石墨烯和氮化硼层内异质界面生长机理

李仕琪¹, 张喆¹, 韩岩², 高峻峰^{1*}, 赵纪军^{1*}

1. 大连理工大学物理学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024;

2. 南昌师范学院物理系, 南昌 330032

* 联系人, E-mail: gaojf@dlut.edu.cn; zhaojj@dlut.edu.cn

2020-08-12 收稿, 2020-09-18 修回, 2020-09-25 接受, 2020-10-12 网络版发表

国家自然科学基金(12074053, 91961204, 11664028)、兴辽英才计划青年拔尖项目(XLYC1907163)和大连理工大学人才引进启动资金(DUT20RC(5)026)资助

摘要 石墨烯打开了二维材料研究的大门, 是被研究最为广泛的二维材料. 石墨烯纳米带可以获得一定大小的带隙. 因此, 石墨烯纳米带嵌入到氮化硼介电层形成石墨烯和氮化硼横向异质结(G/h-BN)界面有望得到纯二维集成电路. 本文回顾了G/h-BN界面的生长研究方法的发展, 并结合石墨烯成核的微观机理, 对比探讨了G/h-BN界面成核生长机理, 凝练提出了控制G/h-BN界面的关键参数, 为G/h-BN界面器件设计提供了方法和机理参考, 并为其他二维材料界面提供研究思路.

关键词 石墨烯, G/h-BN, 成核, 生长机理, 第一性原理计算

材料科学是人类科技进步的基石, 人类一直试图通过控制材料的生长合成来控制材料的组成和结构, 进而调控材料的性质. 18世纪末开始, 现代物理学对原子学、晶体学、统计物理和量子力学有了更为深层次的认识. 相应地, 材料的可控合成概念进入到了更微观的层次. 早在1959年, 物理学家Feynman^[1]在讲座中就鼓励科学家去探究材料的“底部”问题. 但相比传统三维材料, 人们直到20世纪80年代才真正进入了材料的维度控制时代, 相继合成了富勒烯等各种零维团簇、一维纳米管和纳米线. 然而, 二维材料却一度被认为不存在, 很长一段时间难以合成. 2004年, Novoselov等人^[2]通过胶带法, 成功得到二维石墨烯, 叩开了二维材料的大门. 从此, 二维材料被广泛研究^[3,4].

石墨烯中电子被限域在二维平面, 是较为理想的二维电子气材料. 石墨烯具有优异的电子、光电、电化学等性质^[5-7]. 其独特的二维限域特性, 是实现许多理论假设的极好模板, 例如异常量子霍尔效应和贝里

相位^[8]. 其中最重要的是, 石墨烯具有超高速载流子速率, 是下一代高速微电子器件的理想候选材料之一. 石墨烯也激发了其他二维材料的研究发展, 如磷烯^[9-11]、硅烯^[12-18]、硼烯^[19-21], 涵盖了金属、半金属、半导体和绝缘体^[22-25].

石墨烯的半金属特性难以直接用于半导体器件. 解决这一问题的一个方法是构造异质结^[26-32]. 理论预测氮化硼衬底上的石墨烯会打开一个带隙^[33]. 随后, 2010年, Dean等人^[34]实现了石墨烯/薄六方氮化硼的层间异质结. 这些两种或者多种二维材料通过垂直的范德瓦尔斯堆叠形成的结构, 被称为层间异质结. 而相对地, 同一平面内以共价键结合形成二维材料界面结构称为层内异质结. 二维混合结构是现代纳米电子和光电子器件的重要组分^[35]. 垂直方向范德瓦尔斯异质结的堆叠能够通过机械转移或者外延生长合成. 然而, 水平方向的原子缝合则更具挑战性, 主要是因为缺乏精确的空间控制和自限制过程的设计制备.

引用格式: 李仕琪, 张喆, 韩岩, 等. 石墨烯和氮化硼层内异质界面生长机理. 科学通报, 2021, 66: 685–700

Li S Q, Zhang Z, Han Y, et al. Growth mechanism of graphene/h-BN intra-layer interface (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 685–700, doi: [10.1360/TB-2020-1015](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1015)

两种不同结构异质结都有重要应用,目前其直接合成还受到很大限制,其结构形成机理和稳定性机理还需要深入的研究.其中,层间异质结目前主要以二维材料进行范德瓦尔斯层间组装;而层内横向异质结以从基础材料底部合成为主,因此本文着重于层内异质结的生长机理.本文以石墨烯和氮化硼横向异质结(graphene/h-BN,简称G/h-BN)合成为例,回顾前期实验生长现象和深入的理论模拟,初步阐述二维异质结的形成机理,探讨异质结结构特征和形成机理,为之后的生长机理深入研究、可行性合成和器件的设计提供参考.

1 石墨烯的成核生长机理

在探讨石墨烯/氮化硼异质结生长机理之前,先回顾一下石墨烯的成核生长机理研究.石墨烯成核行为依赖于生长温度、衬底、碳源分压和氢气分压.不同衬底上的生长行为差异极大,例如Cu表面,碳原子难以溶解进入铜衬底内部,因此生长过程集中于表面和次表面碳原子的扩散和聚集;而Ru、Rh表面和石墨烯团簇作用非常强,生长过程存在一些特定的高稳定性碳团簇,如C₂₁-3C^[36],可能作为成核中心.而对早期共晶格的Ni表面,C在高温下会大量溶进金属形成碳化相,在低温下又会析出形成一系列碳团簇.针对Ni的研究比较简单,碳溶解和析出的过程可以看作Vapor-Liquid-Solid的生长模式.

1.1 经典成核曲线

首先回顾一下典型晶体成核的生长曲线.在成核孵化期,表面碳原子在金属衬底上扩散、碰撞,有机会形成一些初级碳团簇.然而,如图1所示,这些初期的小尺寸碳团簇并不稳定,其初始的自由能随尺寸增加而升高,意味着这些小团簇会很快分解.成核孵化期就是碳原子在金属表面随机扩散、碰撞、聚集、分解的反复过程.经过较长时间无数次尝试后,有少数团簇能够达到一个临界尺寸 N^* .该尺寸下,团簇具有生长过程中最高的吉布斯自由能 ΔG^* .这意味着团簇继续生长或分解,能量都会降低,形成一种动态平衡.然而,这种平衡在额外吸收一个原子后会被打破.一旦跨越了临界尺寸 N^* ,分解就需要消耗额外能量;继续生长变大,团簇能量会显著降低;跨过了 N^* 后,石墨烯开始快速生长.

由上可见,成核势垒 ΔG^* 和临界尺寸 N^* 决定成核需要克服的能量,控制这两个参数可以控制成核的数目.

图1 晶体成核生长曲线:吉布斯自由能随着团簇尺寸/原子数目 N 变化而变化

Figure 1 Crystal growth curve: Gibbs free energy as a function of cluster size or the number of atoms (N)

成核孵化期是团簇反复聚集、分解、再聚集的过程,该阶段的生长必然相对缓慢;其中最可能出现的一定是能量相对较低的团簇.因此,孵化过程可以看作是一个准平衡生长过程,可以用衬底表面上碳团簇的结构、能量的演化进行描述.

1.2 金属衬底与碳团簇的相互作用

与石墨烯中的共价键(几个eV/C原子)相比,无限大石墨烯和过渡金属表面之间的相互作用强度(10^2 meV/C原子)通常非常弱.然而,石墨烯团簇每个边界的C原子配位数仅为2,具有典型的悬挂键^[37,38].因此,石墨烯团簇的边缘原子和金属表面之间会形成很强的化学键^[38,39];而内部形成三配位的 sp^2 键的碳原子与无限大的石墨烯原子类似,与金属表面的作用强度较弱.该相互作用强度的差异显著影响了碳团簇在金属表面的吸附构型.真空中只含有六边形的石墨烯碎片,如C₆、C₁₃、C₂₄、C₅₄应为典型平面构型.而在Ir表面上,第一性原理计算指出尺寸>6的石墨烯团簇在金属表面形成显著的穹顶构型,如图2(a)~(d)中Ir(111)表面上的C₁₃、C₂₄和C₅₄团簇^[40].Ir(111)表面上平坦的C₆团簇高度为1.62 Å,而C₁₃、C₂₄和C₅₄团簇的高度分别为2.53、2.63和3.13 Å.这意味着C₁₃、C₂₄和C₅₄团簇的穹顶高度分别为0.91、1.01和1.51 Å,随着尺寸的增加而增加.值得注意的是,C₅₄团簇的高度为3.13 Å,已经接近Ir(111)表面上的无限石墨烯的高度(3.41 Å),充分说明内部C原子与金属表面的成键较弱.

