

Синтез и электронная структура графена, легированного атомами азота

© Д.Ю. Усачёв¹, А.В. Фёдоров¹, О.Ю. Вилков¹, Б.В. Сеньковский¹, В.К. Адамчук¹,
Б.В. Андрюшечкин², Д.В. Вялых^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

³ Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology,
Dresden, Germany

E-mail: usatchevd@bk.ru

(Поступила в Редакцию 21 ноября 2012 г.)

С помощью фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии изучена кристаллическая и электронная структура графена, легированного атомами азота (N-графена). Синтез N-графена из молекул триазина на поверхности Ni(111) приводит к внедрению в графен атомов азота преимущественно в пиридиновой конфигурации. Обнаружено, что включения азота значительно повышают термическую стабильность графена на никеле. Анализ электронной структуры N-графена, интеркалированного атомами золота, показал, что пиридиновый азот приводит к слабому легированию *p*-типа, подтверждая теоретические предсказания. Последующая термическая обработка позволяет конвертировать подавляющую часть атомов азота в конфигурацию замещения, приводящую к легированию *n*-типа. Показано, что кристаллическая структура полученного N-графена характеризуется локальными искажениями, предположительно вызванными неравномерным распределением примесей в слое. Полученные результаты демонстрируют высокую перспективность разработанного подхода для создания электронных устройств на основе графена с управляемым типом проводимости и концентрацией носителей заряда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-02-90712, 11-03-00752), СПбГУ, BMBF (грант N 05K12OD3), а также гранта Президента РФ МК-3303.2012.2.

1. Введение

Графен является одним из наиболее перспективных материалов для применения в новых устройствах наноэлектроники. Благодаря уникальным характеристикам носителей заряда, проявляющих аномально высокую подвижность и ведущих себя как безмассовые дираковские фермионы, графен успешно используется в качестве активного элемента при разработке полевых транзисторов [1], устройств спинтроники [2], для изготовления прозрачных электродов в дисплеях и солнечных батареях [3], а также во многих других электронных устройствах [4]. В настоящее время одним из приоритетных направлений исследований является разработка методов, позволяющих целенаправленно модифицировать кристаллическую и электронную структуру графена для формирования требуемых свойств, что позволит значительно расширить область его практического применения. Так, например, адсорбция атомов водорода на поверхность графена позволяет создать запрещенную зону в электронной структуре и контролировать ее ширину [5,6], что чрезвычайно важно для создания транзисторов с высоким отношением уровней в открытом и закрытом состояниях.

Многообещающим подходом к контролируемому изменению электронных свойств графена является легирование чужеродными атомами (аналогично широко

известному подходу в кремниевой электронике). Известно, что при внедрении атомов бора или азота в графен можно превратить его в полупроводник *p*- или *n*-типа соответственно [7,8] а также вызвать появление запрещенной зоны [9,10]. Возможность управления типом и концентрацией носителей заряда в графене открывает широкие перспективы для разработки новых биосенсоров [11], литиевых батарей [12] и топливных элементов [13].

Настоящая работа посвящена исследованию графена, легированного примесью азота. Уже разработано множество способов внедрения атомов азота в решетку графена [14–20] и других материалов на основе графена, таких как углеродные нанотрубки [21–25]. Но, несмотря на это, кристаллическая и электронная структура таких систем остается недостаточно изученной.

Известно, что атомы азота способны внедряться в решетку графена множеством различных способов, характеризующихся различной конфигурацией межатомных связей. Некоторые из них показаны на рис. 1. В графене и углеродных нанотрубках чаще всего наблюдаются три различных типа примеси азота: замещающий (или графитоподобный) N, пиридиновый N и пиррольный N. Каждая из этих конфигураций приводит к различным изменениям электронных свойств графена. Это можно проиллюстрировать на примере фрагмента графена, изображенного на рис. 1, где пунктирными линиями

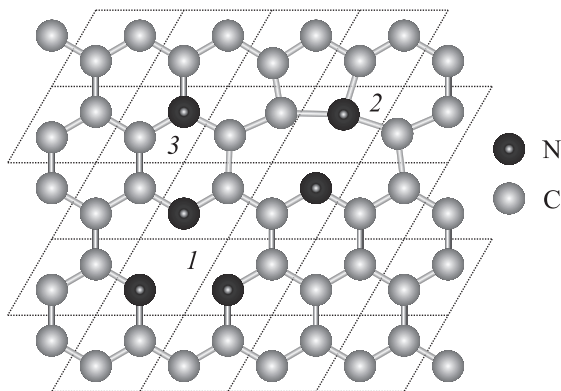


Рис. 1. Основные типы примеси азота в графене. 1 — пиридиновый азот (показан один из возможных вариантов с тремя атомами азота в пиридиновой конфигурации), 2 — пиррольный азот, 3 — замещающий азот (графитоподобный).

