

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук» (ИОФ РАН)

На правах рукописи



Коваленко Станислав Леонидович

**Синтез, легирование и интеркаляция
монокристаллического графена на поверхности
Ni(111)**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н.,

Андрюшечкин Борис Владимирович

Москва – 2021

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	14
1.1. Структура и электронные свойства графена	14
1.2. Синтез графена	18
1.2.1. Методы синтеза графена	18
1.2.2. Синтез графена на поверхности металлов	21
1.2.3. Синтез графена на поверхности Ni(111)	23
1.3. Легирование графена	29
1.3.1. Химическое легирование графена	29
1.3.2. Легирование графена атомами азота	31
1.3.3. Синтез N-графена на поверхности Ni(111)	33
1.4. Интеркаляция графена	35
1.4.1. Интеркаляция графена: общие сведения	35
1.4.2. Интеркаляция золота в систему Gr/Ni(111)	39
1.4.3. Интеркаляция кислорода в систему Gr/Ni(111)	42
1.5. Заключение и выводы к Главе 1	43
Глава 2. Материалы и методы исследования	47
2.1. Описание сверхвысоковакуумных установок	47
2.2. Сканирующая туннельная микроскопия	50
2.3. Электронная оже-спектроскопия	55
2.4. Дифракция медленных электронов	59
2.5. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением	61
2.6. Методика проведения теоретических расчетов	62
2.7. Образцы и материалы	65
2.8. Подготовка поверхности Ni(111)	67

2.9.	Заключение к Главе 2	70
Глава 3.	Синтез монокристаллического нелегированного графена . . .	71
3.1.	Адсорбция C_3H_6 на поверхность Ni(111) при комнатной температуре	71
3.2.	Морфология и структура поверхности при синтезе графена	75
3.3.	Природа дефектов в графене при ТПР-синтезе	79
3.4.	Механизмы формирования графена при ТПР-синтезе	84
3.5.	Выводы к Главе 3	89
Глава 4.	Синтез монокристаллического графена, легированного атома-	
	ми азота	90
4.1.	Разработка протокола ТПР-синтеза N-графена из молекул C_2H_3N .	90
4.2.	Морфология и структура поверхности при ТПР-синтезе N-графена	91
4.3.	Структура N-центров в графене, сформированных в ходе ТПР- синтеза	96
4.4.	Выводы к Главе 4	99
Глава 5.	Интеркаляция золота и кислорода под графен	100
5.1.	Интеркаляция Au в графен (1×1) на поверхности Ni(111)	100
5.1.1.	Стандартный метод интеркаляции Au	100
5.1.2.	Температурная устойчивость системы Gr/ 1 МС Au/ Ni(111)	112
5.1.3.	«Горячая» интеркаляция Au	116
5.2.	Интеркаляция Au в интерфейс N-Gr/Ni(111)	122
5.3.	Интеркаляция кислорода в интерфейс Gr/Ni(111)	125
5.3.1.	Синтез графена на поверхности Ni(111)	125
5.3.2.	Интеркаляция O при 120 °С в графен на поверхности Ni(111)	126
5.3.3.	Интеркаляция кислорода в графен на поверхности Ni(111) при 250 °С	137
5.3.4.	Сравнение с результатами предыдущих исследований . .	139
5.4.	Выводы к Главе 5	141

Заключение	144
Список сокращений и условных обозначений	147
Список литературы	148

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время наблюдается бум исследований в области двумерных материалов, начало которому было положено работами по отщеплению и исследованию монослоев графена и других соединений, проведенными А. Геймом с соавторами [1, 2]. Графен – это уникальный двумерный (2D) материал, представляющий собой отщепленный монослой графита. Электроны в графене обладают линейным законом дисперсии, а энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости отсутствует. Графен обладает уникальными физическими свойствами, такими как рекордная подвижность носителей заряда, высокая электро- и теплопроводность, высокая прочность. Все эти свойства обеспечивают широкий диапазон возможных в будущем применений графена: в электронных устройствах, в фотонике, в спинтронике, в составе композитных материалов, в источниках энергии и в аккумуляторах, в сенсорике и в метрологии, в биоприложениях [3].

По прошествии более 15 лет семейство двумерных материалов существенно разрослось вплоть до самых экзотических предложений [4], появились промышленные технологии синтеза (см., например, [5] и ссылки внутри), но вопрос о создании двумерных кристаллов большого размера (1 см и более) остается актуальным. Помимо технологий синтеза чистых материалов необходимо также иметь методы контролируемого легирования и функционализации для управления электронной и атомной структурой указанных материалов.

В настоящее время можно выделить несколько основных проблем, стоящих на пути внедрения графена в приложения. Это создание масштабируемого метода формирования графена высокого кристаллического качества, выбор подходящих материалов подложки и экранирующего покрытия для сохранения собственных электронных характеристик графена, разработка методов контролируемой функционализации графена (изменение положения уровня Ферми, открытие и контроль

запрещенной зоны, создание активных центров на графене). Нет сомнений, что получение новых знаний о графене в указанных областях является крайне важной и актуальной задачей.

Объектом исследования данной диссертационной работы является графен (как нелегированный, так и легированный атомами азота – N-графен), выращенный на поверхности Ni(111) и функционализированный интеркаляцией золота и кислорода. Выбор системы Gr/Ni(111) обусловлен малым рассогласованием (1.2 %) параметров решеток графена и никеля, что делает данную систему перспективной с точки зрения синтеза эпитаксиального слоя графена (1×1) больших размеров.

Степень разработанности темы исследования

Основным методом синтеза графена на поверхности Ni(111) является метод химического осаждения из газовой фазы – ХОГФ (Chemical Vapor Deposition – CVD), который обеспечивает формирование углеродного покрытия на всей поверхности образца. Структура графена очень чувствительна к условиям синтеза, что, как правило, приводит к формированию поликристаллического слоя графена на поверхности Ni(111), причем не всегда однослойного [6]. Альтернативным методом синтеза графена на поверхности Ni(111) выступает метод термопрограммируемого роста – ТПР (Temperature Programmed Growth – TPG), позволяющий формировать отдельные однослойные островки графена с общим графеновым покрытием не более 0.5 монослоя (МС) [7]. К главной особенности ТПР-метода можно отнести исключение источника углерода из газовой фазы во время синтеза графена.

Для графена активно развиваются методы легирования материалами III и V групп таблицы Менделеева. Наиболее используемой легирующей примесью является азот. Разделяют два подхода. Первый – легирование уже имеющегося чистого графена или его оксида. Здесь используется ионная имплантация, температурная и/или плазменная обработка в атмосфере азотсодержащих газов и т.п. Второй подход – синтез азотированного графена непосредственно из азотсодержащих

углеводородов или из смеси углеводородов и азотсодержащих молекул (прекурсоров). Среди описанных в литературе методов синтеза азотированного графена (см. [8]) ни один не позволяет создавать большие монокристаллы.

На текущий момент в работах [9, 10] продемонстрирована возможность синтеза N-графена на поверхности Ni(111) методом ХОГФ. В данных работах для анализа использовались только интегральные методы: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и дифракция медленных электронов (ДМЭ). Это позволило определить концентрацию азота в полученном графене и выделить несколько типов N-центров по типу химической связи. Однако остаются открытыми вопросы о детальной кристаллической структуре N-графена, устройстве N-центров и их распределении по подрешеткам графена.

Известно, что сильное взаимодействие с никелевой подложкой (гибридизация π -состояний графена и d -состояний никеля) разрушает уникальные свойства, характерные для свободного графена. Одним из способов восстановления электронных свойств графена (линейной дисперсии в К-точке зоны Бриллюэна) является интеркаляция монослоя золота в интерфейс Gr/Ni(111) [11]. Интеркаляция золота в интерфейс Gr/Ni(111) исследована только интегральными методиками: ДМЭ, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов с высоким разрешением (СХПЭЭ-ВР), фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР). Показано, что при формировании сплошного слоя золота на поверхности Ni(111) графен приобретает электронный спектр квазисвободного графена [11, 12]. Данное свойство интеркаляции золота использовалось также в системе N-Gr/Ni(111) для установления влияния лиганда на электронный спектр [9, 10]. Однако атомная структура, возникающая на поверхности систем Gr/Ni(111) и N-Gr/Ni(111) после интеркаляции золота, а также процесс интеркаляции не исследованы.

Недавно были представлены убедительные доказательства возможности интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111), полученные в основном интегральными методами [13–15]. Однако данные сканирующей туннельной микроскопии

(СТМ) о локальных поверхностных структурах в реальном пространстве практически отсутствуют, что не позволяет объяснить расхождение в положении точки Дирака, полученного различными группами.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы является поисковое исследование возможности синтеза монокристаллов графена больших размеров и высокого кристаллического качества как нелегированного, так и легированного атомами азота на поверхности Ni(111), исследование процессов интеркаляции золота и кислорода в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111), а также установление атомной структуры получаемых систем.

В работе решались следующие основные задачи:

1. Изучение на атомном уровне поверхности Ni(111) на различных этапах формирования графена, включая атомные кластеры, одномерные и двумерные объекты.
2. Определение атомной структуры дефектов в графене, синтезированном на поверхности Ni(111).
3. Определение атомного строения структур типа Gr/Au(O)/Ni(111), возникающих в результате интеркаляции золота (кислорода).
4. Изучение процессов интеркаляции и установление каналов проникновения атомов интеркалята в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111).

Научная новизна

1. Реализован метод термопрограммируемого роста больших, размером с подложку, монокристаллов графена на поверхности Ni(111).
2. Идентифицированы атомные дефекты в графене на поверхности Ni(111), возникающие в процессе термопрограммируемого роста.

3. Установлены каналы интеркаляции атомов золота в интерфейс Gr/Ni(111).
4. Определены места и тип внедрения атомов азота в решетку графена при синтезе из молекул ацетонитрила.
5. Установлены на атомном уровне структуры, возникающие в результате интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111).

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение для понимания процессов, происходящих на поверхности металлов при взаимодействии с углеводородами, и приводящих, в конечном счете, к росту моноатомной пленки углерода – графена. Наличие внедренных в решетку графена одиночных атомов никеля делает систему Gr/Ni(111) интересной с точки зрения катализа на отдельных атомах (Single Atomic Catalysis – SAC). Методики синтеза монокристаллов нелегированного и легированного азотом графена размером с подложку могут быть востребованы в промышленных технологиях, использующих графен в качестве основы для создания электронных приборов.

Методология и методы исследования

Все экспериментальные исследования проводились в сверхвысоком вакууме методами сканирующей туннельной микроскопии, электронной оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов, фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Теоретические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием пакета VASP. Объектами исследования являлись нелегированный и азотсодержащий графены, синтезированные на поверхности Ni(111) из молекул пропилена (C_3H_6), пиридина (C_5H_5N), ацетонитрила (C_2H_3N).

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны сверхвысоковакуумные методы синтеза монослойной эпитаксиальной пленки углерода с атомной структурой графена (1×1) на поверх-

ности Ni(111). Синтез нелегированной пленки включает в себя адсорбцию пропилена при комнатной температуре с последующим отжигом образца при 500 °С. Синтез азотированной углеродной пленки с концентрацией азота 0.1÷0.4 % включает в себя адсорбцию ацетонитрила при температуре (-15÷0) °С, флэш-прогрев образца до 140 °С и отжиг при 400 °С. Формирование монокристалла графена размером с подложку достигается путем интеркаляции золота в интерфейс Gr/Ni(111).

2. Атомные дефекты в монослойной эпитаксиальной углеродной пленке со структурой графена на поверхности Ni(111) представляют собой, в основном, одиночные атомы никеля в бивакансии. В азотированной углеродной пленке азот входит в решетку не только в виде отдельных атомов, но и в виде кластеров из двух и трех атомов.
3. Проникновение золота под углеродную пленку (интеркаляция) и формирование интерфейса Gr/Au/Ni(111) происходит через атомные Ni-дефекты в графене и графен на ступенях Ni(111). В результате снимается гибридизация π -электронов монослойной углеродной пленки с d -электронами никеля и дисперсия электронов в пленке становится линейной, что характерно для свободного графена.
4. На начальной стадии процесса интеркаляции кислорода в межслоевое пространство Gr/Ni(111) структура интерфейса описывается разупорядоченной решеткой (2×2)-O, в насыщенном состоянии – монослоем NiO(100).

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных методов подготовки и исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума; использованием оборудования, позволяющего изучать структуру поверхности с атомной точностью; сопоставлением данных, полученных различными

методами; согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами из первых принципов.

Апробация результатов

Материалы, включенные в диссертацию, докладывались на симпозиуме по физике поверхности (SSS) (Вена, Австрия, 2014); 18, 20, 21 и 22-м Международных симпозиумах «Нанопизика и наноэлектроника» (Н. Новгород, Россия, 2014; 2016; 2017; 2018); 3-й Международной молодежной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, Россия, 2014); 57-й научной конференции МФТИ (Долгопрудный, Россия, 2014); конференции МУ ИОФ РАН (Москва, Россия, 2015); 22-й Российской конференции по физике полупроводников (Звенигород, Россия, 2015); 12-м Европейском конгрессе по катализу (Euro Cat) (Казань, Россия, 2015); 18-й Международной конференции по росту кристаллов и эпитаксии (ICCGE) (Нагойя, Япония, 2016); 13-й Международной конференции по атомно-контролируемым поверхностям, интерфейсам и наноструктурам (ACSIN) (Рим, Италия, 2016); 6-м Международном семинаре по наноуглеродной фотонике и оптоэлектронике (NPO) (Сочи, Россия, 2017); 17-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники» (Саранск, Россия, 2018); Школе-конференции молодых ученых «Прохоровские недели» (Москва, Россия, 2018).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 10 статьях, из которых 5 статей опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и 5 статей – в трудах конференций.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в определении детального плана исследований, представленных в диссертации. Все экспериментальные данные были получены лично автором или при его непосредственном участии. Теоретические расчеты, представленные в диссертации, были выполнены Т.В. Павловой, при этом

автор принимал участие в построении ряда структурных моделей. Автор принимал непосредственное участие в анализе экспериментальных и теоретических данных, а также в написании и подготовке статей по теме диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из Введения, 5 Глав, Заключения и Библиографии. Общий объем диссертации составляет 172 страницы, из них 147 страниц текста, включая 43 рисунка и 2 таблицы. Библиография включает 235 наименований на 24 страницах.

Список публикаций по теме диссертации

1. Kovalenko S.L., Pavlova T.V., Andryushechkin B.V., Zhidomirov G.M., Eltsov K.N., Ni-doped Epitaxial Graphene Monolayer on the Ni(111) Surface // **Phys. Wave Phenom.** — 2020. — Vol. 28. — P. 293–298.
2. Коваленко С. Л., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В., Ельцов К. Н., Термопрограммируемый синтез монокристаллов квазисвободного N-графена из молекул ацетонитрила // **Письма в ЖЭТФ.** — 2020. — Том 111. — С. 697–704.
3. Kovalenko S.L., Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., STM study of oxygen intercalation at the graphene/Ni(111) interface // **Carbon.** — 2020. — Vol. 164. — P. 198–206.
4. Pavlova T.V., Kovalenko S.L., Eltsov K.N., Room Temperature Propylene Dehydrogenation and Linear Atomic Chain Formation on Ni(111) // **J. Phys. Chem. C.** — 2020. — Vol. 124. — P. 8218–8224.
5. Коваленко С. Л., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В., Канищева О. И., Ельцов К. Н., Эпитаксиальный рост монокристалла графена на поверхности Ni(111) // **Письма в ЖЭТФ.** — 2017. — Том. 105. — С. 170–174;

6. Павлова Т.В., Коваленко С.Л., Ельцов К.Н. Механизм интеркаляции золота под монослой графена на поверхности Ni(111) // Труды 22-го Международного симпозиума «Нанofизика и нанofотоника» (Н. Новгород, 2018) — С. 348–349.
7. Коваленко С.Л., Канищева И.О., Павлова Т.В., Андрияшечкин Б.В., Ельцов К.Н. Атомные дефекты в азотированном графене // Труды 22-го Международного симпозиума «Нанofизика и нанoeлектроника» (Н. Новгород, 2018) — С. 328–329.
8. Коваленко С.Л., Павлова Т.В., Андрияшечкин Б.В., Ельцов К.Н. СТМ-исследования атомной структуры азотированного графена на поверхности Ni(111) // Труды 21-го Международного симпозиума «Нанofизика и нанoeлектроника» (Н. Новгород, 2017) — С. 304–305.
9. Ельцов К.Н., Павлова Т.В., Коваленко С.Л., Андрияшечкин Б.В., СТМ-исследование процессов интеркаляции атомов золота в интерфейс MGr/Ni(111) // Труды 20-го Международного симпозиума «Нанofизика и нанoeлектроника» (Н. Новгород, 2016) — С. 293–294.
10. Коваленко С.Л., Андрияшечкин Б.В., Ельцов К.Н. Атомная структура графена на поверхности Ni(111), интеркалированного атомами золота // Труды 18-го Международного симпозиума «Нанofизика и нанoeлектроника» (Н. Новгород, 2014) — С. 229–230.

Глава 1

Обзор литературы

1.1. Структура и электронные свойства графена

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, имеющая гексагональную решетку (параметр решетки 2.46 Å) с базисом из двух атомов и толщиной в один атомный слой. На Рисунке 1.1а представлена решетка графена в прямом пространстве, на Рисунке 1.1б – соответствующая 1-я зона Бриллюэна. На Рисунке 1.1б отмечены неэквивалентные точки симметрии К и К' (края зоны Бриллюэна), представляющие наибольший интерес в физике графена. Основное состояние атомарного углерода – $1s^2 2s^2 2p^2$. В графене происходит sp^2 -гибридизация состояний $2p_x$, $2p_y$ и $2s$, что приводит к модификации электронных уровней углерода. В результате образуются три sp^2 -орбитали, которые обеспечивают сильные компланарные σ -связи отдельного углерода с тремя соседями. Оставшиеся $2p_z$ -уровни сохраняют свое электронное распределение в виде орбиталей, перпендикулярных плоскости графена, и обеспечивают дополнительное взаимодействие атомов углерода друг с другом посредством π -связей. Таким образом, в графене образуются три σ -зоны и одна π -зона.

Основную роль в образовании особых электронных свойств графена играет π -зона. Поэтому рассмотрим расчет дисперсионной зависимости только этой зоны. Впервые такое рассмотрение было сделано в теоретической работе [17] в приближении сильной связи. В модели полагалось, что π -зона образована взаимодействием p_z -электронов, принадлежащих только атомам углерода в соседних положениях (А-В, см. Рисунок 1.1) и в положениях, следующих за соседними (А-А). Приведем основные моменты такого рассмотрения модели, используя метод вторичного квантования. Гамильтониан для электронов в графене при этом принимает вид [16]):

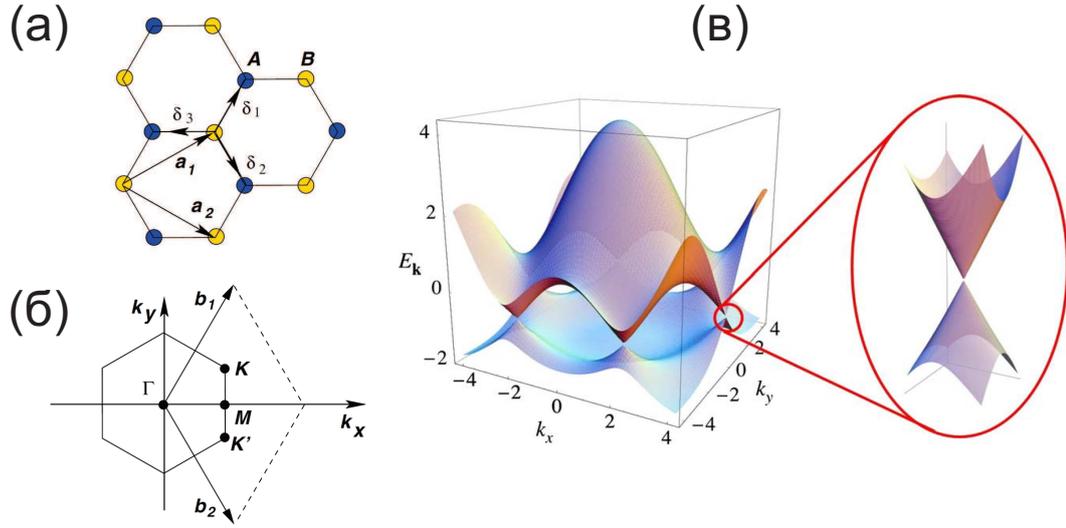


Рисунок 1.1. (а) Решетка графена с двумя гексагональными подрешетками (\mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 векторы трансляции одной из подрешеток и $\delta_i, i = 1, 2, 3$ – векторы до ближайшего соседа). (б) Соответствующая зона Бриллюэна. Конусы Дирака располагаются в точках K и K' . (в) Дисперсия электронов в решетке графена. (слева) – энергетический спектр (в единицах t) для конечных величин t и t' , с $t = 2.7$ эВ и $t' = -0.2t$. (справа) – увеличенное изображение уровней энергии вблизи точек Дирака. (Рисунки взяты из работы [16])

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,j}^\dagger + H.c.), \quad (1.1)$$

где $a_{\sigma,i}$ ($a_{\sigma,j}^\dagger$) операторы уничтожения (рождения) электрона со спином σ ($\sigma = +1/2, -1/2$) в положении R_i в подрешетке А (эквивалентное определение используется для подрешетки В), t (≈ 2.8 эВ) – энергия перескока в соседнее положение (перескок между разными подрешетками), а t' – энергия перескока в следующее соседнее положение (перескок между одинаковыми подрешетками). Закон дисперсии, определяемый таким гамильтонианом имеет следующую форму:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (1.2)$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right), \quad (1.3)$$

где знак ”+” соответствует зоне проводимости (π^* -зона), а знак ”–” – валентной

зоне (π -зона). Из вида (1.2) следует, что при $t' = 0$ энергетический спектр становится симметричным относительно нулевой энергии. При $t' \neq 0$ нарушается электронно-дырочная симметрия, π - и π^* -зоны становятся асимметричными. На Рисунке 1.1в представлен закон дисперсии электронов в первой зоне Бриллюэна, где в точках симметрии К (К') встречаются валентная зона и зона проводимости. В окрестности точек К (К') выражение для энергии можно упростить, в результате закон дисперсии электронов приобретает вид:

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \quad (1.4)$$

где \mathbf{q} – волновой вектор, заданный относительно точек Дирака и v_F – скорость Ферми, равная $3ta/2 \simeq 1 \times 10^6$ м/с. Таким образом, в окрестности К-точек (К') π -электроны характеризуются линейным законом дисперсии (и, как следствие, имеют нулевую эффективную массу). Данное свойство графена обеспечивает высокую подвижность для электронов и дырок (теоретические оценки дают значения порядка 2×10^5 см²/В·с при комнатной температуре [18]), а также высокий коэффициент теплопроводности (≈ 3000 Вт/градус [19]). Плотность состояний в графене имеет полуметаллический характер, т.е. отсутствует энергетическая щель, а уровень Ферми разделяет валентный уровень от уровня проводимости. Несмотря на то, что при $t' \neq 0$ нарушается электронно-дырочная симметрия (π - и π^* -зоны несимметричны), в окрестности К (К') точек данная симметрия сохраняется, а закон дисперсии описывается уравнением (1.4). В работе [20] было показано, что данная зависимость ((1.4)) устойчива к любым возмущениям графена, которые сохраняют эквивалентность подрешеток А и В.

Гамильтониан в форме (1.1) при $t'=0$ можно представить в виде релятивистского уравнения Дирака:

$$-iv_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

Уравнение Дирака (1.5) характеризует поведение электронов и дырок в графене с дополнительной квантовой координатой – хиральностью, принимающей значения $+1/2$ и $-1/2$. Точку высокой симметрии К (К') называют точкой Дирака, т.к. в ее окрестности фермионы описываются уравнением Дирака. Таким образом, графен представляет собой интересную модельную квантовую систему, где Дираковские квазичастицы характеризуются такими квантовыми числами как заряд (электрон или дырка), привычный спин $1/2$ ($-1/2$) для фермионов и хиральность $1/2$ ($-1/2$). Благодаря хиральной степени свободы квазичастиц в графене реализуется парадокс Клейна – туннелирование релятивистской частицы через барьер с вероятностью приближающейся к единице, когда высота барьера в 2 раза превышает энергию покоя данной частицы. По этой причине проводимость в графене возможна при любой температуре.

В работе [1] впервые удалось отщепить и идентифицировать кристаллы графена толщиной в один атомный слой и средней площадью менее 1 мкм^2 . Графен, при исследовании его свойств, располагался на поверхности SiO_2 . Подвижность носителей заряда в графене при комнатной температуре составила $3 \times 10^3 \div 1 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. В работе [21] было показано, что собственная подвижность носителей заряда в графене выше $1 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, но при размещении на подложке SiO_2 значение подвижности снижается. Измерения выполненные при $-173 \text{ }^\circ\text{C}$ показали, что подвижность носителей в графене на поверхности SiO_2 лежит в диапазоне $2 \times 10^3 \div 2 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а в свободновисящем графене – $1.2 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Рассмотрим работы, подтверждающие предсказанные теоретически особенности в графене – истинно двумерная система, наличие безмассовых фермионов Дирака. Как и в случае работы [1], конфигурация формировалась следующим образом – кристаллы однослойного графена отщеплялись от ВОПГ (высокоориентированный пиролитический графит) и переносились для исследования на поверхность SiO_2 . В работе [2] была установлена корневая зависимость циклотронной массы от концентрации носителей заряда, что подтверждает линейный закон дисперсии, предсказанный для графена. Помимо этого в графене наблюдался

целочисленный квантовый эффект Холла при комнатной температуре, что является еще одним подтверждением предсказанных свойств в графене. Также была получена экспериментальная оценка скорости Дираковских фермионов и составила $\approx 10^6$ м/с. В работе [22] были проведены эксперименты по наблюдению эффекта Клейна, предсказанного для графена.

В завершении раздела отметим, что для изучения физических явлений в графене достаточно применять первоначально использованный метод создания графена – перенос отдельных атомных плоскостей графита на какую-либо поверхность путем ”скотч-технологии”, однако для технического использования данный метод не годится и требуется создание соответствующих методов синтеза графена.

1.2. Синтез графена

1.2.1. Методы синтеза графена

Существует ряд методов формирования графена. Рассмотрим здесь только те, которые приводят к образованию эпитаксиального графена на поверхности подложки.

Метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) (англ. Chemical Vapor Deposition – CVD). Одним из часто используемых методов для синтеза графена является метод ХОГФ. Данный метод заключается в осаждении углеводородных молекул (прекурсора) при давлении от 10^{-7} Торр и выше (вплоть до атмосферного) на нагретую поверхность при температуре (500÷1300 °С), в условиях, когда можно пренебречь растворением осаждаемых частиц в объеме образца. В данных условиях происходит декомпозиция углеводородных молекул и высвобожденный углерод формирует графен на поверхности образца. Чаще всего в качестве прекурсора используют молекулы этилена (C_2H_4) или метана (CH_4), однако ХОГФ-метод применим и для больших углеводородных молекул, таких как, например, толуол (C_7H_8) [23]. В качестве подложки, в основном, использу-

ют поверхность различных переходных металлов, например Cu, Ru(0001), Ni(111) (см. Таблицу 1.1). Следует отметить, что в работе [24] было показано, что данный метод применим и на диэлектрических поверхностях таких как $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$, SiO_2/Si , кварц и сапфир.

Термопрограммируемый рост графена (ТПР) (англ. Temperature Programmed Growth – TPG). ТПР реализуется в условиях СВВ. Метод заключается в адсорбции углеводородных молекул на поверхность образца при комнатной температуре, после чего следует постепенный нагрев образца до температуры синтеза графена. В ТПР-методе реакции между адсорбированными на поверхности молекулами, приводящие к формированию графена, инициируются при повышении температуры, за что метод и получил свое название. Стоит отметить, что данный метод позволяет получить только островки графена. Чтобы получить цельную углеродную пленку используют несколько циклов термопрограммируемого роста [43]. Использование условий СВВ необходимо для защиты поверхности образца от загрязнений, которые могут повлиять на формирование графена. Главное отличие ТПР-метода от ХОГФ-метода заключается в том, что в первом случае необходим последовательный прогрев, чтобы запустить рост графена из углеводородов на ”холодной” поверхности, в то время как во втором случае углеводороды осаждаются на горячую поверхность. В случае ХОГФ-метода имеется также возможность осаждать молекулы уже в возбужденных электронных состояниях, что может изменить процесс образования графена [56]. В роли подложки в случае ТПР-метода используют переходные металлы: Ru(0001), Rh(111), Co(0001), Ir(111), Ni(111), Pt(111) (см. Таблицу 1.1).

Вакуумное напыление (англ. Physical Vapor Deposition – PVD) – метод в котором в условиях СВВ на поверхность образца при высокой температуре ($700\div 950\text{ }^\circ\text{C}$) осаждается атомарный углерод из которого образуется графен. Особенности и преимущество данного метода в сравнении с ХОГФ-методом заключается в том, что он позволяет получать графен на металлах с низкой активностью поверхности (Ag, Au, Cu), где невозможно (или для синтеза требуются температу-

Таблица 1.1. Данные по методам синтеза графена и его структуре на поверхности различных переходных металлах (Me). В основе взяты материалы из [25, 26]. Обозначения: a – параметр решетки рассматриваемой грани; $C\%$ – растворимость углерода в Me при 1000 °С, выраженная через атомный процент; R – расстояние между графеном и поверхностью подложки; α – угол между направлением одной подрешетки графена и плотно упакованным рядом Me; структура – сверхструктура, образованная решеткой графена на поверхности Me и выраженная в ед. решетки графена

Me	a , Å	$C\%$	R Å	метод	α	структура
Re(0001)	2.76	4.39	2.1	CVD [27, 28]	0°	(8×8) [29] (10×10) [27]
Ru(0001)	2.71	1.56	2.1	CVD [30, 31], TPG [32], segreg. [33]	0°	(25×25) [31] (13×13) [31] (12×12) [33]
Co(0001)	2.51	3.41	2.1	TPG [34], CVD [35]	0° $\approx 20^\circ \pm 5^\circ$ [35]	(1×1) [34, 35]
Rh(111)	2.69	0.89	2.2	CVD [36, 37], TPG [39]	0°	(12×12) [38]
Ir(111)	2.72	1.35	3.4	CVD [40, 41], TPG [42, 43], PVD [40], segreg. [40]	0° [40, 41] $\approx 14^\circ$ [40, 41] 19° [41] 23° [41] 26° [41] 30° [41]	несораз. [42] (10×10) [41] (4×4) [41] (3×3) [41] ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) [41] ($\sqrt{37} \times \sqrt{37}$) [41] (2×2) [41]
Ni(111)	2.49	2.03	2.1	CVD [44, 45], TPG [7]	0° 6.6° [46], 17° \pm 7° [46, 47]	(1×1) [44, 45]
Pd(111)	2.75	5.98	2.5	CVD [48], segreg. [49]	-2° -5° 17° [49] 22° 26°	($3\sqrt{7} \times 3\sqrt{7}$)-R19° ($\sqrt{39} \times \sqrt{39}$)-R16° ($\sqrt{21} \times \sqrt{21}$)-R11° [49] ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)-R14° (7×7)
Pt(111)	2.77	1.76	3.3	CVD [50], TPG [51]	30° 19° 14° [50] 6° 3° 2°	(2×2) (3×3) (4×4) [50, 51] ($\sqrt{37} \times \sqrt{37}$) ($\sqrt{61} \times \sqrt{61}$) ($\sqrt{67} \times \sqrt{67}$)
Cu(111)	2.56	0.04	3.3	CVD [52], PVD [53]	0°, 7° [52]	
Ag(111)	2.89	0.01	3.3	PVD [54]		
Au(111)	2.88	0.01	3.3	PVD [55]	0°, 11°, 14°, 26° [55]	

ры близкие к плавлению металла, как в случае Cu) синтезировать графен ХОГФ- и ТПР-методами.

Сегрегационный метод (англ. segregation) – метод, который состоит из двух этапов. На первом этапе углеводородные молекулы осаждаются на поверхность, которая поддерживается при такой высокой температуре, что молекулы полностью диссоциируют и большая часть образовавшегося углерода абсорбируется объемом образца. На втором этапе температура образца понижается, что приводит к сегрегации абсорбированного углерода на поверхность из которого формируется графен. Таким образом, в сегрегационном методе источником углерода на поверхности служит предварительно растворенный в объеме образца углерод. В качестве подложек для данного метода используют переходные металлы с большим коэффициентом растворения углерода, например поверхности Ni(111) [57], Ru [58, 59].

1.2.2. Синтез графена на поверхности металлов

Описанными выше методами графен возможно получить на поверхностях Re, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au. Металлы, на которых возможен синтез графена, можно разделить на две группы: металлы, на которых графен сильно связан с подложкой, и металлы, на которых графен слабо связан с подложкой [25]. Для графена сильно связанного с металлической подложкой (Re, Ru, Co, Rh, Ni, Pd) характерно сильное изменение π -связи в углеродном слое, в частности, сдвиг в область большей энергии связи, образование энергетической щели и формирование параболических зон в К-точке [25]. Расстояние между углеродным слоем и металлом составляет $2.1 \div 2.5 \text{ \AA}$, что существенно меньше межплоскостного расстояния в графите – 3.3 \AA .

Для графена слабо связанного с металлической подложкой (Ir, Pt, Cu, Ag, Au) π -связь искажена в меньшей степени, графен может сохранить линейный закон дисперсии, при этом приобретая электронную или дырочную проводимость.

Расстояние между углеродным слоем и металлом обычно $3.3 \div 3.4 \text{ \AA}$ [25]. Характеристики профиля закона дисперсии электронов в области К-точки для графена на различных металлических подложках приведены в Таблице 1.2. Также приведены расстояния между углеродным слоем и поверхностью металла.

Таблица 1.2. Характеристики закона дисперсии π -зоны в графене в окрестности К-точки на поверхности различных переходных металлах. Gr-Me – расстояние между графеном и поверхностью подложки (информация взята из работы [25]), E_f – уровень Ферми, ΔE_{gap} – значение энергетической щели между π - и π' -зонами в К-точке. В таблице также представлены системы, которые образованы интеркаляцией (обозначено как инт.) металла в интерфейс Gr/Me

подложка	Gr-Me, \AA	положение π -зоны относительно E_f , эВ	форма дисперсионной кривой	ΔE_{gap} , эВ
Re(0001) [27]	2.1	-3.9	параболическая	3.9
Ru(0001) [60]	2.1	-4.6	параболическая	присутствует
Co(0001) [35]	2.1	-2.8	параболическая	присутствует
Rh(111)	2.2	-	-	-
Ir(111) [61, 62]	3.4	+0.1	линейная	-
Ni(111) [11, 63]	2.1	-2.8	параболическая	0.9
Pd(111)	2.5	-	-	-
Pt(111) [64]	3.3	+0.3	линейная	-
Cu(111) [53, 65]	3.3	-0.3	линейная	0.05
Ag(111)	3.3	-	-	-
инт. Ag в Gr/Re(0001) [28]	-	-0.4	линейная	0.45
Au(111) [66]	3.3	+0.1	линейная	-
инт. Au в Gr/Ni(111) [11]	-	+0.1	линейная	0
инт. Au в Gr/Ru(0001) [30]	-	+0.15	линейная	присутствует

Синтез графена слабо связанного с металлической подложкой приводит к произвольной ориентации кристаллической решетки графеновых зародышей относительно атомных рядов подложки. В ходе синтеза графеновой пленки разори-

ентированные зародыши объединяются и формируют поликристаллический графен [67]. Однако существуют подходы позволяющие синтезировать монокристаллы графена больших размеров и высокого кристаллического качества в случае слабой связи с металлической подложкой [67–69]. Основная идея получения таких кристаллов заключается в контроле числа исходных зародышей графена на начальном этапе синтеза, а также в последующем селективном отборе разрастания одних и уничтожении других островков графена во время синтеза. Слабая связь графена с подложкой позволяет формировать графен на фольгах не заботясь об ориентации плоскости поверхности. Подробная информация о методах формирования графена на различных металлических подложках и возможных ориентациях углеродного слоя представлены в Таблице 1.1.

Перейдем теперь к рассмотрению синтеза графена в случае сильной его связи с металлической подложкой. Растворимость углерода в используемых для этих целей металлах заметно выше, чем в случае металлов, используемых для синтеза графена слабо связанного с подложкой (см. Таблицу 1.1). По этой причине при использовании ХОГФ-метода также происходит в какой-то степени и рост графена за счет сегрегации углерода. Несмотря на это, за методом сохраняется формальное название ХОГФ-метод.

Для ряда подложек, например $\text{Re}(0001)$, $\text{Ru}(0001)$, $\text{Rh}(111)$, графен растет в виде неразвернутых доменов (см. Таблицу 1.1). Однако, несмотря на это, формируемый графен является поликристаллическим. Это связано с формированием доменов графена с разными сверхструктурами (например Re , Ru). Помимо этого, большое рассогласование параметров решеток графена и металла в данных системах приводит к большим размерам элементарных ячеек и появлению сверхструктуры типа муара. В результате формируются домены графена с неэквивалентным расположением относительно подложки, которые объединяясь могут образовывать доменные границы (например в случае $\text{Rh}(111)$ [37]).

Следует отметить, что при синтезе графена на поверхностях металлов возможно формирование многослойных доменов графена [25]. Если считать задачей

создание однослойных монокристаллов графена высокого кристаллического качества, то данный эффект является паразитным. Однако в ряде случаев многослойный графен сам по себе является интересной системой для исследования [16].

1.2.3. Синтез графена на поверхности Ni(111)

Поверхность Ni(111) имеет гексагональную решетку с периодом 2.49 Å, что обеспечивает рассогласование решетки относительно решетки графена (2.46 Å) всего на 1.2 % [6]. Данная особенность выделяет поверхность Ni(111) среди других поверхностей металлов (см. Таблицу 1.1) с сильным взаимодействием с графеном. Поверхность никеля обладает высокими каталитическими свойствами, что обеспечивает низкую температуру развала углеводородных молекул, а также определяет сильную связь с атомами углерода в графене [6]. Поэтому можно ожидать, что на поверхности Ni(111) потенциально возможно осуществить эпитаксиальный синтез монокристаллического графена (1×1) с большим размером доменов.

1.2.3.1. ХОГФ-синтез на тонких пленках никеля

Существует большое количество работ в которых графен синтезировали на тонких никелевых пленках. Исследования ХОГФ-синтеза графена на никелевых пленках толщиной 200÷700 нм как с ориентацией поверхности Ni(111) [47, 70], так и с поликристаллической структурой поверхности [71–74] показали, что формируются области многослойного графена [47, 71–74], а также домены развернутого графена [47, 70, 73, 74]. В работе [49] рассматривался синтез графена путем сегрегации углерода посредством отжига системы Ni(111)/ВОПГ(0001) при температуре 700 °С. Наблюдалось, что при формировании графена на гранях (111) никелевых островков на поверхности ВОПГ(0001) помимо графена (1×1) формировались также области с развернутым графеном.

В работе [71], используя изотопическую маркировку осаждаемых молекул, было показано, что графен при ХОГФ-синтезе при 900 °С на поверхности нике-

левой пленки (толщина 700 нм) формируется из растворенного углерода, а не из углерода на поверхности, образовавшегося при развале углеводородов. Другими словами, молекулы осаждаемого газа разрушаются на поверхности, образовавшийся углерод аккумулируется в приповерхностном объеме никеля и только после этого сегрегирует, формируя графен. Таким образом, можно считать установленным, что ХОГФ-метод не является самоограничивающимся процессом, обеспечивающим синтез однослойного графена. Толщина никелевой пленки играет большую роль в формировании графена: малая толщина приводит к быстрому насыщению объема никеля углеродом и после служит резервуаром из которого углерод сегрегирует на поверхность, образуя многослойный графен [47, 71–74].

В следующем разделе будет рассмотрен синтез графена на поверхности монокристалла Ni(111), который является предельным случаем толстой никелевой пленки.

1.2.3.2. ХОГФ-синтез на поверхности монокристалла Ni(111)

Основным методом синтеза графена на поверхности Ni(111) является метод ХОГФ. Установлено, что при температуре подложки 300÷480 °С на поверхности Ni(111) формируется карбид никеля (Ni_2C) при крекинге углеводородов [46, 75–78]. В диапазоне температур 500÷600 °С на поверхности наблюдается Ni_2C и однослойный графен, состоящий из доменов (1×1) и развернутых доменов [75, 77, 78]. С увеличением температуры в диапазоне 500÷600 °С наблюдается тенденция снижения доли на поверхности фазы Ni_2C [75, 77, 78], а доля развернутого графена на поверхности Ni(111) при этом увеличивается [78]. При синтезе графена в температурном диапазоне 600÷650 °С на поверхности появляются области, где развернутый графен покрывает Ni_2C [46, 78, 79]. Стоит заметить, что в отсутствие осаждения углеводородов на поверхность при температуре выше 650 °С графен разрушается через растворение углерода в объеме никеля [75, 80].

В случае ХОГФ-синтеза графена на поверхности монокристаллов Ni(111)

формируется в основном однослойный графен и только при очень больших дозах (более 10^5 Ленгмюр) адсорбции углеводородов возможно формирование многослойного графена [74, 81].

Формирование Ni_2C . Рассмотрим поведение карбидной фазы на поверхности Ni(111). В работах [75, 76] установлено, что при температурах ниже $460\text{ }^\circ\text{C}$ фаза Ni_2C устойчива в условиях СВВ. Хотя при длительном прогреве при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в работе [76] наблюдалась трансформация Ni_2C в графен. При температуре $480\div 500\text{ }^\circ\text{C}$ карбидная фаза неустойчива и без дополнительного осаждения углеводородов на поверхность карбид разрушается, а углерод растворяется в объеме никеля [76, 79], однако дальнейший прогрев может привести к формированию графена [76].

Если проводить непрерывное осаждение углеводородов на поверхность Ni(111) при $480\div 500\text{ }^\circ\text{C}$, то наблюдается трансформация Ni_2C в графен (1×1) без промежуточной стадии растворения углерода в объем [78]. В работе [77] при низкой экспозиции этилена формировался только Ni_2C , но при дальнейшем увеличении экспозиции на поверхности наблюдалось формирование графена (1×1) и сокращение областей с Ni_2C .

В работе [79] было показано, что при постоянном осаждении пропилена на поверхность Ni(111), варьируя давление и температуру, можно менять набор углеродных фаз на поверхности. В частности, устойчивое покрытие Ni_2C формируется при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении не меньше 2×10^{-7} Торр и при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1×10^{-6} Торр, но уже при температуре $720\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1×10^{-6} Торр на поверхности отсутствует Ni_2C .

Развернутый графен. Условия и причины формирования развернутого графена при ХОГФ-синтезе на поверхности Ni(111) на данный момент окончательно не установлены. В работе [46] осуществлялся ХОГФ-синтез графена из толуола при $650\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности сплошного слоя Ni_2C , предварительно сформированного при $300\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности Ni(111). Исследование показало, что после такой процедуры на поверхности Ni(111) наблюдаются домены развернутого графена как на поверхности никеля, так и на поверхности Ni_2C . Появление развернутого

графена авторы связывали с ростом графена на поверхности Ni_2C и слабой связью графена с такой подложкой. Наличие областей развернутого графена на поверхности $\text{Ni}(111)$, объясняется авторами локальным растворением углерода из фазы Ni_2C в объем никеля под графеном.

В работе [78] исследование фазовой композиции на поверхности $\text{Ni}(111)$ при ХОГФ-синтезе из этилена проводилось с использованием *in situ* метода РФЭС и высокотемпературного СТМ. При температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности наблюдались только домены развернутого графена на грани $\text{Ni}(111)$. При охлаждении образца наблюдалось образование областей с Ni_2C под графеном, при чем только под развернутым. Такое поведение объяснялось сегрегацией растворенного углерода из объема на поверхность. Похожая ситуация наблюдалась при формировании второго слоя графена только под доменами развернутого графена в работе [47].

Стыковка графена с поверхностью $\text{Ni}(111)$. Рассмотрим теперь графен (1×1) на поверхности $\text{Ni}(111)$, формирующийся при ХОГФ-синтезе. В работе [44] методом ДМЭ было установлено, что неразвернутый графен (1×1) располагается относительно поверхности $\text{Ni}(111)$ следующим образом: один атом из подрешетки находится в положении над атомом никеля, второй – над положением г.ц.к, сокращенно над атомом-г.ц.к. В работе [45] расположение графена (1×1) относительно подложки исследовалось методом РФЭС. Синтез графена был выполнен методом ХОГФ из молекул пропилена при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$. Было установлено, что графен (1×1) располагается в положении, в котором центр ближайших неэквивалентных атомов углерода находится над атомом никеля, или сокращенно над атомом-мостиковое. Также встречаются области с расположением графена над атомом-г.ц.к. Исследования методом СТМ показали, что домены графена (1×1) на поверхности $\text{Ni}(111)$, сформированного методом ХОГФ из молекул пропилена при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$, могут располагаться в положениях над атомом-г.ц.к. и над атомом-г.п.у. [82]. В работе [83] методом СТМ наблюдались домены графена (1×1) для всех выше указанных расположений: над атомом-г.ц.к., над атомом-г.п.у., над атомом-мостиковое.

Дефекты в графене. Обсудим дефекты, возникающие в графене при ХОГФ–синтезе. В работах [23, 46, 74] на поверхности поликристаллического графена могут присутствовать протяженные дефекты, которые образованы доменными границами между зернами графена (1×1) и развернутого графена, а также между зернами графена (1×1) с различной стыковкой с поверхностью [82, 83].

Помимо указанных выше структурных дефектов, наблюдались цепочки дефектов или отдельно расположенные дефекты в виде ярких точек в графене [23, 83]. Структура этих дефектов не рассматривалась в данных работах. В работе [78] наблюдались подобные дефекты и их концентрация составляла $1 \div 2 \%$ для температуры синтеза $400 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Было высказано предположение, что данные дефекты связаны с замещением атомов углерода атомами никеля, но данный вопрос в работе не рассматривался.

1.2.3.3. Метод Олле-Гамбарделлы

В работе [7] был предложен метод создания однослойных островков графена на поверхности Ni(111) – метод Олле-Гамбарделлы. Метод заключается в адсорбции пропилена на чистую поверхность Ni(111) при комнатной температуре. Далее образец быстро нагревается до температуры синтеза графена и отжигается в течение нескольких минут в условиях СВВ. Хотя авторы сами не называют предложенный метод как термопрограммируемый рост, данная процедура полностью совпадает с описанным в Разделе 1.2.1 методом ТПР.

В работе [7] было проведено исследование влияния таких параметров как температура и время отжига, доза пропилена на формирование углеродных фаз на поверхности Ni(111). При фиксированной дозе в 1 Ленгмюр и времени отжига 1 мин установлено, что в температурном диапазоне $350 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности формируется сплошной слой Ni_2C . При температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$ только на части поверхности формируется Ni_2C , также появляются открытые участки поверхности Ni(111) и островки графена на ней. После отжига образца при температурах 500,

550 °С на поверхности наблюдаются только островки графена, а при температуре 600 °С остается только чистая поверхность Ni(111).

В работе также установлено, что максимальная площадь покрытия графена формируется при температуре 500 °С. При данной температуре зависимость площади покрытия графена от дозы выходит на насыщение уже при 5 Ленгмюрах и достигает значения около 0.5 МС (монослой). Исследование влияния длительности отжига образца при 500 °С показало, что уже через несколько минут формируется устойчивое покрытие графена. Длительный прогрев в течении 1.5 ч для случая малой дозы пропилена (0.06 Ленгмюр) приводит к образованию незначительной площади покрытия графена, около 0.1 МС.

Интерпретация, предложенная в работе [7], зависимости площади покрытия графена от температуры заключается в следующем: ниже температуры 500 °С на поверхности энергетически выгодно формирование карбидной фазы, в температурном режиме 500÷520 °С идет прямое формирование островков графена из адсорбированных молекул пропилена, а при температуре выше 520 °С происходит десорбция пропилена с поверхности и только часть углерода из пропилена участвует в формировании графена.