进一步,我们可以量化金属表面上碳团簇与表面的结合能^[40]:

$$E_b = \frac{1}{N_C}(E_T - E_C - E_{TM}), \quad (1)$$

图2 (网络版彩色)金属表面上石墨烯团簇的尺寸效应。(a)~(d) Ir(111)表面的圆顶状石墨烯团簇;(e) 结合能随团簇 N_p/N_t 的比例变化。Reprinted with permission from Ref. [40], Copyright © 2009 American Physical Society

Figure 2 (Color online) Size effect of C clusters on the metal surface. (a)~(d) Dome-shaped carbon clusters on Ir(111). (e) Evolution of the binding energy/atom as a function of the ratio of C atoms at the periphery N_p and the total number N_t in each C cluster. Reprinted with permission from Ref. [40], Copyright © 2009 American Physical Society

其中, E_T 是包括碳团簇和金属衬底在内的整个系统的总能量, E_C 和 E_{TM} 分别是孤立的碳团簇和过渡金属衬底的能量, 而 N_C 是系统中碳原子的数量. 第一性原理计算表明, C团簇与金属表面的结合能取决于外围C原子数目 N_p 与团簇的总原子数 N_t 的比, 即 N_p/N_t . 对于 C_6 , 所有C原子都是外围原子, 因此其具有最强的结合能. 随着团簇尺寸的增加, N_p/N_t 的比率降低, 结合能几乎成直线下降. 这进一步表明石墨烯与金属表面之间的强相互作用主要发生在边缘^[40].

1.3 金属平台上真实碳团簇结构与生长演化

参考真空的碳团簇演化, 金属表面的团簇很难是只包含六边形的碳团簇. 通过从头算计算, 我们给出了Ni表面1~24原子碳团簇的结构和形成能^[41](图3). 图3给出了每种尺寸最低能量的 C_N 团簇. 初始的基态 C_N 团簇($N=1\sim11$)呈现出一维链状构型, 与真空中的碳团簇类似^[39,41~43], 超过12个原子变成岛状团簇结构. 但意外的是, 所有最稳定的碳团簇都包含了1~3个五边形, 而非全六边形结构, 这是因为弯曲能和边界能的平衡^[41].

碳团簇相对石墨烯的形成能可以采用下式描述:

$$E_f = E_T - N_C E_G - E_{TM}, \quad (2)$$

其中, E_G 是石墨烯中单个碳原子的能量. 基于此, 我们发现C链的形成能与C原子数几乎呈线性关系^[41](图3(b)), 可以拟合为

$$E_{ch}(\text{Terrace}) = 0.81N + 0.40 \text{ eV}, \quad (3)$$

其中, 0.81 eV/C的平均增量表示对于1个C原子, sp 和 sp^2 杂化间的能量差, 第2项0.40 eV表示两端的原子与理想石墨烯中C原子之间的能量差.

类似地, 对于二维碳岛, 形成能可以拟合为

$$E_{sp^2}(\text{Terrace}) = 2.4\sqrt{N} + 1.6 \text{ eV}. \quad (4)$$

图3(b)是从头算得到的基本的数据点, 并进行拟合. 初始小尺寸团簇的边界原子比例高, 二维团簇不稳定. 因此对于小于12尺寸的团簇, 碳链占主导. 但碳岛内部的 sp^2 键比直链的 sp 键更稳定, 随着尺寸的增加, sp^2 原子的比例上升, 二维碳岛最近变得更稳定. 在 $N=12$ 的临界尺寸下, 二维碳岛取代一维碳链, 成为基态结构; 之后, 碳岛更加稳定.

金属平台上碳团簇的自由能可以用下式描述:

$$G = E_f - N_C \Delta\mu, \quad (5)$$

其中, $\Delta\mu$ 是碳团簇中碳与生长环境中碳化学势的差值. 如图3(c)所示, 碳团簇随尺寸的自由能依赖于化学势变化 $\Delta\mu$. 当处在 $\Delta\mu < 0.2$ eV的低化学势下, 成核尺寸将大于24个原子. 而当 $\Delta\mu = 0.4\sim0.8$ eV时, 从1D碳链到2D碳岛的临界尺寸($N=12$)恰好就是成核尺寸. 这说明在很宽的碳化学势范围内, 碳团簇的一维到二维的结构转变扮演了金属平台上的石墨烯成核角色. 该角色在其他金属表面也同样被发现^[43,44], 只是它们相互作用的具体数值有一些差异. 但是需要注意的是, 在相互作用很强的Ru和Rh表面, 碳团簇在一定的原子尺寸存在独特的分支形结构, 尤其以 C_{21} 为核心构成的 C_{21} -3C团簇具有极高稳定性^[36], 在一定条件下分布达到90%以上^[44~46].

2 石墨烯/六方氮化硼层间异质结的生长

横向异质结指的是一个材料系统由不同的二维晶体以共价键连接的方式结合在一个单原子层内, 它是传统异质结在二维领域内的扩展. 由于石墨烯和单层六方氮化硼晶格参数和晶体结构非常相近, 组成异质结时晶格不匹配度非常小(1.7%), 因此石墨烯和六方

图3 (网络版彩色)C₁~C₂₄团簇在Ni(111)表面结构、形成能和自由能。(a) C₁~C₂₄团簇在Ni(111)表面能量最低的结构。(b) 1D碳链、2D碳网络和碳环在Ni(111)平台上的形成能。(c) 当 $\Delta\mu=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 1.0 eV时, 自由能随着碳团簇尺寸的变化。 G^* 和 N^* 分别指的是成核势垒和成核尺寸。Reprinted with permission from Ref. [41], Copyright © 2011 American Chemical Society

Figure 3 (Color online) Structures, Formation energies and Gibbs free energies of C₁~C₂₄ clusters on the Ni(111) surface. (a) Structures of C₁~C₂₄ clusters with lowest energy on a Ni(111) surface. (b) Formation energies of chains, rings, and most stable sp² networks on the Ni(111) surface versus the number of carbon atoms. (c) Gibbs free energies of Ni(111) supported C clusters as a function of cluster size at $\Delta\mu = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$, and 1.0 eV, respectively. The maximum point (G^*, N^*) of the functions are marked by “*”. Reprinted with permission from Ref. [41], Copyright © 2011 American Chemical Society

氮化硼异质结引起了大量关注。这些横向异质结的电子性质和结构与单质石墨烯和六方氮化硼单层不同^[47,48], 在带隙调控电子器件和光电子器件方面提供了很多潜在应用^[49]。实验上, 形状控制的横向异质结能够应用在二维电子器件, 比如p-n结、原子层薄的集成电路和分离闭环振荡器^[50,51]。

2.1 一步生长实验方法

2010年, Ajayan课题组^[52]首次报道了大面积原子层h-BNC材料的合成和表征, 实现了G/h-BN异质结。他们采用热催化CVD合成横向异质结。与合成孤立的石墨烯和氮化硼单层类似, 铜被作为衬底, 但同时引入

CH₄和NH₃-BH₃作为前驱体。生长后, 光学显微镜图像和原子力显微镜图像说明生长出的薄膜是比较平的。高分辨电子透射显微镜说明生长出的h-BNC薄膜不只有一层的, 还有双层和多层的。图4(a), (b)分别是单层和多层的电子显微镜图像, 右上角的傅里叶转变(FFT)图像很清楚地揭示了六角结构。TEM图像显示多层之间的堆叠是混乱的, 说明不是AB堆叠^[53], 具有不同的摩尔图案被发现(图4(b))。电子能量损失谱和XPS测量证实了3种元素都是sp²杂化, 并且石墨烯和六方氮化硼具有各自相对独立的晶畴。但同时, XPS谱中存在很小的C-B、C-N键的发射峰, 这表明石墨烯和氮化硼晶畴之间形成了共价键, 即形成了G/h-BN横向异质结, 其

