

样得到的诱导电荷密度与门电压的线性关系： $\alpha = 7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$ 。通过改变门电压，就可以使得石墨烯中的载流子浓度连续地变化，甚至可从空穴型变为电子型，如图 3.1(c)和(d)所示。

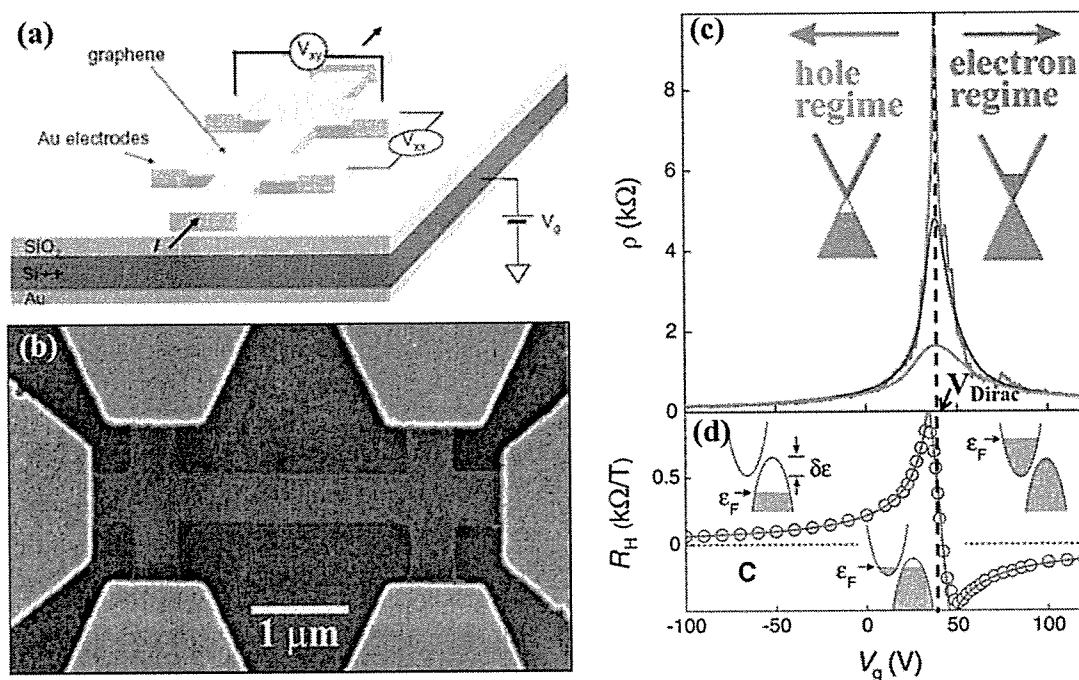


图 3.1 (a)、(b) 石墨烯器件的示意图和扫描电镜图。(c) 电阻随门电压变化的关系图。从上到下的三条线对应  $T=5 \text{ K}$ 、 $70 \text{ K}$  和  $300 \text{ K}$ 。(d)  $T=5 \text{ K}$  时，霍尔系数随门电压变化的关系图。

化学掺杂的方法也可以用来调节石墨烯中载流子的浓度。Klaus Kern 研究组 [11] 在  $SiC(0001)$  表面外延生长的石墨烯上沉积金属 Bi 原子或 Au 原子，发现石墨烯中的电子会转移到原子上，使得石墨烯的 Dirac 点向费米能级处移动，最终可越过费米面，使得载流子类型从电子型变为空穴型，如图 3.2 所示。我们注意到，沉积金属原子后，石墨烯的线性色散关系依然可以保持，表明其能带结构未受影响，金属原子与石墨烯之间没有形成共价键。其线宽有所展宽，这是由于原子在表面形成无序的团簇造成的。在石墨烯表面沉积有机分子，也可以实现其 P 型掺杂。W. Chen 等人 [9] 研究了  $SiC$  外延石墨烯的功函数随沉积的有机分子 ( $F4\text{-TCNQ}$ ) 的覆盖度的变化，发现电子会从石墨烯转移到分子中，但只发生在界面处，如图 3.3 所示。C. Coletti 等人 [10] 利用 ARPES 研究了分子吸附诱导的电子转移，得到了同样的结论。吸附分子后，石墨烯依然保持原有的能带结构。