Анализ поверхности методом СТМ показал, что при использовании описанного метода встречаются домены развернутого графена, входящие в островки графена [79]. Установлено, что большая часть островков графена (1×1) имеет расположение над атомом-г.ц.к. относительно поверхности Ni(111) и очень редко встречаются островки графена с расположением над атомом-г.п.у., причем размер их не превышает 10 нм².

1.3. Легирование графена

1.3.1. Химическое легирование графена

Благодаря своим уникальным свойствам (см. Раздел 1.1) графен имеет большое поле возможных применений [3]. Однако в ряде случаев для использования

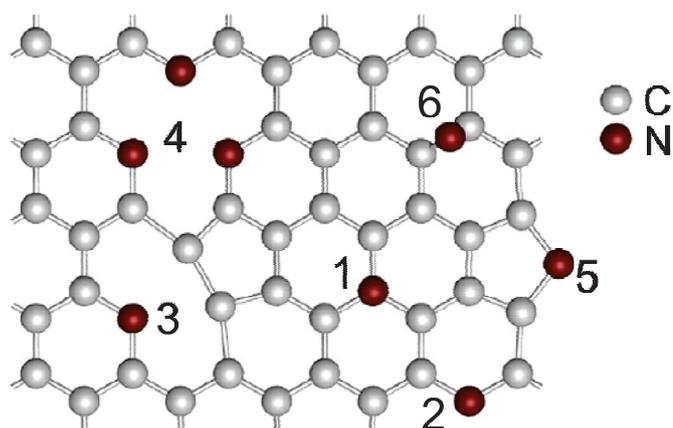


Рисунок 1.2. Структура возможных N-центров в графене: 1 – одиночный дефект замещения или графитовый, 2 – N-центр пиридинового типа, 3 – одиночный пиридиновый дефект рядом с вакансией углерода, 4 – тройной пиридиновый дефект рядом с вакансией, 5 – N-центр пиррольного типа, 6 – адатом. Рисунок взят из работы [9]

графена требуется сохранение одних его свойств и контролируемое изменение других. С одной стороны, подвижность носителей заряда и проводимость в графене принимают высокие значения, что представляет большой интерес для использования графена в нанoeлектронике, в частности для построения полевых транзисторов. С другой стороны, известно, что чистый свободный графен не имеет энергетической щели, разделяющей валентную зону от зоны проводимости, что затрудняет его использование для создания транзисторов [84].

Другой пример – применение графена в качестве поверхности чувствительного сенсора: проводимость графена очень чувствительна к наличию адсорбата. Здесь недостатком у графена выступает низкая селективность поверхности к целевым молекулам [3].

Одним из способов контролируемого изменения свойств графена является – химическое легирование (или ковалентное легирование), при котором легирующие атомы ковалентно связаны с атомами углерода графена. При этом, оказывается, что достаточно небольшого количества примеси, чтобы изменить свойства графена [85]. Следует также отметить удобство данного метода, связанное с тем, что в ряде случаев используемые легирующие примеси могут быть встроены в графен при использовании стандартных методов синтеза графена [85].

Использование различных элементов в качестве легирующих примесей приводит к формированию различных химических конфигураций легирующей примеси и графена.

Атомы азота (N) при легировании графена встраиваются в решетку графена, образуя в основном графитовые N-центры (простейший случай структуры – дефект в котором атом углерода замещен атомом азота), пиридиновые дефекты (простейший случай структуры – азот встраивается в бивакансию графена таким образом, что 5 атомов углерода и азот образуют шестиугольник) и пиррольные дефекты (простейший случай структуры – азот встраивается в бивакансию графена таким образом, что 4 атома углерода и азот образуют пятиугольник) [86] (см. Рисунок 1.2). Легирующие центры одного типа могут быть представлены несколькими структурными дефектами. В первых двух случаях N-центры располагаются в плоскости графена и формируют sp^2 -гибридизацию. В последнем случае плоскость графена нарушается и формируется sp^3 -гибридизация.

При легировании графена атомами бора (B) формируются, как и в случае с азотированным графеном, графитовые и пиридиновые легирующие центры. Однако помимо этого возможно формирование структуры в которой атом бора располагается вне плоскости графена и связан только с одним атомом углерода [87].

Легирование графена серой (S) приводит к образованию S-центров в основном со структурой тиофена (структура похожа на пиррольный дефект, но вместо азота атом серы). Возможно формирование центров со структурой графитовых и пиридиновых центров [88].

Легирование графена атомами фосфора (P) приводит, как в случае с атомами азота, к образованию легирующих центров типа графитовых, пиридиновых и пиррольных. Однако в данном случае графитовый центр имеет пирамидальную структуру и атом фосфора лежит вне плоскости графена (sp^3 -гибридизация) [89, 90].

Легирование атомами кремния (Si) приводит также к графитовой структуре схожей со случаем фосфора. Однако возможно формирование кремниевых центров лежащих в плоскости графена путем внедрения одного атома кремния

в бивакансию. В этом случае атом кремния связан с четырьмя атомами углерода [91].

Легирование графена галогенами: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br)), приводит к образованию дефектов в которых атомы галогена лежат вне плоскости графена и связаны с одним атомом углерода (sp^3 -гибридизации) [89].

Различная электронная структура легирующих атомов, а также их размер приводит при легировании к двум значимым изменениям: разрушение гексагональной симметрии исходного графена и изменение его электронной структуры. Такие изменения в свою очередь влияют на свойства легированного графена: ширина энергетической щели, магнитный момент, температурная стабильность, подвижность электронов, плотность спиновых состояний, химическая активность, оптические характеристики и характеристики фотоотклика [85, 89].

1.3.2. Легирование графена атомами азота

Легированию графена атомами азота посвящено множество теоретических и экспериментальных работ (см. например обзоры [89, 92]). Исследования свойств N-графена показывают перспективу его применения в качестве электрокатализаторов в топливных ячейках [93, 94], в качестве электродов в аккумуляторах [95, 96] и суперконденсаторах [97]. Помимо этого ведутся исследования по использованию N-графена для построения полевых транзисторов [98–101], электрохимических сенсоров [102], в солнечных батареях [103].

Выше было сказано, что для N-графена характерно образование трех типов дефектов: графитовых, пиридиновых и пиррольных (см. Рисунок 1.2). Различная структура N-центров приводит к различному влиянию на свойства легированного графена. Графитовые дефекты выступают в роли допирующей примеси (n-тип проводимости) [104–106], а пиридиновые и пиррольные дефекты в роли акцепторной примеси (p-тип проводимости) [107, 108]. Легирование графена атомами азота вызывает заметное изменение работы выхода графенового слоя, причем разные

типы дефектов влияют по-разному [108–110]. Помимо типа дефекта, на свойства легированного графена может оказывать влияние распределение атомов азота по двум подрешеткам графена. В теоретических работах [111–113] продемонстрирована выраженная асимметрия транспортных свойств в графене, наблюдаемая только при сильном сдвиге в распределении атомов азота по подрешеткам.

Несмотря на многочисленность работ по исследованию N-графена (см. например обзоры [89, 92]), большая часть экспериментальных работ направлена на формирование N-графена и изучение его интегральными методами, такими как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и спектроскопия комбинационного рассеяния. В обзорах [89, 92] сформулированы проблемы, которые должны быть решены для эффективного использования азотированного графена для возможных приложений.

1. Разработка методов синтеза N-графена с высоким кристаллическим качеством, т.е. монокристалла графена с азотными дефектами без дополнительных структурных дефектов.
2. Контроль типа N-дефектов, их концентрации и положения в подрешетке графена при легировании графена.
3. Разработка прецизионных методов идентификации азотных дефектов.
4. Построение точных теоретических моделей для описания конкретных типов азотных дефектов и их влияния на свойства N-графена.

На данный момент существует ряд способов создания N-графена (см. например обзор [92]). Перспективным с точки зрения создания N-графена больших размеров с высоким кристаллическим качеством можно считать применение ХОГФ-метода на металлических подложках. Формирование N-дефектов в графене в данном случае можно реализовать следующими способами: ионной имплантацией атомов азота в решетку готового графена [114, 115], осаждение азотсодержащих молекул на горячую поверхность графена [106, 116], ХОГФ-синтез графена

из азотсодержащих молекул или газовой смеси углеводородных молекул и аммиака [104, 117].

1.3.3. Синтез N-графена на поверхности Ni(111)

В работе [9] N-графен был синтезирован на поверхности Ni(111) ХОГФ-методом из молекул s-триазина (1,3,5- $C_3H_3N_3$). Поверхность Ni(111) была представлена никелевой пленкой толщиной ≈ 10 нм, напыленной на поверхность монокристалла W(110). Для исследования кристаллической структуры N-графена использовалась только дифракция медленных электронов. Было установлено, что при температуре синтеза $600^\circ C$ N-графен имеет поликристаллическую структуру, образованную доменами графена (1×1) и графена с различными углами разворота (наиболее вероятный угол разворота 30°). Однако при температуре синтеза $635^\circ C$ графен был представлен только графеном (1×1).

Для идентификации типа N-центров и концентрации легирующей примеси использовался метод РФЭС. Было установлено, что в результате ХОГФ-синтеза образуется N-графен, исходно представленный, в основном, пиридиновыми N-центрами и в незначительном количестве графитовыми N-центрами. Однако после процедуры интеркаляции монослоя золота в интерфейс N-графен/Ni(111) с длительным прогревом наблюдалась практически полная конверсия пиридиновых N-центров в графитовые. В последующей работе [118] авторы показали, что контроль длительности прогрева системы N-Gr/Au/Ni(111) позволяет управлять соотношением типов N-центров в графене. Была предложена модель, в которой конверсия пиридиновых дефектов в графитовые происходит за счет сегрегации атомов углерода, растворенных в никеле, и последующим встраиванием их в графен [118].

Интеркаляция золота в систему графен/Ni(111) приводит к образованию квазисвободного графена (подробно интеркаляция рассмотрена в Разделе 1.4). В работе также использовался метод ФЭСУР для анализа закона дисперсии электро-

нов в системы N-Gr/Au/Ni(111). Показано, что электронный спектр легированного графена с общей концентрацией атомов азота 0.4% (N-центры представлены графитовым типом) имел две особенности: уровень конуса Дирака лежит ниже на ≈ 0.3 эВ уровня Ферми (n-тип проводимости), спектр имеет энергетическую щель величиной ≈ 0.2 эВ в K-точке.

В работе [10] N-графен был синтезирован на поверхности монокристалла Ni(111) ХОГФ-методом из молекул пиридина (C_5H_4N). Для идентификации N-центров и определения концентрации легирующей примеси использовался РФЭС метод. Было показано, что с увеличением температуры синтеза (400 °С, 580 °С и 800 °С) снижается концентрация легирующей примеси (концентрация азота по отношению к углероду в графене была 0.05, 0.02 и 0.00, соответственно). Как и в случае [9] N-центры в основном были представлены пиридиновым типом в системе N-Gr/Ni(111). Далее проводилась интеркаляция монослоя золота. В отсутствии длительного прогрева в системе N-Gr/Au/Ni(111) преобладали пиридиновые N-центры, хотя уровень графитовых центров вырос (конверсия пиридиновых центров в графитовые). Используя ФЭСУР метод, было показано, что пиридиновые центры приводят к сдвигу уровня конуса Дирака выше уровня Ферми (p-тип проводимости).

Таким образом, в работах продемонстрирована возможность синтеза N-графена на поверхности Ni(111), определены типы N-центров, предложен контроль концентрации и типа N-центров. Однако не была проведена детальная структурная характеристика поверхности легированного графена. В частности, остается открытым вопрос реальной кристаллической структуры N-центров. Метод РФЭС позволяет установить типы химической связи между атомами азота и углерода. Это в свою очередь позволяет идентифицировать тип N-центров. Однако разные структуры дефектов, образованных при легировании, могут соответствовать одному типу N-центров.

В работе [119] было представлено исследование системы N-Gr/Au/Ni(111) с использованием СТМ. Наблюдаемые СТМ-изображения представляли собой

сложную картину стоячих электронных волн на поверхности, однако в исследовании не были однозначно идентифицированы N-центры и установлена их структура.

1.4. Интеркаляция графена

1.4.1. Интеркаляция графена: общие сведения

Помимо химического легирования, другим важным методом изменения свойств графена служит интеркаляция. Интеркаляция графена – это процесс внедрения атомов выбранного элемента в пространство между поверхностью подложки и расположенного над ней слоем графена. Интеркаляция различных химических элементов осуществляется двумя путями: предварительным напылением/осаждением выбранных элементов на поверхность графена с последующим прогревом системы или напыление/осаждение элементов на предварительно нагретую поверхность графена. Метод интеркаляции является наиболее эффективным методом функционализации графена, который может приводить к значительному изменению свойств графена [120]. Это связано с тем, что сформированный в результате интеркаляции интерфейсный слой задает регулярное возмущение на всем графеновом слое.

В зависимости от природы используемых атомов и конечной структуры, формируемой в интерфейсе графен/подложка, следствием интеркаляции может быть смещение в электронном спектре графена уровня конуса Дирака выше или ниже уровня Ферми (р- или n-типы проводимости) [121–123] и изменение закона дисперсии в окрестности K-точки [124]. Кроме того, интеркаляция позволяет разделить графеновый слой и подложку, графен при этом приобретает закон дисперсии квазисвободного слоя. В случае системы Gr/SiC(0001) это реализуется интеркаляцией Ge или Au [125, 126]. В случае системы Gr/Ni(111) подходит интеркаляция Au [11] или кислорода [14], для системы Gr/Ru(0001) – интеркаляция кислорода [127] или кремния [123].

На Рисунке 1.3 представлена периодическая таблица химических элементов,

Periodic Table of the Elements																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рисунок 1.3. Периодическая таблица химических элементов. Красным цветом отмечены элементы, интеркаляция которых исследовалась под графен. Рисунок взят из работы [120]

где отмечены элементы, интеркаляция которых исследовалась в случае системы графен/подложка. Многие переходные металлы, такие как Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Re, Ir, Pd [128–134] изучались с целью реализации электрода с графеном, для исследования магнитных свойств в образующейся после интеркаляции системе и последующем ее применении в спинтронике. Использование в интеркаляции таких металлов как Au [135–137], Ag или Al [28, 137–139] мотивировано поиском подходящего материала для контактов в электронных устройствах, основанных на графене.

Исследования, посвященные формированию спиновой поляризации в графене, показали, что размещение на металлических подложках с большим атомным номером, таких как Au [140] и Ir [141], приводит к возникновению гигантского эффекта Рашбы с спин-орбитальным расщеплением π -состояний 100 мэВ для Au и 50 мэВ для Ir. В силу низкой активности поверхности Au (см. Таблицу 1.1 в Разде-

ле 1.2) синтез графена на ней проблематичен, поэтому используют интеркаляцию золота в интерфейсы Gr/Ni(111) [11] или Gr/SiC(0001) [135, 136].

Интеркаляция щелочноземельных металлов под графен стало модельной системой для исследования механизмов образования сверхпроводимости и роли графена в системах интеркалированного графита.

Интеркаляция щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Ca, Ba и др.) в графен являлась продолжением работ по интеркаляции данных элементов в графит [142, 143] и связана с исследованием и применением данной системы для запасения энергии (аккумуляторы на основе Li [144]) или для исследования сверхпроводимости (например в CaC_6 или BaC_6 [145, 146]). В дальнейшем интеркаляция щелочноземельных металлов под графен стала модельной системой для исследования механизмов образования сверхпроводимости и роли графена в системах интеркалированного графита.

Исследование интеркаляции щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Ca, Ba и др.) в графен вызвано развитием работ по интеркаляции данных элементов в графит [142, 143]. Интеркаляция графита данными элементами связана с исследованием и применением данной системы для запасения энергии (аккумуляторы на основе Li [144]) или для исследования сверхпроводимости (например в CaC_6 или BaC_6 [145, 146]). Интеркаляция щелочноземельных металлов под графен стало модельной системой для исследования механизмов образования сверхпроводимости и роли графена в системах интеркалированного графита.

Сверхпроводимость была обнаружена при интеркаляции графита редкоземельными металлами, например в YbC_6 [147]. Поэтому также исследовалась интеркаляция редкоземельных металлов в систему графен/подложка [148–152].

Интеркаляция других химических элементов, таких как элементы IV-группы [123, 125, 131, 153–157] и галогены [158], также исследовалась.

Процесс интеркаляции возможен не только для атомов химических элементов, но и для молекул. Исследования интеркаляции молекул водорода (H_2), кислорода (O_2), монооксида углерода (CO), воды (H_2O) в систему графен/подложка были

мотивированы проверкой антикоррозионных свойств графенового покрытия [159].

Несмотря на разнообразие химических элементов, используемых в интеркаляции под графен, их можно разделить на две группы по типу канала проникновения. Первая группа – элементы для которых необходимо наличие исходных дефектов в графене (точечных дефектов, доменных границ или открытых краев графена), например Au [124], Mn [128].

Вторая группа – элементы, которые активно взаимодействуют с углеродом в графене в процессе интеркаляции, например Si [160], Te [148]. В результате такие активные химические элементы способны образовывать дефекты в графене, проходить через них и после диффундировать под слой графена. Образующиеся дефекты в графене после залечиваются прогревом в процессе интеркаляции [148, 160].

Многочисленные исследования процесса интеркаляции различных химических элементов и молекул в систему графен/подложка позволили авторам обзора [159] сформулировать основные направления возможных применений указанных систем:

1. Использование системы графен/подложка как наноконтейнер для хранения атомов интеркалята в субмонослойных, монослойных или многослойных количествах.
2. Использование пространства в системе графен/подложка как нанореактор для проведения химических реакций.
3. Использование графенового покрытия для модификация свойств поверхности катализаторов и поведения реагентов на них за счет введения дополнительного ограничения (графеновый слой).
4. Электрохимия под графеновым слоем.

1.4.2. Интеркаляция золота в систему Gr/Ni(111)

Обобщим результаты из предыдущего раздела, касающиеся системы Gr/Au/Ni(111). В системе Gr/Ni(111) углеродный слой сильно связан с подложкой, в следствие чего π -уровень имеет параболический закон дисперсии в окрестности К-точки. Однако интеркаляция монослоя золота в интерфейс Gr/Ni(111) приводит к модификации электронного спектра – углеродный слой имеет электронный спектр квазисвободного графена (линейный закон дисперсии в окрестности К-точки), при этом точка Дирака расположена выше уровня Ферми, но не более 0.2 эВ (р-тип проводимости) [11]. Помимо этого в системе Gr/Au/Ni(111) наблюдается эффект Рашбы, который приводит к спин-орбитальному расщеплению π -состояний на $\approx 10 \div 100$ мэВ в окрестности уровня Ферми и не зависит от волнового вектора k [11, 140].

В работах по интеркаляции золота в систему Gr/Ni(111) графен синтезировался методом ХОГФ при температурах $477 \div 523$ °С из молекул пропилена (C_3H_6) при давлении 1×10^{-6} Торр на поверхности монокристалла Ni(111) [11, 12, 141, 161] или на поверхности никелевой пленки толщиной $15 \div 20$ МС (ориентация поверхности (111)) на монокристалле W(110) [11, 140, 141]. В данных работах не проводился детальный анализ морфологии поверхности и кристаллического качества графена. Для анализа в основном использовались интегральные методы ДМЭ и РФЭС, которые позволяли только сказать, что в целом вся поверхность Ni(111) покрыта углеродным слоем, в основном представленным структурой графена (1×1). В работе [11] использовался метод СТМ, но в результатах приводится только одно СТМ-изображение малого участка поверхности размером $60 \times 60 \text{ \AA}^2$ с атомным разрешением структуры графена (1×1). Помимо этого отсутствует еще какая-либо информация о поверхности, полученная с помощью СТМ, а приведенной информации не достаточно, чтобы давать заключение о морфологии поверхности. Однако, исходя из анализа, проведенного в Разделе 1.2.3, можно ожидать, что графен на поверхности Ni(111) имел поликристаллическую структуру – до-

мены с различной ориентацией решетки графена; могли встречаться области с графеном, покрывающим карбид никеля. В случае синтеза графена на никелевой пленке стоит ожидать наличие областей с многослойным графеном.

Интеркаляция золота в интерфейс Gr/Ni(111) осуществлялась предварительным напылением золота на поверхность графена при комнатной температуре с последующим прогревом системы при температурах $300\div 477$ °С [11, 12, 140, 141, 161]. Анализ морфологии поверхности и кристаллической структуры Gr/Au/Ni(111) в работах по интеркаляции золота уделено очень малое внимание – основное внимание сосредоточено на исследовании электронных свойств системы.

В работе [11] графен был синтезирован для двух типов подложек: поверхность (111) никелевой пленки на поверхности W(110) и монокристалл Ni(111), после чего проводилась интеркаляция монослоя золота. Совместное использование методов СТМ и ФЭСУР со спиновым разрешением позволило связать наблюдение на поверхности новой сверхструктуры примерно соответствующей периодичности (10×10) (значение приведено в единицах элементарной решетки Ni(111)) с областью интеркалированного золота. В полученной системе в графене у π -состояний наблюдалось спин-орбитальное расщепление 13 мэВ.

В работе [140] графен был синтезирован только на поверхности никелевой пленки. Структурный анализ поверхности после интеркаляции монослоя золота был проведен с использованием СТМ и ДМЭ методов. Было установлено, что областям с интеркалятом отвечают сверхструктуры (8×8) и (9×9) (значение приведено в единицах элементарной решетки Ni(111)). Несмотря на использование СТМ, структура таких областей не определена. Используя ФЭСУР со спиновым разрешением было установлено, что в системе наблюдается спин-орбитальное расщепление ≈ 100 мэВ для π -состояний в графене. Детальный анализ ФЭСУР-спектров от разных участков поверхности показал, что система Gr/Au/Ni(111) неоднородна: встречаются области где спин-орбитальное расщепление ≈ 10 мэВ у π -состояний в графене (это согласуется с результатом работы [11]), однако

присутствуют также области со значением расщепления ≈ 100 мэВ. Экспериментально не были определены структуры, отвечающие различным модификациям электронного спектра.

В работе [140] также были проведены ТФП-вычисления для установления причины появления гигантского спинового расщепления. Слой золота моделировался гексагональной решеткой с периодом решетки графена. Было показано, что монослой золота, расположенный на расстоянии 3.3 \AA от слоя графена (атомы золота в положениях над атомами углерода) за счет эффекта Рашбы вызывает спин-орбитальное расщепление в конусе Дирака величиной 9 мэВ. Реальное расстояние между слоем графена и поверхностью золота составляет $3.3 \div 3.4 \text{ \AA}$ (см. Таблицу 1.1). Расчеты показали, что при уменьшении расстояния между монослоем золота и графеном до 2.5 \AA (атомы золота располагаются в центрах углеродных сот) величина спин-орбитального расщепления становится равной 70 мэВ. Было показано, что уменьшение концентрации золота до структуры (2×2) и уменьшение расстояния до графена до 2.3 \AA приводит к увеличению спин-орбитального расщепления до 100 мэВ. В этой связи, авторы заключили, что обе структуры (8×8) и (9×9) ответственны только за образование спин-орбитального расщепления величиной ≈ 10 мэВ у π -состояний в графене. Авторы полагают, что за расщепление ≈ 100 мэВ ответственны другие структуры, в которых атомы золота имеют менее плотную упаковку и расположены ближе к слою графена [140].

Следует отметить, что авторы не приводят полное сравнение своих результатов с хорошо известными данными по системе Au/Ni(111), в которой монослой золота формирует сеть треугольных петлевых дислокаций на поверхности Ni(111) с периодом сверхструктуры (9.7×9.7) [162]. При образовании поверхностного сплава AuNi период сверхструктуры только увеличивается [163]. В этой связи вопрос о структурном устройстве и причине возникновения сверхструктур (8×8) и (9×9) , наблюдаемых в системе Gr/Au/Ni(111) остается открытым.

1.4.3. Интеркаляция кислорода в систему Gr/Ni(111)

Успешная интеркаляция кислорода в интерфейс графен/металл была достигнута для поверхностей Ru(0001) [121, 164–166], Ir(111) [122, 167–169], Pt(111) [169], Rh(111) [170, 171] и Ni(111) [13–15]. Среди данных систем большой интерес представляет случай интеркаляции кислорода в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111). Возможность формирования изолированного слоя NiO между поверхностью Ni(111) и графеном делает такую систему очень интересной для будущих технологических приложений. В частности, в работе [14] отмечается, что слой оксида никеля в интерфейсе Gr/Ni(111) может рассматриваться как пример антиферромагнитной/магнитной системы, защищенной слоем графена. Большой интерес представляет сильное взаимодействие между графеном и никелем, в связи с чем графен рассматривается как эффективное пассивирующее покрытие, защищающее никелевую подложку от окисления [172]. Однако в последних экспериментальных работах [13–15] были продемонстрированы явные доказательства возможности интеркаляции кислорода в систему при повышенных температурах.

Впервые интеркаляция атомов кислорода в интерфейс Gr/Ni(111) была осуществлена в работе [13]. Используя методы ЭОС, ДМЭ, СХПЭЭ, авторы продемонстрировали формирование NiO под графеном и значительное ослабление взаимодействия графена с подложкой.

В работе [15] было выполнено комплексное исследование интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111) с использованием РФЭС и ФЭСУР. Авторы продемонстрировали образование слоев хемосорбированного кислорода и оксида NiO(100) под графеном. В ФЭСУР-спектре наблюдался электронный спектр, соответствующий квазисвободному графену при формировании NiO(100) под графеном. Положение конуса Дирака при этом было ниже уровня Ферми (n-тип проводимости). Авторами также была отмечена важная роль доменов с развернутым графеном в процессе интеркаляции.

Отделение графена от поверхности Ni(111) при интеркаляции кислорода также было продемонстрировано в работе [14]. Однако в отличие от результатов работы [15], авторы наблюдали смещение конуса Дирака выше уровня Ферми (p-тип проводимости), который они связали с образованием оксида NiO(111) в интерфейсе. В работе также приводятся данные СТМ-микроскопии начальной стадии интеркаляции кислорода. Из СТМ-изображений не было получено информации о структуре поверхности, за исключением того, что области у ступеней являются предпочтительными местами для интеркаляции. Таким образом, несмотря на убедительные аргументы интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111), локальная структура поверхности Gr/O/Ni(111) в реальном пространстве установлена не была.

1.5. Заключение и выводы к Главе 1

В данной Главе был сделан обзор литературы, охватывающий методы синтеза графена на металлических поверхностях, а также способы модификации графеновой пленки при помощи легирования и интеркаляции.

Поверхность никеля (111) является уникальной подложкой для роста пленки графена, ввиду почти точного совпадения постоянных решеток Ni(111) (2.49 Å) и графена (2.46 Å). В этой связи, на первый взгляд кажется, что в системе графен/Ni(111) легко можно реализовать эпитаксиальный рост бездефектного монокристаллического графена (1×1) на больших площадях для возможных практических приложений. Однако, как показывает обзор литературы, процесс роста пленки графена на поверхности Ni(111) оказывается одним из самых сложных, ввиду наличия дополнительных процессов, таких как сегрегация и растворение углерода в объеме никеля, а также возможное формирование доменов карбида никеля. Дополнительным фактором, мешающим формированию монокристаллического графена, является возможность различной стыковки графена (1×1) с подложкой Ni(111) (над атомом-г.ц.к., над атомом-г.п.у., над атомом-мостиковое). В

результате пленки графена, синтезируемые методом ХОГФ, практически всегда содержат домены с различной ориентацией, т.е. графен является поликристаллическим. Перспективным для создания монокристаллического графена кажется метод Олле-Гамбарделлы [7], который, фактически, аналогичен методу термопрограммируемого роста.

Таким образом, можно сделать вывод, что четкого понимания всех процессов, происходящих при росте графена на поверхности никеля (111), не существует, а алгоритм создания сплошной пленки монокристаллического графена на поверхности Ni(111) в литературе не описан.

Важность синтеза монокристаллического бездефектного графена обусловлено тем, что при любой попытке модификации свойств графена важным является его исходное состояние и структура. Большинство противоречий и нестыковок в экспериментальных данных связаны с тем, что различные авторы делали попытки интеркаляции и легирования графена, полученного методом ХОГФ на различных никелевых подложках (пленках и монокристаллах) при использовании различных параметров роста. В результате, для таких систем, соотношение развернутых и неразвернутых доменов, а также наличие областей с карбидом никеля оказывалось различным, что затрудняло однозначную интерпретацию экспериментальных данных, полученных интегральными методами.

Следует также отметить, что число исследований локальной структуры в реальном пространстве методом СТМ поверхности как легированного, так и нелегированного графена до и после интеркаляции крайне ограничено. В результате вопросы о природе дефектов, конфигурации легирующих примесей, а также структуре интеркалята под графеном остаются нерешенными.

В работе исследовался процесс роста графена на монокристалле Ni(111) в условиях сверхвысокого вакуума. В качестве легирующего элемента, как и во многих предыдущих работах, был выбран азот. Такой выбор обусловлен тем, что атом азота, обладая более высокой электроотрицательностью (3.04), сравним по размеру с атомом углерода, и, поэтому, подходит для замены углерода в графене,

не вызывая серьезных структурных возмущений. Для интеркаляции были выбраны атомы золота и кислорода, которые представляют два различных типа элементов. При этом выбор золота был связан с интересом к изучению структурных свойств системы Gr/Au/Ni(111), для которой электронный спектр оказывается близок к спектру свободного графена. Выбор кислорода для интеркаляции был связан с его активностью и возможным формированием под графеном оксида никеля, отделяющего его от никелевой подложки.

Среди основных неразрешенных проблем для представленных выше систем на основе графена на поверхности никеля можно выделить следующие:

1. Отсутствие технологии создания монокристаллического графена на поверхности Ni(111), как нелегированного, так и легированного атомами азота;
2. Отсутствие однозначной идентификации дефектов в системе Gr/Ni(111) и N-центров в системе N-Gr/Ni(111);
3. Неопределенность в идентификации атомных структур на поверхности при интеркаляции золота под графен в системах Gr/Ni(111) и N-Gr/Ni(111), а также кислорода в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111).

Для ответа на поставленные вопросы требуется систематическое и всестороннее изучение систем на основе графена методом сканирующей туннельной микроскопии. Помимо этого для надежного определения атомной структуры и морфологии поверхности необходимо применение комбинации различных дополнительных экспериментальных методик (ЭОС, ДМЭ), а также расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП).

Глава 2

Материалы и методы исследования

2.1. Описание сверхвысоковакуумных установок

На Рисунке 2.1 представлена схема сверхвысоковакуумной установки 1, в которой были проведены эксперименты по синтезу нелегированного и легированного атомами азота графена, а также эксперименты по интеркаляции золота в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111). Установка состоит из камеры подготовки и анализа 1, шлюзовой камеры 2 для перезарядки образцов и зондов (игл) для СТМ, СТМ-камеры 3. Камера подготовки и анализа оснащена оже-спектрометром 4 с анализатором электронов типа «цилиндрическое зеркало» (Riber OPC-200), квадрупольным масс-спектрометром 5 (Riber Q156), сканирующей ионной пушкой 6, системой напуска газов с пьезокерамическим натекателем 7, напылительная ячейка с золотом 8 и кварцевый измеритель толщины 9 (Sycon STM-2). В СТМ-камере находится вакуумный модуль СТМ 10 (GPI 300) и дифрактометр медленных электронов с 4-х сеточным анализатором электронов 11 (Riber OPC-304). Камера подготовки и анализа отделена от СТМ-камеры и шлюзовой камеры шибберными затворами 12 и оснащена системой откачки, включающей в себя магниторазрядный и титановый сублимационный насосы. СТМ-камера имеет аналогичную систему откачки. Базовое давление в обеих камерах анализа составляет $1 \div 2 \times 10^{-10}$ Торр.

Подготовка образцов осуществляется в камере 1, содержащей многофункциональный 5-степенной манипулятор 13. На манипуляторе смонтированы системы охлаждения и нагрева, позволяющие варьировать температуру образца в пределах $-173 \div 827$ °С. Нагрев образца проводится путем пропускания электрического тока через вольфрамовую спираль, помещенную сзади образца. Охлаждение достигается за счет прокачки паров жидкого азота через резервуар, соединенный

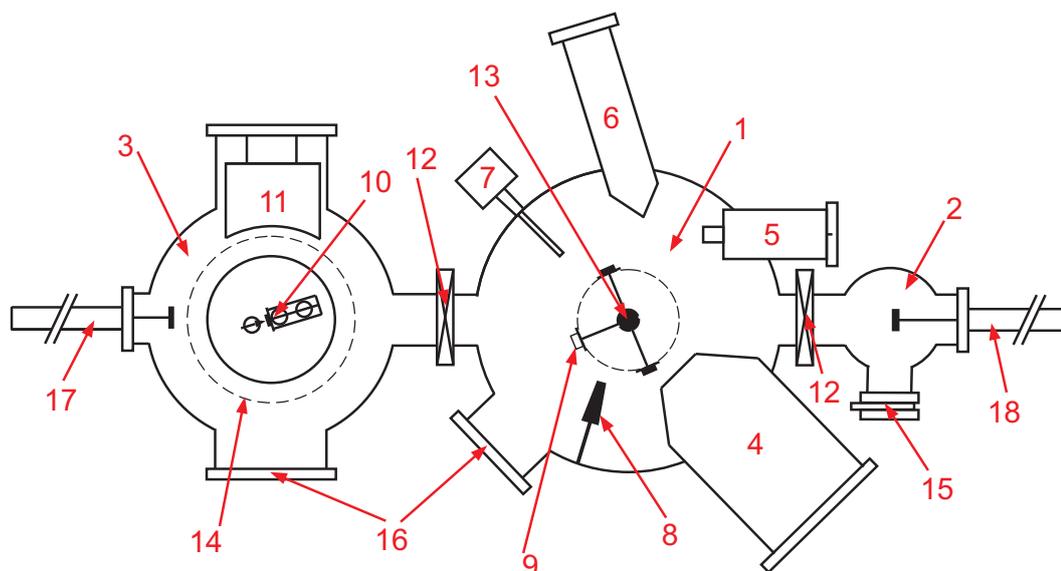


Рисунок 2.1. Схема СВВ установки 1. Вид сверху: (1) камера подготовки и анализа, (2) шлюзовая камера, (3) СТМ-камера, (4) оже-спектрометр, (5) масс-спектрометр, (6) ионная пушка, (7) пьезокерамический нагреватель для напуска газа, (8) напылительная ячейка с золотом, (9) кварцевый измеритель толщины, (10) вакуумный модуль СТМ (показан только сканер), (11) дифрактометр медленных электронов, (12) шиберные затворы, (13) универсальный 5-степенной манипулятор аналитической камеры, (14) универсальный 5-степенной манипулятор СТМ-камеры (расположен над сканером СТМ), (15) фланец быстрой загрузки, (16) смотровые окна, (17) магнитный линейный шток СТМ-камеры, (18) магнитный линейный шток шлюзовой камеры

хладопроводом с держателем образца.

На Рисунке 2.2 представлена СВВ установка 2, в которой были проведены эксперименты по интеркаляции кислорода в интерфейс нелегированного графена и поверхностью Ni(111). Нелегированный графен в этих экспериментах синтезировался в установке 2. Установка состоит из аналитической камеры 1, СТМ-камеры 2, камеры подготовки 3 и реактора высокого давления 4. Аналитическая камера оснащена оже-спектрометром 5 с анализатором электронов типа «цилиндрическое зеркало» (Riber OPC-105), квадрупольным масс-спектрометром 6 (Riber SQS-18), дифрактометр медленных электронов с 4-х сеточным анализатором электронов 7 (Thermo VG Scientific LEED-8011), система напуска газов с механическим нагревателем 8 (для напуска C_3H_6). В СТМ-камере находится криостат и вакуумный модуль СТМ 2 (LT-STM GPI CRYO). В камере подготовки находится ионная пушка

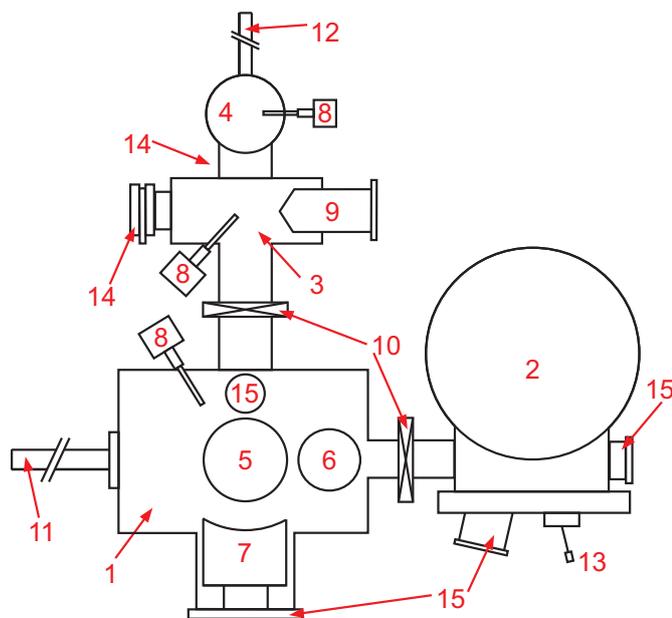


Рисунок 2.2. Схема СВВ установки 2. Вид сверху: (1) аналитическая камера, (2) СТМ-камера вместе с криостатом и СТМ-сканером, (3) камера подготовки, (4) реактор высокого давления, (5) оже-спектрометр, (6) масс-спектрометр, (7) дифрактометр медленных электронов, (8) механические натекатели для напуска газа, (9) ионная пушка, (10) шибберные затворы, (11) универсальный 5-степенной манипулятор, (12) магнитный линейный шток, (13) манипулятор «механическая рука», (14) фланец быстрой загрузки, (15) смотровые окна

9 (Riber C-10), система напуска газов с механическим натекателем 8 (для напуска Ar). Аналитическая камера отделена от камеры подготовки и СТМ-камеры шибберными затворами 10. Аналитическая камера и СТМ-камера оснащены каждая магнитноразрядным и титановым сублимационным насосами. Базовое давление в обеих камерах анализа составляет 5×10^{-11} Торр. Камера подготовки и реактор высокого давления оснащены магнитноразрядным и турбомолекулярным насосами. Реактор высокого давления позволяет напускать кислород до 10 Торр (через систему напуска газов 8) и поддерживать температуру образца в диапазоне $20 \div 350$ °С.

Эксперименты по определению закона дисперсии от системы Gr/Au/Ni(111) были проведены во Франции в лаборатории поверхности и спектроскопии в институте Жана Ламура (UMR CNRS 7198, P2M department). Система Gr/Au/Ni(111) была подготовлена и исследована на установке 1, далее образец был извлечен на воздух для транспортировки в СВВ установку 3. Установка 3 оснащена оже-спек-

тронетром (Riber OPC-105), дифрактометром медленных электронов (AES-LEED Omicron), низкотемпературным СТМ (LT Omicron), фотоэлектронным спектрометром высокого разрешения с полусферическим анализатором (Scienta SES 200), источником ультрафиолетового излучения (Specs).

2.2. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был создан Гердом Биннингом и Генрихом Рорером, которые получили за это изобретение Нобелевскую премию по физике в 1986 году. Принцип работы СТМ основан на явлении квантово-механического туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер ($3 \div 5 \text{ \AA}$) между металлическим зондом и проводящим образцом (Рисунок 2.3). Если на образец подать напряжение U_s , то между иглой и образцом устанавливается малый туннельный ток I_t (в диапазоне наноампер), который имеет экспоненциальную зависимость от ширины туннельного зазора.

Строгое теоретическое рассмотрение 3-х мерной задачи туннелирования в СТМ требует корректного описания электронного потенциала в туннельном промежутке, детального описания электронных состояний образца и иглы, а также волновых функций туннелирующих электронов в туннельном зазоре. Одним из подходов приближенного решения такой задачи является формализм Бардина – использование приближенных функций состояний и точного Гамильтониана переноса для решения задачи туннелирования электронов для нестационарного случая в приближении теории возмущений. Рассматривая случай упругого туннелирования, ток запишется как:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} \left\{ f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] - f(E_\nu + eU)[1 - f(E_\mu)] \right\} \times |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu), \quad (2.1)$$

где $f(E)$ – распределение Ферми, U – приложенное напряжение к образцу, $M_{\mu\nu}$ – матричный элемент туннелирования между невозмущенными электронными со-

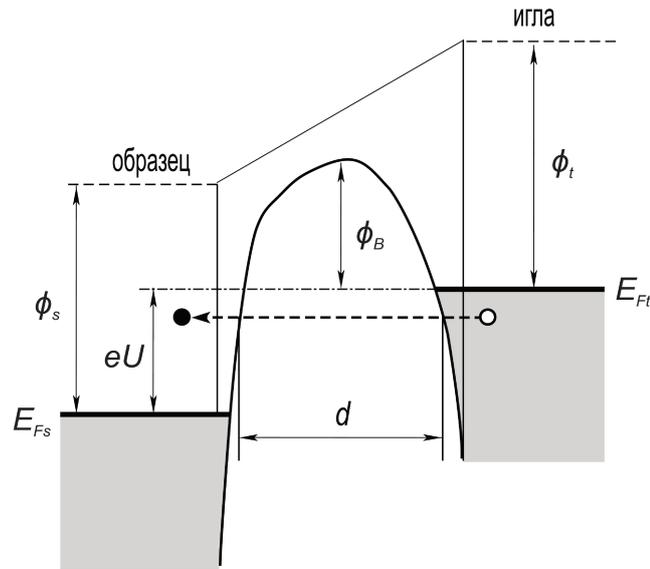


Рисунок 2.3. Энергетическая диаграмма туннельного контакта иглы СТМ и металлического образца. E_{F_s} и E_{F_t} – уровни Ферми поверхности и иглы, ϕ_s и ϕ_t – работы выхода поверхности и иглы, ϕ_B – эффективная высота барьера, d – эффективная ширина туннельного промежутка, а U – приложенное напряжение. Рисунок взят из книги [173]

стояниями ψ_μ иглы и ψ_ν поверхности образца, а E_μ (E_ν) – энергии состояний ψ_μ (ψ_ν) в отсутствии туннелирования (см. также Рисунок 2.3). Матричный элемент туннелирования задается выражением:

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int dS \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*), \quad (2.2)$$

где интеграл вычисляется по любой поверхности, лежащей целиком внутри вакуумного барьера, разделяющего два электрода. Видно, что для вычисления тока требуется знание о волновой функции ψ_μ иглы. В общем случае информация об атомной структуре иглы неизвестна, поэтому используется модельная волновая функция иглы для расчета туннельного тока.

Рассмотрим простой и часто используемый подход Терсоффа-Хаманна для вычисления туннельного тока [174]. Предполагается, что острие иглы имеет локально круглую структуру с радиусом кривизны R и волновую функцию s-типа. Рассматривается случай низких температур и предполагается, что приложенное напряжение в туннельном контакте не изменяет волновых функций электродов,

только смещает значение энергии и плотности состояний на величину eU . Тогда выражение для тока приобретает вид:

$$I \propto \int_0^{eU} n_t(\pm eU \mp E) \cdot n_s(E) \cdot T(E, eU) dE \quad (2.3)$$

с коэффициентом прохождения барьера T , зависящем от энергии и приложенного напряжения:

$$T(E, eU) = \exp\left\{ -2(s + R) \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_t + \phi_s}{2} + \frac{eU}{2} - E \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (2.4)$$

где $\phi_t(\phi_s)$ отвечают работам выхода иглы (образца), s – расстояние от поверхности до кончика иглы. Все энергии записаны относительно уровня Ферми. Формула для $T(E, eU)$ записана в квазиклассическом приближении.

Из выражения (2.4) видно, что туннельный ток зависит экспоненциально от величины туннельного промежутка. Это обеспечивает высокое разрешение СТМ по вертикали: изменение промежутка на 1 \AA приводит к изменению тока на порядок величины, или, если ток поддерживается постоянным с точностью 2 %, то промежуток остается неизменным с точностью 0.01 \AA . Что касается горизонтального разрешения СТМ, то оно определяется тем фактом, что до 90 % туннельного тока протекает через промежуток между «последним» атомом иглы и ближайшим к нему атомом поверхности. В СТМ можно различить атомы поверхности, находящиеся на расстоянии около 2 \AA друг от друга.

В выражение для $T(E, eU)$ (2.4) входит величина радиуса кривизны иглы. Можно показать, что при уменьшении данной величины латеральное разрешение возрастает. Поэтому в СТМ отдельные требования выставляются к качеству игл – маленький радиус кривизны кончика острья, заканчивающийся одним атомом на конце. Реально острие иглы может представлять собой несколько атомов-острий, конкурирующих между собой, но вследствие экспоненциальной зависимости тока

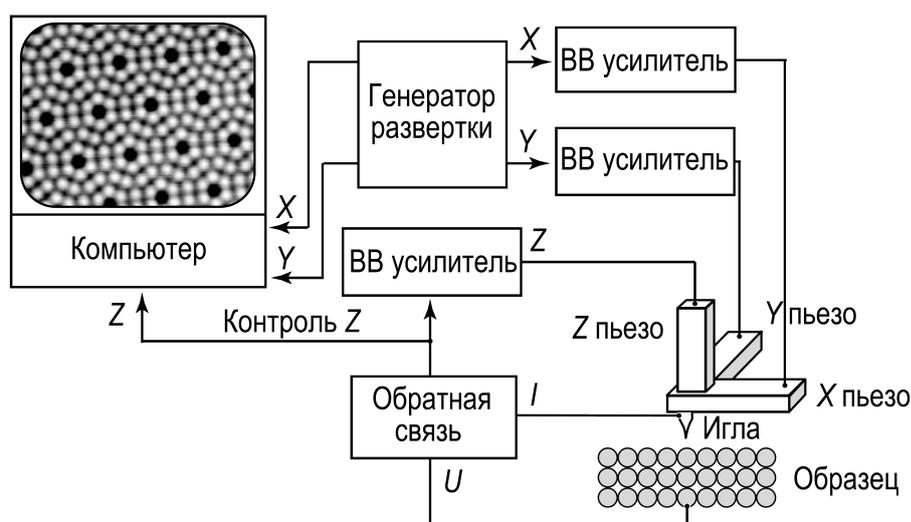


Рисунок 2.4. Схематическая иллюстрация установки СТМ. Рисунок взят из книги [173])

от ширины туннельного промежутка вклад дает только острие наиболее близко расположенное к поверхности образца. В данной работе иглы использовались изготовленные из поликристаллической вольфрамовой (готовились путем электрохимического травления) или платиново-родиевой проволоки. Для обоих типов игл в работе не наблюдалось различие в поведении электронной плотности исследуемых объектов при варьировании туннельного напряжения.

Рассмотрим блок-схему СТМ, приведенную на Рисунке 2.4. Простейший дизайн СТМ включает в себя иглу, которая осуществляет растровое сканирование по поверхности образца. Прецизионное движение иглы осуществляется тремя ортогональными пьезоэлектрическими преобразователями (трипод) с точностью не хуже 0.1 \AA . Туннельный ток I_t зависит экспоненциально от расстояния z между иглой и образцом, поэтому индивидуальные атомы на поверхности вызовут изменение в токе при прохождении иглой через гофрированную поверхность, т.е. туннельный ток увеличится (уменьшится) в случае уменьшения (увеличения) туннельного зазора между иглой и образцом. Обычно СТМ работает в режиме «постоянный ток», в котором действительное значение тока I_t сравнивается с выставленным реперным током I_0 в цепи обратной связи. Сигнал обратной связи пропорционален разности I_t и I_0 , обеспечивая корректирование напряжения на z -преобразователе и, таким образом, приводя к изменению расстояния z между иглой и образцом

при проходе над выступом. Запись сигнала обратной связи или z -напряжения как функции латеральной позиции иглы во время растрового сканирования дает карту топографии поверхности.

Другой режим работы СТМ – режим «постоянной высоты»: игла располагается на фиксированной высоте во время растрового сканирования и записывается туннельный ток в каждой точке сканирования, что в результате позволяет построить $I(x, y)$ -изображение. Данный режим обеспечивает высокие скорости сканирования, т.к. нет ограничений, вызванных временем реакции системы обратной связи. Это позволяет наблюдать за быстро протекающими процессами на поверхности. Однако данный режим имеет серьезный недостаток – игла может быть сломана при сканировании об неровности поверхности. По этой причине СТМ-измерения обычно проводятся в режиме «постоянного тока».

