

Формирование квазисвободного графена на поверхности Ni(111) с интеркалированными слоями Cu, Ag, Au

© А.М. Шикин, В.К. Адамчук, К.Х. Ридер*

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

* Свободный университет,
Берлин, Германия

E-mail: shikin@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2008 г.

В окончательной редакции 4 марта 2009 г.)

Методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и низкоэнергетической спектроскопии характеристических потерь энергии электронов производились исследования графенового монослоя, созданного кренингом пропилена на поверхности Ni(111) с последующей интеркаляцией атомов Cu, Ag, Au в пространство между графеновым монослоем и подложкой, для различных толщин предварительно напыленных слоев металлов и температур отжига. Показано, что спектры π -состояний в валентной зоне и спектры фоновых колебаний после интеркаляции становятся подобными спектрам, характерным для монокристаллического графита со слабой связью между слоями. Несмотря на „блокировку“ сильной связи между графеновым монослоем при интеркаляции атомов Cu и Ag, ветвь π -состояний в точке K зоны Бриллюэна не доходит до уровня Ферми, а само графеновое покрытие частично разрушается с формированием графеновых доменов. В то же время после интеркаляции атомов Au электронная структура становится наиболее близкой к структуре изолированного графена с линейной дисперсией π -состояний вблизи точки K зоны Бриллюэна и точкой пересечения заполненных (π) и свободных (π^*) состояний в области уровня Ферми, что позволяет рассматривать данную систему в качестве хорошей экспериментальной модели квазисвободного графенового монослоя.

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ № 07-02-00809 и 08-03-00410.

PACS: 79.60.-i, 79.60.Dp, 64.70.Nd

1. Введение

С момента успешного отделения графенового монослоя от монокристалла графита [1] и анализа его свойств в литературе наблюдается быстрорастущий интерес к исследованию электронной структуры и свойств графеновых слоев и конструкций на их основе. Графен представляет собой отдельный изолированный монослой атомов углерода с гексагональным расположением, подобным расположению атомов в графитовых плоскостях. Электронная структура графенового монослоя характеризуется линейной дисперсией электронных π -состояний в области точки K зоны Бриллюэна, что приводит к возможности описания свойств электронов вблизи уровня Ферми на языке законов квантовой электродинамики, характерных для ультрарелятивистских электронов [2–4]. Эксперименты, проведенные с графеновым монослоем, показали наличие у него ряда уникальных физических свойств: транспортные свойства, обусловленные высокой проводимостью графенового монослоя при комнатной температуре [4,5]; обнаруженный дробный квантовый эффект Холла [5,6], который подтвердил наличие „релятивистских“ свойств у графенового монослоя, — все это позволяет надеяться в будущем на создание сверхбыстродействующих электронных устройств на основе графена [4,7]. В то же время в ряде работ было показано, что приложенное к графеновому листу электрическое поле (в том числе

путем адсорбции атомов электроположительных щелочных металлов [1,8] или электроотрицательных молекул типа NO_2 [9]) может модифицировать контролируемым образом электронную структуру графена вблизи уровня Ферми. Эта модификация проявляется в сдвиге зоны π - и π^* -состояний по энергии относительно уровня Ферми и изменении ширины локальной запрещенной зоны в точке Дирака, что может лежать в основе работы графенового транзистора [10].

Помимо механического отделения графеновых монослоев от монокристалла графита в настоящее время усиленно эксплуатируется метод получения эпитаксиального графенового монослоя на поверхности монокристалла SiC путем графитизации его поверхности при температурной обработке и контролируемом испарении атомов Si с поверхности нагретого SiC [2,11–14]. Было показано, что сформированный таким образом слой графена на поверхности SiC также характеризуется линейной дисперсией π -заполненных и π^* -свободных состояний в области точки K зоны Бриллюэна [14–17], но в отличие от идеального графена точка Дирака (т.е. точка пересечения зон π - и π^* -состояний) в данной системе лежит ниже уровня Ферми. Это обстоятельство существенно ограничивает возможность его технологического применения. Другими недостатками данного метода создания графенового монослоя являются трудность контроля толщины формируемого поверхностного графитоподобного слоя в процессе графитизации по-

верхности SiC и легкость перехода от графенового монослоя на поверхности системы к двух- или трехслойному графитовому покрытию. Для технологических целей очень важно иметь монослойное графеновое покрытие, так как проявление дробного квантового эффекта Холла и ряд других уникальных свойств исчезают уже для двухслойного покрытия [4].