обозначены элементарные ячейки. Атом азота содержит на один электрон больше, чем атом углерода, поэтому в случае прямого замещения в элементарной ячейке 3 содержатся три π -электрона. „Лишний“ электрон заполняет свободные π^* -состояния зоны проводимости, что приводит к повышению концентрации носителей заряда n -типа, создавая сильный легирующий эффект [8,26]. В случае пиридиновой конфигурации два электрона азота участвуют в образовании σ -связей, один участвует в π -связи, а два оставшихся электрона образуют пару, локализованную на атоме азота. В элементарной ячейке 1 имеется вакансия, поэтому в π -системе недостает одного электрона для формирования полностью заполненной энергетической зоны. Соседние элементарные ячейки содержат по два π -электрона, как в чистом графене. В результате такой тип дефекта должен приводить к легированию p -типа, что подтверждается расчетами из первых принципов [27]. При этом перенос заряда по абсолютной величине значительно меньше, чем в случае азота замещения, поскольку на три атома азота приходится один недостающий π -электрон. В пиррольной конфигурации три электрона образуют σ -связи, а два оставшихся заполняют π -состояния. Поэтому, несмотря на то что в элементарной ячейке 2 имеется вакансия, число электронов в π -системе остается неизменным и легирующий эффект практически отсутствует [26,27]. Таким образом, считается, что пиридиновая и пиррольная конфигурации не приводят к существенному легированию. Замещающий азот имеет наиболее выраженный легирующий эффект среди различных типов примесей. Кроме того, в случае замещения не нарушается кристаллическая структура и не образуются вакансии, эффективно рассеивающие электроны, благодаря чему сохраняется высокая подвижность носителей заряда, столь необходимая в электронных устройствах [8].

Существует множество различных способов синтеза N-графена [9,11,12,16,18–20,28–30], в основе которых лежит либо внедрение примеси в решетку графена, изначально не содержащую атомов азота, либо исполь-

зование содержащих азот реагентов в процессе синтеза. К последней группе относится и подход, используемый нами. Разработанная нами методика синтеза N-графена на поверхности никеля из молекул триамина, детально рассмотренная в работе [10], отличается тем, что позволяет синтезировать N-графен высокого качества на монокристаллической поверхности. Благодаря этому стало возможным исследование N-графена с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением для получения детальной информации о зонной структуре и переносе заряда от азота к графену. Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию особенностей кристаллической и электронной структуры N-графена на поверхности никеля.

2. Экспериментальные условия

Для синтеза N-графена был приготовлен кристаллический слой Ni(111) толщиной около 100 Å, выращенный эпитаксиально на поверхности монокристалла W(110) в сверхвысоком вакууме [31]. Четкие рефлексы картины дифракции медленных электронов свидетельствовали о высоком качестве кристаллической решетки слоя никеля. На полученной поверхности проводился синтез N-графена *in situ* методом химического газофазного осаждения (CVD) из молекул *s*-триамина (HCN)₃. Рост N-графена проходил при давлении паров триамина $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, температуре подложки около 630° в течение ~ 30 min. Ввиду того что реакция является самоограничивающейся, на поверхности образуется один монослой N-графена [10]. Исследования электронной структуры проводились в центре синхротронного излучения BESSY II на Российско-Германском канале, а также на канале UE56/2-PGM-2. Кристаллическая структура изучалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме с помощью микроскопа GPI-300.

3. Результаты и обсуждение

Широко известно, что электронные состояния графена, синтезированного на поверхности никеля, имеют ярко выраженную гибридизацию с состояниями подложки [32,33]. Взаимодействие π -состояний графена с d -состояниями никеля сильно модифицирует коническую дисперсию зон графена вблизи уровня Ферми, что делает невозможным изучение влияния внедренного в графен азота на его электронную структуру. Для решения этой проблемы необходимо ослабить взаимодействие графена с подложкой. Для этого мы используем хорошо известную процедуру интеркаляции атомов золота под графен [31,33]. Внедрение золота в область между графеном и никелем приводит графен в квазисвободное состояние, восстанавливая конический вид дисперсии π -состояний в окрестности точки К зоны Бриллюэна (ЗБ) [34], что, как показано далее, справедливо и для N-графена.

