂氮石墨烯纳米结构中的等离子激元激发^[35]。按照氮掺杂石墨烯结构稳定性的密度泛函理论研究结果, 选取的氮掺杂构型是稳定的石墨烯纳米结构^[36]。首先研究了不同嘧啶型掺杂氮石墨烯纳米结构的吸收光谱。结果表明, 嘧啶型掺杂氮石墨烯纳米结构的吸收光谱和纯石墨烯纳米结构的吸收光谱, 不但线形一样, 主要吸收峰的位置也基本相同。这种现象类似于吡啶分子和苯分子的吸收光谱^[37]。其次, 研究了取代氮掺杂六角形石墨烯纳米结构的等离子激元激发。与纯六角石墨

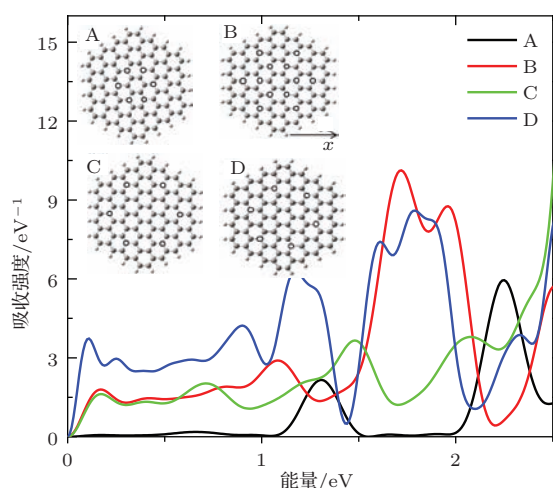


图10 沿X轴向激发时,不同氮掺杂六角石墨烯的吸收光谱(插图为不同氮掺杂六角石墨烯的结构示意图)

烯纳米结构不同,沿一定的激发的方向,在近红外光谱范围内,取代氮掺杂六角石墨烯纳米结构有强度很大的吸收光谱带,如图10所示.在图中,浅灰色球表示氢原子,灰色球表示碳原子,小圆环表示氮原子.这种近红外等离激元激发是一种多极共振激发模式,该共振模式主要的正负诱导电荷密度分别分布在纳米结构的中心和边缘区域.并不是所有的取代氮掺杂六角石墨烯纳米结构,在近红外光谱范围内都有吸收光谱带.只有当氮掺杂在靠近六角石墨烯纳米结构的边界时,体系在近红外光谱范围内才有吸收光谱带;并且,稳定氮掺杂构型六角石墨烯纳米结构吸收光谱的吸收强度较大.在边界掺杂氮之后,继续在六角石墨烯纳米结构的中心区域掺杂氮、增加氮掺杂的浓度时,体系在近红外光谱范围内的吸收强度并不增加,即体系在近红外的吸收光谱带和吸收强度只依赖于氮在边界的掺杂和掺杂的构型.此外,氮掺杂六角石墨烯纳米结构的近红外等离激元激发还依赖于纳米结构尺度的大小.

参考文献

- [1] Wallis T M, Nilius N, Ho W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 236802
- [2] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 *Science* **262** 218
- [3] Nilius N, Wallis T M, Ho W 2002 *Science* **297** 1853
- [4] Crain J N, Prece D T 2005 *Science* **307** 703
- [5] Yin H F, Zhang H 2012 *International Journal of Quantum Chemistry* **112** 2816
- [6] Yin H F, Zhang H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 061906
- [7] Yin H F, Zhang H, Cheng X L 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 113107
- [8] Runge E, Gross E K U 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [9] Yannouleas C, Broglia R A, Brack M, Bortignon P F 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 255
- [10] Yannouleas C, Broglia R A 1991 *Phys. Rev. A* **44** 5793
- [11] Yannouleas C, Vigezzi E, Broglia R A 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9849
- [12] Bernath M, Yannouleas C, Broglia R A 1991 *Phys. Rev. A* **156** 307
- [13] Prodan E, Roadloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 *Science* **302** 419
- [14] Yan J, Yuan Z, Gao S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 216602
- [15] Yan J, Gao S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235413
- [16] Zhang K B, Zhang H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 635
- [17] Bilalbegovic G 2003 *Vacuum* **71** 165
- [18] Yang J H, Li B, Zhang Q J, Chen L 2012 *Physics Letters A* **376** 2707
- [19] Senger R T, Dag S, Ciraci S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196807
- [20] Zhu L Y, Wang J L, Ding F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 064706
- [21] Hendren W R, Murphy A, Evans P, O'Connell D, Wurtz G A, Zayats A V, Atkinson R, Pollard R J 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 362203
- [22] Wang H W, Shieh C F, Chen H Y, Shiu W C, Russo B, Cao G Z 2006 *Nanotechnology* **17** 2689
- [23] Bridges C R, Di-Carmine P M, Seferos D S 2012 *Chem. Mater.* **24** 963
- [24] Kohl J, Fireman M, O'Connell D M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 235118
- [25] Oshima Y, Onga A, Takayanagi K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 205503
- [26] Jain P K, Eustis S, El-Sayed M A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18243
- [27] Tsai C Y, Lin J W, Wu C Y, Lin P T, Lu T W, Lee P T 2012 *Nano Lett.* **12** 1648
- [28] Jain P K, Huang W Y, El-Sayed M A 2007 *Nano Lett.* **7** 2080
- [29] Gluodenis M, Foss C A 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 9484
- [30] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 *Nature Photonics* **6** 749
- [31] Javier Garcia de Abajo F 2013 *Science* **339** 917
- [32] Li M, Wu W, Ren W, Cheng H M, Tang N J, Zhong W, Du Y. W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 103107
- [33] Yin H F, Zhang H 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 103502
- [34] Mishchenko E G, Shtytov A V, Silvestrov P G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 156806
- [35] Yin H F, Zhang H, Yue L 2014 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **30** 1049
- [36] Xiang H J, Huang B, Li Z Y, Wei S H, Yang J L, Gong X G 2012 *Phys. Rev. X* **2** 011003
- [37] Bene J D, Jaffé H H 1986 *J. Chem. Phys.* **48** 1807

SPECIAL ISSUE — Control of electronic states in surface low-dimensional structures

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory^{*}

Zhang Hong[†] Yin Hai-Feng Zhang Kai-Biao Lin Jia-He

(College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 18 November 2014; revised manuscript received 16 December 2014)

Abstract

Localized surface plasmon (LSP) of nanoparticles has become one of the world's research hotspots due to its novel optical properties. Based on the time-dependent density functional theory (TDDFT), this paper studies the physical nature of plasmon excitation which is modulated in metal clusters and graphene nanostructures. Compared with the plasmon in the macroscopic material, the plasmon in nanostructures has some different properties due to the effects of the size and the dimensional confinement. In lower-energy resonance zone, the spectral band is greatly broadened, and the photoabsorption strength line splits. Because of the electromagnetic coupling between the nano-monomers, aggregated nanostructures exhibit different optical properties. For plasmon regulation and control, these results provide a solid theoretical guidance.

Keywords: surface plasmon, clusters, time-dependent density functional theory

PACS: 73.20.Mf, 73.21.-b, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.64.077303

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474207, 11464023).

† Corresponding author. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn

F8BT 薄膜表面形貌及与 Al 形成界面的电子结构和反应

潘宵 鞠焕鑫 冯雪飞 范其塘 王嘉兴 杨耀文 朱俊发

Surface morphology of F8BT films and interface structures and reactions of Al on F8BT films

Pan Xiao Ju Huan-Xin Feng Xue-Fei Fan Qi-Tang Wang Chia-Hsin Yang Yaw-Wen
Zhu Jun-Fa

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077304 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077304

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077304>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}/\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{S}/\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$ 多层纳米线中 s-d 交换作用的研究

Observation of s-d exchange interaction within $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}/\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{S}/\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$
multilayer nanowires

物理学报.2014, 63(18): 187302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187302>

拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的热膨胀系数研究

Research of thermal expansion coefficient of topological insulator Bi_2Te_3

物理学报.2014, 63(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117301>

$\text{BaTiO}_3/\text{p-Si}$ 异质结的整流特性和光诱导特性的研究

Rectifying behavior and photocarrier injection effect in $\text{BaTiO}_3/\text{p-Si}$ heterostructure

物理学报.2013, 62(14): 147305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147305>

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中掺杂浓度对电脉冲诱导电阻转变效应的影响

Effect of doping concentration on electric-pulse- induced resistance in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ceramics

物理学报.2012, 61(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.147301>

Na 掺杂对 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ 分子的电子输运性质影响

Na effect on the electronic transport properties of $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ molecule

物理学报.2011, 60(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.017302>

专题: 表面低维结构的电子态调控

F8BT 薄膜表面形貌及与 Al 形成界面的
电子结构和反应*潘宵¹⁾ 鞠焕鑫¹⁾ 冯雪飞¹⁾ 范其璜¹⁾ 王嘉兴²⁾ 杨耀文²⁾ 朱俊发^{1)†}

1) (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) (台湾同步辐射研究中心, 新竹 30076)

(2015 年 1 月 19 日收到; 2015 年 2 月 3 日收到修改稿)

基于共轭聚合物光电器件的性能与聚合物的表面形貌、分子取向、以及与金属电极形成的界面结构密切相关. 本文利用原子力显微镜 (AFM)、同步辐射光电子能谱 (SRPES) 和近边 X 射线吸收精细结构谱 (NEXAFS) 等, 研究了聚 (9, 9-二辛基苄并苯噻二唑) (F8BT) 薄膜的表面形貌、分子取向及其与 Al 电极形成界面过程的结构变化. 结果表明, 在略低于 F8BT 玻璃转变温度 ($T_g = 130^\circ\text{C}$) 条件下对 F8BT 薄膜进行退火, 可明显增加薄膜的表面粗糙度, 薄膜中 F8BT 的分子取向角约为 49° , 9, 9-二辛基苄单元 (F8) 与苯噻唑单元 (BT) 几乎在同一平面. 在 Al/F8BT 界面形成过程中, Al 与 F8BT 中的 C, N 和 S 均发生不同程度的化学反应, 并导致价带结构和未占据分子轨道 (LUMO) 态密度的变化. Al 对 F8BT 进行 n 型掺杂引起 F8BT 能带弯曲的同时, 未占据能级被部分占据, 更多的电子将被注入到 LUMO+1 中. 通过考察价带电子结构、芯能级位移及二次截止边的变化, 绘制了清晰的 Al/F8BT 界面能级图.

关键词: F8BT, 表面形貌, 同步辐射光电子能谱, 近边 X 射线吸收精细结构谱

PACS: 73.40.-c, 73.40.Ns, 68.55.J-, 68.47.Mn

DOI: 10.7498/aps.64.077304

1 引言

基于共轭聚合物制备的光电器件如聚合物发光二极管 (PLEDs)、聚合物太阳能电池 (PSCs) 等, 因具有柔软可折叠、易于制备、生产成本低廉等一系列优点, 引起了科技和产业界的广泛关注^[1-2]. 在种类众多的共轭聚合物中, 聚 (9, 9-二辛基苄并苯噻二唑) (poly(9, 9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole), 简记为 F8BT) (其结构如图 1 (a) 所示) 由于在大气条件下的稳定性以及被制备成绿色 PLED 所展现的优异性能, 受到了广泛关注与应用^[3-6]. 此外, F8BT 还常作为活性层中的主要组成部分被用于制备太阳能电池^[7,8]. 尽管 F8BT 常被用来制备各种有机光电器件, 可是对其表面形

貌、分子结构取向及其和金属电极界面相互作用的研究并不多见.

对共轭聚合物薄膜进行温和退火处理是制备 PLEDs 和 PSCs 的重要过程, 研究结果表明, 对聚合物进行退火会改变其表面形貌和内部构造, 以及组分构成, 从而影响器件的性能^[9-13]. Donley 等人研究了退火和冷却对 F8BT 薄膜的影响, 发现样品经过玻璃化转变温度 (T_g) 和结晶熔化温度 (T_m) 退火后, 薄膜表面粗糙度增加, 同时表面形貌也发生了改变. 此外, 退火到结晶熔化温度后再缓慢降温会使得表面的粗糙度更大^[14]. 不过, 通常制备光电器件的过程中普遍选择在低于聚合物玻璃转化温度下进行退火.

由于分子的取向直接影响材料功函、离化势和表面偶极等物理参数^[7,15], 同时这些参数的变化会

* 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 21173200, 21473178) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB834605) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jfzhu@ustc.edu.cn

直接影响器件的工作如电荷注入、活性层电子-空穴对分离等过程^[7,16], 因此获得F8BT薄膜分子取向的信息是十分必要的。

过去的研究结果证明, 光电器件中金属电极与共轲聚合物之间所形成的界面对于器件性能的调控起到至关重要的作用^[17-19]。例如, 金属电极在沉积的过程中会向聚合物内部扩散, 并且与聚合物发生较强的化学反应从而导致聚合物分子结构的破坏, 不利于器件性能的提高, 并降低器件的使用寿命^[20-23]。电子从金属传输到共轲聚合物中可能会导致带隙态的产生, 这一结果将导致电子和空穴复合效率的降低, 从而使聚合物发光二极管的发光效率下降^[18,24-26]。Fung等人在研究Ca(Cs, Yb)/F8BT界面形成过程中, 金属Ca, Cs和Yb主要与F8BT的N和S反应, 而且Cs与F8BT反应导致价带谱出现了带隙态, 而蒸镀另两种金属却没有观察到带隙态的存在^[27-28]。另一方面, 金属沉积后对聚合物掺杂的电子占据聚合物中的最低未占据分子轨道(LUMO)会导致能带弯曲^[21,29], 并改变LUMO电子态密度^[22]。Al是实际有机器件中常用的金属电极, 但有关Al/F8BT的界面结构到目前为止, 尚未见任何报道。

本研究选择在有机光电器件中广泛应用的F8BT为研究对象, 利用原子力显微镜(AFM)来观察在室温下通过旋涂法制备的F8BT薄膜及其在低于玻璃转变温度条件下进行退火后表面形貌的变化情况, 用全电子产额近边X射线吸收精细结构谱(TEY-NEXAFS)考察不同入射光角度下碳和氮的K边吸收谱的变化, 并由此计算F8BT薄膜的分子取向。利用同步辐射光电子能谱(SRPES)和部分电子产额近边X射线吸收精细结构谱(PEY-NEXAFS)原位观测金属Al在F8BT表面上沉积过程中的化学反应和电子结构变化, 获得了界面能级排布图像。从而为更好地理解实际器件中的金属/有机界面结构与性能的内在联系、研发高性能光电器件提供重要的理论依据。

2 实验方法

2.1 样品制备与表面形貌表征

实验所采用的F8BT聚合物样品购自Sigma Aldrich, 分子量为10000—20000。将溶解于氯仿溶剂、浓度为5 mg/mL的F8BT溶液旋涂在蒸镀了100 nm金的硅片上, 制备厚度约为100 nm的

F8BT薄膜, 旋涂条件为2200 r/min转速下旋涂60 s。在硅片上蒸镀金是为了增加衬底的导电性。制备好的F8BT薄膜样品被迅速传入真空系统中, 以避免在大气条件下光致降解或氧化。使用原子力显微镜(DI Multimode V SPM)表征F8BT薄膜及经过不同退火条件处理的表面形貌, 研究退火温度对表面形貌的影响。退火实验中, 薄膜样品保持在相应温度约1 h以上, 然后在真空中自然冷却至室温。

2.2 同步辐射光电子能谱和近边X射线吸收精细结构谱实验

同步辐射光电子能谱和近边X射线吸收精细结构谱实验均在台湾同步辐射实验中心(NSRRC) 24 A1实验站上完成。该实验站连接的光束线由弯铁引出, 光子能量覆盖范围为10—1600 eV, 能量分辨率($E/\Delta E$)好于10000。该光束线的线性偏振度为90%, 偏振方向平行于水平面。实验站主要包括快速进样室、生长室、分析室三部分, 真空分别优于 3×10^{-8} , 5×10^{-10} 和 2×10^{-10} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)。在同步辐射表征之前, F8BT薄膜在氮气保护的手套箱中退火至75 °C并维持10 min, 以去除样品中可能残余的溶剂和表面污染物。蒸镀用的金属Al(纯度大于99.999%)从Alfa Aesar公司购得, 通过自制束源炉热蒸发到F8BT薄膜表面, 蒸发速率通过石英晶体微天平(QCM)监测。为了获得表面灵敏信息, C 1s和S 2p谱选择能量为340 eV的同步辐射光激发, N 1s谱使用500 eV的同步辐射光激发。价带谱选用能量为40 eV的同步辐射光激发。为了观察到清晰的二次电子截止边, 在样品上施加-5 V的偏压。实验过程中, 使用清洁Au样品的Au 4f谱峰和费米边对光子能量进行校准。C 1s和S 2p谱图的解谱是用XPS Peak 41软件完成的, 在扣除Shirley本底后, 用Gaussian函数进行拟合。

NEXAFS实验包括全电子产额(TEY)和部分电子产额(PEY)两种模式。研究F8BT分子取向时, 样品先经过70 °C退火10 min后自然冷却至室温, 选用TEY模式, 通过改变X射线入射角度(0°, 20°, 35°, 50°和70°), 获得吸收峰强与角度之间的依赖关系, 然后通过Stöhr方程来进行定量计算芳香烃共轲结构的取向。采用PEY模式的NEXAFS研究蒸镀Al电极之后F8BT薄膜电子结构变化。PEY较TEY模式更加表面灵敏, 有助于深刻了解

Al对F8BT薄膜表面电子结构的影响. NEXAFS谱的分解使用WinXAS 3.1软件, 采用高斯函数拟合.

3 结果与讨论

3.1 清洁F8BT表面结构、形貌及分子取向研究

3.1.1 同步辐射光电子能谱

清洁F8BT分子中含C, N, S和H四种元素(如图1(a)所示), 为了获取表面灵敏的谱学信息, 除了选择合适能量的同步辐射光作为激发源外, 实验中选取电子出射角(分析器和样品法线夹角)为 55° 作为探测角(如图1(c)中插图所示). 图1(b), (c), (d)分别展示了C 1s, N 1s, S 2p SRPES谱图.

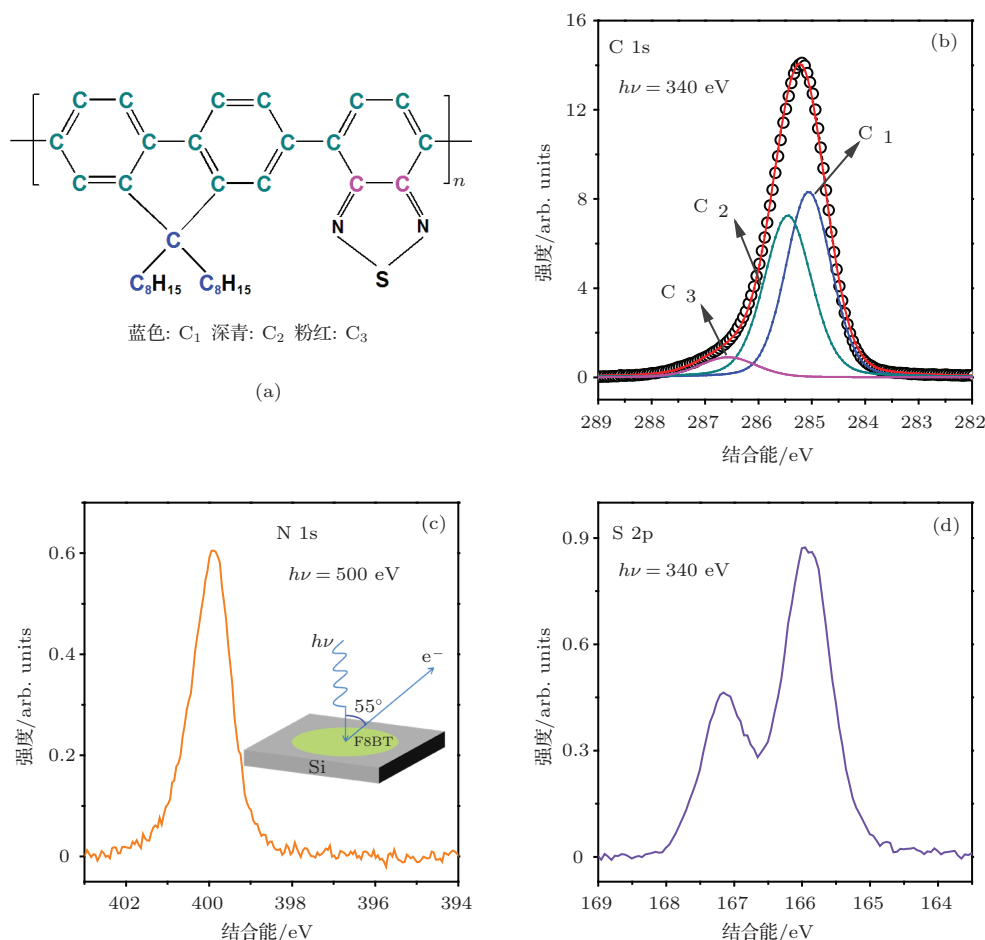


图1 (a) F8BT分子结构示意图(并标出C₁, C₂, C₃的种类归属); (b), (c), (d)分别为清洁F8BT C 1s, N 1s, S 2p谱; (b)中对C 1s进行了分峰处理; (c)中的插图表示光电子出射方向, 同步辐射光沿表面法线方向入射(即正入射)

对于清洁F8BT的价带谱和二次截止边的测量, 使用光子能量为40 eV的同步辐射光作为激发源, 结果示于图5(a)和(b)中. 由此可得到, 清洁

由于F8BT分子中的C元素具有三种不同化学环境, 分别用三种不同颜色示出, 因此对C 1s峰解谱拟合时包含了C₁, C₂和C₃三种不同化学环境的C峰. 其中, C₁位于285.1 eV处, 可归属为辛基链上的饱和C, C₂位于285.5 eV处, 可归属为F8和BT苯环上的非饱和C, 而位于286.6 eV处的C₃则源于苯噻唑单元中与N相连接的C原子. Feng等人曾报道对P3HT C 1s去卷积处理时, 非饱和C元素的结合能比饱和C高0.4 eV [29], 此外也曾有文献报道过与N形成不饱和键的C结合能位置介于286.5—286.8 eV之间 [30], 由此进行拟合可得到三个C 1s子峰强度比约为17 : 16 : 2, 结果与F8BT分子结构非常符合. 清洁F8BT表面的N 1s和S 2p分别位于399.9 eV和165.9 eV处. 与C 1s谱包含多种C组成的情况不同, N与S在F8BT分子结构中只有C=N—S一种结构, 因此表现出单峰结构.

F8BT的功函数为4.48 eV, 最高占据态能级(HOS)位于费米能级(E_F)以下1.32 eV, 离子势(IP)为5.80 eV, 与文献报道的结果一致 [27]. 考虑到F8BT

的带隙 (E_g) 为 2.40 eV [31,32], 可算出其最低未占据态能级 (LUS) 为真空能级 (E_{VAC}) 以下 3.40 eV. 根据文献报道 [6], 清洁 F8BT 价带谱中, 1—4 eV 范围内的谱峰归属为亚苯基上的离域 π 轨道的贡献, 而 4—12 eV 范围内的谱峰则源于辛基链的贡献.

3.1.2 表面形貌的 AFM 研究

图 2(a), (b) 和 (c) 分别展示了 F8BT 薄膜在退火前及经过 70 °C 和 120 °C 退火并缓慢冷却至室温后的 AFM 图. 我们选取低于 F8BT 玻璃转化温度 ($T_g = 130$ °C) 的两个温度 (70 °C 和 120 °C) 来研究 F8BT 表面形貌在不同退火情况下的变化情况. 和室温旋涂的薄膜相比, 退火到 70 °C 之后, F8BT 薄膜的表面粗糙度从 0.22 nm 增加到 0.28 nm. 而退火到 120 °C, 表面粗糙度增大到 1.21 nm, 说明退

火处理 (温度略低于 T_g) 可引起 F8BT 的表面粗糙度明显增加 [33,34]. 这是因为退火处理会引起聚合物分子链段运动重排, 进而影响聚合物薄膜表面形貌. Roige 等人研究结果表明, 聚合物退火过程中, 聚合物表面粗糙度的增加的同时伴随着内部分子的结晶化, 导致分子链间的相互交叉和相互作用, 增加了聚合物内部离域 π 共轭电子的浓度, 从而促进了载流子在聚合物中的传输 [12]. 另外, Lee 等人研究了薄膜退火对聚合物发光二极管效率的影响, 结果表明, 较为粗糙的表面可以增加电极和聚合物活性层的接触面积从而增大有效注入电子的区域 [35]. 因此, 可以预测通过退火可促使 F8BT 适度的结晶, 并增加阴极和 F8BT 界面接触面积, 可一定程度上提高基于 F8BT 的聚合物发光二极管的效率.

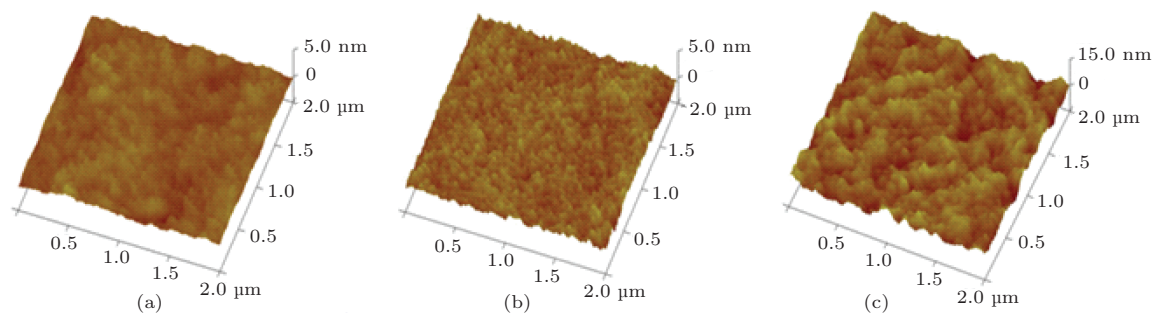


图 2 清洁 F8BT 薄膜退火前、后的 AFM 图像 (a) 未退火; (b) 70 °C 退火; (c) 120 °C 退火

3.1.3 变角度全电子产额近边 X 射线吸收精细结构谱

图 3(a) 和 (b) 分别展示了在不同入射光的角度 (0°, 20°, 35°, 50° 和 70°) 下 F8BT 薄膜 C 的 K 边和 N 的 K 边的全电子产额谱图. 在 C 的 K 边吸收谱中, 285.0 eV 和 287.5 eV 处的谱峰可分别归因于 C 1s 向 π^* (C=C) 反键轨道和 C 1s 向 σ^* (C—H) 反键轨道的跃迁 [36]. 在 292.6 eV 和 302.0 eV 出现的宽峰则分别归属于 C 1s 向 σ^* (C—C) 反键轨道的跃迁 [37]. 而在 N 的 K 边吸收谱中, 397.2 eV, 398.4 eV 和 401.0 eV 处的吸收峰均源于苯噻唑 (BT) 上 N 1s 向 π^* (C=N—S) 反键轨道的跃迁 [38], 而位于 406.5 eV, 409.3 eV 处的谱峰可解释为 N 1s 向 σ^* (C=N—S) 反键轨道的跃迁 [38], 具体的分峰结果将在沉积金属 Al 对部分电子产额 NEXAFS 影响部分展示. 由图中可以看出, 在 C 和 N 的 K 边吸收谱中, π^* 的强度均随入射角的增大而增大, 其强度随入射光的角度变化关系分别示于图 3(a) 和 (b)

的插图中.

