

Ru(0001) 上的 9,9'-二亚咕吨分子吸附行为和 石墨烯摩尔超结构

黄德饶¹⁾ 宋俊杰^{2)†} 何丕模¹⁾ 黄凯凯¹⁾ 张寒洁^{1)‡}

1) (浙江大学物理学院, 杭州 310058)

2) (浙江水利水电学院基础教学部, 杭州 310018)

(2022 年 5 月 27 日收到; 2022 年 6 月 30 日收到修改稿)

研究 9,9'-二亚咕吨分子在 Ru(0001) 上的吸附行为, 在室温下通过扫描隧道电子显微镜观察石墨烯的自下而上制备过程. 在亚单层体系中, 9,9'-二亚咕吨分子随机吸附在 Ru(0001) 上, 简单分析了其空间结构; 并以 9,9'-二亚咕吨分子为前体, 在 Ru(0001) 衬底上自下而上制备石墨烯, 在超高真空中对 Ru(0001) 衬底进行长时间退火后, 首次发现其具有 3 种不同旋转角 (6.3° , 13.9° 和 16.1°) 的摩尔超结构, 迄今为止未见报道, 并通过构建模型分析这 3 种摩尔超结构的形成机制. 本实验为丰富 Ru(0001) 上摩尔超结构多样性作出了贡献, 同时也对以石墨烯/Ru(0001) 为基的科学研究打下基础.

关键词: 9,9'-二亚咕吨, 石墨烯, Ru(0001), 扫描隧道显微镜

PACS: 68.37.Ef, 68.43.Fg, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.71.20221057

1 引言

近年来, 石墨烯因具有卓越的性能和潜在的应用价值受到了广泛关注^[1,2]. 大面积均匀覆盖的高质量石墨烯备受期待. 截至目前, 各种制备石墨烯的方法已经被开发出来. 其中, 机械剥离法可用于生产高质量石墨烯, 但其尺寸仅限于微米层级, 且产量有限^[3]; 碳化硅单晶外延生长法制备的石墨烯产量大, 但成本高, 且石墨烯层数不可控^[4]; 化学气相沉积法 (CVD)^[4] 可以高效率生产较大面积的高质量石墨烯, 但方法中所用前驱体仅限于气态. 最近研究人员发现, 石墨烯可以通过使用非气体碳源制备, 如正己烷^[5]、苯^[6] 和三亚苯^[7]. 不同的前驱体分子生成石墨烯时, 制备条件上也会有所不同, 不断探索新的前驱体材料对于工业生产石墨烯具有

重要意义.

通过使用固体碳源作为前驱体, 使其在过渡金属衬底 (例如 Ru(0001)^[8,9], Ir(111)^[10,11] 和 Pt(111)^[12]) 上进行受热裂解, 可得到高质量、大面积的石墨烯覆盖层. 在众多支持生长石墨烯的过渡金属衬底中, Ru(0001) 上石墨烯所表现出的形貌和结构格外的有趣, 生长在 Ru(0001) 衬底上的石墨烯表现出了高度的方向性和对称性^[13]. 由于石墨烯和钌衬底晶格常数的不匹配, 石墨烯被放置于钌衬底之上时, 不同匹配角度所形成的双层结构可以形成不同的摩尔超结构. 在 Ru(0001) 上已经发现了多种的摩尔超结构, 例如: 最常见的 (12×12) 石墨烯置于 (11×11) 钌上摩尔超结构^[14] (后文称为 (12×12) 石墨烯/ (11×11) 钌)、 (25×25) 石墨烯/ (23×23) 钌^[15]、 (11×11) 石墨烯/ (10×10) 钌^[16]. 同时关于 Ru(0001) 上石墨烯的部分理论计算也有报道^[17],

† 通信作者. E-mail: songjunjiezd@163.com

‡ 通信作者. E-mail: zhj_fox@zju.edu.cn

通过理论研究^[18], 证明了轻微的旋转几乎不影响上述石墨烯上层结构的结构特性与电子特性. 但以上只是 Ru(0001) 衬底上石墨烯摩尔形貌的部分内容, 仍然还有其他摩尔形貌等待实验探究和理论验证.

同时, 近几年探索发现^[19,20], Ru(0001) 衬底上零度转角的石墨烯具有良好的衬底作用, 可以在其上有有序吸附大小约 3 nm 的金属团簇 (例如 Pt, Ru, Ir, Ti), 这为未来纳米器件的制备提供思路, 并且 Juan 等^[21] 通过该手段, 已经实现在室温下长时间停留的纳米级写字. 高鸿钧课题组^[22] 以 Ru(0001) 衬底上的单层石墨烯为基底, 采用原位低温沉积技术, 实现了锰原子团簇 (二聚体和三聚体) 的可控制备和选择性吸附, 在实验上首次探测到不同锰原子团簇内部的原子间自旋交换作用并实现可控调制. 这种良好的衬底作用, 在其他转角的石墨烯/Ru(0001) 组合也可能实现. 由此可见, 对 Ru(0001) 上石墨烯不同摩尔超结构的研究对于科学材料的研究和纳米技术的应用具有重要意义.

本文利用扫描隧道电子显微镜 (STM), 探究了 9,9'-二亚咕吨分子在 Ru(0001) 衬底上的吸附形貌, 并分析了这种分子的空间结构, 同时以其为前体分子, 自下而上制备出了高质量的石墨烯, 本实验中石墨烯量子点和 3 种不同的摩尔超结构被观察到, 并通过搭建模型分析了 Ru(0001) 衬底上这 3 种摩尔超结构的形成原因与性质.

2 研究方法

本次实验全程是在一个多功能超高真空系统中进行, 系统由快速进样室、样品制备室、样品分析室和 STM 腔室组成^[9]. STM 被广泛应用于各种微观实验中^[23,24], 实验过程中, 基底真空优于 2×10^{-10} mbar (1 mbar = 0.1 kPa).