Одним из альтернативных и многообещающих методов может являться формирование монослойного графенового покрытия путем крекинга углеродсодержащих газов на поверхности монокристаллов переходных металлов [18–20]. Авторами работы [20] была разработана технология синтеза графенового монослоя на поверхности Ni(111) путем крекинга пропилена (C_3H_6) на нагретой поверхности. Данная реакция разложения C_3H_6 является каталитической реакцией и поэтому самоограничена. Реакция заканчивается тогда, когда нагретая поверхность Ni(111) полностью покрывается монослоем графита. Формирование двухмонослойного графитового покрытия таким способом невозможно, что является несомненным достоинством метода по сравнению с методом графитизации SiC. В работах [20–25] были исследованы электронная структура валентной зоны и структура спектров фононных колебаний графитового монослоя, сформированного на поверхности Ni(111). Было показано, что электронная структура синтезированного таким образом графитового монослоя подобна структуре монокристаллического графита, но сдвинута в сторону больших энергий связи на 1–1.5 eV вследствие взаимодействия π - и π^* -состояний графита с d -состояниями Ni [18–20, 24–26]. Эти результаты коррелируют с другими работами по исследованию графитового монослоя на поверхности различных переходных металлов и карбидов [27,28]. Спектры фононных колебаний для монослойного графитового покрытия на Ni(111) (в дальнейшем система MG/Ni(111)) также являются графитоподобными, но со сдвигом продольных и поперечных оптических мод на 50–100 meV в сторону меньших энергий [20–24]. Анализ кристаллической структуры сформированной системы показывает, что монослой графита является монокристаллическим и растет эпитаксиально на поверхности Ni(111) [20,22,29].

Для уменьшения взаимодействия графитового монослоя с Ni-подложкой в работах [20–25] было предложено интеркалировать в пространство между монослоем графита и подложкой монослой атомов Au, Ag, Cu. Проведенные исследования показали, что интеркаляция атомов этих металлов действительно блокирует сильную связь между графитовым монослоем и Ni-подложкой. Спектры валентной зоны и фононных колебаний становятся при этом подобными спектрам монокристаллического графита со слабой связью между слоями [20–25], свидетельствуя о слабой связи графитового монослоя с подложкой, что позволяет рассматривать данный монослой как графеноподобный. Недавно система с интеркалированным монослоем атомов Au под монослой графита на поверхности слоя Ni(111), сформированного

на поверхности W(110), была исследована методом фотоэлектронной спектроскопии с ультравысоким угловым и энергетическим разрешением [30]. В этой работе было показано, что сформированный на поверхности монослой действительно является подобным по электронной структуре квазисвободному графену и характеризуется линейной дисперсией π -состояний в области точки K зоны Бриллюэна. Было показано также, что в отличие от графена, сформированного на поверхности SiC, точка Дирака для системы MG/Au/Ni(111) локализована в области уровня Ферми. Это означает, что данная система более близка к состоянию идеального (изолированного) графенового монослоя, чем монослойные и двухслойные графеновые покрытия на поверхности SiC [11–17].

Целью настоящей работы было получить и проанализировать информацию об изменении фотоэлектронных спектров валентной зоны и спектров фононных колебаний для графенового монослоя, полученного крекингом пропилена на поверхности Ni(111) с последующей интеркаляцией атомов Au, Ag, Cu, путем сравнения спектров до и после интеркаляции этих атомов в зависимости от толщины предварительно нанесенных слоев металлов и режимов температурной обработки при интеркаляции.

2. Эксперимент

Эксперименты были проведены в двух отдельных сверхвысоковакуумных камерах с базовым давлением $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ Торр, оснащенных дифрактометрами электронов низких энергий, ионными пушками для очистки поверхности образцов и системами напуска газов. Фотоэлектронные спектры с угловым разрешением были измерены на российско-германском канале вывода синхротронного излучения BESSY-II и TGM-3 BESSY-I с энергиями фотонов 50–60 eV. Общее разрешение канала вывода излучения с энергоанализатором составляло ~ 100 meV. Измерение спектров фононных колебаний с угловым разрешением было проведено при помощи спектрометра ELS-22HREEL (High-Resolution-Electron-Energy-Loss), состоящего из двух цилиндрических 127° -дефлекторов. Энергетическое разрешение спектра было 6–8 meV при энергии первичных электронов 18–19 eV [20–24].