为了获取 F8BT 共轭结构取向的信息, 利用如下的 Stöhr 方程对实验数据进行定量的计算和拟合:

$$I(\alpha, \beta) = A \left\{ \frac{1}{3} P \left[1 + \frac{1}{2} (3 \sin^2 \alpha - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) \right] + \frac{1}{2} (1 - P) \sin^2 \beta \right\},$$

式中, I 是 π^* 反键轨道的强度, α 是光的入射角, β 是极化角 (即垂直于分子平面的跃迁偶极与衬底法线方向的夹角). 极化因子 P 为 0.9, A 是一个与实际实验情况有关的常数. 拟合的结果以红色的曲线分别示于图 2(a) 和 (b) 的插图中. 通过计算, 对于 C 的 K 边, β 约为 49°, 而对于 N 的 K 边, β 约为 48°. Watts 等人 [37] 同样通过 NEXAFS 研究 F8BT 薄膜 C 的 K 边时发现, F8BT 分子链骨架上的 9, 9-辛基芴单元 (F8)、苯噻唑单元 (BT) 和衬底的夹角平均值为 47.5°, 与我们的结果非常接近. 而通过 N

的 K 边计算得到的苯噻唑单元 (BT) 与衬底之间的夹角 48° , 则说明 F8BT 基本是侧立于衬底上, 这一结果也验证了在固态样品中 F8 和 BT 之间的扭转角小于 45° , 并且几乎位于同一平面. 因为 F8BT 分

子中重复单元间扭转角的存在, 分子表面偶极也会受到影响^[14]. 根据这些结果, F8BT 薄膜在衬底上的分子取向示意图示于图 3(d), 即 F8BT 分子以与衬底平均 49° 夹角的方式在表面排列.

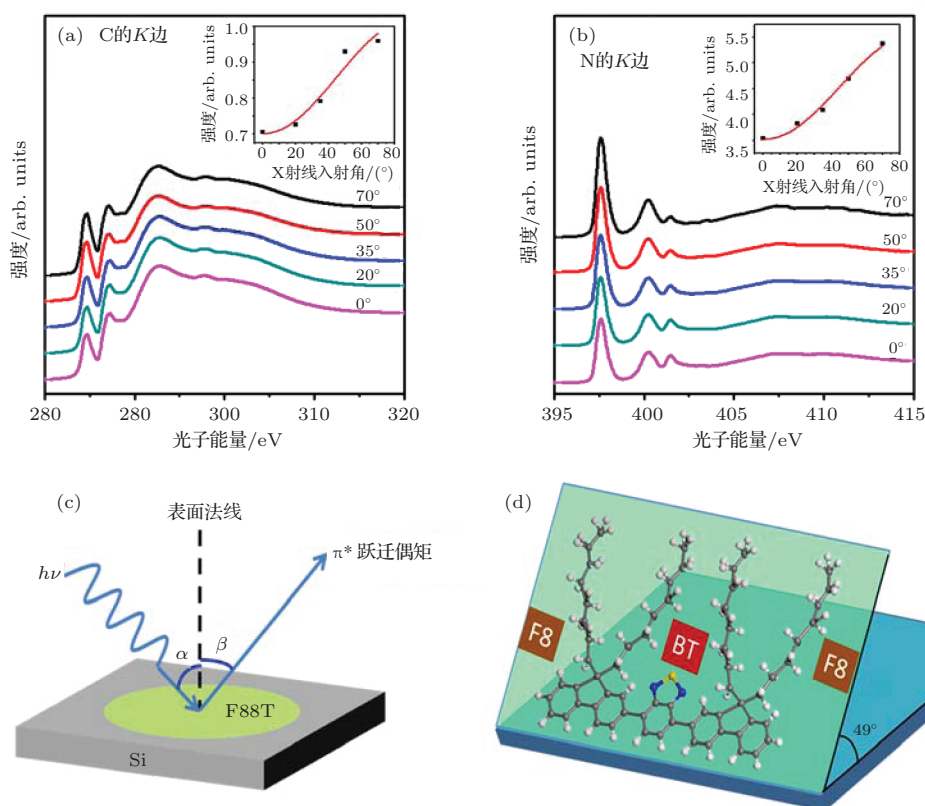


图3 不同入射光角度下的 C 的 K 边 (a) 和 N 的 K 边 (b) 的全电子产额 X 射线吸收精细结构谱; (a) 和 (b) 图中的插图分别展示了 C 的 K 边和 N 的 K 边的 π^* 强度随着 X 射线入射角增加的变化 (其中点表示的是实验数据, 而红色的曲线则表示拟合结果); (c) NEXAFS 实验的角度示意图; (d) F8BT 分子在衬底上排列取向的示意图

3.2 Al/F8BT 界面性质研究

3.2.1 SRPES 结果

图 4(a), (d) 和 (g) 分别展示了 C 1s, N 1s 和 S 2p 的 SRPES 谱随 Al 覆盖厚度的变化趋势. 由图可见, 随着 Al 沉积厚度的增加, C 1s, N 1s 和 S 2p 峰的强度均明显减弱, 同时, 所有谱峰的结合能均逐渐向高结合能端位移, 这是源于低功函金属 Al 对 F8BT 进行非局域电子掺杂并占据 F8BT 中的 LUMO 能级后引起能带弯曲所致^[21]. 除此之外, C 1s 峰在低结合能端出现展宽, 而 N 1s 和 S 2p 则明显有新峰出现.

为了研究不同 Al 厚度下 C 1s 谱峰的变化, 我们对不同 Al 厚度下的 C 1s 谱进行解谱处理, 典型的解谱过程如图 4(b) 所示. F8BT 上沉积了 Al 以后, C 1s 中除了原有的 C_1 , C_2 和 C_3 三个峰外, 出现了 C_4 , C_5 和 C_6 三个新峰. 其中, C_4 的结合能低于 C_1 峰 1.0 eV, C_5 的结合能低于 C_3 峰 0.6 eV, 而

C_6 的结合能低于 C_1 峰 2.0 eV. C_4 是 Al 与 C_2 物种反应生成的新物种^[29]. Salaneck 等人发现, Al 会与聚苯撑乙烯撑 (PPV) 以及聚噻吩 (PS) 中的 α -C 作用生成共价键^[39], 因此可以认为 Al 与 C_2 中的 α -C 反应生成了共价化合物 C_4 . C_5 则源于 Al 原子与 S 反应导致 N—S 键断开后, Al 与 N 反应生成的新物种 C=N—Al. 而 C_6 的出现说明 C_1 与 Al 发生了反应, 生成了 Al 的碳化物. 根据文献报道, 聚合物上覆盖一定厚度的金属后会生成该金属的碳化物^[22,40,41].

如图 4(c) 所示, F8BT 上沉积了 0.5 nm Al 后, C_1 峰的强度在 C 1s 中的比重略有增加, 而 C_2 和 C_3 的比重则明显降低, 说明在此厚度下 C_1 与 Al 还没发生反应, 而 C_2 和 C_3 的物种与 Al 发生了明显反应, 并导致新物种 C_4 和 C_5 的产生. C_1 的比重在沉积了 1.0 nm Al 后开始减小, 与此同时, Al 与 C_1 物种反应生成的 C_6 比重开始逐渐增大.

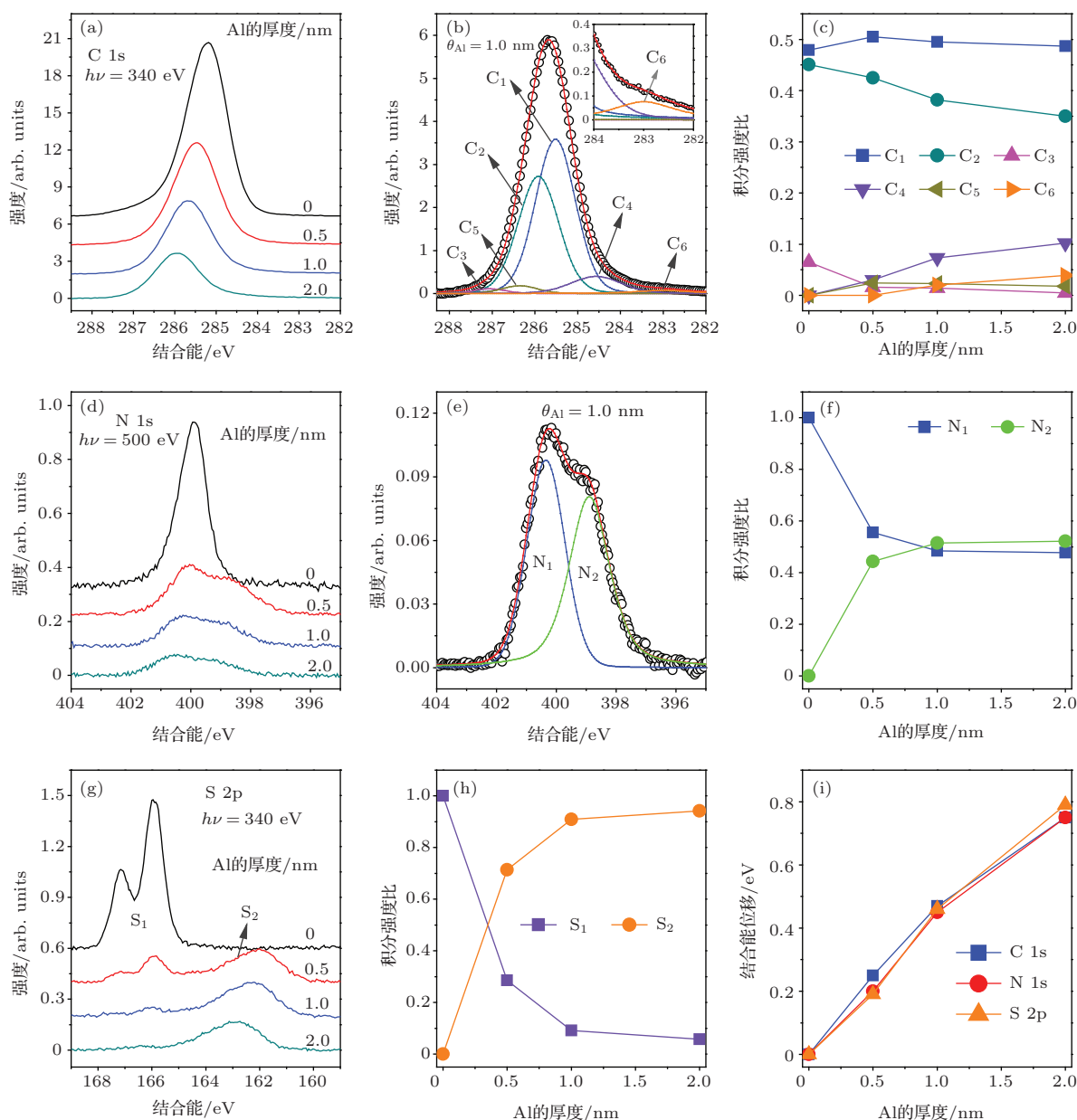


图4 (a), (d) 和 (g) 分别为不同 Al 厚度下 C 1s, N 1s, S 2p 谱; (b), (e) 分别为 Al 的厚度为 1.0 nm 时对 C 1s 和 N 1s 谱的解谱结果 (为了表述方便, 谱图中均使用 θ_{Al} 表示沉积 Al 的特定厚度); (c), (f) 和 (h) 分别为 C 1s, N 1s 和 S 2p 各子峰面积占总峰面积的比重随 Al 厚度增加的变化情况; (i) 为不同 Al 厚度下 C 1s, N 1s 和 S 2p 芯能级位移情况; (b) 中的插图为对新峰 C_6 的局部放大

与 C 1s 谱不同的是, F8BT 表面沉积 Al 之后, N 1s 谱在低结合能端明显产生了一个新峰. 解谱 (如图 4(e) 所示) 结果显示, 在低于原有的 N 1s 峰 (标记为 N_1) 结合能 1.5 eV 处产生新峰 N_2 , 源于新物种 $C=N-Al$ 的生成. 图 4(f) 显示了 N_1 与 N_2 两种物种在谱图中的相对比重随 Al 厚度增加发生的变化. 可见, Al 厚度的增加会导致 N_1 比重减小与 N_2 比重的增加, 但是沉积了 1.0 nm Al 以后比重变化趋于饱和, N_2 并不会完全取代 N_1 .

S 2p 在 Al/F8BT 界面形成前后的变化情况示于图 4(g) 中. 与 N 1s 谱类似, 在 F8BT 表面沉积

了 Al 后, 在原有的 S 2p (标记为 S_1) 的低结合能端 4.0 eV 处出现了一组新峰 (标记为 S_2), 源于 Al 与 S 反应生成了 Al 的硫化物. S_1 和 S_2 物种在 S 2p 谱总强度的比重随 Al 厚度的变化示于图 4(h), 显然, 沉积了 0.5 nm Al 之后, S_2 的比重超过了 S_1 . 当 Al 的覆盖度增加到 2.0 nm 后, S_1 峰几乎消失, 说明 Al 与 S 的反应无论强度和程度都大于其与 C, N 的反应.

C 1s, N 1s 和 S 2p 随着 Al 沉积厚度增加所导致的结合能位移情况示于图 4(i). 由图可见, 三种谱图峰的结合能位移量几乎完全相同, 说明 F8BT 表面沉积 Al 后会引能带弯曲. 当 Al 的覆盖厚

度为2.0 nm时, C 1s和N 1s谱峰都向高结合能位移了0.75 eV, 说明此时F8BT的能带向下弯曲了0.75 eV.

3.2.2 价带谱和二次截止边

对二次截止边和价带谱的观测, 有助于进一步了解表面沉积Al金属对F8BT能带结构的影响. 如图5(b)所示, Al沉积在F8BT表面之后, HOS(HOMO 顶)的低结合能端并未出现Cs/F8BT界面形成时产生的带隙态^[27], 从而避免了电子从金属注入聚合物后与带隙态相遇而淬灭, 有助于LED器件效率的提高^[25]. 与此同时, 沉积了Al后的价带结构发生很大的变化, HOMO谱峰强度迅速减弱并且展宽, 而且6 eV处的谱峰强度也大幅减弱. Fung等人研究Yb/F8BT界面时发现, 价带谱中仅HOMO峰发生变化的情况减弱并且展宽, 说明Yb与F8BT的不饱和C发生了反应^[28]. 我们的发现则证明了Al不仅与F8BT上的 α -C发生反应, 和辛基链上的饱和C也存在相互作用, 这与C 1s谱中C₁与Al反应生成新物种C₆结果相一致.

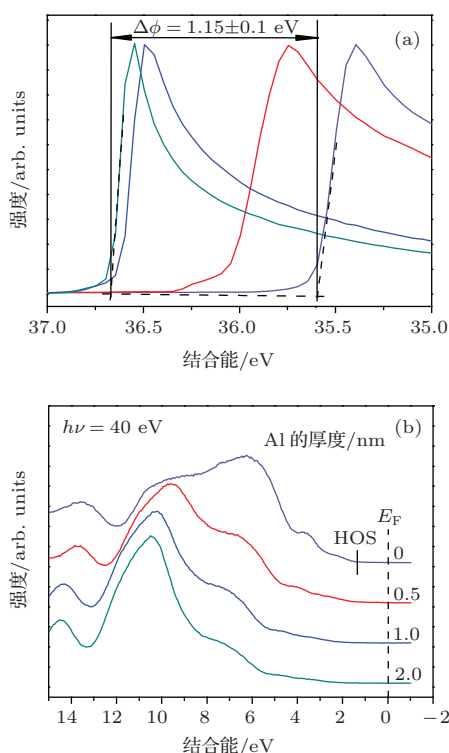


图5 F8BT薄膜(a)二次电子截止边和(b)价带谱变化随Al厚度覆盖厚度增加的变化情况(光子能量为40.0 eV; 二次边强度已进行强度归一化处理)

F8BT表面沉积Al后, 二次截止边逐渐向高结合能端位移(如图5(a)所示). 沉积2.0 nm Al后, 二次截止边从最初的35.52 eV增大到36.67 eV, 相

应地, 功函数则减小了1.15 eV. 根据文献报道, Al的功函数为4.28 eV^[42]. 由此可绘出表面沉积了2.0 nm Al的Al/F8BT界面电子能级结构示意图(如图6所示). 沉积2.0 nm Al后, F8BT的电子注入势垒降低了0.75 eV, 这说明了对于基于Al/F8BT界面结构的PLEDs, 电子注入势垒大幅降低. 由于功函数的变化来自于能带弯曲与界面偶极的共同贡献, 由此计算得Al/F8BT界面偶极大小为0.4 eV, 方向由Al指向F8BT. 该界面偶极会影响电子从阴极注入F8BT, 因此选择适当的金属材料作为阴极, 调节能带弯曲与界面偶极的大小, 对PLEDs器件性能会产生重要影响.

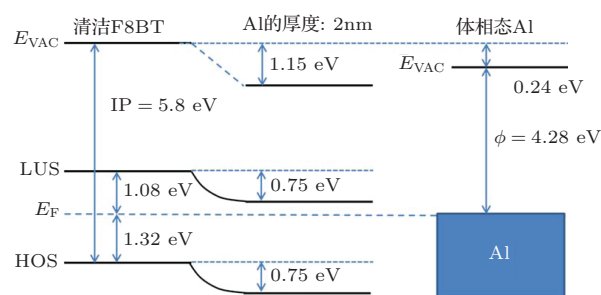


图6 F8BT上覆盖2.0 nm Al后的界面能级结构示意图

3.2.3 原位部分电子产额X射线吸收精细结构

苯噻唑(BT)单元上拥有F8BT中最主要的功能团与化学反应活性位, 而且作为典型的吸电子单元, 苯噻唑(BT)对从金属阴极注入电子的过程会产生重要的影响. 利用部分电子产额NEX-AFS探测获得N的K边吸收谱, 有助于进一步了解Al/F8BT界面的电子能级结构变化情况.

为了深入了解不同Al厚度下N的K边吸收谱的变化, 我们对不同厚度的吸收谱进行解谱(如图7所示). 如前所述, 清洁F8BT的N的K边吸收谱中包含了6个吸收峰(A—F), 其中, A, B, C, D峰的位置分别位于397.2, 398.4, 399.8和401.0 eV处, 归属为N 1s向LUMO, LUMO+1, LUMO+2和LUMO+3轨道跃迁, 吸收峰的数量与Gliboff等人对PCDPTBT(分子结构与F8BT类似)计算结果相一致^[38]. A和B两峰之间的能量差小于PCDPTBT中的差值, 这是因为在计算过程中N—S键的长度会对N的K边谱中A和B两峰之间的能量差产生很大影响. 另外, E和F峰分别位于406.5和409.3 eV处, 归属为N 1s向未占据的 σ^*

(C=N) 轨道的跃迁.

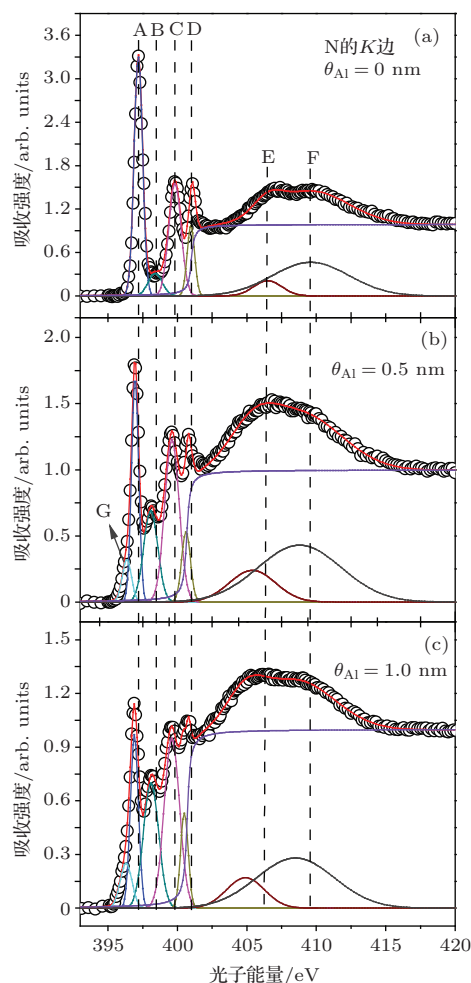


图7 沉积不同Al厚度 (a) 0 nm, (b) 0.5 nm, (c) 1.0 nm时F8BT薄膜N的K边吸收谱变化情况

N的K边吸收谱在Al沉积后发生很大的变化(见图7(b)和(c)): 1) 各谱峰的位置往低能量端位移. 当Al厚度为2.0 nm时, A, B, C, D谱峰能量减小了0.35 eV, 这是由Al对F8BT进行电子掺杂导致能带弯曲所致. 2) 谱峰A, D强度相对减弱, 与此同时谱峰B, C, E和F增强, 而且谱峰B增强更为明显. 各吸收峰相对强度的变化, 证明了Al贡献的电子会导致F8BT未占据分子轨道态密度的改变, LUMO能级轨道被电子部分占据之后, 减少了芯能级电子往该轨道的跃迁, 并且导致往LUMO+1轨道跃迁明显增强. 3) 在A峰低能量端出现了一个肩峰G, G峰的能量低于A峰0.6 eV, 主要源于反应生成的N 1s (C=N—Al) 往 π^* (C=N) 反键轨道跃迁.

对于PLEDs器件, Al沉积对F8BT未占据分子轨道所造成的影响, 一方面是有效地降低了阴极的电子的注入势垒, 而另一方面, 由于Al向F8BT

掺杂的电子占据了最低未占据分子轨道(LUMO), 导致器件工作中Al的大多数电子需要克服更大的势垒跃迁到能量更高的LUMO+1轨道中, 从而影响器件效率的提高.

4 结 论

本文综合运用AFM, SRPES, 变角度TEY和PEY的NEXAFS等表面分析技术, 系统地研究了不同退火温度对F8BT薄膜形貌的影响、F8BT的分子取向和Al在F8BT表面沉积后界面的化学反应以及对F8BT电子能级结构的影响等问题. 结果显示, 在略低于玻璃转化温度的条件下对F8BT进行退火, 会增加其表面粗糙度. 清洁F8BT薄膜经过70 °C退火后F8BT共轭结构与衬底之间的平均夹角为49°, 而且9, 9-辛基萘单元(F8)与苯噻唑单元(BT)几乎在同一平面上. F8BT表面沉积了不同厚度的Al后, Al与F8BT中的C, N, S均发生了不同程度的化学反应, 价带谱中并没有出现常见的带隙态, 不过峰型发生了很大的变化, 这也是由界面化学反应所造成的. 金属Al在表面上的沉积还导致F8BT的能带向下弯曲, 在降低F8BT的功函数的同时, 还改变了F8BT未占据分子轨道的态密度, LUMO轨道被部分占据. 这些信息为更好地理解实际器件中的金属/有机界面结构与性能的内在联系、研发高性能光电器件提供重要的理论依据.

参考文献

- [1] Brabec C J 2004 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **83** 273
- [2] Forrest S R 2004 *Nature* **428** 911
- [3] Bolink H J, Coronado E, Repetto D, Sessolo M, Barea E M, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Prochazka J, Kavan L 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 145
- [4] Haque S A, Koops S, Tokmoldin N, Durrant J R, Huang J S, Bradley D D C, Palomares E 2007 *Adv. Mater.* **19** 683
- [5] Kabra D, Song M H, Wenger B, Friend R H, Snaith H J 2008 *Adv. Mater.* **20** 3447
- [6] Nakayama Y, Morii K, Suzuki Y, Machida H, Kera S, Ueno N, Kitagawa H, Noguchi Y, Ishii H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3746
- [7] Duhm S, Heimel G, Salzmann I, Glowatzki H, Johnson R L, Vollmer A, Rabe J P, Koch N 2008 *Nat. Mater.* **7** 326
- [8] Nam S, Shin M, Kim H, Ha C S, Ree M, Kim Y 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4527
- [9] Cataldo S, Sartorio C, Giannazzo F, Scandurra A, Pignataro B 2014 *Nanoscale* **6** 3566

- [10] Meier R, Chiang H Y, Ruderer M A, Guo S A, Korstgens V, Perlich J, Muller-Buschbaum P 2012 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **50** 631
- [11] Orimo A, Masuda K, Honda S, Benten H, Ito S, Ohkita H, Tsuji H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96**
- [12] Roige A, Campoy-Quiles M, Osso J O, Alonso M I, Vega L F, Garriga M 2012 *Synthetic Met.* **161** 2570
- [13] Ma W L, Yang C Y, Gong X, Lee K, Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [14] Donley C L, Zaumseil J, Andreasen J W, Nielsen M M, Sirringhaus H, Friend R H, Kim J S 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 12890
- [15] Hofmann O T, Egger D A, Zojer E 2010 *Nano. Lett.* **10** 4369
- [16] Crispin X, Geskin V, Crispin A, Cornil J, Lazzaroni R, Salaneck W R, Bredas J L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 8131
- [17] Frisch J, Glowatzki H, Janietz S, Koch N 2009 *Org. Electron.* **10** 1459
- [18] Fung M K, Lai S L, Bao S N, Lee C S, Lee S T, Wu W W, Inbasekaran M, O'Brien J J 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 911
- [19] Zhou Y H, Zhu L P, Qiu Y 2011 *Org. Electron.* **12** 234
- [20] Dannetun P, Boman M, Stafstrom S, Salaneck W R, Lazzaroni R, Fredriksson C, Bredas J L, Zamboni R, Taliani C 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 664
- [21] Zhao W, Guo Y X, Feng X F, Zhang L, Zhang W H, Zhu J F 2009 *Chinese Sci. Bull.* **54** 1978
- [22] Ju H X, Feng X F, Ye Y F, Zhang L, Pan H B, Campbell C T, Zhu J F 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 20465
- [23] Ju H X, Ye Y F, Feng X F, Pan H B, Zhu J F, Ruzyski N, Campbell C T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 6352
- [24] Greczynski G, Fahlman M, Salaneck W R 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 2407
- [25] Liao L S, Cheng L F, Fung M K, Lee C S, Lee S T, Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10004
- [26] Liao L S, Fung M K, Cheng L F, Lee C S, Lee S T, Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3191
- [27] Fung M K, Lai S L, Tong S W, Bao S N, Lee C S, Wu W W, Inbasekaran M, O'Brien J J, Lee S T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5763
- [28] Fung M K, Tong S W, Lai S L, Bao S N, Lee C S, Wu W W, Inbasekaran M, O'Brien J J, Liu S Y, Lee S T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2686
- [29] Feng X F, Zhao W, Ju H X, Zhang L, Ye Y F, Zhang W H, Zhu J F 2012 *Org. Electron.* **13** 1060
- [30] Min H, Girard-Lauriault P L, Gross T, Lippitz A, Dietrich P, Unger W E S 2012 *Anal. Bioanal. Chem.* **403** 613
- [31] Shin M, Kim H, Kim Y 2011 *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* **176** 382
- [32] Xiong Y, Peng J B, Wu H B, Wang J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 097801
- [33] Yan H P, Swaraj S, Wang C, Hwang I, Greenham N C, Groves C, Ade H, McNeill C R 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 4329
- [34] Meier R, Chiang H Y, Ruderer M A, Guo S A, Korstgens V, Perlich J, Muller B P 2012 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **50** 631
- [35] Lee T W, Park O O 2000 *Adv. Mater.* **12** 801
- [36] Anselmo A S, Dzwilewski A, Svensson K, Moons E 2013 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **51** 176
- [37] Watts B, Schuettfort T, McNeill C R 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 1122
- [38] Gliboff M, Sulas D, Nordlund D, deQuilettes D W, Nguyen P D, Seidler G T, Li X S, Ginger D S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5570
- [39] Salaneck W R, Bredas J L 1996 *Adv. Mater.* **8** 48
- [40] Bebin P, Prud'homme R E 2003 *Chem. Mater.* **15** 965
- [41] Oultache A K, Prud'homme R E 2000 *Polym. Advan. Technol.* **11** 316
- [42] Michaelson H B 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4729

Surface morphology of F8BT films and interface structures and reactions of Al on F8BT films*

Pan Xiao¹⁾ Ju Huan-Xin¹⁾ Feng Xue-Fei¹⁾ Fan Qi-Tang¹⁾ Wang Chia-Hsin²⁾
Yang Yaw-Wen²⁾ Zhu Jun-Fa^{1)†}

1) (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

2) (Synchrotron Radiation Research Centre of Taiwan, Hsinchu 30076, China)

(Received 19 January 2015; revised manuscript received 3 February 2015)

Abstract

The surface morphology and molecular orientation of π -conjugated polymers, along with the chemical interaction and electronic structure at the interface between metals and these polymers, strongly affect the performance of the polymer-based organic electronic and optoelectronic devices. In this study, atomic force microscopy (AFM), synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES), and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) have been used to *in situ* investigate the morphology, structure, and molecular orientation of spin-coated poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT) films and their interaction with the vapor-deposited Al metal. F8BT films were prepared by spin-coating the F8BT chloroform solution onto clean gold-coated silicon wafer surfaces. The room temperature spin-coated F8BT film is rather flat, while mild annealing treatments (120 °C) below the glass transition temperature ($T_g = 130$ °C) lead to an apparent increase of surface roughness of F8BT film, which is helpful to effectively increase the contact areas between metals and F8BT. After 70 °C annealing in vacuum, the aromatic rings of F8BT preferentially stand more edge-on, making an average tilt angle of approximately 49° with the substrate, while the 9,9-dioctylfluorene unit (F8) and the benzothiadiazole unit (BT) nearly lie in the same plane. Upon vapor-depositing Al metal onto F8BT at room temperature, strong chemical interactions occur between Al and F8BT, as evidenced by the distinct changes of the S 2p, N 1s and C 1s spectra. Al reacts with S atoms more strongly than with N and C atoms in F8BT. In addition, obvious structural changes in valence band of F8BT are also observed during the Al deposition. Furthermore, Al dopes electrons into F8BT, leading to downward band bending, formation of interfacial dipole at the Al/F8BT interface, and partial occupation of lowest unoccupied molecular orbits (LUMO). However, no doping-induced gap states can be observed during the formation of Al/F8BT interface. Through the investigation of the core-level and valence band spectra evolution of F8BT together with the shifts of secondary electron cutoff during Al deposition, an energy level alignment diagram at the Al/F8BT interface is derived. The information gained through this study will help better understand the correlation between the interface structures of metal electrodes on semiconducting, π -conjugated polymer materials and the performances of real polymer-based electronic and optoelectronic devices, which will in turn help develop the more efficient polymer-based organic devices.