首先 Ru(0001) 衬底经过 4 轮的氩枪轰击 ($2000 \text{ eV} \times 1 \text{ h}$) 和高温退火 (约 $1273 \text{ K} \times 1 \text{ s}$), 通过 STM 测量验证, 确保衬底表面的清洁度和平整度已经达到实验要求. 将 9,9'-二亚咕吨分子 (98%) 放在一个自制的钽舟里, 接入电流, 将功率调整至 0.25 W 进行 24 h 预热, 然后将电流功率提升至 0.36 W , 以稳定的蒸发速度进行分子沉积. 在分子沉积完成后, 将衬底传入 STM 腔方便进一步的处理. 使用 STM 扫描仪器的恒流模式, 在室温条件下 (300 K 左右), 对衬底进行扫描, 所有的偏压均

施加于样品上, 所有实验图片处理都通过 WSxM 软件进行^[25].

3 结果与讨论

3.1 9,9'-二亚咕吨分子在 Ru(0001) 上的吸附

将 9,9'-二亚咕吨分子沉积到 Ru(0001) 衬底上, 用 STM 进行扫描观测, 并未发现分子的有序排列. 将衬底进行 3 轮的 400 K 退火后, 再次扫描得到的图像如图 1(a) 所示. 可以看到许多亮点分布在衬底之上, 分子呈现出无序散乱分布特点, 参考以前的实验经验, 可以得知在亚单层覆盖体系中, 分子的分布行为和分子-分子、分子-衬底之间的作用力有关系^[26].

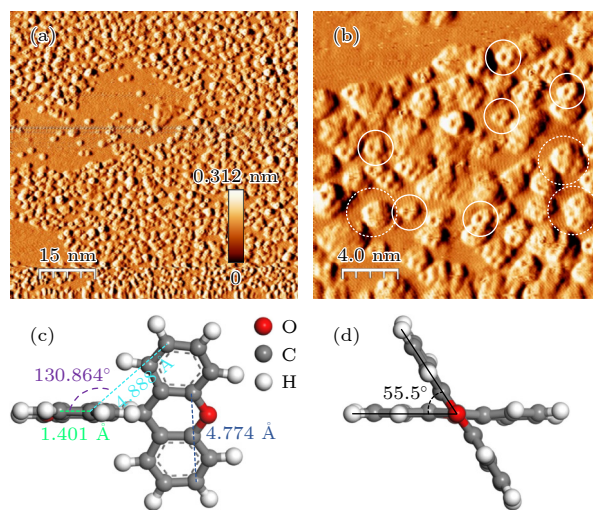


图 1 (a) 大量 9,9'-二亚咕吨分子吸附于 Ru(0001) 上的 STM 图 ($75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$, 隧穿电压 $V_T = -0.093 \text{ V}$, 隧穿电流 $I_T = 0.465 \text{ nA}$); (b) 9,9'-二亚咕吨分子的高清 STM 图 ($20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, $V_T = -0.002 \text{ V}$, $I_T = 0.285 \text{ nA}$), 白色实线圆圈指出有机分子, 白色虚线圆圈指出了石墨烯量子点; (c) 9,9'-二亚咕吨分子模型的正视图和一些参数标识; (d) 9,9'-二亚咕吨分子模型的侧视图

Fig. 1. (a) STM image of a large number of 9,9'-Dixanthylidene molecules on Ru(0001) ($75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$, $V_T = -0.093 \text{ V}$, $I_T = 0.465 \text{ nA}$); (b) high-resolution-STM image of 9,9'-Dixanthylidene molecules ($20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, $V_T = -0.002 \text{ V}$, $I_T = 0.285 \text{ nA}$), the white solid circles indicate the molecules, and the white dashed circles indicate the graphene quantum dots; (c) front view of 9,9'-Dixanthylidene molecular simulation diagram and display of necessary parameters; (d) side view of 9,9'-Dixanthylidene molecule simulation diagram.

图 1(b) 所示为更高分辨度的 STM 图像, 可以看出部分石墨烯量子点, 与分子共同分布在衬底

上. 白色实线圈为 9,9'-二亚咕吨分子, 而白色虚线圈为石墨烯量子点. 一般而言, 碳氢化合物会在金属衬底和退火温度的作用下发生裂解, 在碳原子和 Ru 衬底的强相互作用下生成小尺寸的碳团 [27], 因此在图片上可看到不同尺寸的石墨烯量子点 (在后文中将会进一步研究). 同时, 石墨烯量子点的出现也证明了 9,9'-二亚咕吨分子的脱氢环化的进程已然开始 [28], 这也说明 9,9'-二亚咕吨分子在钉衬底上的转化温度较低, 特别是对比乙烯而言 (约 1000 K [29]), 所以 9,9'-二亚咕吨分子是一种较为理想的低成本制备石墨烯材料的前体分子.

考虑到分子间各原子之间复杂的相互作用力, 使用密度泛函理论下的广义梯度近似 (GGA), 利用 Material studio 软件里的 PW91 (Perdew-Wang-91) 局域泛函方程, 模拟出了 9,9'-二亚咕吨分子的球棍模型. 如图 1(c) 和图 1(d) 所示, 这种分子由 4 个苯环组成, 分布在碳-碳双键的两边. 理论模拟结果表明, 在碳-碳双键同侧的两个碳环之间的距离为 0.4774 nm, 通过侧视图 1(d) 可以看出碳-碳

双键两侧的平面之间的夹角大小为 55.5° .

3.2 9,9'-二亚咕吨分子在未定型石墨烯上

进一步提高退火温度至 500 K 以后, 先后进行 4 次退火操作, 少量的石墨烯碎片开始形成, 图 2(a) 和图 2(b) 是在退火后扫描到的 STM 图像. 从图 2(a) 可以直观地看出, 碎片化石墨烯更多分布在衬底的台阶边缘处. 这可能是由于石墨烯在 Ru(0001) 上的高度大约在 0.22 nm, 这个距离与衬底的钉原子层间距 (0.215 nm) 非常接近, 石墨烯生长在台阶的边缘能起到类似扩展台阶的效果 [30]. 图 2(a) 中一大片不平整的二维材料分布在台阶边缘处, 通过对比周边同类产物的形貌 (图 2(b) 中上半部分的形貌) 和以往的实验数据的对比 [16], 加上材料上形貌分布的不均匀特性, 可以判断它是形貌不规整的石墨烯, 即未定型石墨烯, 这是一种由 5, 6, 7, 8 边的多边形碳环杂糅而成的一种石墨烯前体物 [31], 而这些不规整多边碳环会对石墨烯形貌和性质造成影响, 使其具备复杂的结构和电学特性 [32]. 当