Исходя из выражения (2.3) видно, что туннельный ток пропорционален свертке плотности состояний иглы и образца, а в простейшем случае когда туннельное напряжение мало – электронной плотности состояний на поверхности образца. Таким образом на СТМ-изображениях в режиме «постоянного тока» наблюдается не топография поверхности, а карта локальной плотности электронных состояний. В случае положительного потенциала иглы относительно потенциала образца в СТМ наблюдается картина заполненных состояний, при отрицательном потенциале иглы – картина незаполненных состояний поверхности образца.

В данной диссертационной работе для обработки СТМ-изображений использовалась программа WSxM [175].

Для надежной интерпретации экспериментальных СТМ-изображений требуется дополнительная информация об структуре и элементном составе поверхности, полученная другими поверхностно чувствительными методами, а также сравнение СТМ-данных с результатами численного моделирования распределения электронной плотности на поверхности. Наиболее часто используемой методикой численного моделирования для этих целей является теория функционала плотности (ТФП). Несмотря на указанные недостатки, СТМ является самой

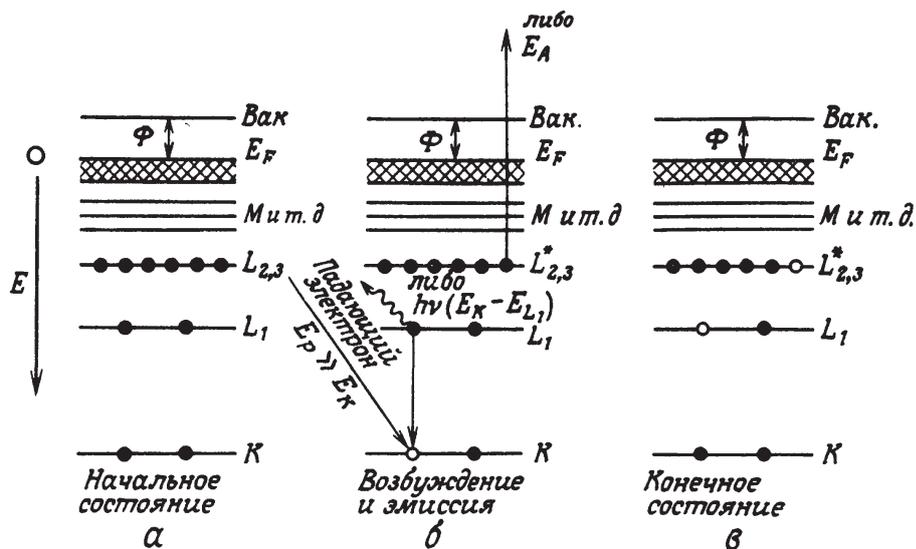


Рисунок 2.5. Схема процесса оже-эмиссии в твердом теле. Рисунок взят из книги [177]

информативной экспериментальной методикой при исследовании структуры поверхности. Этим обусловлен выбор данной методики как основной при проведении диссертационного исследования. Подробнее с методом СТМ можно ознакомиться в книгах [173, 176].

2.3. Электронная оже-спектроскопия

Метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС) базируется на детектировании оже-электронов, вылетевших из образца. Далее анализируются, полученные кривые распределения количества детектированных оже-электронов от их кинетической энергии. Обычно рассматривается производная по энергии такого распределения, т.к. это позволяет точнее определять форму и интенсивность малых оже-пиков на фоне распределения всех вторичных электронов, входящих в распределение.

Оже-процесс состоит из ступеней: ионизация атома в результате выбивания основного электрона, релаксация атома и эмиссия оже-электрона. На примере представленном на Рисунке 2.5 дырка образуется на К-уровне на первом этапе ионизации. Дырка может быть образована электронным пучком (или рентгенов-

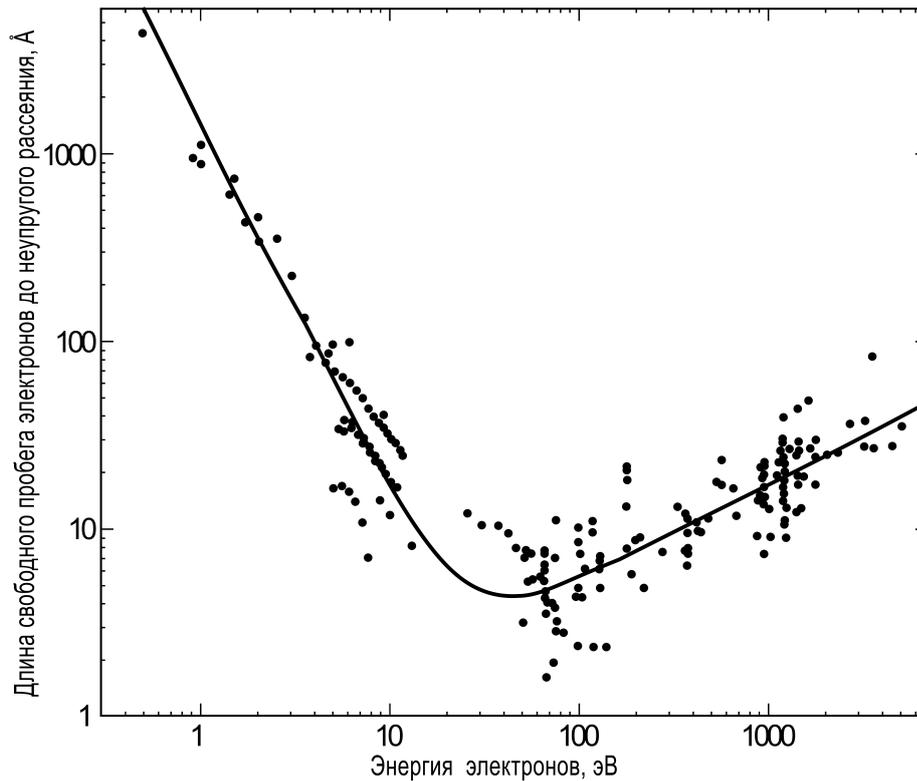


Рисунок 2.6. Зависимость λ в различных материалах от энергии электронов. Рисунок взят из книги [173]

ским излучением) с энергией больше, чем энергия связи остовных электронов на орбиталях. На практике используется характерная исходная энергия электронов в пучке равная $E_p = 2 \div 10$ кэВ. Ионизованный атом, находящийся в сильно возбужденном состоянии, быстро релаксирует в низкоэнергетическое состояние, при этом дырка заполняется электроном из внешнего уровня, уровня L_1 на Рисунке 2.5. Высвобождаемая энергия в этом процессе ($E_K - E_{L_1}$) может привести к испусканию другого электрона (оже-электрон) или характеристическому рентгеновскому излучению. Испускание оже-электронов и рентгеновских фотонов являются конкурирующими процессами. В случае ионизации остовных уровней с энергией меньшей 2 кэВ преобладает процесс испускания оже-электронов.

Высокая поверхностная чувствительность ЭОС связана с относительно низкой кинетической энергией регистрируемых электронов ($E \leq 1000$ эВ). Действительно, согласно Рисунку 2.6, длина свободного пробега λ (среднее расстояние до неупругого столкновения) для таких электронов оказывается меньше 40 Å, т. е.

составляет несколько атомных слоев.

В оже-процессе конечное состояние – это двукратно ионизованный атом с дырками на уровнях L_1 и $L_{2,3}$ (см. Рисунок 2.5). Оже-переход записывается как ABC, где A обозначает исходный уровень ионизации, B – уровень откуда вылетает второй электрон, вовлеченный в переход, C – уровень из которого испускается оже-электрон. Тогда оже-переход, представленный на Рисунке 2.5 обозначается $KL_1L_{2,3}$, а кинетическая энергия оже-электронов равна:

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* - \phi, \quad (2.5)$$

где E_i – энергия связи на (i) атомном уровне и ϕ – работа выхода. Звезда в $E_{L_{2,3}}^*$ показывает, что энергия электрона на данном уровне рассматривается в присутствии дырки на уровне L_1 и поэтому отличается от энергии $E_{L_{2,3}}$. Кинетическая энергия оже-электронов зависит только от энергии атомных уровней, в связи с этим все элементы периодической таблицы имеют уникальный спектр. Таким образом ЭОС является характеристическим методом, а анализ оже-электронов позволяет определить элементный состав образца. В оже-процессе задействованы три уровня, поэтому он возможен у элементов начиная с лития.

В зависимости от химического окружения атомов, рассматриваемого элемента, изменяется энергия связи электронов. Это приводит к сдвигу и/или изменению формы оже-пиков. В оже-процессе участвуют три электрона, что обуславливает сложность количественной интерпретации такого явления, однако для практических целей иногда достаточно наблюдения качественной картины. В частности, на Рисунке 2.7 представлены характерные оже-линии углерода для графена и карбида, по форме которых можно говорить о химическом состоянии атомов углерода.

ЭОС позволяет проводить количественный элементный анализ. Точное количественное выражение для абсолютных значений интенсивности оже-линий связано с количеством атомов, рассматриваемого вещества на поверхности, достаточно сложным образом и зависит от целого ряда параметров (сечение ионизации

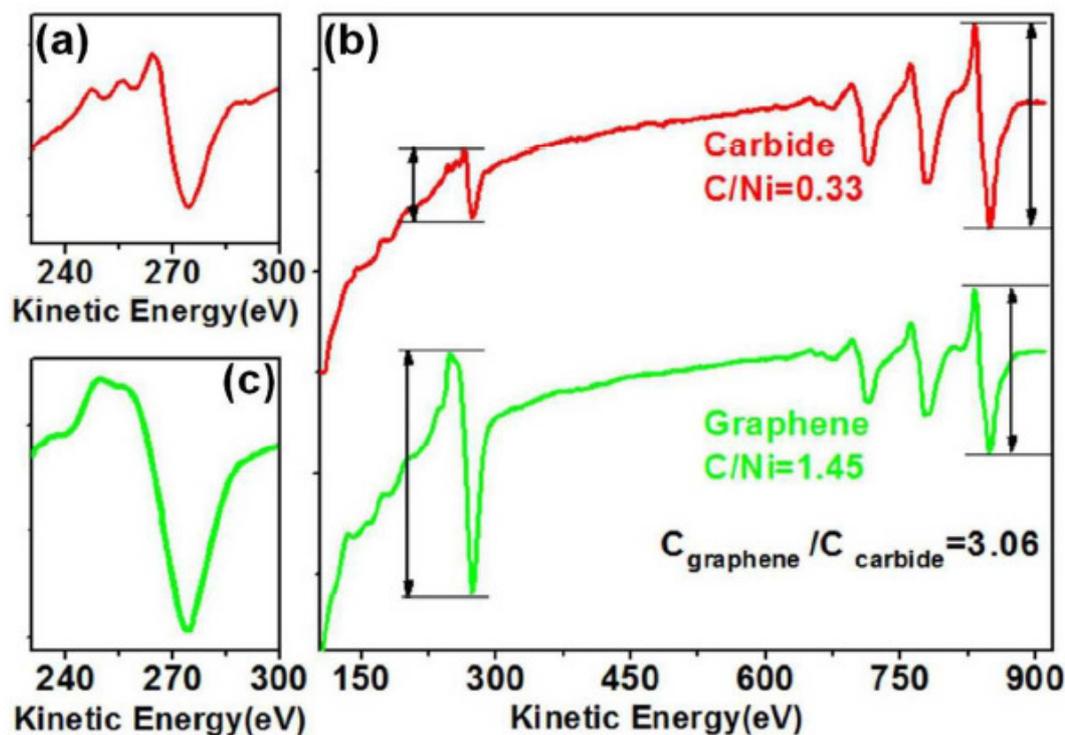


Рисунок 2.7. Оже-электронные спектры однослойного карбида и монослоя графена на поверхности Ni (111). (а) и (б) показывают оже-пик углерода-KLL для карбида и графена, соответственно. (с) показывает интенсивность пика углерода в зависимости от пикам Ni-LVV для карбида и графена. Адаптировано из [80]

внутреннего уровня А электронами с энергией E_p , вероятность ABC оже-перехода, фактор обратного рассеяния первичных электронов и др.), обычно не известных на практике. Однако измерение количества одного элемента по отношению к другому элементу на поверхности не зависит от большинства таких параметров, что позволяет довольно точно производить количественную оценку. Стоит отметить, что при такой оценке все равно нужно иметь представление о структурном устройстве поверхности из сравниваемых элементов. В простейшем случае молярную долю элемента А к элементу В можно оценить как

$$\frac{X_A}{X_B} = \frac{I_A/S_A}{I_B/S_B}, \quad (2.6)$$

где S_A , S_B – коэффициенты чувствительности к данному элементу, I_A , I_B – измеренные интенсивности оже-электронов.

Таким образом видно, что электронная оже-спектроскопия позволяет по-

лучать информацию об элементном составе поверхности. В некоторых случаях возможно получить информацию об изменении химического окружения, исследуемого элемента, и его количество по отношению к другому выделенному элементу на поверхности. Однако данный метод не подходит для структурного анализа поверхности. Подробнее с методом ЭОС можно ознакомиться в книгах [173, 177].

2.4. Дифракция медленных электронов

Дифракция электронов широко используется для исследования структуры поверхности. Информация о структуре поверхности обычно получают, анализируя электроны, упруго рассеянные кристаллом. Интенсивность дифракционных пучков содержит информацию о расположении атомов внутри элементарной ячейки. Распределение дифракционных пучков в пространстве дает информацию о решетке кристалла. Решетка прямо определяется из картины дифракции, т.к. эта картина однозначно связана с обратной решеткой кристалла соотношением:

$$\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}_{hkl}, \quad (2.7)$$

где \mathbf{k}_i – волновой вектор падающего электрона, \mathbf{k}_f – волновой вектор рассеянного электрона и \mathbf{G}_{hkl} – вектор обратной решетки кристалла. Поскольку рассеяние упругое получаем: $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$.

В дифракции медленных электронов применяют пучок электронов низких энергий. Использование для анализа поверхности электронов именно низких энергий объясняется двумя основными причинами. Во-первых, так как длина волны де-Бройля для электронов дается выражением

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad (2.8)$$

то для типичных значений энергии электронов, используемых в ДМЭ (30 ÷ 200 эВ), длина волны электрона составляет $\approx 1 \div 2 \text{ \AA}$, что удовлетворяет условию дифракции на атомных структурах – длина волны равна или меньше межатомных расстояний. Во-вторых, средняя длина пробега таких низкоэнергетических электронов

мала и составляет несколько атомных слоев (см. Рисунок 2.6). Поэтому большинство упругих рассеяний происходит в самых верхних слоях образца.

В результате, ДМЭ дает информацию в основном о двумерной структуре поверхности образца. В случае дифракции на двумерной поверхности периодичность кристалла в направлении, нормальном поверхности, отсутствует, и тогда верно условие:

$$\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*, \quad (2.9)$$

где \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* – вектора трансляции обратной решетки поверхности кристалла. То есть, закон сохранения импульса касается только компонент волновых векторов, параллельных поверхности. Графическое решение для уравнения (2.9) может быть представлено с помощью построения Эвальда (см. Рисунок 2.8). В данном случае узлы обратной решетки для трехмерного случая заменяются стержнями обратной решетки, которые проведены перпендикулярно поверхности через каждую точку двумерной обратной решетки. Точки на сфере Эвальда с радиусом $|\mathbf{k}_i|$, пересекающие стержни определяют волновые векторы \mathbf{k}_f дифракционных пучков.

На Рисунке 2.9 представлена схема дифрактометра медленных электронов, состоящая из электронной пушки, четырех замедляющих сеток и флуоресцентного экрана, который позволяет прямое наблюдение дифракционной картины, порожденной поверхностью кристалла. Электронная пушка генерирует коллимированный пучок электронов низких энергий, при этом поверхность образца ориентирована перпендикулярно электронному пучку. Образец и первая сетка заземлены, формируя область без электрического поля, чтобы не вызывать искажение траектории электронов. Электроны после рассеяния на образце попадают на систему сеток, находящуюся в той же стороне где и электронная пушка. Упруго отраженные электроны образуют дифракционную картину, а неупруго отраженные – задерживаются замедляющими сетками, расположенными перед флуоресцентным экраном. Вторая и третья сетки находятся под отрицательным напряжением

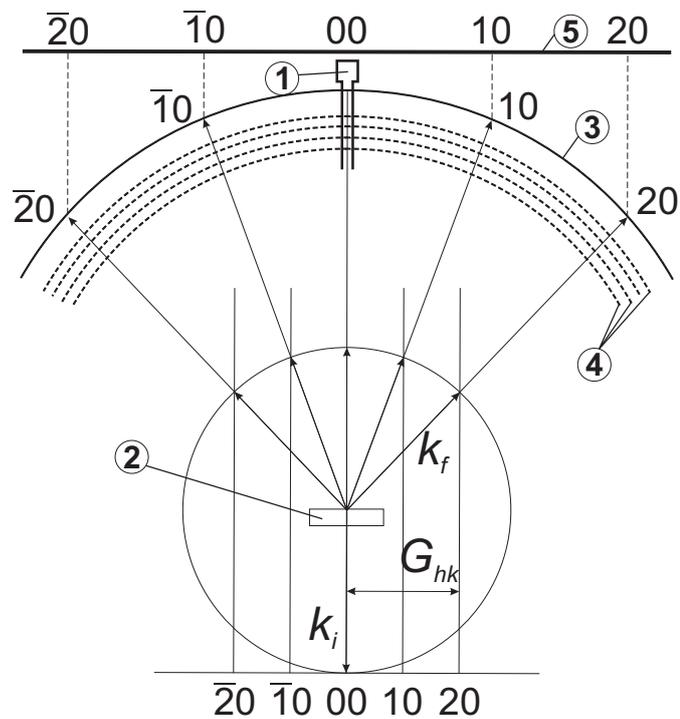


Рисунок 2.8. Схема дифрактометра и построение Эвальда для дифракции электронов от поверхностной решетки. Цифрами на рисунке обозначены: 1 – электронная пушка; 2 – образец; 3 – флуоресцентный экран; 4 – система из 4-х сеток; 5 – плоскость наблюдения

для устранения неупруго рассеянных электронов. Четвертая сетка также заземлена, что экранирует другие сетки от электростатического поля флуоресцентного экрана, который находится под высоким напряжением. Дифрагированные пучки возбуждают флюоресценцию на экране и таким образом наблюдаются яркие дифракционные рефлекс ДМЭ. Рефлексы в картине ДМЭ принято обозначать через индексы Миллера, соответствующих векторам обратной решетки (см. Рисунок 2.8).

2.5. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением позволяет исследовать дисперсионную зависимость заполненных электронных состояний валентной зоны кристалла. Для этого на образец направляется пучок низкоэнергетических фотонов ($4 \div 90$ эВ) для возбуждения фотоэлектронной эмиссии. Кинетическая энергия фотоэлектрона может быть записана в виде:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2(k_{\perp}^{ex^2} + k_{\parallel}^{ex^2})}{2m}, \quad (2.10)$$

где $k_{\parallel}^{ex^2}$ и $k_{\perp}^{ex^2}$ соответственно параллельная и перпендикулярная поверхности компоненты волнового вектора детектируемого фотоэлектрона. Если \mathbf{k}_{ex} образует угол θ с нормалью образца, то

$$k_{\parallel}^{ex} = k^{ex} \sin \theta = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} \sin \theta \quad (2.11)$$

Запишем закон сохранения квазиимпульса для фотоэлектрона при прохождении через границу твердого тела:

$$\mathbf{k}_{\parallel}^{ex} = \mathbf{k}_{\parallel}^{in} + \mathbf{G}_{hk}. \quad (2.12)$$

Отсюда следует связь компонент волновых векторов $\mathbf{k}_{\parallel}^{in}$ и $\mathbf{k}_{\parallel}^{ex}$ параллельных поверхности.

Таким образом, для того, чтобы получить дисперсионную зависимость $E(k_{\parallel}^{in})$ электронных состояний вдоль выбранного направления на поверхности, нужно снять распределение кинетической энергии фотоэлектронов в зависимости от полярного угла θ . ФЭСУР является поверхностно-чувствительным методом в силу конечной глубины выхода фотоэлектронов, хотя в получаемых спектрах могут присутствовать дисперсионные зависимости электронов, отвечающие объемной зоне. Подробнее с методом ФЭСУР можно ознакомиться в книгах [173, 178].

2.6. Методика проведения теоретических расчетов

Теория функционала плотности является одним из эффективных методов расчетов при исследовании электронных свойств многочастичных квантово-механических систем.

В основе ТФП лежит утверждение о том, что полная энергия многочастичной квантовой системы в ее основном состоянии однозначно задается пространственным распределением электронной плотности системы. Данное утверждение имеет строгое математическое доказательство и известно как первая теорема Хоэнберга-Кона [179]. При обычном для квантовой механики описании состояния системы на языке волновых функций, число независимых переменных для системы из N частиц составляет $3N$. Переход к рассмотрению состояния системы через описание распределения ее электронной плотности позволяет уменьшить число независимых переменных всего до 3-х пространственных координат, от которых зависит электронная плотность $n(x, y, z)$.

Энергия, как и все остальные свойства системы, является функционалом ее электронной плотности. Согласно второй теореме Хоэнберга-Кона [179], функционал энергии системы достигает минимума тогда, когда распределение электронной плотности соответствует основному состоянию данной системы.

Метод ТФП используется совместно с формализмом Кона-Шэма, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном потенциале. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер и обменное взаимодействие электронов друг с другом.

В рамках ТФП полная энергия системы принимает вид:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n], \quad (2.13)$$

где $T[n]$ – это кинетическая энергия электронов, $U[n]$ – энергия электронов в статическом потенциале ядер атомов, а $V[n]$ представляет собой взаимодействие электронов друг с другом. Все эти величины являются функционалами электронной плотности системы $n(x, y, z)$. Предположим, что $n(x, y, z)$ зависит от некоторого параметра a . Им может быть, например, постоянная решетки кристалла

или же угол между атомами в молекуле. Расчет функционала $E[n]$ для различных значений a позволяет найти значение параметра a_0 при которых значение $E[n]$ минимально. В этом случае значение параметра a_0 является равновесным значением параметра решетки в кристалле или угла между атомами в молекуле, а соответствующее значение энергии E_0 является полной энергией системы в основном состоянии.

На практике, однако, вместо задачи минимизации функционала $E[n]$ используется подход, связанный с решением так называемых уравнений Кона-Шэма [179], которые возвращают задачу о поиске основного состояния многочастичной системы к решению одночастичного уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \nu_s(x, y, z) \right] \psi_i(x, y, z) = \epsilon_i \psi_i(x, y, z) \quad (2.14)$$

и поиску «волновых функций» ψ_i (это не есть волновые функции в их физическом смысле!), связанных с электронной плотностью выражением

$$n(x, y, z) = \sum_i^N f_i |\psi_i(x, y, z)|^2 \quad (2.15)$$

(где f_i – заполнение орбитали i) для одной «частицы» в эффективном потенциале

$$\nu_s(x, y, z) = \nu(x, y, z) + \nu_H(x, y, z) + \nu_{xc}(x, y, z). \quad (2.16)$$

Здесь $\nu(x, y, z)$ – это потенциальная энергия электронов в поле атомных ядер, $\nu_H(x, y, z)$ – потенциал Хартри, описывающий кулоновское взаимодействие электронов друг с другом, а ν_{xc} – обменно-корреляционный потенциал, учитывающий квантово-механические эффекты в электрон-электронном взаимодействии.

Величины $\nu_H(x, y, z)$ и $\nu_{xc}(x, y, z)$ зависят от электронной плотности $n(x, y, z)$, которая, в свою очередь, зависит от «волновых функций» ψ_i , зависящих от $\nu_H(x, y, z)$ и $\nu_{xc}(x, y, z)$, поэтому (2.14), (2.15) и (2.16) образуют систему

самосогласованных уравнений. Решение данной системы уравнений начинается с подстановки начального значения $n_{init}(x, y, z)$, которое, по сути, выбирается произвольным. После этого вычисляется $\nu_s(x, y, z)$, решается уравнение Шредингера (2.14) для ψ_i , с помощью которых вычисляется новое значение $n(x, y, z)$ и т.д. пока алгоритм вычислений не сойдется.

В настоящее время разработано множество подходов приближенного описания каждого из членов, входящих в уравнения (2.14), (2.14) и (2.14). При решении каждой конкретной задачи требуется индивидуальный подбор приближенных методов, дающих наилучшее согласие с экспериментом [180]. Помимо этого, существует большое число готовых пакетов программ, позволяющих производить тонкий подбор методов приближения и производить расчеты в рамках ТФП.

В данной работе спин-поляризованные вычисления выполнены в программном пакете VASP [181, 182]. В расчетах использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) с обменно-корреляционным функционалом в форме PBE [183], также применялся метод проектирования присоединенных волн (PAW) [184]. Учет Ван-дер-Вальсовых взаимодействий был выполнен с использованием полуэмпирического метода Grimme (DFT-D2) [185]. Во всех итерационных вычислениях порог изменения полной энергии системы был не больше 10^{-4} эВ. Оптимизация геометрии системы в расчетах выполнялась до уровня нескомпенсированных сил 0.01 эВ/Å. Все СТМ-изображения были построены в программе HIVESTM [186] в рамках приближения Терсоффа–Хамана [174].

2.7. Образцы и материалы

В экспериментах использовался монокристаллический образец Ni(111), изготовленный фирмой Surface Preparation Laboratory (Нидерланды) размером $6 \times 6 \times 2$ мм³ с точностью ориентации поверхности не хуже 0.1° . Используемые в экспериментах газы: пропилен (C_3H_6) (не менее 99.5 %, остальное пропан (C_3H_8)), ацетонитрил (C_2H_3N) особо чистый (не менее 99.9 %), пиридин (C_5H_5N) особо

чистый (не менее 99.9 %), кислород (O_2) (не менее 99.999 %).

Чистота исходной поверхности, степень покрытия и химический состав поверхности при адсорбции газов, напылении золота, формировании графена и карбида никеля определяются методами ЭОС и СТМ. Анализ морфологии поверхности осуществляется методами СТМ и ДМЭ. Подготовка чистой поверхности Ni(111) приводится в Разделе 2.8.

Напуск углеводородов (C_3H_6 , C_2H_3N , C_5H_5N) проводится непосредственно на поверхность образца через капилляр из нержавеющей стали диаметром 2 мм. В частности, фактор усиления давления пропилена у поверхности образца (по сравнению с давлением пропилена в камере) может меняться от 20 до 100 при изменении расстояния от капилляра до поверхности в пределах 2÷4 см. Определение фактора усиления проводится путем сравнения отношения оже-пигов C (KLL)/Ni ($L_{2,3}VV$), полученных при адсорбции газа из объема камеры и из эффузионного пучка. Давление газа в пучке над поверхностью образца может меняться от $10^{-9} \div 10^{-5}$ Торр. Фактор коррекции газа для вакуумметра Баярда-Альперта для C_3H_6 полагается равным 5 (учитывая, что C_3H_8 имеет фактор коррекции газа 4.2 [187]). Для напуска газа используется пьезокерамический натекатель США-2. Давление углеводородов в потоке поддерживается вручную на постоянном уровне с точностью не хуже 10 %.

Напыление золота осуществлялось с использованием напылительной ячейки 8, показанной на Рисунке 2.1). Основным элементом конструкции ячейки являлась спираль из вольфрамовой проволоки с закрепленной на ней навеской золота чистотой 99.999 %. Контроль количества напыляемого золота в части экспериментов осуществлялся с помощью напыления золота при заданной мощности нагревателя (фиксированная скорость напыления). Калибровка скорости напыления в данном случае осуществляется напылением золота на поверхность Ni(111) при комнатной температуре и определении площади покрытия золота. В другой части экспериментов скорость напыления золота определялась монитором (Inficon STM-2) кварцевого измерителя толщины 9. Используется кварцевый сенсор с АТ-срезом,

золотым покрытием и исходной собственной частотой колебаний 6 МГц. Образец Ni(111) и кварц-сенсор расположены равноудалено от вертикальной оси вращения манипулятора 13.

2.8. Подготовка поверхности Ni(111)

Стандартная методика подготовки поверхности Ni(111) состоит из циклов ионного травления с последующим флэш-прогревом [188]. Данный метод используется и в случаях подготовки поверхности при синтезе графена: травление ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ и температурой отжига $600 \div 800^\circ C$ [23, 78, 79]. Описанная процедура позволяет очистить поверхность Ni(111) и свести уровень углерода до уровня около 1 % [79], который присутствует на поверхности в форме Ni_2C [23, 46, 79]. В работе [189] наблюдалось появление углерода в карбидной форме на поверхности Ni(111) при температурах ниже $320^\circ C$, хотя во время высокотемпературного прогрева при $500 \div 600^\circ C$ на поверхности не детектировался сигнал от углерода. Ранее уже было сказано, что возможна сегрегация углерода на чистую поверхность и образование графеновых островков при прогреве [78, 79].

Таким образом концентрация углерода на поверхности и его поверхностная фаза зависит как от предыстории, т.е. концентрации растворенного углерода, так и от способа подготовки (охлаждения образца до комнатной температуры).

В работе [189], используя оже-спектроскопию, была получена зависимость стационарного уровня углерода на поверхности Ni(111) от температуры при общей атомарной доли углерода в образце менее 10^{-3} %. В данной зависимости наблюдался максимум уровня углерода при температуре около $320^\circ C$ и соответствующая углеродная фаза была представлена Ni_2C , выше этой температуры происходил резкий спад уровня углерода и после $350^\circ C$ на поверхности не детектировался углерод.

Исходя из изложенного выше видно, что при температуре $600^\circ C$ в условиях СВВ на поверхности Ni(111) не существует устойчивой углеродной фазы,

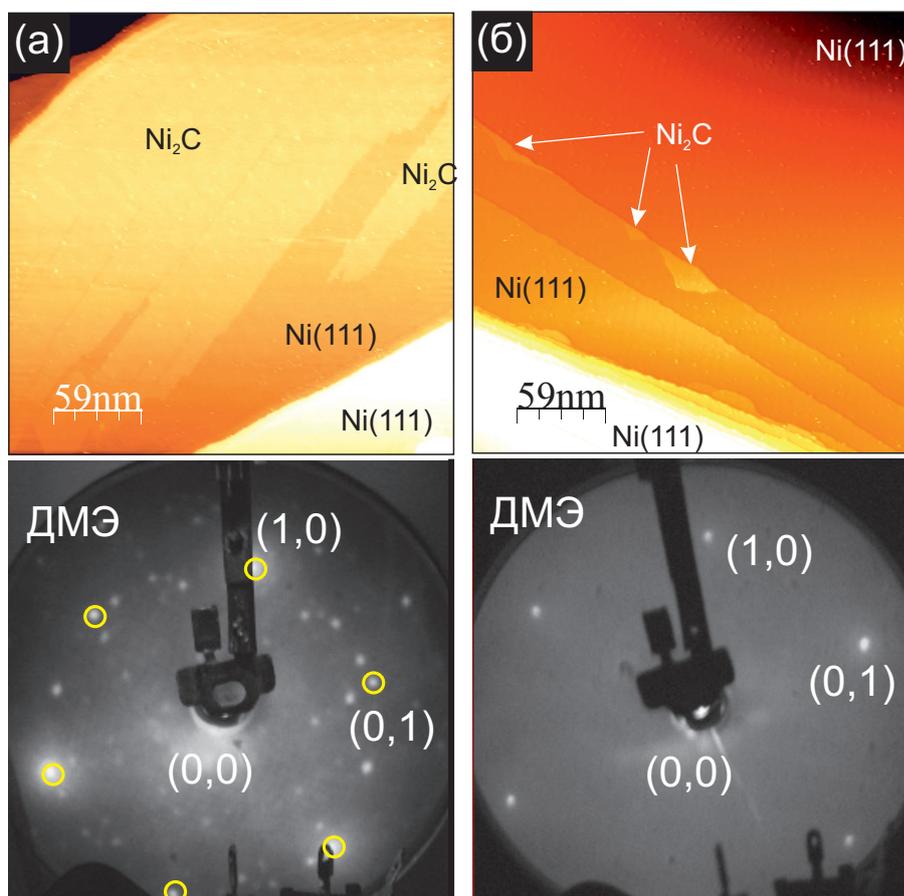


Рисунок 2.9. (а) СТМ-изображение ($2900 \times 2900 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, $U_s = +100 \text{ мВ}$) и картина ДМЭ ($E_p = 136 \text{ эВ}$) поверхности Ni(111) после недостаточной очистки (состояние 1) с наличием большой доли Ni₂C. (б) СТМ-изображение ($2900 \times 2900 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -464 \text{ мВ}$) и картина ДМЭ ($E_p = 100 \text{ эВ}$) поверхности Ni(111) после очистки до оптимального состояния 2

а углерод диффундирует в объем. При температурах $500 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$ углерод легко диффундирует по объему никеля, графеновая фаза является устойчивой, а фаза Ni₂C не устойчива и дальнейшая эволюция определяется количеством растворенного углерода: преобразуется в области с графеном при высокой концентрации приповерхностного углерода, разрушается через растворение углерода в объеме в ином случае. При температурах ниже $480 \text{ }^\circ\text{C}$ графеновая и карбидная фаза устойчивы на поверхности Ni(111), а при температуре около $320 \text{ }^\circ\text{C}$ углерод имеет наименьшую растворимость в объеме никеля, что приводит к осаждению углерода на поверхности в виде Ni₂C даже при малых концентрациях растворенного углерода. Поэтому стандартный метод очистки, состоящий из циклов травления и прогрева приводит к удалению углерода с поверхности, но углерод в приповерхностном

объеме может накапливаться или наоборот уменьшаться, и все определяется балансом между временем отжига при температуре 600 °С и скоростью охлаждения, особенно при прохождении температурной области 320 °С. Отсюда также видна неэффективность такого метода очистки образца от углерода.

В данной работе был использован следующий подход для очистки поверхности и приповерхностной области образца Ni(111) от углерода: проводились циклы травления ионами аргона с энергией 1 кэВ в течение 15 мин и последующий прогрев образца при температуре 320 °С в течение 15 мин. После каждого этапа контролировался уровень углерода на поверхности Ni(111) методом оже-спектроскопии. При выполнении таких циклов углерод эффективно вытесняется на поверхность, а затем удаляется бомбардировкой ионами, в отличие от случая прогрева при 600 °С, когда углерод растворяется в объеме. После таких циклов очистки образца от углерода, заканчивающихся процедурой ионного травления, осуществлялся прогрев при температуре 600 °С в течение 15 мин для восстановления кристалличности поверхности Ni(111).

Можно выделить три степени очистки образца Ni(111) от углерода:

1. **Недостаточная очистка.** После этапа травления уровень углерода, оцениваемый по величине (η), равной отношению интенсивностей оже-пику углерода (KLL) и никеля ($L_{2,3}VV$), оказался равным 0.03. Последующий прогрев при 600 °С приводит к увеличению уровня углерода на поверхности согласно ЭОС до 0.04 ÷ 0.07, углерод представлен фазой Ni₂C. Покрытие Ni₂C при этом составляет около 0.5 МС согласно СТМ-анализу. На Рисунке 2.9а представлено СТМ-изображение поверхности при таком состоянии очистки, $\eta = 0.07$.
2. **Оптимальная очистка.** После этапа травления уровень углерода η лежит в диапазоне 0.01 ÷ 0.03, последующий прогрев при 600 °С не изменяет практически уровень углерода и составляет 0.01 ÷ 0.03. Покрытие Ni₂C при этом составляет не более 0.03 МС. На Рисунке 2.9б представлено соответствующее

щее СТМ-изображение поверхности. Дальнейший прогрев при температуре 320 °С в течение 15 мин приводит к увеличению уровня углерода до значений 0.06÷0.12 и представлен карбидной фазой.

3. **Полная очистка.** После этапа травления уровень углерода $\eta = 0.01 \div 0.03$, последующий прогрев при температурах 600 °С и 320 °С в течение 15 мин не приводит к увеличению уровня углерода. Поверхность в СТМ выглядит аналогично как в случае (2) (см. Рисунок 2.9б)

2.9. Заключение к Главе 2

В данной главе приведены схемы и описание используемых экспериментальных установок в диссертационной работе, а также приведено описание используемых в работе реагентов и образца. Описаны экспериментальные (СТМ, ДМЭ, ЭОС, ФЭСУР) методы и изложены базовые принципы, лежащие в основе расчетов, выполненных на основе теории функционала плотности.

Комплексное применение ЭОС, СТМ и ТФП позволяет достоверно определять атомные структуры на поверхности образца при синтезе графена и его интеркаляции. Методы ЭОС и ДМЭ позволяют оценить однородность химического состава и кристаллическое качество на макроскопическом уровне синтезируемых пленок графена, а метод ФЭСУР – определению их закона дисперсии валентных электронов.

Глава 3

Синтез монокристаллического нелегированного графена

В данной главе рассматривается процесс синтеза графена на поверхности Ni(111). В основу использованного метода синтеза графена лег метод Олле-Гамбарделлы [7, 79], который заключается в адсорбции пропилена на поверхность Ni(111) при комнатной температуре и последующем отжиге при 500 °С. Как уже было отмечено в Главе 1, такой метод позволяет формировать однослойный графен (1×1) вплоть до покрытия 0.5 МС, при этом практически на всей площади графен стыкуется с решеткой Ni(111) по типу над атомом-г.ц.к. Другой предпосылкой для создания метода синтеза выступил факт, что возможно формирование островков графена (1×1) на поверхности Ni(111) за счет сегрегации аккумулированного углерода [78, 79]. В данной работе предложен новый метод ТПР-синтеза графена, включающий в себя адсорбцию пропилена на поверхность Ni(111) при комнатной температуре в количестве 500 Ленгмюр с последующим отжигом образца при 500 °С в условиях СВВ в течение нескольких часов (3÷4 ч). При этом для успешного синтеза графена ТПР-методом необходимо подготовить образец до оптимального состояния (2) (см. Главу 2).

3.1. Адсорбция C₃H₆ на поверхность Ni(111) при комнатной температуре

В данном разделе рассмотрена структура поверхности Ni(111) после адсорбции пропилена при комнатной температуре. Исследования по адсорбции пропилена были проведены в широком диапазоне доз: от 0.05 ÷ 1300 Л (Ленгмюр).

На Рисунке 3.1a приведено характерное СТМ-изображение поверхности Ni(111) после адсорбции 0.05 Ленгмюр пропилена при 300 К (27 °С). Видно,

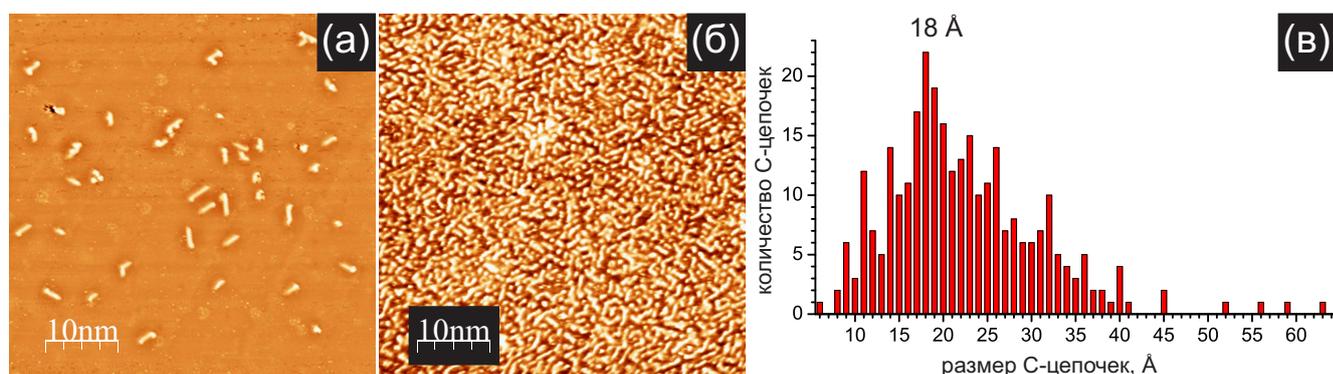


Рисунок 3.1. (а) СТМ-изображение ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -100 \text{ мВ}$) поверхности Ni(111) после адсорбции 0.05 Ленгмюр пропилена. (б) СТМ-изображение ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1300 \text{ мВ}$) поверхности Ni(111) после адсорбции 300 Ленгмюр пропилена. (в) Распределение длин одномерных объектов, полученное при обработке СТМ-изображений поверхности Ni(111) после адсорбции 0.05 Ленгмюр

что на поверхности присутствуют квазиодномерные объекты с концентрацией 0.015 шт/нм^2 . При увеличении экспозиции пропилена происходит увеличение концентрации квазиодномерных объектов на поверхности Ni(111), которое сопровождается ростом сигнала от углерода в оже-спектрах. На Рисунке 3.1б представлено СТМ-изображение поверхности Ni(111) после адсорбции 300 Л пропилена при 300 К. Видно, что вся поверхность никеля оказывается покрытой квазиодномерными объектами с концентрацией 0.42 шт/нм^2 . Для данного покрытия отношение оже-сигналов $C_{KLL} / Ni_{L_{2,3}VV}$ (η) составило $0.08 \div 0.14$. Таким образом, приведенные данные указывают на то, что в состав квазиодномерных объектов на поверхности Ni(111) входят атомы углерода, поэтому, в дальнейшем изложении для их описания будет использовано сокращение С-цепочки.

На Рисунке 3.1в приведено распределение по длинам С-цепочек, полученное при измерении 297 объектов. Как видно, наиболее часто встречающаяся длина – 18 \AA . Ширина С-цепочек составляет примерно 5.5 \AA и не зависит от их длины. Большинство С-цепочек стабильны при комнатной температуре на поверхности Ni(111).

На Рисунке 3.2а представлено СТМ-изображение С-цепочек, записанных с высоким разрешением. На рассматриваемых объектах наблюдаются характерные

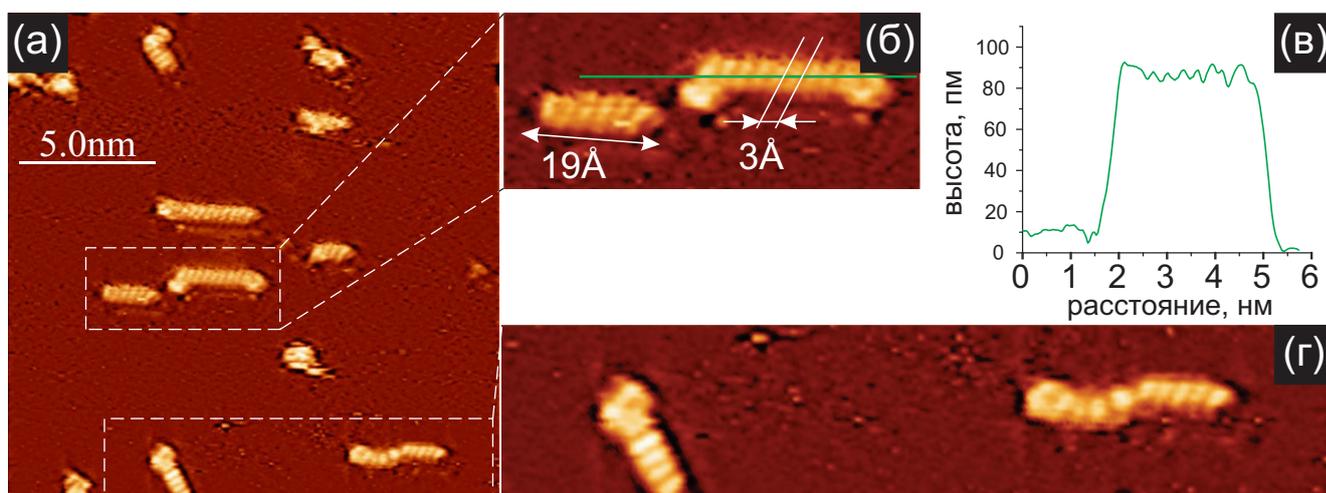


Рисунок 3.2. (а) СТМ-изображение ($178 \times 178 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = +5 \text{ мВ}$) С-цепочек на поверхности Ni(111) после адсорбции 0.075 Ленгмюр пропилена. (б) Увеличенный фрагмент (а) на котором наблюдаются характерные особенности у С-цепочек объектов в форме поперечных полос с периодом около 3 \AA . (в) Профиль С-цепочки на (б). (г) Увеличенный фрагмент (а) на котором наблюдаются С-цепочки с различной ориентацией поперечных полос

особенности в виде поперечных полос с периодом около 3 \AA (см. Рисунок 3.2б) и гофрировкой около 0.5 \AA (Рисунок 3.2в). Чтобы убедиться, что наблюдаемые особенности не являются артефактами получения СТМ-изображений, рассматриваемая область записывалась с разной скоростью, горизонтальной и вертикальной разверткой (СТМ-изображение на Рисунке 3.2а получено при горизонтальной развертке). Во всех случаях период и ориентация поперечных полос на С-цепочках сохраняется. На Рисунке 3.2г приводится область с двумя С-цепочками и различным наклоном у них поперечных полос. Отсюда следует, что наблюдаемые особенности не артефакты.

Для установления атомной структуры С-цепочек были проведены ТФП-расчеты [190]. Из ТФП-расчетов следует, что молекула пропилена адсорбируется безактивационно на поверхность Ni(111). На теоретическом СТМ-изображении, адсорбированная молекула пропилена выглядит как квазиодномерный объект длиной около 6 \AA . Однако, как следует из Рисунка 3.1в, наиболее часто встречающаяся длина С-цепочки составляет 18 \AA (см. Рисунок 3.1в), а для некоторых цепочек данная величина достигает величины в 60 \AA . В этой связи можно полагать, что

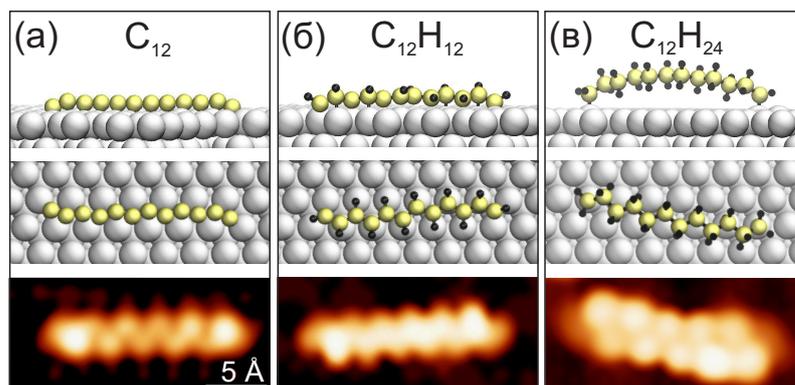


Рисунок 3.3. Структурные модели (вид сбоку и сверху) и смоделированные СТМ-изображения С-цепочек без водорода – C_{12} (а) , с водородом – $C_{12}H_{12}$ (б) и $C_{12}H_{24}$ (в)

С-цепочка является результатом агломерации нескольких частично дегидрогенизированных молекул пропилена.

В работе [190] был предложен механизм дегидрогенизации фрагмента CH_3 в молекуле C_3H_6 на поверхности $Ni(111)$ при комнатной температуре, а также показана возможность формирования фрагментов C_3H_5 , C_3H_4 , C_3H_3 в тех же условиях, при этом барьеры реакций лежат ниже 1 эВ. Показано, что наиболее энергетически выгодным фрагментом на поверхности $Ni(111)$ является C_3H_3 среди фрагментов C_3H_X (где $X = 0 \div 6$) и отдельными атомами углерода. В работе [191] было показано, что фрагменты C_3H_3 имеют высокую подвижность на поверхности (0.21 эВ), при этом активационный барьер связывания их друг с другом не так высок (1.22 эВ), что позволяет полагать объединение таких фрагментов в цепочки при комнатной температуре.