Keywords: F8BT, surface morphology, synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, near edge X-ray absorption fine structure

PACS: 73.40.-c, 73.40.Ns, 68.55.J-, 68.47.Mn

DOI: 10.7498/aps.64.077304

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21173200, 21473178), and the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB834605).

† Corresponding author. E-mail: jfzhu@ustc.edu.cn

石墨烯莫尔超晶格

卢晓波 张广宇

Graphene/h-BN Moiré superlattice

Lu Xiao-Bo Zhang Guang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077305 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077305

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077305>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

α -碳锗炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of α -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La, Ce, Nd 掺杂对单层 MoS₂ 电子结构的影响

Effects of La, Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS₂

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

Schrödinger 方程的一般解与超晶格多量子阱的电子跃迁

General solution of Schrödinger equation and electron transition in superlattice multi-quantum well

物理学报.2014, 63(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.017302>

准周期激励与应变超晶格的动力学稳定性

Quasi-periodic excitation and dynamic stability for strained superlattice

物理学报.2013, 62(24): 247301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247301>

Ag-ZnO 纳米复合热电材料的制备及其性能研究

Preparation and thermoelectric properties of Ag-ZnO nanocomposites synthesized by means of sol-gel

物理学报.2013, 62(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097301>

专题: 表面低维结构的电子态调控

石墨烯莫尔超晶格*

卢晓波¹⁾ 张广宇^{1)2)†}¹⁾(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)²⁾(量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2015年1月19日收到; 2015年2月5日收到修改稿)

石墨烯莫尔超晶格来源于六方氮化硼衬底对石墨烯的二维周期势调控. 由于这种外加的周期势对石墨烯能带具有显著的调制作用, 近年来引发了人们广泛的关注. 利用氮化硼衬底上外延的单晶石墨烯薄膜, 我们系统研究了基底调制下的莫尔超晶格以及相关的物理特性. 首先, 我们在电子端和空穴端都观测到了超晶格狄拉克点, 并且超晶格狄拉克点同本征狄拉克点类似, 都表现出绝缘体的特性. 在低温强磁场下, 可以观测到单层石墨烯和双层石墨烯的量子霍尔效应. 并且, 从朗道扇形图中, 可以清晰的看到磁场下形成的超晶格朗道能级. 此外, 利用红外光谱的方法研究了强磁场下石墨烯超晶格体系不同朗道能级之间的跃迁, 发现这种跃迁满足有质量狄拉克费米子的行为, 对应 38 meV 的本征能隙. 在此基础上, 我们在 380 meV 位置发现一个同超晶格能量对应的光电导峰. 通过利用旋量势中三个不同的势分量对光电导峰进行拟合, 发现赝自旋杂化势起主导作用. 进一步研究表明赝自旋杂化势强度随载流子浓度的增大显著降低, 表明电子-电子相互作用引起的旋量势的重构.

关键词: 石墨烯, 莫尔超晶格, 能隙, 赝自旋**PACS:** 73.21.Cd, 73.22.-f**DOI:** 10.7498/aps.64.077305

1 引言

石墨烯是由单层 sp^2 杂化的碳原子构成的六角蜂窝状二维晶体^[1]. 这种独特的晶格结构导致石墨烯的导带和价带相交于布里渊区的 K 点, 使得石墨烯具有零带隙的半导体特性. 石墨烯在 K 点附近的低能量激发为无质量的, 具有手性的狄拉克费米子, 具有线性的能量色散关系^[1-4]. 作为一种新型的二维电子气系统, 石墨烯呈现出许多新奇的量子现象, 例如室温下量子霍尔效应^[5], Berry 相位^[6,7], Klein 隧穿^[8-10] 等. 然而对石墨烯丰富的物理性质的进一步探索和功能器件的实现要求对其能带进行有效的调控. 例如打开石墨烯的能隙, 可以使其在场效应电子学器件方面得到应用^[11].

我们的出发点是利用超结构对石墨烯的能带进行再构. 超结构来源于六方氮化硼衬底与石墨烯相互作用形成的莫尔超晶格^[12-16]. 六方氮化硼同石墨烯具有相同的六角蜂窝状的晶格结构. 不同之处在于石墨烯中两个不同的子晶格分别被六方氮化硼的硼原子和氮原子占据, 并且六方氮化硼与石墨烯具有 1.7% 的晶格差异^[17]. 当石墨烯与六方氮化硼以一定转角堆叠在一起的时候, 由于两者之间存在晶格失配, 会出现一定周期的六角蜂窝状莫尔条纹. 这种莫尔条纹的周期非常敏感地依赖于石墨烯与六方氮化硼衬底之间的相对转角. 这种依赖关系可以用函数^[15]

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

来表示, 其中 λ 表示莫尔条纹的周期, δ 为石墨烯

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2013CB934500, 2012CB921302)、国家自然科学基金 (批准号: 91223204, 61325021) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gyzhang@aphy.iphy.ac.cn

与六方氮化硼的晶格失配大小, 其值大约为1.7%, a 为石墨烯的晶格常数, θ 为石墨烯与氮化硼衬底的相对转角. 从图1中可以看出, 随着石墨烯与氮化硼之间的相对转角的增大, 莫尔条纹的周期急剧减小; 当 $\theta = 0$ 时, 我们可以得到最大的莫尔周期为13.9 nm, 当 $\theta = 2^\circ$, 莫尔条纹的周期减小到6.3 nm.

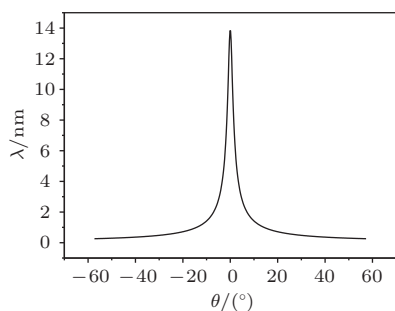


图1 莫尔超晶格周期与石墨烯/六方氮化硼转角之间的关系

目前得到这种石墨烯/氮化硼莫尔超晶格的制备方法主要有两种. 第一种方法是利用准直的光学转移系统将机械剥离的石墨烯同六方氮化硼衬底堆叠在一起^[18]. 这种制备方法可控性较差, 并不能准确的控制石墨烯与六方氮化硼两种材料的相对转角, 且得到的异质结构面积较小; 更重要的是, 石

墨烯与氮化硼的界面容易在转移过程中受到污染. 另一种方法是我们发展的利用外延生长的方法得到这种石墨烯/六方氮化硼异质结构^[16].

2 外延石墨烯/六方氮化硼莫尔超晶格

我们采用自制的远程等离子体增强化学气相沉积系统以甲烷为碳源可以实现氮化硼上高质量单晶石墨烯的外延生长. 这种可控外延生长的关键在于甲烷分子分解形成各种碳氢自由基(C_xH_y)和氢自由基(H). 这个过程是在电感耦合射频等离子体系统中产生的. 含碳的活性自由基在六方氮化硼衬底上成核长大形成石墨烯; 而氢自由基在生长过程中会对非 sp^2 构型的碳具有刻蚀作用^[19], 保证碳原子是通过 sp^2 方式连接在一起.

原子力显微镜(AFM)图像清晰的给出了石墨烯不同生长阶段的形貌图, 分别是形核到长大再到连续成膜. 从图2(d)中, 我们可以看到六方氮化硼表面有许多呈现六角形的片层, 这些片层的高度约为0.39 nm, 与单层石墨烯的高度相符. 从放大的原子力显微像可以发现, 这些六角形的取向高度

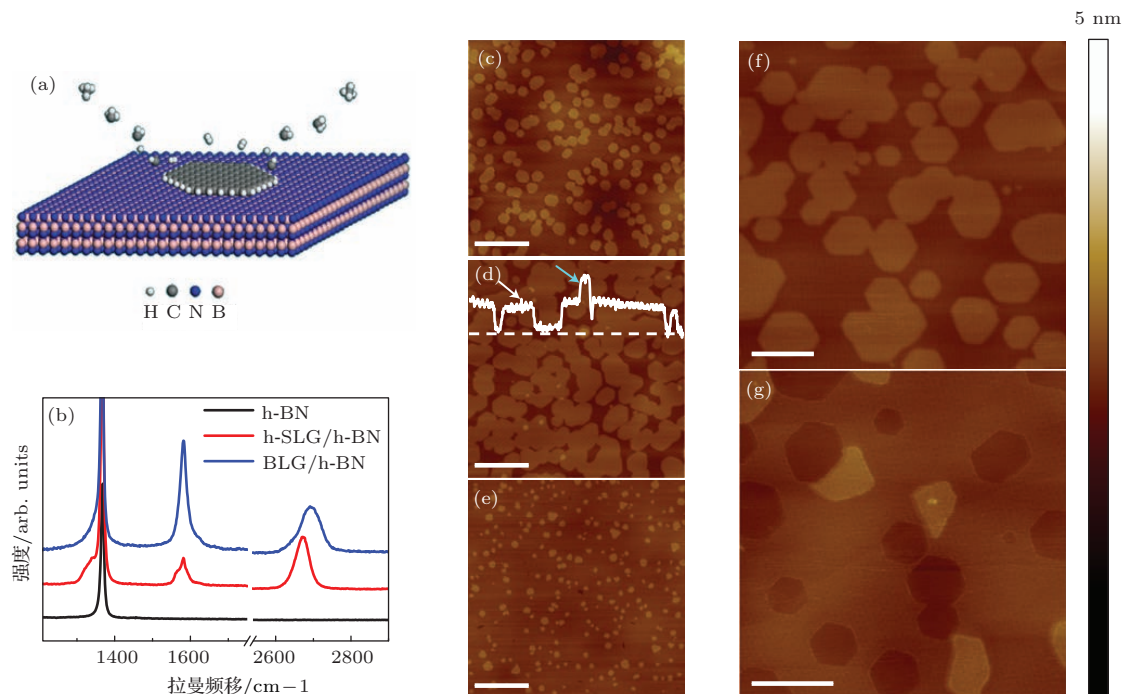


图2 石墨烯外延生长 (a) 石墨烯生长机理示意图; (b) 单层石墨烯(红色) 双层石墨烯(蓝色) 以及六方氮化硼衬底(黑色)的拉曼光谱; (c)–(e) 不同生长阶段的原子力显微镜轻敲模式下高度图像; (c) 石墨烯成核; (d) 石墨烯晶粒长大互联(白色曲线为沿白色虚线的高度剖面图, 白色和蓝绿色箭头分别对应单层和双层的位置); (e) 第一层石墨烯连续成膜以及第二层小岛; (f) 放大的图像(显示所有六角形排列一致); (g) 氢等离子体刻蚀后出现取向一致的六角形孔洞; (c)–(e) 中比例尺为500 nm. (f), (g) 为200 nm. (图来源于文献^[16])

一致, 表明这种生长遵从外延生长模式, 从而保证了所有晶粒长大后能够无缝的连接在一起, 形成一个完整的单晶薄膜. 在后续的氢等离子体各向异性刻蚀处理后, 我们发现成膜的样品表面出现了一些取向一致的规则六角孔洞, 但是并没有观测到被刻开的晶界, 从另一个方面验证了这种方法生长的石墨烯的单晶特性. 我们对这种生长的样品进行了拉曼光谱的表征, 可以非常清晰的看到石墨烯 sp^2 杂化的特征峰 G 峰 (1581 cm^{-1}) [20]. 单层石墨烯的 2D 峰高于 G 峰, 并且可以用单个洛伦兹峰拟合. 但是对于双层的石墨烯, 2D 峰强度要低于 D 峰, 并且需要用四个洛伦兹峰来拟合 [21], 间接验证

了我们外延的多层石墨烯的层间堆叠方式是 AB 堆垛. 当对样品进行更精细的 AFM 表征时, 我们可以从图 3(a) 中非常清晰的看到蜂窝状的莫尔图形. 通过傅里叶变换有效的去除噪音后, 更加明显的看到这种莫尔超晶格结构. 莫尔条纹的周期大约是 $15 \pm 1\text{ nm}$, 说明石墨烯与六方氮化硼衬底是以零度转角外延的, 从而从另一个方面验证了我们样品的单晶特性. 并且莫尔条纹有 $\sim 20\text{ pm}$ 的高度起伏. 表明不同区域的碳原子同衬底的相互作用是不同的. 黑色区域的碳原子同衬底的范德华作用更强, 同衬底的距离更近.

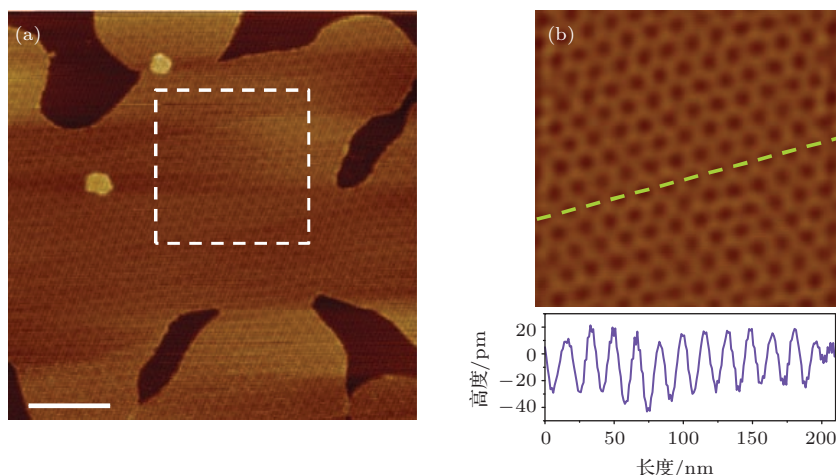


图 3 氮化硼上外延石墨烯的超晶格结构 (a) 原子力显微镜轻敲模式下 (高度图像) 扫描得到的莫尔图形 (其中样品是相邻的小晶粒连在一起形成的大石墨烯晶粒); (b) 经过高通滤波逆傅里叶变换处理的莫尔图形 (对应 (a) 中白色方框区域) (图的下方给出莫尔振荡周期)(图引自文献 [16])

3 莫尔超晶格对石墨烯能带的调控

由于这种外延的石墨烯与六方氮化硼样品是紧密结合在一起的, 间距大约是 0.39 nm , 在范德华力的作用范围内; 另外, 如上述所示, 莫尔超晶格还在空间上具有 $\sim 20\text{ pm}$ 的高低起伏, 导致图 3(b) 中所示的超晶格中的黑点区域内的碳原子离六方氮化硼衬底更近, 范德华相互作用更强. 因此, 这种莫尔图形可以看作石墨烯受到一个微弱的周期势调控, 会对石墨烯的能带产生显著的影响 [12–16].

石墨烯莫尔超晶格的第一布里渊区如图 4 所示.

对其周期势能 $U(\mathbf{x}) = U(\mathbf{x} + \mathbf{L})$ 做傅里叶展开得到

$$U(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}_\alpha} U_{\mathbf{G}_\alpha} e^{i\mathbf{G}_\alpha \cdot \mathbf{x}},$$

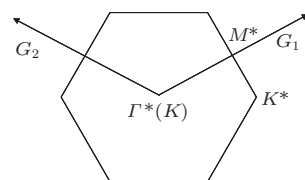


图 4 莫尔超晶格第一布里渊区示意图 (图来自文献 [16])

其中 L 是二维超晶格的周期, $\mathbf{G}_\alpha$ 是对应的倒格矢. 如果不考虑超晶格的影响, 石墨烯在靠近狄拉克点附近的哈密顿量为

$$H_0(\mathbf{k}) = \hbar v_f (k_x \sigma_x + k_y \sigma_y),$$

σ 为泡利矩阵, 描述石墨烯两个子晶格的自由度, v_f 代表准粒子的费米速度. 代入薛定谔方程可以得到该体系的本征值和本征波函数

$$\partial_0(\mathbf{k}, s) = s \hbar v_f k,$$

$$\psi_0(\mathbf{k}, s) = \frac{1}{\sqrt{2\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{i\theta_k} \end{pmatrix},$$

其中 Ω 是原胞的体积, θ_k 是波矢 $\mathbf{k}_x$ 和 $\mathbf{k}$ 之间的夹角, $s = \pm 1$ 分别表示导带和价带. 如果考虑超晶格相对微弱的周期势, 可以将这种周期势调控看做是一种微扰. 微扰系数 $U_{\mathbf{G}_\alpha}$ 随着 $\mathbf{G}_\alpha$ 的增加将快速的减小. 因此我们可以只考虑最近邻的六个倒格矢, 得到该体系在狄拉克点附近的哈密顿量

$$H(\mathbf{k}) = \hbar v_f (k_x \sigma_x + k_y \sigma_y) + \sum_{\alpha=1}^6 U_{\mathbf{G}_\alpha} e^{i\mathbf{G}_\alpha \cdot \mathbf{x}} I,$$

其中 I 为单位矩阵, $U_{\mathbf{G}_\alpha}$ 的大小可以通过二级微扰理论得到. 将超晶格的周期势在石墨烯的本征态中展开

$$\begin{aligned} & \langle \psi_0(\mathbf{k}, s) | U(\mathbf{x}) | \psi_0(\mathbf{k}', s) \rangle \\ &= \sum_{\alpha=1}^6 \frac{1}{2} U_{\mathbf{G}_\alpha} \left(1 + e^{i(\theta_{\mathbf{k}'} - \theta_{\mathbf{k}})} \right) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' + \mathbf{G}_\alpha}, \end{aligned}$$

得到总的哈密顿量对应的本征波函数

$$\psi(\mathbf{k}, s) = \sum_{\mathbf{k}} c(\mathbf{k}) \psi_0(\mathbf{k}, s),$$

进而得到中心方程

$$\begin{aligned} & (\epsilon_0(\mathbf{k}, s) - \epsilon(\mathbf{k}, s)) c(\mathbf{k}) \\ &+ \sum_{\alpha=1}^6 \frac{U_{\mathbf{G}_\alpha}}{2} (1 + e^{i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k} - \mathbf{G}_\alpha} - \theta_{\mathbf{k}})}) c(\mathbf{k} - \mathbf{G}_\alpha) = 0. \end{aligned}$$

类似近自由电子模型, 自由的狄拉克电子也会在超晶格的周期势作用下在布里渊区发生布拉格散射. 此时, 动量可以写成

$$\mathbf{k} = \mathbf{G}_\alpha/2 + \mathbf{D}_k,$$

其中 $\mathbf{D}_k$ 对应超晶格布里渊区边界的一个微小的偏移量. 求解上面的中心方程可以得到该体系的能量色散关系

$$\begin{aligned} & \epsilon_{\pm}(\mathbf{k}, s) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[\epsilon_0 \left(\frac{G_\alpha}{2} + \mathbf{D}_{k,s} \right) + \epsilon_0 \left(-\frac{G_\alpha}{2} + \mathbf{D}_{k,s} \right) \right] \right. \\ & \quad \pm \left\{ \left[\epsilon_0 \left(\frac{G_\alpha}{2} + \mathbf{D}_{k,s} \right) - \epsilon_0 \left(-\frac{G_\alpha}{2} + \mathbf{D}_{k,s} \right) \right]^2 \right. \\ & \quad \left. \left. + V^2 \right\}^{1/2} \right\}, \end{aligned}$$

其中

$$V^2 = \frac{|U_{\mathbf{G}_\alpha}|^2}{2} \left[1 + \cos \left(\theta_{-\frac{\mathbf{G}_\alpha}{2} + \mathbf{D}_k} - \theta_{\frac{\mathbf{G}_\alpha}{2} + \mathbf{D}_k} \right) \right].$$

选定参数, 对应的能带图如图 5. 从能带图中可以看到在偏离本征狄拉克点 200 meV 左右的地方出现了新的态密度极小的点, 称之为超晶格狄拉克点 (SDP), 或更准确地称之为超晶格电荷中性点 (SCNP), 具体讨论见 4.1.

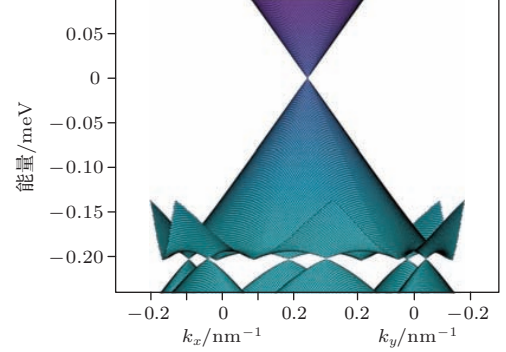


图 5 简并微扰计算的在超晶格周期势影响下的能带图 (可以看到在狄拉克点 (DP, 蓝色箭头所示) 旁边还有超晶格狄拉克点 (SDP) 的出现, 如图红色箭头所示) (图来自文献 [16])

4 石墨烯超晶格的电学输运

4.1 石墨烯超晶格狄拉克点

为了研究石墨烯超晶格的电学输运特性, 我们将石墨烯加工成标准霍尔测量结构, 并在不同温度下测量了期间的转移特性. 由于狄拉克点处的剩余载流子浓度随着温度的降低而减小, 因此电阻值随着温度的降低有显著的升高. 同时, 在狄拉克点的两边的对称位置出现了两个电阻值极大的点, 其电阻值随着温度的降低而升高. 这两个点同狄拉克点的行为一致, 表现出现绝缘体的行为. 我们将这两个电阻值异常的点归因于超晶格对石墨烯能带的调制, 对应于超晶格狄拉克点. 相对于单层石墨烯, 双层石墨烯的超晶格周期势调制相对较弱, 超晶格狄拉克点在高温下很难分辨.

石墨烯中的费米波矢 $K_F = \sqrt{\pi n}$, 其中 n 为载流子浓度, 可以由栅极电压 ΔV_g 调控 $n = (C_g \Delta V_g)/e$, 其中 ΔV_g 表示栅极电压偏离狄拉克点的位置. 当石墨烯费米面填充到超晶格布里渊区的边界的 M 点时, 发生布拉格散射, 此时有 $\mathbf{G}_\alpha = 2\mathbf{K}_F$, 由此得出对应的栅极电压的值为 $\Delta V_g = 4/(4\pi/(3\lambda^2) * C_g)$. 代入数值 $\lambda = 13.9 \text{ nm}$, 以及考虑到氧化硅和氮化硼的串联电容效应 $C_g \approx 8 \text{ nF/cm}^2$ 可以得到 $\Delta V_g = 46 \text{ V}$ 与实验结果 $\Delta V_{g(\text{实验})} = 42 \text{ V}$ 符合较好. 因此, 我们将狄

拉克点两边新出现的电阻峰归因于超晶格对石墨烯能带的调控是合理的. 我们同样对双层石墨烯样品做了测量, 发现了类似的现象. 但是双层石墨烯新出现的电阻峰要比单层石墨烯弱, 在 100 K 温度以上很难分辨出来.

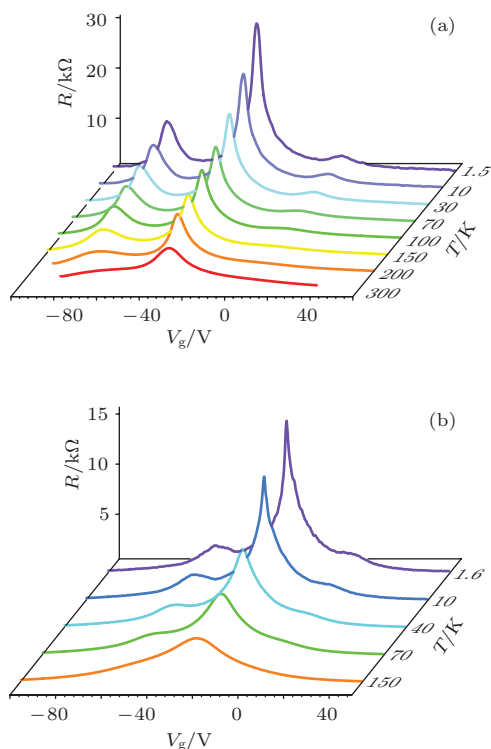


图6 石墨烯的变温输运曲线 (a) 不同温度下单层石墨烯电阻随门电压的调控曲线; (b) 不同温度下单层石墨烯电阻随门电压的调控曲线 (图来自文献 [16])

4.2 石墨烯超晶格量子霍尔效应

石墨烯这种二维电子气体处在垂直的磁场中时, 会形成高度简并的朗道能级 (LL) [6,22], 其对应的能量为 $E_N = \text{sgn}(N)\sqrt{2e\hbar V_F B|N|}$, $N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 其中 N 为朗道能级序数 (正负号分别对应电子和空穴),

$$\text{sgn}(N < 0) = -1, \quad \text{sgn}(N > 0) = 1.$$

$\hbar$ 为简约普朗克常数, e 为电子电荷量, V_F 为费米速度, B 为所加的磁场大小. 可以看出, 与传统二维电子气不同, 石墨烯二维电子气在磁场下形成的朗道能级在能量上不是等间距的. 当调节石墨烯的费米面或者改变磁场, 使得石墨烯的费米面处在两个费米能级之间的时候, 霍尔电导 σ_{xy} 出现量子化平台

$$\sigma_{xy} = v \frac{e^2}{h} = g \left(N + \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{h}, \quad N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

其中 v 为朗道能级填充数, 考虑到石墨烯的四重简并 (自旋 2, 能谷 2), 其中 $1/2$ 来源于值为 π 的 Berry 相位 [6]. 以上即为石墨烯的半整数量子霍尔效应.