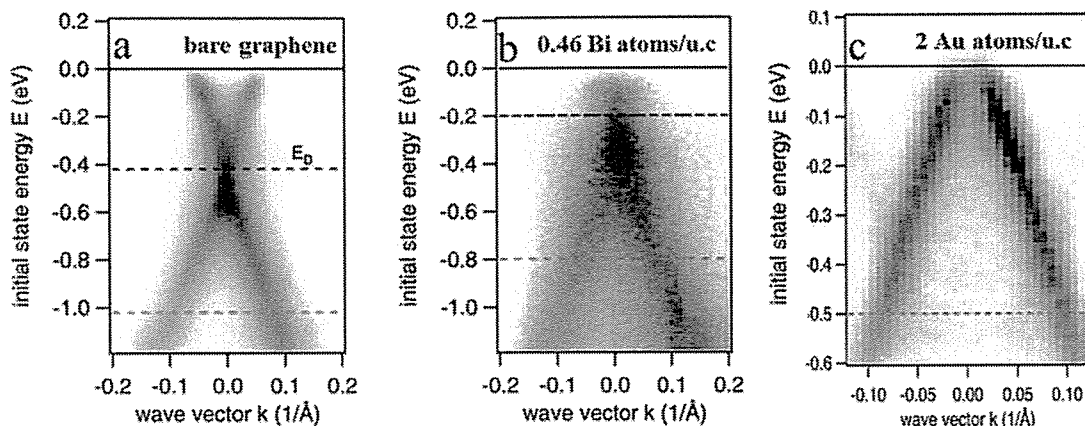


图 3.2 掺杂的石墨烯的 ARPES 图。(a) 本征石墨烯, (b) 掺 Bi 石墨烯, (c) 掺 Au 石墨烯。

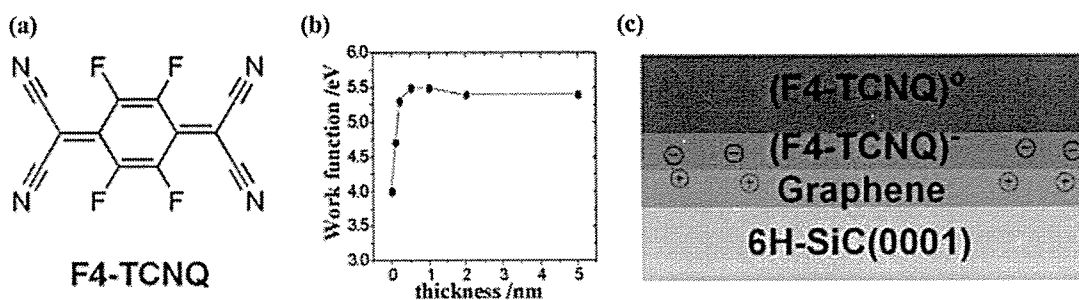


图 3.3 (a) F4-TCNQ 分子结构图。(b) 石墨烯的功函数随分子覆盖度的变化。

(c) F4-TCNQ 与石墨烯界面电子转移示意图。

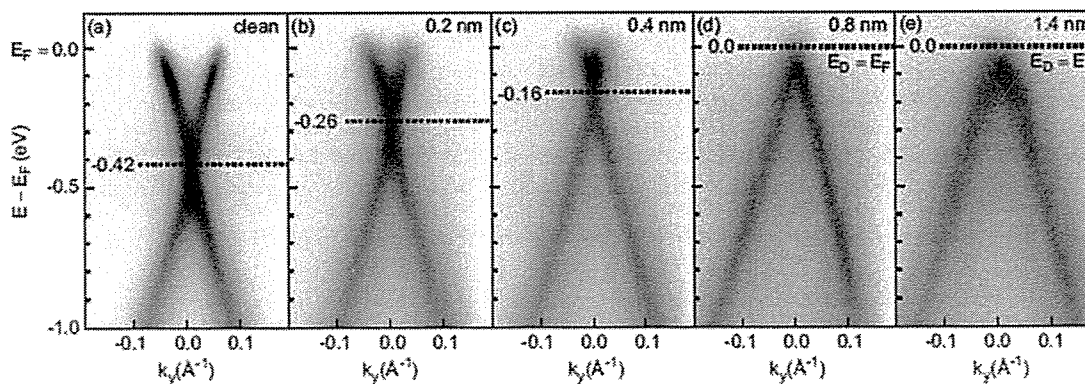


图 3.4 不同 F4-TCNQ 分子覆盖度下的外延石墨烯的 ARPES 图。

分子吸附到石墨烯表面会诱导电子转移, 分子在石墨烯表面还可以形成自组装有序结构。几个研究组分别研究了在不同温度下 PTCDA 分子在外延石墨烯表面的自组装结构, 如图 3.5 所示。在 4.7 K PTCDA 分子组装成周期性的 brick-wall 结构[12]; 在 77 K 和 300 K, PTCDA 分子组装成周期性的 herringbone 结构[13,

14]。

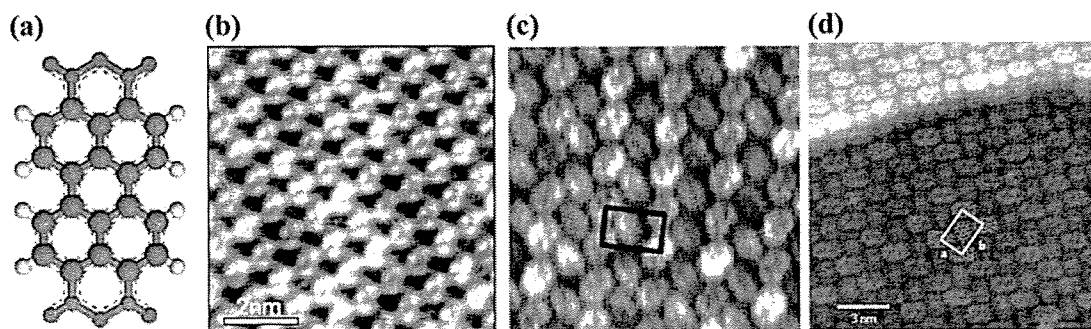


图 3.5 (a) PTCDA 分子结构图。(b)-(d) 不同温度下, PTCDA 分子的自组装结构。

(b) 4.7 K, (c) 77 K, (d) 300 K。

之前的研究中,大家只关注分子在石墨烯表面的自组装结构,关于分子与石墨烯间相互作用的研究比较少;研究石墨烯与分子间的电荷转移时,都是宏观测量,局域的观测鲜有报导。在本章中,我们研究了  $F_{16}CuPc$  分子在石墨烯表面的自组装结构,并结合第一性原理计算的方法,详细讨论了分子与石墨烯间的相互作用。我们利用 STM/STS 研究了分子吸附到石墨烯表面后局域的电子转移并讨论了对石墨烯电子结构的影响。

## 3.2 实验方法

实验是在日本 Unisoku 公司生产的超高真空低温强磁场(2.25K, 7T)扫描隧道显微镜以及分子束外延生长(UHV-LT-STIM-MBE)联合系统上进行的,背底真空维持在  $1 \times 10^{-10}$  Torr。石墨烯是用热解 6H-SiC(0001)的方法制备的。 $F_{16}CuPc$  分子是用 K-Cell 蒸发沉积到石墨烯表面,沉积时衬底保持在室温,速率为 $\sim 0.01$  ML/min。1ML 定义为石墨烯表面完全被  $F_{16}CuPc$  分子覆盖后面密度,约为  $10^{13}$  分子/平方厘米。通过控制沉积时间,我们可制备出不同覆盖度的样品。因电子转移发生在界面处,我们重点研究了亚单层情况下的结构和电子性质。

样品生长完成后,被传至低温 STM 部分进行 STM/STS 的观测。所有的 STM 测量都是在恒流模式下进行的,样品温度一般维持在 4.8 K (液氮降温)。使用的针尖是化学方法腐蚀的钨针。 $dI/dV$  谱是利用标准的锁相技术得到的,其中交流调制信号的振幅为 20 mV,频率 987.5 Hz。

### 3.3 实验结果及讨论

#### 3.3.1 石墨烯的制备和表征

$SiC$  传入真空腔后, 首先在  $650^{\circ}C$  除气约 3-4 个小时, 除去表面吸附的有机物、气体和水分等。在通  $Si$  的气氛下加热  $SiC$  到  $850^{\circ}C$ , 可以在保持  $SiC$  原来的台阶的前提下, 有效地去除表面的氧化物, 同时形成  $3 \times 3$  重构表面, 如图 3.6(a) 和(b)所示。进一步, 在没有  $Si$  的气氛下加热  $SiC$  到  $1300^{\circ}C$ , 可以得到单层和双层石墨烯共存的样品表面。图 3.6(c)表明此时样品表面的台阶形貌已经变得杂乱无序, 无法分辨出原始的  $SiC$  台阶, 同时会出现一些高达几纳米的深坑。

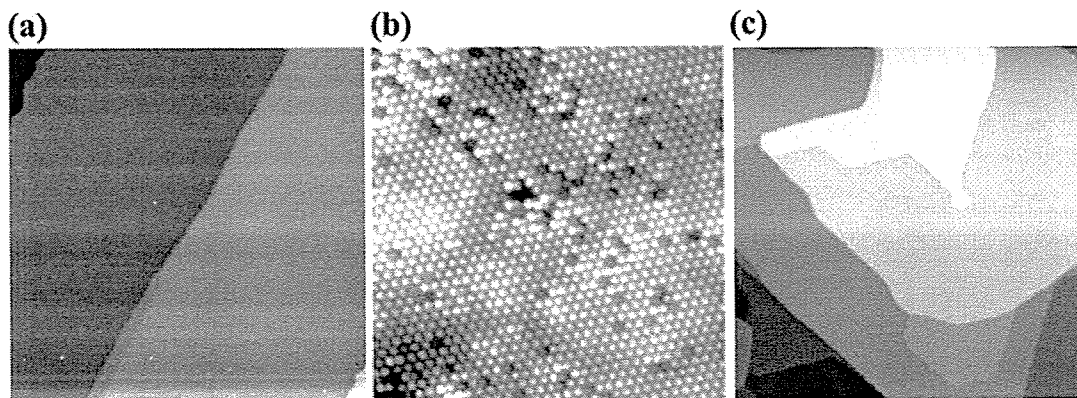


图 3.6 (a)、(b) 在  $Si$  束流下加热到  $850^{\circ}C$  的  $6H-SiC(0001)-3 \times 3$  表面。(a)  $300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ ,  $-7.0\text{ V}$ ,  $0.1\text{ nA}$ , (b)  $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ,  $3\text{ V}$ ,  $0.1\text{ nA}$ 。(c) 没有  $Si$  束流下加热到  $1300^{\circ}C$  的  $6H-SiC(0001)$ -graphene 表面( $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ ,  $4\text{ V}$ ,  $0.1\text{ nA}$ )。