В теоретической работе [192] было показано, что формирование линейных углеродных цепочек на поверхности $Ni(111)$ энергетически выгодно при составе менее 12 атомов. Начиная с 12 атомов и более энергетически выгодными углеродными структурами становятся зародыши графена. Поэтому в качестве репера были рассмотрены модели С-цепочек C_{12} , $C_{12}H_{12}$, $C_{12}H_{24}$ (подробности см. в работе [190]). На Рисунках 3.3а-в (внизу) представлены смоделированные СТМ-изображения С-цепочек. Наблюдаемые длины схожи для трех моделей и составляют около 17 \AA , что очень близко к 18 \AA – наиболее часто встречающейся длине

C-цепочек в эксперименте. На поверхности C-цепочек на Рисунке 3.3 также как и в эксперименте (см. Рисунок 3.2б) наблюдаются характерные особенности в виде поперечных полос с периодом около 3 \AA . Однако из эксперимента не удалось установить какая из трех структур, с водородом или без него, отвечает наблюдаемым C-цепочкам. Согласно ТПФ-расчетам полной энергии трех видов C-цепочек, структура $C_{12}H_{12} + 12H$ (здесь и далее рассматривается случай на поверхности Ni(111)) имеет энергию меньше, чем полная энергия $C_{12} + 24H$ и $C_{12}H_{24}$ на 3.0 и 4.5 эВ, соответственно. Поэтому можно заключить, что адсорбция пропилена приводит к образованию C-цепочек, наиболее часто состоящих из четырех фрагментов C_3H_3 : 12 углеродных атомов с одним атомом водорода, приходящимся на каждый атом углерода.

3.2. Морфология и структура поверхности при синтезе графена

На Рисунке 3.4 представлена серия СТМ-изображений, полученная после адсорбции 500 Л пропилена на поверхность Ni(111) при комнатной температуре и последующего отжига при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в условиях СВВ. Приведенные СТМ-изображения получены после прогрева при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждения образца до комнатной температуры, время прогрева указывается как сумма всех предыдущих прогревов, приведших к данному состоянию поверхности. На Рисунке 3.4а приведена поверхность Ni(111) после короткого прогрева (5 мин). На поверхности наблюдаются островки графена, причем двух типов: островки на террасах и островки, встроенные в ступени. Данная картина поверхности совпадает с тем, что наблюдалось в работе [7]. На открытых участках Ni(111) при этом наблюдаются квазиодномерные объекты, структурно схожие с объектами, формирующимися непосредственно после адсорбции пропилена при 300 K ($27 \text{ }^\circ\text{C}$). Поэтому, можно считать, что прогрев, помимо роста графена, приводит к уменьшению концентрации C-цепочек на незанятой графеном поверхности никеля до уровня $0.01 \div 0.04 \text{ шт/нм}^2$.

Дальнейший прогрев образца приводит к увеличению степени покрытия гра-

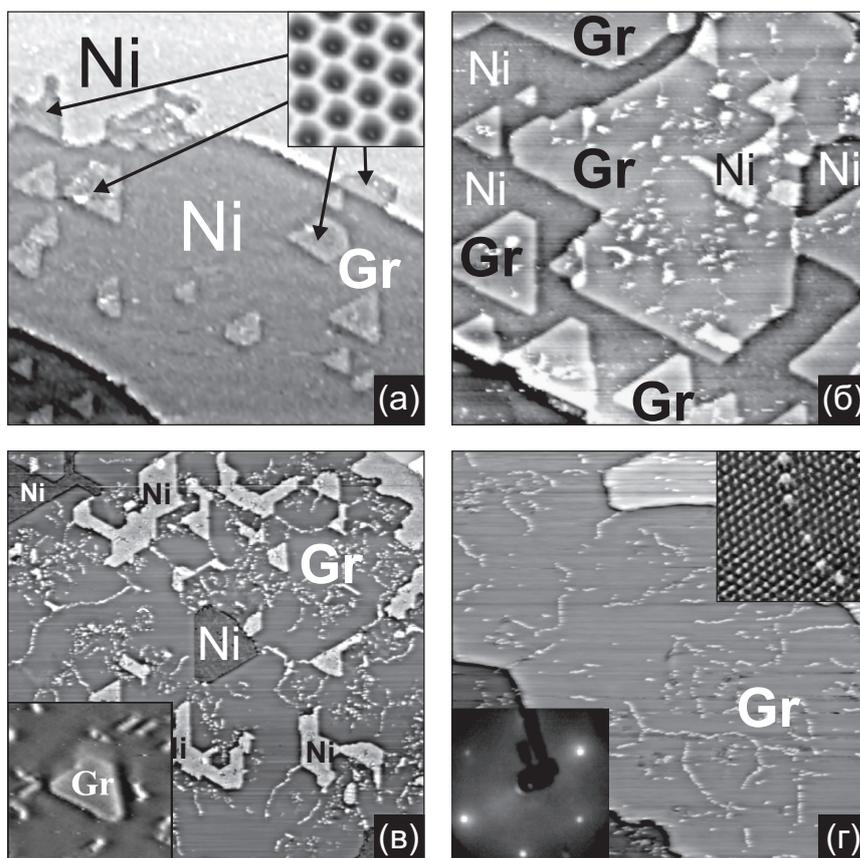


Рисунок 3.4. СТМ-изображения поверхности Ni(111), очищенной до состояния (2), при ТПР-синтезе. (а) 5 мин прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1300 \text{ мВ}$). Вставка сверху показывает СТМ-изображение островков с решеткой графена. (б) 30 мин прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -960 \text{ мВ}$). (в) 1.5 ч прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -370 \text{ мВ}$). (г) 3 ч прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1300 \text{ мВ}$). На вставке внизу приведена картина ДМЭ ($E_p = 136 \text{ эВ}$) от монослоя графена. На вставке сверху представлено СТМ-изображение с атомным разрешением ($39 \times 39 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.8 \text{ нА}$, $U_s = -1600 \text{ мВ}$) графена и атомных дефектов

феном поверхности. На Рисунках 3.4б-в изображены промежуточные стадии формирования графена. Поверхность Ni(111), полностью покрытая графеном, представлена на Рисунке 3.4г. На промежуточных этапах формирования помимо графена на поверхности могут находиться области с Ni_2C .

На Рисунках 3.4в,г можно увидеть тонкие протяженные яркие объекты в областях, где находится графен. Характерное СТМ-изображение с атомным разрешением участка, включающего такие объекты, приведено на Рисунке 3.4г (вставка). Протяженные объекты реально представляют собой близко расположенные дефекты в виде ярких точек. На Рисунке 3.4г (вставка) видно, что при переходе

через данные объекты не происходит сдвиг фазы атомных рядов графена, а значит сохраняется монокристалличность графена.

Детальное исследование с помощью СТМ поверхности после формирования графенового покрытия не выявило областей со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, характерной для многослойного графена [193], что говорит об однослойности синтезированного графена. На поверхности крайне редко встречаются домены с развернутым графеном и размер их не превышает 60 \AA . Также на поверхности встречаются домены графена (1×1) с расположением относительно атомных рядов Ni(111) отличным от над атомом-г.ц.к. Статистический анализ показал, что доля доменов эпитаксиального графена (1×1) с расположением отличным от над атомом-г.ц.к. относительно рядов Ni(111) не превышает 1 %, а средний размер таких областей $40 \pm 20 \text{ \AA}$. Поэтому мы говорим, что ТПР-метод формирует монокристаллический графен.

В случае формирования сплошного графенового покрытия на поверхности Ni(111), анализ поверхности методом ЭОС показывает однородное распределение уровня углерода на всей поверхности образца и отношение интенсивности линий C (KLL)/Ni ($L_{2,3}VV$) для разных случаев подготовки лежит в диапазоне $0.38 \div 0.45$, а оже-спектр углеродной линии имеет всегда графитовый профиль. Анализ поверхности методом ДМЭ показал, что графен образует покрытие (1×1) на всей поверхности образца Ni(111). Характерная картина ДМЭ представлена на Рисунке 3.4г (вставка).

Таким образом, есть основания предполагать, что предложенный в данной работе ТПР-метод позволяет выращивать монокристаллическую пленку эпитаксиального графена (1×1) размером с подложку.

Важным моментом при синтезе являются условия подготовки поверхности образца и аккумуляция необходимого углерода под поверхностью. В частности, нами показано, что в случае полной очистки образца от углерода, состояние (3), описанная процедура ТПР-синтеза вообще не приводит к образованию графена на поверхности. В этой связи, при истощении приповерхностного объема от угле-

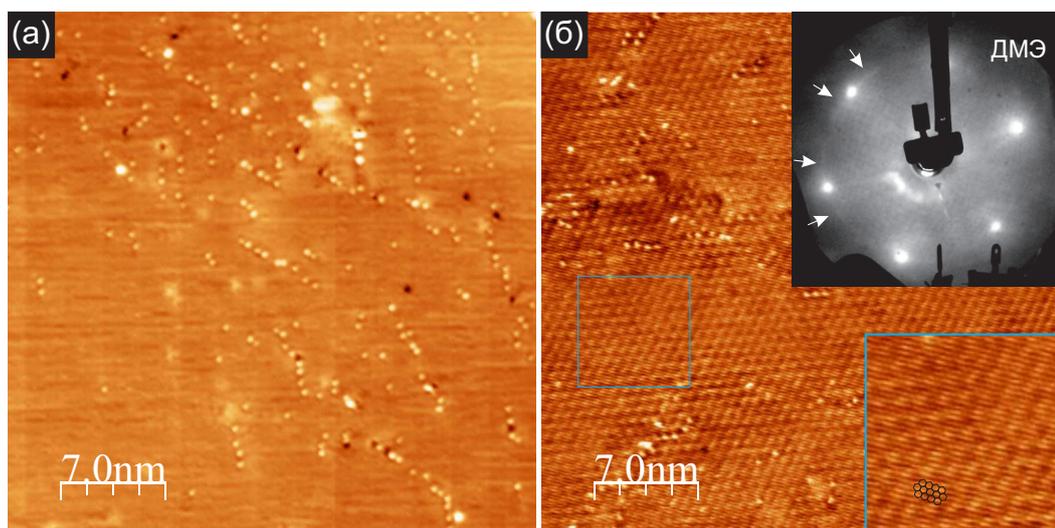


Рисунок 3.5. Графен при ТПР-синтезе на поверхности Ni(111), очищенной до состояния (1). (а) СТМ-изображение области ($353 \times 353 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1311 \text{ мВ}$) с графеном (1×1). (б) СТМ-изображение области ($353 \times 353 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.1 \text{ нА}$, $U_s = -4 \text{ мВ}$) с развернутым графеном. Во вставке внизу представлено СТМ-изображение с атомным разрешением графена. Во вставке сверху приведена картина ДМЭ ($E_p = 136 \text{ эВ}$)

рода в процессе экспериментов по синтезу графена, дополнительное насыщение образца углеродом проводится путем стандартного ХОГФ-синтеза графена: напуск пропилена при давлении 1×10^{-6} Торр при температуре образца $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. После этого осуществляются циклы очистки образца, описанные в Главе 2 до оптимального состояния (2). Запасенного, таким образом, растворенного углерода хватает примерно на 10 циклов ТПР-синтеза графена.

В заключение раздела следует отметить, что ТПР-синтез на недостаточно очищенной от углерода поверхности приводит к формированию сплошного однослойного поликристаллического графена, состоящего из доменов с (1×1) и развернутым графеном. На Рисунке 3.5а представлен СТМ-кадр с областью графена (1×1), а на Рисунке 3.5б – СТМ-кадр с развернутым графеном (внизу вставка СТМ-кадра с атомным разрешением). На Рисунке 3.5б (вставка сверху) приведена картина ДМЭ от поверхности Gr/Ni(111), в которой помимо основных рефлексов, расположенных в вершинах гексагона, наблюдаются арки на том же расстоянии от центра дифракционной картины. Это свидетельствует, что в данном случае значительная доля графена на поверхности образца представлена развернутым

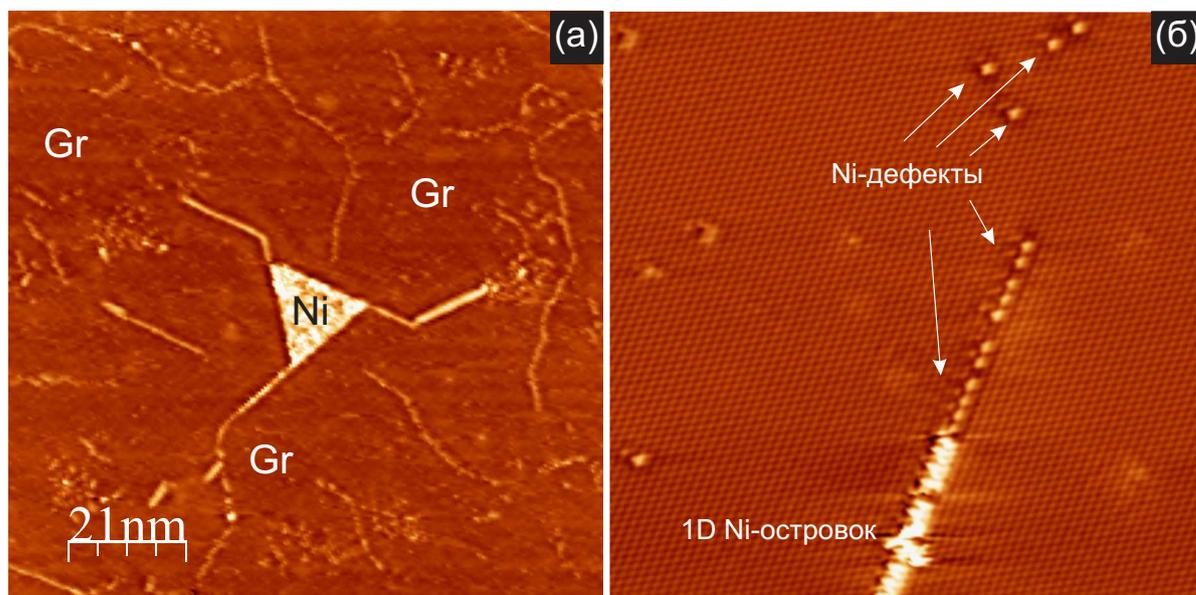


Рисунок 3.6. (а) СТМ-изображение ($1037 \times 1037 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1128 \text{ мВ}$) поверхности Ni(111) почти полностью покрытой графеном. Наблюдается двумерный островок никеля от которого отходят лучи в виде одномерных островков никеля. (б) СТМ-изображение, полученное при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, с атомным разрешением ($142 \times 142 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.3 \text{ нА}$, $U_s = +93 \text{ мВ}$) поверхности графена с одномерным островком никеля, переходящим в цепочку одиночных Ni-дефектов

графеном, причем с различными углами разворота.

3.3. Природа дефектов в графене при ТПР-синтезе

В предыдущем разделе было отмечено, что на СТМ-изображениях поверхности графена наблюдаются яркие объекты (см. Рисунки 3.4в,г). Их концентрация составляет $1 \div 2 \%$ по отношению к углероду в графене. Для установления их природы следует обратиться к СТМ-изображениям, показанным на Рисунках 3.4. Видно, что увеличение времени отжига приводит к уменьшению площади незакрытой графеном поверхности никеля. Количество никелевых островков уменьшается и они полностью исчезают при формировании однослойного сплошного покрытия графена на поверхности Ni(111). На Рисунке 3.6а представлено СТМ-изображение, соответствующее почти сформированной пленке графена. Видно, что от оставшегося островка никеля, окруженного графеном, отходят тонкие квазиодномерные полосы, которые оканчиваются переходом в цепочку отдельных

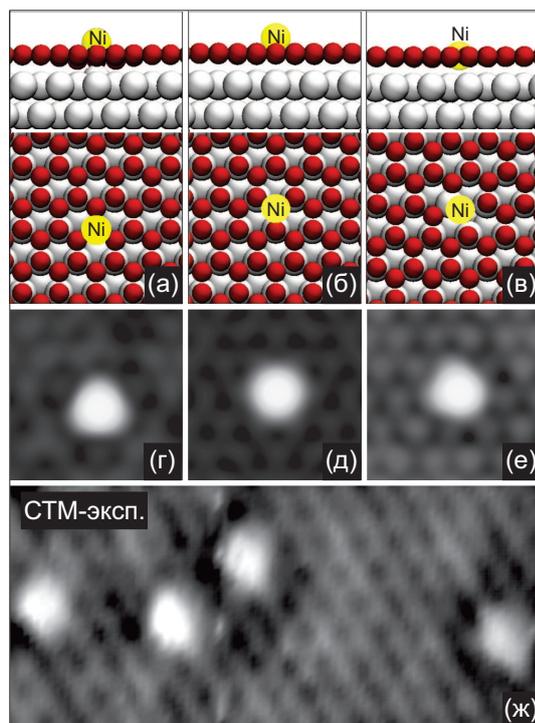


Рисунок 3.7. Структурные модели и смоделированные СТМ-изображения ($U_s = -50$ мВ) одиночного дефекта в графене на поверхности Ni(111). (а, г) – атом Ni в моновакансии графена в положении сверху над атомом никеля в подложке. (б, д) – атом Ni в моновакансии графена над положением г.ц.к. подложки. (в, е) – атом Ni в бивакансии графена. (ж) Экспериментальное СТМ-изображение с атомным разрешением ($36 \times 17 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -370$ мВ) поверхности графена с цепочкой одиночных Ni-дефектов

точек. Подобный участок с атомным разрешением приведен на Рисунке 3.6б, где видно как одномерный островок никеля переходит в цепочку точечных дефектов. Поэтому, можно предположить, что такие дефекты образованы остаточными атомами Ni. Кроме того, можно считать, что одиночно стоящие яркие дефекты также связаны с присутствием атомов никеля в слое графена. Стоит отметить, что минимальное расстояние между Ni-дефектами составляет два периода атомной решетки Ni(111) ($\approx 5 \text{ \AA}$).

Используя метод ТФП, был рассмотрен ряд моделей для установления структуры Ni-дефектов: одиночные атомы Ni на графене и под графеном с различным расположением, одиночные атомы Ni в графене. Отбор пригодных моделей проводился по устойчивости структуры при температурных условиях близких к экспериментальным, по совпадению расчетных СТМ-изображений с эксперименталь-

ными. В итоге в качестве претендентов остались модели, где атом Ni находится в моно- или бивакансии в решетке графена, Рисунки 3.7а-е.

При записи СТМ-кадров состояние кончика иглы вносит искажение в форму наблюдаемых Ni-дефектов и не позволяет определить точные положения вершин Ni-дефектов в решетке графена. Поэтому простым сопоставлением положений ярких центров и их формы в экспериментальных СТМ-изображениях с расчетными изображениями не удастся установить какую структуру имеют Ni-дефекты. Однако анализ высоты трех типов Ni-дефектов в расчетных СТМ-кадрах в диапазоне напряжений (-1000 ÷ -100) и (+100 ÷ +1000) мВ показывает: высоты дефектов Ni-моновакансия составляют 1.2 ÷ 1.4 Å, а высота Ni-бивакансия – 0.37 ÷ 0.5 Å.

Расчетные СТМ-изображения для дефектов внедрения Ni в решетку графена, получены в приближении Терсоффа-Хаманна. В работе [194] было показано, что экспериментальные СТМ-изображения при параметрах (300 мВ 0.2 нА) в случае когда гофрировка графита не превышает 0.3 Å хорошо согласуются с расчетными СТМ-изображениями в приближении Терсоффа-Хаманна. Поэтому в нашем случае для сопоставления высот Ni-дефектов из расчетных СТМ-изображений с экспериментальными дефектами, параметры записи СТМ-изображений выбирались схожими с работой [194], а также рассматривались только случаи, когда гофрировка графена не превышала 0.3 Å.

Исследование Ni-дефектов в СТМ при комнатной температуре выявило нестабильность иглы: фиксированные при рассмотрении дефекты имеют разброс в высотах около 0.6 Å в последовательной серии СТМ-изображений. Однако при температуре -196 °С (температура жидкого азота) игла стабильна, что позволяет экспериментально выделить на поверхности Ni-дефекты двух типов: дефекты высотой 0.1 ÷ 0.4 Å и дефекты высотой 0.7 ÷ 1.2 Å. Характерное СТМ-изображение с дефектами приведено на Рисунке 3.8, где изменена цветовая гамма для удобства дифференциации дефектов по высоте. Видно, что почти все Ni-дефекты имеют высоту около 0.2 Å и только несколько – 0.7 Å. Наличие Ni-дефектов с различными высотами сохранятся при вариации туннельного напряжения в широком

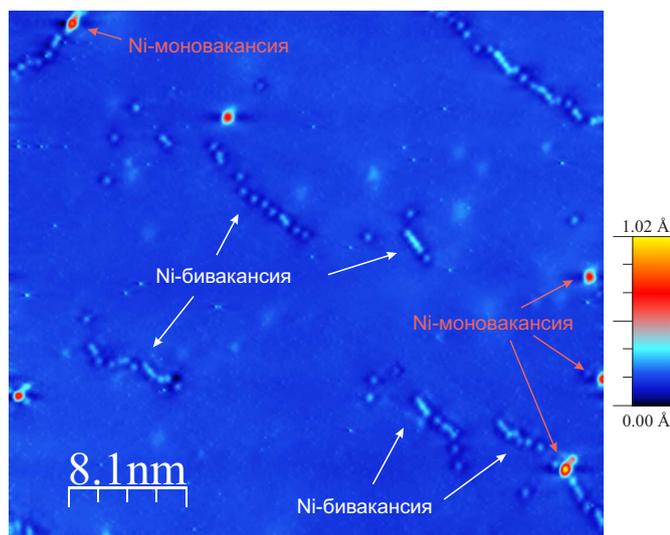


Рисунок 3.8. СТМ-изображение, полученное при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, ($404 \times 363\text{ } \text{Å}^2$, $I_t = 1.0\text{ нА}$, $U_s = -230\text{ мВ}$) поверхности графена с одиночными дефектами двух типов: Ni-моновакансия и Ni-бивакансия. Справа приведена цветовая шкала высоты

диапазоне напряжений ($-800 \div +800$) мВ. Несмотря на то, что абсолютные значения высот в расчетах и эксперименте не совпадают, общая тенденция различия Ni-дефектов сохраняется и мы приписываем дефектам с малой высотой структуру Ni-бивакансия, а высоким – Ni-моновакансия. Отсюда следует, что почти все Ni-дефекты в графене имеют структуру дефектов Ni-бивакансия и редко Ni-моновакансия.

Используя метод ТФП, была выполнена оценка энергии образования для трех типов Ni-дефектов: Ni в моновакансии в положении сверху, сокращенно Ni(сверху), и в положении г.ц.к., сокращенно Ni(г.ц.к.), а также Ni в бивакансии. В результате структура дефекта Ni(сверху) на 0.69 эВ выгоднее дефекта Ni(г.ц.к.), но менее выгодна чем Ni-бивакансия на 0.55 эВ . Используя метод NEB, был выполнен расчет энергетического барьера трансформации дефекта Ni(сверху) в дефект Ni-бивакансия через процесс отрыва одного атома углерода от графена в дефекте и растворении в первом слое никеля. Величина барьера составляет 1.65 эВ . Из теории переходных состояний следует, что данный процесс активно идет в условиях синтеза графена ТПР-методом при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$: среднее время перехода из Ni-моновакансия в Ni-бивакансия составляет около 0.01 с (расчетная формула для

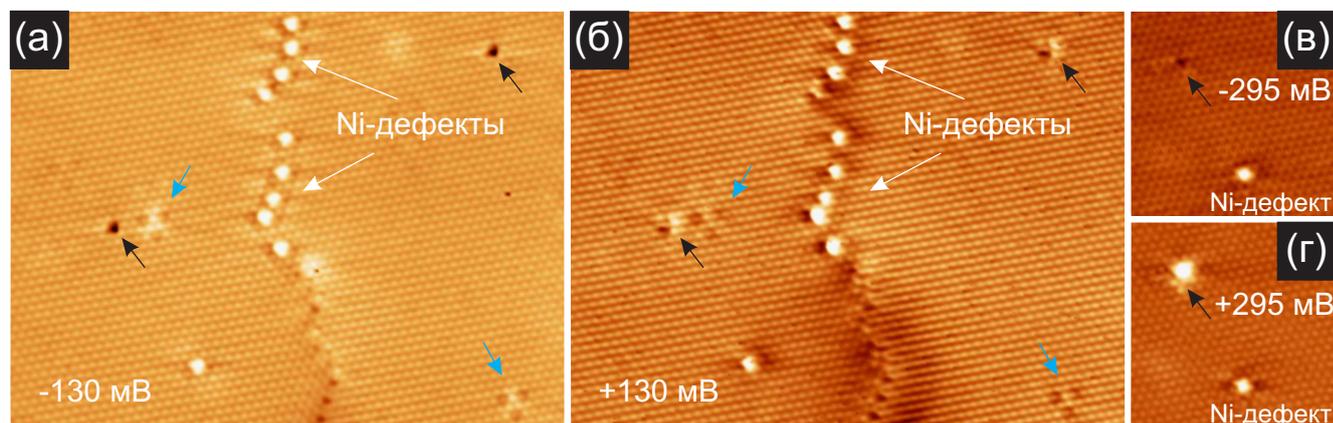


Рисунок 3.9. (а, б) ($144 \times 109 \text{ \AA}^2$) и (в, г) ($53 \times 53 \text{ \AA}^2$) СТМ-изображения с атомным разрешением поверхности графена с характерными дефектами при разных параметрах записи: (а) $I_t = 1.1 \text{ нА}$, $U_s = -130 \text{ мВ}$, (б) $I_t = 1.1 \text{ нА}$, $U_s = +130 \text{ мВ}$, (в) $I_t = 0.5 \text{ нА}$, $U_s = -295 \text{ мВ}$, (г) $I_t = 0.5 \text{ нА}$, $U_s = +295 \text{ мВ}$

оценки времени взята из работы [160]). Подробно описанный процесс трансформации Ni-дефектов приводится в нашей работе [195]. Таким образом из расчетов следует, что Ni-дефекты в основном должны быть представлены структурой Ni в бивакансии, т.к. остальные структуры энергетически менее выгодны, а также условия ТПР-синтеза позволяют трансформации в дефект Ni-бивакансия. Это хорошо согласуется с выводами, сделанными из анализа высот дефектов.

Анализ литературы показал, что схожие яркие объекты на поверхности графена на поверхности Ni(111) наблюдались во многих работах, независимо от метода синтеза [23, 78, 83, 196–198]. Однако структура данных объектов была раскрыта и опубликована в наших статьях [195, 199], а также в работе [200] для случая формирования графена ХОГФ-методом.

Следует также отметить, что на поверхности графена помимо никелевых дефектов и структурных дефектов присутствуют дефекты еще двух типов с общей концентрацией не выше 0.01 %. Один тип дефектов выглядит в СТМ-изображениях как трилистник. Характерное СТМ-изображение с такими дефектами приведено на Рисунке 3.9а (дефекты отмечены стрелками голубого цвета). Другой тип дефектов – дефекты, которые имеют особенность поведения электронной плотности при вариации туннельного напряжения. В диапазоне напряжений ($-500 \div +500$) мВ при отрицательном напряжении дефекты выглядят ниже решетки графена (на

Рисунках 3.9а,в отмечены стрелками черного цвета), но при смене полярности напряжения дефекты выглядят как точечные объекты, выступающие над поверхностью графена (см. Рисунок 3.9г), или как двойные, одна часть которых выше уровня графена (см. Рисунок 3.9б). Природа рассмотренных дефектов двух типов не была установлена в работе. Однако мы полагаем, что данные дефекты связаны с остаточными примесями такими например как сера или водород, внедренными или в решетку графена, или расположенные под графеном.

3.4. Механизмы формирования графена при ТПР-синтезе

В данном Разделе рассмотрены возможные механизмы, приводящие к формированию однослойного эпитаксиального графена (1×1) на поверхности Ni(111) в ходе ТПР-синтеза.

В Разделе 3.2 было показано, что ТПР-синтез графена не пригоден для поверхности Ni(111), полностью очищенной от углерода. Прогрев образца в этом случае при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч не приводит к формированию каких-либо новых углеродных структур на поверхности. В случае адсорбции пропилена в количестве 500 Ленгмюр на такую поверхность, последующий прогрев в тех же условиях приводит к практически полному исчезновению С-цепочек с поверхности – растворению углерода в объеме никеля. Отметим, что адсорбция 500 Ленгмюр пропилена обеспечивает формирование насыщенного покрытия из С-цепочек с концентрацией около 0.42 шт/нм^2 на поверхности Ni(111). Полагая, что каждая С-цепочка состоит из 12 атомов углерода получаем, что насыщенное покрытие может обеспечить формирование только $\approx 0.11\text{ МС}$ графена.

В работах [201, 202] показано, что для молекул C_2H_4 , CH_4 энергия диссоциации на ступенях Ni(111) до С и Н около 1 эВ, т.е реакция идет при комнатной температуре. Можно полагать, что и в случае C_3H_6 на поверхности Ni(111) происходит диссоциация на ступенях до С и Н. В работах [203, 204] была произведена оценка активационных барьеров для диффузии одиночных атомов углерода по

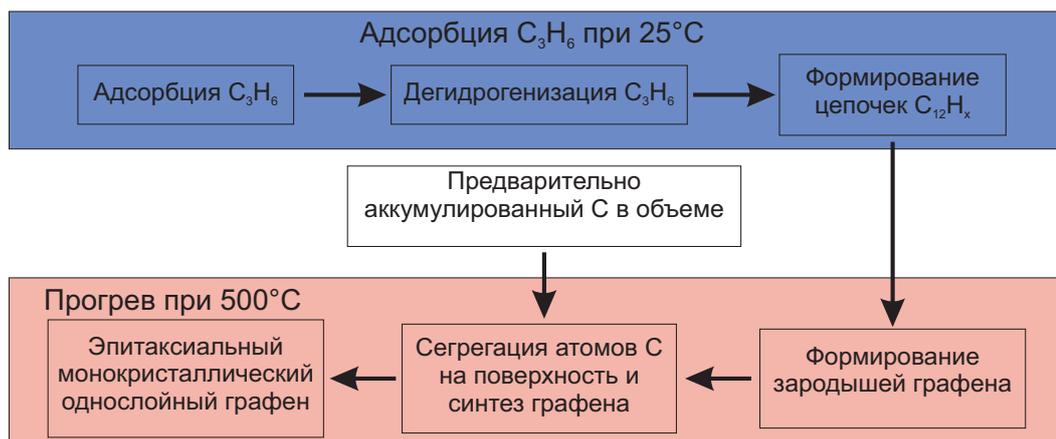


Рисунок 3.10. Схема формирования графена при ТПР-синтезе на поверхности Ni(111)

поверхности, в первом и втором слоях никеля и в объеме. Барьер для диффузии углерода в первом приповерхностном слое равен 1.16 эВ при концентрации углерода 0.11 МС (в единицах монослоя Ni(111)), при концентрации 0.25 МС барьер становится 1.3 эВ [204]. Для диффузии углерода во втором приповерхностном слое и в объеме барьер 1.8 эВ [203]. Таким образом, исходя из ТФП-расчетов, при комнатной температуре возможно аккумулирование углерода только в первом приповерхностном слое. С учетом этого, суммарное количество углерода которое может аккумулироваться при адсорбции C_3H_6 не более 0.22 МС (в единицах монослоя графена).

Таким образом адсорбция пропилена не является основным источником углерода, для формирования графена ТПР-методом. Также адсорбция пропилена не приводит к значительному изменению концентрации углерода в приповерхностной области никеля, т.к. на поверхности не формируются даже маленькие островки графена в случае подготовки поверхности до состояния (3).

Рассмотрим какова роль адсорбции пропилена на поверхность Ni(111) при ТПР-синтезе графена. Эксперимент показывает, что прогрев поверхности, очищенной до состояния (2), при 500 °С в течение 2 ч не приводит к ее изменению. На поверхности не наблюдаются островки графена или увеличение площади Ni_2C . Однако при тех же условиях, адсорбция пропилена в количестве 5 Ленгмюр при комнатной температуре и последующий прогрев при 500 °С в течение

5 мин приводит к образованию островков графена (также см. работу [7]), а адсорбция пропилена в количестве 500 Ленгмюр – образование островков графена с общей площадью покрытия 0.13 МС (см. Рисунок 3.4а). Т.е. адсорбция пропилена на поверхность Ni(111) служит источником формирования зародышей островков графена. Дальнейший рост графена происходит за счет сегрегации углерода из приповерхностной области никеля. Использование 500 Ленгмюр пропилена (насыщенное покрытие из С-цепочек) для синтеза графена обусловлено формированием как можно большего числа зародышей на поверхности. На Рисунке 3.10 представлена схема формирования графена при ТПР-синтезе.

Были проведены эксперименты при пониженной температуре прогрева (350 °С). Стоит отметить, что в этом случае на поверхности вначале формируется монослойное покрытие карбида никеля (см. также работу [7]), который при длительном прогреве трансформируется в эпитаксиальный графен (подобное наблюдалось в работе [76]). Однако скорость формирования графена в таком случае ниже, чем при 500 °С.

Рассмотрим теперь факторы, которые обеспечивают однослойность, ориентацию (1×1) и монокристалличность графена при ТПР-синтезе на поверхности Ni(111).

Однослойность. Формирование строго однослойного графена связано с низкой концентрацией углерода в приповерхностной области Ni(111). Однако в случае никелевых пленок с ориентацией поверхности Ni(111) [47] или с поликристаллической структурой поверхности [71–74] при ХОГФ-синтезе, когда объем может быть насыщен углеродом, образуются домены двух- и трехслойного графена. В случае ХОГФ-синтеза графена на поверхности монокристалла Ni(111) могут образовываться домены с двухслойным графеном в условиях осаждения углеводородов при больших давлениях [74, 81]. Концентрация углерода в приповерхностном слое в последнем случае значительно больше, чем в рассматриваемом ТПР-синтезе.

Ориентация (1×1). Отсутствие областей с развернутым графеном можно объяснить тем, что конфигурация графена (1×1) на поверхности Ni(111) (над ато-

мом-г.ц.к, над атомом-г.п.у, г.ц.к.-г.п.у.) энергетически более выгодна, чем любая конфигурация с развернутым графеном [205]. В случае формирования графена на поверхности Ni_2C появляется больше свободы в стыковки графена с подложкой. В теоретической работе [206] показано, что графен слабо связан с поверхностью Ni_2C и может иметь расположения, соответствующие развороту относительно решетки $\text{Ni}(111)$. Данные расчеты согласуются с результатами экспериментальной работы [46], где ХОГФ-синтез графена на поверхности Ni_2C в итоге обеспечивал образование доменов развернутого графена на поверхности $\text{Ni}(111)$. В нашем случае, в ТПР-метод уже входит условие отсутствия изначально на поверхности $\text{Ni}(111)$ областей с Ni_2C . Стоит отметить, что присутствие Ni_2C в количестве более 0.03 МС приводит к образованию развернутого графена при ТПР-синтезе, как было показано в Разделе 3.2.

Монокристалличность. В случае ХОГФ-синтеза графена на поверхности процесс происходит неравновесным образом: есть внешний источник углеводородов по отношению к системе углерод/ $\text{Ni}(111)$. Помимо этого, на поверхности происходит одновременно ряд процессов: полная диссоциация углеводородов при адсорбции на поверхность $\text{Ni}(111)$, растворение и/или сегрегация углерода, непосредственно рост графена. Все выше сказанное обуславливает формирование углеродных структур отличающихся от структур, образующихся в условиях термодинамического равновесия. Т.е. могут формироваться домены с развернутым графеном или большие домены эпитаксиального графена (1×1) с разной ориентацией относительно подложки (над атомом-г.ц.к. и над атомом-г.п.у. [82]). В случае ТПР-синтеза графена единственным каналом углерода на поверхности является сегрегация растворенного углерода в приповерхностной области. Также синтез происходит в течение нескольких часов, а не минут как при ХОГФ-методе. Все это говорит о том, что процесс синтеза обусловлен в большей степени термодинамикой, а не кинетикой.

В работах [44, 45, 82] показано, что наиболее энергетически выгодным расположением листа цельного графена на поверхности $\text{Ni}(111)$ является над ато-

мом-г.ц.к. или над атомом-мостиковое (энергии близки, однако нет конечного мнения об наиболее выгодной структуре), а чуть менее выгодным – над атомом-г.п.у. (проигрыш в энергии 1 мэВ/атом С [45]). В работе [197] было показано, что при ТПР-методе на поверхности формируются островки графена с расположением над атомом-г.ц.к. и редко маленькие островки (менее 100 Å) с расположением над атомом-г.п.у. Там же были выполнены теоретические расчеты, которые показывают, что для островка графена из 22 атомов энергетически выгодно (выигрыш на 7 мэВ/атом С) расположение над атомом-г.ц.к., чем над атомом-г.п.у. Видно, что этот выигрыш в удельной энергии выше для случая сравнения положений островка, чем при сравнении расположений углерода в бесконечном слое.

В случае малых островков графена энергия их границ дает значительный вклад в общую энергию островка. В работах [197, 207] продемонстрировано, что из множества комбинаций расположений (над атомом-г.ц.к. и над атомом-г.п.у.) и формы границ (зигзаг, кресло, зигзаг-клейн, кресло-клейн, 5-7 реконструкция) выигрышные по энергии комбинации всегда имеют структуры с расположением над атомом-г.ц.к. Это согласуется с экспериментальными наблюдениями в работе [197]. Также стоит учесть, что, помимо островков графена на террасах, существуют островки графена, встроенные в ступень никеля (см. Рисунок 3.4а). В отличие от островков графена на террасах, данные островки на начальных этапах формирования могут иметь значительную границу со ступенью никеля при общей небольшой площади. Расчеты в работе [207] показывают, что наиболее энергетически выгодные конфигурации границ для таких островков также отвечают расположению графена над атомом-г.ц.к. Таким образом, видно, что наиболее энергетически выгодно формирование зародышей графена на поверхности Ni(111) с расположением над атомом-г.ц.к. Т.е. при ТПР-синтезе формируются много островков графена, однако с одинаковым расположением, что обеспечивает их объединение в процессе роста без доменных границ и формирование монокристалла.

3.5. Выводы к Главе 3

1) Определены основные механизмы формирования графена на поверхности Ni(111) при ТПР-синтезе, а также морфология поверхности на этапах синтеза графена. При адсорбции пропилена из газовой фазы на поверхность Ni(111) при комнатной температуре образуются одномерные С-цепочки, состоящие в основном из 12 атомов углерода и 12 атомов водорода. Установлено, что С-цепочки служат источником формирования графеновых зародышей на начальном этапе прогрева. Дальнейший прогрев приводит к сегрегации углерода, предварительно аккумулированного в приповерхностном объеме никеля, который обеспечивает дальнейший рост графена.

2) Установлена природа основных типов дефектов в графене на поверхности Ni(111) при ТПР-синтезе: большая часть дефектов представлена дефектами внедрения одиночного атома Ni в бивакансию в графене (концентрация порядка 1 %); присутствуют структурные дефекты, формирующие доменные границы; и присутствуют дефекты (концентрация около 0.01 %), связанные с остаточными загрязнениями (S, H), внедренными или в решетку графена, или расположенные под графеном.

3) Разработан ТПР-метод синтеза графена, обеспечивающий формирование однослойного эпитаксиального монокристалла графена (1×1) на поверхности Ni(111) размером с подложку. ТПР-метод для синтеза нелегированного графена включает в себя этапы: 1) адсорбция пропилена (C_3H_6) в количестве 500 Ленгмюр на очищенную поверхность Ni(111) при комнатной температуре; 2) отжиг образца в течение нескольких часов при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Продемонстрировано влияние подготовки поверхности Ni(111) на качество графена при ТПР-синтезе.

Материалы Главы опубликованы в работах [190, 195, 199].

Глава 4

Синтез монокристаллического графена, легированного атомами азота

В ГЛАВЕ описан оригинальный метод синтеза графена, легированного атомами азота (N-графен), на поверхности Ni(111). За основу был взят ТПР-метод синтеза нелегированного графена из пропилена (подробнее см. Главу 3), однако, в качестве рабочей молекулы использовалась молекула ацетонитрила (C_2H_3N).

4.1. Разработка протокола ТПР-синтеза N-графена из молекул C_2H_3N

Как было показано в Главе 3 для синтеза высококачественного нелегированного графена ТПР-методом необходимо наличие атомов углерода в приповерхностной области Ni(111) углерода и отсутствие областей с карбидом никеля. Адсорбция углеводорода на поверхность Ni(111) необходима для формирования углеродных цепочек на поверхности, которые обеспечивают образование графеновых зародышей.

В работе для создания азот-содержащего слоя графена в качестве источника углерода и азота на поверхности Ni(111) использовалась линейная молекула ацетонитрила C_2H_3N . Такой выбор связан с температурным поведением молекулы ацетонитрила на поверхности Ni(111). Ацетонитрил адсорбируется при комнатной температуре недиссоциативно [208, 209]. Не смотря на то, что при 63 °C происходит молекулярная десорбция C_2H_3N с поверхности Ni(111) [208, 209], в работе [208] было показано, что после быстрого нагрева до температуры 127 °C (16 град/с) на поверхности Ni(111) остаются азот содержащие соединения, которые сохраняются на поверхности в своем количестве вплоть до температуры 527 °C. Также на поверхности после быстрого прогрева присутствовали углеродные фраг-

менты. В работе [210] исследовалась температурная устойчивость поверхностного нитрида никеля (Ni_2N) и было показано, что азот сохраняется на поверхности вплоть до $550\text{ }^\circ\text{C}$, однако уже при $400\text{ }^\circ\text{C}$ значительная доля азота десорбируется с поверхности $\text{Ni}(111)$.

С учетом указанных факторов был разработан ТПР-метод синтеза N-графена. Данный метод включает в себя:

- 1) насыщение приповерхностной области образца $\text{Ni}(111)$ углеродом с сохранением чистоты самой поверхности;
- 2) адсорбцию ацетонитрила при температуре $\approx -10\text{ }^\circ\text{C}$ дозой $1000 \div 3000$ Ленгмюр;
- 3) быстрый ($6 \div 7$ град/с) нагрев образца до $140\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение естественным образом (≈ -0.5 град/с) до комнатной температуры;
- 4) отжиг образца при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 5$ ч.

Этап 1) реализуется, как и в случае с нелегированным графеном: аккумуляция углерода в приповерхностном объеме никеля путем ХОГФ-синтеза графена, за которым следует очистка поверхности до оптимального состояния (2). Адсорбция ацетонитрила при пониженной температуре на этапе 2) выполняется для увеличения его исходной степени покрытия [209].

4.2. Морфология и структура поверхности при ТПР-синтезе N-графена

Методами ЭОС и СТМ исследовалась поверхность $\text{Ni}(111)$ на различных этапах ТПР-синтеза N-графена. На Рисунках 4.1а,б представлены ЭОС спектры для линии С (KLL) и N (KLL), соответственно, на различных этапах: 1 – адсорбция $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ в количестве 2000 Ленгмюр на поверхность $\text{Ni}(111)$ при $-15\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – быстрый прогрев до $140\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – прогрев при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин, 4 – прогрев при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Для удобства наблюдения малоинтенсивной линии N, на Рисунке 4.1б приводятся перенормированные профили с одинаковой интенсивностью;

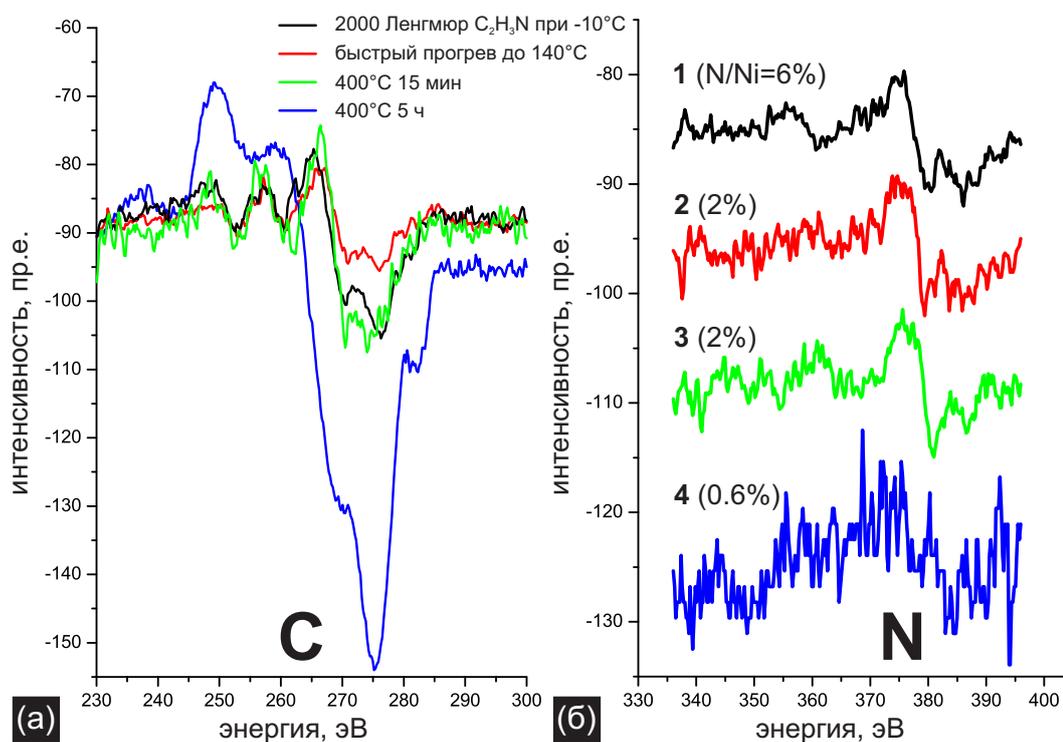


Рисунок 4.1. Оже-спектры, полученные на различных этапах ТПР-синтеза N-графена (подробнее см. легенду): (а) – пик С (KLL), (б) – пик N (KLL)

линии С приводятся с сохранением отношений пиков С (KLL)/Ni ($L_{2,3}VV$) при нормировке пиков Ni ($L_{2,3}VV$). Соотношение пиков N:C:Ni в ЭОС на различных этапах было соответственно: 1 – 0.06:0.11:1.0, 2 – 0.02:0.06:1.0, 3 – 0.02:0.12:1.0 и 4 – 0.006:0.40:1.0. Оже-спектр от поверхности Ni(111) после этапа 1 записывался при температуре адсорбции ацетонитрила – -10°C , оже-спектры на других этапах записывались при температуре ниже 80°C .

На этапе 1, с учетом чувствительности, отношение N:C было 1:2.9, что несколько меньше отношения для стехиометрии ацетонитрила – 1:2. После быстрого прогрева на этапе 2 уровень азота упал в 2÷3 раза, отношение N:C составило 1:4. Видно, что короткий прогрев в течение 15 мин при 400°C (этап 3) не изменяет количество азота на поверхности Ni(111). Также это говорит, что после быстрого прогрева азот находился на поверхности не в составе молекул ацетонитрила, т.к. в противном случае он был бы десорбирован. Профили С-пигов на 2 и 3 этапах схожи и соответствуют профилю углерода в карбидной фазе (см. [76]) и различаются только интенсивностью – после этапа 3 уровень углерода вырос.