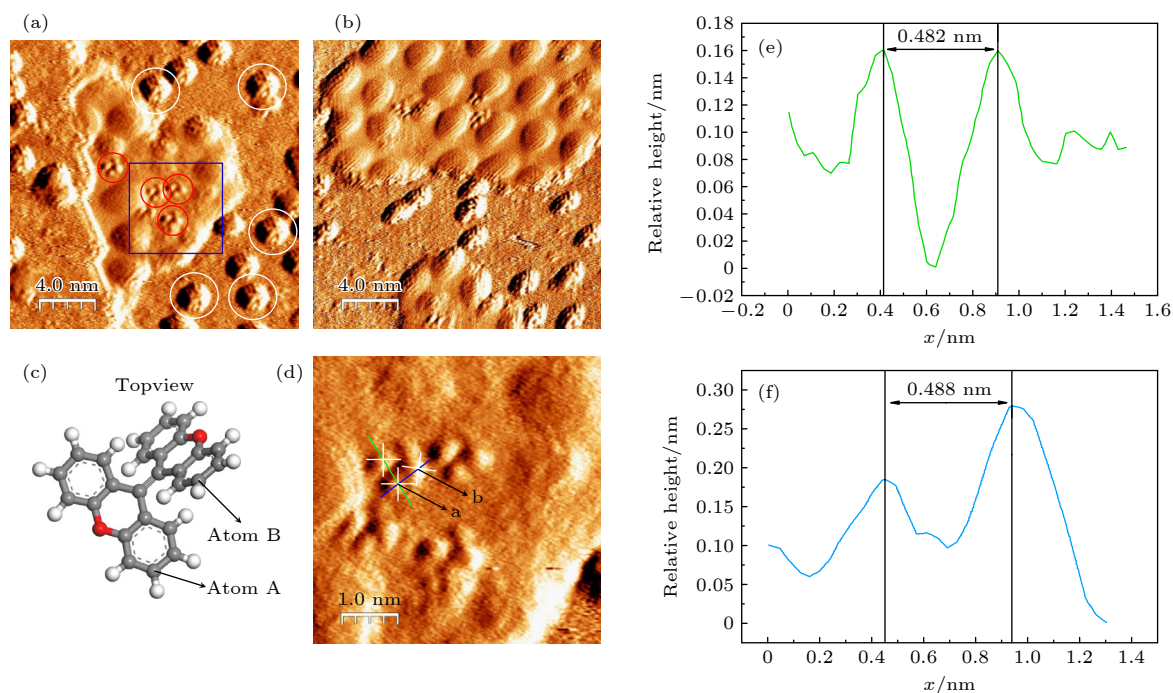


图 2 (a) 9,9'-二亚咕吨分子分布在未定型石墨烯上的 STM 图 ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $V_T = -0.099\text{ V}$, $I_T = 0.403\text{ nA}$); (b) 图 (a) 周边的 STM 扫描图 ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $V_T = -0.051\text{ V}$, $I_T = 0.683\text{ nA}$); (c) 9,9'-二亚咕吨分子在未定型石墨烯上的模拟吸附形态; (d) 图 (a) 中蓝色区域的放大图像, a 和 b 分别代表图 (d) 测量间距的两个碳环 ($5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$, $V_T = -0.099\text{ V}$, $I_T = 0.403\text{ nA}$); (e) 图 (d) 中沿绿线的高度分布图; (f) 图 (d) 中沿蓝线的高度分布图

Fig. 2. (a) STM image of 9,9'-Dixanthylidene molecules on the amorphous graphene ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $V_T = -0.099\text{ V}$, $I_T = 0.403\text{ nA}$); (b) STM image of the around area of panel (a) ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $V_T = -0.051\text{ V}$, $I_T = 0.683\text{ nA}$); (c) the simulated tiled morphology of the 9,9'-Dixanthylidene molecule in panel (a); (d) enlarged image of the blue rectangle in panel (a), a and b represent the two carbon rings that measured the distance in panel (d) respectively ($5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$, $V_T = -0.099\text{ V}$, $I_T = 0.403\text{ nA}$); (e) line profile along the green line outlined in panel (d); (f) line profile along the blue line outlined in panel (d).

退火温度较低时,未定型石墨烯会在前体分子的断键和成键过程中形成^[33].从图2(a)可以看到,一些9,9'-二亚咕吨分子被观察到分布在未定型石墨烯之上,更多的石墨烯量子点也出现在了视野中,这是提高退火温度导致的结果.白色圆圈包围的是石墨烯量子点,而红色圆圈包围的是未定型石墨烯上的9,9'-二亚咕吨分子.未定型石墨烯上的9,9'-二亚咕吨分子显示出了同样的吸附方向,这意味着分子与未定型石墨烯之间较强的相互作用力^[27].在图2(c)中用同样的俯视视角模拟了9,9'-二亚咕吨分子在未定型石墨烯上的吸附形态,此处由于并不能对未定型石墨烯的结构进行确定,所以并未将衬底的影响纳入考虑范围.

图2(d)展示了图2(a)中蓝色区域的放大图像,而图2(e)和图2(f)则分别是图2(d)中绿线和蓝线相对应的高度分布图.根据对9,9'-二亚咕吨分子的理论模拟计算,分子中碳-碳双键同侧的两个碳环间的距离为0.4774 nm(如图1(c)),这与实际测量的结果0.482 nm相符合(如图2(e)).可以看到图2(d)中碳环a和碳环b之间的水平间距为0.488 nm,并且这个数值可以用图1(c)中A原子和B原子间距在水平面上的投影进行一个近似的计算,为 $1.401 + 4.888 \times \cos(180^\circ - 130.864^\circ) = 4.599 \text{ \AA} = 0.4599 \text{ nm}$,是与测量值非常接近,这再次证实了实验和理论模型的正确性.