图4 (网络版彩色)H-BNC生长过程表征。(a) 单层h-BNC区域的HRTEM图像。(b) 3层h-BNC原子级摩尔图像。右上角FFT网格说明3层旋转角为 11° 。(c) h-BNC薄膜的原子模型。Reprinted with permission from Ref. [52], Copyright © 2010 Nature。(d)~(f) 直接化学转化过程中的石墨烯、h-BNC、六方氮化硼的光学显微镜图像。(g) 石墨烯完全转变为六方氮化硼的取代机制。Reprinted with permission from Ref. [54], Copyright © 2014 Nature

Figure 4 (Color online) Growth characterizations of h-BNC. (a) An HRTEM image of a single-layer h-BNC region. (b) An atomic-scale Moiré pattern; the inset FFT indicates a three-layer stacked region with rational angle of 11° . (c) Atomic model of the h-BNC film showing hybridized h-BN and graphene domains. Reprinted with permission from Ref. [52], Copyright © 2010 Nature. (d)~(f) Optical images of graphene, h-BNC and h-BN during direct chemical conversion, respectively. (g) Substitution mechanism for the conversion from graphene to h-BN. Reprinted with permission from Ref. [54], Copyright © 2014 Nature

猜测原子结构示意图如图4(c)。紫外可见吸收谱的测量证明了氮化硼和石墨烯晶畴基本保持了各自独立的光学带隙强度。然而,本方法合成的石墨烯和氮化硼晶畴占比、界面结构难以精确控制。

2014年, Ajayan课题组^[54]进一步提出了改进的石墨烯/氮化硼异质结的合成方法,称为直接化学转化法。通过取代反应,他们能够把石墨烯转化成氮化硼,这可以控制h-BN和石墨烯的占比。具体过程为:化学气相沉积法(CVD)合成的石墨烯先转移到硅衬底,然后在真空石英管里,在Ar气保护下被加热到 1000°C 。预加热好的硼酸粉末被加热到 $300\sim 600^\circ\text{C}$,然后在氨气流下进入石英真空管内与石墨烯反应。通常,反应0.5 h后会发生50%的转化,而石墨烯被完全转化成h-BN需要2 h。

实验中难以直接观察到微观的取代机理。借助第一性原理计算,研究者发现取代反应为两步机制(图4(g)): (1) N、B原子取代石墨烯缺陷处或者杂质处被功能化的C原子; (2) N中心生长h-BN势垒远低于B中心, h-BN在埋入石墨烯中的N原子周围成核,进一步取代石墨烯生长,最终形成内嵌于石墨烯中的h-BN,并具有共价键连接的G/h-BN界面。转化过程光学显微镜图像

如图4(d)~(f)所示,碳原子占比分别为100%、65%和0。元素占比的变化直接反映在样品颜色的变化上,从浅紫色变化到亮蓝色^[55]。X射线光电子能谱(XPS)、拉曼光谱和扫描透射电子显微镜(STEM)成像的综合观测进一步验证了该过程。

Sutter等人^[56]同样在外延生长G/h-BN异质结过程中观察到这些混合相的存在。然而这种直接混合相的生长方法往往会形成界面BCN混合结构^[57,58],难以获得尖锐的、交界清晰的G/h-BN界面。在靠近G/h-BN晶畴界面处,俄歇电子能谱(AES)扫描发现了包含B、N和C元素的混合相。AES和原子分辨的STM检测进一步证明了边界存在BCN混合相。这种混合、模糊的界面在器件应用时,必然造成显著的界面散射。

2.2 两步、多步生长方法

不同于Ajayan课题组^[52]的一步生长方法, G/h-BN横向异质结的生长还可以通过两步生长方法,即先通碳源生长石墨烯晶畴,在获得一定尺寸、形貌的石墨烯晶畴后,停止碳源输入,再开始BN源输入,进一步生长h-BN晶畴,两者会在边界处形成G/h-BN界面;上述

过程反之亦可. 该生长方法在石墨烯和h-BN先后生长过程中, 生长源和生长温度明显不同, 生长过程被明显地分为两段或者多段, 因此是两步、多步控制生长法.

Sutter等人^[56]较早实现了这种G/h-BN界面的双步生长法. 图5(a)~(d)的低能电子显微镜(LEEM)图像显示

了石墨烯和氮化硼单层的顺次生长过程. 实验中先以乙烯为源在衬底上生长单层石墨烯晶畴, 石墨烯晶畴的形状特征由衬底表征台阶有关的生长速率决定^[59]. 在实现一定的石墨烯覆盖后, 乙烯源被停掉, 样品暴露于氨硼烷中生长氮化硼单层^[60]. 因为不同的LEEM图像

图 5 (网络版彩色)两步、多步生长方法制备G-BN面内异质结显微镜表征和生长过程示意图. (a)~(d) 单层G-BN异质结合成过程的实时显微镜图像. CVD生长h-BN依附在MLG边缘区域通过催化分解氨硼烷, Ru衬底暴露于乙烯(10⁻⁸ Torr, 1 Torr=1.333 mbar, 800°C). 消耗时间: (a) 250 s; (b) 400 s; (c) 550 s; (d) 670 s. Reprinted with permission from Ref. [56], Copyright © 2012 American Chemical Society. (e) 在Rh(111)衬底上两步补丁式生长G-BN异质结示意图. Reprinted with permission from Ref. [61], Copyright © 2013 American Chemical Society. (f) BN沿着石墨烯边缘外延生长示意图. Reprinted with permission from Ref. [62], Copyright © 2014 AAAS

Figure 5 (Color online) Microscopy characterizations and growth schematics of G-BN in the two/multi-step process. (a)~(d) Real-time microscopy of the synthesis of monolayer G/h-BN heterostructures. Borazine CVD growth of h-BN by attachment to MLG domains, formed by exposure of the Ru substrate to ethylene (10⁻⁸ Torr, 1 Torr=1.333 mbar, 800°C). Elapsed time: (a) 250 s; (b) 400 s; (c) 550 s; (d) 670 s. Reprinted with permission from Ref. [56], Copyright © 2012 American Chemical Society. (e) Schematic diagram of the two-step patching growth of G/h-BN. Reprinted with permission from Ref. [61], Copyright © 2013 American Chemical Society. (f) Schematic illustration of epitaxial growth of BN onto graphene edges. Reprinted with permission from Ref. [62], Copyright © 2014 AAAS

反差, 所以单层石墨烯(MLG)和h-BN很容易被识别。

在比较低的BN覆盖度下(图5(a)), 所有的h-BN都生长在MLG的边缘, 没有任何h-BN成核在远离MLG的Ru表面。如图5(b)~(d)所示, 随着通入氨硼烷的时间增加, BN覆盖度会逐渐变大, 最终构成连续层并形成G/h-BN界面。另外, Gao等人^[61]也用两步生长方法生长出来相似的结构, 但是生长顺序相反, 生长过程示意图如图5(e)。并且, 通过控制六方氮化硼的生长时间, 石墨烯区域在单层中的占比是可以调控的, 能够从6.6%调控到62%。

在Cu表面上, Kim等人^[63]用了两种生长顺序生长G/h-BN异质结: (1) 先在低压CVD系统下用氨硼烷作为前驱体生长氮化硼薄膜, 生长结束后引入甲烷, 再生长石墨烯; (2) 先生长石墨烯, 再生长六方氮化硼。两种生长顺序都可以得到G/h-BN异质结。他们还发现, 用这种方法也可以生长垂直堆叠异质结, 但是需要更高的甲烷浓度和更长的生长时间。