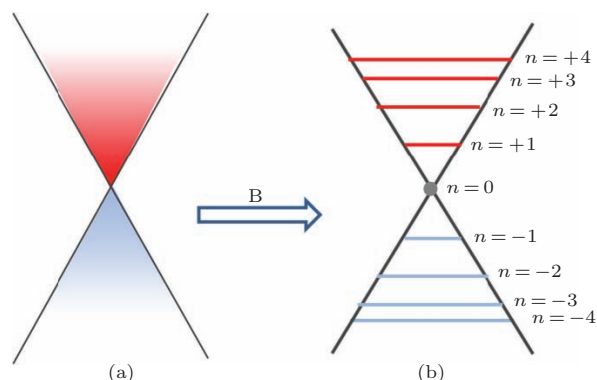


图7 磁场下石墨烯的朗道能级 (a) 不加磁场时石墨烯的线性能色散关系; (b) 外加垂直磁场后形成狄拉克费米子量子化形成的朗道能级示意图

对于双层石墨烯, 不同朗道能级的能量表示为 [7]

$$E_N = \text{sgn}(n)\hbar\omega_c \sqrt{|n(n-1)|},$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

其中 $\omega_c = eB/m$ 为电子的回旋频率, m 为电子的有效质量. 当费米面处在相邻两个朗道能级之间时, 霍尔电导 σ_{xy} 量子化平台可以表示为

$$\sigma_{xy} = v \frac{e^2}{h} = 4(n+1) \frac{e^2}{h}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

图 8 分别是实验中测得的外延单层石墨烯和双层石墨烯在量子霍尔效应机理下的转移特性曲线.

在磁场 $B = 9$ T 温度 $T = 1.5$ K 时, 对于外延的单层石墨烯霍尔电阻和径向电阻测量中可以清晰的看到霍尔电阻在朗道能级填充数 $v = \pm 2, \pm 6, \dots$ 处出现的平台, 以及径向电阻在相应的位置出现谷值 (如图 8(a) 所示). 在空穴端超晶格狄拉克点附近, 霍尔电阻随着栅极电压负向增加会突然降低到接近零的值, 然后再次增大, 这种行为与在石墨烯本征狄拉克点附近的行为极为相似, 代表着载流子类型的转变. 霍尔电阻在超晶格狄拉克点这种异常的行为与石墨烯莫尔超晶格密切相关. 图 8(b) 为双层石墨烯在 $B = 8.8$ T, $T = 1.5$ K 时, 霍尔电阻和径向电阻随栅极电压的变化. 可以看出双层石墨烯最低能量的朗道能级是八重简并的而其他的朗道能级都是四重简并的, 这导致径向电阻在狄拉克点处峰的宽度是其他峰宽度的两倍.

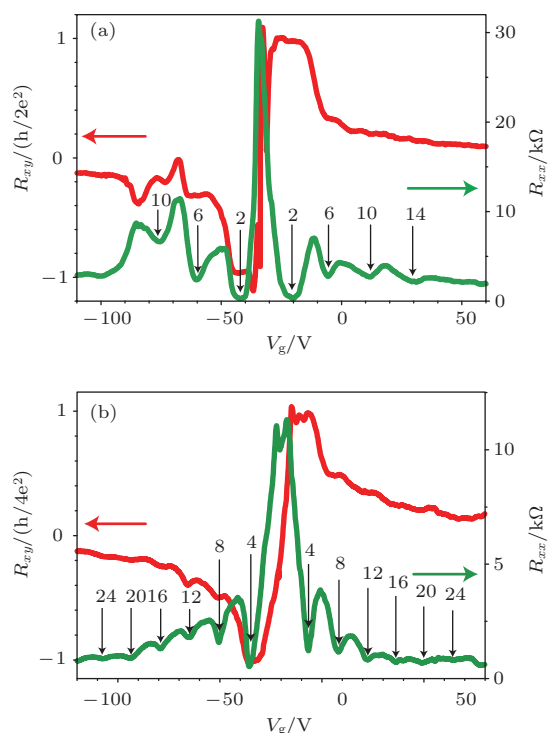


图8 石墨烯量子霍尔效应的电学输运测量 (a) $T = 1.5$ K, $B = 9$ T 下, R_{xx} (绿色) 和 R_{xy} (红色) 随门电压的变化曲线; (b) $T = 1.6$ K, $B = 8.8$ T 下, R_{xx} (绿色) 和 R_{xy} (红色) 随门电压的变化曲线 (图引自文献 [16])

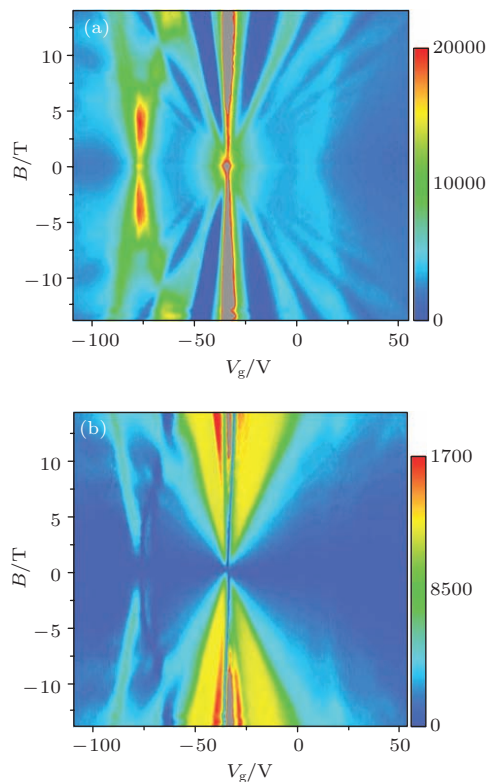


图9 $T = 1.5$ K 时径向电阻 (a) 和霍尔电阻 (b) 的扇形图 (其中磁场从 -14 T 到 14 T, 门电压从 -110 V 到 55 V, 颜色的冷暖代表电阻值的小和大) (图引自文献 [16])

为了能看到狄拉克点以及超晶格狄拉克点处更多的细节, 我们将磁场和栅极电压作为自变量, 分别将霍尔电阻和径向电阻作为因变量, 得到上图所示的朗道扇形图. 以径向电阻为例, 朗道扇形图可以解释为: 随着磁场变大, 二维电子气体形成的朗道能级简并度逐渐增大, 并且逐渐进入量子霍尔态. 当体系的费米面处在相邻的两个朗道能级之间时, 径向电阻出现极小值, 对应于朗道扇形图中冷色调区域. 同时在相应的位置, 霍尔电阻出现平台. 我们发现无论是径向电阻还是霍尔电阻, 在超晶格狄拉克点附近出现了类似狄拉克点处的结构. 随着磁场增加, 超晶格狄拉克点发散出两个对称的电阻峰, 这两个电阻峰的斜率与填充数为2的朗道能级的斜率相同, 表明它们具有相同的简并度. 我们将其解释为石墨烯超晶格体系在磁场下出现的 Hofstadter 子能带. 并且随着磁场增强, 超晶格形成的子能带能与原始的朗道能级的能谱相互交叠, 形成一系列分形的结构, 即 Hofstadter Butterfly [12–14].

5 石墨烯/六方氮化硼异质结构本征能隙

作为石墨烯能带工程的一个重要方面, 石墨烯氮化硼异质结构近年来引起了人们的广泛关注. 然而出现的本征能隙的大小以及能隙出现的机理仍然缺乏相关的实验证据. 我们利用红外光谱探测磁场下不同朗道能级之间的跃迁, 发现大约 38 meV (400 K) 的本征能隙 [23], 从而加深了人们对石墨烯/氮化硼体系的理解.

在零磁场下, 具有本征能隙 Δ 的石墨烯的能量色散关系为 [24]

$$E(p) = \pm \sqrt{v_F^2 p^2 + (\Delta/2)^2}. \quad (1)$$

在大小为 B 的垂直磁场下, 能级可以表示为 [24]

$$E_n = \pm (\Delta/2) \delta(n, 0) + \text{sgn}(n) \sqrt{2e\hbar v_F^2 B |n| + (\Delta/2)^2}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2)$$

其中 v_F 是费米速度, p 为动量, e 为电子电荷量, $\hbar$ 为简约普朗克常数,

$$\delta_{n,0} = \begin{cases} 0, & (n \neq 0), \\ 1, & (n = 0), \end{cases}$$

$$\text{sgn}(n) = \begin{cases} 1, & (n > 0), \\ -1, & (n < 0). \end{cases}$$

对于本征石墨烯在磁场下形成的能级可以表示为

$$E_n = \text{sgn}(n) \sqrt{2e\hbar v_F^2 B |n|}. \quad (3)$$

可以发现(2)式与(3)式是明显不同的,因此我们可以通过探测不同朗道能级之间的跃迁得到能隙的大小.

我们对如图10(c)所示的样品在磁场下进行了红外透射光谱的测量,得到在不同磁场下透射谱,如图11(a)所示图.从透射谱中可以明显的看到三个透射强度极小的地方,分别标记为 T_1 , T_2 , T_3 .由于石墨烯在零磁场下的透射谱不会出现比较尖锐的透射峰或者透射谷,因此谱中的极小值或者吸收峰来源于电子在不同朗道能级之间的跃迁.

我们发现三个吸收峰的能量与 $\sqrt{B}$ 基本上成线性关系并且在零磁场下有非零的能量截距,如图12(a),这是与本征石墨烯不同的^[25,26].这个在零磁场下非零的能量值表明这种石墨烯/六方氮化硼异质结构的朗道能级需要用(2)式描述.

电子在不同朗道能级之间的跃迁 $LL_n \rightarrow LL_{n'}$,必须满足选择定则 $\Delta n = \pm 1$,如图11(b)所示.其中,三个能量最低的跃迁标记为 T_1 , T_2 和 T_3 ,分别对应 $LL \rightarrow LL_{+1}$ 或 $LL_{-1} \rightarrow LL$; $LL_{-2} \rightarrow LL_{+1}$ 或 $LL_{-1} \rightarrow LL_{+2}$; $LL_{-3} \rightarrow LL_{+2}$ 或 $LL_{-2} \rightarrow LL_{+3}$ 的跃迁.结合(2)式可以得到跃迁的能量表达式为

$$E_{T_1} = \sqrt{2e\hbar v_F^2 B + (\Delta/2)^2} + (\Delta/2). \quad (4)$$

通过最小二乘法拟合跃迁,可以得到本征能隙,以及有效费米速度.由于跃迁的能量处在超晶格狄拉克点的能量(~ 200 meV)之下,该处的朗道能级不会过多受到超晶格对能带调制的影响,可以确定看到的能隙是来源于本征狄拉克点处的信息.通过(2)式可以得到

$$E_{T_2} = \sqrt{2e\hbar v_F^2 B + (\Delta/2)^2} + \sqrt{(2e\hbar v_F^2 B) \times 2 + (\Delta/2)^2}, \quad (5)$$

$$E_{T_3} = \sqrt{(2e\hbar v_F^2 B) \times 2 + (\Delta/2)^2} + \sqrt{(2e\hbar v_F^2 B) \times 3 + (\Delta/2)^2}. \quad (6)$$

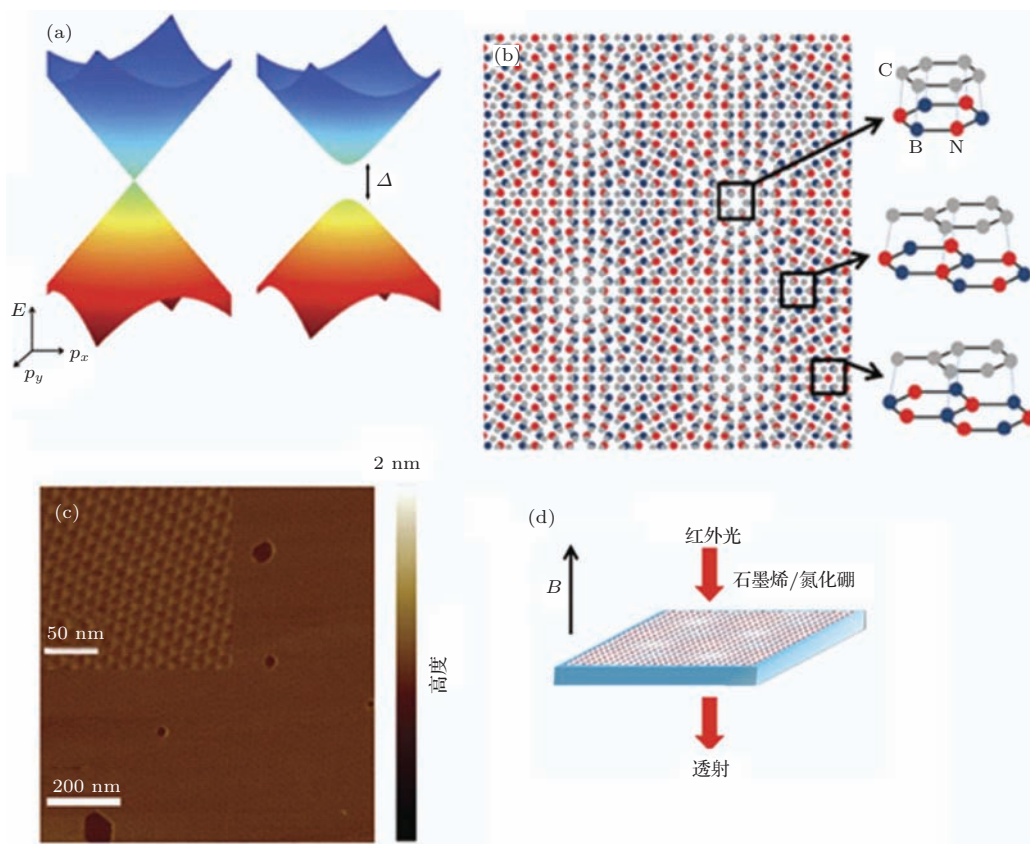


图10 石墨烯/六方氮化硼异质结 (a) 本征石墨烯的能量色散关系(左)以及打开能隙的石墨烯能量色散关系; (b) 石墨烯与氮化硼相对转角为零时形成莫尔条纹的示意图,为了显示更为清晰,取二者的晶格常数差异为11%(实际值为1.8%) (不同区域碳原子与衬底原子的相对位置不同导致了石墨烯不同程度的空间反演对称性的破坏); (c) 样品表面原子力显微镜轻敲模式高度图像(其中暗色的区域是氮化硼衬底,插图显示了 15 ± 1 nm的莫尔条纹周期); (d) 磁光测量示意图(图引自文献^[23])

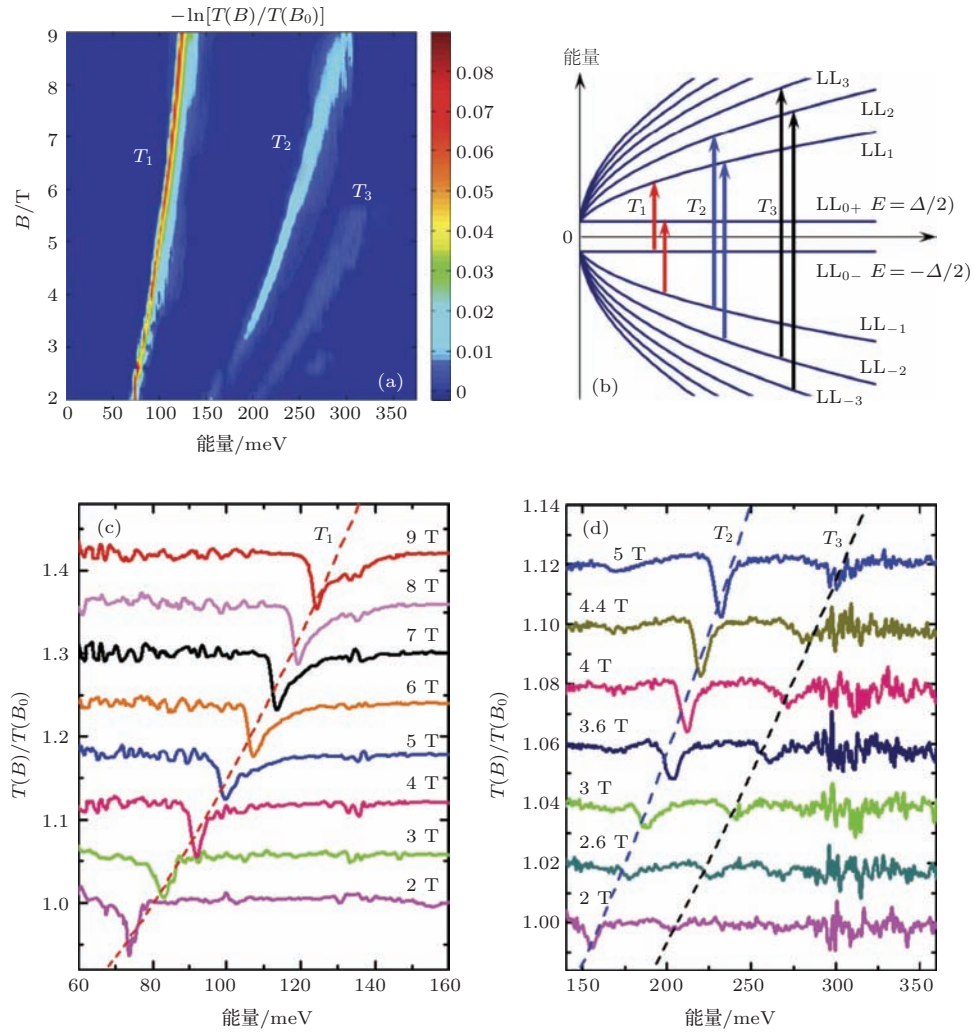


图 11 磁场作用下红外透射谱 (a) $-\ln[T(B)/T(B_0)]$ 随磁场以及光的能量变化关系 (其中 $T(B)$ 为磁场为 B 时的透射强度, $B_0 = 0$); (b) 有质量的狄拉克费米子在不同朗道能级之间的跃迁 (箭头指示的位置为我们实验上观测到的跃迁); (c), (d) 不同磁场下的相对透射谱 (为了便于区分, (c) 图中的曲线依次向上平移 0.06 个单位, (d) 图中依次向上平移 0.02 个单位) (图引自文献 [23])

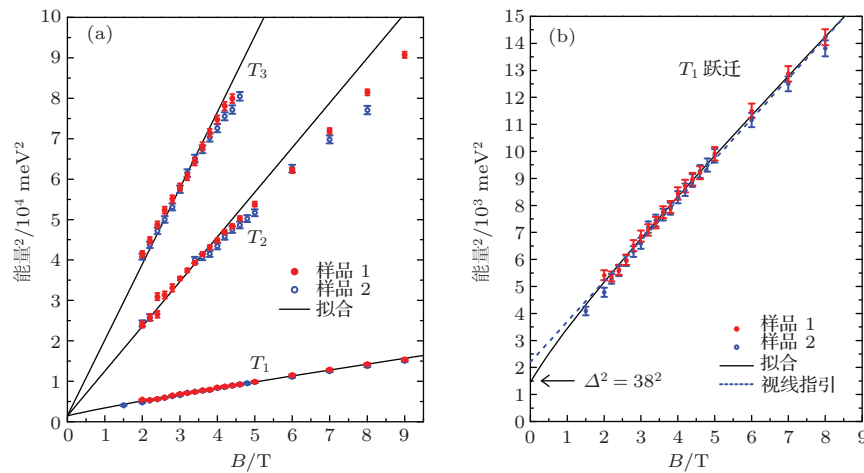


图 12 不同朗道能级之间跃迁的能量 (a) 所有跃迁对应的能量平方与磁场 B 的关系; (b) T_1 跃迁在较低能量范围内能量平方随磁场的变化 (图引自文献 [23])

我们发现当 $B > 4$ T 时, T_2 跃迁的能量平方值与 B 偏离线性的依赖关系, 这可能是因为莫尔超晶格对能带的调制作用或者多体相互作用引起的. 因此我们将主要关注如图 12(b) 在所示的在低场 ($B < 4$ T) 下的数据, 在这个区域内能量平方值与磁场 B 基本保持线性依赖关系. 利用 (4) 式拟合跃迁, 我们可以得到 $\Delta \approx 38 \pm 4$ meV, 以及有效费米速度 $v_F^{T_1} \approx (0.96 \pm 0.02) \times 10^6$ m·s⁻¹.

通过拟合 T_1 光吸收谱的结果, 我们可以看到: 这种 ~ 15 nm 石墨烯莫尔超晶格结构在本征狄拉克点处的能隙大约为 38 meV (400 K). 石墨烯莫尔超晶格本征能隙的测量对于人们加深理解石墨烯/六方氮化硼体系能隙的产生以及多体相互作用是非常重要的.

6 赝自旋杂化势的观测

石墨烯/氮化硼莫尔超晶格体系中, 硼与氮两个子晶格在空间上的快速振荡给石墨烯外加了一个周期势. 理论计算表明这种周期势是一种旋量势, 需要用一个 2×2 的矩阵描述 [27,28], 并且这种旋量势会与石墨烯中电子的赝自旋耦合在一起. 前期通过输运和扫描隧道谱 (STS) 观测到的电子态密

度的变化都可以用一个标量势来解释 [12–16]. 因此如何从实验上探测该旋量势是非常具有挑战性的.

近期的一个工作表明石墨烯在旋量势和标量势作用下, 它的光电导变化是不同的 [29]. 这就为我们利用红外光谱探测莫尔超晶格内部的旋量势提供了可能 [30].

首先我们利用红外光谱, 得到了不同费米能量下的透射谱, 图 13(b), ($T - T_{\text{CNP}}$, T_{CNP} 为中性点位置的透射谱).

我们发现随着费米能量的升高, 透射峰有明显的展宽. 这一点同 SiO_2/Si 衬底上的石墨烯类似, 是由带间跃迁的泡利阻塞效应引起的 [31–33]. 同时在能量 380 meV 的位置, 出现相对与中性点位置的透射峰. 这透射峰出现的能量位置恰好与莫尔超晶格的能量 $E_M \equiv q_M \cdot v_F$ 对应, 并且是石墨烯/氮化硼超晶格体系中所特有的. 因此可以确定这个尖峰的出现是由于超晶格布里渊区边界 M 点的光吸收引起的, 该位置对应的能量记为 E_M . 图 13(c) 是在几个不同栅压下相对于中性点的透射光谱. 为了更好的研究超晶格能量附近的光学吸收特性, 我们在扣除了由于泡利阻塞效应引起的展宽的背景, 得到莫尔超晶格引起的光电导 $\sigma^M = [|T^M - T_{70V}^M| / c_l \pi \alpha] \sigma_0$, 如图 13(d), 其中

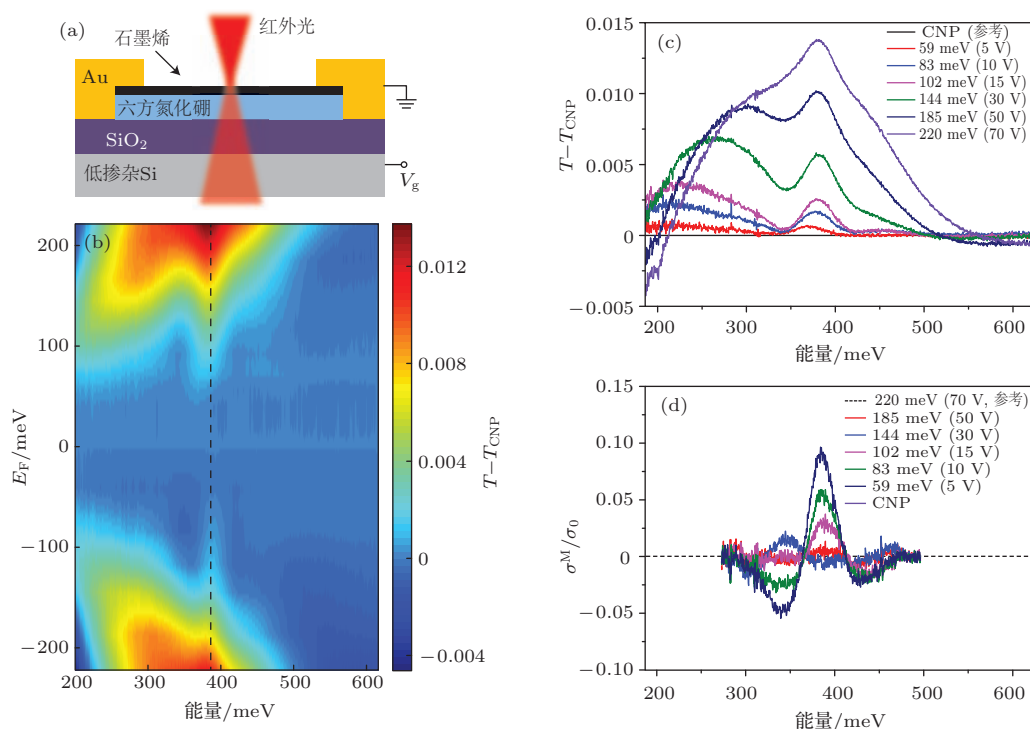


图 13 石墨烯/六方氮化硼异质结构的红外光谱 (a) 石墨烯/六方氮化硼异质结构测量示意图; (b) 不同费米能量下的二维透射谱 $T - T_{\text{CNP}}$, T_{CNP} 对应中性点位置的透射光谱; (c) 图 (b) 中不同费米能量下的透射谱 $T - T_{\text{CNP}}$; (d) 不同费米能量下超晶格引起的光电导的变化 σ^M (图引自文献 [30])

$\sigma_0 = \pi e^2/2h$ 为石墨烯普适电导, c_l 为局域场因子, α 为精细结构常数 $c_l\pi\alpha = 2\%$ [34]。这里取 σ_{70}^M 为参考, 因为当 $V_g = 70$ V ($E_F = 220$ meV) 时, 由于泡利阻塞效应 ($2E_F > E_M$), E_M 附近光的吸收是可以忽略不计的。因此, 在图 13 (b) 和 (c) 中 E_M 附近的光透射峰 (相对于中性点), 实际上是光吸收峰 (相对于 $V_g = 70$ V)。由于在石墨烯中能量 $E_M/2$ 处的电子态密度具有极小值 [12–16]。

因此 E_M 附近的光吸收变化与该处的电子态密度变化相反。这种光吸收的反常行为表明石墨烯超晶格中电子波函数具有异常的杂化行为。为了解释石墨烯/氮化硼异质结构的红外光谱, 我们需要知道该体系中旋量势的具体形式, 并且如何影响石墨烯的光吸收特性。石墨烯超晶格中的旋量势可以写成一般形式 $V = \sum_{j=1}^6 V_j e^{iq_j \cdot r}$, 其中 $|q_j| = q_M$ 对

应莫尔超晶格的倒格矢 [27,28]。由于 q_M 远远小于石墨烯原始布里渊区中两个谷的距离, 因此可以将两个谷看成是没有耦合的。我们可以先确定一个谷的信息然后通过时间反演对称性确定另一个谷的值。受到三重旋转对称性以及共轭的限制, 六个 V_j 中, 只有一个 V_j 是独立的, 可以用三个实数 u_0, u_3, u_1 来表示 [27,28], 即

$$V_1 = V_0 \begin{pmatrix} u_0 + iu_3 & u_1 \\ u_1 & u_0 - iu_3 \end{pmatrix},$$

其中 V_0 为常数, 表示石墨烯与氮化硼衬底耦合强度的物理量。相关的本征波函数以及本征能量可以通过将哈密顿量在超晶格布里渊区对角化得到。如图 14 (a), 石墨烯原始狄拉克点处在超晶格布里渊