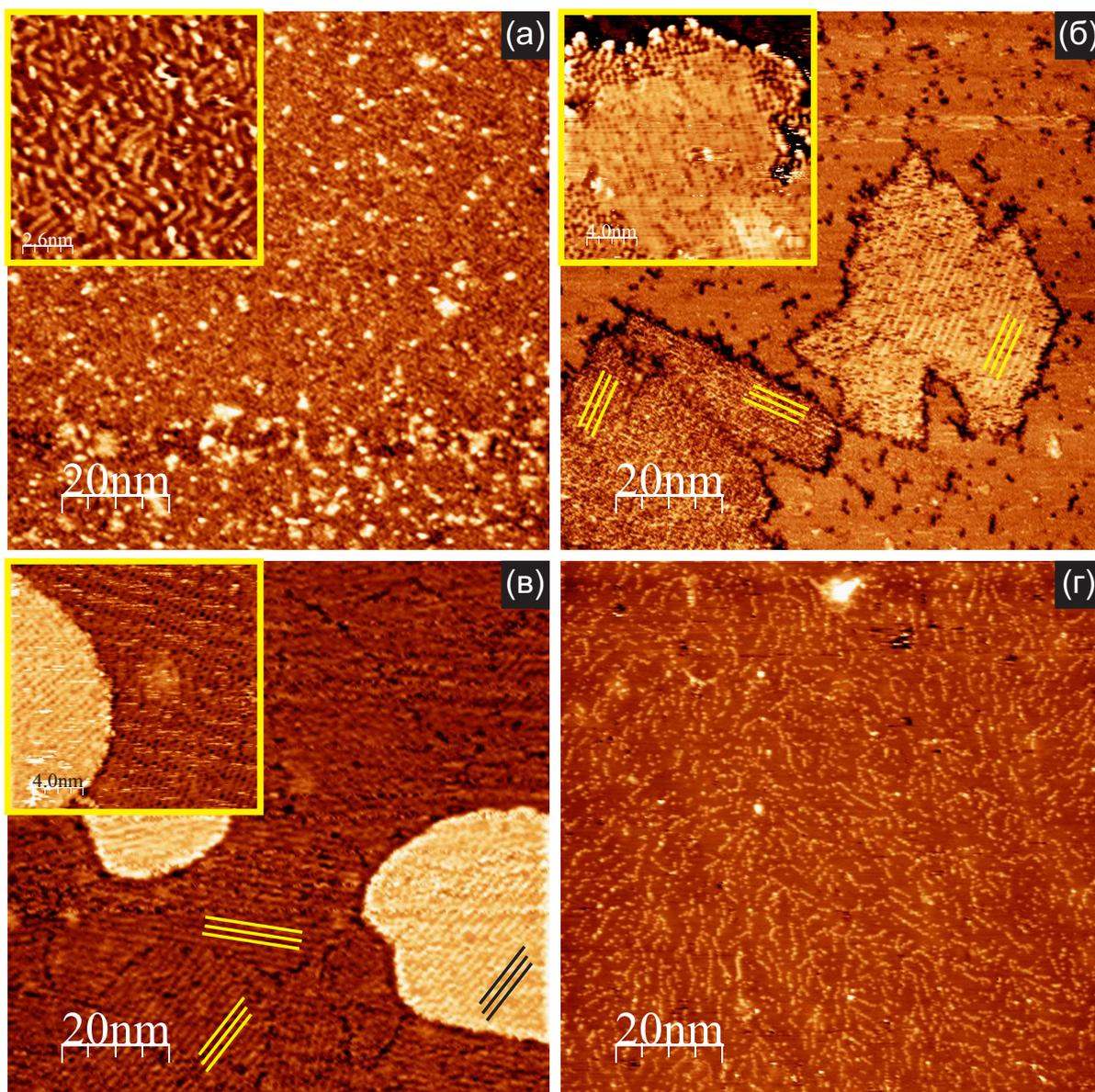


Рисунок 4.2. СТМ-изображения поверхности на различных этапах ТПР-синтеза N-графена. (а) ($1011 \times 1011 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$) поверхность после адсорбции при комнатной температуре 2000 Ленгмюр ацетонитрила. На вставке приведено подробное СТМ-изображение ($130 \times 130 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = +42 \text{ мВ}$) с одномерными объектами на поверхности Ni(111). (б) ($1040 \times 1040 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -130 \text{ мВ}$) поверхность после быстрого прогрева до $140 \text{ }^\circ\text{C}$. На вставке приведено СТМ-изображение ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1128 \text{ мВ}$) поверхности островка со структурой характерной для Ni_2C . (в) ($1002 \times 1002 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -815 \text{ мВ}$) поверхность после 15 мин прогрева при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. На вставке приведено увеличенное СТМ-изображение ($200 \times 200 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.0 \text{ нА}$, $U_s = -3 \text{ мВ}$) характерной области поверхности со структурой Ni_2C . (г) ($1011 \times 1011 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1128 \text{ мВ}$) поверхность после 5 ч прогрева при $400 \text{ }^\circ\text{C}$

После этапа 4 профиль С-пика имеет графитовую форму (см. [76]), а отношение $C(KLL)/Ni(L_{2,3}VV) = 0.40$ лежит в диапазоне значений для случая полного покрытия поверхности Ni(111) слоем нелегированного графена (см. Раздел 3.2). Уровень азота на поверхности сильно упал ($N/C = 0.004$, чувствительности учтены). Последнее согласуется с результатами работы [210]. Стоит отметить, что прогрев поверхности на этапе 2 при температуре 500 °С (температура ТПР-синтеза нелегированного графена, см. Раздел 3.2) в течение 15 мин приводит к отсутствию сигнала от азота в ЭОС.

На Рисунке 4.2 представлены характерные СТМ-изображения поверхности на этапах ТПР-синтеза N-графена, описанных выше, кроме этапа 1. СТМ-исследование поверхности Ni(111) после адсорбции ацетонитрила проводилось отдельно от процесса синтеза N-графена, т.к. сканирование осуществлялось при комнатной температуре. На Рисунке 4.2а представлена поверхность после адсорбции ацетонитрила. Наблюдаются одномерные объекты, схожие как внешним видом, так и линейными размерами с С-цепочками (вставка на Рисунке 4.2а), образующимися при адсорбции пропилена на поверхность Ni(111) (см. Разделы 3.2 и 3.1). Плотность покрытия данных объектов схожа с насыщенным покрытием C_3H_6 . Помимо линейных объектов, наблюдаются островки, имеющие высоту около 2 Å относительно поверхности Ni(111). Концентрация и средний размер данных островков увеличивается с ростом дозы ацетонитрила.

На Рисунке 4.2б приведена поверхность после этапа 2. Концентрация линейных объектов сильно снижается, появляются новые объекты в виде двумерных островков. На поверхности островков наблюдаются муароподобные линейные сверхструктуры с периодом ≈ 16 Å, на Рисунке 4.2б (вставка) представлено соответствующее СТМ-изображение с атомным разрешением структуры, которая соответствует Ni_2C [46]. Это согласуется с наблюдением карбидной формы С-пика в оже-спектре. Однако такие островки иногда могут приобретать разный контраст в СТМ-изображении, как в случае СТМ-изображения на Рисунке 4.2б. Фазы Ni_2C , Ni_2N , Ni_2S имеют все одинаковую структуру на поверхности Ni(111) [211] и в

ЭОС уровень серы в наших экспериментах остается на уровне шума, поэтому можно говорить, что на поверхности присутствуют помимо карбида никеля также островки с нитридом никеля.

На Рисунке 4.2в представлена поверхность Ni(111) после этапа 3 с линейными муароподобными сверхструктурами, во вставке приведено СТМ-изображение с атомным разрешением. Вся поверхность покрыта доменами Ni₂C, однако возможно присутствие областей с Ni₂N. Это согласуется с ЭОС наблюдением. Островки на Рисунке 4.2в представляют собой одноатомные террасы, покрытые также карбидоподобной структурой. Изредка на поверхности встречаются островки графена (1×1).

На Рисунке 4.2г представлено СТМ-изображение поверхности N-графена после этапа 4. Отчетливо наблюдаются цепочки из точечных дефектов, большинство из которых представлены Ni-дефектами. На Рисунке 4.3 приведено характерное СТМ-изображение N-графена с атомным разрешением. Видно, что не происходит сбой фазы в графене при переходе через протяженные дефекты. В полученном ТПР-методом N-графене, как и в случае с нелегированным графеном, встречаются области графена (1×1), но с другим расположением атомов углерода относительно подложки, а также домены с развернутым графеном. СТМ-исследование показывает, что доля таких областей с графеном (1×1) не превышает 1 %, а их средний размер 55×55 Å², оценка получена с суммарной площади поверхности 1×1 мкм². Доля с развернутым графеном не более 0.5 %, оценка получена с суммарной площади сбора статистики 2.8×2.8 мкм². На поверхности N-графена не наблюдалась структура ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, что исключает наличие доменов с многослойным графеном [193].

В данной работе были зафиксированы объекты, появляющиеся на поверхности Ni(111) при адсорбции ацетонитрила, а также на промежуточных этапах формирования графена. Однако установление структуры этих объектов требует отдельного изучения и выходит за рамки поставленных задач.

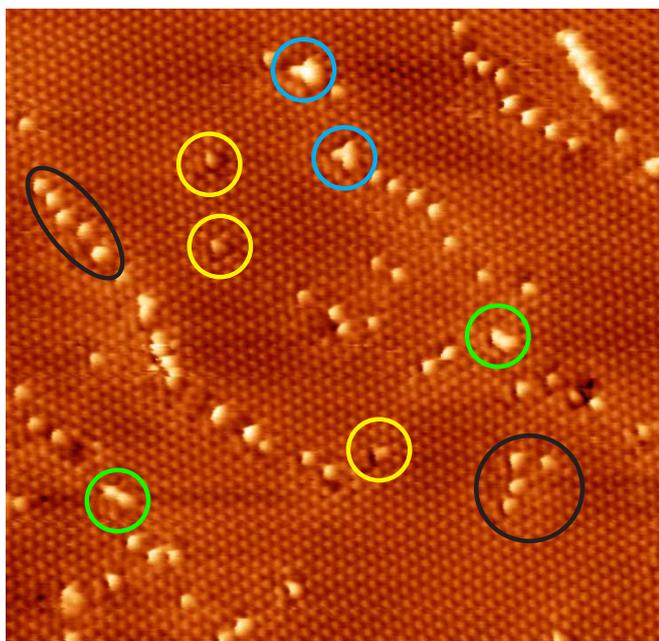


Рисунок 4.3. СТМ-изображение с атомным разрешением ($130 \times 130 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.4 \text{ нА}$, $U_s = -14 \text{ мВ}$) поверхности N-графена при ТПР-синтезе из ацетонитрила. Ni-дефекты отмечены черным цветом, N-центры – желтым (тип 2), зеленым (тип 3) и голубым (тип 4) цветами

4.3. Структура N-центров в графене, сформированных в ходе ТПР-синтеза

Перейдем теперь к рассмотрению структуры N-центров в графене. Чтобы выделить N-центры в множестве дефектов (см. Рисунок 4.3), СТМ-изображения выбранного участка записывались в широком диапазоне туннельных напряжений ($-1000 \div +1000$) мВ. Это позволило разделить N-центры от Ni-дефектов и дефектов загрязнения, присущих графену на поверхности Ni(111) (подробнее см. Раздел 3.3).

Оценка с помощью СТМ-микроскопии концентрации N-центров дает 0.1 % по отношению к углероду в графене и является нижней границей концентрации. Это связано с тем, что, в условиях записи СТМ-изображений при комнатной температуре, не удастся полностью выделить все N-центры среди Ni-дефектов. Отметим, что ЭОС-анализ дает значение концентрации $N/C = 0.4 \%$. Было выделено 4 типа N-центров. На СТМ-изображении (см. Рисунок 4.3) представлены характерные N-центры для ТПР-графена.

Тип 1 – дефект, имеющий вид темной точки в диапазоне туннельных напряжений $(-230 \div +130)$ мВ и сливающийся с изображением графена при $U_s = (-380 \div -230)$ и $(+130 \div +460)$ мВ. Азотный центр типа 1 всегда располагается в решетке графена в положении над г.ц.к. положением решетки Ni(111) (см. Рисунок 4.4а). Отметим, что данный дефект не является вакансионным (хотя некоторая схожесть присутствует – дефект выглядит в СТМ как темная область): вакансионные дефекты имеют выраженную осевую симметрию 3-го порядка в Gr/Ni(111) (см. например работу [23]), а рассматриваемый тип центров имеет более высокий порядок осевой симметрии.

Тип 2 – яркие дефекты, которые при $U_s = (-100 \div +100)$ мВ имеют высоту заметно меньше, чем Ni-дефекты, но вне этого диапазона туннельных напряжений высота дефектов становится схожей и внешний вид N-центров неразличим от Ni-дефектов. Данная особенность отличает, рассматриваемый тип дефектов от Ni-дефектов обоих типов, которые сохраняют различие в высотах в диапазоне напряжений $(-800 \div +800)$ мВ (см. Раздел 3.3). Из Рисунка 4.4б следует, что N-центр типа 2 имеет структуру, где темный центр располагается в решетке графена в положении над г.ц.к. положением поверхности Ni(111), а яркая область занимает два соседних положения над г.ц.к. (см. Рисунок 4.4б).

Тип 3 – N-центр в виде сдвоенного дефекта, состоящего из двух ярких точек, центры которых расположены на расстоянии параметра атомной решетки Ni(111). Данный тип остается выше уровня графена при вариации туннельного напряжения. Тип 3 азотных центров представлен двумя группами: одни дефекты имеют положение ярких центров в решетке графена над атомами никеля 1-го слоя на поверхности Ni(111) (см. Рисунок 4.4в), другие – над г.ц.к. (см. Рисунок 4.4г).

Тип 4 – N-центр имеющий вид трехлучевой звезды, при вариации туннельного напряжения остается выглядеть выше уровня графена. Центры типа 4 располагаются так, что середина дефекта над г.п.у., а яркие точки в соседних положениях над г.ц.к. (см. Рисунок 4.4д) относительно поверхности Ni(111).

Перейдем теперь к установлению атомной структуры N-центров в решетке

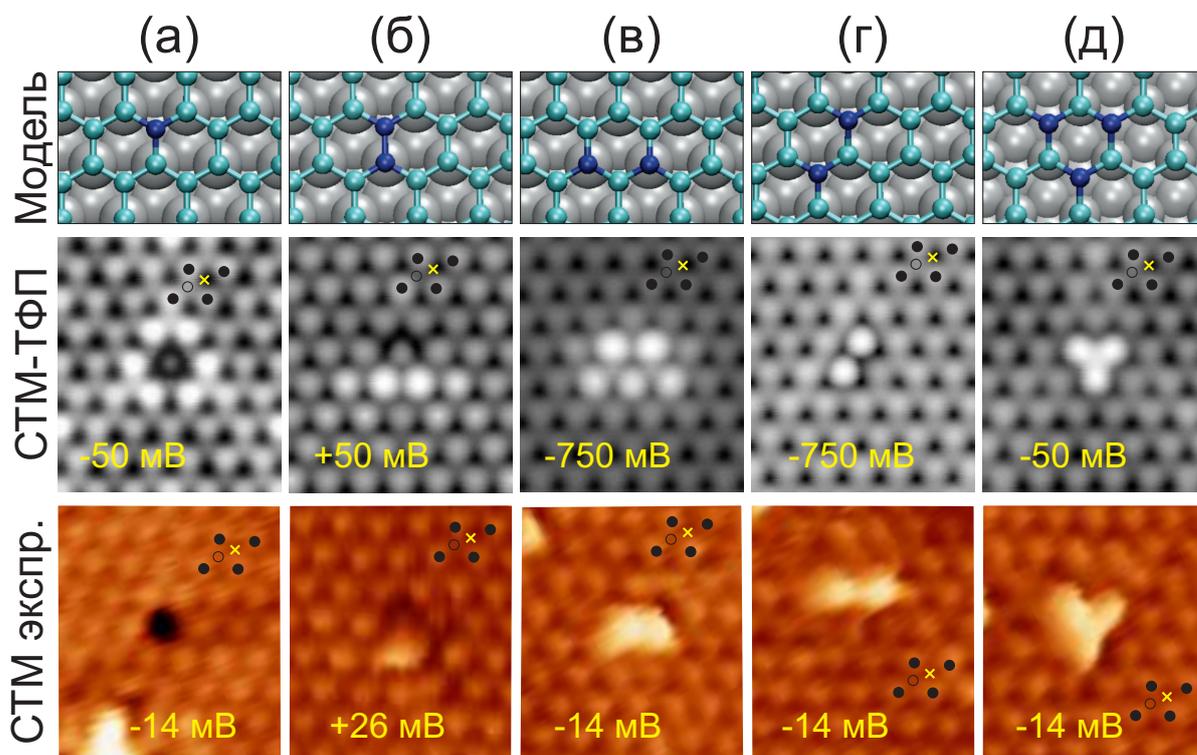


Рисунок 4.4. Структурные модели N-центров, их теоретические и экспериментальные СТМ-изображения. (а) – дефект замещения атома углерода атомом азота в положении над г.ц.к., (б) – дефект замещения двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях и разных подрешетках графена, (в) и (г) – дефекты замещения двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях одной подрешетки в положениях сверху и г.ц.к., соответственно, (д) – дефект замещения трех атомов углерода, входящих в одно углеродное кольцо, тремя атомами азота в положении над г.ц.к. В моделях синим цветом обозначены атомы азота, зеленым – атомы углерода, серым – атомы никеля. На экспериментальных и теоретических СТМ-изображениях черным кругом отмечены положения над г.ц.к., окружностью – сверху, крестом – г.п.у.

ке графена. Были выполнены ТФП-расчеты и моделирование СТМ-изображений для большого количества дефектов: дефекты замещения атомов углерода одним, двумя и тремя атомами азота в различных расположениях при этом с наличием одной вакансии рядом, так и без вакансий. На Рисунке 4.4 представлены структура моделей и их симулированные СТМ-изображения, которые наилучшим образом соответствуют как виду, так и расположению в графене N-центров, наблюдаемых в эксперименте. Таким образом типу 1 отвечает дефект замещения одного атома углерода атомом азота в положении над г.ц.к. Типы 2 и 3 представляют собой замещение двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях в разных

подрешетках графена и одной подрешетке, соответственно. Объекты типа 4 имеют структуру замещения трех атомов углерода, входящих в одно углеродное кольцо, тремя атомами азота в положении над г.ц.к.

4.4. Выводы к Главе 4

Разработан ТПР-метод синтеза N-графена, обеспечивающий формирование однослойного эпитаксиального монокристалла графена (1×1) на поверхности Ni(111) размером с подложку. ТПР-метод для синтеза N-графена включает в себя этапы: 1) насыщение приповерхностной области образца Ni(111) углеродом с сохранением чистоты самой поверхности; 2) адсорбцию ацетонитрила (C_2H_5N) при температуре ≈ -10 °C дозой $1000 \div 3000$ Ленгмюр; 3) быстрый ($6 \div 7$ град/с) нагрев образца до 140 °C; 4) отжиг образца при 400 °C в течение $3 \div 5$ ч.

ТПР-метод из ацетонитрила приводит к формированию N-графена с концентрацией азотных центров $0.1 \div 0.3$ %. На основании экспериментальных СТМ-данных и ТФП-расчетов было установлено, что N-центры представлены структурами: замещение одиночных атомов углерода атомами азота; замещение двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях как в разных подрешетках графена, так и одной; замещение трех атомов углерода, входящих в одно углеродное кольцо, тремя атомами азота. Помимо азотных центров в решетке графена присутствуют Ni-дефекты в концентрации около 2 %.

Материалы Главы опубликованы в работе [212].

Глава 5

Интеркаляция золота и кислорода под графен

Данная Глава посвящена интеркаляции золота в интерфейсы Gr/Ni(111) и N-Gr/Ni(111), а также интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111). Рассмотрены структуры, возникающие на поверхности Ni(111) при интеркаляции, а также сам процесс интеркаляции.

5.1. Интеркаляция Au в графен (1×1) на поверхности Ni(111)

5.1.1. Стандартный метод интеркаляции Au

Перейдем теперь к описанию процесса интеркаляции. Первый этап интеркаляции – напыление золота на поверхность Gr/Ni(111) при комнатной температуре. Характерное СТМ-изображение поверхности после напыления 0.2 МС золота представлено на Рисунке 5.1а. На поверхности Gr/Ni(111) наблюдаются новые объекты высотой $5 \div 50 \text{ \AA}$, которые мы связываем с напыленным золотом и, в дальнейшем, будем обозначать их как Au-np (наночастицы золота). Оже-спектроскопия также подтверждает наличие золота на поверхности образца. На Рисунке 5.1в приведены зависимости распределения высот наночастиц золота. Для построения зависимостей, высоты сортируются по группам, разделенным диапазоном 2.5 \AA (расстояние между плоскостями (111) в кристалле золота 2.35 \AA), на графике все количество наночастиц золота из группы отображается в центре диапазона этой группы. Зависимости распределения по высотам приведены к одинаковой площади сбора данных. Видно, что после напыления при комнатной температуре золота в количестве 0.2 МС высоты наночастиц лежат, в основном, в диапазоне $5 \div 20 \text{ \AA}$ с максимумом 10 \AA .

Следующий этап – прогрев системы для интеркаляции золота в интерфейс Gr/Ni(111). Интеркаляция золота под графен рассматривалась в последовательной

серии прогревов при температурах 300, 400, 500 °С. На Рисунке 5.1б представлено характерное СТМ-изображение поверхности системы в конце серии прогревов, а на Рисунке 5.1в – зависимость распределения высот Au-np после различных этапов прогрева.

Наличие на поверхности Ni(111) золотых наночастиц приводит к дестабилизации состояния иглы при сканировании, что снижает разрешение объектов на СТМ-изображениях, в частности идентификацию областей с интеркалятом. Поэтому для сравнения влияния температурного режима на процесс интеркаляции выполняется оценка изменения количества золота в Au-np, а не доли областей, представленных интеркалятом. Для определения количества атомов в наночастицах золота предполагается, что наночастицы представлены сферой из атомов золота, причем на один атом золота приходится такой же объем, как и в случае атома расположенного внутри кристалла золота. Чтобы учесть реальное отклонение формы Au-np от сферической вводится коэффициент формы K , который мы полагаем в оценке одинаковым для разных размеров Au-np. В итоге получаем уравнения:

$$N_h = K \frac{1}{6} \pi h^3 \frac{1}{V_0}, \quad (5.1)$$

$$V_0 = \frac{d_{Au-крст.}^3}{4}, \quad (5.2)$$

$$S_h = N_h \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) d_{Au-пов.}^2, \quad (5.3)$$

$$\theta(Au) = \frac{\sum S_h}{\sum_i S_i}, \quad (5.4)$$

где h – высота Au-np; V_0 – объем, приходящийся на один атом золота в кристалле; N_h – число атомов золота в Au-np высотой h ; S_h – площадь покрытия поверхности Ni(111) одиночным слоем атомов золота из Au-np с высотой h ; величина $d_{Au-крст.} = 2.88 \text{ \AA}$ отвечает параметру г.ц.к.-решетки объемного кристалла золота, а $d_{Au-пов.} = 2.80 \text{ \AA}$ соответствует параметру гексагональной решетки для однослой-

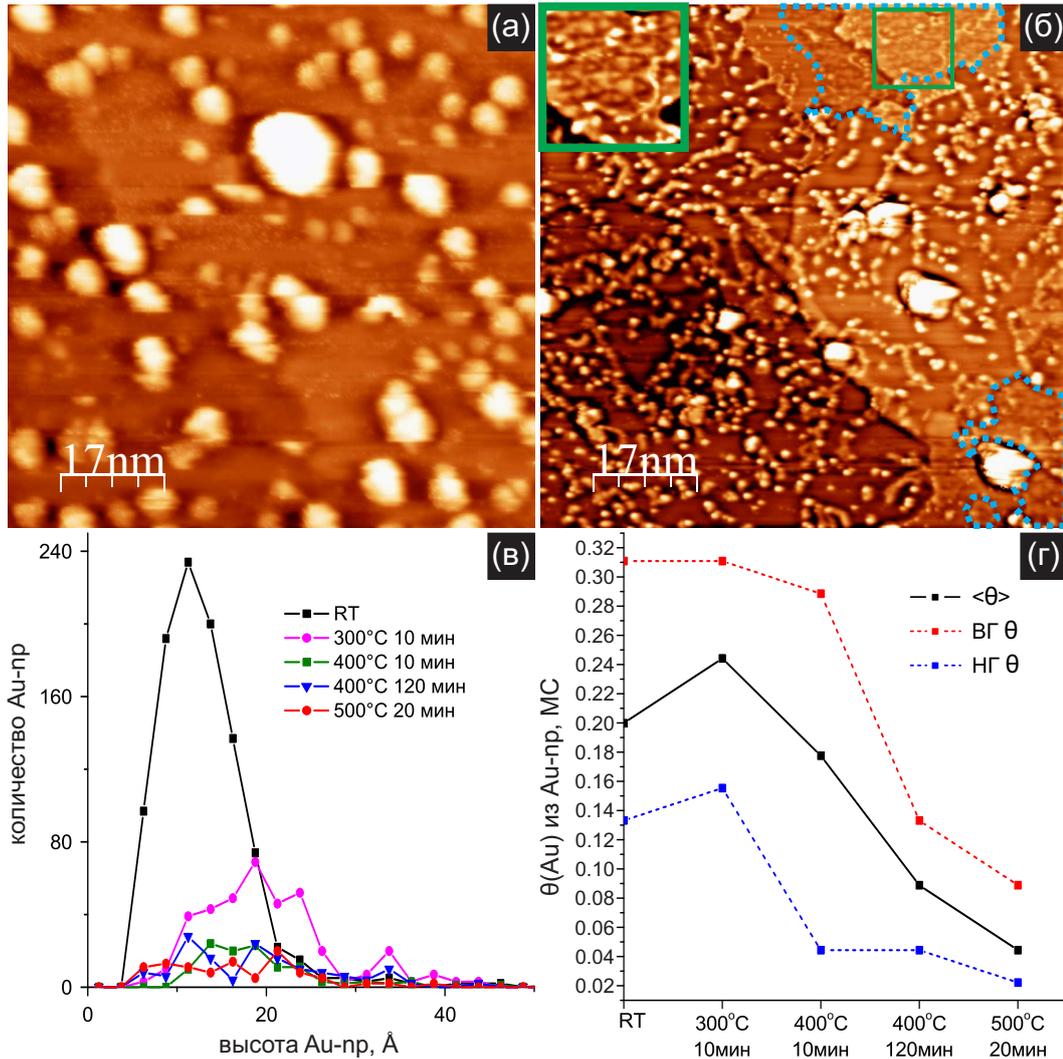


Рисунок 5.1. (а) Обзорное СТМ-изображение ($850 \times 850 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -506 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) после напыления 0.2 МС золота при RT (комнатная температура). Яркие белые области отвечают Au-нр. (б) Обзорное СТМ-изображение ($850 \times 850 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.15 \text{ нА}$, $U_s = -1512 \text{ мВ}$) поверхности после последовательной серии прогревов ($300 \text{ }^\circ\text{C}$ 10 мин, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 120 мин, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 20 мин) поверхности, приведенной на (а). Голубым цветом отмечены области с интеркалятом золота. Во вставке приводится увеличенное СТМ-изображение области, отмеченной зеленой рамкой. (в) Распределение на поверхности графена количества Au-нр в зависимости от их высоты после разных условий прогрева (см. легенду на (в)). Данные для разных условий прогрева нормированы на площадь ($2900 \times 2900 \text{ \AA}^2$) сбора статистики. (г) Количество золота в Au-нр пересчитано в площадь интеркалята и представлено в виде зависимости степени покрытия поверхности интеркалятом после различных условий прогрева. На легенде $\langle \theta(Au) \rangle$ – соответствует среднему значению, ВГ θ – верхняя граница степени покрытия среди рассматриваемых СТМ-изображений при обработке, НГ θ - нижняя граница

ного покрытия золота на поверхности Ni(111). Степень покрытия золота $\theta(Au)$ на поверхности Ni(111) определяется формулой (5.4), где S_i площадь поверхности отдельных СТМ-изображений при сборе статистики по высотам Au-пр. Коэффициент $K = 2.22$ был определен из сопоставления суммарного количества золота в Au-пр на поверхности Gr/Ni(111) после напыления при комнатной температуре с количеством, которое проводилось при тех же параметрах напыления на поверхность Ni(111).

Используя далее коэффициент K , из высотного анализа наночастиц золота при различных температурах интеркаляции вычислялось количество золота в наночастицах. Зависимость количества золота в наночастицах от температуры прогрева представлена на Рисунке 5.1г. Видно, что при повышении температуры увеличивается доля интеркалированного золота под графен от исходного количества напыленного золота.

На Рисунке 5.2а приведено обзорное СТМ-изображение поверхности Gr/Ni(111) после напыления 0.2 МС золота при комнатной температуре и 60 мин прогрева при 500 °С образца с золотом, в количестве 0.2 МС. На поверхности наблюдаются области интеркалята, области с двухслойным графеном и области без графена, наночастицы золота на поверхности не наблюдаются.

Области с интеркалятом представлены характерной структурой петлевых треугольных дислокаций с периодом 25 Å и решеткой графена поверх них (см. Рисунки 5.2б,в). Стоит отметить, что в случае без графена, золото со степенью покрытия выше 0.3 МС формирует на поверхности Ni(111) при комнатной температуре сеть треугольных петлевых дислокаций с периодом сверхструктуры (9.7×9.7) (в параметрах решетки Ni(111) [162]).

Области с двухслойным графеном представлены двумя слоями эпитаксиального графена (1×1) (см. Рисунок 5.2з). Доказательством второго слоя выступает наличие структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ у дефектов в графене (см. Рисунки 5.2з (вставка),к) и отсутствие структуры интеркалята под графеном в широком диапазоне напряжений при сканировании [193].

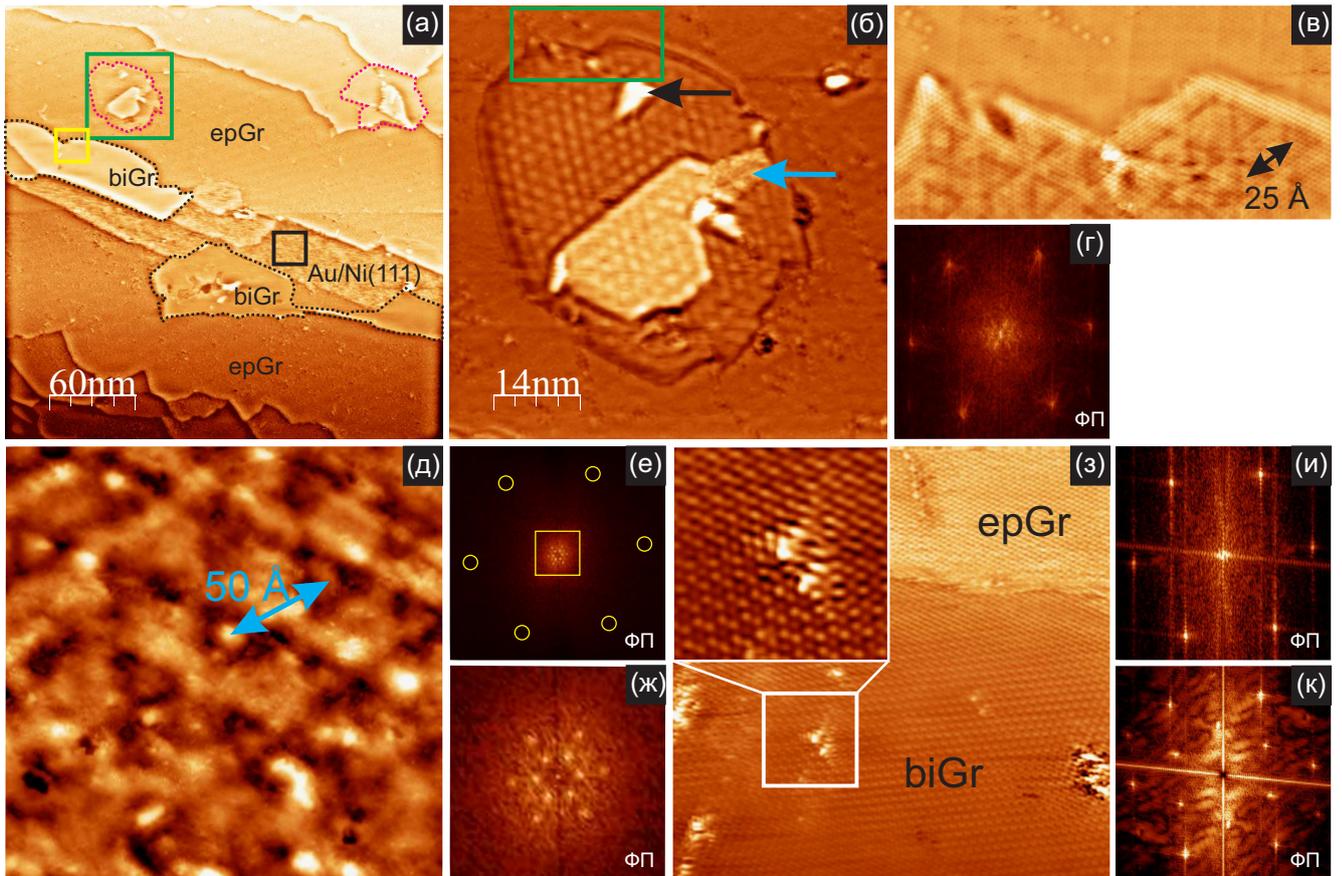


Рисунок 5.2. (а) Обзорное СТМ-изображение ($3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -2833 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) с золотом в количестве 0.2 МС после прогрева при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. Розовым контуром отмечены области с интеркалятом, черным – области с двухслойным графеном. (б, в, г) На (б) увеличенное СТМ-изображение ($684 \times 684 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1311 \text{ мВ}$) островка интеркалята с области, отмеченной зеленой рамкой на (а). Черной стрелкой отмечена складка графена, голубой стрелкой – область без графена. На (в) приведено СТМ-изображение с атомным разрешением ($219 \times 118 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.3 \text{ нА}$, $U_s = -1 \text{ мВ}$) области отмеченной зеленой рамкой на (б). В верхней части представлен графен (1×1), в нижней – область с интеркалятом под графеном (1×1). На (г) представлен Фурье-образ от (в). (д, е, ж) На (д) СТМ-изображение ($219 \times 219 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -60 \text{ мВ}$) поверхности Au/Ni(111) без графена с области, отмеченной черной рамкой на (а). На (е) представлен соответствующий Фурье-образ, где желтыми кольцами отмечены положения рефлексов от графена (1×1). На (ж) приводится увеличенная область, отмеченная желтой рамкой на (е). (з, и, к) На (з) СТМ-изображение с атомным разрешением ($219 \times 219 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.3 \text{ нА}$, $U_s = -5 \text{ мВ}$) области, отмеченной желтой рамкой на (а), с однослойным и двухслойным графеном (1×1). На вставке представлено увеличенное СТМ-изображение дефекта. На (и) представлен Фурье-образ от области с графеном (1×1) на (з), на (к) – от области с двухслойным графеном

Области без графена представлены Au/Ni(111) со структурой треугольных петлевых дислокаций и периодом 50 \AA (см. Рисунок 5.2д), а области без графена и без золота отсутствуют. Данное поведение морфологии поверхности Gr/Ni(111) при интеркаляции Au при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ было подтверждено в двух сериях экспериментов. Длительный прогрев (около 3 ч) при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к восстановлению разрушенного графена.

В случае последовательных серий напыления Au по 0.2 МС и последующей интеркаляции в течение 5 мин на поверхности наблюдается увеличение площади, занимаемой вышеописанными структурами вместе с ростом напыленного на поверхность золота. Кроме того, было отмечено появление новых структур: (5×5) и (6×6) . Таким образом, показано, что при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ интеркаляция Au под ТПП-графен приводит к локальному разрушению углеродного слоя, т.е. данная температура не является оптимальной.

Поиск оптимальной температуры интеркаляции осуществлялся в диапазоне $400 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$. В каждом опыте на поверхность графена проводилось напыление 0.2 МС золота, после чего следовал прогрев (Рисунок 5.3).

После прогрева при температуре 400°C в течение 5 мин на поверхности наблюдаются наночастицы золота с высотой $10 \div 80 \text{ \AA}$, а также островки интеркалята с периодом сверхструктуры 25 \AA (обзорный СТМ-кадр поверхности представлен на Рисунке 5.3а). Вместе с тем, на поверхности отсутствуют области с разрушенным графеном и открытыми участками Ni(111) или Au/Ni(111). Дальнейший прогрев данной системы при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ с суммарным временем 240 мин приводит к увеличению доли областей с интеркалятом, однако на поверхности при этом сохраняются наночастицы золота с высотами в том же диапазоне. Цельность графена также сохраняется.

Дальнейший прогрев при температуре $420 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин приводит к сокращению количества наночастиц золота и росту площади областей с интеркалятом, целостность графена при этом не нарушается. При этом на поверхности все равно сохраняются наночастицы золота с высотой более 35 \AA .

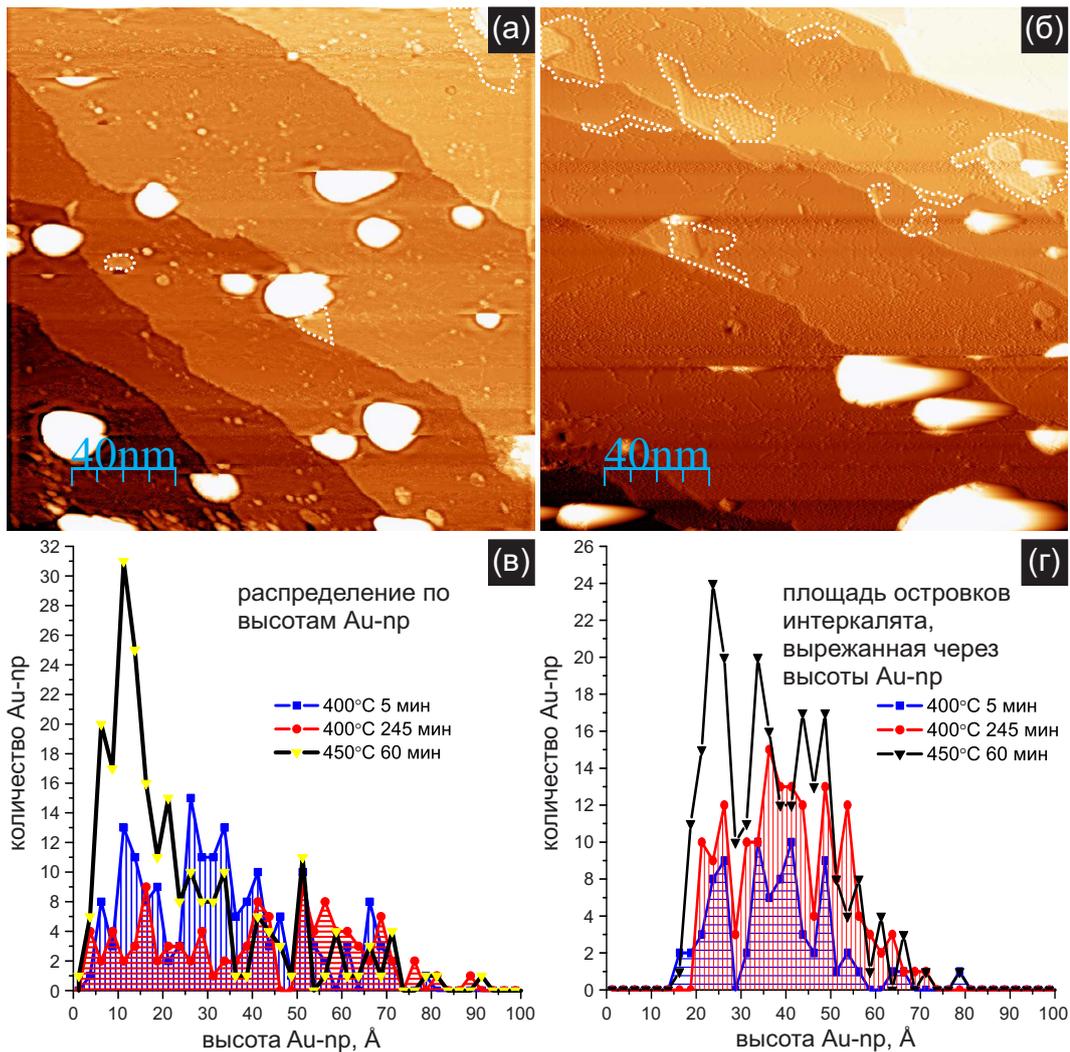


Рисунок 5.3. (а) Обзорное СТМ-изображение ($2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) с золотом в количестве 0.2 МС после прогрева при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Белым контуром отмечены области с интеркалятом. Яркие белые объекты круглой формы соответствуют Au-нр. (б) Обзорное СТМ-изображение ($2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) с золотом в количестве 0.2 МС после последовательной серии прогревов ($400 \text{ }^\circ\text{C}$ 245 мин, $420 \text{ }^\circ\text{C}$ 60 мин, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 60 мин). (в) Распределение на поверхности графена количества Au-нр в зависимости от их высоты после разных условий прогрева (см. легенду на (в)). Данные для разных условий прогрева были нормированы на площадь (9900×9900) \AA^2 сбора статистики. (г) Количество золота в островках интеркалята после разных условий прогрева (см. Легенду (г)) пересчитано в Au-нр и представлено в виде соответствующего распределения количества Au-нр в зависимости от их высоты. Данные для разных условий прогрева были нормированы на площадь (9900×9900) \AA^2 сбора статистики

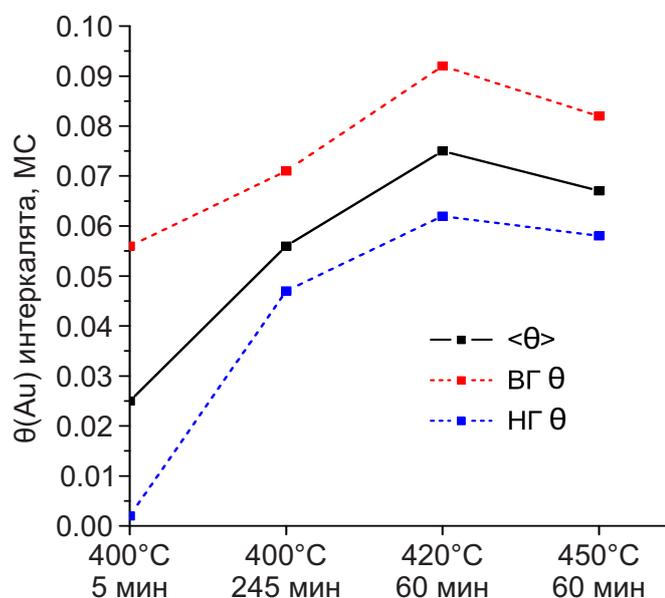


Рисунок 5.4. Зависимость степени покрытия поверхности интеркалятом золота после различных условий прогрева. Исходное количество золота, напыленное на поверхность Gr/Ni(111) составляло 0.2 МС. На легенде $\langle \theta(Au) \rangle$ - соответствует среднему значению, ВГ θ - верхняя граница степени покрытия среди рассматриваемых СТМ-изображений при обработке, НГ θ - нижняя граница

Дополнительный прогрев в течение 60 мин при температуре 450 °С не приводит к заметному изменению доли областей с интеркалятом по сравнению с прогревом при температуре 420 °С (обзорный СТМ-кадр поверхности после 450 °С приведен на Рисунке 5.3б). Однако после такой процедуры иногда начинают встречаться участки без графена на вершинах многотеррасированных островков интеркалята (похожие области встречались при прогреве 500 °С, см. Рисунок 5.3б). На поверхности по-прежнему встречаются наночастицы золота с высотой более 35 Å.

Полученные закономерности наглядно представлены на графиках на Рисунках 5.3в,г и 5.4. Степень покрытия интеркалята определялась по формуле (5.4). В числитель подставлялась напрямую измеряемая площадь островков интеркалята из СТМ-изображений. Температура интеркаляции золота 450 °С была положена как граничная температура при которой золото активно внедряется в интерфейс Gr/Ni(111) и при этом практически не разрушает графен. Последнее положение было подтверждено в 6 сериях экспериментов по интеркаляции золота в интерфейс Gr/Ni(111), полученный ТПР-методом.

Стоит отметить, что прогрев при 450 °С смещает кривую высот Au-np распределения (случай 0.2 МС золота) в диапазон высот 10÷35 Å (см. Рисунок 5.3в). На Рисунке 5.3г представлена кривая распределения высот Au-np, полученная пересчетом золота в островках интеркалята в Au-np, используя формулы (5.1), (5.2), (5.3) и $K=2.22$. Видно, что островки интеркалята образованы в основном из Au-np с высотой более 20 Å. Наличие Au-np высотой более 35 Å после прогрева 450 °С, как мы полагаем, связано с изменением состава некоторых наночастиц золота после прогрева при 400 °С, например за счет присутствующих остаточных загрязнений или атомов никеля, после чего наночастицы с высотой более 35 Å становятся устойчивы к интеркаляции.

В случае интеркаляции золота в количестве 0.3÷1.0 МС при 450 °С на поверхности не остаются наночастицы золота. На Рисунке 5.5а представлено обзорное СТМ-изображение поверхности после интеркаляции 0.45 МС золота в течение 10 мин. Островки интеркалята представляют собой многоуровневые области. Высота ступенек между плоскостями с интеркалятом составляет около 2 Å (или кратна 2 Å) (см. Рисунок 5.5а, вставка) и совпадает с высотой атомных ступеней чистой поверхности Ni(111) ($h_{Ni}=2.03$ Å). Следовательно многоуровневость островков вызвана локальным образованием нескольких никелевых террас при интеркаляции, которые покрыты последовательно слоем золота и слоем графена. Интерпретация ступенек как образование нескольких слоев золота исключается, т.к. в этом случае очень быстро затухает гофрировка треугольных петлевых дислокаций [162], а в нашем случае всегда отчетливо наблюдается на всех террасах сверхструктура. Высота первой террасы интеркалята имеет высоту в диапазоне $-1.1 \div +1.5$ Å относительно уровня графена и варьируется в зависимости от параметров сканирования и состояния иглы. Последнее согласуется с наблюдениями в работе [213].

Напыление золота в количестве ≥ 1.1 МС при комнатной температуре на поверхность Gr/Ni(111) и последующий прогрев при 450 °С в течение 10 мин приводят к формированию Gr/1 МС Au/Ni(111) на всей поверхности образца.

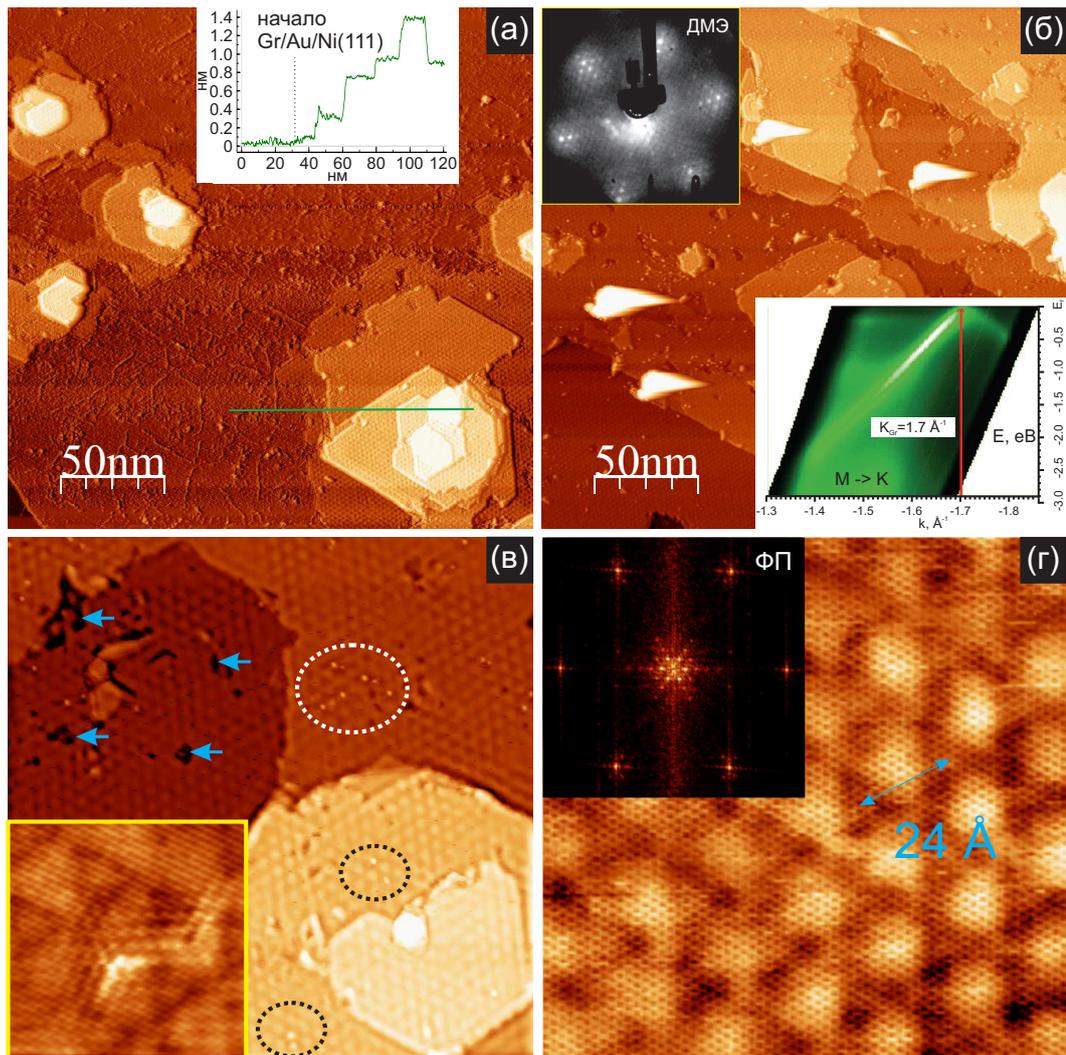


Рисунок 5.5. (а) Обзорное СТМ-изображение ($2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) с золотом в количестве 0.45 МС после прогрева при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. На вставке приводится высотный профиль вдоль зеленого отрезка. (б) Обзорное СТМ-изображение ($2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.15 \text{ нА}$, $U_s = -1512 \text{ мВ}$) поверхности Gr/1 МС Au/Ni(111). Яркие белые области соответствуют Au-пр. Вверху на вставке приведена картина ДМЭ ($E_p = 136 \text{ эВ}$). Внизу на вставке приведен ФЭСУР-спектр от системы Gr/1 МС Au/Ni(111). (в) СТМ-изображение ($780 \times 780 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.5 \text{ нА}$, $U_s = -815 \text{ мВ}$) поверхности Gr/1 МС Au/Ni(111). Белым/черным контуром отмечены области с дефектами в графене, голубыми стрелками отмечены области Gr/Ni(111) без интеркалята. Во вставке приведено СТМ-изображение ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -5 \text{ мВ}$) с атомным разрешением от области Gr/1 МС Au/Ni(111) с дефектами. (г) СТМ-изображение ($150 \times 150 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -13 \text{ мВ}$) с атомным разрешением поверхности Gr/1 МС Au/Ni(111). Во вставке представлен соответствующий Фурье-образ

Характерное обзорное СТМ-изображение приведено на Рисунке 5.5б. При интеркаляции золота в количестве более 1 МС не образуются области под графеном с золотом более одного слоя, при этом могут наблюдаться остатки золота в виде Au-пр. Поверхность покрыта сплошным цельным слоем графена. Локально могут наблюдаться складки графена, а также области без интеркалята как это показано на Рисунке 5.5в. Период сверхструктуры петлевых треугольных дислокаций лежит в диапазоне 9.6 ± 0.7 (в атомных расстояниях решетки Ni(111)) (см. Рисунок 5.5г), т.е. под графеном располагается или монослойное покрытие атомов золота или сплав AuNi с малой долей атомов никеля (межатомное расстояние между золотом может варьироваться в зависимости от окружения: в кристалле 2.88 \AA , на поверхности никеля 2.80 \AA [162]). Во вставке на Рисунке 5.5б приводится картина ДМЭ от Gr/1 МС Au/Ni(111), в которой помимо основных рефлексов (1×1) наблюдаются рефлексы от сверхструктуры $(9.7 \times 9.7) \pm 1.7$.