除了“补丁式”的两步生长之外, 在Cu薄片上, “模板式”的两步外延生长G/h-BN异质结方法也得以实现。Liu等人^[62]和Han等人^[64]分别报道了氮化硼从Cu衬底上石墨烯边缘向外连续外延生长。他们都用了低分压的甲烷气体作为前驱体, 类似于控制较好的单层石墨烯生长方法, 可以得到规则形貌, 并具有较好锯齿形边^[65]。在BN生长之前, 用氢刻蚀石墨烯, 获得石墨烯裸露且较为平整的边缘^[66-69], 为下一步生长提供成核位点(图5(f)), 从而能够得到高质量的G/h-BN异质结^[62]。除了上面提到的G/h-BN异质结在Ru(111)、Rh(111)和Cu上两步外延生长, Qi等人^[70]实现了在Re(0001)面的两步异质外延生长。但是, 他们发现由于很强的吸附层和衬底相互作用, h-BN主要在Re(0001)台阶上而非在存在石墨烯区域成核, 边界易产生明显“缺陷线”。

这一过程还可以进一步引入刻蚀工艺, 在石墨烯完成全覆盖后, 采用等离子体等方式刻蚀石墨烯的特定区域形成特殊结构, 再继续生长形成G/h-BN异质结。这有利于印刷二维集成电路, 达到薄膜电子器件性质的精确控制。Gong等人^[54]先把CVD的石墨烯转移到硅衬底上(图6(a)), 然后将一个具有图案的50 nm厚的SiO₂层覆盖在石墨烯上(图6(b)), 再将整个芯片载入到高温CVD炉中, 把暴露的石墨烯转化为h-BN(图6(c)), 可以选择控制G/h-BN异质结的宽度、形貌(图6(d))。类似地, Levendorf等人^[50]在Cu上生长石墨烯, 然后进行图案刻蚀, 再在刻蚀掉的地方生长BN, 得到石墨烯和BN边界

区域的暗场透射电子显微镜(TEM)图像(图6(h))。Aja-yan课题组^[51]通过相反的次序实现了图案刻蚀的横向异质结的生长, 生长过程如图6(e)所示。他们先刻蚀生长了六方氮化硼, 然后再生长石墨烯。图6(f), (g)展示了使用这种方法生长出的两种图案: h-BN环被石墨烯包围图案、猫头鹰图像。

3 G-BN生长机制的理论研究

3.1 形成G-BN的两种可能情况

虽然实验已经取得较多观察成果, 但是G/h-BN界面形成的微观过程难以直接探测。如何提高界面平整、减少散射还需要更深入的原子级行为认识。结合之前的实验研究, 我们推测石墨烯边外延生长h-BN可能有两种路径^[71]。

如图7所示, 石墨烯成核发生在h-BN边界上(情况I)或者在远离h-BN区域(情况II)的Cu平台上。对于情况I, 生长出的石墨烯区域具有与h-BN相同的取向和晶格结构, 形成原子分明、尖锐的无缝衔接的界面。对于情况II, 石墨烯的成核位置取决于金属衬底, 并且成核位置可能距离h-BN区域较远, 形成的G/h-BN界面通常是弯折的并且有缺陷。除此之外, 因为石墨烯区域在金属衬底上不一致的晶体取向, 会形成多晶石墨烯。当然, 具有大量空位和拓扑缺陷的不完美界面会对异质结的电子/热输运性质有重要的影响, 反过来阻碍器件应用。

3.2 以h-BN边为成核位点的碳核的结构和能量演化

很明显, 情况I和情况II(图7)的竞争是决定G/h-BN界面是否平整、尖锐的关键。要进行类似的研究, 首先要明确石墨烯的生长边, 之前的实验和理论研究证明规则石墨烯晶畴边主要是zigzag边^[38,72-74]。同样地, h-BN在不同金属表面上时, 如Ru(0001)^[56,75]、Rh(111)^[61]和Cu^[62], 边界也主要是zigzag边, 因此我们主要考虑zigzag边连接的方式。理论计算发现BN晶畴的N边比B边更稳定^[76,77]。因此, N边被考虑作为石墨烯主要的成核和生长位点, B边则作为对比组。

我们针对最为广泛使用、也最有效的Cu衬底进行了一系列的模拟研究。借助第一性原理手段, 系统对比研究了两种生长机制。远离BN晶畴的碳团簇可以看作石墨烯在金属平台上的生长, 本题组之前已经进行了系统的介绍^[36,39,41,42], 因此, 我们只需要对比研究Cu表面上BN晶畴边界上碳团簇的成核生长。如图8(a)所示,

图6 (网络版彩色)两步、多步生长方法制备G-BN面内异质结生长过程示意图和显微镜表征。(a)~(d) 石墨烯转化成六方氮化硼空间控制转化过程^[54]。(a) 石墨烯转移到中间的高电阻Si衬底上;(b) 在石墨烯上沉积预先定义好图案的50 nm SiO₂;(c) 把整片转移到CVD熔炉;(d) 用HF缓冲溶液洗掉SiO₂, 并把薄膜通过PMMA-KOH转移到其他衬底。(e) 毫米级G-BN异质结生长过程示意图。生长过程: CVD方法生长h-BN; Ar离子刻蚀出想要的形状; 后续在刻蚀区域生长石墨烯。(f) 刻蚀生长出的h-BN环被石墨烯环绕的SEM图像。(g) 刻蚀再生长出的鸮形状G-BN异质结的SEM图像。Reprinted with permission from Ref. [51], Copyright © 2013 Nature. (h) G/h-BN异质结边界的暗场透射电子显微镜(DF-TEM)图像。Reprinted with permission from Ref. [50], Copyright © 2012 Nature

Reprinted with permission from Ref. [50], Copyright © 2012 Nature

Figure 6 (Color online) Microscopy characterizations and growth schematics of G-BN in the two/multi-step process. (a)–(d) Schematics of the spatially controlled conversion process of graphene into h-BN^[54]. (a) Transfer graphene onto a high-resistance intrinsic silicon wafer as a media substrate; (b) deposit 50 nm SiO₂ with predefined patterns on top of the graphene; (c) transfer the whole chip into a chemical vapour deposition furnace for conversions; (d) wash away the SiO₂ masks by buffered HF solutions and transfer the films via PMMA-KOH lift-offs onto other substrates. (e) Illustration of the fabrication procedure for in-plane G/h-BN heterostructures. (f) SEM image showing an h-BN ring surrounded by graphene. (g) SEM image of micrometre-sized owl pattern. Reprinted with permission from Ref. [51], Copyright © 2013 Nature. (h) DF-TEM image of a suspended G/h-BN sheet with the junction region. Reprinted with permission from Ref. [50], Copyright © 2012 Nature

第一个C吸附原子与h-BN边缘上两个原子成键, 形成四边形; 第二个碳吸附原子参与进来, 把菱形变成五边形。最稳定的C₃吸附团簇构型是沿着h-BN边缘的C链, 形成两个相连的五边形。随着碳吸附原子的进一步增加, 具有相似形成能增量的五边形和六边形在石墨烯成核边缘末端交替出现。经过大量的搜索计算, 我们惊奇地发现石墨烯沿着BN边外推生长, 具有一维生长特性。

在第一排碳链覆盖BN边界后, 我们研究了第二列碳的成核。如图8(b)所示, 与裸露h-BN边缘成核类似, 碳原子依然沿着BC/NC边线性生长。但是, 第一或第三

个碳原子倾向于悬挂或者形成六边形。这是因为与碳原子和BN边缘形成的极性共价键相比, 碳吸附原子与第一行碳列之间的非极性共价键更弱一些。

为了对比碳团簇吸附次序的难易程度, 第*i*个碳原子的顺序吸附能量 ΔE_i 用下式计算:

$$\Delta E = E_i - E_{i-1} - E_C \quad (6)$$

其中, E_i 是系统被*i*个碳原子吸附后的总能量, *i*是碳原子的数量, E_C 是石墨烯中每个碳原子的能量。如图8(c)所示, C_1 沿着N边和B边的最大 ΔE_i 分别是2.501和0.922 eV, 说明N边上增加第一个碳比较困难。因为碳

图 7 (网络版彩色) 横向外延生长形成G/h-BN异质结两种可能的路径. I: (a) 石墨烯直接沿着h-BN生长面成核; (b) 随后, 形成垂直的原子分明的尖锐的G/h-BN界面. II: (c) 石墨烯在Cu平台上远离h-BN区域成核; (d) 形成一个粗糙的界面和多晶石墨烯. Reprinted with permission from Ref. [71], Copyright © 2017 Royal Society of Chemistry

Figure 7 (Color online) Schematic diagrams of two possible scenarios (I and II) to form G/h-BN heterostructures via lateral heteroepitaxial growth. Scenario I: Graphene directly nucleates along the growing front of the h-BN domain (a); consequently, a straight and sharp G/h-BN interface would be formed (b). Scenario II: Graphene nucleates on the Cu terrace far away from the edge of the h-BN domain (c), thus a rough interface as well as polycrystalline graphene might be formed (d). Reprinted with permission from Ref. [71], Copyright © 2017 Royal Society of Chemistry

原子和B原子相互作用较强, 所以 ΔE_i 比较小. 随着碳原子数的增多, 沿着两个边的 ΔE_i 和 C_i 都是震荡减小, 最后合并. ΔE_i 在N边的变化趋势更加明显, 并且在偶数值处可能为负数. 这说明当碳链的两端都是五边形时, 在N边处额外加1个碳原子更加容易. 图8(d)是碳原子吸附在BC/NC边的顺序填充能量. 随着碳原子数增多, ΔE_i 震荡减小, 但是比B/N边缘震荡幅度要大一些.