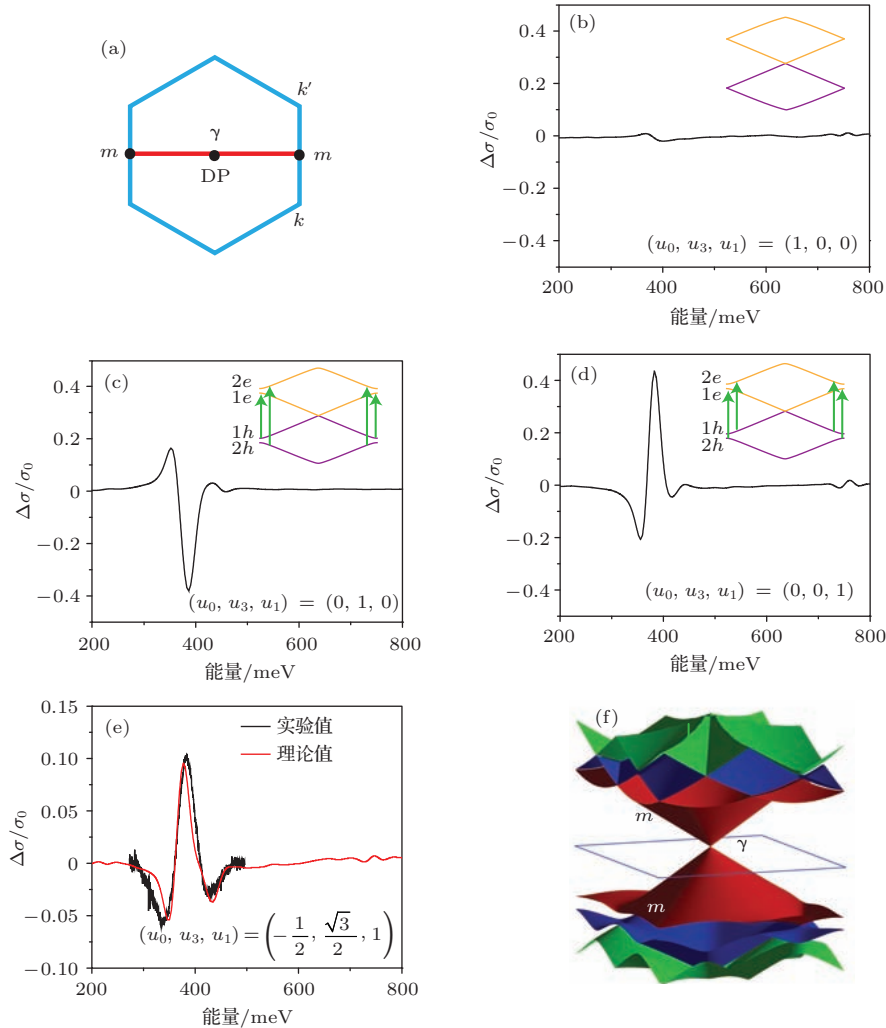


图 14 理论计算的光电导在不同旋量势作用下的变化 (a) 石墨烯超晶格布里渊区, γ 点对应石墨烯原始狄拉克点; (b)–(d) 分别为单独在 u, u_3, u_1 作用下, 光电导的变化插图为对应的超晶格布里渊区内从 γ 到 M 点的能带结构以及 M 点附近的跃迁方式; (e) 考虑三个势分量共同作用, 拟合实验结果; (f) 利用 (e) 中得到的参数得到的超晶格布里渊区内部的三维能带结构 (图引自文献 [30])

区的中心位置 γ , 超晶格布里渊区边界上高对称的点分别标记为 m 和 k/k' . V_1 中三个参数(u_0, u_3, u_1)分别代表三种不同意义的势分量. 其中 u_0 为在两个子晶格上对称的标量势, u_3 为描述两个子晶格反对称的标量势, u_1 为描述A-B两个子晶格杂化的势分量, 可以将电子波函数中来自两个子晶格的贡献翻转, 称为赝自旋杂化势. 这三种类型的势分量在电子赝自旋调控, 波函数杂化以及光跃迁方面起着完全不同的作用.

u, u_3, u_1 三种势分量在单独作用时, 光电导的变化是不同的. 赝自旋无关的势分量 u_0 不能有效的背散射石墨烯中的狄拉克费米子, 不能导致超晶格布里渊区边界M点出现能隙, 因此 u_0 对光吸收的影响是非常小的, 如图14(b). u_3 和 u_1 可以同石墨烯中具有相反赝自旋的电子态耦合在一起, 从而在M点打开能隙. 但是这两者在M点, 对应的波函数杂化方式是不同的, 我们可以直接通过探测光的跃迁来区分. 如图14(c)所示, 对于 u_3 势分量, 在M点能隙附近只有1e—1h和2e—2h之间的跃迁是被允许的. 在这种情况下光的吸收行为和电子态密度的变化是一致的. 然而在赝自旋杂化势 u_1 作用下, 特定的跃迁规则导致M点能隙附近的电子只能在两个平行能带之间跃迁, 即1e—2h和2e—1h. 这种只能在两个平行子能带之间跃迁的行为导致在能量 E_M 附近出现光学吸收峰, 如图14(d). 通过对比三个势分量的作用, 可以发现在 E_M 位置观测到的光吸收峰的行为不能单独用 u_0 的作用来解释, 从而表明莫尔周期势的旋量特性. 同时实验上观测到的吸收峰的行为与 u_1 单独作用时极为相似, 因此可以推测赝自旋杂化势 u_1 在这里其主要作用. 取 $V_0 = 10$ meV, 通过三个势能分量的单独作用来拟合所得的实验数据, 如图14(e)得到 $(u, u_3, u_1) = (-1/2, \sqrt{3}/2, 1)$ 时, 符合较好. 图14(f)是利用图14(e)中的参数得到的石墨烯超晶格布里渊区内部的能带图, 可以看到空穴支的能带受莫尔超晶格的调制更加明显, 这也就解释了输运以及扫描隧道谱中观测到的电子-空穴不对称的行为^[12–16].

我们接着研究了不同栅压下的光谱吸收特性, 发现 E_M 附近的光学吸收峰随着栅压的增大会迅速的降低, 如图15所示. 这种行为不能用单粒子的泡利阻塞效应来解释, 因为所加栅压对应的费米能量太低, 不能有效的抑制M点处($E_M/2 = 190$ meV)

电子态的跃迁. 因此, 一个合理的解释是随着载流子浓度的增大, 电子-电子相互作用增强, 有效的屏蔽了石墨烯超晶格中的旋量势. 自由载流子可以屏蔽标量静电势, 可以通过随机相位近似的方法来模拟(RPA)^[35]. 我们假定石墨烯超晶格体系里的旋量势可以同标量势一样被自由载流子屏蔽, 利用RPA方法可以得到吸收峰随载流子浓度的依赖关系是非常弱的, 这与我们的实验数据相差较大, 因此需要更多的理论研究来解释我们的实验数据.

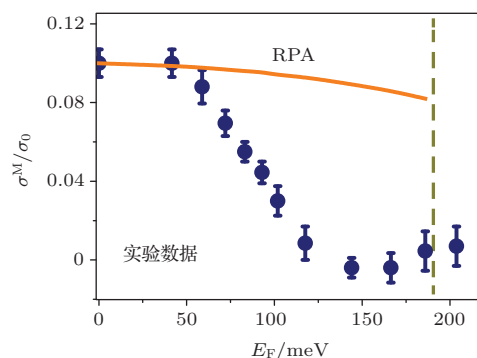


图15 赝自旋杂化势随费米能量的变化(M点的光电导随着费米能量的增加快速的降低(深蓝色符号), 竖直的绿色虚线右边为泡利阻塞效应起作用的范围, 橙色的曲线表示利用随机相位近似的方法计算得到的M点的光电导 σ^M 随费米能量的变化)(图引自文献^[30])

7 结 论

我们成功的在六方氮化硼绝缘衬底上外延出单晶石墨烯薄膜, 并系统研究了氮化硼衬底调制下的二维超晶格特性以及相关的物理现象. 我们的研究为石墨烯在电子学及光电子学方面的应用提供了新思路.

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] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 10451
- [5] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K 2007 *Science* **315** 1379
- [6] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201

- [7] Novoselov K S, McCann E, Morozov S V, Fal'ko V I, Katsnelson M I, Zeitler U, Jiang D, Schedin F, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 177
- [8] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 620
- [9] Beenakker C W J 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1337
- [10] Beenakker C W J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 067007
- [11] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [12] 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
- [13] 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
- [14] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, Elias D C, Jalil R, Patel A A, Mishchenko A, Mayorov A S, Woods C R, Wallbank J R, Mucha-Kruczynski M, Piot B A, Potemski M, Grigorieva I V, Novoselov K S, Guinea F, Fal'ko V I, Geim A K 2013 *Nature* **497** 594
- [15] 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
- [16] 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 G, Zhang Y B, Zhang G Y 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
- [17] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Kelly P J, van den Brink J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 073103
- [18] 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
- [19] Yang R, Zhang L, Wang Y, Shi Z, Shi D, Gao H, Wang E, Zhang G 2010 *Adv. Mater.* **22** 4014
- [20] Yang R, Shi Z, Zhang L, Shi D, Zhang G 2011 *Nano Lett.* **11** 4083
- [21] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [22] 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
- [23] Chen Z G, Shi Z, Yang W, Lu X, Lai Y, Yan H, Wang F, Zhang G, Li Z 2014 *Nat. Commun.* **5** 4461
- [24] Chen X, Wallbank J R, Patel A A, Mucha-Kruczyński M, McCann E, Fal'ko V I 2014 *Phys. Rev. B* **89** 075401
- [25] Jiang Z, Henriksen E A, Tung L C, Wang Y J, Schwartz M E, Han M Y, Kim P, Stormer H L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 197403
- [26] Sadowski M L, Martinez G, Potemski M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266405
- [27] Wallbank J R, Patel A A, Mucha-Kruczyński M, Geim A K, Fal'ko V I 2013 *Phys. Rev. B* **87** 245408
- [28] Kindermann M, Uchoa B, Miller D L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115415
- [29] Abergel D S L, Wallbank J R, Chen X, Mucha-Kruczyński M, Fal'ko V I 2013 *New J. Phys.* **15** 123009
- [30] Shi Z, Jin C, Yang W, Ju L, Horng J, Lu X, Bechtel H A, Martin M C, Fu D, Wu J, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang Y B, Bai X D, Wang E G, Zhang G Y, Wang F 2014 *Nat. Phys.* **10** 743
- [31] Wang F, Zhang Y, Tian C, Girit C, Zettl A, Crommie M, Shen Y R 2008 *Science* **320** 206
- [32] Horng J, Chen C F, Geng B, Girit C, Zhang Y, Hao Z, Bechtel H A, Martin M, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2011 *Phys. Rev. B* **83** 165113
- [33] Li Z Q, Henriksen E A, Jiang Z, Hao Z, Martin M C, Kim P, Stormer H L, Basov D N 2008 *Nat. Phys.* **4** 532
- [34] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T 2008 *Science* **320** 1308
- [35] Hwang E H, Das S S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205418

Graphene/h-BN Moiré superlattice*

Lu Xiao-Bo¹⁾ Zhang Guang-Yu^{1)2)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China*)

(Received 19 January 2015; revised manuscript received 5 February 2015)

Abstract

Graphene Moiré superlattice, a unique 2D periodical structure originated from the interaction between graphene and its supporting substrate h-BN, has attracted great interest recently. Employing epitaxial graphene on h-BN single crystals, we have investigated systematically the physical properties related to the Moiré superlattice. From transport measurements, we can observe the superlattice Dirac points at both electron side and hole side. Similar to the Dirac point, the superlattice Dirac points have insulator behaviors. Under the action of magnetic field, the quantum Hall effects both in monolayer and bilayer graphenes are observed. Also, the Moiré superlattice can lead to the formation of self-similar mini-bands from the Landau fan diagram. According to the infrared optical spectroscopy measurements, the transitions between different Landau levels are characterized by massive Dirac fermions and thus reveal a band-gap of ~ 38 meV. Moreover, without magnetic fields, an optical conductivity peak related to the Moiré superlattice appears. We use three spinor potential components to explain the optical conductivity peak and demonstrate that the pseudospin-mixing component plays a dominant role in the spinor potential. In addition, the spinor potential depends sensitively on the gate voltage, indicating that the electron-electron interactions play an important part in the renormalization of the spinor potential.

Keywords: graphene, Moiré superlattice, band gap, pseudospin

PACS: 73.21.Cd, 73.22.-f

DOI: 10.7498/aps.64.077305

* Project supported by the National Basic Natural Research Program of China (Grant Nos. 2013CB934500, 2012CB921302), the National Science Foundation of China (Grant Nos. 91223204, 61325021), and the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: gyzhang@aphy.iphy.ac.cn

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

刘梦溪 张艳锋 刘忠范

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

Liu Meng-Xi Zhang Yan-Feng Liu Zhong-Fan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 078101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.078101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展

[Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038103>

基于 FDFD 方法研究含石墨烯薄膜太阳能电池的电磁特性

[Study on the electromagnetic properties of thin-film solar cell grown with graphene using FDFD method](#)

物理学报.2015, 64(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018101>

化学气相沉积法制备大尺寸单晶石墨烯的工艺参数研究

[Process parameters of large single crystal graphene prepared by chemical vapor deposition](#)

物理学报.2014, 63(24): 248103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248103>

Si 面 4H-SiC 衬底上外延石墨烯近平衡态制备

[Quasi-equilibrium growth of monolayer epitaxial graphene on SiC \(0001\)](#)

物理学报.2014, 63(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.038102>

三维自组装 Eu^{3+} -石墨烯复合材料的制备及其磁性研究

[Synthesis and magnetic properties of three-dimensional self-assembly \$\text{Eu}^{3+}\$ -graphene composite material](#)

物理学报.2013, 62(18): 188102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188102>

专题: 表面低维结构的电子态调控

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究*

刘梦溪¹⁾ 张艳锋^{1)2)†} 刘忠范^{1)‡}

1) (北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米化学研究中心, 北京 100871)

2) (北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871)

(2015年1月12日收到; 2015年2月13日收到修改稿)

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构因可调控石墨烯的能带结构而受到广泛关注. 本文介绍了在超高真空体系内, 利用两步生长法在两类对石墨烯分别有强和弱电子掺杂的基底, 即 Rh(111) 和 Ir(111) 上制备石墨烯-六方氮化硼单原子层异质结构. 通过扫描隧道显微镜及扫描隧道谱对这两种材料的形貌和电子结构进行研究发现: 石墨烯和六方氮化硼倾向于拼接生长形成单层的异质结构, 而非形成各自分立的畴区; 在拼接边界处, 石墨烯和六方氮化硼原子结构连续无缺陷; 拼接边界多为锯齿形型, 该实验结果与密度泛函理论计算结果相符合; 拼接界面处的石墨烯和六方氮化硼分别具有各自本征的电子结构, 六方氮化硼对石墨烯未产生电子掺杂效应.

关键词: 石墨烯, 六方氮化硼, 面内异质结构, 扫描隧道显微镜

PACS: 81.05.ue, 68.37.Ef, 73.22.Pr, 73.21.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.078101

1 引言

石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子组成的具有蜂窝状晶格的二维单原子层材料. 由于石墨烯在室温下具有超高的载流子迁移率, 故其有望替代硅在下一代电子学器件中得到广泛应用^[1-3]. 然而, 石墨烯也是一种零带隙的半金属材料, 如何打开石墨烯的带隙使其成为半导体材料是目前面临的重要挑战. 六方氮化硼是一种石墨烯的结构类似物, 具有 ~ 5.9 eV 的宽带隙. 由于石墨烯与六方氮化硼的晶格常数差别只有 1.6%, 理论计算预测两者可形成面内异质结构 (hexagonal boron nitride-graphene, h-BN-G), 并且在异质界面将呈现特殊的电子性质, 例如, 带隙打开、磁性、优异的热传导、界面电

子重构等^[4-10]. 2010年, Ajayan 组首次报道利用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法, 将甲烷和硼烷胺在铜箔上共沉积制备少层 h-BN-G 异质结构^[11]. 通过调控甲烷和硼烷胺的比例可以调控 h-BN-G 异质结构中石墨烯和六方氮化硼的原子百分比. 当石墨烯含量为 40% 时, 可打开 18.19 meV 的带隙. 随着生长工艺的改进, 利用光刻技术图形化满层六方氮化硼后填补石墨烯, 能够获得单层 h-BN-G 异质结构. 石墨烯和六方氮化硼的畴区形状和尺寸都可以通过光刻工艺进行控制, 最小尺寸达到 100 nm. 这种单层 h-BN-G 异质结构转移到绝缘基底上之后可应用于构建电子器件^[12,13].

虽然利用 CVD 方法制备单层 h-BN-G 异质结构已经非常成熟, 但异质结构所具有的带隙和载流

* 国家自然科学基金 (批准号: 51222201, 51290272, 11304053, 51121091) 和国家科技支撑计划 (批准号: 2011CB921903, 2012CB921404, 2012CB933404, 2011CB93300, 2013CB932603) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zfliu@pku.edu.cn

子迁移率与理论预测值相去甚远. 这一结果的原因关系到该结构中的许多基本问题, 例如: 石墨烯和六方氮化硼是否是原子级无缝连接; 连接边界的类型是锯齿型还是扶手椅型; 连接边界的最初状态是如何形成的; 连接界面处石墨烯电子结构受六方氮化硼如何影响等. 超高真空 (ultrahigh vacuum, UHV)-扫描隧道显微镜/扫描隧道谱 (scanning tunneling microscopy/spectroscopy, STM/STS) 和原位材料制备的结合是解决这些基本科学问题的有效途径^[14–17]. UHV-STM 体系中应用的材料生长基底通常是贵金属单晶基底, 选择这类基底的原因有二: 一是 UHV 中的 CVD 生长可引入的前驱体气体量极少 (约 10^{-6} mbar, $1 \text{ bar}=10^5 \text{ Pa}$), 而常用的 Cu 基底对碳源和硼氮源气体的吸附能力较弱, 因此无法获得大畴区尺寸、高质量的石墨烯和六方氮化硼, 需要选择对碳源和硼氮源气体吸附能力以及催化裂解能力较强的贵金属基底, 如 Ru, Rh, Ir, Pt 等; 二是因为 STM 要求样品表面原子级平整, 普通的多晶箔材很难达到这样的要求, 因此需要选择单晶金属作为基底在 UHV 体系中原位生长 h-BN-G 异质结构. 本文主要介绍利用 UHV-CVD 的方法, 采用两步生长的步骤 (先生长亚单层的石墨烯然后填补生长氮化硼的, 反之亦然), 分别在强相互作用基底 Rh(111) 和弱相互作用基底 Ir(111) 上制备单原子层的 h-BN-G 面内异质结构, 利用 STM/STS 结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算, 研究石墨烯和六方氮化硼在不同掺杂作用的金属基底上的生长特征、形成异质结构的拼接机理以及拼接界面的原子结构和电子结构等^[15,17].

2 实验

石墨烯和六方氮化硼的生长和 STM/STS 的表征均在德国 Omicron 公司生产的 UHV-STM 系统中进行. 该系统包括一个样品制备腔进行样品生长和一个样品分析腔进行样品原位扫描, 两腔体本底真空均为 1×10^{-10} mbar. 石墨烯和六方氮化硼在样品制备腔中的生长过程如下: 首先将洁净的单晶金属基底升温至 800–1000 K, 利用阀门控制的不锈钢管将乙烯 (g) 或加热后的硼烷胺 (g) 引入到真空腔中, 真空变化从 1×10^{-10} mbar 到 5×10^{-7} mbar, 生长时间约 15 min, 关闭气源, 真

空恢复至 1×10^{-10} mbar, 随后保持金属基底温度不变, 30 min 后降温. 亚单层石墨烯或六方氮化硼的生长可以通过减少生长时通入的气源量和生长时间来实现. 当样品完成整个生长过程后通过磁性传输杆被送到分析腔体, 进行原位扫描. 实验中所使用的 STM 针尖是 Pt-Ir 针尖, STM 图像都是恒流模式下得到的. 其中部分图像是在室温扫描, 部分高分辨图像是在 77K 扫描, STS 结果是在 77K 所得.

3 对单层 h-BN-G 面内异质结构具有强电子掺杂作用 Rh(111) 基底上的材料体系

3.1 h-BN-G 面内异质结构的形成机理

UHV 中 Rh(111) 上石墨烯和六方氮化硼的生长分别已有相应的报道^[18–21]. 由于 Rh(111) 与石墨烯和六方氮化硼之间的晶格失配和基底对外延材料的强电子掺杂作用, 单层的石墨烯和六方氮化硼均呈现清晰的摩尔条纹和较高的面内起伏, 如图 1(a), (b) 所示. 六方氮化硼的摩尔条纹是由于 $(13 \times 13)\text{B-N}/(12 \times 12)\text{Rh}(111)$ 的晶格失配所致, 摩尔周期约为 3.2 nm. 石墨烯的摩尔条纹是由于 $(12 \times 12)\text{C-C}/(11 \times 11)\text{Rh}(111)$ 的晶格失配所致, 摩尔周期约为 3.0 nm. 这两种材料在 STM 图像上的不同点是, 石墨烯的摩尔条纹呈现对三角形的衬度, 这归因于 Rh(111) 对石墨烯的强电子掺杂引起的电子态局域再分配^[22]. 图 1(a), (b) 中黄色直线对应的 STM 测量的表观高度线图显示, 单层六方氮化硼和石墨烯的摩尔周期起伏分别约为 0.17 nm 和 0.16 nm, 其中包含了物理高度和电子态的起伏. 图 1(c), (d) 中 DFT 计算模拟了 Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯的纯物理起伏, 分别显示面内起伏约为 0.124 nm 和 0.118 nm (如图 1(e) 所示). 相近的摩尔起伏和摩尔周期有可能是 Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯能够拼接为单层面内异质结构的有利条件.

利用两步生长法 (图 2(a)), 先生长亚单层六方氮化硼, 后拼接生长石墨烯, 在 Rh(111) 表面可以得到单层 h-BN-G 异质结构. 在上文图 1 中提到, 石墨烯和六方氮化硼具有不同的 STM 衬度, 因此在异质结构中可以清晰地分辨两者的畴区. 图 2(b),

(c) 为 h-BN-G 异质结构的大尺寸 STM 图像, 从图中可以看出, 石墨烯和六方氮化硼的畴区边界可以跨越数个台阶, 不受基底台阶的限制. 且在拼接界面处石墨烯和六方氮化硼的摩尔条纹的矢量方向一致 (图 2(b) 中的蓝色虚线箭头所示), 说明两者在拼接界面处遵循异质外延生长机理. 图 2(d) 是拼接边界的小范围图像, 可以看出, 石墨烯和六方氮化硼在边界处呈现清晰的衬度区别, 无混合相的产生, 这与强掺杂基底 Ru(0001) 上形成 h-BC₂N 混合

相的结果是截然不同的^[14,16]. 跨越拼接边界的高度分析发现, 石墨烯和六方氮化硼具有同样的高度和相同的面内起伏, 如图 2(e) 所示. 这从摩尔尺度上证明石墨烯和氮化硼处于同一层内并且形成了良好的面内单层异质结构.

石墨烯和六方氮化硼能够在 Rh(111) 表面拼接形成单层面内异质结构, 除了两者在 Rh(111) 上的高度和面内起伏上的匹配之外, 热力学的因素也

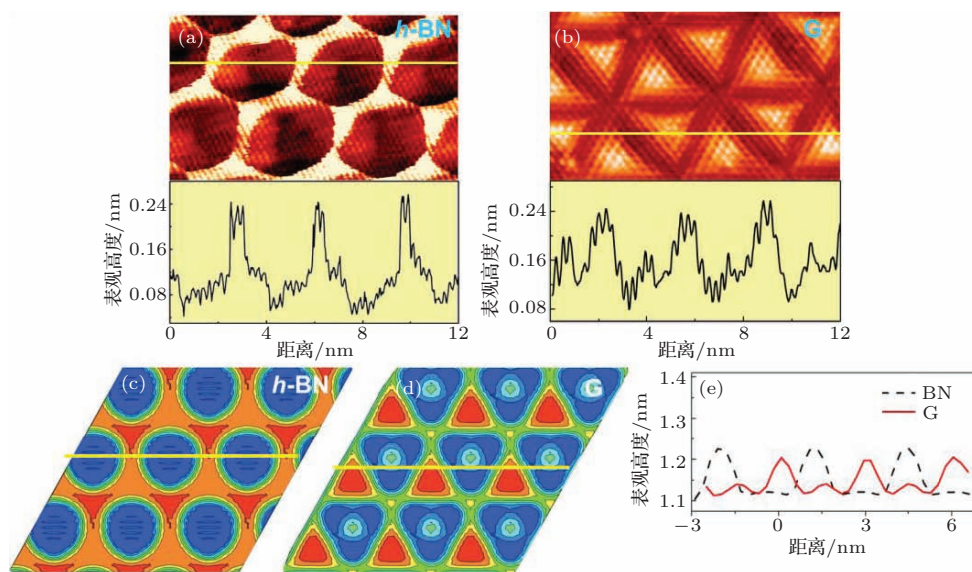


图1 (a), (b) Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯的原子分辨 STM 图像以及相对应的高度线图; (c), (d) 理论计算获得的 Rh(111) 上六方氮化硼和石墨烯的物理起伏图像; (e) 沿 (c), (d) 图中直线方向的高度起伏曲线

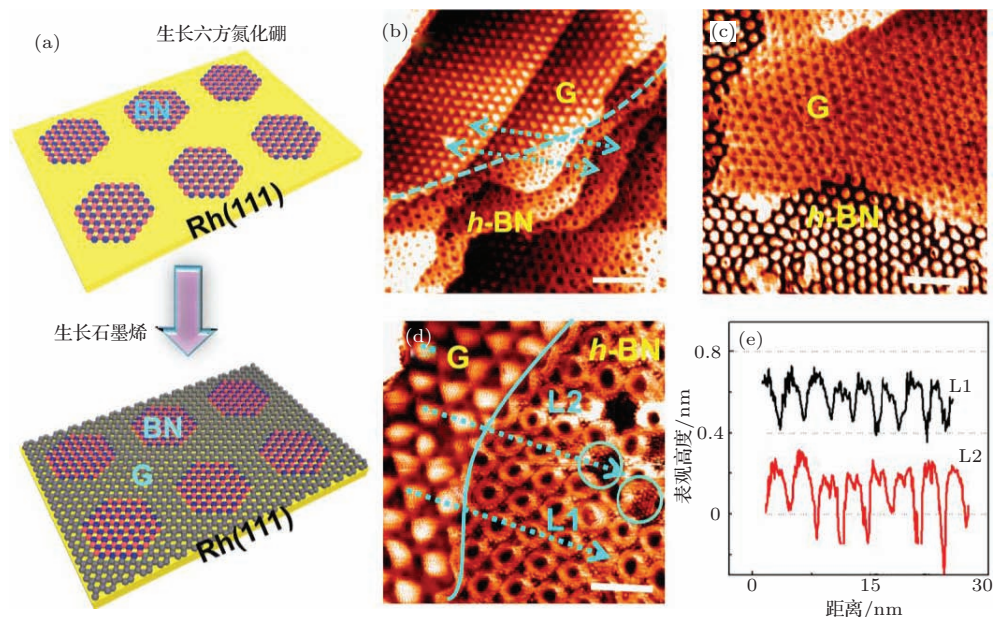


图2 (a) h-BN-G 单层面内异质结构生长示意图; (b), (c) Rh(111) 上 h-BN-G 异质结构的大尺寸 STM 图; (d) 石墨烯和六方氮化硼拼接边界的局域放大图; (e) (d) 图中沿蓝色虚线标注方向的表现高度线图, 显示石墨烯和六方氮化硼在连接界面呈现出相似的面内起伏和表现高度 (标尺: (b) 15 nm; (c) 15 nm; (d) 5 nm)

有可能是诱导形成面内拼接结构的关键因素. 利用DFT对模型 $(12 \times 12)\text{C-C}/(11 \times 11)\text{Rh}(111)$, $(13 \times 13)\text{B-N}/(12 \times 12)\text{Rh}(111)$ 和多种形式的h-BN-G/Rh(111)的体系进行了结合能的计算. 对于h-BN-G异质结构, 为了简化计算, 忽略石墨烯与六方氮化硼之间的晶格差异, 取 $(13 \times 13)\text{h-BN-G}/(12 \times 12)\text{Rh}(111)$ 作为模型. 每个Rh原子与上层外延六方氮化硼-石墨烯的平均结合能可以表示为

$$E_b = \frac{E(\text{layer}) + E(\text{sub}) - E(\text{layer+sub})}{n},$$

其中, $E(\text{layer})$ 、 $E(\text{sub})$ 、 $E(\text{layer+sub})$ 分别代表上层二维材料、金属基底、以及该体系的总能量, n 代表基底原胞中的原子数.