Согласно Рисунку 5.5в на поверхности графена после интеркаляции наблюдаются дефекты. При малых туннельных напряжениях ($-50 \div +50$ мВ) сканирования вокруг дефектов можно наблюдать стоячие электронные волны и структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, что говорит о слабом взаимодействии графена с подложкой. Оценка концентрации дефектов в графене дает значение не превышающее 0.02 % от числа атомов углерода. В главе, посвященной синтезу графена, было показано, что основной тип дефектов на поверхности составляют дефекты внедрения атома никеля в бивакансию графена, концентрация которых составляет $1 \div 2$ %. Таким образом можно говорить, что интеркаляция золота приводит к улучшению качества графена.

На Рисунке 5.5б (вставка) приведен ФЭСУР-спектр от системы Gr/1МС Au/Ni(111), полученной путем синтеза графена ТПР-методом с последующей интеркаляцией золота. Видно, что в окрестности К-точки наблюдается линейный закон дисперсии, что согласуется с результатом работы [11]. Запись ФЭСУР-спектра проводилась на другой установке (см. Раздел 2.1) и требовало извлечение образца в атмосферу. Восстановление системы Gr/1 МС Au/Ni(111)

после извлечения в атмосферу проводилось путем отжига в СВВ-условиях при температуре 450 °С в течение 20 мин. Исследование методом СТМ не выявило нарушения целостности графенового покрытия или изменений в сверхструктуре петлевых треугольных дислокаций после извлечения на воздух. Данный результат согласуется с результатами работы [214], где продемонстрирована устойчивость системы Gr/1 МС Au/Ni(111) к извлечению в атмосферу. В нашем случае в СТМ-изображениях иногда наблюдались на поверхности новые области, которые при сканировании перемещались под иглой. Мы связываем это с остатками загрязнения на поверхности графена, вызванные извлечением в атмосферу.

В заключение подраздела рассмотрим сравнение наших результатов с результатами других работ. Ранее, в Разделе 1.4 обсуждалось, что интеркаляция золота в интерфейс между графеном (1×1) и поверхностью Ni(111) при температурах 300÷477 °С приводит к образованию сверхструктур (8×8), (9×9) [140] и (10×10) [11]. Однако в последующей своей работе [213] авторы отмечают, что разнообразие структур связано с ошибкой измерения и относят все эти структуры уже к структуре треугольных петлевых дислокаций (9.7×9.7). Помимо этого в работе [213] наблюдались две дополнительные структуры, состоящих из упорядочения малых и больших кластеров, с периодами $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ и (9.7×9.7). Не смотря на то, что детальное СТМ-исследование с атомным разрешением данных структур отсутствует, обе структуры были интерпретированы авторами [213] внедрением в интерфейс Gr/Ni(111) кластеров золота, состоящих, соответственно, из одиночных и трех атомов. Исходя из такого предположения далее в работе были выполнены ТФП-расчеты электронной структуры π -состояний в графене и показано, что структуры, образованные из кластеров золота под графеном, приводят к появлению расщепления Рашбы величиной 70 мэВ. Подобное расщепление наблюдалось в работе [140], на основании чего авторы связывают гигантский эффект Рашбы в системе Gr/Au/Ni(111) со структурами $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ и (9.7×9.7).

В случае интеркаляции золота под слой графена (1×1) на поверхности Ni(111) в нашей работе установлено, что возникают только структуры интеркалята (9.7×9.7).

Поэтому мы полагаем, что структуры $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ и (9.7×9.7) , если и связаны с интеркаляцией золота, то только под развернутый графен. В работе [213] для синтеза графена использовался ХОГФ-метод, что всегда приводит к росту поликристаллического графена (см. Раздел 1.2). Помимо этого в работе [213] использовался не монокристалл Ni(111), а монокристаллическая пленка никеля, что может приводить к образованию многослойного графена (см. Раздел 1.2). В связи с указанными особенностями формирования графена можно предложить простое объяснение наблюдаемых структур $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R30^\circ$ и (9.7×9.7) в работе [213], не связанное с интеркаляцией золота: данные структуры связаны с разворотом графена относительно подложки и разным количеством слоев графена. Подобные структуры наблюдались при синтезе графена на поверхности Ni(111) в работе [215], где отсутствовали эксперименты с интеркаляцией золота.

5.1.2. Температурная устойчивость системы Gr/ 1 МС Au/ Ni(111)

Теперь рассмотрим вопрос температурной устойчивости системы Gr/ Au/ Ni(111). Исходно была подготовлена система Gr/1 МС Au/ Ni(111) посредством напыления 1.2 МС золота и последующей интеркаляции в течение 10 мин при температуре 450 °С. Было установлено, что избыток золота приводит к образованию наночастиц золота на поверхности графена. Прогрев в течение 60 мин при 450 °С не нарушает целостность графена, сохраняется период сверхструктуры интеркалята. Топография поверхности в СТМ-изображениях схожа с поверхностью, представленной на Рисунке 5.5б. Была проведена последовательная серия прогревов по 30 мин с повышением температуры прогрева – 500, 550, 600, 650 °С для исследования температурной устойчивости системы. Анализ поверхности проводился на каждом этапе с использованием ЭОС, СТМ, ДМЭ.

СТМ исследование показало, что после прогрева при 500 °С вся поверхность представляет собой в основном Gr/1 МС Au/Ni(111). Наблюдаются области с новой структурой с периодом $\approx 13 \text{ \AA}$ (или структура (5×5) см. Рисунок 5.6а), однако

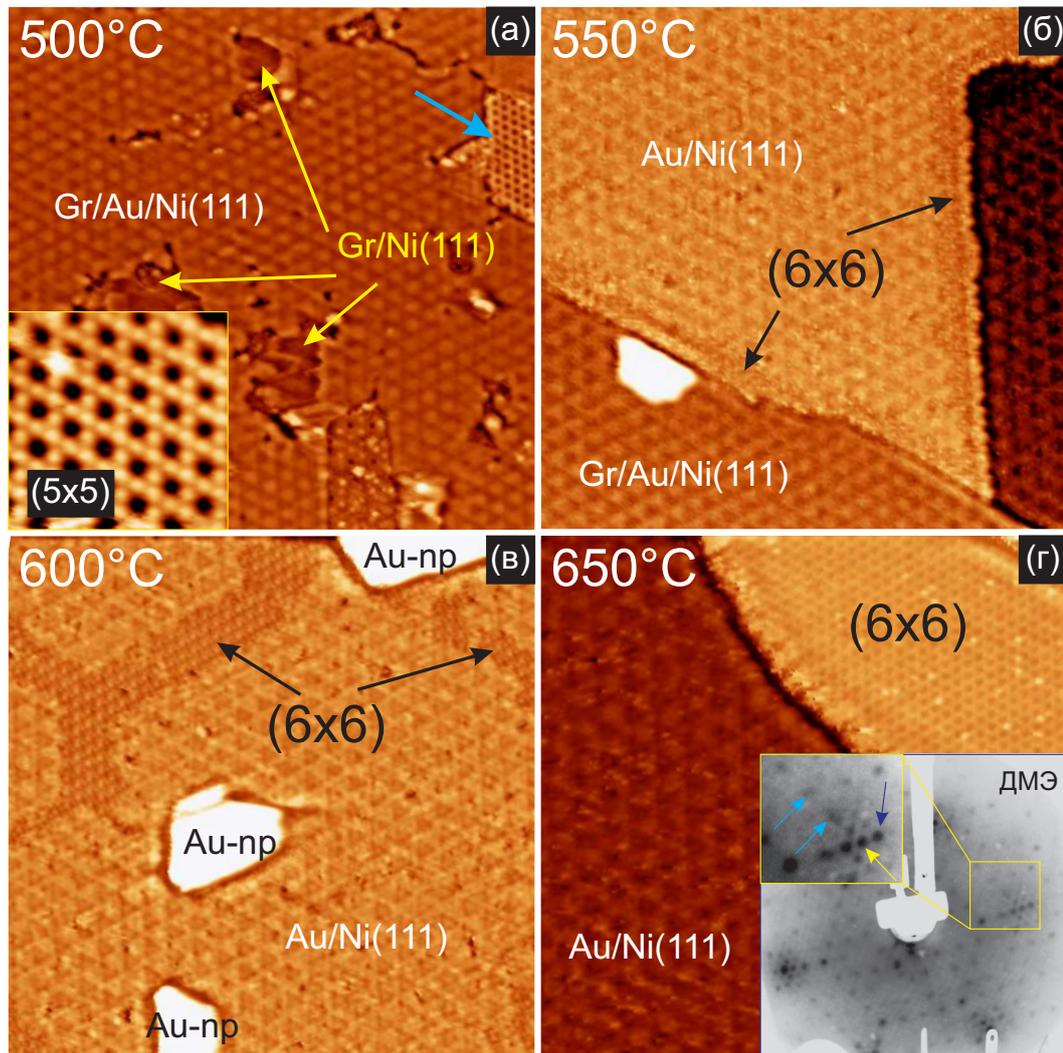


Рисунок 5.6. (а)–(г) Обзорные СТМ-изображения ($593 \times 593 \text{ \AA}^2$) поверхности Gr/Au/Ni(111) после последовательной серии прогревов: $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин ($I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -232 \text{ мВ}$), $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин ($I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -1512 \text{ мВ}$), $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -964 \text{ мВ}$), $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин ($I_t = 0.15 \text{ нА}$, $U_s = -5 \text{ мВ}$), соответственно. На (а) голубой стрелкой отмечена область со структурой (5×5), во вставке приведено увеличенное СТМ-изображение ($66 \times 66 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -232 \text{ мВ}$) структуры (5×5). На (г) во вставке приведено соответствующая картина ДМЭ ($E_p = 136 \text{ эВ}$). Желтой стрелкой отмечен рефлекс 1-го порядка от графена, синей стрелкой отмечен рефлекс соответствующий сверхструктуре треугольных петлевых дислокаций Au/Ni(111) с периодом 15.2 (в ед. атомной решетки Ni(111)), голубыми стрелками отмечены рефлекссы от структуры (6×6)

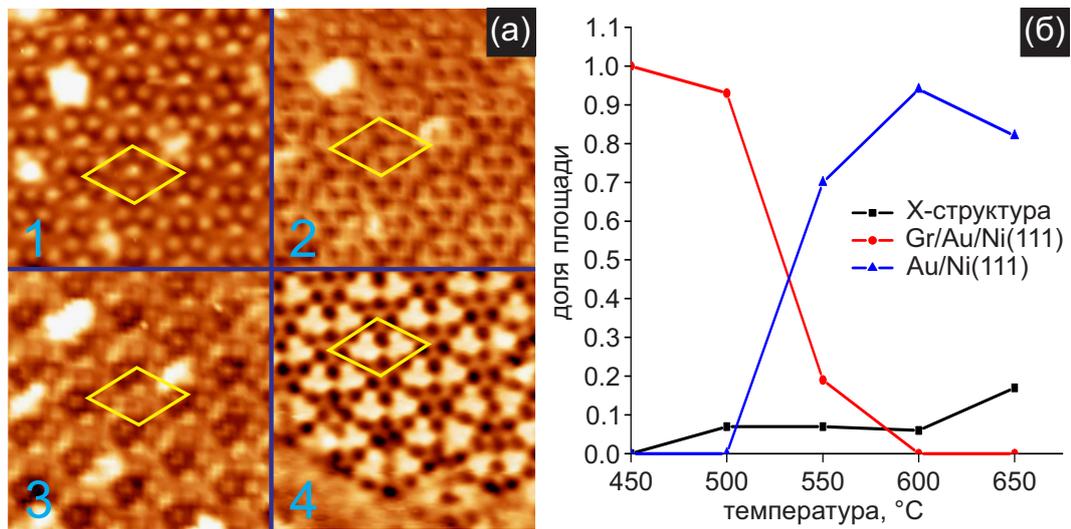


Рисунок 5.7. (а-1 – а-4) Подробные СТМ-изображения ($593 \times 593 \text{ \AA}^2$) структуры (6×6) при различных параметрах сканирования и/или состояниях иглы: ($I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -2239 \text{ мВ}$), ($I_t = 0.15 \text{ нА}$, $U_s = +2239 \text{ мВ}$), ($I_t = 0.15 \text{ нА}$, $U_s = +2239 \text{ мВ}$), ($I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -1512 \text{ мВ}$), соответственно. (б) Зависимости доли площади структуры (см. легенду (б)) на поверхности, наблюдаемой в СТМ-кадрах, после различных температурных условий. Площадь сбора статистики ($9000 \times 9000 \text{ \AA}^2$)

в ДМЭ не наблюдаются рефлексы от данной структуры. На поверхности не наблюдаются области без графена с Au/Ni(111). Дальнейший прогрев при температурах 550, 600, 650 °C приводит к образованию на поверхности областей с периодом $\approx 15 \text{ \AA}$ (см. Рисунки 5.6б,в,г, соответственно). Эту структуру можно связать с рефлексами (6×6) в ДМЭ (см. Рисунок 5.6г, вставка). Вид структуры (6×6) в СТМ сильно зависит от состояния иглы и параметров сканирования (см. Рисунок 5.7а). Стоит отметить, что структура (5×5) не наблюдается на поверхности при температурах выше 500 °C. По мимо структуры (6×6) на поверхности появляются области без графена с Au/Ni(111) и иногда встречаются области с двухслойным графеном (1×1) . После прогрева системы при 650 °C в СТМ наблюдаются только области с Au/Ni(111) и структурой (6×6) . Структура Au/Ni(111) имеет вид петлевых треугольных дислокаций с периодом $\approx 37 \text{ \AA}$, которые соответствуют рефлексам (15.2×15.2) , наблюдаемым в ДМЭ (см. Рисунок 5.6г, вставка).

Опираясь на СТМ-кадры была проведена оценка доли областей с различными структурами после прогрева при 500, 550, 600, 650 °C. Зависимость приведена на Рисунке 5.7б (X-структурой обозначены структуры (5×5) и (6×6)). Таким об-

разом можно говорить, что система Gr/1 МС Au/Ni(111) устойчива к прогреву при 450 °С. Прогрев при 500 °С практически не разрушает Gr/1 МС Au/Ni(111), однако сам процесс интеркаляции золота при такой температуре может приводить к разрушению графена, как это было описано в предыдущем подразделе. Прогрев при температурах 550, 600, 650 °С приводит к разрушению графена и растворению углерода в объеме никеля. На поверхности Ni(111) образуется сплав AuNi, при чем с повышением температуры и/или времени прогрева увеличивается доля атомов никеля в сплаве (увеличивается период сверхструктуры треугольных петель дислокаций, см. работу [163]). Также на поверхности образуется структура (6×6), причем с ростом температуры и/или времени прогрева увеличивается ее доля на поверхности.

Присутствуют Au-пр на поверхности и расположены как правило на областях (6×6) или на их границах (см. Рисунок 5.6в). Оценка суммарного количества золота в Au-пр и золота в AuNi дает количество около 0.5 МС, что заметно ниже исходного количества 1.2 МС. Известно, что золото способно формировать только поверхностный сплав на Ni(111), поэтому такое поведение системы можно объяснить уходом золота на свободные участки образца (например торцы и заднюю поверхность образца никеля). Такое предположение также снимает вопросы с образованием сплава AuNi на поверхности Ni(111), когда исходно под графеном находилось монослойное покрытие золота на Ni(111), с учетом того, что золото на поверхности Ni(111) образует только поверхностный сплав [163].

Обсудим природу структур (5×5) и (6×6). Количество углерода на поверхности образца с повышением температуры прогрева падает (следует из данных СТМ и ЭОС) и после 650 °С уровень сигнала в ЭОС становится на уровне шума, в то время как площадь покрытия структуры (6×6) увеличивается. Также известно, что при температурах выше 600 °С углероду выгодно растворяться в объеме никеля. Поэтому можно исключить углерод как элемент, составляющий структуру (6×6). Атомы золота при низкой степени покрытия (менее 0.3 МС) на поверхности Ni(111) располагаются в верхнем слое никеля, как правило обособлено, и в

СТМ выглядят как отдельные темные точки (или яркие, в зависимости от состояния иглы) [216, 217]. Иногда они могут находиться на расстояниях около 5 \AA , как расположены темные точки в структуре на Рисунке 5.7а-4. Однако граница между областями с отдельными атомами золота и сплавом AuNi со структурой в виде треугольных петлевых дислокаций имеет всегда диффузный характер [216]. Поэтому, мы исключаем вариант, что структуры (5×5) и (6×6) образованы исключительно из атомов Au и Ni.

Сера является характерной примесью никеля. Известно, что при температуре выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ сера интенсивно начинает сегрегировать на поверхность никеля. Сера на поверхности Ni(111) формирует структуру Ni_2S [218], которая имеет структуру схожую с Ni_2C и не согласуется с наблюдаемыми X-структурами. Однако в работе [219] было показано, что на поверхности Au(111) могут возникать следующие структуры: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$, $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ$, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$, состоящие из серы (структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$) или кластеров AuS_3 . Период структуры $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ в СТМ $\approx 15 \text{ \AA}$ и общий вид напоминает структуру (6×6) на Рисунке 5.7д. Поэтому мы полагаем, что структуры (5×5) и (6×6) образованы из AuS_3 кластеров. Однако точное установление природы X-структур требует дальнейших исследований и выходит за пределы данной работы. Стоит отметить, что в ЭОС у золота есть пик на 150 эВ, который может перекрывать малоинтенсивный пик серы (152 эВ), что препятствует подтверждению нашей гипотезы о природе X-структур.

5.1.3. «Горячая» интеркаляция Au

Вначале рассмотрим морфологию островков интеркалянта, возникающих при стандартном процессе интеркаляции графена, полученного методами ХОГФ и ТПР. В случае предварительного напыления небольшого количества Au на поверхность – $0.2 \div 0.4 \text{ МС}$, после интеркаляции возникают часто многоуровневые островки (см. Рисунок 5.5а). Ране было показано, что наблюдаемые многоуровне-

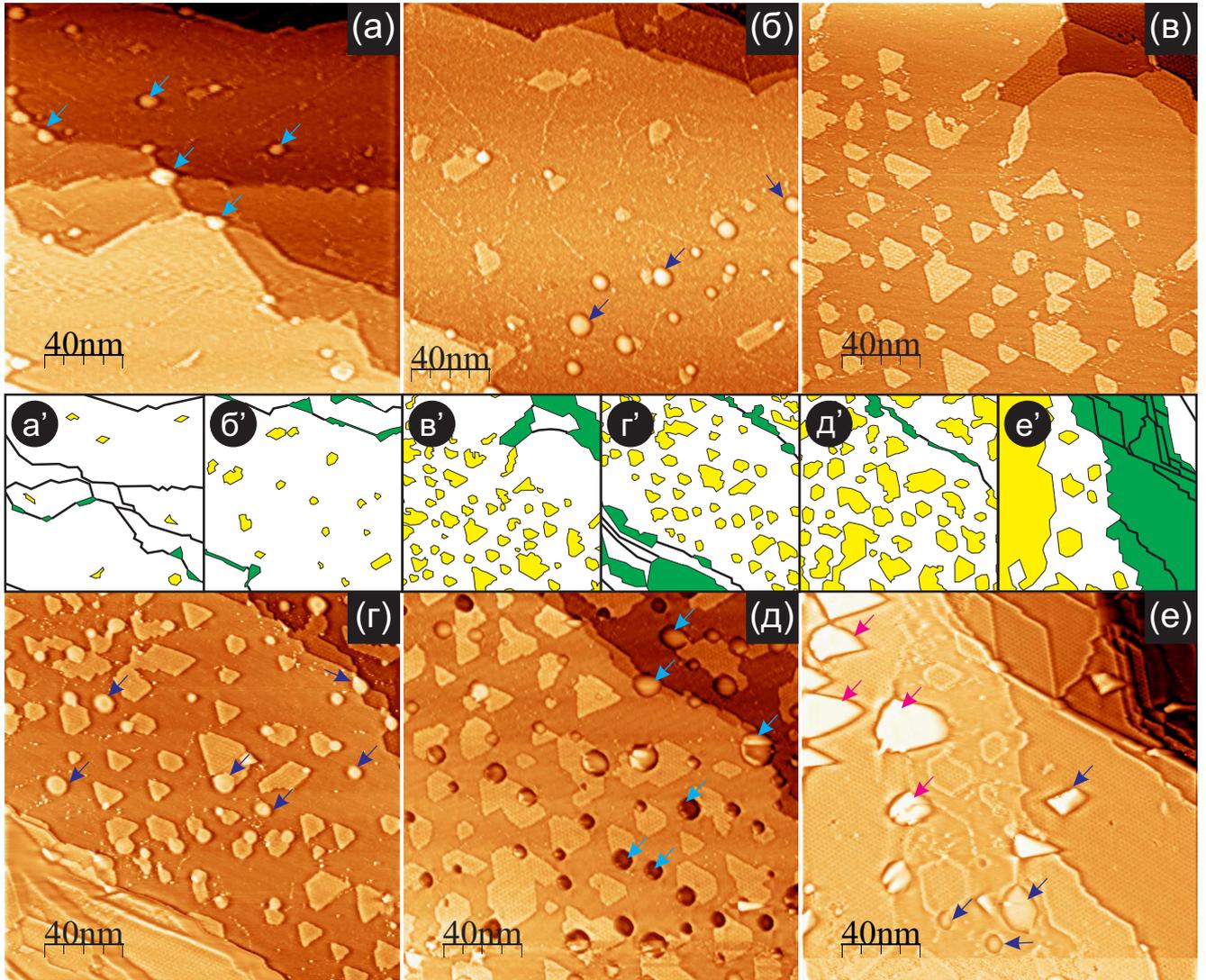


Рисунок 5.8. (а)–(е) Обзорные СТМ-изображения ($2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$) поверхности Gr/Ni(111) после последовательной серии «горячей» интеркаляции при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ золота в количестве: (а) 0.01 МС ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1128 \text{ мВ}$), (б) 0.05 МС ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1512 \text{ мВ}$), (в) 0.23 МС ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$), (г) 0.29 МС ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$), (д) 0.33 МС ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$), (е) 0.75 МС ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$). Голубыми и синими стрелками отмечены некоторые графеновые складки – «пузыри», розовыми стрелками отмечены Au-пр. (а')–(е') Схематические изображения поверхности, соответствующая картина с буквенной индексацией без апострофов. Желтым цветом отмечены области интеркалянта на террасах, зеленым – области интеркалянта у ступеней, черными линиям отмечены ступени

вые островки интеркалята образованы возникновением многоуровневых областей Ni(111), поверх которых находится монослой золота закрытый графеном. Иногда встречаются островки интеркалята с расположенными на них Au-np. Также ранее был сделан пересчет наблюдаемых отдельных островков интеркалята в соответствующую им высоту Au-np. Высота таких Au-np лежит выше 20 Å. Это наталкивает на предположение, что интеркаляция золота может происходить через локальное растворение углерода в Au-np, далее диффузии золота под графен через его границы и последующее восстановление графена, при чем подобным свойством обладают только большие Au-np. Чтобы проверить данную гипотезу, а также выяснить реальный канал проникновения атомов золота через графен были выполнены эксперименты по «горячей» интеркаляции. Введенный здесь термин «горячая» интеркаляция означает, что золото напыляется на поверхность Gr/Ni(111) при температуре интеркаляции золота.

Использование «горячей» интеркаляции золота позволяет исключить возможность коагуляции атомов золота в наночастицы на поверхности графена на начальном этапе, как в случае напыления при комнатной температуре. Следовательно, если, действительно, интеркаляция золота происходит по сценарию предложенному выше, то мелкие кластеры при напылении даже на горячую поверхность (температурный режим интеркаляции обеспечен) соберутся вначале в необходимого размера наночастицу, а после уже произойдет интеркаляция. Если же возможна интеркаляция кластеров золота меньшего размера, то это будет видно в СТМ-изображениях по наличию малых островков интеркалята. Также данный метод позволит выявить предпочтительные участки поверхности для протекания интеркаляции.

На Рисунках 5.8а–е приведена серия СТМ-изображений поверхности после последовательных напылений золота при температуре 450 °С. Скорость напыления золота была приблизительно 0.2 МС/ч. На поверхности можно выделить три типа объектов: островки интеркалята на террасах, островки у ступеней, яркие области круглой формы – «пузыри». Видно, что все островки интеркалята на

террасах представлены одним слоем. Наблюдаема высота островков варьируется также как в случае высоты основания многотеррасированных островков интеркалята (см. подраздел 5.1.1). Интеркаляция золота происходит как на террасах, так и у ступеней, начиная уже с малых количеств золота (0.01 МС). При увеличении количества напыленного золота растет количество островков интеркалята на поверхности и их размер (см. Рисунки 5.8а–в). Начиная с 0.29 МС островки интеркалята начинают объединяться (см. Рисунки 5.8г–е). При 0.75 МС напыленного золота на поверхности начинают иногда встречаться Au-пр высотой $10\div 30 \text{ \AA}$ (см. Рисунки 5.8е). Структура интеркалята в случае «горячей» интеркаляции представляет собой также сеть треугольных петлевых дислокаций с периодом $\approx (10 \times 10)$. Описанные выше закономерности эволюции поверхности были воспроизведены в двух сериях экспериментов.

Был выполнен пересчет количества золота из островков интеркалята в высоты Au-пр по формулам (5.1), (5.2), (5.3) и $K=2.22$. На Рисунке 5.9а показано соответствующее распределение (см. описание построения к Рисунку 5.1в) по высотам Au-пр на различных этапах интеркаляции. Видно, что на всех этапах «присутствуют Au-пр» с высотами $10\div 20 \text{ \AA}$, что опровергает ранее предложенную гипотезу о пути проникновения золота под графен. На Рисунках 5.9б,в представлены зависимости среднего размера островков интеркалята и их количества, соответственно, в зависимости от количества напыленного золота с разделением на случаи островков интеркалята на террасах и у ступеней. Доля островков интеркалята в ступенях варьировалась в интервале $0.2\div 0.5$ от общей площади, представленной интеркалятом.

Рассмотрим сначала островки интеркалята у ступеней. Из Рисунка 5.9в следует, что количество островков интеркалята данного типа остается практически постоянным, что связано с фиксированной концентрацией ступеней на поверхности Ni(111). Однако при увеличении количества золота увеличивается средний размер островков интеркалята у ступеней (см. Рисунок 5.9б и Рисунки 5.8а'–е'): сначала формируется тонкий фронт с интеркалятом у ступеней, а при дальнейшем

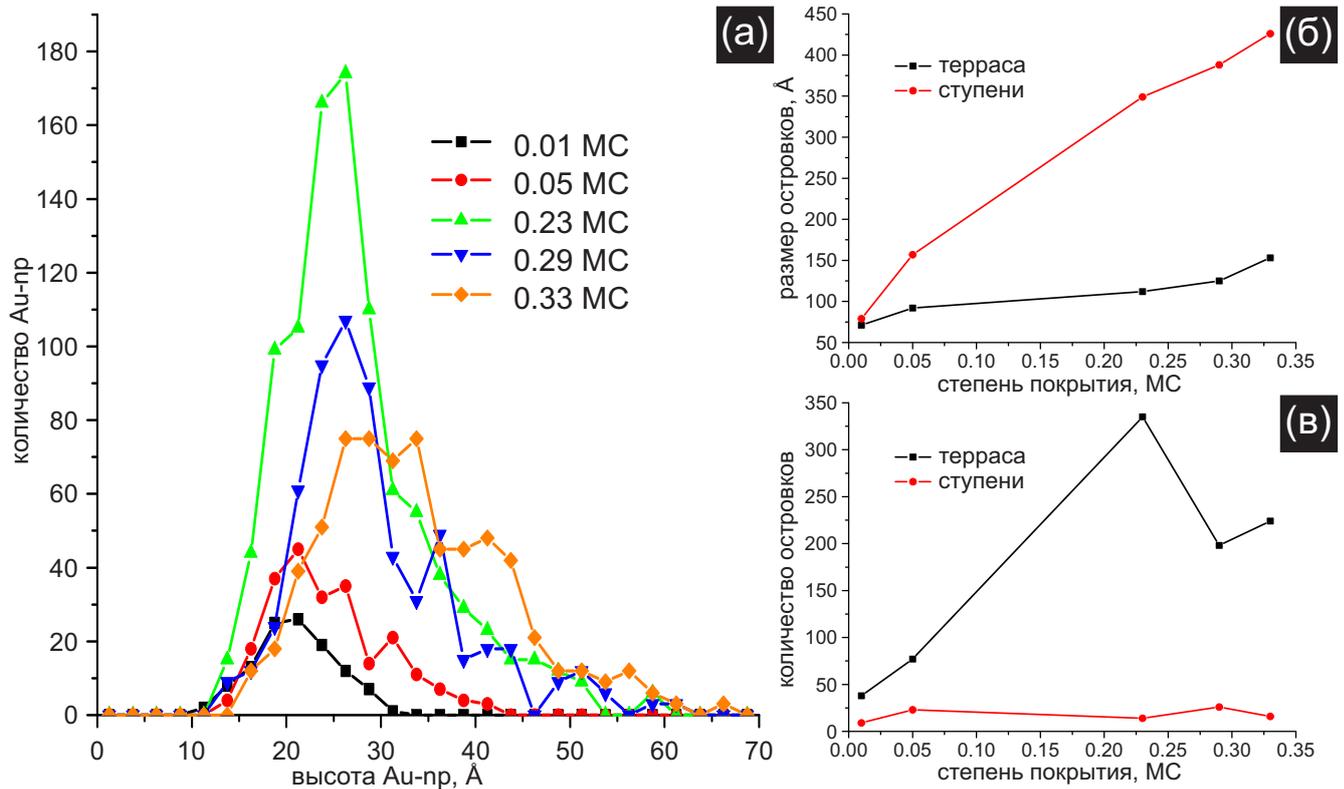


Рисунок 5.9. (а) Количество золота в островках интеркалята после разных экспозиций напыления (см. легенду (а)) пересчитано в Au-пр и представлено в виде соответствующего распределения количества Au-пр в зависимости от их высоты. (б) Зависимость среднего латерального размера островка интеркалята в зависимости от степени покрытия поверхности золотом, отдельно рассматриваются островки на террасах и в ступенях. (в) Зависимость среднего количества островков интеркалята на площади ($5000 \times 5000 \text{ \AA}^2$) в зависимости от степени покрытия поверхности золотом, отдельно рассматриваются островки на террасах и в ступенях. Во всех рассматриваемых случаях площадь сбора статистики ($9000 \times 9000 \text{ \AA}^2$)

увеличению золота увеличивается размер островков интеркалята в сторону вниз от ступеней. Поэтому можно говорить о канале интеркаляции золота через графен у ступеней.

Теперь рассмотрим островки интеркалята на террасах. Из Рисунка 5.9б следует, что с увеличением количества золота медленно (в сравнении с островками у ступеней) растет средний размер островков. Значит как и в случае островков у ступеней, интеркаляция золота на террасах происходит через образовавшиеся участки с интеркалятом. Однако это не является основным каналом для интеркаляции золота на террасах. На Рисунке 5.9в наблюдается значительный рост количества

островков интеркалята с увеличением золота, что обусловлено альтернативным каналом интеркаляции. Спад количества островков интеркалята на террасе после 0.23 МС связан с их объединением границ (см. также Рисунки 5.8г,д). Из Рисунка 5.8 видно, что островки интеркалята на террасах располагаются однородным образом, что говорит об однородности и центров через которые возможно прохождение золота под графен.

Известно, что одним из распространенных каналов интеркаляции элементов через графен являются дефекты [220–222]. В Разделе 3.3 было показано, что для графена, синтезированного ТПР-методом, характерны только дефекты внедрения атомов Ni в решетку графена. Структурные дефекты в виде доменных границ или одиночных вакансий встречаются крайне редко и не располагаются так однородно, как островки интеркалята. На Рисунке 5.10а представлено характерное СТМ-изображение на котором вдоль цепочки Ni-дефектов располагаются островки с интеркалятом. На Рисунке 5.10б с большим разрешением приведено СТМ-изображение островка интеркалята на границах которого располагаются Ni-дефекты. На основании всего выше сказанного, мы полагаем, что Ni-дефекты выступают в роли центров внедрения золота под графен. Стоит отметить, что на ранних стадиях интеркаляции дефекты могут сохраняться.

На Рисунке 5.8 наблюдаются яркие объекты круглой формы (при некоторых состояниях иглы и параметрах сканирования объекты могли выглядеть ниже уровня графена, Рисунок 5.8д). На Рисунке 5.10в приведено СТМ-изображение с атомным разрешением области с границей островка интеркалята и «пузырем». Видно, что «пузырь» представляет собой просто складку графена с правильной формой. Данные складки наблюдаются на участках без интеркалята и с интеркалятом. Мы не связываем процесс интеркаляции со складками графена, т.к. встречаются островки интеркалята без «пузырей».

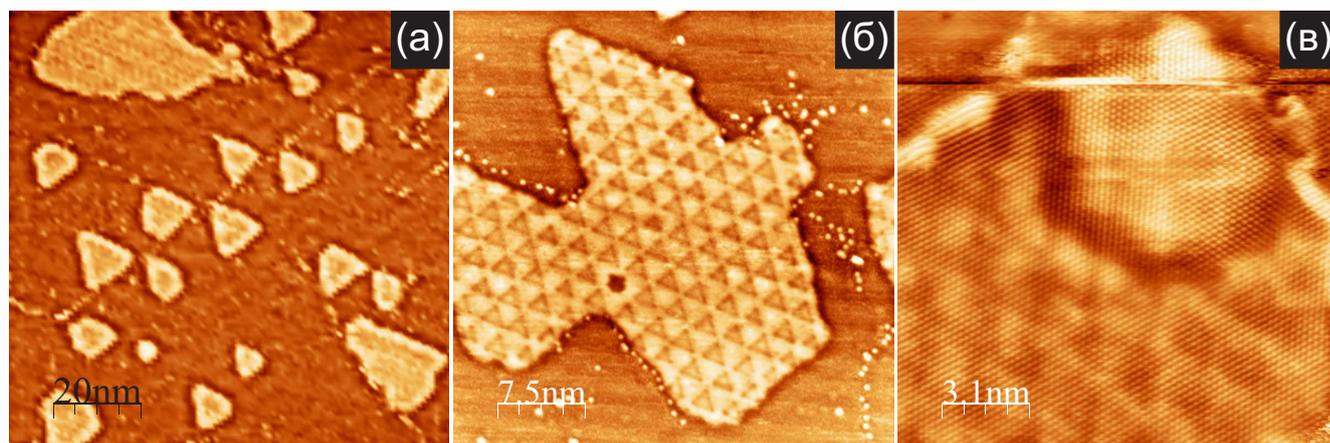


Рисунок 5.10. (а) СТМ-изображение ($997 \times 997 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1734 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) с островками интеркалята золота, расположенных вдоль цепочки Ni-дефектов. (б) СТМ-изображение ($374 \times 374 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1975 \text{ мВ}$) островка интеркалята золота, по периметру окруженного Ni-дефектами. (в) СТМ-изображение с атомным разрешением ($157 \times 157 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -5 \text{ мВ}$) области островка интеркалята золота с расположенной на границе складкой графена («пузырь»)

5.2. Интеркаляция Au в интерфейс N-Gr/Ni(111)

Интеркаляция 1 МС Au в интерфейс N-Gr/Ni(111) осуществлялась стандартным методом: на поверхность N-графена при комнатной температуре напылялось необходимое количество золота, после чего образец прогревался в течение 10 мин при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. Раздел 5.1). N-графен был получен методом ТПР. На Рисунке 5.11а представлено обзорное СТМ-изображение интеркалированной N-Gr/Ni(111) поверхности. На СТМ-изображениях видны многоуровневые островки с высотой равной атомной ступени Ni(111) (или кратны ей), схожая картина наблюдается при интеркаляции нелегированного графена (см. Рисунок 5.5).

На Рисунке 5.11б представлено характерное СТМ-изображение поверхности N-графена с атомным разрешением. Под графеном наблюдается сеть треугольных петлевых дислокаций, что свидетельствует об интеркаляции золота. Детальное СТМ-исследование показывает, что целостность графена не нарушается после интеркаляции, а сверхструктура под N-графеном представляет собой сеть треугольных петлевых дислокаций $(10.9 \times 10.9) \pm 1.5$ в параметрах решетки Ni(111).

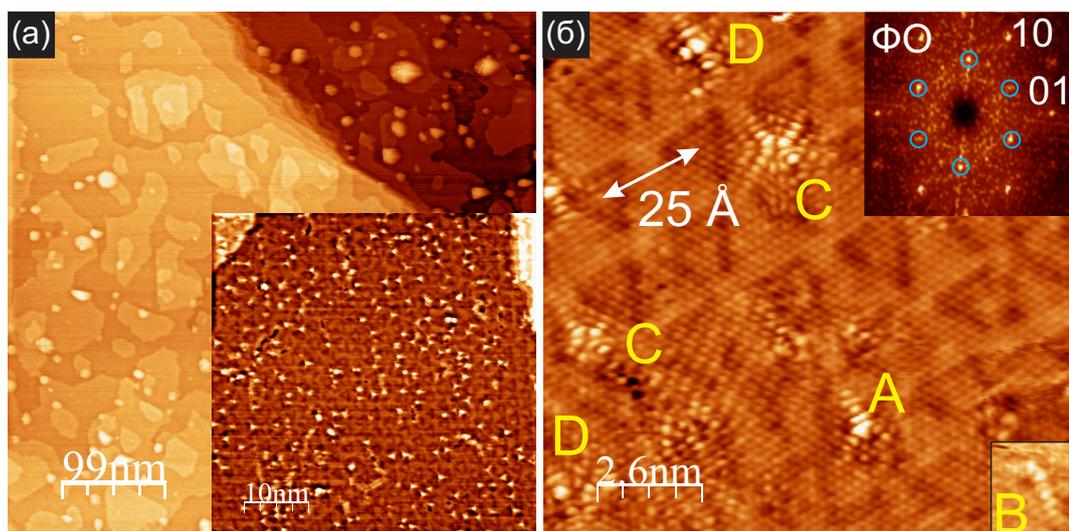


Рисунок 5.11. (а) Обзорное СТМ-изображение ($4950 \times 4950 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1512 \text{ мВ}$) поверхности системы N-Gr/Au/Ni(111). На вставке представлено подробное СТМ-изображение ($505 \times 505 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -131 \text{ мВ}$) с дефектами и сверхструктурой в виде треугольных петлевых дислокаций. (б) СТМ-изображение с атомным разрешением ($129 \times 129 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.2 \text{ нА}$, $U_s = -8 \text{ мВ}$) поверхности N-графена с характерными дефектами. На вставке сверху приводится соответствующий Фурье-образ. Рефлексы, соответствующие сверхструктуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, отмечены голубым цветом. Буквами на (б) обозначены типы центров рассеяния, центр В показан в виде вставки в правом нижнем углу (б)

Последнее означает, что золото находится в интерфейсе Gr/Ni(111) в виде монослоя или очень разбавленного AuNi сплава. Не наблюдалось изменения четкости треугольных петлевых дислокаций на террасах разной высоты. Это свидетельствует, что под графеном находится одиночный слой золота (см. Раздел 5.1).

В работах [9, 10] методами РФЭС и ФЭСУР показано, что после интеркаляции золота в интерфейс N-Gr/Ni(111), атомы азота, встроенные в графен, сохраняются, а графен приобретает электронный спектр «квазисвободного» графена. На Рисунке 5.11б помимо решетки графена присутствует структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, образованная стоячими электронными волнами рядом с дефектами. Данная структура отчетливо видна на Фурье-образе на Рисунке 5.11б (вставка сверху). Наличие структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ свидетельствует о сильном ослаблении взаимодействия графена с подложкой (см. Раздел 5.1). В нашем случае после интеркаляции золота сигнал от азота находится на уровне шума при оже-анализе. Тем не менее, мы

полагаем, что графен остается легированный атомами азота. Аргументом для этого выступает наличие довольно высокой концентрации дефектов на поверхности графена после интеркаляции N-графена: на Рисунке 5.11а (вставка) приводится СТМ-изображение, где яркие точки соответствуют дефектам в графене. В Разделе 5.1 было показано, что в случае нелегированного графена концентрация дефектов на поверхности значительно падает после интеркаляции: от значения $1 \div 2$ % до значения не более 0.02 %, т.е практически все Ni-дефекты исчезают. Концентрация всех дефектов в N-Gr/Ni(111) была порядка 2 % вместе с N-центрами с концентрацией в диапазоне $0.1 \div 0.4$ %, а после интеркаляции золота концентрация упала до уровня 0.3 %, в связи с этим мы полагаем, что большая часть данных дефектов связана с внедрением атомов азота в решетку графена. Незначительное увеличение концентрации N-центров укладывается в рамки того, что в случае N-Gr/Ni(111) была сделана оценка нижней границы концентрации азотных центров при анализе СТМ-данных.

На Рисунке 5.11б и вставке снизу представлены характерные типы дефектов, наблюдаемых на поверхности N-Gr/Au/Ni(111): (тип А) – дефект в виде трехлучевой звезды; (тип В) – дефект в виде двухлучевой звезды; (тип С) – дефект с осевой симметрией 4-го порядка; (тип D) – дефект прямоугольной формы. Интерференционная картина дефекта типа А может быть вызвана азотным дефектом замещения, пиридиновым дефектом или дефектом замещения трех атомов углерода тремя атомами азота [115, 223]. Ранее, в Разделе 4.3, было показано, что в графене до интеркаляции встречались N-центры, образованные замещением одного атома углерода (тип 1) и дефекты замещения трех атомов углерода тремя атомами азота (тип 4). Дефекты типа В, в соответствии с данными работ [223, 224], имеют структуру замещения двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях одной подрешетки. Азотные центры с такой структурой встречались на поверхности до интеркаляции (тип 3) (см. Раздел 4.3). Вид дефекта типа С хорошо согласуется с симулированным СТМ-изображением дефекта замещения двух атомов углерода двумя атомами азота в ближайших положениях в работе [224].

Дефекты с такой структурой встречались до интеркаляции (тип 2). Дефекты типа D наблюдались в работе [115], однако их структура не была установлена. Мы также пока затрудняемся дать интерпретацию дефекта D. Дефекты типа A и B встречались в виде двух ориентаций – одна получается из другой путем разворота на 180° в плоскости поверхности. Это означает, что внедрение азота происходит в обе подрешетки графена. Явной асимметрии не наблюдается в расположении N-центров по подрешеткам графена.

5.3. Интеркаляция кислорода в интерфейс Gr/Ni(111)

В данном разделе представлено комплексное структурное исследование интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111), выполненное с использованием сканирующей туннельной микроскопии при температуре жидкого азота ($-197^\circ\text{C}=77\text{ K}$). Интеркаляция кислорода проводилась при температурах 120 и 250°C .

5.3.1. Синтез графена на поверхности Ni(111)

При исследовании интеркаляции кислорода целенаправленно была подготовлена поверхность Ni(111), покрытая как графеном (1×1), так и развернутым графеном. Соответствующее СТМ изображение показано на Рисунке 5.12а. Детальный анализ поверхности с помощью СТМ показал, что большая часть поверхности представлена графеном (1×1), в то время как домены с развернутым графеном занимают не более 3 % от общей площади.

Области с развернутым графеном находятся рядом со ступенями, как на Рисунке 5.12а. Благодаря высокой гофрировке, домены с развернутым графеном выглядят выше на $0.2\div 0.4\text{ \AA}$, чем области с графеном (1×1).

5.3.2. Интеркаляция O при 120 °C в графен на поверхности Ni(111)

5.3.2.1. Хемосорбированный кислород под графеном

На Рисунке 5.12б представлено СТМ-изображение, полученное после адсорбции O_2 в количестве 3.6×10^7 Ленгмюр на поверхность Gr/Ni(111) при температуре 120 °C. В оже-спектрах такое количество кислорода на поверхности образца зафиксировано не было, однако, СТМ-измерения показали присутствие новых ярких областей около ступеней. Они были окружены более темными областями, в которых можно было различать цепочки Ni-дефектов, характерных для эпитаксиального графена. Изображение с атомным разрешением, соответствующее области в рамке, представлено на Рисунке 5.12в. Темные области соответствуют графену (1×1). Решетка графена в яркой области характеризуется разворотом на 13° относительно решетки Ni(111). Фурье-образ всего изображения на Рисунке 5.12в содержит два четких гексагона, соответствующих решеткам с неразвернутым (1×1) и развернутым графеном.

СТМ-изображение яркой области содержит дополнительную модуляцию, ранее не наблюдаемую для развернутого графена на поверхности Ni(111) до окисления. Было установлено, что высоты ярких областей, измеренных относительно областей с графеном (1×1), изменяются в зависимости от туннельного напряжения. Изменение U_s от -2 В до +2.5 В соответствует изменению высоты от $\approx 1.3 \text{ \AA}$ до $\approx -0.4 \text{ \AA}$.