为了整体研究团簇成核稳定性, 我们计算了碳团簇不同条件、不同尺寸的形成能. 图8(e), (f)是 C_i 团簇在4种边缘处随尺寸变化的形成能 ε_i . ε_i 被定义为

$$\varepsilon_i = E_{\text{tot}} - E_{\text{base}} - E_{\text{C}i}, \quad (7)$$

其中, E_{tot} 和 E_{base} 分别是整个系统和基础h-BN边的总能量. 在B边, 当 $i \leq 5$ 时, ε_i 增加很快, 增幅逐渐下降, 类似于石墨烯的边缘生长. 在N边, ε_i 的变化趋势相似, 但是增加量更大一些, 具有最高 ε_i 的临界尺寸比在B边大.

3.3 石墨烯在Cu平台处和h-BN边缘处成核比较

结合成核生长理论, 我们引入生长前后碳的化学势差, 计算了碳团簇的自由能, 形式与式(5)一致. 吉布

斯自由能曲线中的最高点定义了成核势垒和成核尺寸. 在一个典型的恒温CVD生长实验中, $\Delta\mu$ 是碳前驱体和石墨烯自由能的差值, 它能够被碳氢源的分压控制. 随着碳浓度或碳氢源分压的增加, $\Delta\mu$ 会增大. 在一个非常低的碳浓度下($\Delta\mu$ 趋近于0), 吉布斯自由能接近于 ε_i , 石墨烯的成核势垒非常大, 说明石墨烯比较难成核. 图9(a)显示了不同碳化学势下, 碳团簇在BN边界和Cu平面上分别的成核尺寸和成核势垒, 从而可以确定G/BN生长的可能路径.

随着 $\Delta\mu$ 的增大, 吉布斯自由能减小, G^* 值也降低. 例如, $\Delta\mu=0.2$ eV时, 在N边上的成核势垒 G^* 减少到2.76 eV, 在B边上的成核势垒减少到1.44 eV, 对应的成核尺寸 i^* 在两种边上都是3个原子. 这个势垒在约1000°C(石墨烯在Cu衬底上的生长温度)可以被克服. 与之形成明显对比的是, 石墨烯在Cu(111)上的成核势垒是11.99 eV, 说明当 $\Delta\mu=0.2$ eV时, 石墨烯在Cu平台上的势垒远远高于BN边界. 在BN边界处, 石墨烯优先成核优势非常明显, 与之前的实验非常一致^[64].

为了更具体地对比BN边和远离BN边区域的成核效率, 计算了石墨烯的成核速率(J):

$$J = R_0 e^{-\frac{G^*}{k_B T}}, \quad (8)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数, 指前因子 R_0 在B/N边和Cu平台上, 在相同的实验条件下约是常数. N边和远离N边的Cu平台上成核的竞争成核速率比:

$$\frac{J_N}{J_{\text{Cu}}} = e^{\frac{G_{\text{Cu}}^* - G_N^*}{k_B T}}. \quad (9)$$

如图8(b), 成核速率比 J_N/J_{Cu} 在1400 K下超过 10^{30} , 意味着在N边上成核的巨大优势, 与之前的实验结果非常符合^[56,61,64].

$\Delta\mu=0.5$ eV时, 成核势垒 G^* 在N边上降低到2.00 eV ($i^*=1$). 如果假设碳吸附原子的黏附频率接近于原子的振动频率($\sim 10^{13}$ Hz), 沿着N边的成核频率在880°C ($k_B T=0.1$ eV)接近 10^4 /s. 但是在Cu平台上, 成核势垒依然是一个很大的值4.46 eV ($i^*=13$), 成核时间需要 10^8 s. 因此在880°C时, 在N边和Cu(111)表面的成核比例达到 10^{12} . 在比较高的碳浓度($\Delta\mu=0.8$ eV), 石墨烯在Cu(111)成核势垒 G^* 降至2.0 eV以下(图9(a)), 表明石墨烯的生长也可以发生在Cu(111)表面上. J_N 和 J_{Cu} 数量级相同(图9(b)), 在如此高的碳浓度下, 沿着BN晶粒的成核作用优势将消失.

但是在实际情况中, 石墨烯的生长不仅取决于成

图8 (网络版彩色) C_i 团簇在h-BN边生长过程和能量变化。(a) C_i 团簇在h-BN边生长示意图;(b) C行沿着h-BN边生长示意图, 注意到最稳定的 C_i 团簇在N边(NC边)和B边(BC边)的每个尺寸都是相似的。第 i 步生长与第 $i-1$ 步的能量差异沿着B/N边(c)和BC/NC边(d)。 C_i 团簇沿着B/N边(e)和沿着BN/NC边(f)的形成能。(e)、(f)中的虚线给出 $\varepsilon_i = 2.871$ eV, 对应于 ε_i 沿着NC边的最大值^[71]

Figure 8 (Color online) Growth process and energetics of C_i clusters along the h-BN edge. Schematic diagrams of C_i clusters attaching to the h-BN edge (a) and to the C row grown along the h-BN edge (b). Note that the most stable configurations for C_i clusters on the N-edge (NC-edge) and B-edge (BC-edge) are similar at each size. The energy difference of the i th growth step along B/N-edges (c) and BC/NC-edges (d), compared with the energy of the $(i-1)$ th structure. The formation energies of C_i clusters along B/N-edges (e) and along BN/NC-edges (f). The dashed lines in (e) and (f) give $\varepsilon_i = 2.871$ eV, corresponding to the maximum value of ε_i along the NC-edge^[71]

核速率, 还取决于有效成核位点。如图9(c)所示, N边缘作为成核位点的有效面积(A_N)是只有1个或2个原子宽, 并由BN区域在衬底上的覆盖度(σ)决定。假设Cu(111)上生长的BN域形状是三角形(最容易被观察到的形状), N边和Cu平台的有效面积比(A_N/A_{Cu})可以写为

$$\frac{A_N}{A_{Cu}} = \frac{A_N}{(1-\sigma)A_T} = \frac{9.7}{1-\sigma} \sqrt{\frac{\sigma}{A_T}}, \quad (10)$$

其中, A_T 是衬底的总面积。总的来说, 实验中衬底的尺寸是厘米级的, 因此 A_T 值设置为 $1 \times 10^{16} \text{ \AA}^2$ 。 A_N/A_{Cu} 在非常低和非常高的 σ 值时都大大增加; σ 值在比较宽的范围内(10%~90%), A_N/A_{Cu} 几乎都是 10^{-7} 量级的常数; 与单位面积下的成核速率相比, 石墨烯在N边和Cu平台处的有效成核比例(J_N^*/J_{Cu}^*)能够被表达为

$$\frac{J_N^*}{J_{Cu}^*} = \frac{J_N}{J_{Cu}} \times \frac{A_N}{(1-\sigma)A_T}. \quad (11)$$