3.3 Ru(0001) 上的石墨烯量子点

当将衬底的退火温度提升至500 K后,更多的石墨烯量子点也出现在图像里,图3(a)展示了其中两种石墨烯量子点的高分辨率STM图.石墨烯量子点是自组合法生成石墨烯过程中常见的副产品,先前也有科学研究表明,可以利用钠作为催化剂,将甲苯和六溴苯转化为石墨烯量子点^[34].本实验Ru(0001)衬底上的9,9'-二亚咕吨分子在加热到500 K后发生裂解,随后形成不定型碳团和石墨烯量子点.图3(b)展示了图3(a)中沿绿线的高度分布图,可以看出实验中两个亮点的平均间距为 $0.490 \text{ nm}/2 = 0.245 \text{ nm}$,这个数值与石墨烯中两个同类碳原子的间距 $0.142 \times \sqrt{3} = 0.246 \text{ nm}$ 几乎相等,再结合以往的实验数据,可判断这些亮点是碳原子.从图3(b)还能看到中心处碳原子的高度比边缘处碳原子高,这可能是因为外围碳原子与衬底的强相互作用,迫使中心处碳原子远离衬底表

面^[27].从图3(a)可以看到两种不同大小的石墨烯量子点,事实上,他们的大小可能和退火温度有关^[35].同时因为表面布里渊区中靠近费米能级的K态附近的电子具有独特的对称性,这导致每个碳六元环中只有3个碳原子可以被观察到,类似于Ru(0001)上的单层石墨烯的情况^[36].

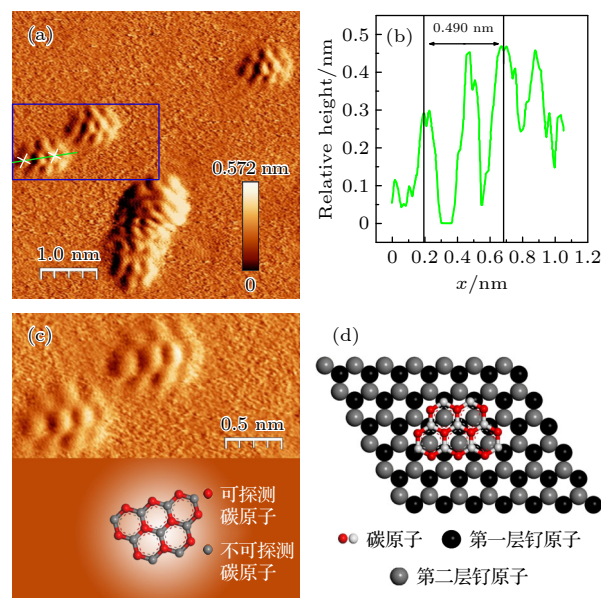


图3 (a) 石墨烯量子点的STM图(5 nm × 5 nm, $V_T = -0.002 \text{ V}$, $I_T = 0.149 \text{ nA}$); (b) 图(a)中沿绿线的高度分布图; (c) 图(a)中蓝框处的更清晰的STM图(2.5 nm × 2.5 nm, $V_T = -0.002 \text{ V}$, $I_T = 0.263 \text{ nA}$), 石墨烯量子点的球棍模型被展示在图片的下方; (d) 5C6型石墨烯量子点吸附在Ru(0001)上的理论模型(红色圆球代表扫描过程中扫描到的碳原子, 白色圆球代表扫描不到的碳原子; 黑色原子代表Ru(0001)上第一层的钌原子, 灰色原子代表第二层的钌原子)

Fig. 3. (a) STM image of graphene quantum dots (5 nm × 5 nm, $V_T = -0.002 \text{ V}$, $I_T = 0.149 \text{ nA}$); (b) line profile along the green line outlined in panel (a); (c) high-resolution STM image of the blue rectangle area in panel (a), showing the graphene quantum dots in detail (2.5 nm × 2.5 nm, $V_T = -0.002 \text{ V}$, $I_T = 0.263 \text{ nA}$), the ball-and-stick model of graphene quantum dot is displayed; (d) theoretical simulation image of 5C6 graphene quantum dots adsorbed on the Ru(0001) substrate (the red spheres are visible atoms, the white spheres are invisible atoms, the black atoms are the atoms of the first layer of the ruthenium substrate, and the gray atoms are the atoms of the second layer of the ruthenium substrate).

图3(c)展示出图3(a)蓝框处更高分辨率的STM图,这种石墨烯量子点由十个亮点组成,可称之为5C6型石墨烯量子点(由5个六元环组成),在图3(c)下方展示的是5C6型石墨烯量子点的球棍模型,便于对比分析.红色圆球代表能在STM

扫描图中可扫描到的碳原子, 而灰色碳原子代表扫描不到的碳原子.

图 3(d) 展示了 5C6 型石墨烯量子点吸附于 Ru(0001) 衬底上时的理论模型. 较小的红色/白色圆球分别代表碳原子, 而更大的黑色/灰色圆球分别代表钉衬底上第 1 层和第 2 层的钉原子. 从模型中可以看出, 由于白色碳原子与衬底上第一层钉原子的间距非常小, 致使相互作用力非常大, 所以 STM 的针尖难以对其进行有效的扫描, 而红色碳原子的正下方则没有钉原子, 因而衬底的吸引作用较弱, 更容易被针尖所探测到 [14], 这就是 STM 图中只有 10 个亮点的原因.

3.4 Ru(0001) 上生成的摩尔超结构

为进一步研究在 Ru(0001) 上通过 9,9'-二亚咕吨分子为前体分子自下而上地生成的石墨烯 [37], 逐步将样品的退火温度提升至 650 K, 退火 1 h. 在高温作用下, 9,9'-二亚咕吨分子在衬底上同时进行着脱氢和聚合的过程, 在此期间聚合也很容易被氢钝化以形成 C—H 键而停止 [38,39]. 1 h 退火操作过后, 9,9'-二亚咕吨分子转化形成一些表面活性碳团, 最终这些活性碳团结合、成核并生长为石墨烯, 这就是石墨烯在 Ru(0001) 上自下而上生长的大致过程 [37].