单层和双层石墨烯在 STM 形貌图中可以清晰地辨别出来。图 3.7 (a) 和 (b) 给出了单层石墨烯 (MEG) 和双层石墨烯 (BEG) 的原子分辨图像。MEG 是六角蜂窝状结构, BEG 是密堆积的三角结构, 这可以简单地由石墨烯层间的 AB 堆垛顺序来解释。在 MEG 和 BEG 图中, 缓冲层 (buffer layer)  $6 \times 6$  重构清晰可见。由于 BEG 对  $6 \times 6$  重构的屏蔽作用更强一些, 因此 MEG 图中的  $6 \times 6$  重构更明显, MEG 的粗糙度也较大。利用这个性质, 我们可以很方便地区分出 MEG 和 BEG 的区域, 如图 3.7 (c) 和 (d) 所示。通过 MEG 和 BEG 的分界面以及

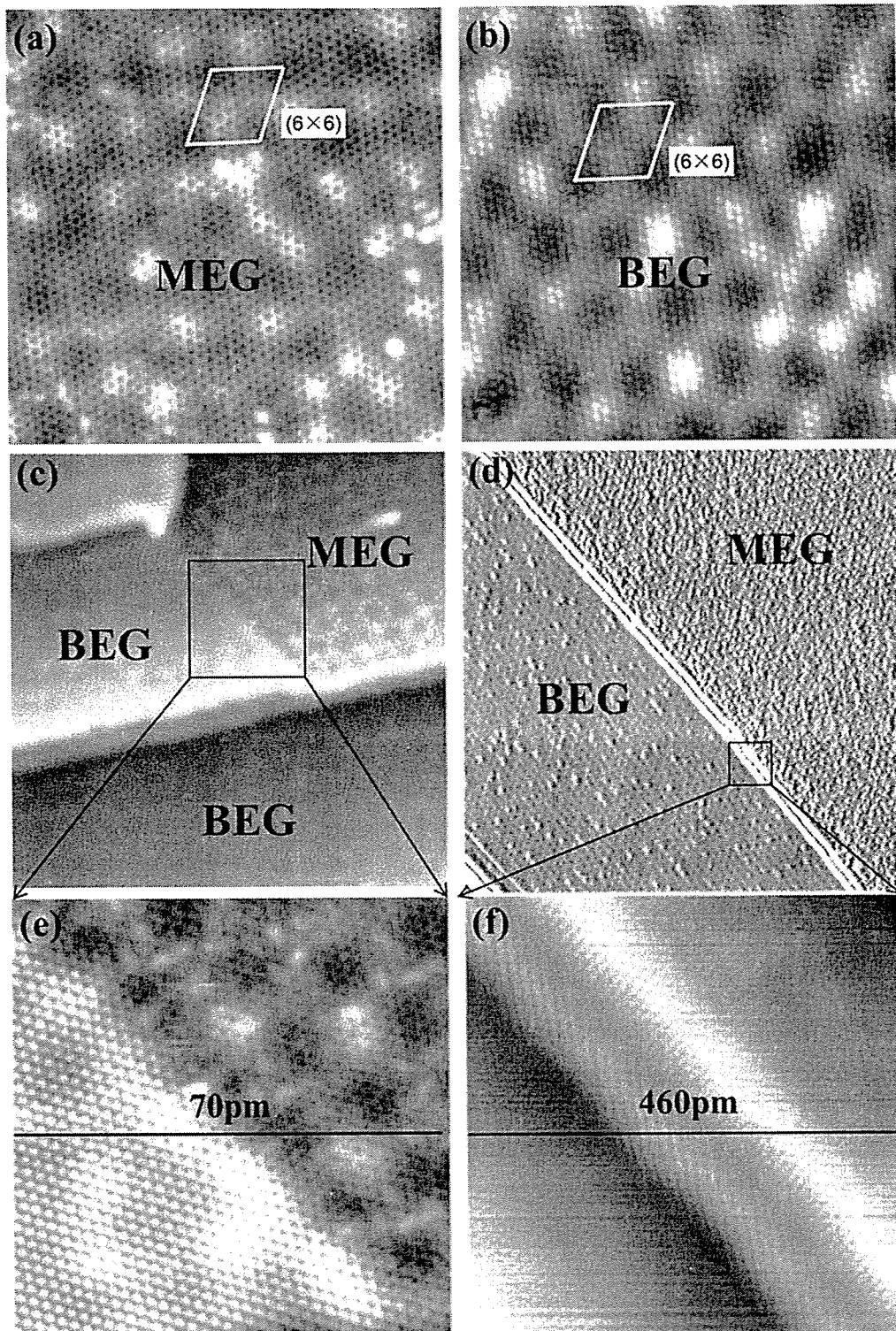


图 3.7 (a)、(b) 单层石墨烯和双层石墨烯的原子分辨图像( $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ )。 (a)  $0.1 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ , (b)  $0.03 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ 。 (c) 高分辨的单层和双层石墨烯共存的 STM 图 ( $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ,  $-0.8 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ )。 (d) 大范围的单层和双层石墨烯共存的 STM 图 ( $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ,  $4 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ )。 (e) 单层和双层石墨烯边界的原子分辨 STM 图 ( $8 \text{ nm} \times 8 \text{ nm}$ ,  $-0.8 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ )。 (f) 跨台阶的原子分辨 STM 图 ( $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ,  $3 \text{ V}$ ,  $0.7 \text{ nA}$ )。

跨过两个  $SiC$  台阶的原子分辨像 (图 3.7 (e) 和 (f)), 我们发现顶层的石墨烯是连续的, 甚至可以连续地跨过  $SiC$  台阶。在同一  $SiC$  台面上外延生长的双层石墨烯比单层石墨烯高 70 pm, 这些结果与 H. Huang 等人的结论是一致的[15], 可以用 “bottom-up” 生长模型来解释, 如图 3.8 所示。

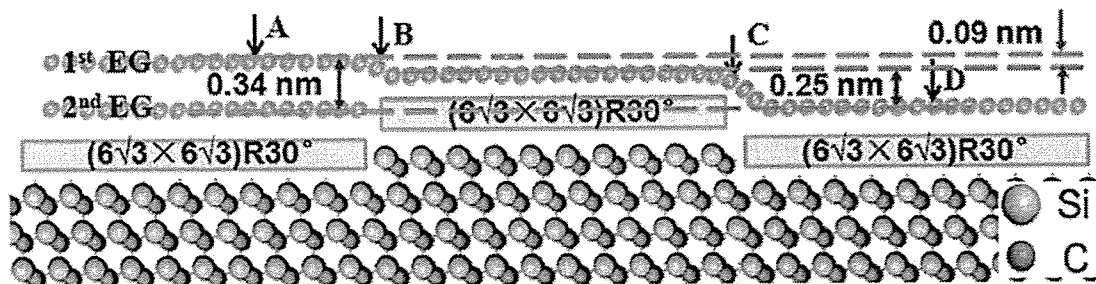


图 3.8 外延石墨烯的 “bottom-up” 生长模型。

单层和双层石墨烯除了利用 STM 形貌图的区别加以区分, 也可以利用 STS 谱进行分辨。图 3.9 给出了 MEG 和 BEG 的 STS 谱。我们注意到, 这两条  $dI/dV$  谱线有一个共同的特点: 存在一个关于零偏压 (对应于费米能级) 对称的  $\sim 130$  meV 大小的能隙。同样的能隙在沉积在  $SiO_2$  表面的机械剥离的石墨烯中也被观测到[16]。这样一个能隙并不是石墨烯本征的电学性质, 而是在 STS 测量中产生的非弹性隧穿导致的。石墨烯中存在垂直表面、能量为 67 meV 的声子, 当电子的能量大于声子的能量时, 电子会将部分能量传递给声子, 打开非弹性隧穿过程, 导致电导值增加。外延石墨烯的能隙与机械剥离石墨烯的能隙幅度相同, 表明外延石墨烯中 C 原子的振动未受影响, 即意味着 MEG 与 buffer layer 之间没有形成