给定碳源的化学势和温度, 有效成核比只取决于 σ 。如图9(d), J_N^*/J_{Cu}^* 随着 σ 的增大而增大。在 σ 非常小时, 成核仅在Cu(111)表面发生, 与一步生长法相似。然而, 在大部分 $\Delta\mu$ 范围下, J_N^* 远大于 J_{Cu}^* 。如果h-BN的覆盖度在10%~90%, 当 $\Delta\mu = 0.2 \sim 0.4$ eV时, $J_N^*/J_{Cu}^* = 10^{35} \sim 10^{10}$ 。然而, 在较高的C浓度下, 如 $\Delta\mu = 0.6$ eV, J_N^* 和 J_{Cu}^* 值相近。随着C浓度进一步增加, 如 $\Delta\mu = 0.8$ eV, 石墨烯成核主要发生在Cu(111)表面, $J_N^*/J_{Cu}^* = 10^{-5}$ (图9(d))。

3.4 G-BN在其他衬底生长机制的研究

近年来, G/h-BN在其他衬底表面的生长机制也被广泛地研究^[78-83]。衬底表面的取向同样会显著影响G/

图9 (网络版彩色)石墨烯在N边和Cu平台处成核比较。(a) 在N边和Cu平台处石墨烯成核势垒(G^*)和临界尺寸(i^*)随着碳化学势差异的变化;(b) 石墨烯在N边和Cu平台上成核速率比(J_N/J_{Cu})在不同化学势下随着温度的变化;(c) 三角形h-BN区域的有效生长区域示意图;(d) N边和Cu平台处有效成核速率比在880°C下与 σ 的关系^[71]

Figure 9 (Color online) Comparison of graphene nucleation at the N-edge and Cu terrace. (a) Critical nucleation barrier (G^*) and the critical size (i^* , shown in the inset) versus C chemical potential difference ($\Delta\mu$) at the N-edge and on the Cu terrace; (b) ratio of graphene nucleation rates of N-edge to Cu terrace (J_N/J_{Cu}) versus temperature at different chemical potential ($\Delta\mu$) conditions; (c) schematic diagram of the effective growth area of triangular h-BN domain; (d) the effective nucleation ratio of N-edge to Cu terrace depends on σ and $\Delta\mu$ at 880°C^[71]

h-BN的结构。Nguyen等人^[80]研究了G/h-BN在Pt(111)表面的生长机制。当G/h-BN与衬底Pt取向一致时,具有原子尖锐界面的zigzag-BN/zigzag-G异质结形成。当石墨烯被旋转30°时,石墨烯armchair边与六方氮化硼无缝衔接,形成zigzag-BN/armchair-G异质结。图10(a), (b)分别是第一性原理计算模拟的自由和在Pt(111)衬底上的zigzag-BN/armchair-G异质结原子构型。当自由zigzag-BN/armchair-G异质结被沉积在Pt(111)上时,界面处局域空穴的存在(图10(a))使得异质结界面和边缘处N/C原子与衬底相互作用增强,从而导致了双弓形结构的形成。两种异质结形成能分别为+0.71和+0.52 eV/Å。Bokai等人^[83]在Co(0001)表面合成了B-C键和N-C键共存的G-BN面内异质结。模拟的STM图像(图10(c))显示, B-zigzag/C-zigzag界面的C-zigzag原子位置显示上升,这是由一维zigzag边缘态与Co原子自旋态耦合造成的。图10(d)分别是G/BN-Co(0001)和自由G/BN的能带结构。

包信和课题组^[82]也在Ni(111)表面合成了G/BN面内异质结,并研究了异质结形成的动力学机制。他们发现,石墨烯和六方氮化硼的生长次序是制备高质量G-BN异质结的关键因素,由于六方氮化硼的种子成核作用,先生长氮化硼,再生长石墨烯容易获得取向相同的两种物质,减少界面螺旋和错位(图10(e))。六方氮化硼生长过程中的分形演化过程说明,生长动力学机制遵循扩散限制凝聚而非反应限制凝聚。

4 结论与展望

综上所述, G/h-BN层内异质结有望实现纯二维集成电路。当前, G/h-BN层内异质结的合成已经有了一些研究成果。本文旨在介绍G/h-BN层内异质结的合成方法和微观机理, 以其给未来的器件设计、生长改进和机理、结构研究提供基础和思路。本文回顾了二维材料发展和G/h-BN的意义, 介绍了石墨烯成核初期的碳团簇与金属衬底的相互作用, 阐述了碳团簇的结构

图 10 (网络版彩色)G-BN在Pt(111)和Co(0001)衬底生长机制的研究. (a) Zigzag-BN/armchair-G界面电荷密度分布俯视和侧视图, 等值面的值设置为 $0.01 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. (b) Pt(111)表面上zigzag-BN/armchair-G界面的俯视和侧视图. 侧视图中标出了界面褶皱(单位为Å). Reprinted with permission from Ref. [80], Copyright © 2019 Elsevier. (c) G-BN/Co(0001)系统中BC-zigzag和B-zigzag/C-zigzag边界的STM图像. (d) 计算的G-BN/Co(0001)系统和自由G-BN能带结构. 粗带表示边缘碳原子波函数的贡献. MIN和MAJ分别表示少数和多数自旋方向. Reprinted with permission from Ref. [83], Copyright © 2020 American Chemical Society. (e) G/h-BN在Ni(111)表面不同生长顺序的示意图. 左: 先生长h-BN再生长石墨烯; 右: 先生长石墨烯再生长h-BN. Reprinted with permission from Ref. [82], Copyright © 2020 Springer Nature

Figure 10 (Color online) Growth mechanism of G-BN on the Pt(111) and Co(0001). (a) Top and side views of charge density plot for the free standing zigzag-BN/armchair-G interface. The cell has been repeated twice along the periodic direction. The isosurface value is set to $0.01 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. (b) Top and side views for the Pt(111) supported zigzag-BN/armchair-G interface. The corrugation of the interface is labelled in the side view (in Å). Reprinted with permission from Ref. [80], Copyright © 2019 Elsevier. (c) Simulated STM images of the BC-zigzag and Bzigzag/C-zigzag boundaries of the G-BN/Co(0001) system. (d) Calculated electronic band structures of G-BN/Co(0001) and freestanding G-BN. Thickness of bands shows the contribution to the wave function from the edge C atoms at the B-zigzag/C-zigzag boundary. Labels MIN and MAJ denote minority and majority spin directions, respectively. Reprinted with permission from Ref. [83], Copyright © 2020 American Chemical Society. (e) Schematic diagrams of in-plane G/h-BN heterostructures via different growth orders on Ni(111) surfaces. Left: h-BN overlayers grown prior to graphene overlayers. Right: Graphene overlayers synthesized prior to h-BN overlayers. Reprinted with permission from Ref. [82], Copyright © 2020 Springer Nature

演化及其石墨烯成核的重要意义; 重点介绍了实验上合成G/h-BN的方法和发展. 从一步生长方法, 到“补丁式”两步精确控制生长方法, 再到多步刻蚀控制方法, 实验研究已经取得了G/h-BN控制生长的巨大进步, 技术的进一步提高需要微观机理. 我们进一步介绍了第

一性原理模拟对其微观机理的认识, 并提出了控制G/h-BN结构的关键参数是生长源浓度(化学势差)、温度和第一步的覆盖比例. 本文可以为合成高质量的石墨烯/氮化硼横向异质结提供数据参考, 并为进一步理解其机理的研究提供思路.