Все эти наблюдения говорят о том, что яркие области можно связать с интеркаляцией кислорода под развернутый графен (Рисунок 5.12б). На Рисунках 5.12г-е представлены увеличенные СТМ-изображения области "R" на Рисунке 5.12б, полученные при разных туннельных напряжениях. При $U_s = -42 \text{ мВ}$ (см. Рисунок 5.12г) наблюдается только атомная модуляция, соответствующая графену. При увеличении туннельного напряжения появляется сверхструктура. Мы полагаем, что она связана с атомами кислорода в промежутке между графеном и поверхностью Ni(111) (см. Рисунки 5.12д,е). При $U_s = +1500 \text{ мВ}$ решетка графена

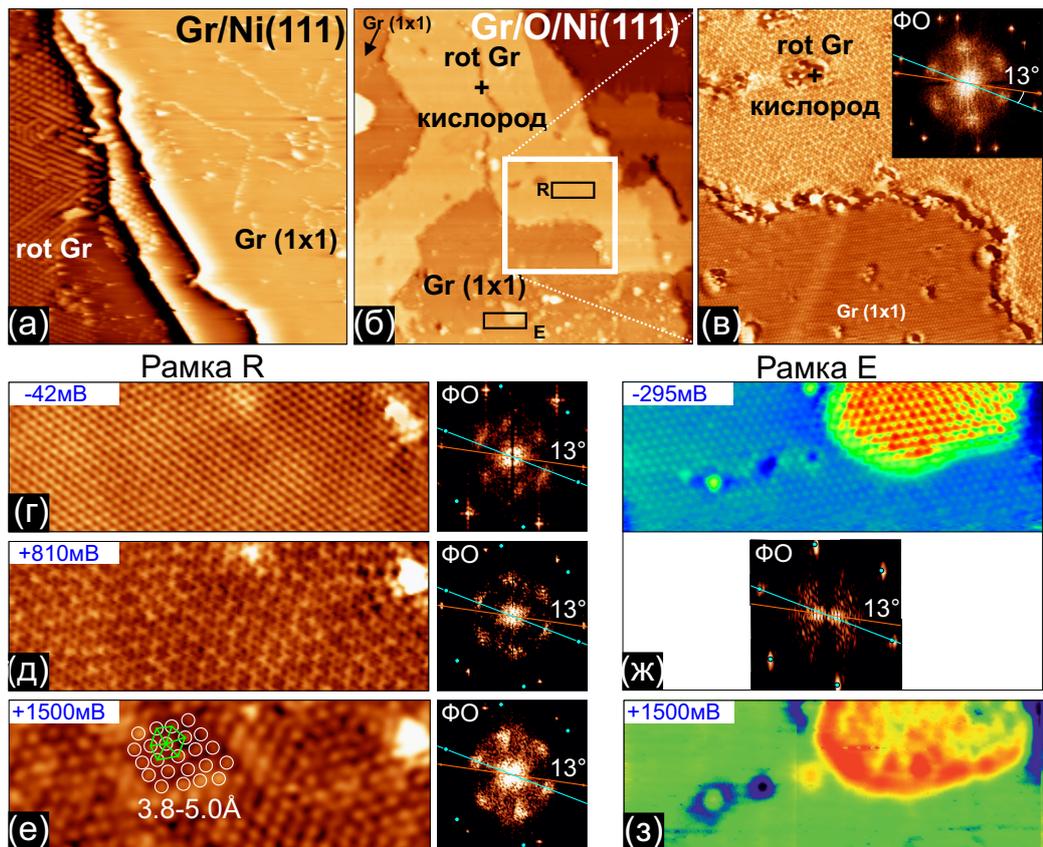


Рисунок 5.12. (а) СТМ-изображение ($771 \times 771 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.4 \text{ нА}$, $U_s = -562 \text{ мВ}$) системы Gr/Ni(111), полученной в окрестности атомных ступеней до адсорбции кислорода. Муароподобные сверхструктуры соответствуют развернутому графену, как это видно в левой части изображения. (б) СТМ-изображение ($771 \times 771 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.1 \text{ нА}$, $U_s = -1962 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) после воздействия молекулярного кислорода ($3 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, 20 мин $\Rightarrow 3.6 \times 10^7$ Ленгмюр) при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Отмечены области с (1×1) и развернутым графеном. (в) СТМ-изображение с атомным разрешением ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.1 \text{ нА}$, $U_s = -2200 \text{ мВ}$) соответствующее белой рамке на (б). Фурье-образ изображения представлен в верхнем правом углу. Можно видеть два гексагона, соответствующие решеткам (1×1) и развернутого графена (угол разворота 13°). (г-з) СТМ-фрагменты ($106 \times 38 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.0 \text{ нА}$) рамок "R" и "E" на (б), полученные при разных туннельных напряжениях. (г) Рамка "R": $U_s = -42 \text{ мВ}$; (д) Рамка "R": $U_s = +810 \text{ мВ}$; (е) Рамка "R": $U_s = +1500 \text{ мВ}$. Положения хемосорбированных атомов кислорода на поверхности Ni(111) отмечены белыми окружностями. (ж) Рамка "E": $U_s = -295 \text{ мВ}$; (з) Рамка "E": $U_s = +1500 \text{ мВ}$. Кроме того представлены Фурье-образы от всех СТМ-изображений с атомным разрешением. Фурье-образ изображений для рамки "R" демонстрирует диффузные рефлексы 2×2 , связанные с кислородной сверхструктурой. Голубые точки указывают рефлексы, соответствующие решетке Ni(111) в обратном пространстве

полностью неразличима в СТМ-изображении, в то время как слабо упорядоченная квазигексагональная структура, с расстоянием между ближайшими соседями $3.8 \div 5 \text{ \AA}$, становится более выраженной (см. белые окружности на Рисунке 5.12е). В обратном пространстве (см. изображения с Фурье-образами на Рисунках 5.12г-е) появляются новые диффузные рефлексы, отвечающие приблизительно периодичности (2×2) по отношению к решетке Ni(111).

Картина ДМЭ с диффузными рефлексами (2×2) имеет сходство с картиной дифракции для окисленной поверхности Ni(111). Действительно [225–227], на поверхности Ni(111) формируется упорядоченная структура $p(2 \times 2)$, отвечающая фазе хемосорбированного кислорода при степени покрытия 0.25 МС. При степенях покрытия $\theta > 0.27$ МС на картине ДМЭ наблюдается уширение рефлексов « 2×2 », которое объяснялось образованием доменных стенок между фазами, в которых, как было предложено, атомы кислорода занимали обе позиции г.ц.к. и г.п.у. [225–227]. При $\theta = 0.33$ МС была обнаружена хорошо определенная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [226, 227].

В этой связи пятна, наблюдаемые в СТМ-изображении на Рисунке 5.12е можно связать с атомами кислорода, адсорбированными на поверхность Ni(111) под слоем графена. Локальное покрытие кислородом оказалось равным 0.26 МС, что согласуется с данными из работ [225–227].

На участках с графеном (1×1) также появляются новые объекты после окисления при 120°C – маленькие яркие островки с характерной высотой $0.4 \div 1.3 \text{ \AA}$ относительно уровня графена (1×1) , которая зависит от туннельного напряжения. Объекты на террасах имеют такую же зависимость высоты от напряжения, что и яркие области рядом с атомными ступенями, покрытыми развернутым графеном. Поэтому их можно отнести к областям, формирующим структуру из кислорода под слоем графена.

На Рисунке 5.12ж представлено увеличенное СТМ-изображение ($U_s = -295 \text{ мВ}$) участка, отмеченного рамкой «Е» на Рисунке 5.12б. Можно наблюдать атомную модуляцию на поверхности островка и на участках окружающей

террасы, что свидетельствует об отсутствии развернутого графена. Соответствующий Фурье-образ представлен на Рисунке 5.12ж (снизу). Изменение туннельного напряжения до значения $U_s = +1500$ мВ приводит к потере атомного разрешения и появлению неупорядоченной сверхструктуры с характерным размером превышающем гофрировку графена (см. Рисунок 5.12з).

Структура, формируемая кислородом под графеном, становится более различимой на больших островках с графеном (1×1) (Рисунок 5.13а). Фурье-образ такой области представляет собой гексагон из 6 рефлексов, соответствующих совпадающим решеткам графена (1×1) и Ni(111). Кроме того, на Фурье-образе присутствует неразвернутый гексагон, состоящий из диффузных рефлексов, которые примерно соответствуют периодичности (2×2), как в случае интеркаляции кислорода под развернутый графен (см. Рисунки 5.12в-е).

На Рисунке 5.13б приведен увеличенный фрагмент изображения с Рисунка 5.13а. Можно видеть, что яркие выступы, соответствующие атомам кислорода, неэквидистантны. Они образуют цепочки в виде зигзага с расстоянием между ближайшими соседями равным 3.8 \AA . Расстояние между цепочками, измеренное в другом направлении решетки Ni(111), соответствует удвоенному параметру решетки Ni(111) (4.98 \AA). Как правило, цепочки состоят из двух или трех элементов зигзага. Поскольку из трех возможных ориентаций кислородных цепочек разной длины, каждая может существовать на поверхности Ni(111), то общая структура нестрого упорядочена. Принимая во внимание, что каждый выступ (узел) в структуре цепочки соответствует атому кислорода, из экспериментальных данных можно оценить степень покрытия как 0.28 МС. Расстояние O–O, равное 3.8 \AA , идеально соответствует расстоянию между положениями г.ц.к.-г.п.у. в решетке Ni(111). Следовательно поведение кислорода на поверхности Ni(111) под графеном следует сценарию, описанному в ДМЭ исследованиях [225–227], в которых было предсказано одновременное занятие положений г.ц.к. и г.п.у.

На Рисунке 5.13в представлено увеличенное СТМ-изображение фрагмента (б) вместе с наложенными решетками Ni(111) (голубой цвет) и графеном (зеле-

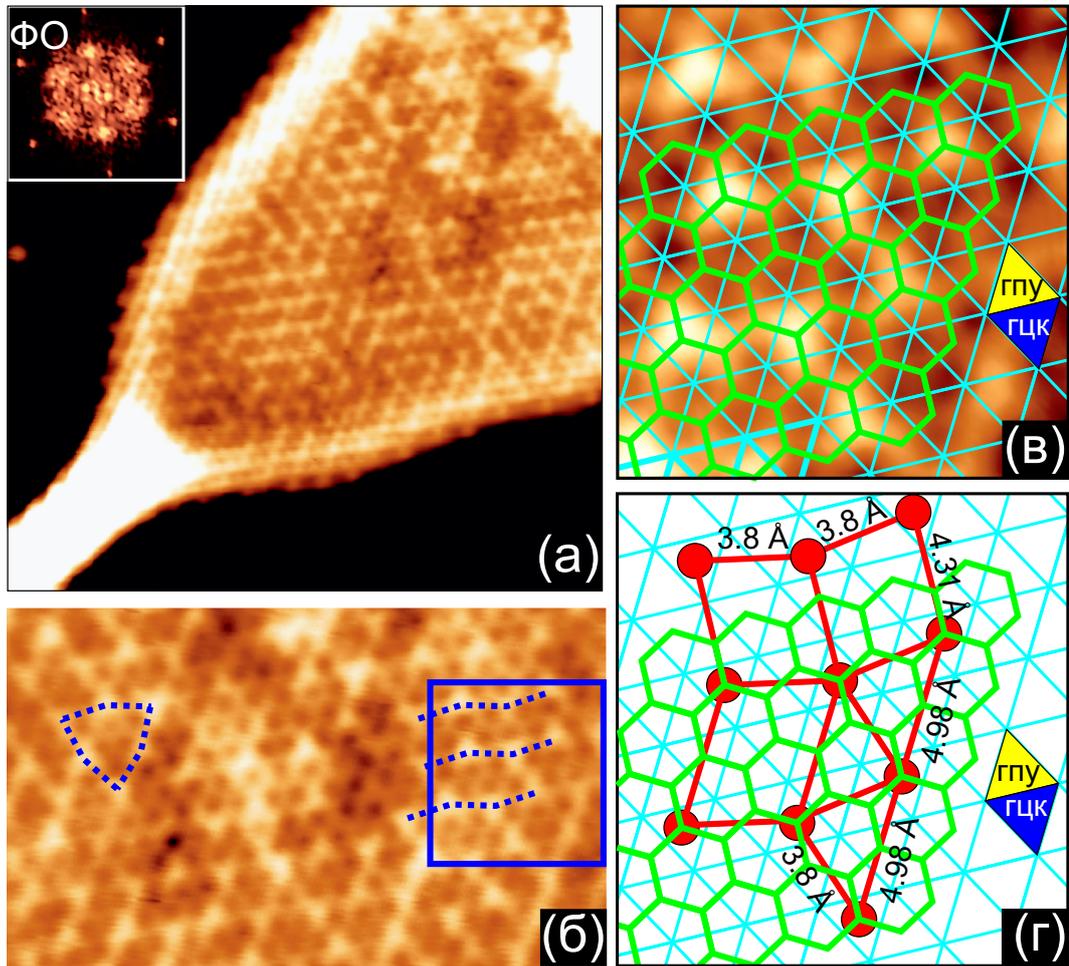


Рисунок 5.13. (а) СТМ-изображение ($90 \times 89 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.7 \text{ нА}$, $U_s = +1962 \text{ мВ}$) островка с атомами кислорода под графеном (1×1). И графен, и кислородная структура видны на изображении. Фурье-образ, показанный на вставке в верхнем левом углу, представляет гексагон, соответствующий решетке графена (1×1), и диффузные рефлексы 2×2 . (б) Фрагмент СТМ-изображения из (а). Зигзагообразные цепочки из ярких выступов, соответствующих атомам кислорода под графеном, отмечены пунктирными линиями. (в) Фрагмент СТМ-изображения, отмеченный на (б) синим квадратом с наложенными решетками графена и Ni(111). Положения г.ц.к. и г.п.у. в решетке Ni(111) отмечены синим и желтым цветами. (г) Модельная схема, показывающая наложение структур графена, Ni(111) и кислорода. На схеме указаны характерные расстояния. Атомы кислорода показаны красным цветом

ный цвет). Наложение решетки Ni(111) на СТМ-изображения было выполнено таким образом, чтобы все атомы кислорода оказались в положениях с симметрией 3 порядка (г.ц.к. или г.п.у.). Рисунок решетки графена был выполнен согласно ее прямому наблюдению на СТМ-изображении. На Рисунке 5.13г представлена модельная схема, содержащая цепочки кислорода, и решетки графена, и Ni(111). Дальнейший анализ показал, что атомы кислорода оказываются в положениях строго под атомами углерода. Решетка графена оказывается сдвинутой в положения г.ц.к.-г.п.у. относительно решетки Ni(111). Стоит отметить, что такая упаковка графен-Ni(111) является энергетически невыгодной для системы Gr/Ni(111) без кислорода [45, 82]. Вероятно такая упаковка стабилизирована связями С–О. Другим следствием изменения упаковки графена на поверхности Ni(111) может выступить образование складок и «пузырей» в графене после интеркаляции кислорода.

Таким образом, первый этап интеркаляции кислорода под графен – это формирование слабо разупорядоченного слоя хемосорбированного кислорода на поверхности Ni(111), который характеризуется периодом близким к (2×2) и степенью покрытия $\approx 0.26 \div 0.28$ МС. Такие структуры формируются на участках (1×1) и развернутого графена. Также было установлено, что интеркаляция происходит намного быстрее на доменах развернутого графена, что согласуется с результатами работы [15]. Действительно, согласно Рисунку 5.12б, доза 3.6×10^7 Ленгмюр приводит к полной интеркаляции кислорода под домены с развернутым графеном, в то время как области с интеркалятом под графеном (1×1) оставались очень малыми.

5.3.2.2. Слой NiO(100) под графеном

По мере дальнейшей адсорбции кислорода область со структурами интеркалята растет. На Рисунке 5.14а показано характерное СТМ-изображение, полученное после максимальной используемой дозы 4.0×10^{10} Ленгмюр, которой

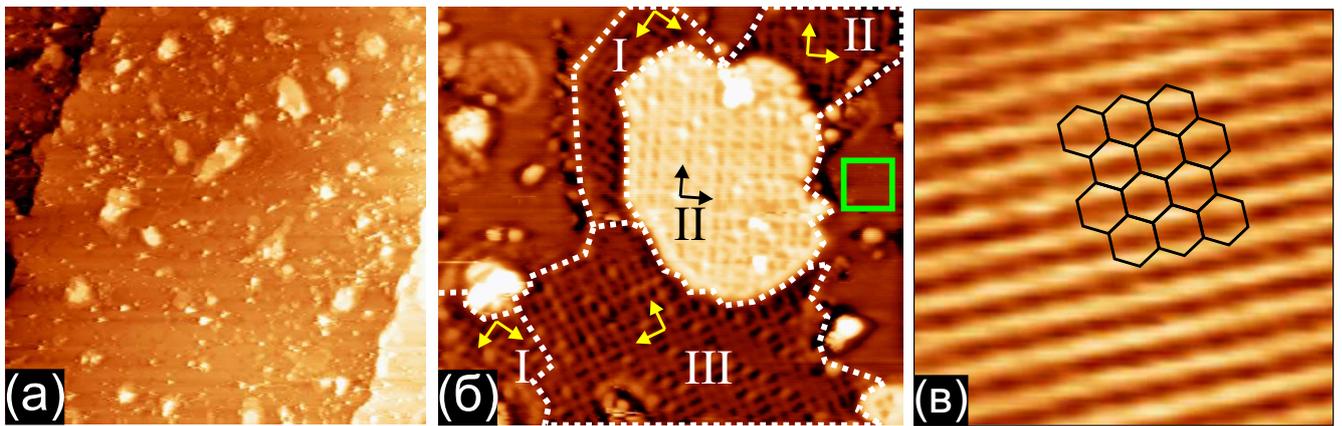


Рисунок 5.14. (а) СТМ-изображение ($1460 \times 1460 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.7 \text{ нА}$, $U_s = -1900 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) после воздействия молекулярного кислорода (5.5 Торр, 120 мин $\Rightarrow 4 \times 10^{10}$ Ленгмюр) при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Наблюдаются многочисленные островки с двойными террасами на атомных террасах. (б) СТМ-изображение ($222 \times 201 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.3 \text{ нА}$, $U_s = +2500 \text{ мВ}$) характерного островка с двойными террасами. Граница островка и границы между доменами с различной ориентацией «квадратной» структуры отмечены пунктирными линиями. (в) СТМ-изображение ($25 \times 25 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.3 \text{ нА}$, $U_s = -1700 \text{ мВ}$) атомной решетки графена (1×1) в области, отмеченной на (б) зеленым квадратом. В качестве ориентира показана схематическая решетка графена

соответствовала величина 0.06 отношения интенсивностей O (KLL)/Ni ($L_{2,3}VV$) линий в ЭОС. Помимо областей со сверхструктурой (2×2) под графеном, были обнаружены новые области, выглядящие как яркие островки на террасах. На Рисунке 5.14б представлен фрагмент СТМ-изображения ($U_s = +2.5 \text{ В}$) островка с двумя террасами и новой характерной «квадратной» сверхструктурой. Нижняя терраса островка не наблюдается на обзорном СТМ-изображении, т.к. ее высота близка к высоте окружающих областей графена. Верхняя терраса имеет высоту на $\approx 2 \text{ \AA}$ выше, чем нижняя, т.е. разница составляет величину равную высоте атомной ступени поверхности Ni(111). На изображении можно видеть три возможные ориентации «квадратной» сверхструктуры, соответствующим трем направлениям симметрии поверхности Ni(111), отмеченных на Рисунке 5.14б как I, II, III. Как можно видеть из фрагмента на Рисунке 5.14в, рассматриваемый островок окружен графеном (1×1) на поверхности Ni(111). Стоит отметить, что первые маленькие островки с «квадратной» сверхструктурой могут наблюдаться уже при дозах кислорода 3.6×10^7 Ленгмюр. Однако данная структура интеркалята становится

доминирующей после дозы 2.4×10^9 Ленгмюр.

На Рисунках 5.15а,б представлены два СТМ-изображения «квадратной» сверхструктуры, наблюдаемые при туннельных напряжениях +1121 мВ и +1963 мВ, соответственно. При $U_s = +1121$ мВ отчетливо наблюдается атомная структура графена, в то время как при +1963 мВ становится более выраженной «квадратная» структура. Сверхструктура состоит из квадратных и прямоугольных элементов, как отмечено на Рисунках 5.15в,г. Размер большего квадрата равен приблизительно $9.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$, а размер малого квадрата $6.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$. Размер прямоугольников составляет $6.1 \times 9.1 (\pm 0.2 \text{ \AA})$. Измерения были сделаны прямо на СТМ-изображениях.

Наблюдение характерной «квадратной» сверхструктуры очень схоже со случаем окисления поверхности Ni(111), при котором наблюдалась сеть без дальнего порядка из прямоугольных и квадратных ячеек [228, 229]. Размеры этих ячеек находятся в хорошем согласии с нашими данными. Характерные квадраты и прямоугольники в системе O/Ni(111) были интерпретированы как локальные $p(2 \times 2)$, $p(2 \times 3)$, $p(3 \times 2)$, $p(3 \times 3)$ реконструкции слоя NiO(100), вызванные поверхностным напряжением. Поэтому можно полагать, что данные формы схожи со слоем NiO(100) под графеном.

Для более глубокого анализа атомной структуры оксида никеля, были рассмотрены Фурье-образы СТМ-изображений системы Gr/NiO(100)/Ni(111) (см. Рисунки 5.15д,е). Было обнаружено, что Фурье-образ СТМ-изображения при +1963 мВ содержит рефлексы, которые можно разделить на несколько групп. Первая группа содержит в виде гексагона шесть рефлексов, описывающих атомную решетку графена. Вторая группа рефлексов (отмечена окружностями голубого цвета) содержит четыре рефлекса, которые можно связать с атомной решеткой NiO(100). Третья группа содержит рефлексы соответствующие сверхструктуре. Решетка графена была использована как репер для расшифровки структуры оксида никеля. Также она была использована для выравнивания искаженных параллелограммов в СТМ-изображениях и их Фурье-образах, которые были вызваны

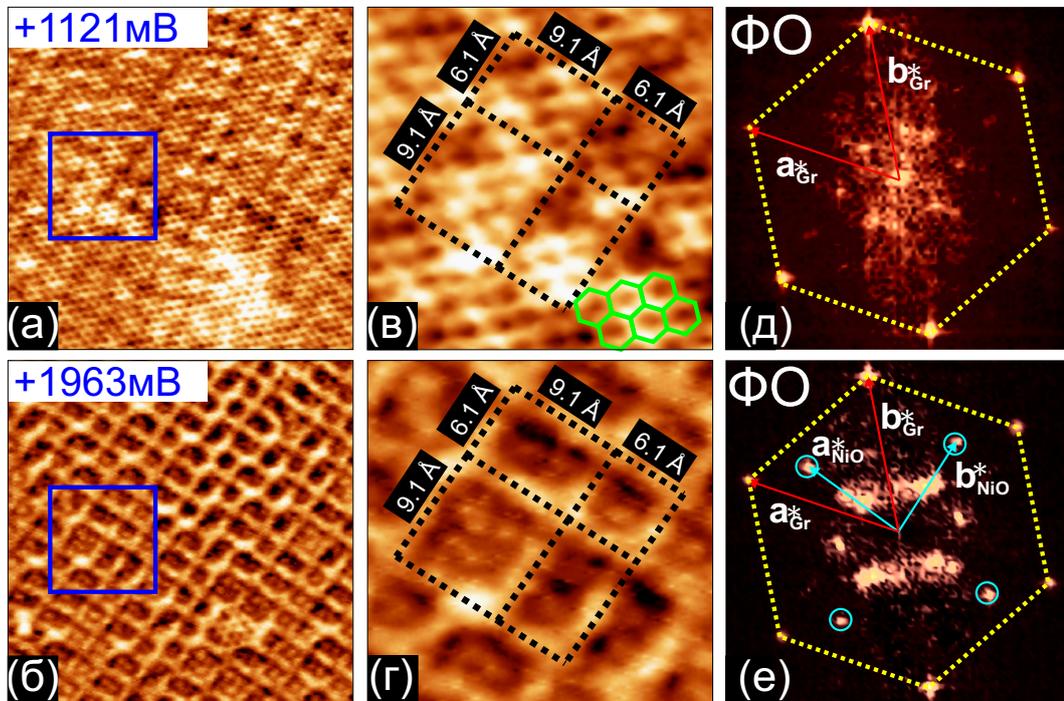


Рисунок 5.15. (а),(б) СТМ-изображения с атомным разрешением ($101 \times 106 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.7 \text{ нА}$) одной и той же области с «квадратной» сверхструктурой, полученные при туннельных напряжениях +1121 мВ и +1963 мВ, соответственно. СТМ-изображение на (а) показывает в основном атомную гофрировку характерную для графена (1×1) (см. также фрагмент на (в)), в то время как СТМ-изображение (б) – детали сверхструктуры. Увеличенный фрагмент (б) показан на (г) с наложенной сеткой, показывающей присутствие квадратов и прямоугольников с характерными размерами 6.1 \AA и 9.1 \AA . (д),(е) Фурье-образы СТМ-изображений (а) и (б), соответственно. Гексагон с желтыми пунктирными сторонами соответствует решетке графена (1×1) в обратном пространстве. Изображение на (е) содержит дополнительные рефлексы (отмечены голубыми окружностями), соответствующие решетке NiO(100). Векторы решеток графена и NiO(100) в обратном пространстве отмечены красным и голубым цветами, соответственно

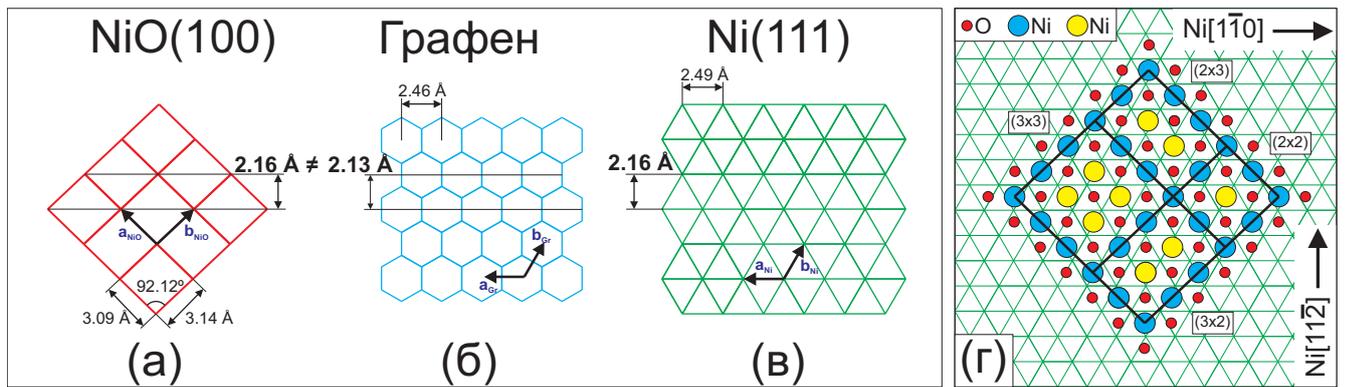


Рисунок 5.16. (а) Модельная схема решетки NiO(100) в реальном пространстве и ее базисные векторы, рассчитанные из Фурье-образа на Рисунке 5.15е. (б) Модель решетки графена (1×1) в реальном пространстве. (в) Модель решетки Ni(111). Для всех модельных схем указаны их параметры решеток, а также расстояния между рядами в направлении Ni[11 $\bar{2}$]. (г) Модельная схема структуры NiO(100) на поверхности Ni(111). Атомы кислорода показаны красными кругами. Атомы никеля показаны голубым и желтым цветами. Желтые круги соответствуют маленьким выступам, наблюдаемым в квадратах и прямоугольниках на Рисунке 5.15г. Модель на (г) построена с использованием геометрии решетки NiO(100), приведенной на (а). В целом, она соответствует слегка искаженной модели поверхности NiO(100)/Ni(111), предложенной в работе [229], и содержит ячейки с $p(2 \times 2)$, $p(2 \times 3)$, $p(3 \times 2)$, $p(3 \times 3)$ реконструкции NiO(100)

температурным дрейфом и крипом керамики. Дальнейший анализ показал, что рефлексы, отвечающие решетке NiO(100), не образуют идеальный квадрат. В действительности, существует небольшая разница в длинах векторов \mathbf{a}^*_{NiO} и \mathbf{b}^*_{NiO} и угол между ними составляет $\approx 88^\circ$ скорее, чем 90° .

Следующим этапом было вычисление параметров решетки NiO(100) в реальном пространстве, используя вектора обратной решетки графена \mathbf{a}^*_{NiO} и \mathbf{b}^*_{NiO} как реперы (см. Рисунок 5.16а). Было найдено, что решетка NiO(100) в реальном пространстве описывается параллелограммом со сторонами 3.14 \AA и 3.09 \AA и углом 92.1° , т.е. он слегка искажен по отношению к плоскости (100) объемного кристалла NiO ($a_{NiO(100)} = 2.95 \text{ \AA}$). На Рисунках 5.16а,б представлены решетка NiO(100) вместе с решеткой из гексагонов, соответствующей решетке графена ($a_{Gr} = 2.46 \text{ \AA}$). Можно видеть, что расстояния между рядами графена и NiO(100), измеренное в направлении $\langle 11\bar{2} \rangle$ грани Ni(111), близки друг к другу: 2.13 \AA и 2.16 \AA , но не совпадают. Принимая во внимание, что параметр решетки Ni(111) равен 2.49 \AA ,

можно вычислить расстояние между рядами Ni(111): $2.49 \times (\frac{\sqrt{3}}{2}) \approx 2.16 \text{ \AA}$ (см. Рисунок 5.16в). Видно, что расстояние между рядами в NiO(100) и в Ni(111) практически совпадают, т.е. решетка оксида никеля прикреплена к подложке. Данный вывод означает, что слой NiO(100) сильно связан с подложкой Ni(111). Следовательно графен оказывается слабо связан с подложкой.

На Рисунке 5.16г представлена структурная модель системы NiO(100)/Ni(111), в согласии с нашими данными и результатами работы [229]. Принимая во внимание, что при положительном туннельном напряжении только атомы Ni видимы в СТМ [230], можно заключить, что яркие границы соответствуют атомам Ni.

Поскольку слой NiO(100) образуется на поверхности Ni(111) при покрытиях превышающих характеристики хемосорбированного слоя, можно заключить, что «квадратная» сверхструктура образуется под графеном из-за большего количества атомов кислорода в интерфейсе графен/никель. Острова интеркалята с «квадратной» сверхструктурой всегда состояли из двух атомных террас. Такое поведение может быть объяснено низкой плотностью атомов Ni в слое NiO(100) по сравнению с плотностью в слое объемного Ni(111). Следовательно излишек атомов Ni должен быть вытеснен с поверхности при формировании слоя NiO(100). Поскольку диффузия этих атомов под слоем графена может быть ограничена, они формируют дополнительную никелевую террасу, также покрытую «квадратной» сверхструктурой. Следовательно можно заключить, что вторым этапом интеркаляции кислорода при 120 °С является формирование сверхструктуры NiO(100) в интерфейсе Gr/Ni(111).

Стоит отметить, что, не смотря на огромную дозу O₂ (4×10^{10} Ленгмюр), доля площади на поверхности, покрытая структурами интеркалята (как хемосорбированной, так и оксидной), остается довольно низкой, около 20 % (см. Рисунок 5.14а). Как было показано ранее, интеркаляция под развернутым графеном происходит намного быстрее, чем в областях с графеном (1×1). Следовательно скорость интеркаляции должна снизиться после образования слоя NiO(100) под

развернутым графеном. Принимая во внимание, что доля площади на поверхности с развернутым графеном не превышала 3 %, дальнейшая скорость интеркаляции определяется механизмом интеркаляции под графен (1×1).

Принимая во внимание, что Ni-дефекты служат основным каналом для интеркаляции золота под графен, можно полагать, что и в рассматриваемом случае интеркаляция кислорода под графен (1×1) происходит через Ni-дефекты. Распределение таких дефектов неоднородно на поверхности: чаще всего данные дефекты локализованы на небольшой площади, формируя цепочки. Не смотря на то, что детальный механизм интеркаляции кислорода не ясен, мы полагаем, что интеркаляция происходит в участках с большой концентрацией таких дефектов. Таким образом число входных каналов для прохождения кислорода оказывается ограниченным. Данное утверждение подтверждается наблюдением массива островков с двумя террасами и интеркалированным кислородом (см. Рисунок 5.14). По мере увеличения адсорбции кислорода наблюдается увеличение площади с двойной террасой. Скорость роста NiO(100) под графеном определяется диффузией атомов кислорода и никеля. Размер слоя NiO(100) увеличивается, поэтому требуется много больше времени для того, чтобы атомы кислорода достигли края островка, начиная с входных каналов. Следовательно скорость интеркаляции должна падать с увеличением площади покрытия кислородом при заданной температуре, а значит следует увеличить температуру для формирования интеркалята на всей поверхности за разумное время.

5.3.3. Интеркаляция кислорода в графен на поверхности Ni(111) при 250 °C

Исследование интеркаляции кислорода при 250 °C было продолжено без переподготовки системы, т.е. использовалась система Gr/Ni(111), содержащая около 20 % площади с интеркалятом кислорода (см. Рисунок 5.14а). Доза $\approx 2.4 \times 10^6$ Ленгмюр привела в ЭОС к росту отношения пиков (O (KLL)/Ni ($L_{2,3}VV$)) до значения 0.64. Согласно характерному СТМ-изображению, приведенному на Рисунке 5.17а,

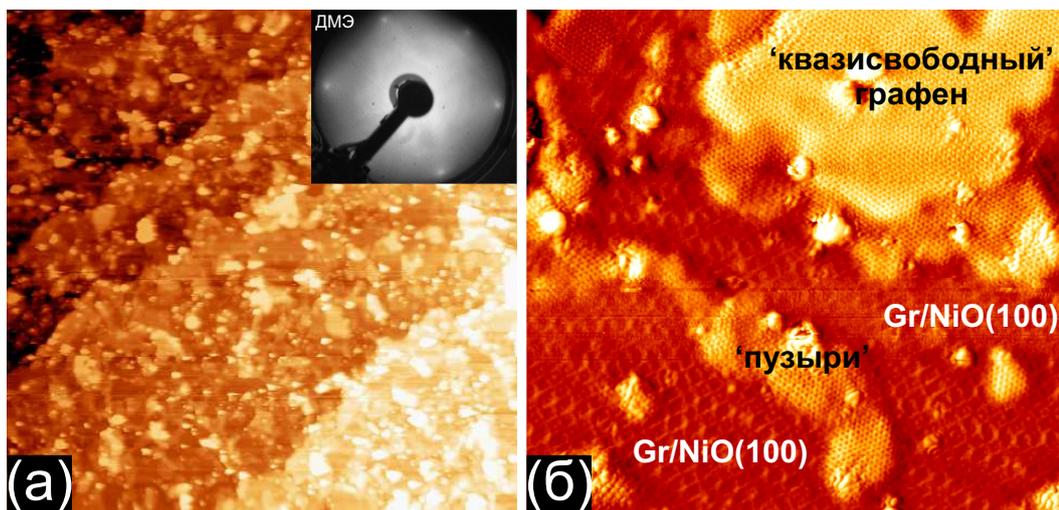


Рисунок 5.17. (а) СТМ-изображение ($1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.8 \text{ нА}$, $U_s = +2000 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) с уже проведенной интеркаляцией при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. Рисунок 5.14а) после дополнительной дозы молекулярного кислорода ($2 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $20 \text{ мин} \Rightarrow 2.4 \times 10^6 \text{ Ленгмюр}$) при $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Соответствующая картина ДМЭ ($E_p = 60 \text{ эВ}$) показана во вставке в правом верхнем углу. (б) Фрагмент с атомным разрешением ($244 \times 232 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.8 \text{ нА}$, $U_s = +1500 \text{ мВ}$) СТМ-изображения на (а), показывающий сосуществование областей с «квадратной» сверхструктурой, «квазисвободным» графеном и графеновых «пузырей»

вся поверхность покрыта интеркалированным кислородом под графеном. Картина ДМЭ от системы показана во вставке. Как и до момента напуска кислорода, ДМЭ содержит только один гексагон из рефлексов, соответствующих решеткам графена (1×1) и Ni(111). Следует отметить появление сильного диффузного фона. Тем не менее на дифракционной картине не наблюдаются арки, характерные для доменов развернутого графена.

На Рисунке 5.17б представлен фрагмент поверхности, полученный с атомным разрешением. Видно, что большая часть поверхности покрыта «квадратной» сверхструктурой, соответствующей слою NiO(100) между решетками Ni(111) и графена. Однако на СТМ-изображении также наблюдаются новые типы островков, отмеченные как «квазисвободный» графен на Рисунке 5.17б и графеновые «пузыри». По крайней мере 60 % поверхности было представлено «квадратной» сверхструктурой NiO(100) с оставшейся поверхностью (40 %) соответствующей «свободно висящему» графену.

Области с «квазисвободным» графеном имеют высокую атомную гофрировку в сравнении с остальными структурами интеркалята, наблюдаемыми при более низком кислородном покрытии. Более того, отчетливо наблюдается эффект электронного рассеяния, который свидетельствует о квазисвободной природе графена. Никакой явной сверхструктуры не наблюдалось в данных областях ни при каких туннельных напряжениях. Данные наблюдения означают, что графен в этих областях практически не связан с подложкой. Возможная гипотеза, объясняющая данный тип островков, заключается в образовании двойного слоя оксида никеля. Однако данная идея требует подтверждения в дальнейших исследованиях.

Нельзя с полной уверенностью сказать, что явилось причиной образования графеновых пузырей. Образование слоя NiO(100) под графеном сопровождается большим массопереносом атомов Ni. Следовательно нельзя исключить, что складки и пузыри являются результатом латерального сдвига графенового слоя.

5.3.4. Сравнение с результатами предыдущих исследований

В данном разделе вернемся к обсуждению наших результатов в сравнении с предыдущими работами по интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111).

Нет сомнений, что интеркаляция кислорода может привести к отщеплению графена от подложки, а также к исчезновению гибридизации π -состояний графена с объемными d-состояниями никеля. Это подтверждается нашими СТМ-измерениями, демонстрирующими стоячие электронные волны с характерной структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [193], как результат рассеяния электронов на дефектах и границах интеркалированных областей (см. например Рисунок 5.176).

Отсоединение графена от никелевой подложки за счет интеркаляции кислорода было продемонстрировано с использованием ФЭСУР в работах [14, 15]. Однако существует расхождение в ФЭСУР-данных, опубликованных в этих работах. В работе [14] наблюдался сдвиг положения конуса Дирака вверх на 0.69 эВ относительно E_f , что указывает на p-тип проводимости, в то время как в работе [15]

сообщали о легком (0.12 эВ) легировании с появлением n-типа проводимости.

В наших СТМ-данных однозначно показано существование различных структур интеркалированного кислорода в зависимости от условий подготовки, решающее данную проблему. Интеркаляция кислорода в работе [14] проводилась при 120 °С, поэтому мы полагаем, что предпочтительная структура интеркалированного кислорода отвечает сжатому хемосорбированному слою, как показано на Рисунке 5.12 и Рисунке 5.13. Данная идея согласуется с теоретической работой [231], где показано, что легирование с р-типом проводимости является характерной особенностью кислородного монослоя со структурой (2×2) в интерфейсе Gr/Ni(111). Авторами работы [14] была предложена модель с тонким слоем NiO(111) между графеном и никелем, которая, согласно их ТФП-расчетам, отлично согласуется с их ФЭСУР-спектром. В наших СТМ-исследованиях мы никогда не наблюдали признаков образования NiO(111) под слоем графена. Вместо этого мы наблюдали «квадратную» сверхструктуру, которая может быть описана с точки зрения слоя NiO(100). Стоит отметить, что эволюция структур интеркалята, сообщаемая в работе [15], хорошо согласуется с нашими СТМ-наблюдениями. Методами РФЭС, ФЭСУР, ДМЭ и РФЭД авторы установили, что интеркаляция, проводимая при 200 °С, приводила к последовательному формированию хемосорбированного монослоя и тонкого слоя NiO(100) под графеном.

Еще один интересный вопрос касался возможной модификации графена после интеркаляции кислорода. Данный вопрос возник в работе [14]. В частности, появление ярких арок в картине ДМЭ после интеркаляции кислорода было отнесено к развороту графена из-за большого рассогласования между решетками графена и NiO(111). Мы не можем подтвердить данное наблюдение. В наших экспериментах не было обнаружено увеличение доли доменов с развернутым графеном с ростом дозы кислорода. Наши данные также согласуются с данными в работе [15].

Стоит также отметить, что ХОГФ-метод формирования графена на поверхности Ni(111) часто приводит к образованию многочисленных доменов развернутого

графена [77, 78, 215] (подробнее см. Раздел 1.4). Мы полагаем, что так было и в работе [14]. С нашей точки зрения появление интенсивных арок в картине ДМЭ может быть объяснено ослаблением рефлексов от подложки Ni(111) в результате дополнительного экранирующего слоя кислорода. Изначально присутствующие домены развернутого графена в [14] коррелирует с относительно маленькой дозой кислорода 1.35×10^6 Ленгмюр (5×10^{-4} мбар в течение 60 мин), которая была использована авторами, чтобы осуществить полную интеркаляцию поверхности при температуре 120 °С. Согласно нашим данным, доза 4×10^{10} Ленгмюр приводила к формированию интеркалята не более 20 % от всей площади в случае графена (1×1).

5.4. Выводы к Главе 5

1. Интеркалят золота в системе Gr/Ni(111) всегда представлен одиночным слоем Au или однослойным сплавом AuNi. В случае графена (1×1) интеркалят всегда имеет структуру треугольных петлевых дислокаций с периодом 25 Å. Структуры интеркалята не зависят от количества золота под графеном в отличие от структуры Au на поверхности Ni(111) без графена.

2. Установлено, что температура 450 °С является оптимальной для интеркаляции золота под графен, выращенный на поверхности Ni(111) в результате ТПР-синтеза: активно происходит процесс интеркаляции и сохраняется целостность графена. Установлено, что интеркаляция монослоя золота при 450 °С в интерфейс Gr/Ni(111), где графен получен методом ТПР, обеспечивает формирование однослойного монокристалла графена размером с подложку. В данной системе графен в окрестности точки Дирака обладает законом дисперсии схожим с законом дисперсии свободновисящего графена. При интеркаляции золота значительно сокращается концентрация Ni-дефектов в графене: с уровня 1÷2 % до 0.02 %.

3. Установлены экспериментально два канала интеркаляции золота: проник-

новение через графен на ступенях Ni(111), проникновение через Ni-дефекты в графене.

4. Система Gr/Au/Ni(111) устойчива к прогреву при температурах 450÷500 °С. При температурах 500÷650 °С графен разрушается, а на поверхности образца помимо областей Au/Ni(111) образуются области со структурой (5×5), (6×6). Мы полагаем, что данные структуры образованы из кластеров, состоящих из золота и серы.

5. Обнаружено, что золотые наночастицы с высотой 10÷35 Å на поверхности Gr/Ni(111) устойчивы к интеркаляции.

6. Установлено, что интеркаляция золота в интерфейс N-Gr/Ni(111) сохраняет целостность графена, сохраняет концентрацию N-центров, но при этом приводит практически к полному исчезновению Ni-дефектов. При интеркаляции золото формирует монослойное покрытие или сильно разбавленный сплав Au–Ni в интерфейсе N-Gr/Ni(111) со структурой треугольных петлевых дислокаций $(10.9 \times 10.9) \pm 1.5$ в параметрах решетки Ni(111).

7. Обнаружено, что кислород проникает в промежуток между графеном и никелем при температурах 120 °С и 250 °С, а также, что скорость интеркаляции под домены с развернутым графеном намного выше, чем под графен (1×1). Интеркаляция кислорода не разрушает графеновый слой при данных температурах.

8. При температуре 120 °С скорость проникновения кислорода под графен (1×1) очень низка: доза O₂ 4×10^{10} Ленгмюр приводит к интеркаляции всего 20 % площади поверхности. При этих же условиях все области под доменами развернутого графена становятся полностью проинтеркалированы. Обнаружены две структуры, образованные кислородом на поверхности Ni(111) под графеном после адсорбции O₂ при 120 °С: неупорядоченный сжатый монослой атомарного хемосорбированного кислорода со структурой p(2×2) и однослойный оксид никеля с ориентацией грани (100). Не было установлено признаков образования структуры NiO(111).

9. При температуре 250 °С интеркаляция происходит значительно быстрее,

чем при 120 °С. Обнаружено два типа областей с интеркалятом: одиночный слой NiO(100) (схожий со случаем при 120 °С) и слой с «квазисвободным» графеном без какой-либо дополнительной структуры, кроме атомной модуляции графена. Мы полагаем, что данные области связаны с образованием двойного слоя NiO(100) под графеном.

Материалы Главы опубликованы в работах [212, 232–235].

Заключение

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Предложен и реализован способ синтеза нелегированного графена на основе эпитаксиального роста из молекул пропилена на грани (111) монокристалла никеля, позволяющий создавать монокристаллы графена (1×1) размером с подложку. Данный способ синтеза, так называемый термопрограммируемый рост (ТПР), состоит из адсорбции пропилена при комнатной температуре и последующего отжига при 500 °С в условиях сверхвысокого вакуума.
2. Установлено, что наблюдаемые в СТМ-изображениях графена единичные атомные дефекты и гирлянды из таких дефектов имеют структуру внедрения отдельных атомов никеля в бивакансию графена. Показано, что указанные дефекты возникают при исчезновении островков никеля на границах слияния отдельных доменов графена в процессе синтеза.
3. Определены основные механизмы формирования графена на поверхности Ni(111) при ТПР-синтезе, а также морфология поверхности на всех этапах синтеза графена. При адсорбции пропилена из газовой фазы на поверхность Ni(111) при комнатной температуре образуются одномерные цепочки, состоящие из равного количества атомов углерода и атомов водорода. Указанные образования могут служить источником формирования графеновых зародышей на начальном этапе прогрева. Дальнейший прогрев приводит к сегрегации углерода, предварительно аккумулированного в приповерхностной области никеля, который обеспечивает дальнейший рост графена.
4. Установлена атомная структура поверхности, полученная в результате интеркаляции монослоя золота в интерфейс Gr/Ni(111). Для областей графена (1×1) интерфейс представляет собой монослой золота или сильно разбавленный сплав золото-никель. Золото на поверхности Ni(111) формирует ха-

рактрную сеть треугольных петлевых дислокаций с периодом $(9.6 \times 9.6) \pm 0.7$ в параметрах решетки Ni(111). Концентрация всех дефектов на поверхности графена после интеркаляции золота не превышает 0.02 %.

5. Установлено, что оптимальной температурой для интеркаляции золота является 450 °С. При данной температуре процесс проникновения золота через графен в интерфейс Gr/Ni(111) идет достаточно интенсивно при сохранении целостности графена. Интеркаляция монослоя золота под графен, полученный методом ТПР, обеспечивает формирование однослойного монокристалла графена размером с подложку. Данный материал в окрестности К-точки зоны Бриллюэна обладает линейным законом электронной дисперсии свободного графена.
6. Установлены экспериментально два канала интеркаляции золота: через графен на ступенях Ni(111) и через Ni-дефекты в графене.
7. Предложен и реализован новый способ синтеза азотированного графена методом ТПР из ацетонитрила. Данный метод позволяет формировать на всей поверхности Ni(111) сплошной эпитаксиальный монослой углерода в структуре графена (1×1) с внедренными атомами азота. Сравнение экспериментальных и модельных СТМ-изображений дает основания полагать, что семейство азотных центров в монослое углерода достаточно большое и может включать в себя как одноатомные, так и двух- и трехатомные образования. Интеркаляция золота под монослой углерода позволяет сохранять азотные центры, снимая гибридизацию π -состояний графена и d -состояний никеля, удаляя при этом практически все Ni-дефекты.
8. Обнаружено, что интеркаляция кислорода под графен при 120 °С приводит к образованию интерфейса со структурой разупорядоченного слоя хемосорбированного кислорода, приблизительно соответствующего структуре (2×2)-O, и однослойного оксида никеля NiO(100). Интеркаляция кислорода

при 250 °С формирует, в основном, однослойный NiO(100), а также области квазисвободного графена.