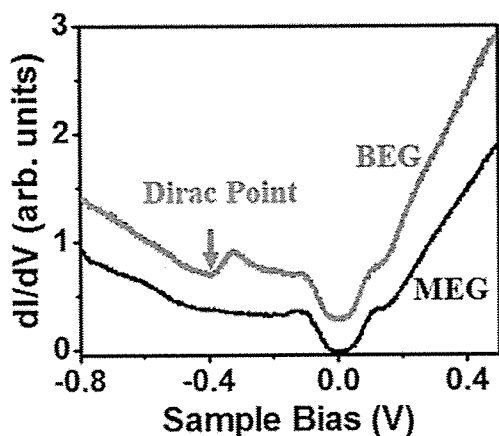


图3.9 MEG和BEG的STS谱。

做谱条件:  $V = 0.3V$ ,  $I = 0.1$  nA。

共价键, 是一种范德瓦尔斯相互作用。在 BEG 的 STS 谱中, 在负偏压处, 紧随电导极大值之后存在一电导极小值 (如图 3.9 箭头所示), 而在 MEG 的 STS 谱中则没有类似的特征。根据石墨烯的能带结构以及之前的研究[16], 电导极小值点对应石墨烯的 Dirac 点。在 MEG 中, 由于 buffer layer 对隧道电流的贡献很大, 导致 Dirac 点的特征不是很明显。我们利

用在 STS 谱中 Dirac 点是否被观察到来区分 MEG 和 BEG。由于衬底的影响, BEG 的电子结构也不均匀。我们测量了大于 50 个点, 得到 BEG 的 Dirac 点的位置  $E_D(B) = -390 \pm 15$  meV。虽然我们无法直接从 STS 谱中得到 MEG 的 Dirac 点的位置, 但通过角分辨光电子谱的研究我们知道, 它比 BEG 的 Dirac 点低 140 meV, 因此  $E_D(M) = \sim -550$  meV。

### 3.3.2 $F_{16}CuPc$ 分子的选择性吸附行为

$F_{16}CuPc$  分子是一类  $\pi$  共轭的有机分子, 它的分子结构示意图显示在图 3.10 (a) 中。它作为比较强的电子受体, 已经广泛地应用于有机半导体器件中。图

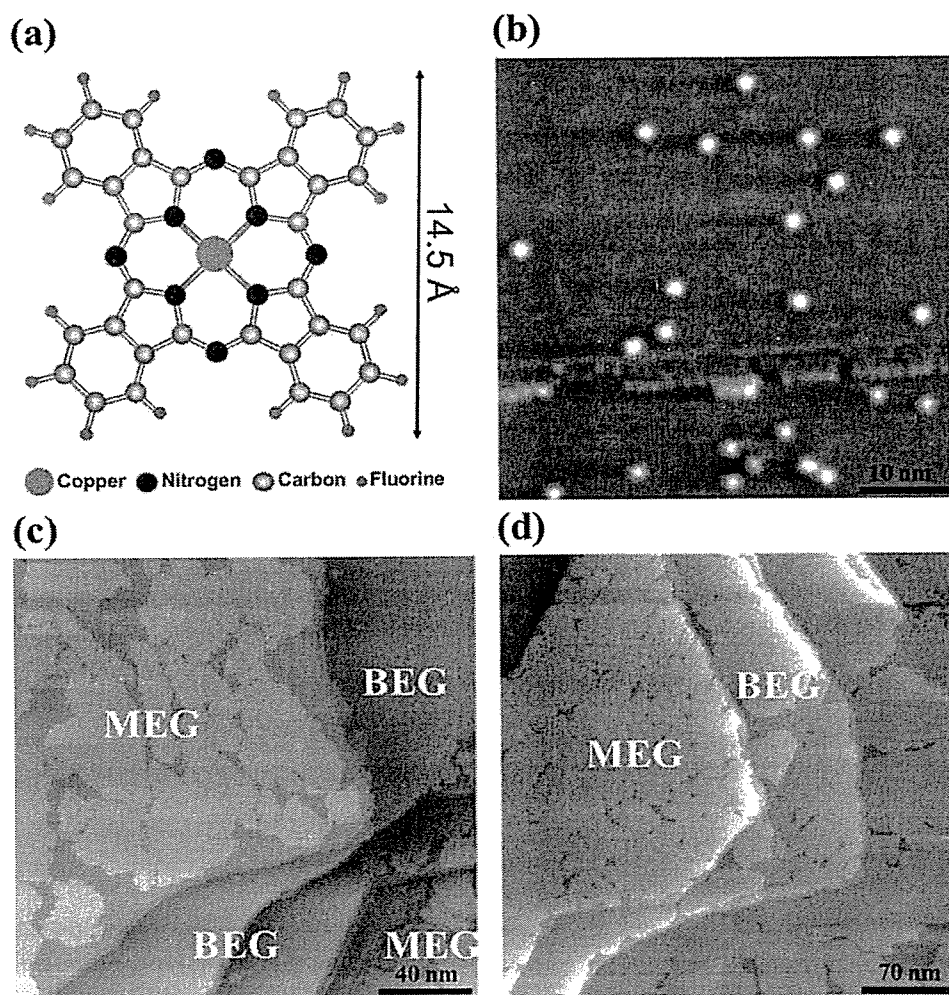


图 3.10 (a)  $F_{16}CuPc$  分子的结构示意图。(b)-(d) 不同覆盖度下,  $F_{16}CuPc$  分子吸附在外延石墨烯上的 STM 形貌图。(b) 0.1 ML ( $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$ , 2.3 V, 0.1 nA), (c) 0.4 ML ( $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ , 5.0 V, 0.1 nA), (d) 0.9 ML ( $350\text{ nm} \times 350\text{ nm}$ , 5.0 V, 0.1 nA)。

3.10(b)-(d) 显示的是在逐步增加覆盖度的情形下,  $F_{16}CuPc$  分子在石墨烯上的吸附行为。当生长 0.1 ML 时 (图 3.10 (b)),  $F_{16}CuPc$  分子优先吸附在下台阶边缘, 表明室温下, 分子在石墨烯上的扩散速度是很快的。当增加覆盖度到 0.4 ML (图 3.10 (c)), 下台阶边缘吸附满后, 分子开始在某些台面上随机地聚集并自组装成二维的分子岛。当覆盖度为 0.9 ML 时, 随机的聚集最终使得分子自组装成多畴的分子单层膜, 如图 3.10 (d) 所示。图 3.11 显示的是在分子膜上得到的放大的高分辨的 STM 图像, 其中每个分子都表现出四瓣结构, 与它的分子结构图一致。这表明  $F_{16}CuPc$  分子平铺在石墨烯表面上, 它的  $\pi$  平面与表面平行。分子密堆积的方向粗略地与石墨烯中 C-C 键的方向一致。吸附的分子有两种取向, 标记为  $\alpha$  和  $\beta$ , 如图 3.11 所示。每种取向的分子排列成一条直的分子链, 如图 3.11 中的虚线所示。自组装的分子单层膜主要由  $\alpha$  和  $\beta$  链交替排列而成 (>90%), 我们称之为  $\alpha\beta$  相。类似的结构在  $F_{16}CuPc$  吸附在高定向热解石墨的体系中也观察到 [18]。两个体系的明显区别在于在后者中, 分子更倾向于形成相邻  $\alpha$  链的排列, 称作  $\alpha\alpha$  相。比较两个相的分子密度,  $\alpha\alpha$  相 (0.946 分子/平方纳米) 要比  $\alpha\beta$  相 (0.874 分子/平方纳米) 高。我们的体系具有较低的分子密度表明分子和石墨烯间的电荷转移量较大。