Очистка поверхности монокристалла Ni(111) производилась ионным (Ar^+) травлением образца с последующей обработкой в кислороде и водороде при давлениях $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ Торр и температурах 500 и 250°C соответственно и окончательным отжигом в условиях сверхвысокого вакуума до температуры $\sim 750^\circ C$. Графитовый монослой на поверхности Ni(111) создавался путем крекинга пропилена на поверхности при выдержке образца при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Торр и температуре 500°C в течение 5 min. Интеркаляция атомов Au, Ag, Cu проводилась путем предварительного напыления слоев данных металлов различной толщины на поверхность системы с монослоем графита Ni(111) и последующего

термического отжига при различных температурах в диапазоне от 100 до 450°C. После отжига образец представлял собой слоистую систему с графеновым монослоем наверху и слоем атомов металла, интеркалированного в пространство между графеновым монослоем и Ni-подложкой.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a-c* представлены некоторые из фотоэлектронных спектров валентной зоны, измеренные в направлении, перпендикулярном поверхности (в направлении нормальной эмиссии), после напыления слоев

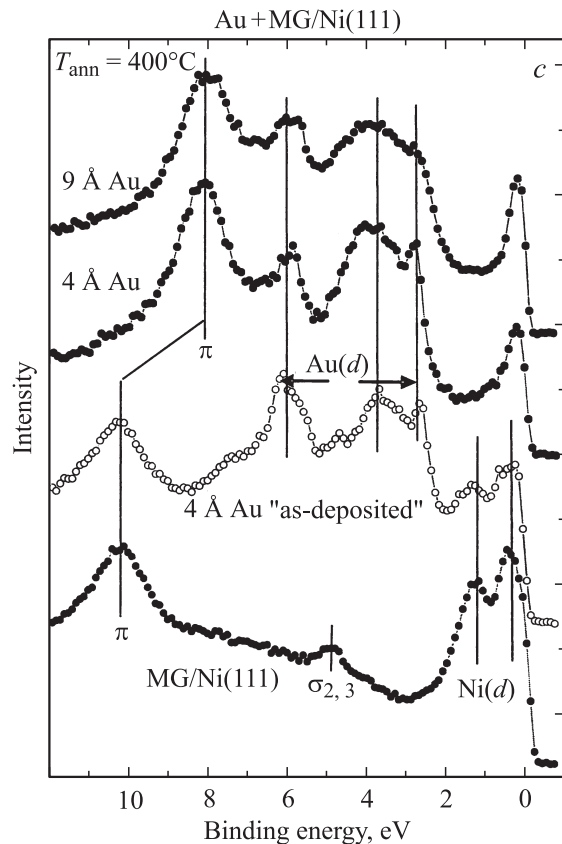
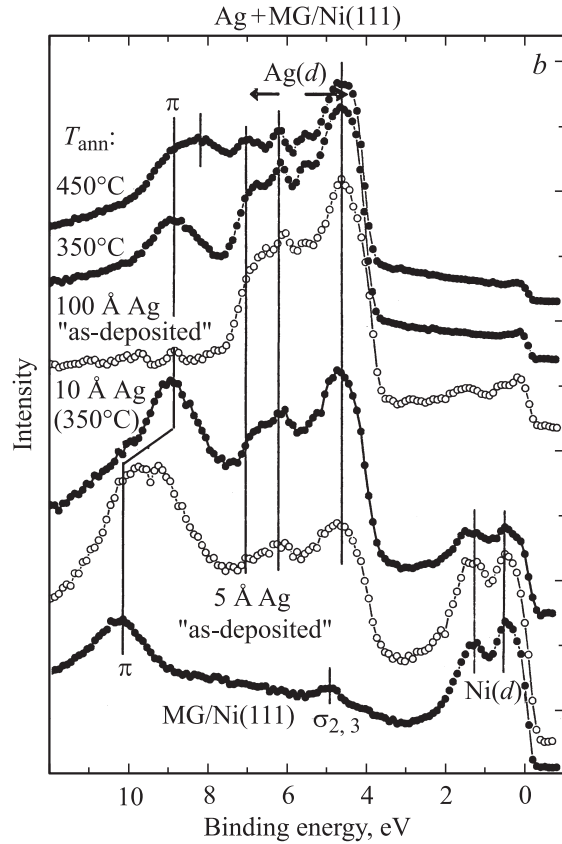
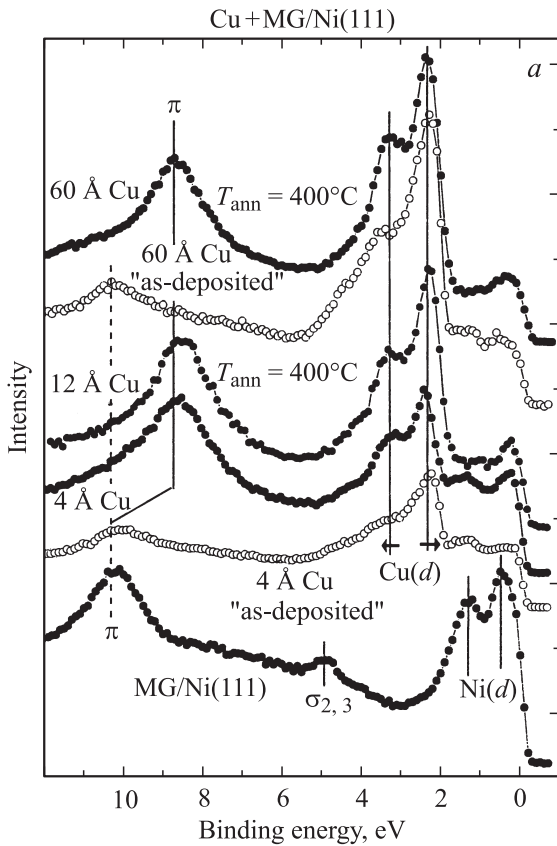