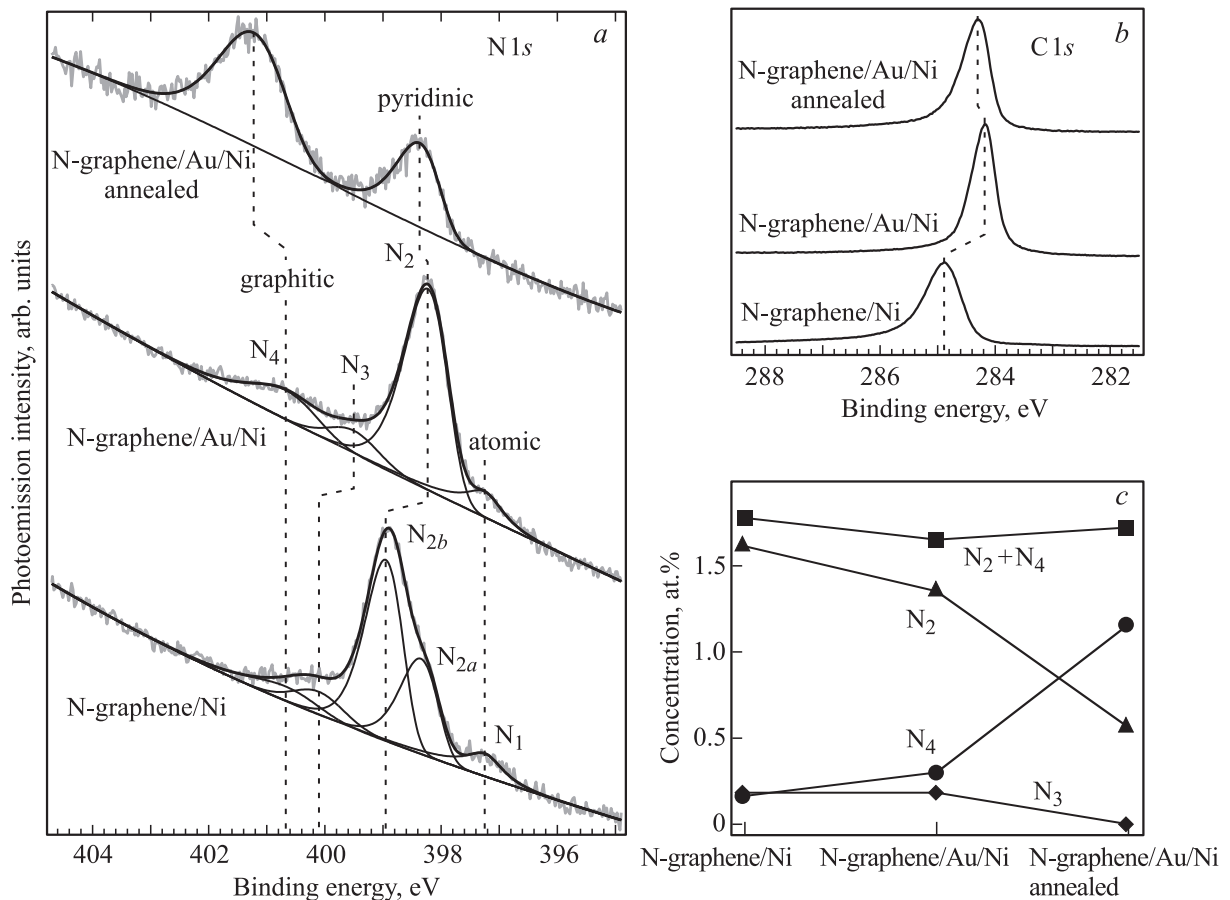


Рис. 2. Спектры XPS различных систем на основе N-графена (*a, b*) и концентрации примесей азота различного типа в N-графене, определенные по спектрам XPS (*c*).

На рис. 2, *a, b* показаны фотоэлектронные спектры (XPS), измеренные в области остовных линий N 1s и C 1s исследуемых систем начиная со слоя N-графена, выращенного на поверхности Ni(111), с последующей интеркаляцией золота и отжигом. Из рис. 2, *b* видно, что при интеркаляции золота пик C 1s смещается на величину около 0.7 eV в сторону меньших энергий связи, как и в случае чистого графена [5]. Это связано с блокированием ковалентной связи между углеродом и никелем атомами золота. Рис. 2, *a* демонстрирует наличие в графене атомов азота, имеющих различную конфигурацию связей, о чем свидетельствует многокомпонентная структура линии N 1s. Анализ энергий связи отдельных компонент позволяет установить возможные конфигурации азота, присутствующие в образце, путем сравнения с энергиями связи других соединений углерода и азота, определенными как экспериментально, так и теоретически [35,36]. Форма спектра N 1s системы N-графен/Ni(111) хорошо описывается пятью компонентами: N₁, N_{2a}, N_{2b}, N₃ и N₄, как показано на разложении (рис. 2, *a*). Следует отметить, что форму спектра можно описать и с помощью четырех компонент, как это было сделано в предыдущей работе [10], однако при этом пик с энергией связи ~ 400 eV оказывается значительно шире остальных, что указывает на необходимость использо-

вания большего числа компонент. При интеркаляции золота наиболее интенсивные компоненты N_{2a} и N_{2b} смещаются в сторону меньших энергий связи, причем величина сдвига сопоставима со сдвигом пика C 1s. Это свидетельствует о том, что большинство атомов азота встроено в решетку графена. Энергия связи пика N₂ составляет ~ 398.3 eV, что характерно для азота в пиридиновой конфигурации [10]. Пик N₁ соответствует атомам азота, связанным с подложкой Ni, поэтому его энергия после интеркаляции остаётся неизменной.