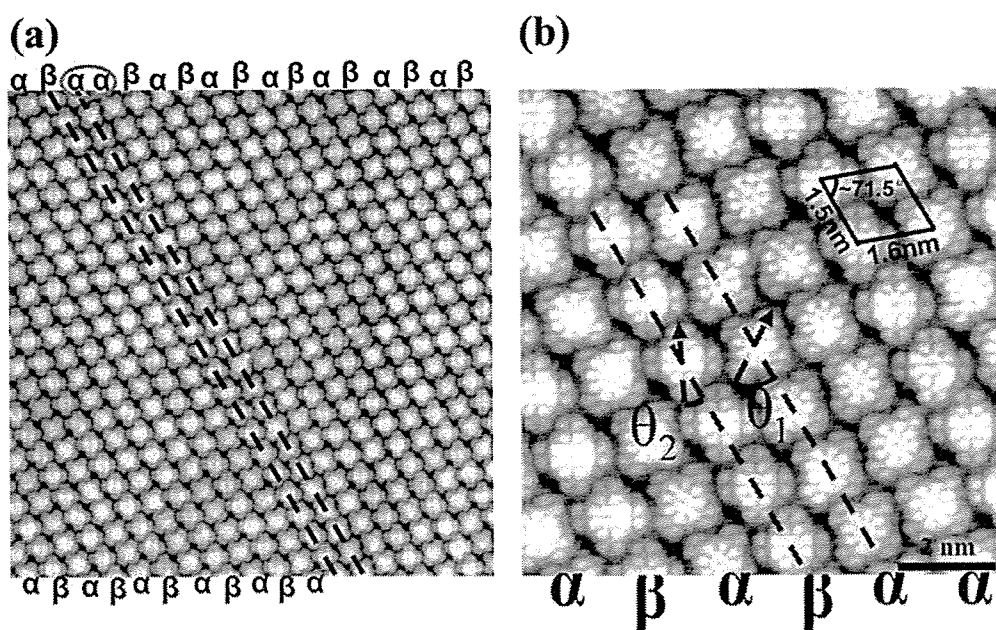


图 3.11 吸附在石墨烯上的分子的高分辨 STM 图像。(a)  $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ , 1.5 V, 0.1 nA, (b)  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ , 1.5 V, 0.1 nA。

虽然分子与石墨烯间的相互作用比较弱,但在低覆盖度下也存在单个分子以及在高覆盖度下形成多畴的单层膜,表明分子在表面的扩散也是有限的。第一性原理计算表明分子在 MEG 表面的扩散势垒为 $\sim 0.2$  eV。有意思的是,这个体系会出现选择性吸附行为。如图 3.10 (c) 所示,分子岛只在某些台面上形成并随机的分布,而在另一些台面上则没有。在低偏压下扫图,利用针尖的扰动将分子移走,我们发现分子覆盖下的区域是 MEG,没有分子覆盖的台面是 BEG。当 MEG 的表面被覆盖满后,继续增加覆盖度,分子开始占据 BEG 表面。显然,这不是一个动力学控制决定的现象。下面我们就来讨论一下为什么  $F_{16}CuPc$  分子优先吸附在 MEG 表面。

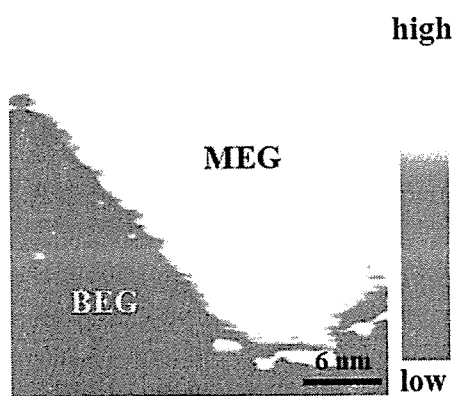


图 3.12 MEG 和 BEG 的  $dI/dV$  图。

做谱条件:  $V = 0.03V$ ,  $I = 0.1$  nA。

前面我们提到,MEG 和 BEG 的一个明显的区别在于他们的 Dirac 点的位置,  $E_D(M)$  要比  $E_D(B)$  更远离费米面约 140 meV。不同的 Dirac 点位置对应着不同的费米能级处态密度 ( $LDOS(E_F)$ )。图 3.12 显示的是 MEG 和 BEG 的费米能级附近的态密度,从中我们可以清楚地看到 MEG 的态密度要高于 BEG 的。由于 buffer layer

会向石墨烯转移电子,而且 BEG 层间的屏蔽长度小( $< 1.4$  Å) [19],因此 BEG 顶层的电荷密度要远小于 MEG 的。

类似的选择性吸附行为在 Pb 岛表面生长 CoPc 分子的实验中也观察到 [20]。  $F_{16}CuPc$  分子与 CoPc 分子的结构和性质相似,因此选择性吸附行为在 Pb 和石墨烯表面都会发生。图 3.13 (a) 和 (c) 给出的是  $F_{16}CuPc$  分子和 CoPc 分子吸附在 Pb 岛表面的形貌图,可以看出两者表现出相同的吸附行为。吸附次序与量子阱态调制的费米能级处态密度间具有一一对应的关系,如图 3.13 (e) 和 (f) 所示。  $F_{16}CuPc$  分子和 CoPc 分子在 Pb 岛表面均自组装成有序的周期结构,但它们的晶胞是不同的,如图 3.13 (b) 和 (d) 所示。  $F_{16}CuPc$  分子构成菱形晶胞,晶格常数  $a = 1.5$  nm, 夹角  $\theta = 73^\circ$ ; CoPc 分子构成正方形晶胞,晶格常数  $a = 1.4$  nm。比较两种分子的分子密度,  $F_{16}CuPc$  (0.465 分子/平方纳米) 的要小于

CoPc (0.510 分子/平方纳米) 的。这主要是因为  $F_{16}CuPc$  分子的得电子能力比 CoPc 强, 较多的电荷转移量对应着较低的分子密度, 这与分子吸附在石墨烯上的结论是一致的。

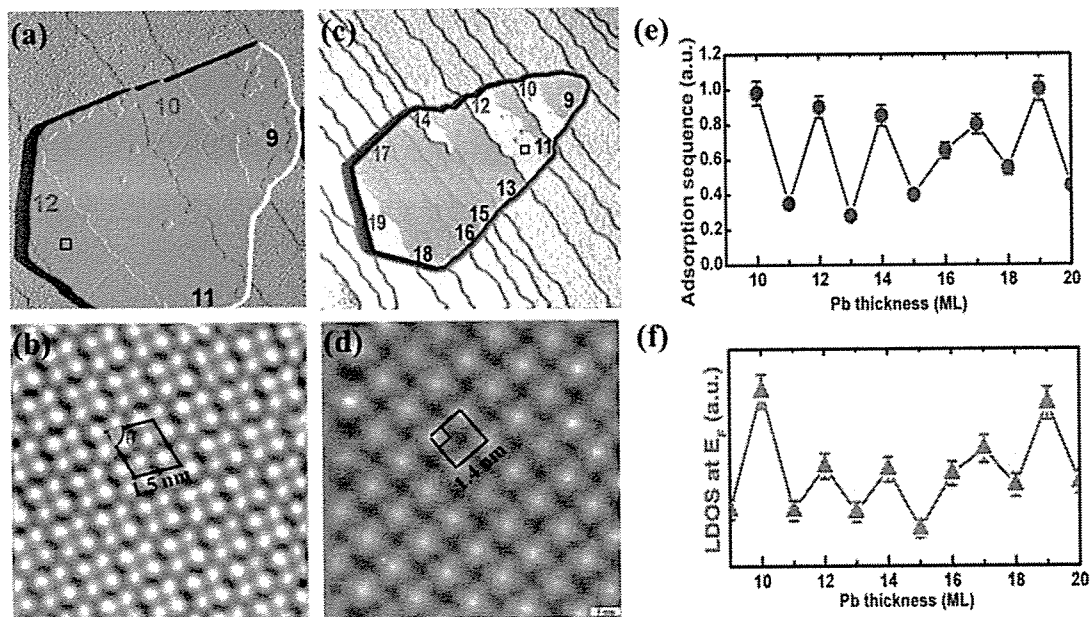


图 3.13 (a)-(d)  $F_{16}CuPc$  和 CoPc 吸附在 Pb 岛表面的形貌图及高分辨 STM 图像。

(a)  $F_{16}CuPc$  ( $480\text{ nm} \times 480\text{ nm}$ , 5.0 V, 0.1 nA), (b)  $F_{16}CuPc$  ( $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ , 10 mV, 0.1 nA),  
(c) CoPc ( $700\text{ nm} \times 700\text{ nm}$ , 5 V, 0.1 nA), (d) CoPc ( $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ , -0.5 V, 0.1 nA).  
(e)、(f) 吸附次序和费米能级处态密度随 Pb 膜厚度的变化关系。