DFT计算结果显示, 单层石墨烯和六方氮化硼在Rh(111)基底上的平均结合能分别为0.36 eV和0.37 eV. 而对于h-BN-G的面内异质结构, 结合能的大小受很多因素的影响, 比如石墨烯和六方氮化硼畴区大小和畴区边界的拼接类型等. 通过对多种拼接形式的h-BN-G异质结构包括N-C锯齿型边界, B-C锯齿型边界, 扶手椅型边界, 锯齿型扶手椅型混合边界等的DFT计算结果显示: 不同类型的h-BN-G异质结构的平均结合能均大于0.39 eV.

图3(b)中列出了两种典型的h-BN-G异质结构: 石墨烯包围六方氮化硼畴区的异质结构的平均结合能为0.41 eV; 六方氮化硼包围石墨烯畴区的异质结构的平均结合能为0.46 eV. 由此可以看出, 石墨烯和六方氮化硼形成面内的单层异质结构比形成各自分立的畴区具有更高的结合能. 也就是说, 从降低系统总能量的角度来看, 在两步生长的过程中, 后生长的石墨烯更倾向于拼接在先生长的氮化硼畴区的边界形成单层异质结构, 而不是形成分立的不相连接的畴区. 实验的结果也和这一理论结果相一致, 如图3(c)所示, 在第二步生长石墨烯时, 石墨烯倾向于沿六方氮化硼畴区边缘生长(白色虚线框内为石墨烯畴区). 图3(d), (e)为(c)畴区边界处的逐步放大图, 可以看出石墨烯与六方氮化硼连接边界在摩尔尺度和原子尺度都是完好连接的.

3.2 h-BN-G单层面内异质结构界面边界类型的识别

对于石墨烯和六方氮化硼组成的单层面内异质结构, 目前备受关注的的一个重要科学问题是异质边界的边界类型识别, 即石墨烯与六方氮化硼是以

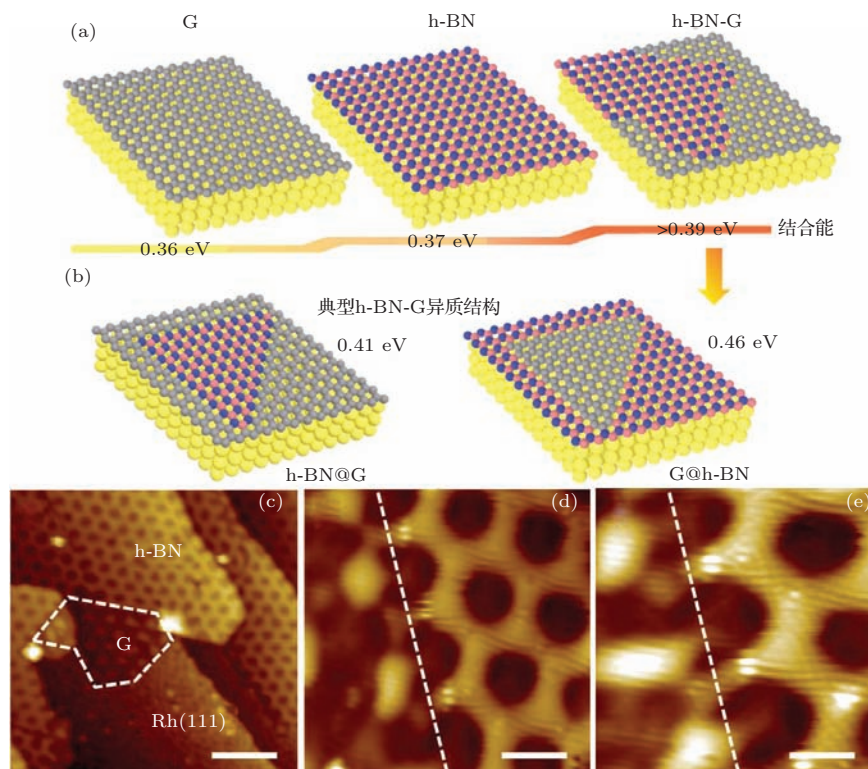


图3 (a)DFT计算的石墨烯、六方氮化硼、h-BN-G异质结构的结合能; (b)两种典型的h-BN-G异质结构和相对应的结合能, 分别标记为BN@G和G@BN; (c)大尺寸STM图像显示石墨烯倾向于在六方氮化硼边缘开始生长; (d), (e)为(c)图的逐步放大图(标尺: (c) 10 nm; (d) 2 nm; (e) 1 nm)

锯齿型边界连接还是扶手椅型边界连接, 亦或是两种连接形式的混合? h-BN-G 异质结构中不同的边界类型通常对应不同的物理性质, 例如, 锯齿型边界的 h-BN-G 异质结构具有半金属性和自旋极化效应 [8,23–25].

判断边界拼接类型比较直接的方法是利用连接边界处原子分辨 STM 图像进行分析. 图 4(a), (b) 是典型的扶手椅型连接边界, 从放大图(b)中的原子模型可以看出, 扶手椅型边界是六方氮化硼的 B 原子和 N 原子交替与石墨烯的 C 原子相连. 图 4(c), (d) 是锯齿型连接边界, 模型图显示六方氮化硼中只有一种原子与石墨烯的 C 原子相连. 然而, 由于 STM 不具有元素分辨的功能, 所以不能确认连接边界是 N-C 类型还是 B-C 类型. 图 4(e), (f) 显示了锯齿型边界和扶手椅型边界共存区域, 放大图 4(f) 中可以看出石墨烯和六方氮化硼拼接区域原子级连续, 且边界处无混合过渡态的出现. 除了利用原子分辨的 STM 图像来判断拼接边界的类型外, 另一种更简单、有效的方法是利用石墨

烯和六方氮化硼的摩尔条纹的矢量方向与边界的方向之间的关系来判断拼接边界的类型. 这是因为在本体系中, 石墨烯或氮化硼的原子晶格矢量方向与摩尔条纹的矢量方向一致. 简单来说, 如果摩尔条纹有一个矢量方向与拼接边界方向平行, 那么边界类型是锯齿型; 如果摩尔条纹有一个矢量方向与异质边界方向垂直, 那么拼接边界类型是扶手椅型. 利用这一简单的原理, 我们对 100 个 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 的区域进行扫描, 并统计该范围内不同边界类型的长度, 统计结果显示: 锯齿型: 扶手椅型 = 78% : 22% (图 4(g)). 这一结果说明: 两步生长法中边界类型倾向于锯齿型. DFT 计算从能量方面分析了不同边界类型的 h-BN-G 的稳定性, 如图 4(h) 所示, 对于具有相同数量的 B, N, C 原子的 h-BN-G 模型体系, B-C 锯齿型边界、N-C 锯齿型边界和扶手椅型边界连接分别对应的结合能为 0.45 eV, 0.41 eV 和 0.39 eV. B-C 或 N-C 锯齿型边界从能量角度上更容易形成, 与实验结果相符.

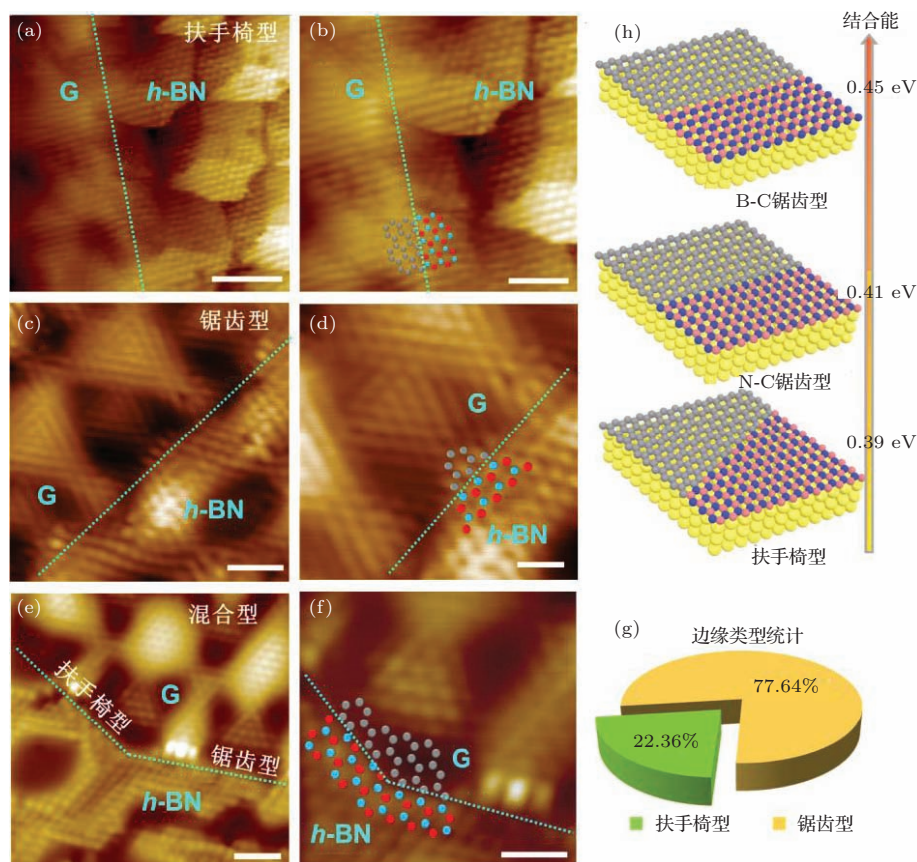


图4 (a), (b) 扶手椅型边界的高分辨 STM 图; (c), (d) 锯齿型拼接边界; (e), (f) 锯齿型和扶手椅型共存的边界; (g) 不同边界类型的实验数据统计; (h) DFT 计算所得 B-C 锯齿型, N-C 锯齿型和扶手椅型边界的结合能. 标尺: (a) 2 nm; (b) 1 nm; (c) 2 nm; (d) 500 pm (e) 1 nm; (f) 500 pm

4 对单层h-BN-G面内异质结构有弱电子掺杂作用的Ir(111)上的材料体系

4.1 不同基底对h-BN-G异质结构的能带结构的影响

在金属基底与石墨烯有强相互作用的体系中, 强的电子掺杂作用除了对于物理起伏的调制, 也会对石墨烯的能带结构产生影响. 例如, Co(0001)上石墨烯的狄拉克点位移到 -4.5 eV (即费米能级以下 4.5 eV), 通过弱掺杂金属金的插层可以将狄拉克点提高到 -2.5 eV^[26]; 而对于具有更强相互作用的Ru(0001)上的石墨烯, 其 π 带几乎被完全破坏, 通过非金属原子氧的插层后, 石墨烯的 π 带重新出现且呈现p型掺杂^[27]. 虽然对Rh(111)上石墨烯的

电子能带结构的研究很少, 但Rh(111)与Ru(0001)对石墨烯的作用极其类似. 石墨烯的本征能带结构有可能由于Rh(111)的d电子掺杂作用而改变或消失, 这对于研究h-BN-G异质界面处h-BN对于石墨烯电子结构的调制作用带来挑战. 因此, 寻找一个弱电子掺杂基底生长h-BN-G异质结构, 对研究本征h-BN-G异质界面的电子结构的是合适的解决方案.

4.2 h-BN-G/Ir(111)的控制生长

Ir是一种对石墨烯和六方氮化硼的电子掺杂都很弱的金属. 角分辨光电子能谱和理论计算结果显示: Ir(111)上的石墨烯和六方氮化硼均呈现本征的电子能带结构^[28]. 因此, 我们选择Ir(111)作为基底生长h-BN-G面内异质结构, 希望制备没有基底电子掺杂作用的异质结构, 并进一步研究异质界面的局域电子结构信息.

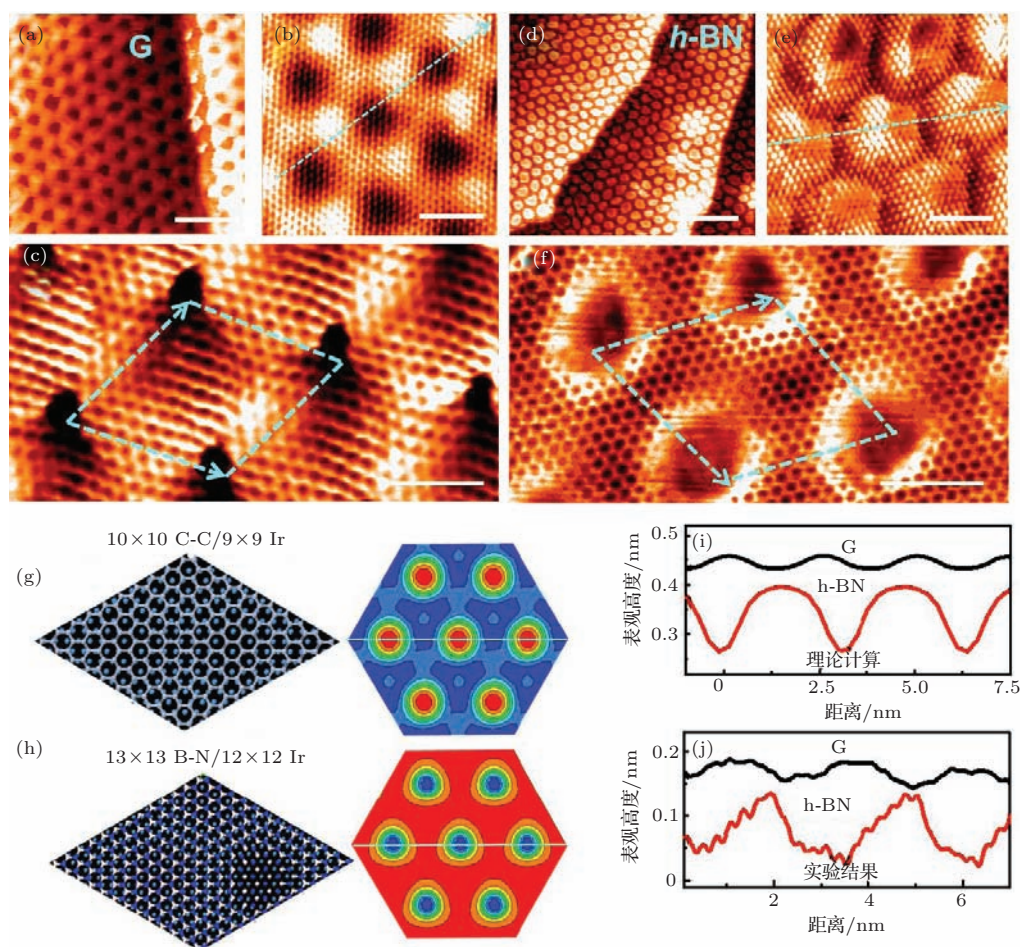


图5 (a)–(c) Ir(111)上石墨烯的摩尔条纹和原子分辨的STM图像; (d)–(f) Ir(111)上六方氮化硼的摩尔条纹和原子分辨的STM图像; (g), (h) Ir(111)上石墨烯和六方氮化硼摩尔超晶格的原子示意图以及表面起伏的理论计算; (i), (j) 石墨烯和六方氮化硼层内起伏的理论和实验结果对比 (STM图像和理论计算的剖面分析) (标尺: (a) 8 nm; (b) 2.5 nm; (c) 1.5 nm; (d) 15 nm; (e) 3 nm; (f) 2 nm)

为了在Ir(111)上区分石墨烯和氮化硼这两种材料,我们同样用UHV-CVD的生长方法,在Ir(111)上分别制备了单层石墨烯和六方氮化硼.如图5(a), (b)所示,石墨烯在Ir(111)上呈现出周期约为2.5 nm的摩尔条纹.从原子分辨图像5(c)可以看出,摩尔周期是由于 $(10\times 10)\text{C-C}/(9\times 9)\text{Ir}(111)$ 的晶格失配形成的,如相应的原子模型图5(g)所示.与Rh(111)上的石墨烯不同(理论计算结果和实验结果如图5(i), (j)所示),Ir(111)上石墨烯的摩尔条纹起伏非常小,面内粗糙度约为0.02 nm.与其他金属基底上的石墨烯相比,如Rh(111) (0.16 nm)^[15], Ru(0001)(0.15 nm)^[29], Ir(111)上的石墨烯的面内起伏低了几几乎一个数量级.

对于Ir(111)上的六方氮化硼,如图5(d), (e)所示,其摩尔周期约为3.2 nm.图5(f)的STM原子结构图和模型图5(h)显示,摩尔条纹的形成是由于 $(13\times 13)\text{B-N}/(12\times 12)\text{Ir}(111)$ 的晶格失配所致.相对Ir(111)上的石墨烯, Ir(111)上六方氮化硼的摩尔条纹的面内起伏约为0.14 nm (理论计算结果和实验结果分别见图5(i), (j)).石墨烯和氮化硼在Ir(111)上的面内起伏的较大差异,这与Rh(111)上的石墨烯和六方氮化硼具有类似的面内起伏截然不同.因此,面内起伏差异较大(石墨烯:六方氮化硼=1:7)的两种单原子层材料能否在Ir(111)表面拼接成单层面内异质结构成为我们下一步探索的问题.

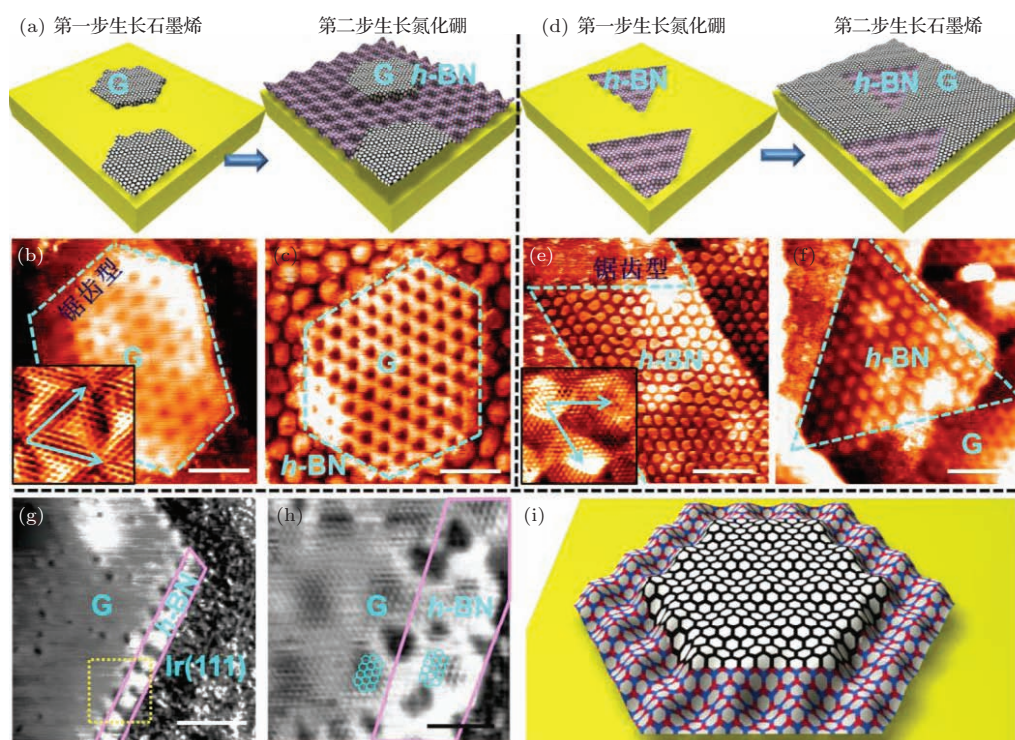


图6 两步生长法构建单层h-BN-G/Ir(111)异质结构 (a)G@h-BN异质结构的生长示意图; (b) Ir(111)上亚单层石墨烯的STM图像(左下角为该区域放大的原子分辨图); (c)填补生长六方氮化硼后形成的G@h-BN的异质结构; (d)h-BN@G异质结构的生长示意图; (e) Ir(111)上亚单层六方氮化硼的STM图像(左下角为该区域放大的原子分辨图); (f)填补石墨烯后的h-BN@G异质结构; (g), (h)六方氮化硼沿石墨烯畴区边界生长的逐步放大STM图; (i)石墨烯和氮化硼拼接生长中间过程的示意图(标尺: (b) 7 nm; (c) 8 nm; (e) 15 nm; (f) 10 nm; (g) 10 nm; and (h) 3 nm)

我们利用与前文相同的两步生长法在Ir(111)基底上制备了单层h-BN-G面内异质结构.图6(a)为两步生长法的流程示意图:第一步生长分立的亚单层石墨烯畴区;第二步在空余的Ir(111)表面填补六方氮化硼形成六方氮化硼包围石墨烯(G@h-BN)的异质结构. STM图像(图6(b))显示亚单层石墨烯畴区通常形成六边形,这和石墨烯本征的六重对称性一致.图6(b)左下角为该畴区放大的

原子分辨图,两条蓝色箭头对应石墨烯晶格的锯齿型方向.对比箭头方向和石墨烯畴区边缘的方向,可以发现两者平行,即石墨烯畴区边缘以锯齿型边终止.对多个石墨烯畴区(> 50个)边缘的终止类型进行统计显示,锯齿型边终止的边缘占主导.其原因有二:一是石墨烯成核后,不同的边缘类型生长速度不同,扶手椅型边生长速度大于锯齿型边,然而在生长的过程中,生长速度快的边会逐

渐消失, 生长速度慢的边得以存留, 故石墨烯畴区多以锯齿型边终止^[30]; 二是当石墨烯在金属基底上生长时, 石墨烯锯齿型边缘与基底的平均形成能低于扶手椅型边缘, 因此能量上更稳定^[31]. 第二步拼接生长六方氮化硼后, 如图6(c)所示, 石墨烯和六方氮化硼分别形成约为2.5 nm和3.2 nm的摩尔周期, 并且石墨烯区域的起伏小于六方氮化硼区域, 这两点也与理论计算结果相符合. 更为重要的是, 石墨烯与六方氮化硼的畴区边界非常清晰, 且石墨烯畴区仍保持第一次生长后形成的六边形. 这说明第二步氮化硼的生长不会对原有的石墨烯畴区产生刻蚀或是与石墨烯形成混相. 石墨烯将保持最初的锯齿型边缘, 并与六方氮化硼拼接形成锯齿型边界. 因此, Ir(111) 上两步生长的方法可以有效的控制 h-BN-G 异质结构中锯齿边界的形成. 同样, 改变两步生长法的生长次序也可以获得石墨烯包围六方氮化硼 (h-BN@G) 的异质结构 (示

意图见图6(d)). STM图像显示Ir(111)上亚单层六方氮化硼畴区呈现三角形(图6(e)), 这与六方氮化硼晶格的三重对称性相一致. 图6(e)左下角是该区域的放大的原子分辨图, 利用上述提到的方法可以判断亚单层六方氮化硼同样是锯齿型边终止. 第二步拼接石墨烯生长后得到h-BN@G异质结构(图6(f)), 且第一步形成的六方氮化硼的三角形畴区未被刻蚀或破坏. 为了进一步理解异质畴区边界的形成机理, 我们捕捉到六方氮化硼从石墨烯畴区边缘开始生长的初始状态, 如图6(g), (h)所示. 六方氮化硼倾向于沿六边形石墨烯畴区边缘成核生长, 垂直边缘的畴区宽度恰好与六方氮化硼摩尔条纹的周期一致, 因而形成六方氮化硼纳米带的结构. 从高分辨STM图6(h)可以看出, 六方氮化硼的晶格沿石墨烯晶格异质外延, 形成锯齿型异质边界, 其生长模型示意如图6(i)所示.

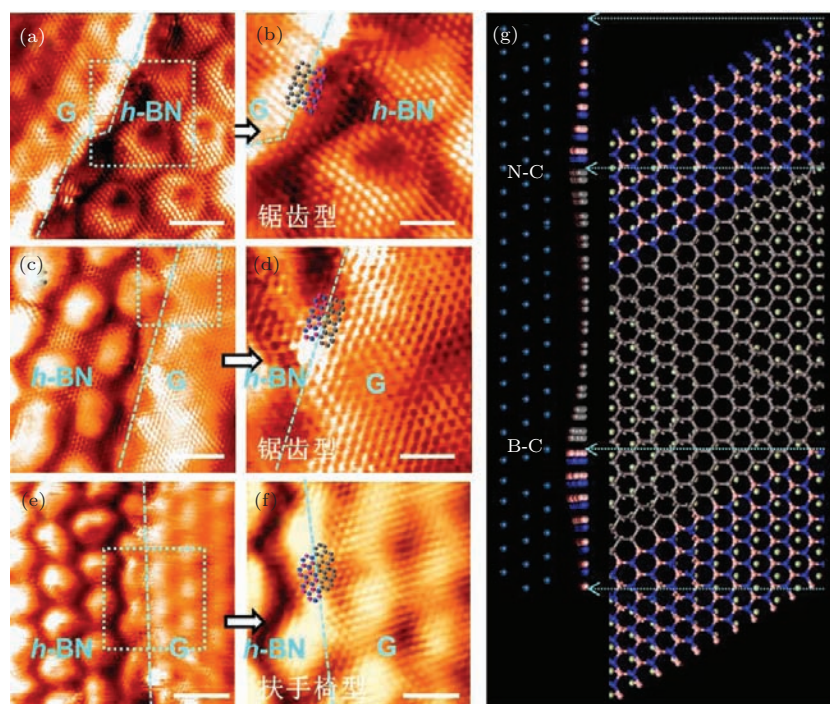


图7 h-BN-G 异质结构的边界类型识别 (a), (b) 以锯齿型边界连接的 h-BN-G 异质界面; (c), (d) 另一个锯齿型边界; (e), (f) 扶手椅型边界; (g) DFT 模拟的 B-C 锯齿型和 N-C 锯齿型边界拼接异质界面的物理起伏 (标尺: (a) 3 nm; (b) 1.2 nm; (c) 2.5 nm; (d) 1.2 nm; (e) 4 nm; (f) 1.5 nm)

为了进一步验证Ir(111)上两步生长法所得的 h-BN-G 异质结构均以锯齿型边界连接, 我们在不同批次生长的异质结构中, 随机选取100个点观察其周围100 nm×100 nm范围内的边界类型. 结果显示几乎所有的畴区边界均为锯齿型边界, 如图7(a), (c)所示. 图7b, d分别是图7(a), (c)的放

大图, 从图中的原子分辨和相应的原子模型可以确定锯齿边界类型. 在所有统计范围内, 仅发现一处长约20 nm的扶手椅型边界, 如图7(e), (f)所示. 由于STM图像无法分辨锯齿型边界是N—C键连接还是B—C键连接, 我们利用DFT计算模拟了两种类型的锯齿型边界在Ir(111)基底上的物理起伏.

结果如图 7(g) 所示, 两种锯齿型边界均可稳定存在, 并且 B-C 锯齿型边界与 Ir(111) 作用力更强.

综上所述, 由于 Ir(111) 与外延层之间的弱相互作用, 使得石墨烯和六方氮化硼在该基底上的生长很大程度上受自身晶格对称性和锯齿型边缘稳定性的调制, 从而拼接成以的锯齿型边界 (>99%) 连接的异质结构. 这一结果与 Rh(111) 上 78% 的锯齿型边界类型相区别 [15].