Наиболее интересным феноменом, сопровождающим интеркаляцию золота, является значительный рост интенсивности пика N₄, который до интеркаляции почти незаметен. Он имеет наибольшую энергию связи из всех компонент спектра и соответствует азоту, замещающему атом углерода в решетке. Большая энергия связи обусловлена уменьшением экранирования ядра электроном, отданным атомом азота в зону проводимости графена. Верхний спектр на рис. 2, *b* получен после отжига системы при температуре 500–550 °C в течение нескольких часов. В процессе отжига происходит рост пика N₄ и убывание пика N₂, что свидетельствует о превращении пиридинового азота в азот замещения. Это хорошо видно из рис. 2, *c*, где показана эволюция концентрации азота в различных состояниях. Видно, что

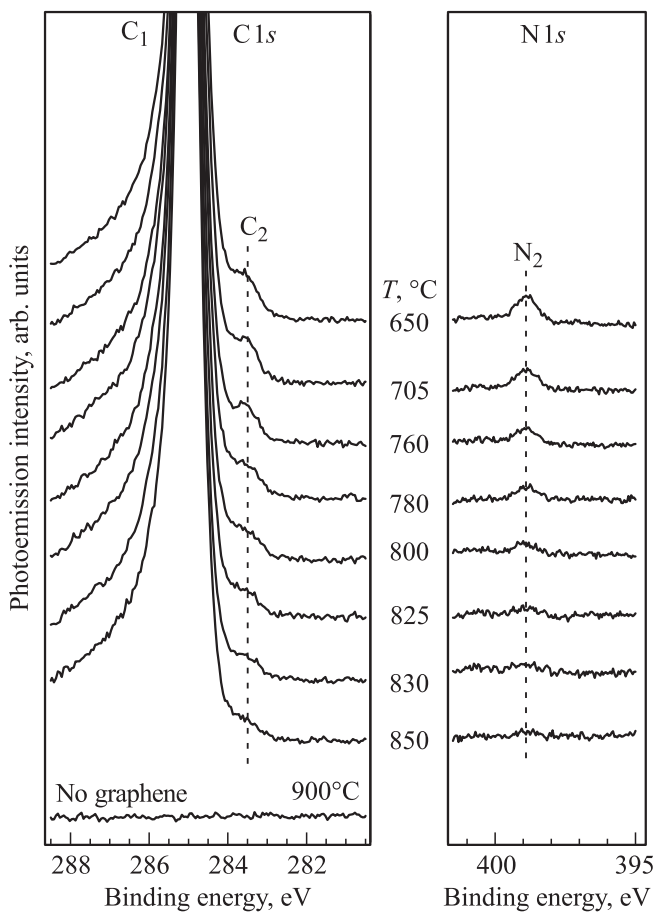


Рис. 3. Спектры XPS системы N-графен/Ni(111), измеренные после прогрева до различных температур. Спектры представлены в одной шкале интенсивности.

суммарная концентрация пиридинового и замещающего азота остается примерно постоянной. Следует отметить, что в процессе отжига пики N_2 и N_4 , а также линия $C 1s$ (рис. 2, *b*) смещаются в сторону больших энергий связи, что можно объяснить повышением уровня Ферми в результате заполнения зоны проводимости графена электронами замещающего азота.

В спектрах также присутствует небольшой пик N_3 , который по энергии связи может соответствовать различным конфигурациям азота, поэтому его довольно сложно интерпретировать. Можно лишь констатировать, что в литературе компоненты с энергией около 400 eV наиболее часто соотносят с пиррольным типом примеси [11–13, 17, 20, 28]. Следует отметить, что, несмотря на небольшие количественные различия, все наблюдаемые закономерности изменения фотоэлектронных спектров хорошо согласуются с результатами предыдущего исследования [10]. Это свидетельствует о достоверности экспериментальных данных и хорошей воспроизводимости разработанной методики синтеза N-графена из молекул триазина с последующей конверсией пиридинового азота в замещающий в присутствии слоя золота.

Примечательно, что присутствие золота является необходимым условием превращения одного типа азота

в другой. Отжиг системы N-графен/Ni(111) при той же температуре 500–550° не приводит к заметным изменениям спектров фотоэмиссии. Для детального исследования влияния температурной обработки на систему N-графен/Ni(111) мы провели серию кратковременных отжигов, постепенно повышая температуру образца до момента разрушения N-графена. На рис. 3 показаны фотоэлектронные спектры, измеренные в окрестности линий $C 1s$ и $N 1s$ при комнатной температуре после каждого отжига системы. Непосредственно после синтеза в спектре $C 1s$ со стороны меньших энергий связи относительно основного пика C_1 присутствует небольшая особенность, обозначенная C_2 . Подобный пик наблюдается и в чистом графене, выращенном на поверхности Ni(111) [37]. Известно, что в чистом графене особенность C_2 зависит от температуры синтеза, причем ее интенсивность тем меньше, чем выше температура синтеза [37]. С другой стороны, исследования структуры системы графен/Ni(111) с помощью СТМ показали, что концентрация дефектов в углеродной решетке убывает с увеличением температуры синтеза [38]. Это указывает на то, что пик C_2 , вероятно, соответствует атомам углерода, образующим дефекты. Такими дефектами могут быть, например, пяти- или семичленные кольца, краевые атомы графеновых доменов и др. [38]. При температуре синтеза, близкой к 650°С, пик C_2 практически отсутствует [37], а СТМ демонстрирует бездефектную структуру графена [38]. Эта температура является критической для чистого графена. При большей температуре происходит разрушение слоя в результате растворения углерода в никелевой подложке [37]. Рис. 3 демонстрирует, что присутствие азота в графене заметно повышает предел термической стабильности углеродной решетки, позволяя ей выдерживать отжиг при температуре 850°С. Видно, что с увеличением температуры отжига интенсивность пика C_2 убывает. Вместе с тем синхронно убывает и интенсивность пика азота N_2 (в данной серии измерений отдельные компоненты этого пика N_{2a} и N_{2b} не разрешимы). Это указывает на тесную взаимосвязь между особенностью C_2 и примесью азота. В системе N-графен/Ni(111) азот находится преимущественно в пиридиновой конфигурации, которая, как видно из рис. 1, сопровождается дефектами решетки в виде вакансий или краев доменов. Представленные спектры демонстрируют, что при отжиге происходит „залечивание“ дефектов, которое в условиях вакуума происходит предположительно с участием углерода, растворенного в пленке никеля при синтезе. Когда в решетке почти не остается атомов азота, происходит разрушение N-графена. Эти результаты демонстрируют высокий потенциал использования примеси азота для управления свойствами систем на основе графена.