第一性原理计算结果表明  $F_{16}CuPc$  分子在 MEG 和 BEG 的吸附能分别为 2.3 eV 和 2.0 eV。两者之间 0.3 eV 的能量差和 0.2 eV 的扩散势垒就可以很好的解释我们前面观察到的选择性吸附现象。

为了更清楚地理解分子在石墨烯表面形成的有序结构, 我们进行了第一性原理密度泛函理论 (DFT) 的计算来模拟这个吸附系统。采用周期性边界条件, 我们研究了在分离的石墨烯上包含一个 ( $\alpha\alpha$  相) 和两个 ( $\alpha\beta$  相)  $F_{16}CuPc$  分子的超晶胞。我们考虑了中性的和带电的两个系统, 后者是用来模拟 buffer layer 对石墨烯的电荷转移。对 MEG 和 BEG, 费米能级分别位于 Dirac 点以上约 0.6 eV 和 0.4 eV, 这对应着每个 C 原子带 0.01 e 和 0.005 e 的电荷。从图 3.11 (b) 中得到,  $F_{16}CuPc$  分子的周期结构的晶胞大小为  $1.5 \times 1.6\text{ nm}^2$ , 夹角  $\theta = 71.5^\circ$ , 这表明分子在石墨烯上形成非公度结构。最匹配的晶胞为  $(4,3) \times (3,4)$ , 大小为  $14.961\text{ \AA}$ ,

夹角  $\theta = 69.4^\circ$ , 如图 3.14 所示。下面我们就利用  $(4,3) \times (3,4)$  的模型来模拟  $\alpha\alpha$  相,

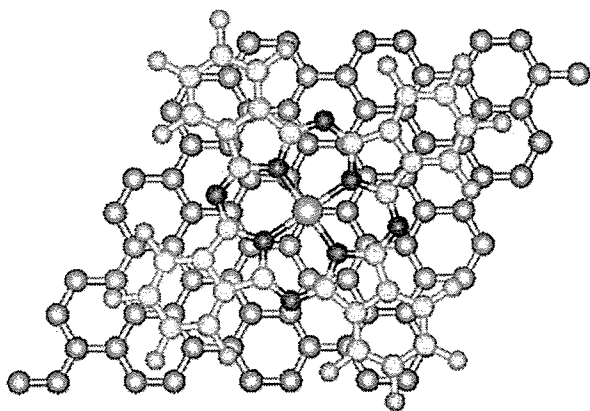


图 3.14  $F_{16}\text{CuPc}/\text{graphene } (4,3) \times (3,4)$

利用  $(4,3) \times (6,8)$  的模型来模拟  $\alpha\beta$

相。计算结果表明  $\alpha\alpha$  相和  $\alpha\beta$  相的分子间均为吸引相互作用 ( $\sim 0.5\text{--}0.7$  eV), 而且  $\alpha\beta$  相在能量上更稳定, 比  $\alpha\alpha$  相低 0.22 eV。理论计算结果与实验结果一致, 表明形成的  $\alpha\beta$  相是  $F_{16}\text{CuPc}$ -graphene 相互作用和分子间吸引相互作用精细平衡的结果。

### 3.3.3 $F_{16}\text{CuPc}$ 分子与石墨烯的电子相互作用

图 3.15 显示的是吸附在 MEG 和 BEG 上的  $F_{16}\text{CuPc}$  分子的 STS 谱, 这为研究分子与石墨烯间的电子相互作用提供了很重要的信息。分子的 STS 谱主要有两个特点: (1) 分子的最低未占据分子轨道 (LUMO) 出现几个明显的等能量间隔 (0.2 eV) 的共振峰; (2) 吸附在 MEG 上的分子的 LUMO 相对于吸附在 BEG 上的分子的 LUMO 向费米能级处移动了约 0.17 eV。我们逐步分析这两个特点。

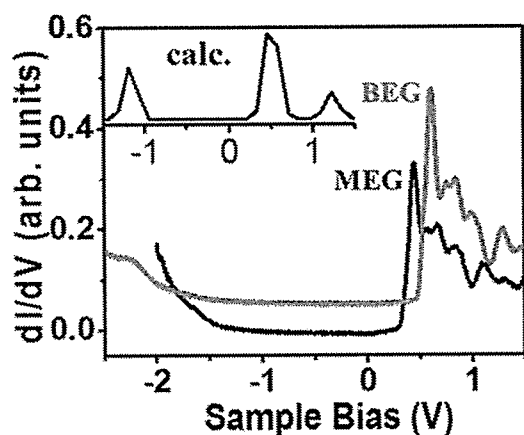


图 3.15 吸附在 MEG 和 BEG 上的  $F_{16}\text{CuPc}$  分子的 STS 谱。做谱条件:  $V = 0.3\text{V}$ ,  $I = 0.1\text{ nA}$ 。插图是计算出的  $F_{16}\text{CuPc}$  分子的态密度。

首先我们看一下理论计算出的分子的态密度, 如图 3.15 的插图。分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 和 LUMO 处于费米能级以下  $\sim 1.2$  eV 和以上  $\sim 0.4$  eV, 这样就存在一个 1.6 eV 的能隙。这与我们测得的 STS 谱是基本符合的。  $F_{16}\text{CuPc}$  的 LUMO 有四个简并的分子轨道 (两个自旋向上, 两个自旋向下) 和一个自旋向下的轨道, 它比简并的轨道高 0.7 eV, 对应于 STS 谱上最后一个共振峰。关于其它几个共振峰, 我们首先排除了以下几种可

能性：(1)  $F_{16}CuPc$  的带电量  $\geq -1$  的阴离子，它不会在 LUMO 能量范围内产生类似的情形；(2) 有的文献报导的二维电子气[21]，对于一个直径大于 20 nm 的岛，能量劈裂将小于 30 meV；(3)  $F_{16}CuPc$  的晶胞的压缩或膨胀，它引起的能量分散小于 0.1 eV；(4) 不同的分子取向，它造成的能量劈裂小于 0.1 eV。因此我们猜测，这些共振峰起源于隧道电流激发的局域的分子振动，最有可能的是 C-N-C 的振动，因为它的能量是 0.191 eV[22]。类似的振动激发的共振峰在吸附在  $Al_2O_3/NiAl(110)$  上的  $CuPc$  分子上也被观测到[23]。这些共振峰的出现表明分子和石墨烯间电子耦合作用很弱，我们可以得到分子本征的信息。吸附在 MEG 和 BEG 上的分子的 LUMO 的移动表明分子和石墨烯间存在着电荷转移。DFT 计算结果表明，无论对 MEG 还是 BEG，分子的 LUMO 相对于 Dirac 点的位置是恒定的。MEG 的 Dirac 点比 BEG 的 Dirac 点低 0.15 eV，这就可以很好的解释吸附在 MEG 和 BEG 上的分子 LUMO 的 0.17 eV 的移动。