4.3 h-BN-G 异质界面的电子结构

本征 h-BN-G 异质结构中石墨烯的电子结构是否受六方氮化硼电子结构的影响是 h-BN-G 单层体系中的重要研究课题. 由于 Ir(111) 对石墨烯和六方氮化硼的弱电子掺杂作用, h-BN-G/Ir(111) 被认为是类悬浮结构, 一定程度上排除了基底对上层异质结构电子态的影响. 图 8 及图 9 的 dI/dV 谱是固定针尖位置 (1 V, 20 pA) 后关闭反馈, 同时在隧道结电压上叠加一个正弦波信号 (5 mV, 952 Hz), 最后通过锁相放大器探测电流的一次谐波得到. 为了进一步判断 Ir(111) 对石墨烯和六方氮化硼的电子掺杂作用, 首先需要对 Ir(111) 上单层石墨烯和单层六方氮化硼分别做 dI/dV 测量. 图 8(a) 是 Ir(111) 上石墨烯的 STM 图像和相应的 dI/dV 曲线. 在 $-0.6 \sim 0.6$ eV 的范围内, 石墨烯的 dI/dV 曲线呈现本征石墨烯的狄拉克锥型, 且狄拉克点的位置在 0 eV 处, 说明 Ir(111) 对石墨烯几乎无掺杂作用. 图 8(b) 是 Ir(111) 上六方氮化硼的 STM 图像和相应的 dI/dV 曲线, dI/dV 曲线呈现宽带隙的绝缘体特征 (约 5 eV), 略小于理论值 5.9 eV. 带隙的减小可能是由于杂质能级或针尖电子态的影响所致. 但在 $-2 \sim 2$ eV 范围内并没有电子态的出现, 因此不影响我们判断异质结构中六方氮化硼对石墨烯电子结构的影响.

我们选取一个由锯齿型边界连接而成的 h-BN-G 异质结构区域, 在垂直于石墨烯和六方氮化硼边界的直线上分别取点在 $-0.8 \sim 0.8$ eV 范围内做 dI/dV 测量. 图 9(a) 中标记的点对应的 dI/dV 曲线见图 9(b). A, B, C 点分别对应石墨烯区域逐渐靠近异质边界的三个点, 三个点的谱线均呈现石墨烯狄拉克锥结构, 且狄拉克点都在 0 点, 没有明显的掺杂效应. 由于 A 点的 dI/dV 信号强度较大, 使得 C 点石墨烯的谱形不明显. 但右上角插

图显示: 将 C 点的 dI/dV 谱强度增大 10 倍后, 呈现与 A, B 点类似的狄拉克锥型石墨烯信号. 值得注意的是, 在石墨烯的畴区内, 随着与连接边界距离的减小, 电子态的强度逐渐减弱, 这可能归因于小尺寸石墨烯的限域效应导致石墨烯畴区边界处电子态的去简并化的影响 [32]. D, E, F 分别对应六方氮化硼畴区内逐渐远离拼接边界的三个点. 在 $-0.8 \sim 0.8$ eV 范围内, 该区域的 dI/dV 曲线均没有明显的电子态出现, 而是呈现了六方氮化硼的宽带隙特征. 综合以上实验结果可以得出结论: 在 G@h-BN 异质结构中, 石墨烯和六方氮化硼均保持自身本征的电子态, 不受相互间的影响. 最近, Lijeroth [33] 组在 Ir(111) 基底上制备的 h-BN-G 异质结构上通过 Au 原子的插层, 进一步减弱异质结构与基底之间的作用力, 获得了没有摩尔条纹影

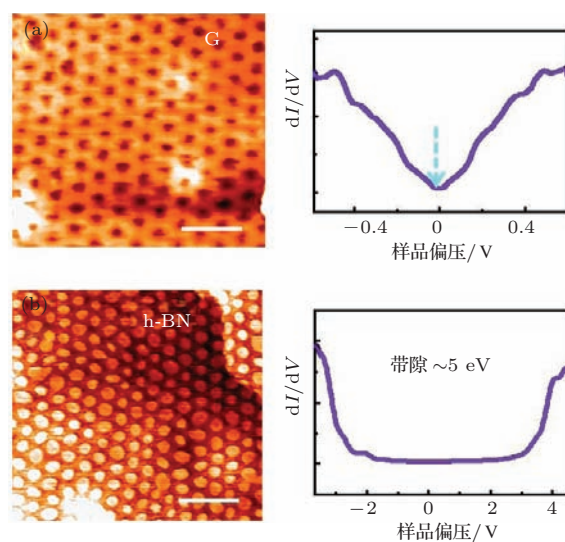


图 8 (a) Ir(111) 上石墨烯的 STM 图像以及相对应的 dI/dV 曲线; (b) Ir(111) 上六方氮化硼的 STM 图像以及相对应的 dI/dV 曲线 (标尺: (a) 6 nm; (b) 9 nm)

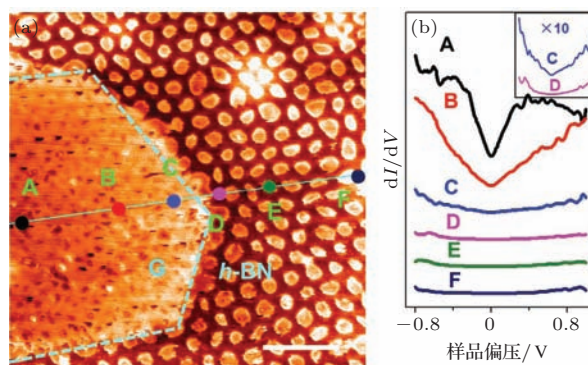


图 9 (a) G@h-BN 异质结构的局域 STM 图; (b) 对应于 (a) 图中标注的各点的 dI/dV 曲线图 (标尺: (a) 10 nm)

响的锯齿型拼接边界. 研究发现, h-BN-G 异质结构的锯齿型拼接边界在费米能级附近会出现界面局域的电子态, 这与石墨烯锯齿型边的本征缺陷态相符合. 这也从侧面说明, 异质结构边界处的石墨烯的性质并不受六方氮化硼的掺杂影响. 因此在 h-BN-G 异质结构中, 六方氮化硼以绝缘态的形式存在, 一方面打破了石墨烯晶格的长程对称性, 使得石墨烯的带隙得以打开; 另一方面, 由于石墨烯和氮化硼的原子级无缝连接, 极大的减少了石墨烯畴区边缘的电子散射, 以确保较高的载流子迁移率.

5 结 论

我们在对石墨烯具有强电子掺杂作用的基底 Rh(111) 和弱电子掺杂作用的基底 Ir(111) 上利用两步生长法制备 h-BN-G 异质结构, 并利用 STM/STS 研究其生长特征和电子结构. 研究发现, 强掺杂基底 Rh(111) 上石墨烯和六方氮化硼具有类似的面内起伏, 是形成良好的面内异质结构的有利条件. 石墨烯倾向于在亚单层六方氮化硼的边缘成核生长, 从而拼接成以锯齿型 (78%) 为主要连接类型的异质结构. 这一生长过程和生长结果与 DFT 计算结果相一致. 而在弱电子掺杂基底 Ir(111) 上, 石墨烯和六方氮化硼具有迥异的面内起伏, 但两者仍可以克服物理起伏上的差异拼接成为单层面内异质结构. 由于第一步生长中亚单层石墨烯或六方氮化硼倾向于锯齿型边终止, 且第二步拼接后边缘不受影响, 所以锯齿型边得以完好的保留从而形成锯齿型拼接边界 (> 99%). 在拼接边界处, 石墨烯和六方氮化硼不仅有明确的原子边界, 也有明确的电子态边界. 两种物质均表现其本征的电子结构, 无混合相缓冲带的存在. 这一工作对理解 h-BN-G 异质结构的生长机理、原子结构、电子结构以及基底掺杂效应等科学问题具有重要意义.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Grigorieva M K I, Dubonos S, Firsov A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [4] da Rocha Martins J, Chacham H 2010 *ACS Nano* **5** 385
- [5] Shinde P P, Kumar V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125401
- [6] Zhao R, Wang J, Yang M, Liu Z, Liu Z 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 21098

- [7] Ramasubramaniam A, Naveh D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075405
- [8] Bhowmick S, Singh A K, Yakobson B I 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 9889
- [9] Jiang J W, Wang J S, Wang B S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 043109
- [10] Pruneda J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 161409
- [11] Ci L, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y, Srivastava A, Wang Z, Storr K, Balicas L 2010 *Nat. Mater.* **9** 430
- [12] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 119
- [13] Levendof M P, Kim C J, Brown L, Huang P Y, Havener R W, Müller D A, Park J 2012 *Nature* **488** 627
- [14] Sutter P, Cortes R, Lahiri J, Sutter E 2012 *Nano Lett.* **12** 4869
- [15] 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
- [16] Lu J, Zhang K, Liu X F, Zhang H, Sum T C, Neto A H C, Loh K P 2013 *Nat. Commun.* **4** 2681
- [17] Liu M, Li Y, Chen P, Sun J, Ma D, Li Q, Gao T, Gao Y, Cheng Z, Qiu X, Fang Y, Liu Z 2014 *Nano Lett.* **14** 6342
- [18] Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T, Osterwalder J 2004 *Science* **303** 217
- [19] Dong G, Fourre É B, Tabak F C, Frenken J W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096102
- [20] Voloshina E N, Dedkov Y S, Torbrügge S, Thissen A, Fonin M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 241606
- [21] Liu M, Gao Y, Zhang Y, Zhang Y, Ma D, Ji Q, Gao T, Chen Y, Liu Z 2013 *Small* **9** 1359
- [22] Sicot M, Leicht P, Zusan A, Bouvron S, Zander O, Weser M, Dedkov Y S, Horn K, Fonin M 2012 *ACS Nano* **6** 151
- [23] Zheng F, Zhou G, Liu Z, Wu J, Duan W, Gu B-L, Zhang S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205415
- [24] Nakamura J, Nitta T, Natori A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205429
- [25] Liu Y, Bhowmick S, Yakobson B I 2011 *Nano Lett.* **11** 3113
- [26] Sánchez-Barriga J, Varykhalov A, Scholz M, Rader O, Marchenko D, Rybkin A, Shikin A, Vescovo E 2010 *Diam. Relat. Mater.* **19** 734
- [27] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8175
- [28] Usachov D, Fedorov A, Vilkov O, Adamchuk V, Yashina L, Bondarenko L, Saranin A, Grüneis A, Vyalikh D 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155151
- [29] Martoccia D, Willmott P, Brugger T, Björck M, Günther S, Schlepütz C, Cervellino A, Pauli S, Patterson B, Marchini S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 126102
- [30] Ma T, Ren W, Zhang X, Liu Z, Gao Y, Yin L C, Ma X L, Ding F, Cheng H M 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 20386
- [31] Shu H, Chen X, Tao X, Ding F 2012 *ACS Nano* **6** 3243
- [32] Phark S-h, Borme J, Vanegas A L, Corbetta M, Sander D, Kirschner J 2012 *Nanoscale Res. Lett.* **7** 1
- [33] Drost R, Uppstu A, Schulz F, Hämäläinen S K, Ervasti M, Harju A, Liljeroth P 2014 *Nano Lett.* **14** 5128

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

Liu Meng-Xi¹⁾ Zhang Yan-Feng^{1)2)†} Liu Zhong-Fan^{1)‡}

1) (Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 12 January 2015; revised manuscript received 13 February 2015)

Abstract

In-plane heterostructure of hexagonal boron nitride and graphene (h-BN-G) has become a research focus of graphene due to its predicted fascinating properties such as bandgap opening and magnetism, which hence has ignited the attempt of experimentally growing such in-plane two-dimensional (2D) hybrid materials. Many previous researches demonstrated the synthesis of such heterostructures on Cu foils *via* chemical vapor deposition (CVD) process. The obtained 2D hybrid materials would offer a possibility for fabricating atomically thin electronic devices. However, many fundamental issues are still unclear, including the in-plane atomic continuity, the edge type, and the electronic properties at the boundary of hybridized h-BN and graphene domain. To clarify these issues, we report the syntheses of h-BN-G monolayer heterostructures on strongly coupled Rh(111) substrate and weakly coupled Ir(111) substrate *via* a two-step growth process in an ultrahigh vacuum (UHV) system, respectively. With the aid of scanning tunneling microscopy (STM), it is revealed that graphene and h-BN could be linked together seamlessly on an atomic scale at the linking boundaries. More importantly, we find that the atomically sharp zigzag-type boundaries dominate the patching interface between graphene and h-BN as demonstrated by atomic-scale STM images. To understand the physical origin of the atomic linking of the h-BN-G heterostructures, we also perform density functional theory (DFT) calculations, including geometry optimizations and binding energy calculations for different kinds of linking interfaces. The calculated results reconfirm that graphene prefers to grow on the h-BN domain edges and form zigzag linking boundaries. Besides the atomic structures on the linking interfaces, the electronic characteristics are also of particular importance. It is worth noting that the substrates coupled strongly with graphene by π -d orbital hybridization (such as Rh(111) and Ru(0001)), lead to downward shift of graphene π -bands away from the Fermi level, or decay of the intrinsic electronic structure of graphene. In this regard, the influence of h-BN on the electronic property of graphene is hard to identify on such h-BN-G heterostructures. The weakly coupled Ir(111) is chosen to be a perfect substrate to investigate the interface electronic properties of h-BN-G heterostructure due to the absence of substrate electronic doping effect. Scanning tunneling spectroscopy studies indicate that the graphene and h-BN tend to exhibit their own intrinsic electronic features near the linking boundaries on Ir(111). Therefore, the present work offers a deep insight into the h-BN-G boundary structures and the effect of adlayer-substrate coupling both geometrically and electronically.

Keywords: graphene, hexagonal boron nitride, in-plane heterostructure, scanning tunneling microscopy

PACS: 81.05.ue, 68.37.Ef, 73.22.Pr, 73.21.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.078101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51222201, 51290272, 11304053, 51121091), and the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2011CB921903, 2012CB921404, 2012CB933404, 2011CB93300, 2013CB932603).

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

‡ Corresponding author. E-mail: zfliu@pku.edu.cn

LaTiO₃(110)薄膜分子束外延生长的精确控制和表面截止层的研究

李文涛 梁艳 王炜华 杨芳 郭建东

Precise control of LaTiO₃(110) film growth by molecular beam epitaxy and surface termination of the polar film

Li Wen-Tao Liang Yan Wang Wei-Hua Yang Fang Guo Jian-Dong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 078103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.078103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

分子束外延制备的垂直易磁化 MnAl 薄膜结构和磁性

Structural characterization and magnetic properties of perpendicularly magnetized MnAl films grown by molecular-beam epitaxy

物理学报.2013, 62(17): 178103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.178103>

脉冲磁控溅射法制备单斜相氧化铒涂层

Monoclinic phase of erbium oxide coatings fabricated by pulsed magnetron sputtering

物理学报.2011, 60(3): 036805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.036805>

专题: 表面低维结构的电子态调控

LaTiO₃(110)薄膜分子束外延生长的精确控制和表面截止层的研究*李文涛¹⁾ 梁艳¹⁾²⁾ 王炜华¹⁾ 杨芳¹⁾ 郭建东^{1)3)†}

1) (中国科学院物理研究所, 表面物理国家重点实验室, 北京 100190)

2) (苏州大学, 物理科学与技术学院, 苏州 215006)

3) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

(2015年3月3日收到; 2015年3月25日收到修改稿)

LaTiO₃是一种典型的强关联电子材料,其(110)薄膜为通过晶格对称性、应变等的设计调控外延结构的物理性质提供了新的机会.本文研究了SrTiO₃(110)衬底表面金属La和Ti沉积所引起的微观结构变化,进而利用电子衍射信号对分子束外延薄膜生长表面阳离子浓度的灵敏响应,发展了原位、实时、精确控制金属蒸发源沉积速率的方法,实现了高质量LaTiO₃(110)薄膜的生长和对阳离子化学配比的精确控制.由于LaTiO₃中Ti³⁺ 3d电子的库仑排斥作用,氧原子层截止的(110)表面更容易实现极性补偿,因此生长得到的薄膜表面暴露出单一类型的氧截止面.

关键词: LaTiO₃(110)薄膜, 分子束外延生长, 极性表面

PACS: 81.15.Hi, 68.55.Nq, 68.47.Gh

DOI: 10.7498/aps.64.078103

1 引言

过渡金属氧化物由于电子间的电荷、轨道和自旋的相互作用,“演生”出丰富的物理性质^[1],一直吸引着人们的研究兴趣.作为一种典型的强关联材料,LaTiO₃中Ti³⁺的t_{2g}轨道上有1个电子占据,而3d电子间强烈的库仑相互作用导致材料随着温度降低出现Mott型金属绝缘体相变^[2],并表现出G型反铁磁序(尼尔温度146 K)^[3].而且,通过掺入二价碱土金属获得如(La, Sr)TiO₃等^[4],或者通过增加氧离子含量形成LaTiO_{3+x}^[5],材料中t_{2g}轨道上的电子浓度可以实现从0到1的连续调节,进而实现对电子间关联程度的控制,产生更为丰富的相图结构^[6].

随着钙钛矿结构氧化物薄膜和复杂超晶格结

构制备技术的发展^[7],利用界面上的应变、极性不连续和电荷转移等手段不仅可以调节钙钛矿材料的性质^[8],而且可能在界面上“演生”出与体相材料相关却又截然不同的全新的物理性质^[9],为多功能氧化器件的设计和构造奠定了基础^[10].目前已有大量关于LaTiO₃等材料(001)薄膜生长和物性测量工作的报道^[11].但是和(001)表面相比,钙钛矿结构材料的(110)表面具有不同的晶格对称性,有可能对外延薄膜的结构和性质产生不同的调制作用^[12,13],因此实现[110]方向LaTiO₃等氧化物薄膜的高质量生长成为相关研究发展的迫切需要.但是钙钛矿结构材料的(110)表面是极性的因而不稳定,为表面处理和高质量的外延生长带来很大的困难.另一方面,已有研究表明,氧化物极性表面可以通过发生各种重构消除极性,而在生长过程中始终维持表面的重构,就可以通过对这一系列

* 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号:2012CB921700),国家自然科学基金(批准号:11225422,11474334)和中国科学院战略性先导科技专项(B类,批准号XDB07010100)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jdguo@iphy.ac.cn

复杂重构相^[14,15]演化的原位、实时监测,实现对高质量极性薄膜外延生长的精确控制^[16],其表面形成的有序低维结构又会带来丰富的吸附和催化性质^[16–18].

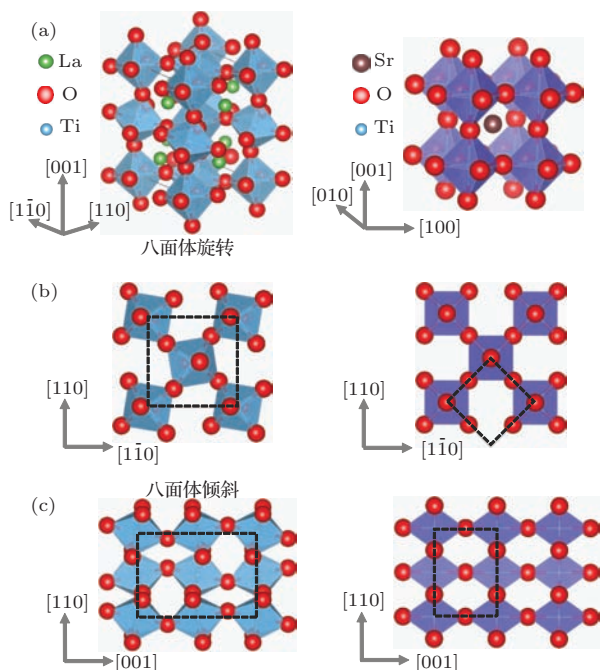


图1 (a) LaTiO_3 的晶格结构示意图; (b) 和 (c) 分别给出沿 $[110]$ 面内的 $[001]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向的截面结构示意图 (作为参考, SrTiO_3 的结构示意图相应示于右栏)

室温下 LaTiO_3 具有正交结构(图1), 空间群是 Pbnm ^[19]. 作为参考, 图1右栏同时给出具有更为简单立方结构的 SrTiO_3 结构示意图. 两者都是由钛氧八面体 TiO_6 组成三维网络, 其空隙分别由 La 和 Sr 填充. 图1(b) 和 (c) 分别给出 LaTiO_3 和 $\text{SrTiO}_3(110)$ 面沿 $[001]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 两个方向的截面结构示意图. 同立方结构的 SrTiO_3 相比, LaTiO_3 的氧八面体结构存在 (001) 面内的旋转[图1(b)左图]和沿 $[001]$ 轴的倾斜[图1(c)左图], 相邻氧八面体的旋转可以用 Glazer 符号 $a^-b^-c^+$ 来描述^[20]. 因此在 $\text{LaTiO}_3(110)$ 异质外延薄膜中, 由于晶格失配引起的应变不仅会影响 TiO_6 八面体的旋转, 还会对其倾斜产生调制作用, 从而为材料物理性质的人工设计提供了更多的机会. 本文在 $\text{SrTiO}_3(110)$ 衬底上, 通过沉积金属 La 和 Ti 形成 (2×16) 的重构界面, 并由此利用分子束外延 (MBE) 方法沉积 $\text{LaTiO}_3(110)$ 薄膜. 在生长过程中, 我们以原位反射式高能电子衍射 (RHEED) 的强度作为实时反馈信号控制 La, Ti 金属蒸发源快门的开关, 维持生长表面重构结构不变, 从而实现了严格阳离子化学配比

的高质量薄膜生长, 并进一步研究了 $\text{LaTiO}_3(110)$ 极性薄膜表面的微观结构与截止层类型.

2 实验部分

衬底处理和薄膜生长在超高真空 (UHV) 低温扫描隧道显微镜 (LT-STM) 和 MBE 的联合系统中进行. 其中 MBE 生长腔体安装有 RHEED、低能电子衍射仪 (LEED) 和氩离子溅射枪, 本底真空可达到 1×10^{-10} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). 生长后的样品可直接传入 STM 腔体 (本底真空好于 5×10^{-11} mbar) 进行观测.

2.1 $\text{SrTiO}_3(110)$ 衬底处理

实验所采用的 $\text{SrTiO}_3(110)$ 单晶衬底从中国合肥晶材料技术公司购买. 样品为单面抛光, 斜切角小于 0.3° . $\text{SrTiO}_3(110)$ 衬底经过丙酮和酒精超声清洁处理后传入 UHV 腔体, 依次进行氩离子溅射 (溅射能量 1 keV, 溅射电流 13 μA , 溅射时间 10 min) 和 UHV 高温退火 (1000°C , 约 1 h), 就可得到单相的 $\text{SrTiO}_3(110)-(4 \times 1)$ 重构表面. 样品由其下方的钨丝加热, 表面温度通过腔外的红外测温仪测量.

2.2 薄膜生长

在常温常压下 LaTiO_3 不稳定^[21], 制备时容易得到热力学更稳定的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相. 因此在本实验中采用真空或低气压 (低于 5×10^{-6} mbar) 的氛围进行生长, 衬底温度维持在 900°C . 金属 La 和 Ti 分别由 CREATEC 公司生产的高温分子束源炉生长, 蒸发源温度分别为 1350°C 和 1570°C , 波动小于 0.1° . 金属 Ti 的生长速率可通过 $\text{SrTiO}_3(110)$ 表面重构的变化进行精确标定^[15], 约为 0.25 ML/min [以 $\text{SrTiO}_3(110)$ 体相截止面的原子密度为标准, $1 \text{ ML} = 4.46 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$]. 所有金属源快门的开关用步进电机驱动并通过计算机自动控制.

2.3 薄膜表征

薄膜的表面结构由 UHV 原位的 STM 在室温下观测, STM 采用电化学腐蚀制备的钨针尖并在恒流工作模式下进行扫描. 薄膜的外延结构可通过 XRD (Rigaku 公司的 SmartLab) 的 $\theta-2\theta$

扫描表征, X射线波长 $1.54 \text{ \AA}$. 我们对原位生长的薄膜以及经过管式炉退火(氧气氛约 1 atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$), $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h) 的样品都进行了XRD测量, 并做了结构对比.

3 结果与讨论

3.1 LaTiO_3 薄膜生长的精确控制

$\text{SrTiO}_3(110)$ 衬底经过氩离子溅射与退火后得到表面的RHEED衍射图案示于图2(a). 沿(110)面内两个不同方向[001]和 $[\bar{1}\bar{1}0]$, 除了红色箭头所标示的整数衍射点外, 还出现了沿[001]方向的“ $4 \times$ ”衍射周期. 结合STM对表面形貌的高分辨率

观测, 说明我们得到了单相的 $\text{SrTiO}_3(110)-(4 \times 1)$ 重构表面^[15]. 在该衬底表面沉积金属La/Ti, 其RHEED衍射特征发生变化, 标志着新重构类型的形成: 约1 ML的金属La沉积后, 沿[001]方向的“ $4 \times$ ”衍射斑点强度变弱; 随后继续沉积1 ML的金属Ti之后, 出现微弱的“ $2 \times$ ”重构. 重复以上过程, 即当金属La和Ti的沉积总量分别达到2 ML时, 表面RHEED衍射图案如图2(b)所示. 所有衍射点都拉长变为明锐的长条, 沿[001]方向的“ $2 \times$ ”周期清晰可见; 而沿 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向也出现了新的衍射点, 其间距较小, 说明出现了更大周期的结构. 结合之后STM表征, 我们可以确定衬底表面形成了 (2×16) 重构.

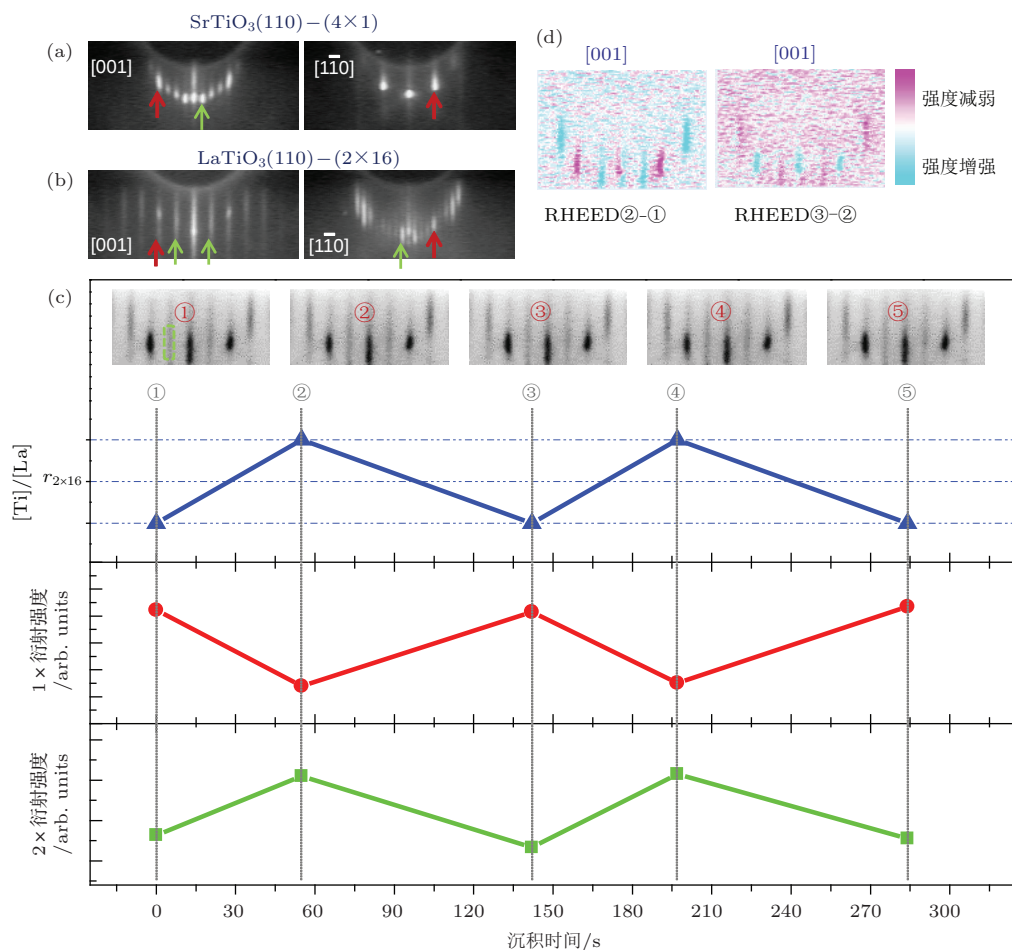


图2 (a) $\text{SrTiO}_3(110)-(4 \times 1)$ 重构表面沿[001]和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向的RHEED衍射图案, 红色箭头指示整数衍射点, 绿色箭头指示分数衍射点; (b) La和Ti(各约2 ML)沉积后形成 (2×16) 重构表面的RHEED图案; (c) 通过沉积Ti和La改变 (2×16) 表面阳离子浓度所引起RHEED衍射斑点强度的变化(详见正文); (d) 相应于[Ti]/[La]比值上升(左图, 由时刻②与①的RHEED图像差分得到)或下降(右图, 由时刻③与②的RHEED图像差分得到)的RHEED衍射图案变化

我们进一步发现, 新处理得到的 (2×16) 重构表面对La/Ti成分的变化产生灵敏的响应, 与之前报道的 $\text{SrTiO}_3(110)$ 表面通过沉积Sr/Ti引起重构

和衍射特征的可逆变化极为类似^[15,16], 即RHEED各衍射点强度随着表面阳离子成分的改变发生相应的变化. 在本实验中, 由于生长过程中La源和

Ti源的温度分别维持在1350 °C和1570 °C不变, 其生长速率也都稳定在固定值, 因此分别控制蒸发源快门开关的时间就可以精确调节表面的金属沉积量. 具体的实验观测结果示于图2(c): 在 (2×16) 重构表面上(时刻①), 单独沉积金属Ti而保持La源快门关闭, 表面阳离子浓度比 $[\text{Ti}]/[\text{La}]$ 相对于初始 (2×16) 重构表面($r_{2 \times 16}$)开始上升, 相应观察到RHEED沿 $[001]$ 方向的“ $1 \times$ ”衍射斑点强度显著下降, 而“ $2 \times$ ”衍射斑点强度显著上升; 经过55 s后(时刻②), 关闭Ti源快门只单独沉积金属La, $[\text{Ti}]/[\text{La}]$ 比值开始下降, “ $1 \times$ ”和“ $2 \times$ ”衍射斑点的强度也分别出现可逆的变化; 经过87 s后(时刻③), RHEED斑点强度分别回复到初始时刻①的数值, 衍射图案的其他特征也都与时刻①一致, 这说明Ti源在1570°, 55 s内与La源在1350 °C, 87 s内给出相同的沉积量, $[\text{Ti}]/[\text{La}]$ 比例也回复到时刻①的数值. 图2(d)直观地给出 $[\text{Ti}]/[\text{La}]$ 比值不同时RHEED衍射斑点的变化规律, 左图是相对于初始 (2×16) 重构表面富Ti的情形(由时刻②与①的RHEED图像差分得到), “ $1 \times$ ”衍射斑点变弱而“ $2 \times$ ”衍射斑点变强; 随后富Ti程度降低, 相应地“ $2 \times$ ”衍射斑点变弱而“ $1 \times$ ”衍射斑点变强, 如右图(由时刻③与②的RHEED图像差

分得到)所示. 重复以上过程, 可以观察到RHEED强度的可逆变化[图2(c)中的③-⑤].