Для изучения влияния азота в конфигурации замещения на электронные свойства графена были проведены исследования электронной структуры валентной зоны N-графена до и после интеркаляции золота и последующего отжига. На рис. 4 показаны данные фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES)

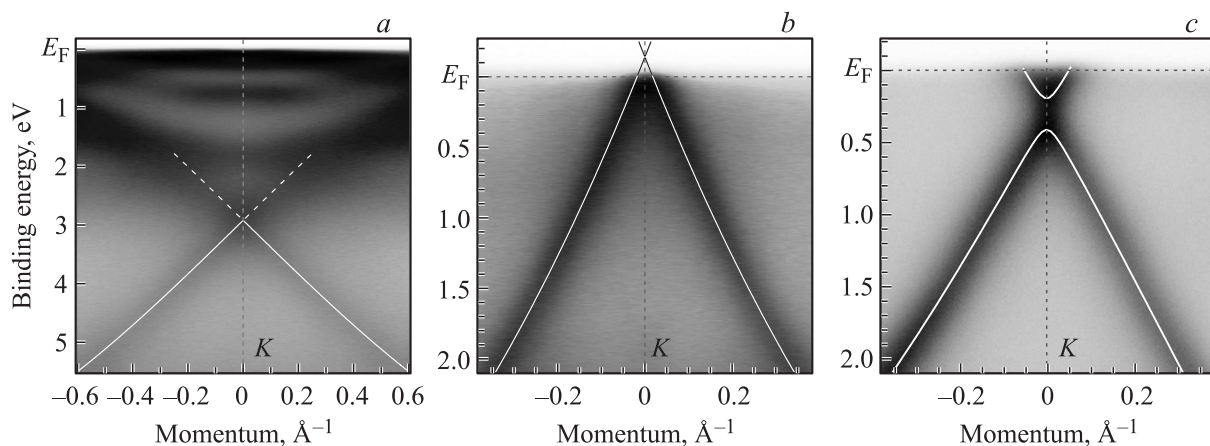


Рис. 4. Карты распределения интенсивности ARPES для систем N-графен/Ni(111) (a), N-графен/Au/Ni(111) непосредственно после интеркаляции азота (b) и N-графен/Au/Ni(111) после конверсии азота в результате отжига (c). Дисперсия записана в плоскости, проходящей через точку K ЗБ и перпендикулярной направлению ГК. Темный цвет соответствует большей интенсивности.

для систем N-графен/Ni(111) и N-графен/Au/Ni(111), измеренные в окрестности точки K ЗБ. Для максимально точного измерения положения точки Дирака определялось положение максимумов интенсивности для каждой энергии связи вне области пересечения двух ветвей дисперсии и подбирались параметры модели сильной связи с учетом первой координационной сферы (1NN TB) для наилучшего согласия с экспериментально полученной дисперсионной зависимостью. Полученные таким образом модельные дисперсии показаны на рис. 4 светлыми линиями. В данных ARPES системы N-графен/Ni(111) (рис. 4, a) в области энергий связи 0–2 eV преобладает интенсивность d -электронов никеля благодаря большому сечению фотоионизации и тому факту, что глубина выхода фотоэлектронов превышает толщину графенового покрытия. При большей энергии связи видна π -зона N-графена. Точка Дирака находится на 2.9 eV ниже уровня Ферми, что является следствием сильной гибридизации π -состояний графена с d -состояниями никеля, которые по энергии перекрываются с зоной проводимости графена. Вследствие этого также верхняя часть конуса Дирака плохо описывается моделью сильной связи (светлые штриховые линии на рис. 4, a).