图 3.16 给出的是计算出的电子密度。对于中性的系统，石墨烯的费米能级低于 Dirac 点 40 meV， $F_{16}CuPc$  的 LUMO 也被部分占据，表明两者之间发生了电荷转移。从吸附分子后的电荷密度差图中（图 3.16 (a) - (c)）我们看到，分子和石墨烯间的强的  $\pi\pi$  相互作用主要涉及到它们的  $P_z$  轨道。沿着垂直石墨烯表面方向对电荷密度差的积分表明大约有 0.1  $e$  从石墨烯转移到分子(图 3.16 (d))。转移的电荷主要集中在分子中心的 Cu 原子以及四周的 F 取代的苯环上。这也导致石墨烯的  $P_z$  轨道失去电子和  $\sigma^*$  轨道得到电子（尤其是位于苯环下面的区域）。我们再考虑带电量为 -0.4  $e$ （-0.8  $e$ ）的系统来真实地反映 buffer layer 对 BEG（MEG）的影响，采用同样的分析方法，此时净的电荷转移量为 0.32  $e$ （0.57  $e$ ）（图 3.16 (e)）。相反，带电量为 +0.4  $e$  的石墨烯将会引起电子从分子向石墨烯转移，电荷转移量为 0.06  $e$ （图 3.16 (e)）。考虑以上这些因素，我们利用 DFT 模拟了分子的 STM 图像，如图 3.17 所示。STM 扫描得到的分子 LUMO（图 3.17 (a)）与 DFT 计算得到的分子 LUMO（图 3.17 (b)）非常符合；DFT 计算得到的分子自组装结构（图 3.17 (c) 和 (d)）也与实验观察到的结构一致（图 3.11 (b)）。因此  $F_{16}CuPc$  分子和石墨烯间主要是范德瓦尔斯相互作用，同时伴随着  $\pi$  轨道的杂化以及电荷转移。

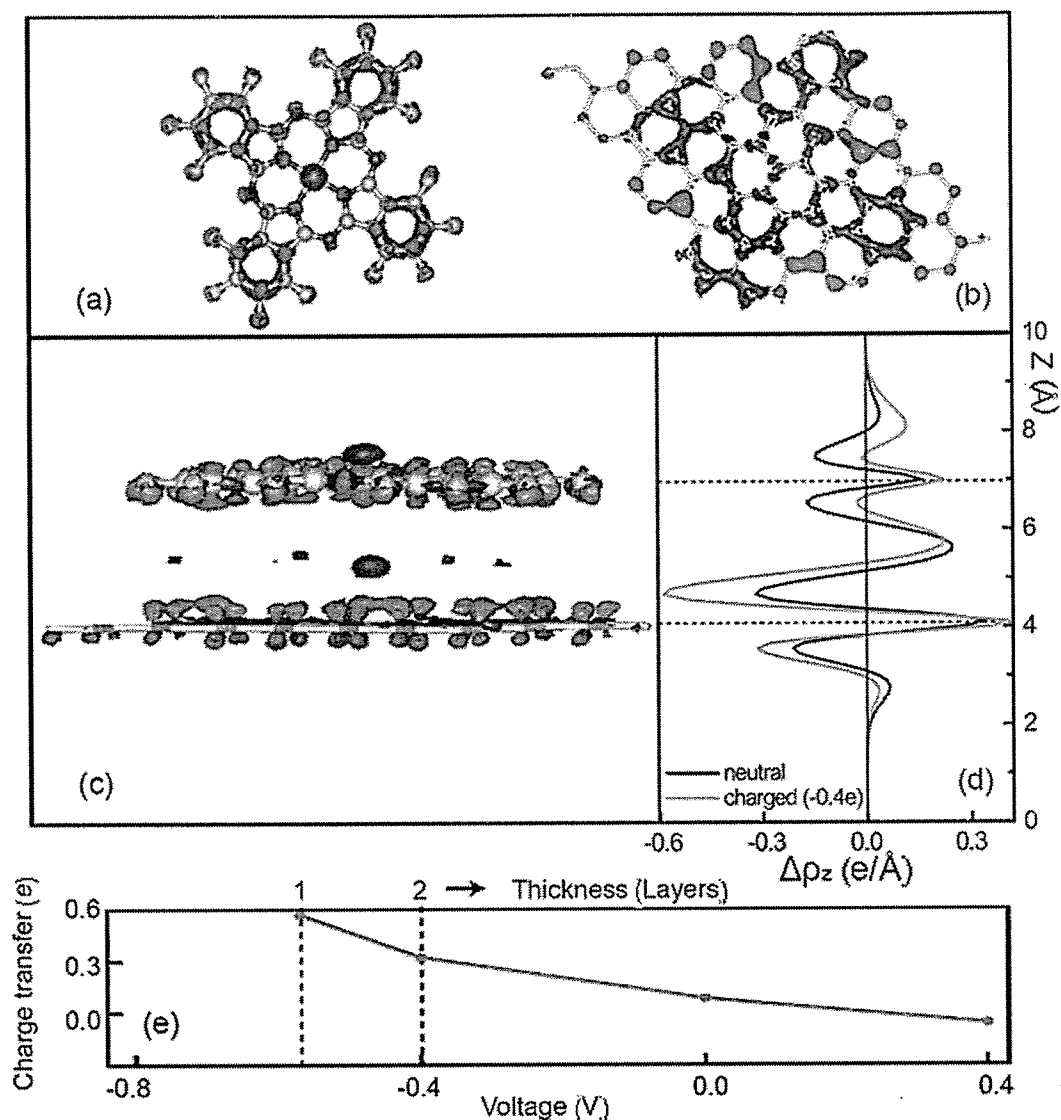


图 3.16 (a)-(c) 分子吸附在石墨烯上的电荷密度差的顶视图和侧视图。蓝色和红色分别标记的是得到电子和失去电子的区域。(d) 沿着垂直表面方向平面内取平均的电荷密度差。黑线对应中性系统，灰线对应带电 ( $-0.4e$ ) 系统。(e) 从石墨烯转移到  $F_{16}CuPc$  分子的电荷量随石墨烯带电量的变化。 $V = 0.55\text{ V}$  和  $0.39\text{ V}$  分别对应 MEG 和 BEG。

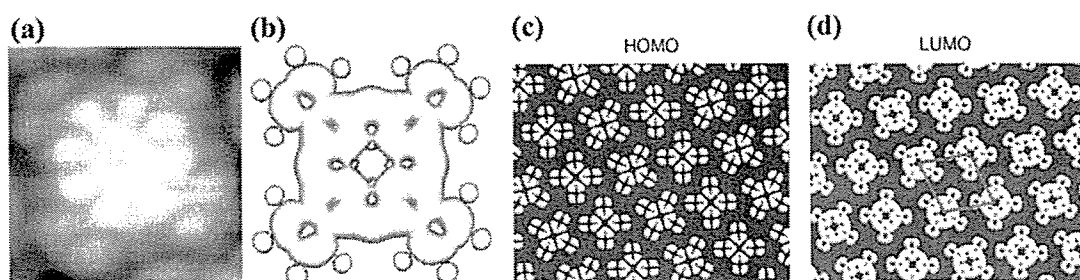


图 3.17 (a) 单个分子 LUMO 的 STM 图。扫描条件： $V = 1.5\text{ V}$ ,  $I = 0.1\text{ nA}$ 。(b) DFT 计算得到的分子 LUMO。(c)、(d) DFT 计算出的分子在石墨烯表面的自组装结构。