钉衬底上不同摩尔超结构的形成, 与石墨烯层/Ru(0001) 的晶格错位以及两者独特的电学特性有关 [15,40], 样品退火后扫描得到的 STM 图像如图 4(a) 所示, 可以明显地看到, 在一个宽阔的平台上, 分布着数种不同的摩尔形貌, 这些摩尔形貌都拥有三度对称的特性. 在本次实验中, 观察到的不同摩尔形貌源于石墨烯和 Ru(0001) 衬底之间的旋转错位, 主要观察到了 3 种不同的摩尔超结构, 这是以前从未发现过的, 接下来将详细讨论这 3 种摩尔超结构.

图 4(b) 展示了图 4(a) 中红色方框标出的摩尔超结构放大图, 这种摩尔形貌在扫描过程中出现相对稀少且局部, 仍然可以看出三度对称的特性. 图 4(c) 展示了沿图 4(b) 中绿线的高度分布图, 可以得出这种超结构的平均周期约为 1.826 nm, 根据在软件中构建理论模型和计算, 可以得出这个超结构是由石墨烯层和 Ru(0001) 层夹角为 6.3° 时所呈现的形貌. 高度分布图中的纵坐标为相对高度 (relative height), 因为直线上并未探测衬底的存在, 所以不能确定绝对高度. 图 4(d) 展现的就是此

种摩尔超结构的模拟图, 虽然这个理论模拟的复杂度并不高, 但是结果和 STM 图的符合程度很高. 图中用红色菱形标出了超结构的超胞, 它拥有着 60° 的旋转对称性, 周期长度约为 1.7743 nm, 与实验测量的 1.826 nm 较好符合. 这个超胞的晶格矢量可以写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 13 & 1 \\ 8 & -6 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}$$

其中矢量 \mathbf{a} 和矢量 \mathbf{b} 分别代表 Ru(0001) 衬底上沿着 $[10\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}210]$ 方向的基矢.

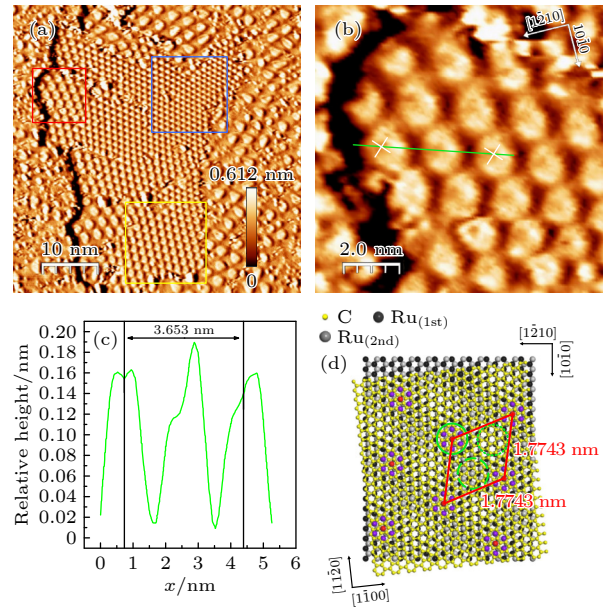


图 4 (a) Ru(0001) 衬底上 3 种摩尔超结构的 STM 图 ($50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, $V_T = -0.401 \text{ V}$, $I_T = 0.258 \text{ nA}$); (b) 图 (a) 中红框区域的摩尔超结构图 (6.3° 的摩尔超结构) ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, $V_T = -0.401 \text{ V}$, $I_T = 0.258 \text{ nA}$); (c) 图 (b) 中绿线的高度分布图; (d) 石墨烯与 Ru(0001) 衬底成 6.3° 夹角的摩尔超结构模拟图 (其中黑色圆球代表衬底第一层钉原子, 灰色圆球代表衬底第二层钉原子, 黄色部分为石墨烯)

Fig. 4. (a) STM image of three kinds of moiré superstructures on Ru(0001) substrate ($50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, $V_T = -0.401 \text{ V}$, $I_T = 0.258 \text{ nA}$); (b) STM topography of the red rectangle area in panel (a) which is the moiré superstructure of graphene on Ru(0001) with the angle of 6.3° ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, $V_T = -0.401 \text{ V}$, $I_T = 0.258 \text{ nA}$); (c) line profile along the green line outlined in panel (b); (d) the simulated image of graphene at a 6.3° angle to the ruthenium substrate (the black balls represent the first layer of ruthenium atoms, the gray balls represent the second layer of ruthenium atoms, and yellow small balls represent carbon atoms).

在摩尔超结构的模拟图中, 绿色实线圆圈内部区域是 atop 区域, 对应于 STM 图中最亮的区域, 而最暗的区域则是 hcp 区域, 在模拟图中用绿色圆

点圈指出,剩下的绿色虚线圆圈则指向了 fcc 区域 [18,41]. atop 区域内碳原子正下方不存在相应钌原子,其与钌衬底的相互作用力最弱,相对高度较高,故而在 STM 扫描过程中会显得更亮,这点和实验结果符合得很好.而 fcc 区域和 hcp 区域的石墨烯碳原子正下方对应于第 2 层钌原子(灰色圆球)和第 1 层钌原子(黑色圆球),因此他们的亮度分别是相对次亮和最暗的.而同样的区域其亮度几乎相同,因为相同区域内的碳原子所处环境几乎相同,这点可以通过观察图 4(c) 得到验证.同时有研究发现 [19],当吸附物部分占据最外层轨道时,它可以形成分散的纳米团簇,如石墨烯/Ru(0001) 的 fcc 区域.

图 5(a) 展示的是图 4(a) 中蓝框区域的放大图,这种摩尔超结构展示出更为清晰的蜂窝状结构,同时其周期性结构比前者更小.图 5(b) 是图 5(a) 中绿线的高度分布图,可以看出其周期性大约为 $6.006/6 = 1.001$ nm,数值上大约是石墨烯六圆环间距的 4 倍: $4 \times 2.46 \text{ \AA} = 9.84 \text{ \AA} = 0.984$ nm.基于文献 [17] 对 Ru(0001) 上转角石墨烯的研究,可以得到该摩尔超结构的转动角度约为 13.9° .从图 5(b) 也可以看出,在 13.9° 的转角下,摩尔形貌上高度波动的范围大约在 69.2 pm (atop 区域和 hcp 区域),该数值与通过色散校正密度泛函理论方法模拟出的结果 (71 pm) 非常接近,这又是一次实验和理论结果的相互印证.