После интеркаляции золота точка Дирака оказывается на 140 meV выше уровня Ферми (рис. 4, b), что несколько выше теоретического и экспериментального значения 50–100 meV для чистого графена на золоте [39]. Это различие можно объяснить наличием заметной концентрации пиридинового азота в N-графене сразу после интеркаляции, что может приводить к небольшому легированию p -типа, как описано во Введении. После конверсии азота из пиридинового типа в замещающий посредством отжига точка Дирака смещается вниз и оказывается примерно на 300 meV ниже уровня Ферми (рис. 4, c), что однозначно указывает на легирование n -типа примесью азота. Видно также, что при этом появляется заметная запрещенная зона, вероятно обусловленная нарушением симметрии графеновой решетки внедренными атомами азота.

Количественную оценку легирующего эффекта азота можно получить, если определить концентрацию азота по спектру XPS и концентрацию электронов, отданных азотом графену, по данным ARPES. Для свободного графена количество электронов в зоне проводимости, приходящихся на один атом углерода, равно

$$\frac{q}{e} = \frac{N}{A} \frac{a^2 \sqrt{3}}{4}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, N — число заполненных состояний зоны проводимости π^* , A — площадь графена, $\frac{a^2 \sqrt{3}}{4}$ — площадь, занимаемая одним атомом углерода, a — постоянная решетки графена. Поскольку каждая пара состояний занимает в ЗБ площадь $4\pi^2/A$,

$$N = 2 \frac{A}{4\pi^2} S_k, \quad (2)$$

где S_k — площадь в первой ЗБ, занимаемая заполненными электронными состояниями зоны проводимости. Для небольшого уровня легирования можно считать дисперсию конической, а значит, $S_k \approx 2\pi k_0^2$, где k_0 — радиус сечения конуса Дирака на уровне Ферми — можно непосредственно измерить с помощью ARPES. В итоге для заряда, приходящегося на один атом, получим

$$\left| \frac{q}{e} \right| = \frac{a^2 \sqrt{3}}{8\pi^2} S_k \approx \frac{a^2 \sqrt{3}}{4\pi} k_0^2. \quad (3)$$

Для системы N-графен/Au/Ni(111) до конверсии $k_0 = 0.018 \text{ \AA}^{-1}$, а после конверсии $k_0 = 0.051 \text{ \AA}^{-1}$. В соответствии с выражением (3) изменение количества заряда на один атом С равно 0.24% электрона. По данным XPS, полученным для того же образца, для которого приведены данные ARPES на рис. 4, изменение концентрации замещающего азота в результате конверсии составляет около 0.5 at.%. Отсюда следует, что внедренный атом азота отдает в зону проводимости графена примерно 0.5 электрона.

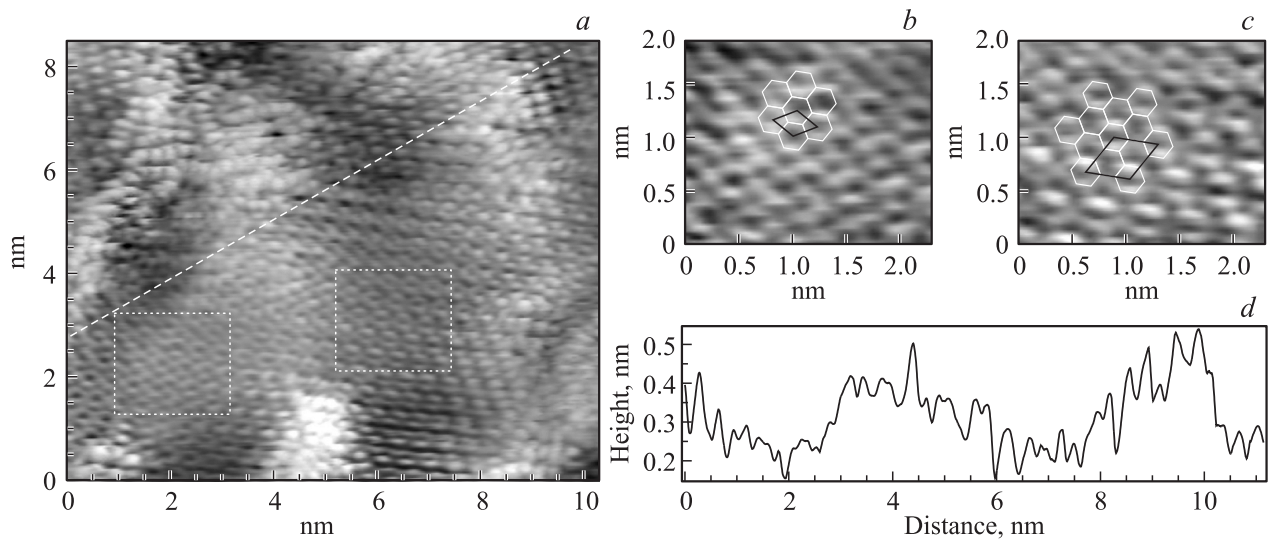


Рис. 5. СТМ-изображения рельефа поверхности системы N-графен/Au/Ni(111), записанные платиновой иглой при потенциале иглы 2 meV и туннельном токе 5 nA (*a–c*). Более светлые области соответствуют возвышенностям. На частях *b* и *c* в увеличенном виде представлены области, очерченные на части *a* прямоугольниками; светлыми гексагонами на них показана кристаллическая структура графена, а темными ромбами — элементарные ячейки сверхструктуры. *d* — профиль рельефа поверхности, построенный вдоль прямой, показанной штриховой линией на части *a*.