利用 (2×16) 重构表面RHEED衍射强度随 $[\text{Ti}]/[\text{La}]$ 比例灵敏变化的特征, 就可以在MBE生长中实时判断La和Ti沉积速率的快慢和速率比, 以此相应地调节蒸发源的生长温度, 或者精确调节蒸发源快门的开关时间, 从而使两种金属的沉积量完全匹配. 在本工作中, 我们通过计算机读取的RHEED强度作为反馈信号自动控制蒸发源的快门开关, 生长方法示意图在图3中给出. 如上所述, Ti源的生长速率略快于La源, 因此当“ $2 \times$ ”衍射点强度上升时(说明 $[\text{Ti}]/[\text{La}]$ 比例升高), 计算机触发Ti源快门关闭; 反之打开Ti源快门, 而La快门一直打开. 这样在生长过程中, 表面阳离子浓度始终维持在一个较小的区间内可逆变化, 能够实现对薄膜化学配比的精确控制. 我们在整个生长过程保持和衬底处理相同的高温条件(900 °C)与低氧压气氛, 确保生长表面形成有序的重构并被RHEED实时监测到. 这也能够有效补偿 $\text{LaTiO}_3(110)$ 的表面极性, 实现薄膜高质量的逐层生长. 而在重构表面下方, 由热力学条件决定形成 LaTiO_3 体相结构的薄膜.

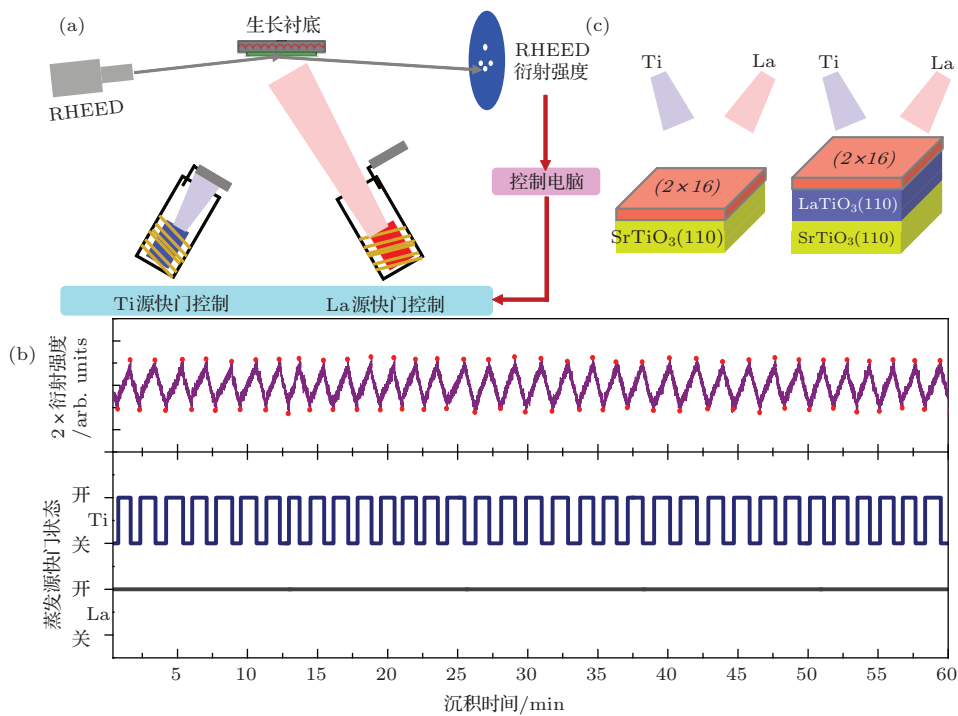


图3 (a) MBE生长中利用RHEED强度作为反馈信号控制金属蒸发源快门开关的方法示意图; (b) 依据薄膜生长中RHEED“ $2 \times$ ”衍射斑点强度的变化, 达到设定的高/低阈值时计算机触发Ti源快门关闭/打开; (c) 薄膜生长过程示意图

3.2 XRD 测量结果

我们对原位生长的样品以及经过管式炉退火的样品都进行了XRD的 θ — 2θ 扫描. 由于薄膜厚度较低(均为 ~ 15 nm), 导致 $\text{SrTiO}_3(110)$ 衬底的衍射峰强度过高而淹没膜峰, 如图4(a)所示, 在 20° 到 80° 的角度范围内只能分辨出衬底明锐的(110)和(220)衍射峰. 为了清楚地得到薄膜的结构信息, 我们测量了衬底衍射峰($\sim 32.4^\circ$)附近 28° — 31° 和 33° — 36° 小角度范围内的衍射谱. 如

图4(b)和(c)所示, 图中上部分的谱线对应于原位生长并没有经过其他处理的样品, 薄膜的衍射峰位于 29.19° , 对应面间距为 0.3 nm, 即 $\text{LaTiO}_3(110)$ 面^[21]; 下部分谱线对应于经过管式炉退火(氧气氛约 1 atm, 700°C , 4 h)后的样品, $\text{LaTiO}_3(110)$ 面间衍射峰消失, 而在 35° 附近出现新的衍射峰, 对应 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7(005)$ 面的衍射^[21]. 这说明在低氧气压气氛下, 利用MBE方法可以得到单相亚稳态的 $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3(110)$ 结构; 而经过退火氧化, 薄膜结构变化形成热力学更加稳定的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

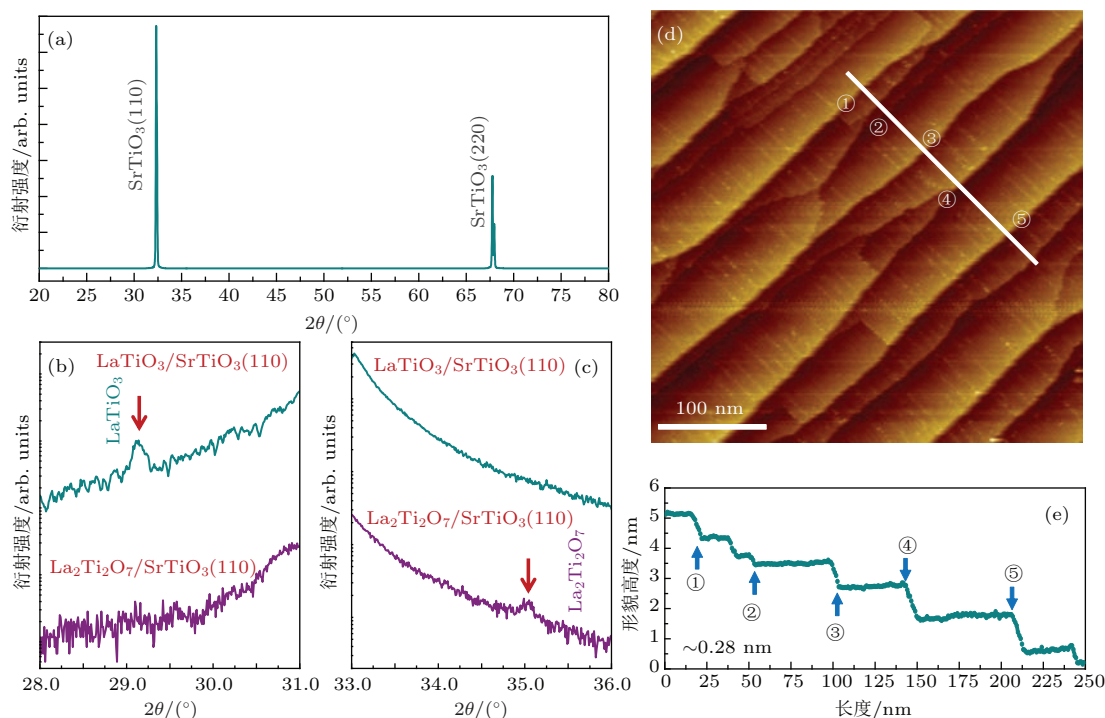


图4 (a) 薄膜样品的XRD测量结果; (b)和(c)原位生长薄膜样品(上部分)和退火处理样品(下部分)在 28° — 31° 和 33° — 36° 的XRD结果; (d) 薄膜表面的STM图像(扫描偏压 2.3 V, 隧道电流 40 pA); (e) STM图像中白线所示位置的高度轮廓

3.3 $\text{LaTiO}_3(110)$ 极性表面和结果讨论

图4(d)是 15 nm厚薄膜表面的STM形貌图像, 可以看到边缘沿 $[1\bar{1}0]$ 方向分布的一系列台阶. 每个台面内都具有相同的条状结构(其精细结构在下文给出). 图4(e)给出STM图像中白线所示位置的高度轮廓, 其中的数字和箭头分别对应于不同台阶的起伏, 其高度都大约是 0.28 nm的整数倍, 与 $\text{LaTiO}_3(110)$ 单元胞的高度(~ 0.3 nm)接近, 也进一步说明薄膜表面暴露出单一类型的截止面原子层 $[(\text{LaTiO})$ 或 (O_2) 层].

$\text{LaTiO}_3(110)$ 薄膜表面台面内的精细结构在图5给出, STM图像在不同偏压下有较大的差异.

从图5(a)(正偏压, 未占据态图像)可以清晰地看到, 薄膜表面由沿着 $[001]$ 方向的带状结构排列而成, 相邻条带之间被暗沟分隔. 条带的宽度都在 $[1\bar{1}0]$ 体相周期的 16 倍左右, 有细微的涨落, 与RHEED在 $[1\bar{1}0]$ 方向观察到的多重衍射特征符合. 在负偏压扫描条件下[占据态, 图5(b)], 带内的精细结构变得更加清晰, 它们由整齐排列的圆形亮点组成, 并且沿着 $[001]$ 方向呈现明暗交替排列的特征, 对应于RHEED在 $[001]$ 方向观察到的“ $2\times$ ”衍射周期. 但是相邻的“ $\times 16$ ”条带之间, 亮/暗圆点的分布并不沿 $[1\bar{1}0]$ 方向互相对齐[如图5(c)中不同颜色箭头所标示].

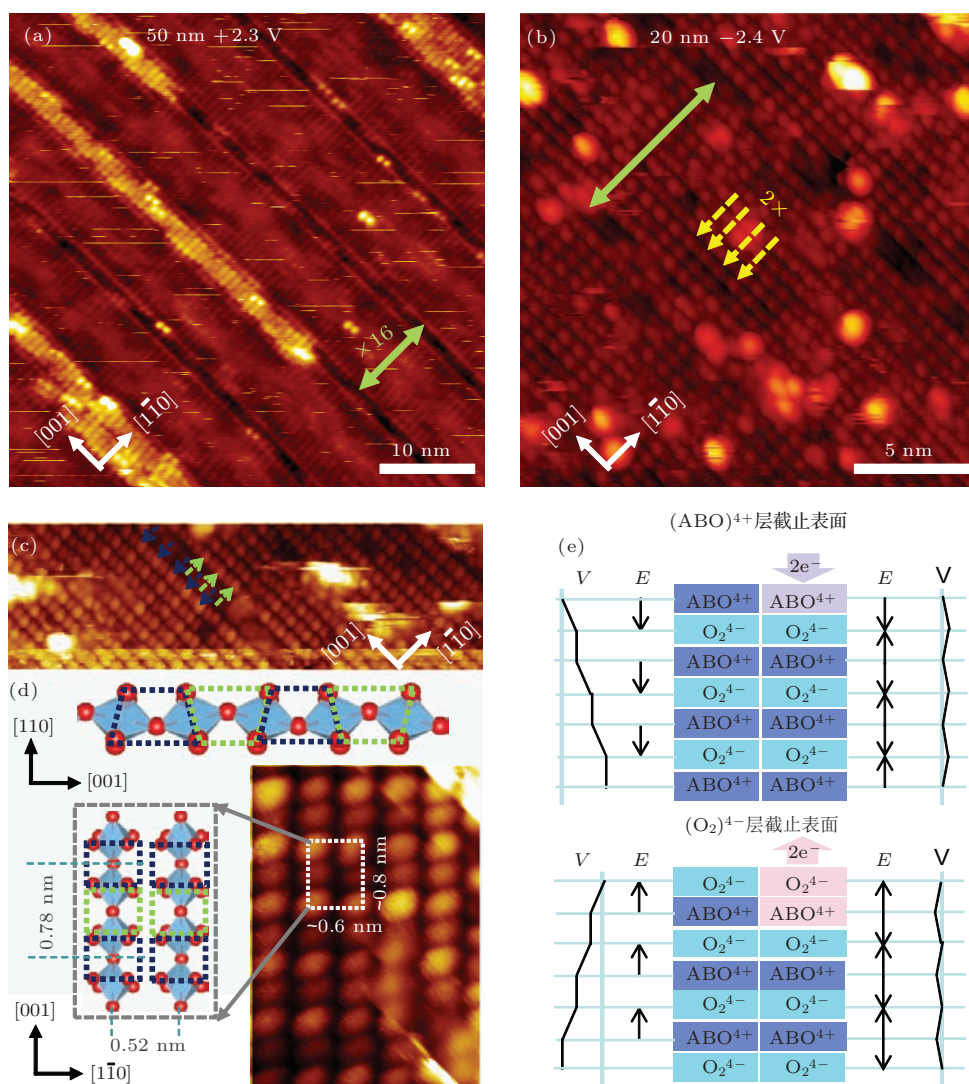


图5 (a) 薄膜表面正偏压 (+2.3 V/40 pA) 和 (b) 负偏压 (-2.4 V/40 pA) 的 STM 图像; (c) 高分辨率的负偏压 STM 图像, 蓝色和绿色箭头标示出相邻 “ $\times 16$ ” 条带中较亮点在 [001] 方向上的位置分布; (d) TiO_6 八面体沿 [001] 方向的倾斜及其引起的 (110) 面内的周期性调制与 STM 图像的对比; (e) 钙钛矿结构氧化物 $\text{ABO}_3(110)$ 表面由 $(\text{ABO})^{4+}$ (上图) 或 $(\text{O}_2)^{4-}$ (下图) 原子层截止时, 可分别通过引入或去除电子补偿表面极性, 左侧和右侧分别给出表面电子浓度改变前后薄膜内部电场 E 和势能 V 随距表面距离变化的示意图

在 $\text{LaTiO}_3(110)$ 体相结构中, TiO_6 八面体沿 [001] 方向倾斜 [图 5(d)], 导致在 [001] 方向出现 “ $2\times$ ” 周期. 再考虑到在薄膜生长过程中, 表面 [Ti]/[La] 比例升高时 “ $2\times$ ” 衍射斑点显著变强, 而 [Ti]/[La] 比例降低时 “ $2\times$ ” 衍射变弱, 这进一步说明 STM 观察到的 “ $2\times$ ” 周期来源于表面钛氧八面体的有序排列. 图 5(d) 给出了薄膜表面负偏压 STM 图像和 $\text{LaTiO}_3(110)$ 面内倾斜钛氧八面体的排列结构示意图, 沿 [001] 方向, STM 直接观察到钛氧八面体倾斜对表面电子局域态密度的调制作用 [由于薄膜厚度较低, 表面晶格参数更接近 $\text{SrTiO}_3(110)$ 衬底]. 而沿 $[1\bar{1}0]$ 方向出现的 “ $\times 16$ ” 周期与 TiO_6 八面体在 (001) 面内的旋转有关, 也可能

是薄膜表面为了进一步降低能量而发生的一种应变弛豫方式.

氧化物的极性表面可能存在丰富的重构类型. 以 $\text{SrTiO}_3(110)$ 为例, 已有报道发现了 $(n \times 1)$ 系列重构 [22–24], (2×8) , (6×8) 和 (1×10) 等重构类型 [15,18,25]. 本工作中发现的 $\text{LaTiO}_3(110)$ -(2×16) 重构与 $\text{SrTiO}_3(110)$ 的 (2×8) , (6×8) 重构比较接近, 都是由沿着 $[1\bar{1}0]$ 方向的长条排列而成 [15], 对应于表面 TiO_6 八面体的排列结构. 考虑到沿 [110] 方向, SrTiO_3 或 LaTiO_3 由 $(\text{ABO})^{4+}$ 和 $(\text{O}_2)^{4-}$ 层 (A, B 分别代表阳离子) 交替排列形成相似的极性表面, 要补偿极性避免层间静电势能发散引起的不稳定性, 就必须改变表面截止层单位面积内的电

荷密度, 即在 $(\text{ABO})^{4+}$ 面截止的表面引入2个电子/元胞, 或者在 $(\text{O}_2)^{4-}$ 面截止的表面去除2个电子/元胞, 如图5(e)所示. 对 $\text{SrTiO}_3(110)$ 表面而言, 这意味着 Ti^{4+} 被还原(向3d的 t_{2g} 轨道填充电子). X射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)等实验已经在 $\text{SrTiO}_3(110)$ 的不同重构表面都发现了低价钛离子的存在^[18,25], 说明通过截止层的还原可以使极性表面变得较为稳定. 相反对于 $\text{LaTiO}_3(110)$ 而言, Ti^{3+} 的 t_{2g} 轨道已经有一个电子占据, 电子间强烈的库仑排斥作用使得 t_{2g} 轨道很难继续引入电子, 因此在 LaTiO_3 截止面难以实现极性补偿. 但是在氧截止面, 失去电子补偿表面极性的过程可以通过 Ti^{3+} 的氧化来实现(变为 Ti^{4+}). 也就是说, 由于 LaTiO_3 中 Ti^{3+} 3d电子间的库仑相互作用导致其(110)表面更容易暴露出氧截止层, 这也和STM的观测结果一致. XPS等表征手段将可以为这一结论提供更直接的实验支持.

4 结 论

本文报道了高质量 $\text{LaTiO}_3(110)$ 薄膜的MBE生长及其精确控制方法. 我们在 $\text{SrTiO}_3(110)$ 衬底上制备了 (2×16) 重构的缓冲层, 利用此表面RHEED衍射特征对阳离子浓度变化的灵敏响应, 发展出实时、自动精确控制金属蒸发源沉积速率的方法, 实现了薄膜高质量的逐层生长以及对阳离子化学配比的精确控制. $\text{LaTiO}_3(110)$ 薄膜表面暴露出单一类型的氧截止层, 保持 (2×16) 重构. 结合STM的高分辨率表征以及极性表面的电荷补偿分析, 我们提出 LaTiO_3 薄膜中3d电子间强烈的库仑排斥作用使得氧截止面更加稳定. 本文为进一步深入研究钛氧化物表面低维结构的吸附、催化等性质提供了理想平台, 更为利用不同晶向的对称性与异质外延应变设计、调控强关联电子材料的磁、电性能及其耦合作用奠定了实验基础.

参考文献

- [1] Tokura Y, Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [2] Okimoto Y, Katsufuji T, Okada Y, Arima T, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 9581
- [3] Meijer G I, Henggeler W, Brown J, Becker O S, Bednorz J G, Rossel C, Wachter P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11832
- [4] Hays C C, Zhou J S, Markert J T, Goodenough J B 1999 *Phys. Rev. B* **60** 10367
- [5] Kim K H, Norton D P, Budai J D, Chisholm M F, Sales B C, Christern D K, Cantoni C 2003 *Phys. Stat. Sol.* **200** 346
- [6] Lichtenberg F, Widmer D, Bednorz J G, Williams T, Reller A 1991 *Z. Phys. B Condensed Matter* **82** 211
- [7] Ohtomo A, Muller D A, Grazul J L, Hwang H Y 2002 *Nature* **419** 378
- [8] Schlom D G, Chen L Q, Pan X Q, Schmehl A, Zurbuchen M A 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2429
- [9] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nature Mater.* **11** 103
- [10] Huang X, Dong S 2014 *Mod. Phys. Lett. B* **281** 43010
- [11] Chen Y Z, Sun J R, Shen B G, Linderth S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 116803
- [12] Wang Z, Zhong Z, Hao X, Gerhold S, Stoger B, Schmid M, Sanchez -B J, Varyhalov A, Franchini C, Held K, Diebold U 2014 *PNAS* **111** 3933
- [13] Herranz G, Singh G, Bergeal N, Jouan A, Lesueur J, Gazquer J, Varela M, Scigaj M, Dix N, Sanchez F, Fontcuberta, J 2015 *Nature Comm.* **6** 6028
- [14] Feng J, Zhu X, Guo J 2013 *Surf. Sci.* **614** 38
- [15] Wang Z, Yang F, Zhang Z, Tang Y, Feng J, Wu K, Guo Q, Guo J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 155453
- [16] Feng J, Yang F, Wang Z, Yang Y, Gu L, Zhang J, Guo J 2012 *AIP Advances* **2** 041407
- [17] Marshall M S J, Castell M R 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 2226
- [18] Li W, Liu S, Wang S, Guo Q, Guo J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 2469
- [19] Hemberger J, Nidda H -A K, Fritsch V, Deisenhofer J, Lobina S, Rudolf T, Lunkenheimer P, Lichtenberg F, Loidl A, Bruns D, Buchner B 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 066403
- [20] Glazer A M 1975 *Acta Cryst. A* **31** 756
- [21] Havelia S, Balasubramaniam K R, Spurgeon S, Cormack F, Salvador P A 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 1985
- [22] Wang Z, Wu K, Guo Q, Guo J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 021912
- [23] Russell B C, Castell M R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245414
- [24] Enterkin J A, Subramanian A K, Russell B C, Castell M R, Poeppelmeier K R, Marks L D 2010 *Nat. Mater.* **9** 245
- [25] Cao Y, Wang S, Liu S, Guo Q, Guo J 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 044701

Precise control of LaTiO₃(110) film growth by molecular beam epitaxy and surface termination of the polar film*

Li Wen-Tao¹⁾ Liang Yan¹⁾²⁾ Wang Wei-Hua¹⁾ Yang Fang¹⁾ Guo Jian-Dong^{1)3)†}

1) (State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China)

(Received 3 March 2015; revised manuscript received 25 March 2015)

Abstract

Transition metal oxides exhibit abundant physical properties due to the electronic interactions between charge, orbit and spin degrees of freedom. Lanthanum titanate, LaTiO₃, a typical strongly correlated electron material, shows Mott-type metal-insulator and antiferromagnetic transitions at low temperature. And these interesting behaviors can be tuned by adjusting the occupation of the t_{2g} orbit of Ti^{3+} , or introducing symmetry breaking or lattice strain into the heterointerfaces. Especially on LaTiO₃(110) surface, the anisotropic structure as well as the surface polarity allows the flexible control of artificial low-dimensional structure. However, the instability induced by surface polarity hinders the growth of high-quality LaTiO₃(110) film. Here we show that by keeping the growing surface reconstructed in the molecular beam epitaxy (MBE) process, the surface polarity can be effectively compensated for, allowing the high-quality layer-by-layer film growth. Moreover, the intensity of reflective high-energy electron diffraction (RHEED) pattern sensitively changes with the surface cation concentration. Therefore the relative deposition rates of La and Ti sources can be monitored and further be precisely calibrated *in situ* and in real-time. We first prepare the (2×16) reconstruction on SrTiO₃(110) surface by depositing La and Ti (2 ML for each) metals. Further increasing the Ti concentration on (2×16) , i. e., the $[Ti]/[La]$ ratio, results in the significant decrease of RHEED “ $1 \times$ ” intensity and the increase of “ $2 \times$ ” intensity. And the change of RHEED intensity is quantitatively reversible through reducing the $[Ti]/[La]$ ratio by the same amount. We set the evaporation rate of Ti source to be slightly higher than that of La for the MBE film growth. And the shutter state of Ti source is controlled to be open or close, which is determined by the change of RHEED intensity. Precise cation stoichiometry is achieved in the LaTiO₃(110) film. X-ray diffraction confirms the single crystallinity of the film while scanning tunneling microscope images indicate the atomically flat surface with (2×16) reconstruction that is responsible for the stabilization of the polar surface. The annealing of the sample in oxygen at 700 °C will oxidize the LaTiO₃ film into the thermodynamically stable phase, i. e., La₂Ti₂O₇, although the as-grown LaTiO₃ phase can be stable at room temperature. The high-resolution STM images reveal the detailed structural information of the (2×16) film surface—along the [001] direction, the tilt of TiO₆ octahedron in LaTiO₃ lattice results in the “ $2 \times$ ” periodicity modulation on the (110) surface. The “ $\times 16$ ” periodicity along $[1\bar{1}0]$ might be related to the rotation of TiO₆ octahedron in (001) plane or to the strain relief on the surface. Both of the RHEED and STM observations indicate that the film surface is terminated by the TiO₆ octahedron, i. e., the (O₂) atom layer. Indeed the LaTiO₃(110) polar surface can be stabilized by making two holes on the (O₂) layer by oxidizing Ti^{3+} into Ti^{4+} . On the contrary, due to the Coulomb repulsion between electrons on Ti^{3+} 3d orbit, the (110) surface is difficult to reduce (to introduce extra electrons). Therefore the (LaTiO) termination layer cannot be stable.

Keywords: LaTiO₃(110) film, MBE, polar surface

PACS: 81.15.Hi, 68.55.Nq, 68.47.Gh

DOI: 10.7498/aps.64.078103

* Project supported by the National Basic Research Project of China (Grant No. 2012CB921700), National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11225422 & 11474334) and the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07010100).

† Corresponding author. E-mail: jdguo@iphy.ac.cn