相对应的模型图展示在图 5(c) 中, Ru(0001)

衬底的 $[10\bar{1}0]$ 晶向和石墨烯 $[1\bar{1}00]$ 的晶向之间的夹角为 13.9° .图像中红色的钌原子区域对应图 5(a) 中最亮的区域,因为此区域内的碳原子距离正下方的钌原子最远,相互作用力最弱.图中用红色菱形标记出的是摩尔超结构模型的超胞,它具有 $(0.957 \text{ nm} \times 0.957 \text{ nm}) R60^\circ$ 对称性,模拟结果中的平均周期性 0.957 nm 也与实验结果 1.001 nm 符合较好,这也印证了本文实验结果和判断的正确性.同时,单层石墨烯与 Ru(0001) 衬底之间的微小旋转误差对各种石墨烯超结构的几何性质和电子结构都有影响,因此实验数据与理论计算数据存在微小差异是可以理解的 [18].另外,这个超胞的晶格矢量同样可以写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 1 \\ 5 & -3 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}$$

其中矢量 \mathbf{a} 和矢量 \mathbf{b} 各自代表 Ru(0001) 衬底上沿着 $[10\bar{1}0]$ 和 $[1\bar{1}20]$ 方向的基矢.

图 6(a) 展示了最后一种摩尔超结构,其大小适中,三度对称的性质最为明显,图中亮点呈现规律性排列.图 6(b) 是图 6(a) 中沿着绿线的高度分布图,可以看出这种摩尔超结构的周期性为 $4.576/3 = 1.525$ nm,数值上大约为石墨烯六圆环间距的 6 倍: $6 \times 2.46 \text{ \AA} = 14.76 \text{ \AA} = 1.476$ nm.其高度波动的范围大约在 75.1 pm (atop 区域和 Hcp 区域的最大高度差),这个测量值与理论计算值 74 pm 同样非常接近 [17],可以判断出这种摩尔超结构是来自石墨烯和 Ru(0001) 衬底以 16.1° 的夹角形成

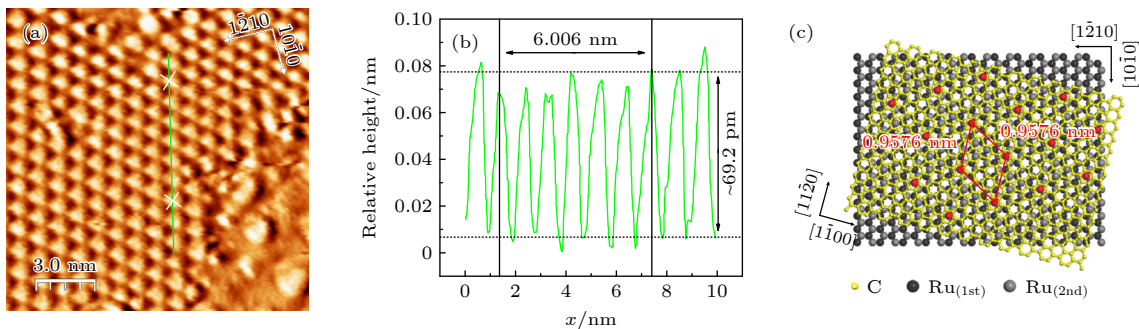


图 5 (a) 图 4(a) 中蓝框区域的摩尔超结构图 (13.9° 的摩尔超结构) ($15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, $V_T = -0.401 \text{ V}$, $I_T = 0.258 \text{ nA}$); (b) 图 (a) 中沿绿线的高度分布图; (c) 石墨烯与 Ru(0001) 衬底成 13.9° 夹角的摩尔超结构模拟图 (其中黑色圆球代表衬底第 1 层钌原子, 灰色圆球代表衬底第 2 层钌原子, 黄色部分为石墨烯)

Fig. 5. (a) STM topography of the blue rectangle area in Fig. 4(a) which is the superstructure of graphene on Ru (0001) with an angle of 13.9° ($15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, $V_T = -0.401 \text{ V}$, $I_T = 0.258 \text{ nA}$); (b) line profile along the green line outlined in panel (a); (c) the simulated image of the superstructure at a 13.9° angle to the ruthenium substrate, the unit cell is highlighted by the red rhombus (the black balls represent the first layer of ruthenium atoms, the gray balls represent the second layer of ruthenium atoms, and yellow small balls represent carbon atoms).

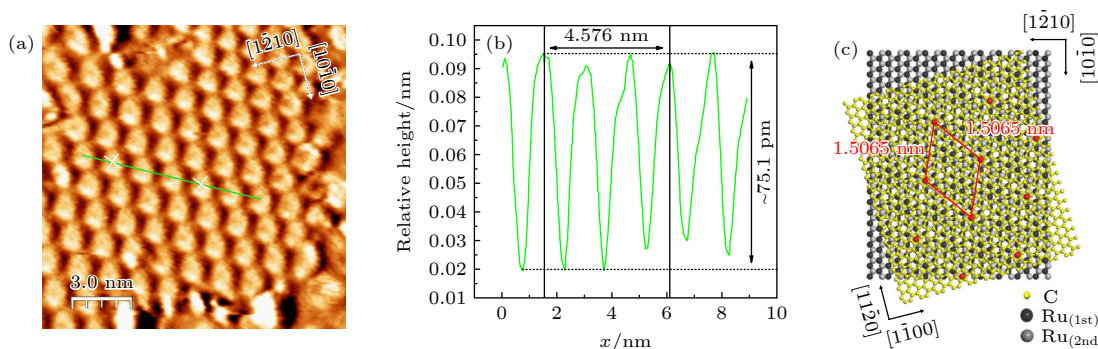


图 6 (a) 图 4(a) 中黄框区域的摩尔超结构图 (16.1° 的摩尔超结构) ($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$, $V_T = -0.401\text{ V}$, $I_T = 0.258\text{ nA}$); (b) 图 (a) 中沿着绿线的高度分布图; (c) 石墨烯与 Ru(0001) 衬底成 16.1° 夹角的摩尔超结构模拟图 (其中黑色圆球代表衬底第一层钌原子, 灰色圆球代表衬底第二层钌原子, 黄色部分为石墨烯)

Fig. 6. (a) STM topography of the yellow rectangle area in Fig. 4(a) which is the moiré superstructure of graphene on Ru (0001) with an angle of 16.1° ($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$, $V_T = -0.401\text{ V}$, $I_T = 0.258\text{ nA}$); (b) line profile along the green line outlined in panel (a); (c) the corresponding structural model, the unit cell is also highlighted by the red rhombus (the black balls represent the first layer of ruthenium atoms, the gray balls represent the second layer of ruthenium atoms, and yellow small balls represent carbon atoms).