Для того чтобы получить представление о морфологии системы N-графен/Au/Ni(111), мы провели СТМ-исследование поверхности после конверсии пиридинового азота в замещающий. Типичное СТМ-изображение структуры поверхности показано на рис. 5, *a*. Видно, что картина в целом очень сложная. На поверхности N-графена помимо атомной модуляции отчетливо видна неупорядоченная сверхструктура. Амплитуда гофрировки, как видно из профиля на рис. 5, *d*, составляет примерно 3 Å. В области возвышенностей атомная структура заметно отличается от структуры графена. Между возвышенностями, напротив, хорошо прослеживается сотообразная структура графена, как показано на рис. 5, *b, c*.

Следует отметить, что в некоторых областях решетка графена видна как структура (1×1) (рис. 5, *b*), а в некоторых — как $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (рис. 5, *c*) по отношению к решетке свободного графена. Данный эффект может быть следствием интерференции электронов при рассеянии на дефектах слоя золота, а также на специфических азотсодержащих дефектах. Есть основания предполагать, что наличие возвышенностей может быть связано с примесью азота. Действительно, в случае чистого графена, интеркалированного золотом, на СТМ-изображениях в зависимости от покрытия золота видны сверхструктуры (9×9) или (8×8) [40]. В нашем случае гофрировка поверхности N-графена не имеет выраженного периода; кроме того, среднее расстояние между возвышенностями заметно превышает период обеих возможных сверхструктур. Следует также отметить, что СТМ-изображения были записаны при малом туннельном напряжении (~ 4 meV), что соответствует туннелированию электронов на уровне Ферми. Благо-

даря азоту замещения легирующий эффект *n*-типа приводит к существенному повышению электронной плотности на уровне Ферми, что может вызвать локальное повышение туннельного тока, и области с легирующими примесями будут выглядеть как возвышенности [7,41].

Таким образом, если принять, что возвышенности на СТМ-изображении в системе N-графен/Au/Ni(111) соответствуют азотным примесям, то можно сделать вывод о неоднородном пространственном распределении азота по поверхности.

4. Заключение

Методами фотоэлектронной спектроскопии исследована электронная структура графена, легированного атомами азота, выращенного на кристаллической поверхности Ni(111) из молекул триазина. Показано, что в полученном N-графене содержится около 2 at.% азота, имеющих различную конфигурацию связей, среди которых преобладает пиридиновый азот, не являющийся донором электронов. Изучение термической стабильности системы N-графен/Ni(111) показало, что примесь азота существенно повышает температурный предел стабильности по сравнению с чистым графеном на никеле. Обнаружено, что при температурах выше температуры синтеза наблюдается „залечивание“ дефектов в N-графене, сопровождающееся уменьшением концентрации азота. При температуре выше 850°C N-графен теряет основную долю примесей, что сопровождается полным растворением слоя углерода в подложке. В работе продемонстрировано, что интеркаляция атомов золота под слой N-графена с последующим отжигом приводит к превращению большей части пиридинового

азота в азот замещения, являющийся донором электронов, что сопровождается заполнением электронных состояний зоны проводимости графена, наблюдаемым с помощью ARPES. Исследование структуры поверхности системы N-графен/Au/Ni(111) с помощью СТМ выявило локальные неперIODические возмущения структуры графена, вероятно вызванные легирующим эффектом азота, неравномерно распределенного вдоль поверхности. Полученные данные указывают на хорошую воспроизводимость разработанной методики синтеза N-графена и конверсии азота, что свидетельствует о перспективности использования этого подхода при разработке новых электронных устройств на основе графена с управляемой электронной структурой.