参考文献

- 1 Feynman R P. There's plenty of room at the bottom [data storage]. *J Microelectromech Syst*, 1992, 1: 60–66

- 2 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 3 Fu L. Two dimensional materials: A family of materials with infinite potentia (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2157 [付磊. 二维材料: 潜力无限的材料家族. 科学通报, 2017, 62: 2157]
- 4 Zhuo Z W, Lü H F, Wan Y Y, et al. Towards rational design of low-dimensional material: From structure prediction to molecular engineering (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2018, 48: 998–1014 [卓之问, 吕海峰, 万阳阳, 等. 低维纳米材料的理性设计: 从结构预测到分子设计. 中国科学: 化学, 2018, 48: 998–1014]
- 5 Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem Rev*, 2010, 110: 132–145
- 6 Kim K, Choi J Y, Kim T, et al. A role for graphene in silicon-based semiconductor devices. *Nature*, 2011, 479: 338–344
- 7 Liu Z. Graphene—From basic science to useful technology. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 16
- 8 Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- 9 Gao J, Zhang G, Zhang Y W. The critical role of substrate in stabilizing phosphorene nanoflake: A theoretical exploration. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4763–4771
- 10 Gao J, Liu X, Zhang G, et al. Nanotube-terminated zigzag edges of phosphorene formed by self-rolling reconstruction. *Nanoscale*, 2016, 8: 17940–17946
- 11 Zhao Y T, Wang H Y, Yu X F. Progress of fabrication and surface modification of 2D black phosphorus (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2252–2261 [赵岳涛, 王怀雨, 喻学锋. 二维黑磷的制备及表面修饰技术研究进展. 科学通报, 2017, 62: 2252–2261]
- 12 Zhao J, Liu H, Yu Z, et al. Rise of silicene: A competitive 2D material. *Prog Mater Sci*, 2016, 83: 24–151
- 13 Liu H, Feng H, Du Y, et al. Point defects in epitaxial silicene on Ag(111) surfaces. *2D Mater*, 2016, 3: 025034
- 14 Liu H, Gao J, Zhao J. Silicene on substrates: A way to preserve or tune its electronic properties. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10353–10359
- 15 Liu H, Gao J, Zhao J. Silicene on substrates: Interaction mechanism and growth behavior. *J Phys-Conf Ser*, 2014, 491: 012007
- 16 Liu H S, Han N N, Zhao J J. Growth mechanism and modification of electronic and magnetic properties of silicene. *Chin Phys B*, 2015, 24: 087303
- 17 Liu H, Han N, Zhao J. Temperature and coverage effects on the stability of epitaxial silicene on Ag(111) surfaces. *Appl Surf Sci*, 2017, 409: 97–101
- 18 Gao J, Zhang J, Liu H, et al. Structures, mobilities, electronic and magnetic properties of point defects in silicene. *Nanoscale*, 2013, 5: 9785–9792
- 19 Li D, Gao J, Cheng P, et al. 2D boron sheets: Structure, growth, and electronic and thermal transport properties. *Adv Funct Mater*, 2019, 30: 1904349
- 20 Liu H, Gao J, Zhao J. From boron cluster to two-dimensional boron sheet on Cu(111) surface: Growth mechanism and hole formation. *Sci Rep*, 2013, 3: 3238
- 21 Wang Q, Xue M, Zhang Z. Chemical synthesis of borophene: Progress and prospective. *Acta Physico-Chim Sin*, 2019, 35: 565–571
- 22 Gupta A, Sakthivel T, Seal S. Recent development in 2D materials beyond graphene. *Prog Mater Sci*, 2015, 73: 44–126
- 23 Chhowalla M, Jena D, Zhang H. Two-dimensional semiconductors for transistors. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16052
- 24 Wu K H. New progress of the epitaxy of two dimensional single-crystal hexagonal boron nitride by interface regulation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 2163–2165 [吴克辉. 界面调控二维六方氮化硼单晶外延生长取得新进展. 科学通报, 2019, 64: 2163–2165]
- 25 Wang J H, Jiao L Y. Recent advance in two-dimensional group-IV metal chalcogenides (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2158–2167 [王靖慧, 焦丽颖. 第四主族金属硫族化合物二维材料研究进展. 科学通报, 2017, 62: 2158–2167]
- 26 Yan Z, Lin J, Peng Z, et al. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils. *ACS Nano*, 2012, 6: 9110–9117
- 27 Dean C R, Wang L, Maher P, et al. Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices. *Nature*, 2013, 497: 598–602
- 28 Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, et al. Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices. *Nature*, 2013, 497: 594–597
- 29 Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*, 2013, 340: 1311–1314
- 30 Georgiou T, Jalil R, Belle B D, et al. Vertical field-effect transistor based on grapheme-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 100–103
- 31 Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, et al. Massive Dirac fermions and Hofstadter butterfly in a van der Waals heterostructure. *Science*, 2013, 340: 1427–1430
- 32 Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- 33 Liu L, Shen Z. Bandgap engineering of graphene: A density functional theory study. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 252104
- 34 Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 722–726
- 35 Xiao Y, Jiang B, Yang K N, et al. Controllable synthesis of two dimensional heterostructures and their application (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2262–2278 [肖遥, 江贝, 杨柯娜, 等. 二维材料异质结的可控制备及应用. 科学通报, 2017, 62: 2262–2278]
- 36 Gao J, Ding F. The structure and stability of magic carbon clusters observed in graphene chemical vapor deposition growth on Ru(0001) and Rh

- (111) surfaces. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14031–14035
- 37 Koskinen P, Malola S, Häkkinen H. Self-passivating edge reconstructions of graphene. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 115502
 - 38 Gao J, Zhao J, Ding F. Transition metal surface passivation induced graphene edge reconstruction. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6204–6209
 - 39 Gao J, Yip J, Zhao J, et al. Graphene nucleation on transition metal surface: Structure transformation and role of the metal step edge. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5009–5015
 - 40 Lacovig P, Pozzo M, Alfè D, et al. Growth of dome-shaped carbon nanoislands on Ir(111): The intermediate between carbidic clusters and quasi-free-standing graphene. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 166101
 - 41 Gao J, Yuan Q, Hu H, et al. Formation of carbon clusters in the initial stage of chemical vapor deposition graphene growth on Ni(111) surface. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 17695–17703
 - 42 Wu P, Jiang H, Zhang W, et al. Lattice mismatch induced nonlinear growth of graphene. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6045–6051
 - 43 Van Wesep R G, Chen H, Zhu W G, et al. Communication: Stable carbon nanoarches in the initial stages of epitaxial growth of graphene on Cu (111). *J Chem Phys*, 2011, 134: 4
 - 44 Wang B, Ma X, Caffio M, et al. Size-selective carbon nanoclusters as precursors to the growth of epitaxial graphene. *Nano Lett*, 2011, 11: 424–430
 - 45 Cui Y, Fu Q, Zhang H, et al. Formation of identical-size graphene nanoclusters on Ru(0001). *Chem Commun*, 2011, 47: 1470–1472
 - 46 Lu J, Yeo P S E, Gan C K, et al. Transforming C_{60} molecules into graphene quantum dots. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 247–252
 - 47 Fan X, Shen Z, Liu A Q, et al. Band gap opening of graphene by doping small boron nitride domains. *Nanoscale*, 2012, 4: 2157–2165
 - 48 Chang C K, Kataria S, Kuo C C, et al. Band gap engineering of chemical vapor deposited graphene by *in situ* BN doping. *ACS Nano*, 2013, 7: 1333–1341
 - 49 Fiori G, Betti A, Bruzzone S, et al. Lateral grapheme-hBCN heterostructures as a platform for fully two-dimensional transistors. *ACS Nano*, 2012, 6: 2642–2648
 - 50 Levendorf M P, Kim C J, Brown L, et al. Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry. *Nature*, 2012, 488: 627–632
 - 51 Liu Z, Ma L, Shi G, et al. In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 119–124
 - 52 Ci L, Song L, Jin C, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nat Mater*, 2010, 9: 430–435
 - 53 Warner J H, Rummeli M H, Gemming T, et al. Direct imaging of rotational stacking faults in few layer graphene. *Nano Lett*, 2009, 9: 102–106
 - 54 Gong Y, Shi G, Zhang Z, et al. Direct chemical conversion of graphene to boron- and nitrogen- and carbon-containing atomic layers. *Nat Commun*, 2014, 5: 3193
 - 55 Liu Z, Song L, Zhao S, et al. Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers. *Nano Lett*, 2011, 11: 2032–2037
 - 56 Sutter P, Cortes R, Lahiri J, et al. Interface formation in monolayer graphene-boron nitride heterostructures. *Nano Lett*, 2012, 12: 4869–4874
 - 57 Longo R C, Stepanyuk V S, Hergert W, et al. Interface intermixing in metal heteroepitaxy on the atomic scale. *Phys Rev B*, 2004, 69: 073406
 - 58 Sutter P, Schwarz C, Müller E, et al. Magnetron sputter epitaxy of $Si_mGe_n/Si(001)$ strained-layer superlattices. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2220–2222
 - 59 Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater*, 2008, 7: 406–411
 - 60 Sutter P, Lahiri J, Albrecht P, et al. Chemical vapor deposition and etching of high-quality monolayer hexagonal boron nitride films. *ACS Nano*, 2011, 5: 7303–7309
 - 61 Gao Y, Zhang Y, Chen P, et al. Toward single-layer uniform hexagonal boron nitride-graphene patchworks with zigzag linking edges. *Nano Lett*, 2013, 13: 3439–3443
 - 62 Liu L, Park J, Siegel D A, et al. Heteroepitaxial growth of two-dimensional hexagonal boron nitride templated by graphene edges. *Science*, 2014, 343: 163–167
 - 63 Kim S M, Hsu A, Araujo P T, et al. Synthesis of patched or stacked graphene and hBN flakes: A route to hybrid structure discovery. *Nano Lett*, 2013, 13: 933–941
 - 64 Han G H, Rodríguez-Manzo J A, Lee C W, et al. Continuous growth of hexagonal graphene and boron nitride in-plane heterostructures by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 2013, 7: 10129–10138
 - 65 Li X, Magnuson C W, Venugopal A, et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2816–2819
 - 66 Yu Q, Jauregui L A, Wu W, et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 443–449
 - 67 Vlassiuk I, Regmi M, Fulvio P, et al. Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. *ACS Nano*, 2011, 5: 6069–6076
 - 68 Zhang Y, Li Z, Kim P, et al. Correction to anisotropic hydrogen etching of chemical vapor deposited graphene. *ACS Nano*, 2012, 6: 6526