的. 图 6(c) 展示出了这种超结构的模型图, 其超胞和最亮的区域同样用红色菱形和红色圆球标出, 超胞拥有 $(1.5065\text{ nm} \times 1.5065\text{ nm})R60^\circ$ 的对称性, 包括 (6×6) 个石墨烯六圆环. 同理, 超胞的晶格矢量可以写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 7 & -5 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}$$

其中矢量 \mathbf{a} 和矢量 \mathbf{b} 的含义与前文相同.

综上所述, 可以用 9,9'-二亚咕吨分子为前体, 通过自下而上的方法来实现制备石墨烯, 而由于制备出的石墨烯与 Ru(0001) 衬底存在晶格不匹配的问题, 不同区域的石墨烯碳原子与底部钌原子的相互作用也不同, 致使不同的摩尔超结构得以产生. 考虑到石墨烯的六圆环结构和左右对称性, 转角石墨烯会以 30° 为周期. Ru(0001) 上最常见的是 0° (30°) 转角的石墨烯, 其他角度的转角石墨烯则较为少见, 因为那些转角下的石墨烯结构并不是长程有序的, 加上钌衬底和石墨烯之间的作用力较强, 导致其他角度的超结构难以稳定存在, 而实验中观察到的这 3 种摩尔超结构则可能是来自于附近空间的局域限制.

4 总 结

基于 STM 扫描和 Material Studio 软件的模拟仿真, 研究了 9,9'-二亚咕吨分子的空间结构和吸附, 石墨烯量子点的结构以及 Ru(0001) 上 3 种摩尔超结构. 当将 9,9'-二亚咕吨分子沉积到 Ru(0001)

衬底上之后, 并未发现有序的吸附结构, 在逐步提升退火温度至 500 K 后, 发现 9,9'-二亚咕吨分子独立吸附在无定型石墨烯上, 模拟了分子的空间结构与吸附形貌, 同时发现的还有数种石墨烯量子点. 在退火温度提升至 650 K 后, 实现了在 Ru(0001) 衬底上自下而上制备石墨烯. 证明了 9,9'-二亚咕吨分子作为前体的优越性 (所需温度低), 该发现为优化石墨烯前体分子的选择铺平了道路. 同时 3 种摩尔超结构也被发现, 在对其周期性展开分析和经过理论模型的验证后, 确定了它们的转动角度分别为 6.3° , 13.9° 和 16.1° .

本文工作一方面进一步揭示了石墨烯摩尔超结构的多样性, 有利于更好地控制在 Ru(0001) 上石墨烯的生长; 另一方面, 这 3 种摩尔超结构也验证了石墨烯与钌衬底间强大的相互作用, 表明该系统可能适合作为纳米团簇和大分子阵列的基底.

参考文献

- [1] Berger C, Song Z M, Li X B, Wu X S, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T B, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [2] 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
- [3] Yi M, Shen Z G 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 11700
- [4] Li X S, Cai W W, An J H, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [5] Sun Z Z, Yan Z, Yao J, Beitler E, Zhu Y, Tour J M 2010 *Nature* **468** 549
- [6] Li Z C, Wu P, Wang C X, Fan X D, Zhang W H, Zhai X F, Zeng C G, Li Z Y, Yang J L, Hou J G 2011 *ACS Nano* **5**