Авторы благодарны Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie за возможность исследований в Российско-Германской лаборатории. Д.Ю. Усачёв благодарен К.Н. Ельцову за предоставленную возможность проведения СТМ-измерений и за плодотворное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] L. Britnell, R.V. Gorbachev, R. Jalil, B.D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M.I. Katsnelson, L. Eaves, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J. Leist, A.K. Geim, K.S. Novoselov, L.A. Ponomarenko. *Science* **335**, 947 (2012).
- [2] V.M. Karpan, G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, M. Talanana, A.A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, P.J. Kelly. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176 602 (2007).
- [3] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima. *Nature Nanotechnol.* **5**, 574 (2010).
- [4] H. Yang, J. Heo, S. Park, H.J. Song, D. H. Seo, K.-E. Byun, P. Kim, I. Yoo, H.-J. Chung, K. Kim. *Science* **336**, 1140 (2012).
- [5] D. Haberer, D. V. Vyalikh, S. Taioli, B. Dora, M. Farjam, J. Fink, D. Marchenko, T. Pichler, K. Ziegler, S. Simonucci, M.S. Dresselhaus, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis. *Nano Lett.* **10**, 3360 (2010).
- [6] D. Haberer, C.E. Giusca, Y. Wang, H. Sachdev, A. V. Fedorov, M. Farjam, S.A. Jafari, D.V. Vyalikh, D. Usachov, X. Liu, U. Treske, M. Grobosch, O. Vilkov, V. K. Adamchuk, S. Irle, S. R. P. Silva, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis. *Adv. Mater.* **23**, 4497 (2011).
- [7] L. Zhao, R. He, K.T. Rim, T. Schiros, K.S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S.P. Chockalingam, C.J. Arguello, L. Pálová, D. Nordlund, M.S. Hybertsen, D.R. Reichman, T.F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G.W. Flynn, A.N. Pasupathy. *Science* **333**, 99 (2011).
- [8] A. Lherbier, X. Blase, Y.-M. Niquet, F. Triozon, S. Roche. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 036 808 (2008).
- [9] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu. *Adv. Mater.* **23**, 1020 (2011).
- [10] D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis, D. Haberer, A. Fedorov, V.K. Adamchuk, A.B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, *Nano Lett.* **11** 5401 (2011).
- [11] Y. Wang, Y. Shao, D.W. Matson, J. Li, Y. Lin. *ACS Nano* **4**, 1790 (2010).
- [12] A.L.M. Reddy, A. Srivastava, S.R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P.M. Ajayan. *ACS Nano* **4**, 6337 (2010).
- [13] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai. *ACS Nano* **4**, 1321 (2010).
- [14] E.H. Ahlgren, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov. *Phys. Rev. B* **83**, 115 424 (2011).
- [15] P. Ayala, F.L. Freire, Jr., M.H. Rummeli, A. Grüneis, T. Pichler. *Phys. Status Solidi B* **244**, 4051 (2007).
- [16] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai. *Science* **324**, 768 (2009).
- [17] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu. *Nano Lett.* **9**, 1752 (2009).
- [18] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour. *Nature* **468**, 549 (2010).
- [19] Z. Jin, J. Yao, C. Kittrell, J.M. Tour. *ACS Nano* **5**, 4112 (2011).
- [20] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, P.-W. Chiu. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133 110 (2010).
- [21] R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, D.L. Carroll. *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).
- [22] M. Terrones, P.M. Ajayan, F. Banhart, X. Blase, D.L. Carroll, J.C. Charlier, R. Czerw, B. Foley, N. Grobert, R. Kamalakaran, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, T. Seeger, H. Terrones. *Appl. Phys. A* **74**, 355 (2002).
- [23] P. Ayala, A. Grüneis, C. Kramberger, M.H. Rummeli, I.G. Solórzano, F.L. Friere, Jr., T. Pichler. *J. Chem. Phys.* **127**, 184 709 (2007).
- [24] S.H. Yang, W.H. Shin, J.K. Kang. *Small* **4**, 437 (2008).
- [25] Y.J. Cho, H.S. Kim, S.Y. Baik, Y. Myung, C.S. Jung, C.H. Kim, J. Park, H.S. Kang. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3737 (2011).
- [26] J. Robertson, C.A. Davis. *Diam. Relat. Mater.* **4**, 441 (1995).
- [27] S. Jalili, R. Vaziri. *Mol. Phys.* **109**, 687 (2001).
- [28] Y. Shao, S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin. *J. Mater. Chem.* **20**, 7491 (2010).
- [29] G. Imamura, K. Saiki. *J. Phys. Chem. C* **115**, 100 000 (2011).
- [30] B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, J.R. Gong. *Nano Lett.* **10**, 4975 (2010).
- [31] D. Usachov, V.K. Adamchuk, D. Haberer, A. Grüneis, H. Sachdev, A.B. Preobrajenski, C. Laubschat, D.V. Vyalikh. *Phys. Rev. B* **82**, 075 415 (2010).
- [32] C. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 1 (1997).
- [33] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13 202 (2000).
- [34] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157 601 (2008).
- [35] W.J. Gammon, O. Kraft, A.C. Reilly, B.C. Holloway. *Carbon* **41**, 1917 (2003).
- [36] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas. *Carbon* **33**, 1641 (1995).
- [37] A. Grüneis, K. Kummer, D.V. Vyalikh. *New J. Phys.* **11**, 073 050 (2009).
- [38] P. Jacobson, B. Stöger, A. Garhofer, G.S. Parkinson, M. Schmid, R. Caudillo, F. Mittendorfer, J. Redinger, U. Diebold. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 136 (2012).
- [39] A. Varykhalov, M.R. Scholz, T.K. Kim, O. Rader. *Phys. Rev. B* **82**, 121 101 (2010).
- [40] D. Marchenko, A. Varykhalov, M.R. Scholz, G. Bihlmayer, E.I. Rashba, A. Rybkin, A.M. Shikin, O. Rader. *arXiv:1208.4265v1* (2012).
- [41] F. Joucken, Y. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, A.R. Botello-Méndez, S. Rousset, R. Sporcken, J.-C. Charlier, L. Henrard. *Phys. Rev. B* **85**, 161 408 (2012).