Рис. 1. Изменения фотоэлектронных спектров, измеренных по нормали к поверхности, непосредственно после напыления слоев Cu (*a*), Ag (*b*) и Au (*c*) различной толщины на поверхность системы MG/Ni(111) (соответствующие спектры представлены светлыми символами), и после отжига системы с напыленными слоями Cu, Ag, Au при температурах 350–450°C, приведшего к интеркаляции атомов Cu, Ag, Au в пространство между монослоем графита (MG) и Ni(111)-подложкой (темные символы). Внизу показаны спектры исходной системы с монослоем графита на поверхности Ni(111). Cu(*d*), Ag(*d*), Au(*d*) — области локализации *d*-состояний напыляемых металлов (ограничены стрелками). Максимумы *d*-состояний показаны вертикальными линиями. После интеркаляции наблюдается сдвиг энергии связи π -состояний в сторону уменьшения энергии связи (показан ломаными линиями).

Рис. 1 (продолжение).

Cu, Ag, Au различной толщины на поверхность системы с монослоем графита на поверхности Ni(111) (MG/Ni(111)) при комнатной температуре и последующей интеркаляции атомов напыленных металлов под графитовый монослой при отжиге системы при температуре $\sim 350\text{--}450^\circ\text{C}$. Спектры графитового монослоя, сформированные на поверхности Ni(111) (нижние спектры на рис. 1, *a-c*), характеризуются пиком π -состояний при энергии связи $\sim 10\text{ eV}$, пиком $\sigma_{2,3}$ -состояний, локализованным при энергии связи $\sim 5\text{ eV}$, а также пиками d -состояний Ni (Ni(*d*)) при энергиях $0\text{--}2\text{ eV}$. Состояния σ_1 -типа, локализованные при энергиях $\sim 22\text{ eV}$, на данном рисунке не показаны. При напылении слоев атомов Cu, Ag, Au на поверхность системы MG/Ni(111) (соответствующие спектры представлены светлыми символами) пики π - и σ -состояний графита и d -состояний никеля ослабевают, и в спектрах становятся преобладающими особенности, связанные с d -состояниями Cu, Ag, Au, в областях энергий $2\text{--}4\text{ eV}$ для Cu и $4\text{--}7\text{ eV}$ для Ag и Au (обозначенные как Cu(*d*), Ag(*d*), Au(*d*)). Интеркаляция атомов исследуемых металлов под монослой графита при комнатной температуре практически не происходит, о чем свидетельствует неизменность энергии пика π -состояний. Однако после отжига систем при $300\text{--}450^\circ\text{C}$ атомы напыленных металлов начинают проникать под монослой графита (через дефекты поверхности и края графитовых доменов). Из рисунка видно, что после прогрева и соответствующей интеркаляции атомов Cu, Ag, Au под монослой графита энергии пиков π -состояний сдвигаются в сторону меньших энергий связи до значений $\sim 8.1\text{--}8.8\text{ eV}$. Это обстоятельство связано с тем, что проникновение атомов этих металлов в пространство между графитовым монослоем и Ni-подложкой сопровождается взаимодействием электронных состояний данных металлов с d -состояниями Ni, которое приводит к ослаблению и даже к блокировке взаимодействия между π -состояниями графита и d -состояниями Ni. Поскольку исследуемые металлы не взаимодействуют с графитом, связь графитового монослоя с подложками Au/Ni(111), Ag/Ni(111), Cu/Ni(111) становится слабой, и электронная структура и свойства графитового монослоя оказываются близкими к характерным для отдельного изолированного графенового монослоя.