- 3385
- [7] Chen Q Y, Song J J, Jing L W, Huang K K, He P M, Zhang H J **2020** *Chin. Phys. B* **29** 026801
 - [8] Song J J, Zhang H J, Zhang Y X, Cai Y L, Bao S N, He P M **2016** *Appl. Surf. Sci.* **367** 424
 - [9] Zhang H J, Lü B, Lu Y H, Huang H, Li H Y, Bao S N, He P M **2006** *Chin. Phys.* **15** 1892
 - [10] N'Diaye A T, Bleikamp S, Feibelman P J, Michely T **2006** *Phys. Rev. Lett.* **97** 215501
 - [11] Hattab H, N'Diaye A T, Wall D, Jnawali G, Coraux J, Busse C, van Gastel R, Poelsema B, Michely T, Meyer zu Heringdorf F J, Horn-von Hoegen M **2011** *Appl. Phys. Lett.* **98** 141903
 - [12] Ueta H, Saida M, Nakai C, Yamada Y, Sasaki M, Yamamoto S **2004** *Surf. Sci.* **560** 183
 - [13] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A **2008** *Nat. Mater.* **7** 406
 - [14] Wang B, Bocquet M L, Marchini S, Gunther S, Wintterlin J **2008** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3530
 - [15] Martoccia D, Willmott P R, Brugger T, Björck M, Günther S, Schlepütz C M, Cervellino A, Pauli S A, Patterson B D, Marchini S, Wintterlin J, Moritz W, Greber T **2008** *Phys. Rev. Lett.* **101** 126102
 - [16] Vázquez de Parga A L, Calleja F, Borca B, Passeggi M C G, Hinarejos J J, Guinea F, Miranda R **2008** *Phys. Rev. Lett.* **100** 056807
 - [17] Zhang L N, Dong J C, Guan Z Y, Zhang X Y, Ding F **2020** *Nanoscale* **12** 12831
 - [18] Wang B, Bocquet M L **2012** *Nanoscale* **4** 4687
 - [19] Zhang L Z, Du S X, Sun J T, Huang L, Meng L, Xu W Y, Pan L D, Pan Y, Wang Y L, Hofer W A, Gao H J **2014** *Adv. Mater. Interfaces* **1** 1300104
 - [20] Han Y and Evans J W **2015** *J. Chem. Phys.* **143** 164706
 - [21] Juan D A, Mariano D J S, Jose M G R **2019** *J. Phys. Chem. C* **123** 5525
 - [22] Ren J D, Guo H M, Pan J B, Zhang Y F, Yang Y F, Wu X, Du S X, Ouyang M, Gao H J **2017** *Phys. Rev. Lett.* **119** 176806
 - [23] Zhang Z M, Zhang W H, Fu Y S **2019** *Acta Phys. Sin.* **68** 226801 (in Chinese) [张志模, 张文号, 付英双 **2019** 物理学报 **68** 226801]
 - [24] Peng J P, Zhang H M, Song C L, Jiang Y P, Wang L L, He K, Xue Q K, Ma X C **2015** *Chin. Phys. Lett.* **32** 068104
 - [25] Horcas I, Fernández R, Gomez-Rodriguez J M, Colchero G, Baro A M **2007** *Rev. Sci. Instrum.* **78** 013705
 - [26] Lu B, Zhang H J, Tao Y S, Huang H, Li H Y, Bao S N, He P, Chen Q **2005** *Appl. Phys. Lett.* **86** 061915
 - [27] Cui Y, Fu Q, Zhang H, Bao X H **2011** *Chem. Commun.* **47** 1470
 - [28] Bacon M, Bradley S J, Nann T **2014** *Part. Part. Syst. Charact.* **31** 415
 - [29] Feng W, Lei S L, Li Q X, Zhao A D **2011** *J. Phys. Chem. C* **115** 24858
 - [30] Jiang D E, Du M H, Dai S **2009** *J. Chem. Phys.* **130** 074705
 - [31] Thiemann F L, Rowe P, Zen A, Muller E A, Michaelides A **2021** *Nano Lett.* **21** 8143
 - [32] Bhattarai B, Biswas P, Raymond A F, Drabold D A **2018** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 19546
 - [33] Kumar A, Wilson M, Thorpe M F **2012** *J. Phys. Condens. Matter* **24** 485003
 - [34] Yan Y B, Gong J, Chen J, Zeng Z P, Huang W, Pu K Y, Liu J Y and Chen P **2019** *Adv. Mater.* **31** 1808283
 - [35] Ye R Q, Peng Z W, Metzger A, Lin J, Mann J A, Huang K W, Xiang C S, Fan X J, Samuel E L G, Alemany L B, Martí A A, Tour J M **2015** *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **7** 7041
 - [36] Tomanek D, Louie S G, Mamin H J, Abraham D W, Thomson R E, Ganz E, Clarke J **1987** *Phys. Rev. B* **35** 7790
 - [37] Wan X, Chen K, Liu D Q, Chen J, Miao Q, Xu J B **2012** *Chem. Mater.* **24** 3906
 - [38] Talirz L, Ruffieux P, Fasel R **2016** *Adv. Mater.* **28** 6222
 - [39] Talirz L, Söde H, Cai J M, Ruffieux P, Blankenburg S, Jafaar R, Berger R, Feng X L, Müllen K, Passerone D, Fasel R, Pignedoli C A **2013** *J. Am. Chem. Soc.* **135** 2060
 - [40] Jing L W, Song J J, Zhang Y X, Chen Q Y, Huang K K, Zhang H J, He P M **2019** *Chin. Phys. B* **28** 076801
 - [41] N'Diaye A T, Coraux J, Plasa T N, Busse C, Michely T **2008** *New J. Phys.* **10** 043033

Adsorption behavior of 9,9'-Dixanthylidene and moiré superstructure on Ru(0001)

Huang De-Rao¹⁾ Song Jun-Jie^{2)†} He Pi-Mo¹⁾

Huang Kai-Kai¹⁾ Zhang Han-Jie^{1)‡}

¹⁾ (*School of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

²⁾ (*Department of Fundamental and Social Science, Zhejiang University of Water Resources and Electric Power, Hangzhou 310018, China*)

(Received 27 May 2022; revised manuscript received 30 June 2022)

Abstract

This paper reports the adsorption behavior of the 9,9'-Dixanthylidene on Ru(0001), the bottom-up fabrication of graphene is also investigated through a scanning tunneling microscope (STM). We analyze the spatial structure of 9,9'-Dixanthylidene molecules which are randomly dispersed on a Ru(0001) substrate in the sub-monolayer coverage. Then we bottom-up fabricate the graphene on the Ru(0001) substrate with the 9,9'-Dixanthylidene molecules as the precursor. Three kinds of moiré superstructures with different rotation angles (6.3° , 13.9° , and 16.1°) are found after implementing high temperature annealing in ultrahigh vacuum. This result provides data support for the study of moiré superstructures on Ru(0001) substrate and lays a solid foundation for further scientific research based on graphene/Ru(0001).

Keywords: 9,9'-Dixanthylidene, graphene, Ru(0001), scanning tunneling microscopy

PACS: 68.37.Ef, 68.43.Fg, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.71.20221057

† Corresponding author. E-mail: songjunjiez@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: zhj_fox@zju.edu.cn

Ru(0001)上的9,9'-二亚咕吨分子吸附行为和石墨烯摩尔超结构

黄德饶 宋俊杰 何丕模 黄凯凯 张寒洁

Adsorption behavior of 9,9'-Dixanthylidene and moiré superstructure on Ru(0001)

Huang De-Rao Song Jun-Jie He Pi-Mo Huang Kai-Kai Zhang Han-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 216801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221057

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221057>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

扫描电子显微镜法测定金属衬底上石墨烯薄膜的覆盖度

Coverage measurement of graphene film on metallic substrate using scanning electron microscopy

物理学报. 2018, 67(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172654>

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy

物理学报. 2020, 69(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124>

碳纳米管受限空间对共轭高分子聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)链段运动行为的影响

Confinement effect of carbon nanotubes on the chain mobility of conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)

物理学报. 2019, 68(2): 026402 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182008>

碳化硅衬底上外延双层石墨烯的电输运性质

Electron transport property of epitaxial bilayer graphene on SiC substrate

物理学报. 2022, 71(12): 127204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220062>