- 69 Choubak S, Biron M, Levesque P L, et al. No graphene etching in purified hydrogen. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1100–1103
- 70 Qi Y, Han N, Li Y, et al. Strong adlayer-substrate interactions “break” the patching growth of h-BN onto graphene on Re(0001). *ACS Nano*, 2017, 11: 1807–1815
- 71 Han N, Liu H, Zhang J, et al. Atomistic understanding of the lateral growth of graphene from the edge of an h-BN domain: Towards a sharp in-plane junction. *Nanoscale*, 2017, 9: 3585–3592
- 72 Phark S H, Borme J, Vanegas A L, et al. Direct observation of electron confinement in epitaxial graphene nanoislands. *ACS Nano*, 2011, 5: 8162–8166
- 73 Subramaniam D, Libisch F, Li Y, et al. Wave-function mapping of graphene quantum dots with soft confinement. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 5
- 74 Artyukhov V I, Liu Y, Yakobson B I. Equilibrium at the edge and atomistic mechanisms of graphene growth. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 15136–15140
- 75 Lu J, Gomes L C, Nunes R W, et al. Lattice relaxation at the interface of two-dimensional crystals: Graphene and hexagonal boron-nitride. *Nano Lett*, 2014, 14: 5133–5139
- 76 Lu J, Yeo P S E, Zheng Y, et al. Step flow versus mosaic film growth in hexagonal boron nitride. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2368–2373
- 77 Zhao R, Li F, Liu Z, et al. The transition metal surface passivated edges of hexagonal boron nitride (h-BN) and the mechanism of h-BN’s chemical vapor deposition (CVD) growth. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 29327–29334
- 78 Nappini S, Piš I, Menteş T O, et al. Formation of a quasi-free-standing single layer of graphene and hexagonal boron nitride on Pt(111) by a single molecular precursor. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1120–1126
- 79 Zhang S, Li J, Wu H, et al. Direct synthesizing in-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride in designed pattern. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1800208
- 80 Nguyen T H, Perilli D, Cattelan M, et al. Microscopic insight into the single step growth of in-plane heterostructures between graphene and hexagonal boron nitride. *Nano Res*, 2019, 12: 675–682
- 81 Thomas J, Bradford J, Cheng T S, et al. Step-flow growth of graphene-boron nitride lateral heterostructures by molecular beam epitaxy. *2D Mater*, 2020, 7: 035014
- 82 Wei W, Pan J, Euaruksakul C, et al. Dynamic observation of in-plane h-BN/graphene heterostructures growth on Ni(111). *Nano Res*, 2020, 13: 1789–1794
- 83 Bokai K A, Tarasov A V, Shevelev V O, et al. Hybrid h-BN-graphene monolayer with B-C boundaries on a lattice-matched surface. *Chem Mater*, 2020, 32: 1172–1181

Summary for “石墨烯和氮化硼层内异质界面生长机理”

Growth mechanism of graphene/h-BN intra-layer interface

Shiqi Li¹, Zhe Zhang¹, Yan Han², Junfeng Gao^{1*} & Jijun Zhao^{1*}¹ Physics Department, Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education), Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;² Department of Physics, Nanchang Normal University, Nanchang 330032, China

* Corresponding authors, E-mail: gaojf@dlut.edu.cn; zhaojj@dlut.edu.cn

Graphene has received many attentions from the scientist due to its outstanding properties since it was mechanically exfoliated. The rise of graphene has stimulated immense research on analogous two-dimensional (2D) materials, such as the hexagonal boron nitride (h-BN), monolayer transition metal dichalcogenides, black phosphorene, silicene, borophene and germanene. However, as a semimetal, gapless graphene has been limited in the application like semiconducting electronics. Previous theoretical calculations predict that a small bandgap will arise when the graphene is placed onto an h-BN substrate. Then graphene/h-BN (G/h-BN) lateral heterostructures have been fabricated by many research groups on metal substrates. Comparing vertical vdW layer assembling, the atomic G/h-BN system combining both the high carrier mobility and tunable bandgap can build in-plane integrated circuit directly. However, to reduce the interface scattering, a sharp atomic interface between graphene and h-BN is required. To date, some experiments have built high quality G/h-BN heterostructures with sharp atomic interfaces, while many others did not. The underlying growth mechanism is crucial to control the size and shapes of the G/h-BN heterostructures of high quality. In this review, we first review the growth mechanism of graphene, mainly focusing on the nucleating process, which plays a vital role to reduce the grain boundary in the overall growth. The nucleation behavior of graphene is influenced by the growth temperature, substrate, carbon source partial pressure and hydrogen partial pressure. We review the structure and energy evaluation of clusters in the graphene nucleation stage on the Ir(111) and Ni(111) surface. Moreover, the nucleation barrier and size can also be obtained by combing the first-principles calculations and classical nucleation theory. Secondly, we present an overview on experimental fabrication of G/h-BN heterojunctions. Up to now, lateral G/h-BN heterojunctions has been produced on some metal substrates such as Cu foil, Ru(0001), Rh(111), Ni(111), Ir(111) and Pt(111). There are several methods to construct G/h-BN heterojunctions in experiments which can be classified into two kinds: Batch chemical vapor deposition and two/multi-step growth. In the earlier period, the large area randomly hybridized h-BN and graphene are fabricated by this method through supplying C precursors and $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ at the same time. Another routine is two/multi-step growth technique in which G/h-BN is deposited on a metal surface beforehand as seeds of the second step of growth. And afterwards, by alternating the type of source supply, in plane heterojunctions with the predeposited grains will be formed. The growth sequence is proved to be a crucial factor that determines the quality of heterostructures. For multistep growth, lithographically technology and etching process are introduced to get spatially controlled heterostructures. Then, we introduce recent studies on the growth mechanism of G/h-BN lateral heterostructure both by atomistic first-principles calculations and experimental observations. The heteroepitaxial growth of graphene along the predeposited h-BN domains is systematically investigated by classical nucleation theory. At the initial stage, C atoms tend to attach linearly along the B/N-edges rather than perpendicular to the edges which resemble the graphene growth on the metal surface. When the carbon concentration is low, the nucleation barriers of graphene at B/N-edges are lower compared to the case of a Cu terrace. Nevertheless, under high carbon concentration, the nucleation barriers and nucleation rates in the two cases become comparable. Therefore, the chemical potential of the carbon source should be controlled within a suitable range to produce high quality G/h-BN lateral heterostructures with sharply and continuously atomic interface. Finally, we give a prospect on this rising field.

graphene, G/h-BN, nucleation, growth mechanism, first-principles calculationsdoi: [10.1360/TB-2020-1015](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1015)