Список сокращений и условных обозначений

NEB-метод — Метод гибкой ленты (The Nudged elastic band method)

PVD — Вакуумное напыление (Physical vapor deposition)

RT — Комнатная температура (room temperature)

АСМ (AFM) — Атомносиловая микроскопия

ВОПГ (HOPG) — Высокоориентированный пиролитический графит

ДМЭ (LEED) — Дифракция медленных электронов

МС (ML) — Монослой

РФЭД (XPD) — Рентгеновская фотоэлектронная дифракция

РФЭС (XPS) — Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВВ (UHV) — Сверхвысокий вакуум

СТМ (STM) — Сканирующая туннельная микроскопия

СХПЭЭ (EELS) — Спектроскопия характеристических потерь энергии электро-
нами

СХПЭЭ-ВР (HREELS) — Спектроскопия характеристических потерь энергии элек-
тронами с высоким разрешением

ТПР (TPG) — Термопрограммируемый рост

ТФП (DFT) — Теория функционала плотности

ФЭСУР (ARPES) — Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

ХОГФ (CVD) — Химическое осаждение из газовой фазы

ЭОС (AES) — Электронная оже-спектроскопия

Список литературы

1. Electric field effect in atomically thin carbon films [Text] / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // *Science*. — 2004. — Vol. 306. — P. 666–669.
2. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene [Text] / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // *Nature*. — 2005. — Vol. 438. — P. 197–200.
3. A roadmap for graphene [Text] / K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo [et al.] // *Nature*. — 2012. — Vol. 490. — P. 192–200.
4. Артюх, А. А. Фуллерен-графеновые слоистые структуры с полимеризованными компонентами: моделирование их образования и механических свойств [Текст] / А. А. Артюх, Л. А. Чернозатонский // *Письма в ЖЭТФ*. — 2020. — Т. 111. — С. 93–100.
5. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems [Text] / Andrea C. Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal'ko [et al.] // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7. — P. 4598–4810.
6. Dahal, A. Graphene—nickel interfaces: a review [Text] / Arjun Dahal, Matthias Batzill // *Nanoscale*. — 2014. — Vol. 6. — P. 2548—2562.
7. Yield and shape selection of graphene nanoislands grown on Ni(111) [Text] / M. Olle, G. Ceballos, D. Serrate, P. Gambardella // *Nano Lett.* — 2012. — Vol. 12. — P. 4431–4436.
8. Xu, H. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications [Text] / Haifeng Xu, Lianbo Ma, Zhong Jin // *Journal of Energy Chemistry*. — 2018. — Vol. 27. — P. 146–160.
9. Nitrogen-doped graphene: Efficient growth, structure, and electronic properties [Text] / D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis [et al.] // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — P. 5401–5407.
10. Growth and electronic structure of nitrogen-doped graphene on Ni(111) [Text] / R. J. Koch, M. Weser, W. Zhao [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 86. —

- P. 075401.
11. Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni [Text] / A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 157601.
 12. Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy [Text] / A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62. — P. 13202–13208.
 13. *Ligato, N.* Oxygen intercalation at the graphene/Ni(111) interface: Evidences of non-metal islands underneath graphene layer [Text] / N. Ligato, L.S. Caputi, A. Cupolillo // *Carbon.* — 2016. — Vol. 100. — P. 258–264.
 14. Decoupling of graphene from Ni(111) via formation of an interfacial NiO layer [Text] / Yuriy Dedkov, Wolfgang Klesse, Andreas Becker [et al.] // *Carbon.* — 2017. — Vol. 121. — P. 10–16.
 15. Key role of rotated domains in oxygen intercalation at graphene on Ni(111) [Text] / Luca Bignardi, Paolo Lacovig, Matteo M. Dalmiglio [et al.] // *2D Mater.* — 2017. — Vol. 4. — P. 025106.
 16. The electronic properties of graphene [Text] / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* — 2009. — Vol. 81. — P. 109–162.
 17. *Wallace, P.* The band theory of graphite [Text] / P.R. Wallace // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71. — P. 622–634.
 18. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer [Text] / S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100. — P. 016602.
 19. *Balandin, A. A.* Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials [Text] / Alexander A. Balandin // *Nat. Mater.* — 2011. — Vol. 10. — P. 569–581.
 20. *Mañes, J. L.* Existence and topological stability of fermi points in multilayered graphene [Text] / J. L. Mañes, F. Guinea, María A. H. Vozmediano // *Phys. Rev.*

- B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 155424.
21. Approaching ballistic transport in suspended graphene [Text] / Xu Du, Ivan Skachko, Anthony Barker, Eva Y. Andrei // *Nat. Nanotechnol.* — 2008. — Vol. 3. — P. 491–495.
 22. *Young, A. F.* Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions [Text] / Andrea F. Young, Philip Kim // *Nat. Phys.* — 2009. — Vol. 5. — P. 222–226.
 23. Disorder and defect healing in graphene on Ni(111) [Text] / Peter Jacobson, Bernhard Stöger, Andreas Garhofer [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2012. — Vol. 3. — P. 136–139.
 24. Near-equilibrium chemical vapor deposition of high-quality single-crystal graphene directly on various dielectric substrates [Text] / Jianyi Chen, Yunlong Guo, Lili Jiang [et al.] // *Adv. Mater.* — 2014. — Vol. 26. — P. 1348–1353.
 25. *Batzil, M.* The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects [Text] / Matthias Batzil // *Surf. Sci. Rep.* — 2012. — Vol. 67. — P. 83–115.
 26. Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment [Text] / H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. J. Ford [et al.] // *Phys. Rep.* — 2014. — Vol. 542. — P. 195–295.
 27. Thermal stability of corrugated epitaxial graphene grown on Re(0001) [Text] / E. Miniussi, M. Pozzo, A. Baraldi [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 106. — P. 216101.
 28. Hybridization of graphene and a Ag monolayer supported on Re(0001) [Text] / M. Papagno, P. Moras, P. M. Sheverdyaeva [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 88. — P. 235430.
 29. Induced superconductivity in graphene grown on rhenium [Text] / C. Tonnoir, A. Kimouche, J. Coraux [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 111. — P. 246805.
 30. The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the in-

- terface [Text] / C. Enderlein, Y. S. Kim, A. Bostwick [et al.] // *New J. Phys.* — 2010. — Vol. 12. — P. 033014.
31. Structure determination of the coincidence phase of graphene on Ru(0001) [Text] / W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104. — P. 136102.
 32. Exploring the structure and chemical activity of 2-D gold islands on graphene moiré/Ru(0001) [Text] / Ye Xu, Lymarie Semidey-Flecha, Li Liu [et al.] // *Faraday Discussions.* — 2011. — Vol. 152. — P. 267–276.
 33. Chemical origin of a graphene moiré overlayer on Ru(0001) [Text] / B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Marchini [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 10. — P. 3530–3534.
 34. Structure and electronic properties of graphene nanoislands on Co(0001) [Text] / Daejin Eom, Deborah Prezzi, Kwang Taeg Rim [et al.] // *Nano Lett.* — 2009. — Vol. 9. — P. 2844–2848.
 35. Varykhalov, A. Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence [Text] / A. Varykhalov, O. Rader // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 035437.
 36. Coupling epitaxy, chemical bonding, and work function at the local scale in transition metal-supported graphene [Text] / Bo Wang, Marco Caffio, Catherine Bromley [et al.] // *ACS Nano.* — 2010. — Vol. 4. — P. 5773–5782.
 37. Size-selected epitaxial nanoislands underneath graphene moiré on Rh(111) [Text] / Muriel Sicot, Philipp Leicht, Andreas Zusan [et al.] // *ACS Nano.* — 2012. — Vol. 6. — P. 151–158.
 38. Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopies studies [Text] / E. N. Voloshina, Yu. S. Dedkov, S. Torbrügge [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100. — P. 241606.
 39. Dong, G. Kinetics of graphene formation on Rh(111) investigated by in situ scanning tunneling microscopy [Text] / Guocai Dong, Joost W. M. Frenken // *ACS Nano.* — 2013. — Vol. 7. — P. 7028–7033.

40. Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges [Text] / Elena Logi-nova, Shu Nie, Konrad Thürmer [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 085430.
41. Multi-oriented moiré superstructures of graphene on Ir(111): experimental ob-servations and theoretical models [Text] / Lei Meng, Rongting Wu, Lizhi Zhang [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2012. — Vol. 24. — P. 314214.
42. Local deformations and incommensurability of high-quality epitaxial graphene on a weakly interacting transition metal [Text] / Nils Blanc, Johann Coraux, Chi Vo--Van [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 235439.
43. Graphene on Ir(111) characterized by angle-resolved photoemission [Text] / Marko Kralj, Ivo Pletikosi ć, Marin Petrovi ć [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 075427.
44. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111) [Text] / Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi [et al.] // *New J. Phys.* — 1997. — Vol. 374. — P. 61–64.
45. Graphene on Ni(111): Coexistence of different surface structures [Text] / Wei Zhao, Sergey M. Kozlov, Oliver Höfert [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2011. — Vol. 2. — P. 759–764.
46. Nickel carbide as a source of grain rotation in epitaxial graphene [Text] / Pe-ter Jacobson, Bernhard Stöger, Andreas Garhofer [et al.] // *ACS Nano.* — 2012. — Vol. 6. — P. 3564–3572.
47. Graphene monolayer rotation on Ni(111) facilitates bilayer graphene growth [Text] / Arjun Dahal, Rafik Addou, Peter Sutter, Matthias Batzill // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100. — P. 241602.
48. Growth of semiconducting graphene on palladium [Text] / Soon-Yong Kwon, Cristian V. Ciobanu, Vania Petrova [et al.] // *Nano Lett.* — 2009. — Vol. 9. — P. 3985–3990.
49. Orientation-dependent work function of graphene on Pd(111) [Text] / Y. Murata, E. Starodub, B. B. Kappes [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 97. —

- P. 143114.
50. Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111) [Text] / M. Gao, Y. Pan, L. Huang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98. — P. 033101.
 51. Strain-driven moiré superstructures of epitaxial graphene on transition metal surfaces [Text] / Pablo Merino, Martin Švec, Anna L. Pinardi [et al.] // *ACS Nano.* — 2011. — Vol. 5. — P. 5627–5634.
 52. *Gao, L.* Epitaxial graphene on Cu(111) [Text] / Li Gao, Jeffrey R. Guest, Nathan P. Guisinger // *Nano Lett.* — 2010. — Vol. 10. — P. 3512–3516.
 53. Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates [Text] / Andrew L. Walter, Shu Nie, Aaron Bostwick [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 195443.
 54. Solid-source growth and atomic-scale characterization of graphene on Ag(111) [Text] / Brian Kiraly, Erin V. Iski, Andrew J. Mannix [et al.] // *Nat. Commun.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2804.
 55. Scanning tunneling microscopy study of graphene on Au(111): Growth mechanisms and substrate interactions [Text] / Shu Nie, Norman C. Bartelt, Joseph M. Wofford [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 205406.
 56. Activated adsorption of methane on pt(1 1 1) —anin situxps study [Text] / T. Fuhrmann, M. Kinne, B. Tränkenschuh [et al.] // *New J. Phys.* — 2005. — Vol. 7. — P. 107.
 57. Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition [Text] / Yi Zhang, Lewis Gomez, Fumiaki N. Ishikawa [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2010. — Vol. 1. — P. 3101–3107.
 58. *Sutter, P. W.* Epitaxial graphene on ruthenium [Text] / Peter W Sutter, Jan-Ingo Flege, Eli A. Sutter // *Nat. Mat.* — 2008. — Vol. 7. — P. 406–411.
 59. Kinetic and thermodynamics of carbon segregation and graphene growth on Ru(0001) [Text] / K. McCarty, F. Feibelman, E. Loginova, N. Bartelt // *Carbon.* — 2009. — Vol. 47. — P. 1806–1813.
 60. Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene

- and a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001) [Text] / Thomas Brugger, Sebastian Günther, Bin Wang [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 045407.
61. Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111) [Text] / I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 056808.
 62. In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and raman scattering of monolayer graphene on Ir(111) [Text] / Elena Starodub, Aaron Bostwick, Luca Moreschini [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 125428.
 63. *Grüneis, A.* Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface [Text] / Alexander Grüneis, Denis V. Vyalikh // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 193401.
 64. *Sutter, P.* Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction [Text] / Peter Sutter, Jerzy T. Sadowski, Eli Sutter // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 245411.
 65. Exploring electronic structure of one-atom thick polycrystalline graphene films: A nano angle resolved photoemission study [Text] / José Avila, Ivy Razado, Stéphane Lorcy [et al.] // *Sci. Rep.* — 2013. — Vol. 3. — P. 2439.
 66. Extraordinary epitaxial alignment of graphene islands on au(111) [Text] / J. Woddord, E. Starodub, A. Walter [et al.] // *New J. Phys.* — 2012. — Vol. 14. — P. 053008.
 67. *Yan, Z.* Chemical vapor deposition of graphene single crystals [Text] / Zheng Yan, Zhiwei Peng, James M. Tour // *Acc. Chem. Res.* — 2014. — Vol. 47. — P. 1327–1337.
 68. Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene [Text] / Hailong Zhou, Woo Jong Yu, Lixin Liu [et al.] // *Nat. Commun.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2096.
 69. Repeated growth-etching-regrowth for large-area defect-free single-crystal graphene by chemical vapor deposition [Text] / Teng Ma, Wencai Ren, Zhibo Liu [et al.] // *ACS Nano.* — 2014. — Vol. 8. — P. 12806–12813.
 70. *Dedkov, Y. S.* Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet

- interface [Text] / Yu S Dedkov, M Fonin // *New J. Phys.* — 2010. — Vol. 12. — P. 125004.
71. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling [Text] / Xuesong Li, Weiwei Cai, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff // *Nano Lett.* — 2009. — Vol. 9. — P. 4268–4272.
72. Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces [Text] / Alfonso Reina, Stefan Thiele, Xiaoting Jia [et al.] // *Nano Res.* — 2009. — Vol. 2. — P. 509–516.
73. In situ characterization of alloy catalysts for low-temperature graphene growth [Text] / Robert S. Weatherup, Bernhard C. Bayer, Raoul Blume [et al.] // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — P. 4154–4160.
74. Different growth behaviors of ambient pressure chemical vapor deposition graphene on Ni(111) and Ni films: A scanning tunneling microscopy study [Text] / Yanfeng Zhang, Teng Gao, Shubao Xie [et al.] // *Nano Res.* — 2012. — Vol. 5. — P. 402–411.
75. Gruneis, A. Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study [Text] / Alexander Gruneis, Kurt Kummer, Denis V Vyalykh // *New J. Phys.* — 2009. — Vol. 11. — P. 073050.
76. Graphene growth on Ni(111) by transformation of a surface carbide [Text] / Jayeeta Lahiri, Travis Miller, Lyudmyla Adamska [et al.] // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — P. 518–522.
77. Monolayer graphene growth on Ni(111) by low temperature chemical vapor deposition [Text] / Rafik Addou, Arjun Dahal, Peter Sutter, Matthias Batzill // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100. — P. 021601.
78. In situ observations of the atomistic mechanisms of Ni catalyzed low temperature graphene growth [Text] / Laerte L. Patera, Cristina Africh, Robert S. Weatherup [et al.] // *ACS Nano.* — 2013. — Vol. 7. — P. 7901–7912.
79. Olle, M. Graphene nanoislands on Ni(111) [Text] : Phd thesis / M. Olle ; Department of Physics, Autonomous University of Barcelona. — [S. l. : s. n.], 2013.

80. Graphene growth and stability at nickel surfaces [Text] / Jayeeta Lahiri, Travis S Miller, Andrew J Ross [et al.] // *New J. Phys.* — 2011. — Vol. 13. — P. 025001.
81. In-situ observation of graphene growth on Ni(111) [Text] / Genki Odahara, Shigeki Otani, Chuhei Oshima [et al.] // *Surf. Sci.* — 2011. — Vol. 605. — P. 1095–1098.
82. An extended defect in graphene as a metallic wire [Text] / Jayeeta Lahiri, You Lin, Pinar Bozkurt [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* — 2010. — Vol. 5. — P. 326.
83. Atomic scale identification of coexisting graphene structures on Ni(111) [Text] / Federico Bianchini, Laerte L. Patera, Maria Peressi [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2014. — Vol. 5. — P. 467–473.
84. *Schwierz, F.* Graphene transistors [Text] / Frank Schwierz // *Nat. Nanotechnol.* — 2010. — Vol. 5. — P. 487–496.
85. Synthesis of doped porous 3D graphene structures by chemical vapor deposition and its applications [Text] / S. Ullah, M. Hasan, H. Ta [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* — 2019. — Vol. 29. — P. 1904457.
86. Nano-Architecture of nitrogen-doped graphene films synthesized from a solid CN source [Text] / C. Maddi, F. Bourquard, V. Barnier [et al.] // *Sci. Rep.* — 2018. — Vol. 8. — P. 3247.
87. *Agnoli, S.* Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications [Text] / S. Agnoli, M. Favaro // *J. Mater. Chem. A.* — 2016. — Vol. 4. — P. 5002–5025.
88. Heteroatom-doped graphene-based materials for energy-relevant electrocatalytic processes [Text] / J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S. Qiao // *ACS Catal.* — 2015. — Vol. 5. — P. 5207–5234.
89. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications [Text] / X. Wang, G. Sun, P. Routh [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* — 2014. — Vol. 43. — P. 7067.
90. *Wasalathilake, K.* Effects of heteroatom doping on the performance of graphene

- in sodium-ion batteries: a density functional theory investigation [Text] / K. Wasalathilake, G. Ayoko, C. Yan // *Carbon*. — 2018. — Vol. 140. — P. 276–285.
91. Probing the bonding and electronic structure of single atom dopants in graphene with electron energy loss spectroscopy [Text] / Q. Ramasse, C. Seabourne, D. Kepaptsoglou [et al.] // *Nano Lett.* — 2013. — Vol. 13. — P. 4989–4995.
92. Wang, H. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications [Text] / Haibo Wang, Than-davarayan Maiyalagan, Xin Wang // *ACS Catal.* — 2012. — Vol. 2. — P. 781–794.
93. N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction [Text] / Q. Li, H.Y. Zhang, H.W. Zhong [et al.] // *Electrochim. Acta*. — 2012. — Vol. 81. — P. 313–320.
94. Nitrogen-doped graphene as efficient metal free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells [Text] / L. Qu, Y. Liu, J.-B. Beak, L. Dai // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 3. — P. 1321–1326.
95. Synthesis of nitrogen-doped MnO/graphene nanosheets hybrid material for lithium ion batteries [Text] / K. Zhang, P. Han, L. Gu [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2012. — Vol. 4. — P. 658–664.
96. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries [Text] / Z. Wu, W. Ren, L. Xu [et al.] // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5. — P. 12554–12558.
97. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes [Text] / H. Jeong, J. Lee, W. Shin [et al.] // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — P. 2472–2477.
98. Flexible FET-type VEGF aptasensor based on nitrogen-doped graphene converted from conducting polymer [Text] / O. Kwon, S. Park, J. Hong [et al.] // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6. — P. 1486–1493.
99. Characteristics of field-effect transistors based on undoped and B- and N-doped few-layer graphenes [Text] / D. Late, A. Ghosh, K. Subrahmanyam [et al.] // *Solid State Commun.* — 2010. — Vol. 150. — P. 734–738.

100. Facile preparation of nitrogen-doped few-layer graphene via supercritical reaction [Text] / W. Qian, X. Cui, R. Hao [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2011. — Vol. 3. — P. 2259–2264.
101. Nitrogen-doped graphene nanoplatelets from simple solution edge-functionalization for n-type Field-Effect Transistors [Text] / D. Chang, E. Lee, E. Park [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 135. — P. 8981–8988.
102. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing [Text] / Y. Wang, Y. Shao, D. Matson [et al.] // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4. — P. 1790–1798.
103. Influence of N-doping on the structural and photoluminescence properties of graphene oxide films [Text] / T. Khai, H. Na, D. Kwak [et al.] // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50. — P. 3799–3806.
104. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties [Text] / Dacheng Wei, Yunqi Liu, Yu Wang [et al.] // *Nano Lett.* — 2009. — Vol. 9. — P. 1752–1758.
105. *Jalili, S.* Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite [Text] / S. Jalili, R. Vaziri // *Mol. Phys.* — 2011. — Vol. 109. — P. 687–694.
106. Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene [Text] / Liuyan Zhao, Rui He, Kwang Taeg Rim [et al.] // *Science*. — 2011. — Vol. 333. — P. 999–1003.
107. Connecting dopant bond type with electronic structure in N-doped graphene [Text] / Theanne Schiros, Dennis Nordlund, Lucia Pálová [et al.] // *Nano Lett.* — 2012. — Vol. 12. — P. 4025–4031.
108. Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: Synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport [Text] / Yu-Fen Lu, Shun-Tsung Lo, Jheng-Cyuan Lin [et al.] // *ACS Nano*. — 2013. — Vol. 7. — P. 6522–6532.
109. Workfunction-tunable, N-doped reduced graphene transparent electrodes for

- high-performance polymer light-emitting diodes [Text] / Jin Ok Hwang, Ji Sun Park, Dong Sung Choi [et al.] // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6. — P. 159–167.
110. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property [Text] / Zhiqiang Luo, Sanhua Lim, Zhiqun Tian [et al.] // *J. Matter. Chem.* — 2011. — Vol. 21. — P. 8038–8044.
111. *Botello-Mendez, A.* Modeling electronic properties and quantum transport in doped and defective graphene [Text] / A.R. Botello-Mendez, A. Lherbier, J.-C. Charlier // *Solid State Commun.* — 2013. — Vol. 175-176. — P. 90–100.
112. *Pereira, V. M.* Modeling disorder in graphene [Text] / Vitor M. Pereira, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. Castro Neto // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 115109.
113. Long-range interactions between substitutional nitrogen dopants in graphene: Electronic properties calculations [Text] / Ph. Lambin, H. Amara, F. Ducastelle, L. Henrard // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 045448.
114. *Lin, Y.-C.* Controllable graphene N-doping with ammonia plasma [Text] / Yung-Chang Lin, Chih-Yueh Lin, Po-Wen Chiu // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 96. — P. 133110.
115. Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene [Text] / Frédéric Joucken, Yann Tison, Jérôme Lagoute [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 161408.
116. Simultaneous N-intercalation and N-doping of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) through thermal reactions with ammonia [Text] / Zhou-jun Wang, Mingming Wei, Li Jin [et al.] // *Nano Res.* — 2013. — Vol. 6. — P. 399–408.
117. Large-scale growth and characterizations of nitrogen-doped monolayer graphene sheets [Text] / Zhong Jin, Jun Yao, Carter Kittrell, James M. Tour // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5. — P. 4112–4117.
118. The chemistry of imperfections in N-graphene [Text] / Dmitry Usachov, Alexander Fedorov, Oleg Vilkov [et al.] // *Nano Lett.* — 2014. — Vol. 14. — P. 4982–4988.
119. Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота

- [Текст] / Дмитрий Усачёв, Александр Фёдоров, Олег Вилков [и др.] // *ФТТ*. — 2013. — Т. 55. — С. 1231—1237.
120. Functionalization of 2D materials by intercalation [Text] / L. Daukiya, M. Nair, M. Cranney [et al.] // *Prog. Surf. Sci.* — 2018. — Vol. 94. — P. 1–20.
121. Sutter, P. Chemistry under cover: Tuning metal–graphene interaction by reactive intercalation [Text] / Peter Sutter, Jerzy T. Sadowski, Eli A. Sutter // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 132. — P. 8175–8179.
122. Oxygen switching of the epitaxial graphene–metal interaction [Text] / Rosanna Larciprete, Søren Ulstrup, Paolo Lacovig [et al.] // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6. — P. 9551–9558.
123. Silicon layer intercalation of centimeter-scale, epitaxially grown monolayer graphene on Ru(0001) [Text] / Jinhai Mao, Li Huang, Yi Pan [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100. — P. 093101.
124. High van Hove singularity extension and Fermi velocity increase in epitaxial graphene functionalized by intercalated gold clusters [Text] / M. N. Nair, M. Cranney, F. Vonau [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 245421.
125. Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation [Text] / Konstantin V. Emtsev, Alexei A. Zakharov, Camilla Coletti [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 125423.
126. Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation [Text] / Isabella Gierz, Takayuki Suzuki, R. Thomas Weitz [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 235408.
127. Mechanical decoupling of graphene from Ru(0001) by interfacial reaction with oxygen [Text] / Peter Sutter, Peter Albrecht, Xiao Tong, Eli Sutter // *J. Phys. Chem. C*. — 2013. — Vol. 117. — P. 6320–6324.
128. Atomic-scale morphology and electronic structure of manganese atomic layers underneath epitaxial graphene on SiC(0001) [Text] / Teng Gao, Yabo Gao, Cuizu Chang [et al.] // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6. — P. 6562–6568.
129. Spin-induced band modifications of graphene through intercalation of magnetic

- iron atoms [Text] / S. J. Sung, J. W. Yang, P. R. Lee [et al.] // *Nanoscale*. — 3824–3829. — Vol. 6. — P. 2014.
130. The investigation of cobalt intercalation underneath epitaxial graphene on 6H-SiC(0 0 0 1) [Text] / Yuxi Zhang, Hanjie Zhang, Yiliang Cai [et al.] // *Nanotech.* — 2017. — Vol. 28. — P. 075701.
131. *Gall, N. R.* Two dimensional graphite films on metals and their intercalation [Text] / N. R. Gall, E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode // *Int. J. Mod. Phys.* — 1997. — Vol. 11. — P. 1865–1911.
132. Fabrication of a single layer graphene by copper intercalation on a SiC(0001) surface [Text] / Kazuma Yagyu, Takayuki Tajiri, Atsushi Kohno [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 104. — P. 053115.
133. Intercalation of metal islands and films at the interface of epitaxially grown graphene and Ru(0001) surfaces [Text] / Li Huang, Yi Pan, Lida Pan [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 99. — P. 163107.
134. Effects of rhenium on graphene grown on SiC(0001) [Text] / C. Xia, A. Tai, L. Johansson [et al.] // *J. Elec. Spectr. Rel. Phen.* — 2017. — Vol. 222. — P. 117–121.
135. Atomic hole doping of graphene [Text] / Isabella Gierz, Christian Riedl, Ulrich Starke [et al.] // *Nano Lett.* — 2008. — Vol. 8. — P. 4603–4607.
136. Surface intercalation of gold underneath a graphene monolayer on SiC(0001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy [Text] / B. Premlal, M. Cranney, F. Vonau [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 94. — P. 263115.
137. Effect of noble-metal contacts on doping and band gap of graphene [Text] / A. Varykhalov, M. R. Scholz, Timur K. Kim, O. Rader // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82. — P. 121101.
138. *Starodubov, A.* Intercalation of silver atoms under a graphite monolayer on Ni(111) [Text] / A. Starodubov, M. Medvetskii, V. Adamchuk // *Phys. Sol. State.* — 2004. — Vol. 46. — P. 1340–1348.
139. Effects of Al on epitaxial graphene grown on 6H-SiC(0001) [Text] / C. Xia, L. Johansson, A. Zakharov [et al.] // *Mater. Res. Exp.* — 2014. — Vol. 1. — P. 015606.

140. Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold [Text] / D. Marchenko, A. Varykhalov, M. R. Scholz [et al.] // *Nat. Commun.* — 2012. — Vol. 3. — P. 1232.
141. Spin splitting of Dirac fermions in aligned and rotated graphene on Ir(111) [Text] / D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, M. R. Scholz [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 115426.
142. Dresselhaus, M. Intercalation compounds of graphite [Text] / M. Dresselhaus, G. Dresselhaus // *Adv. Phys.* — 2002. — Vol. 51. — P. 1–186.
143. Transition metals on the (0001) surface of graphite: fundamental aspects of adsorption, diffusion and morphology [Text] / D. Appy, H. Lei, C. Wang [et al.] // *Prog. Surf. Sci.* — 2014. — Vol. 89. — P. 219–238.
144. Minato, T. Surface and interface sciences of Li-ion batteries [Text] / T. Minato, T. Abe // *Prog. Surf. Sci.* — 2017. — Vol. 92. — P. 240–280.
145. Superconductivity of bulk CaC_6 [Text] / N. Emery, C. Hérold, M. d’Astuto [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 087003.
146. Superconductivity in the graphite intercalation compound BaC_6 [Text] / Satoshi Heguri, Naoya Kawade, Takumi Fujisawa [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2015. — Vol. 114. — P. 247201.
147. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca [Text] / Thomas E. Weller, Mark Ellerby, Siddharth S. Saxena [et al.] // *Nat. Phys.* — 2005. — Vol. 1. — P. 39–41.
148. Highly n -doped graphene generated through intercalated terbium atoms [Text] / L. Daukiya, M. N. Nair, S. Hajjar-Garreau [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 97. — P. 035309.
149. Observation of variable hybridized-band gaps in Eu-intercalated graphene [Text] / Sijin Sung, Sooran Kim, Paengro Lee [et al.] // *Nanotechnology.* — 2017. — Vol. 28. — P. 205201.
150. ytterbium intercalation of epitaxial graphene grown on Si-face SiC [Text] / S. Watcharinyanon, L. Johansson, C. Xia [et al.] // *Graphene.* — 2013. — Vol. 2. —

- P. 66–73.
151. Cerium-induced changes in the π -band of graphene [Text] / Jingul Kim, Paengro Lee, Mintae Ryu [et al.] // *RSC Adv.* — 2016. — Vol. 6. — P. 114219–114223.
 152. The backside of graphene: Manipulating adsorption by intercalation [Text] / Stefan Schumacher, Tim O. Wehling, Predrag Lazić [et al.] // *Nano Lett.* — 2013. — Vol. 13. — P. 5013–5019.
 153. Niu, Y. Metal-dielectric transition in Sn-intercalated graphene on SiC(0001) [Text] / Y. Niu, A. Zakharov, R. Yakimova // *Ultramicro.* — 2017. — Vol. 183. — P. 49–54.
 154. Triangular lattice atomic layer of Sn(1 × 1) at graphene/SiC(0001) interface [Text] / Shingo Hayashi, Anton Visikovskiy, Takashi Kajiwara [et al.] // *Appl. Phys. Expr.* — 2018. — Vol. 11. — P. 015202.
 155. Effects of Pb intercalation on the structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC [Text] / Ayhan Yurtsever, Jo Onoda, Takushi Iimori [et al.] // *Small.* — 2016. — Vol. 12. — P. 3956–3966.
 156. Spin-orbit coupling induced gap in graphene on Pt(111) with intercalated Pb monolayer [Text] / Ilya I. Klimovskikh, Mikhail M. Otrokov, Vladimir Yu. Voroshnin [et al.] // *ACS Nano.* — 2017. — Vol. 11. — P. 368–374.
 157. Formation of a quasi-free-standing graphene with a band gap at the dirac point by Pb atoms intercalation under graphene on Re(0001) [Text] / D. Estyunin, I. Klimovskikh, V. Voroshnin [et al.] // *J. Exp. Theo. Phys.* — 2017. — Vol. 125. — P. 762–767.
 158. Highly p-doped epitaxial graphene obtained by fluorine intercalation [Text] / Andrew L. Walter, Ki-Joon Jeon, Aaron Bostwick [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98. — P. 184102.
 159. Fu, Q. Surface chemistry and catalysis confined under two-dimensional materials [Text] / Q. Fu, X. Bao // *Chem. Soc. Rev.* — 2017. — Vol. 46. — P. 1842–1874.
 160. An exchange intercalation mechanism for the formation of a two-dimensional Si structure underneath graphene [Text] / Y. Cui, J. Gao, L. Jin [et al.] // *Nano Res.* —

2012. — Vol. 5. — P. 352–360.
161. *Shikin, A. M.* Formation of quasi-free graphene on the Ni(111) surface with intercalated Cu, Ag, and Au layers [Text] / A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, K.-H. Rieder // *Phys. Solid State*. — 2009. — Vol. 51. — P. 2390.
162. Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces [Text] / J. Jacobsen, L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 75. — P. 489–492.
163. *Besenbacher, F.* Chapter 6. Surface alloying in heteroepitaxial metal-on-metal growth [Text] / F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, P.T. Sprunger // *Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers* / Ed. by D.A. King, D.P. Woodruff. — [S. l.] : Elsevier, 1997. — Vol. 8 of *The Chemical Physics of Solid Surfaces*. — P. 207–257.
164. Growth mechanism of graphene on Ru(0001) and O₂ adsorption on the graphene/Ru(0001) surface [Text] / Hui Zhang, Qiang Fu, Yi Cui [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — Vol. 113. — P. 8296–8301.
165. Facile oxygen intercalation between full layer graphene and Ru(0001) under ambient conditions [Text] / Aiyi Dong, Qiang Fu, Mingming Wei [et al.] // *Surf. Sci.* — 2015. — Vol. 634. — P. 37–43.
166. *Voloshina, E.* Restoring a nearly free-standing character of graphene on Ru(0001) by oxygen intercalation [Text] / E. Voloshina, N. Berdunov, Y. Dedkov // *Sci. Rep.* — 2016. — Vol. 6. — P. 20285.
167. Oxygen intercalation under graphene on Ir(111): Energetics, kinetics, and the role of graphene edges [Text] / Elin Grånäs, Jan Knudsen, Ulrike A. Schröder [et al.] // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6. — P. 9951–9963.
168. Oxygen orders differently under graphene: new superstructures on Ir(111) [Text] / A. J. Martínez-Galera, U. A. Schröder, F. Huttmann [et al.] // *Nanoscale*. — 2016. — Vol. 8. — P. 1932–1943.
169. Chemistry below graphene: Decoupling epitaxial graphene from metals by potential-controlled electrochemical oxidation [Text] / Irene Palacio, Gon-

- zalo Otero-Irurueta, Concepción Alonso [et al.] // *Carbon*. — 2018. — Vol. 129. — P. 837–846.
170. Strong dependence of flattening and decoupling of graphene on metals on the local distribution of intercalated oxygen atoms [Text] / C. Romero-Muñiz, A. Martín-Recio, P. Pou [et al.] // *Carbon*. — 2016. — Vol. 101. — P. 129–134.
171. Unveiling the atomistic mechanisms for oxygen intercalation in a strongly interacting graphene–metal interface [Text] / C. Romero-Muñiz, Ana Martín-Recio, Pablo Pou [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2018. — Vol. 20. — P. 13370–13378.
172. Long-term passivation of strongly interacting metals with single-layer graphene [Text] / Robert S. Weatherup, Lorenzo D’Arsié, Andrea Cabrero-Vilatela [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 20. — P. 13370–13378.
173. Введение в физику поверхности [Текст] / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин [и др.]. — Москва : Наука, 2005.
174. Tersoff, J. Theory of the scanning tunneling microscope [Text] / J. Tersoff, D. R. Hamann // *Phys. Rev. B*. — 1985. — Vol. 31. — P. 805–813.
175. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [Text] / I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* — 2007. — Vol. 78. — P. 013705.
176. Wiesendanger, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy [Text] / R. Wiesendanger. — Cambridge : Cambridge University Press, 1994.
177. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [Текст] / М.П. Сих, Д. Бригс, Дж.К. Ривьер [и др.]. — Москва : Мир, 1987.
178. Д.Вудраф. Современные методы исследования поверхности [Текст] / Д.Вудраф, Т.Делчар. — Москва : Мир, 1989.
179. Martin, R. Electronic structure basic theory and practical methods [Text] / R. Martin. — Cambridge : Cambridge University Press, 2004.
180. Jones, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future

- [Text] / R. O. Jones // *Rev. Mod. Phys.* — 2015. — Vol. 87. — P. 897–923.
181. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [Text] / G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47. — P. 558–561.
182. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [Text] / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — P. 11169–11186.
183. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple [Text] / John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — P. 3865–3868.
184. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method [Text] / P. E. Blöchl // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50. — P. 17953–17979.
185. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [Text] / S. Grimme // *J. Comput. Chem.* — 2006. — Vol. 27. — P. 1787–1799.
186. Vanpoucke, D. E. P. Formation of Pt-induced Ge atomic nanowires on Pt/Ge(001): A density functional theory study [Text] / Danny E. P. Vanpoucke, Geert Brocks // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 241308.
187. Holanda, R. Investigation of the sensitivity of ionization-type vacuum gauges [Text] / R. Holanda // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1973. — Vol. 10. — P. 1133–1139.
188. Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review [Text] / R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* — 1982. — Vol. 10. — P. 143–207.
189. Jach, T. Reversible step rearrangement and segregation on nickel surfaces at the Curie temperature [Text] / Terrence Jach, J. C. Hamilton // *Phys. Rev. B.* — 1982. — Vol. 26. — P. 3766–3773.
190. Pavlova, T. Room-temperature propylene dehydrogenation and linear atomic chain formation on Ni(111) [Text] / T.V. Pavlova, S.L. Kovalenko, K.N. Eltsov // *J. Phys. Chem. C.* — 2020. — Vol. 124. — P. 8218–8224.
191. Li, J. Carbon clusters on the Ni(111) surface: a density functional theory study

- [Text] / Jingde Li, Eric Croiset, Luis Ricardez-Sandoval // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 16. — P. 2954–2961.
192. Formation of carbon clusters in the initial stage of chemical vapor deposition graphene growth on Ni(111) surface [Text] / Junfeng Gao, Qinghong Yuan, Hong Hu [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2011. — Vol. 115. — P. 17695–17703.
193. Symmetry of standing waves generated by a point defect in epitaxial graphene [Text] / L. Simon, C. Bena, F. Vonau [et al.] // *Eur. Phys. J. B.* — 2009. — Vol. 69. — P. 351–355.
194. Atomic intercalation to measure adhesion of graphene on graphite [Text] / Jun Wang, Dan C. Sorescu, Seokmin Jeon [et al.] // *Nat. Commun.* — 2016. — Vol. 7. — P. 13263.
195. Ni-doped epitaxial graphene monolayer on the Ni(111) surface [Text] / S.L. Kovalenko, T.V. Pavlova, B.V. Andryushechkin [et al.] // *Phys. Wave Phenom.* — 2020. — Vol. 28. — P. 293–298.
196. Enhanced chemical reactivity of pristine graphene interacting strongly with a substrate: Chemisorbed carbon monoxide on graphene/nickel(111) [Text] / Marco Smerieri, Edvige Celasco, Giovanni Carraro [et al.] // *ChemCatChem.* — 2015. — Vol. 7. — P. 2328–2331.
197. Substrate-induced stabilization and reconstruction of zigzag edges in graphene nanoislands on Ni(111) [Text] / A. Garcia-Lekue, M. Olle, D. Sanchez-Portal [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — Vol. 119. — P. 4072–4078.
198. Symmetry forbidden morphologies and domain boundaries in nanoscale graphene islands [Text] / S O Parreiras, M Gastaldo, C Moreno [et al.] // *2D Mater.* — 2017. — Vol. 4. — P. 025104.
199. Epitaxial growth of a graphene single crystal on the Ni(111) surface [Text] / S.L. Kovalenko, T.V. Pavlova, B.V. Andryushechkin [et al.] // *JETP Lett.* — 2017. — Vol. 105. — P. 185–188.
200. Doping of epitaxial graphene by direct incorporation of nickel adatoms [Text] / Virginia Carnevali, Laerte L. Patera, Gianluca Prandini [et al.] // *Nanoscale.* —

2019. — Vol. 11. — P. 10358–10364.
201. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts [Text] / H.S. Benggaard, J.K. Nørskov, J. Sehested [et al.] // *J. Catal.* — 2002. — Vol. 209. — P. 365–384.
202. Ethylene dissociation on flat and stepped Ni(111): A combined STM and DFT study [Text] / Ronnie T. Vang, Karoliina Honkala, Søren Dahl [et al.] // *Surf. Sci.* — 2006. — Vol. 600. — P. 66–77.
203. Mechanisms for catalytic carbon nanofiber growth studied by ab initio density functional theory calculations [Text] / Frank Abild-Pedersen, Jens K. Nørskov, Jens R. Rostrup-Nielsen [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 115419.
204. First-principles study of C chemisorption and diffusion on the surface and in the subsurfaces of Ni(111) during the growth of carbon nanofibers [Text] / Yi-An Zhu, Ying-Chun Dai, De Chen, Wei-Kang Yuan // *Surf. Sci.* — 2007. — Vol. 601. — P. 1319–1325.
205. *Shibuta, Y.* Interaction between graphene and nickel(111) surfaces with commensurate and incommensurate orientational relationships [Text] / Yasushi Shibuta, James A. Elliott // *Chem. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 538. — P. 112–117.
206. Ni_2C surface carbide to catalyze low-temperature graphene growth [Text] / Rafael Martinez-Gordillo, Céline Varvenne, Hakim Amara, Christophe Bichara // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 97. — P. 205431.
207. Thermodynamics and kinetics of graphene growth on Ni(111) and the origin of triangular shaped graphene islands [Text] / Danxia Wang, Yifan Liu, Deyan Sun [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2018. — Vol. 122. — P. 3334–3340.
208. *J.C. Hemminger E.L. Muetterties, G. S.* A coordination chemistry study of a nickel surface. the chemistry of ni(111) with triply bonded molecules [Text] / G.A. Somorjai J.C. Hemminger, E.L. Muetterties // *J. Am. Chem. Soc.* — 1979. — Vol. 101. — P. 62–67.
209. *C.M. Friend, E. M.* Vibrational studies of CH_3CN and CH_3NC adsorbed on Ni(111) and Ni(111)-C surfaces [Text] / E.L. Muetterties C.M. Friend, J.L. Gland // *J. Phys. Chem.* — 1981. — Vol. 85. — P. 3256–3262.

210. *Han, K.* Surface nitridation of nickel using hydrazoic acid (HN_3) and nitrogen ion implantation [Text] / K. Han, D.H. Fairbrother // *Appl. Surf. Sci.* — 2002. — Vol. 195. — P. 229–235.
211. Carbon, nitrogen, and sulfur on Ni(111): formation of complex structures and consequences for molecular decomposition [Text] / D.E. Gardin, J.D. Batteas, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai // *Appl. Surf. Sci.* — 1993. — Vol. 296. — P. 25–35.
212. Temperature-programmed growth of quasi-free-standing N-doped graphene single crystals from acetonitrile molecules [Text] / S.L. Kovalenko, T.V. Pavlova, B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov // *JETP Lett.* — 2020. — Vol. 111. — P. 591–597.
213. Nanostructural origin of giant Rashba effect in intercalated graphene [Text] / M Krivenkov, E Golias, D Marchenko [et al.] // *2D Materials.* — 2017. — Vol. 4. — P. 035010.
214. Atmospheric stability and doping protection of noble-metal intercalated graphene on Ni(111) [Text] / D. Marchenko, A. Varychalov, A. Rybkin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98. — P. 122111.
215. Tuning the electronic properties of rotated graphene on Ni(111) by nickel carbide intercalation [Text] / Jiaming Song, Matthias Bernien, Chii-Bin Wu, Wolfgang Kuch // *J. Phys. Chem. C.* — 2016. — Vol. 120. — P. 1546–1555.
216. *Nielsen, L. P.* The nucleation and growth of Au on Ni(110) and Ni(111): a scanning tunneling microscopy study [Text] : Phd thesis / L. P. Nielsen ; Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus. — [S. l. : s. n.], 1995.
217. Adsorbate-induced alloy phase separation: A direct view by high-pressure scanning tunneling microscopy [Text] / Ebbe K. Vestergaard, Ronnie T. Vang, Jan Knudsen [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 126101.
218. Carbon, nitrogen, and sulfur on Ni(111): formation of complex structures and consequences for molecular decomposition [Text] / Denis E. Gardin, James D. Batteas, Michel A. Van Hove, Gabor A. Somorjai // *Surf. Sci.* — 1993. — Vol. 296. —

- P. 25–35.
219. New aspects of the surface chemistry of sulfur on Au(111): Surface structures formed by gold-sulfur complexes [Text] / Pilar Carro, Gustavo Andreasen, Carolina Vericat [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* — 2019. — Vol. 487. — P. 848–856.
220. The mechanism of caesium intercalation of graphene [Text] / M. Petrovic, I. Šrut Rakić, S. Runte [et al.] // *Nat. Commun.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2772.
221. Copper intercalation at the interface of graphene and Ir(111) studied by scanning tunneling microscopy [Text] / M. Sicot, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 105. — P. 191603.
222. Role of cooperative interactions in the intercalation of heteroatoms between graphene and a metal substrate [Text] / Geng Li, Haitao Zhou, Lida Pan [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2015. — Vol. 137. — P. 7099–7103.
223. Electronic interaction between nitrogen atoms in doped graphene [Text] / Yann Tison, Jérôme Lagoute, Vincent Repain [et al.] // *ACS Nano*. — 2015. — Vol. 9. — P. 670–678.
224. Achieving high-quality single-atom nitrogen doping of graphene/SiC(0001) by ion implantation and subsequent thermal stabilization [Text] / Mykola Telychko, Pingo Mutombo, Martin Ondráček [et al.] // *ACS Nano*. — 2014. — Vol. 8. — P. 7318–7324.
225. Kortan, A. R. Phase diagram of oxygen chemisorbed on nickel (111) [Text] / A. R. Kortan, Robert L. Park // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 23. — P. 6340–6347.
226. Schwennicke, C. Structural analysis of a short range ordered layer with several adsorption sites: O/Ni(111) [Text] / C. Schwennicke, H. Pfnür // *Surf. Sci.* — 1996. — Vol. 369. — P. 248–264.
227. Schwennicke, C. O/Ni(111): Lateral interactions and binding-energy difference between fcc and hcp sites [Text] / C. Schwennicke, H. Pfnür // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — P. 10558–10566.
228. Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111) [Text] / Kitakatsu N., Maurice V., Hinnen C., Marcus P. // *Surf. Sci.* — 1998. —

- Vol. 407. — P. 36–58.
229. Real time scanning tunneling microscopy study of the initial stages of oxidation of Ni(111) between 400 and 470 K [Text] / S. Hildebrandt, Ch. Hagendorf, T. Doege [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 2000. — Vol. 18. — P. 1010–1015.
230. Surface states on NiO(100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images [Text] / Dudarev S.L., Liechtenstein M.R., Castell M.R. [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — P. 4900–4908.
231. Zhang, W.-B. Tuning metal-graphene interaction by non-metal intercalation: a case study of the graphene/oxygen/Ni(111) system [Text] / Wei-Bing Zhang, Chuan Chen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2015. — Vol. 48. — P. 015308.
232. Коваленко, С. Атомная структура графена на поверхности Ni(111), интеркалированного атомами золота [Текст] / С. Коваленко, Б. Андрюшечкин, К. Ельцов // *Труды 18-го Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» (Н. Новгород, 2014).* — 2014. — Т. 1. — С. 229–230.
233. СтМ-исследование процессов интеркаляции атомов золота в интерфейс MGr/Ni(111) [Текст] / К. Ельцов, Т. Павлова, С. Коваленко, Б. Андрюшечкин // *Труды 20-го Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» (Н. Новгород, 2016).* — 2016. — Т. 1. — С. 293–294.
234. Павлова, Т. Механизм интеркаляции золота под монослой графена на поверхности Ni(111) [Текст] / Т. Павлова, С. Коваленко, К. Ельцов // *Труды 22-го Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» (Н. Новгород, 2018).* — 2018. — Т. 1. — С. 348–349.
235. Kovalenko, S. STM study of oxygen intercalation at the graphene/Ni(111) interface [Text] / S.L. Kovalenko, B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov // *Carbon.* — 2020. — Vol. 164. — P. 198–206.

Благодарности

В первую очередь автор благодарит своего научного руководителя Андришечкина Бориса Владимировича за постоянное внимание к работе, интересные дискуссии и переданный опыт.

Автор благодарен Ельцову Константину Николаевичу за предоставленную возможность работы на уникальном оборудовании, за интересные и продуктивные дискуссии, оказавшие большое влияние на работу.

Автор благодарен за совместную плодотворную работу Павловой Татьяне Витальевне, теоретические расчеты которой, позволили глубже понять результаты экспериментальных исследований. Огромную благодарность автор выражает Владимиру Михайловичу Шевлюге за продуктивное сотрудничество, помощь в модернизации экспериментального оборудования и полезные дискуссии. Искреннюю благодарность автор выражает Поруновой Ольге Владимировне за помощь и поддержку в работе.

Автор выражает глубокую признательность бывшим и нынешним сотрудникам отдела технологий и измерений атомного масштаба ЦЕНИ ИОФ РАН: Климову Андрею Николаевичу, Юрову Владимиру Юрьевичу, Комарову Никите Сергеевичу.

В заключение, автор выражает отдельную благодарность своим близким и друзьям за поддержку и полезные советы.