我们可以通过控制外延石墨烯的层数来控制石墨烯的带电量。加热到  $1500^{\circ}C$  的  $SiC$  表面是外延生长的多层石墨烯, 如图 3.18 所示。随着层数的增加, buffer layer 的  $6 \times 6$  重构逐渐模糊并最终消失。更重要的是, 随着层数的增加, 石墨烯

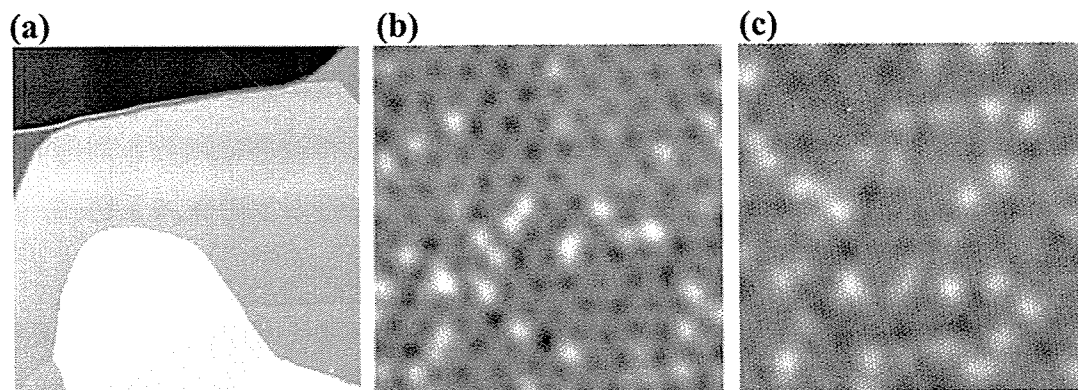


图 3.18 外延生长的多层石墨烯的形貌图及原子分辨图。(a)  $480\text{ nm} \times 480\text{ nm}$ ,  $4.0\text{ V}$ ,  $0.1\text{ nA}$ , (b) 7ML ( $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ ,  $0.05\text{ V}$ ,  $0.1\text{ nA}$ ), (c) 10ML ( $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ ,  $0.05\text{ V}$ ,  $0.1\text{ nA}$ )。

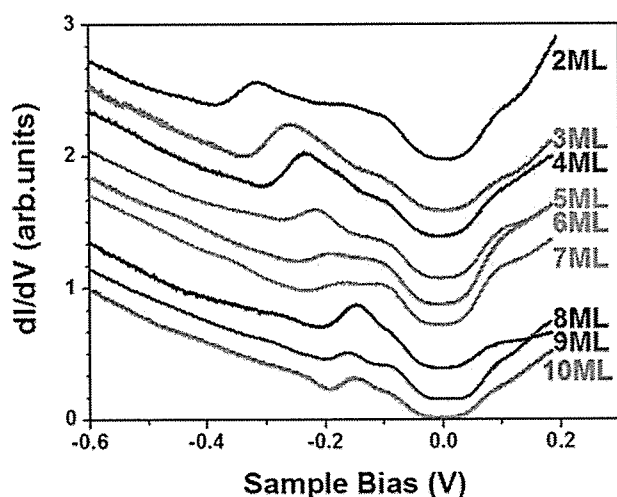


图 3.19 外延生长的多层石墨烯的 STS 谱。

做谱条件:  $V = 0.2\text{ V}$ ,  $I = 0.1\text{ nA}$ 。

的 Dirac 点逐渐向费米能级处移动, 因此石墨烯的带电量也逐渐减小。因此我们可以通过控制石墨烯层数这个简单的方法来控制石墨烯的带电量, 从而控制石墨烯转移到分子的电荷量。电荷转移量的多少也会改变分子在石墨烯表面的自组装结构。这为表面结构、载流子控制以及纳米电子学的发展提供了一个很好的方法。

我们的研究发现吸附分子后, 石墨烯的电子结构发生了显著变化。图 3.20 (a) 显示的是在 BEG 上靠近分子岛的不同位置 (插图中的 A、B 和 C 三个点) 做的一系列 STS 谱。A、B 和 C 三个点距分子岛边缘的距离分别为  $6.5\text{ nm}$ 、 $2.5\text{ nm}$  和  $1\text{ nm}$ 。为便于比较, 本征 BEG 的  $dI/dV$  谱也放在图中。我们注意到 BEG 的 Dirac 点并没有明显变化 (图 3.20 中的虚线)。石墨烯中失去电子的区域集中在分子下面而且转移量很小 ( $0.3\text{ e}$ ), 尤其是考虑到屏蔽效应, 电荷密度的变化太

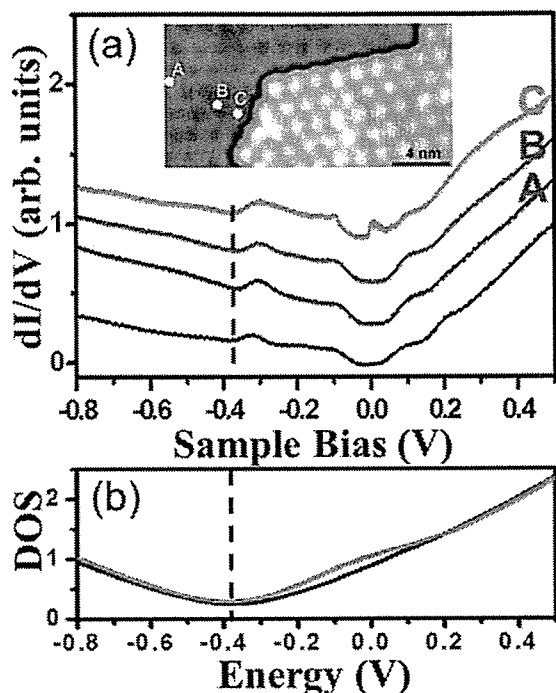


图 3.20 (a) BEG 上的一系列的 STS 谱。做谱条件:  $V = 0.2$  V,  $I = 0.1$  nA。A、B 和 C 对应插图中标记的位置。插图显示的是部分被分子岛覆盖的 BEG ( $20\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ ,  $2.2\text{ V}$ ,  $0.1\text{ nA}$ )。 (b) 计算出的本征的石墨烯 (黑线) 和吸附分子后的石墨烯 (粉线) 的态密度。计算出的曲线进行了平移以便与 STS 测得的 Dirac 点对齐。

小不足以引起 Dirac 点的明显移动。一个新的发现是在非常靠近分子岛的区域 (C 点),  $dI/dV$  谱上在费米能级附近出现了一个小峰。为了理解小峰的起源, 我们比较了本征石墨烯的态密度和吸附分子后的石墨烯的态密度, 如图 3.20 (b) 所示。在 Dirac 点以上  $0.4\text{ eV}$  的能量处出现一个小的突起, 这与我们的实验现象一致。这些结果表明吸附  $F_{16}CuPc$  分子后, 石墨烯的电子结构被改变了。这是由不稳定的  $P_z$  轨道束缚态和引入的额外的未占据态造成的, 与我们前面图 3.16 中关于电子密度的分析是一致的。通过图 3.20 (a) 的插图, 我们看出失去电子的区域的扩展范围是在  $1\text{--}2\text{ nm}$ , 因此从某种程度上讲, 石墨烯中的电荷是去局域化的。分子吸附的方法可以实现石墨烯的均匀掺杂。

### 3.4 本章小结

本章中, 我们研究了  $F_{16}CuPc$  分子在 SiC(0001)表面外延生长的石墨烯的吸附行为及其对石墨烯电子性质的影响。在 MEG 和 BEG 共存的表面上, 分子优先吸附在 MEG 表面, 这主要是由于 MEG 的费米能级处态密度比 BEG 的高。通过改变外延石墨烯的层数, 可以控制界面处石墨烯向分子的电荷转移量。我们发现吸附分子后, 石墨烯的电子结构因引入了未占据态而发生变化。