На рис. 2, *a* и 3, *a* приведены изменения интенсивности фотоэлектронных пиков π -состояний графита и d -состояний Au и Ag соответственно при термическом отжиге систем с различным количеством напыленного металла на поверхность системы MG/Ni(111) (6 \AA для Au и 100 \AA для Ag) при различных температурах. Первоначальное напыление Au и Ag приводит к значительному ослаблению интенсивности пиков π -состояний и росту соответствующих пиков d -состояний Au и Ag. Однако при прогреве систем свыше 250°C (в частности, с напыленным слоем Au; рис. 2, *a* и *b*) в спектрах появляется новый пик π -состояний с энергией связи $\sim 8.1\text{ eV}$ (рис. 1), свидетельствующий о начале процесса интеркаляции атомов металла под монослой графита,

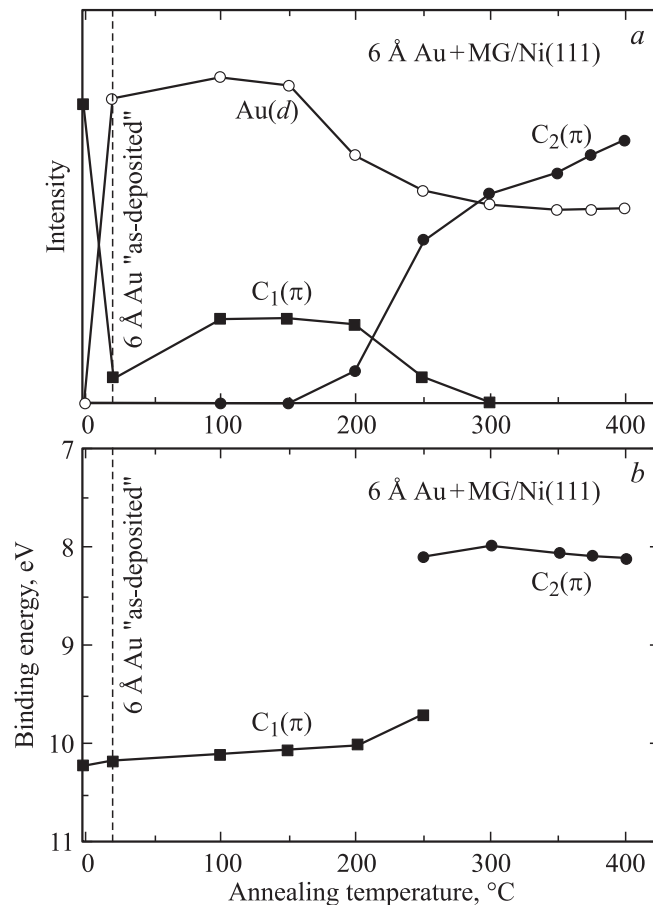


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности (*a*) и энергии (*b*) пиков d -состояний (Au(*d*)) и π -состояний в фотоэлектронных спектрах (подобных представленным на рис. 1) непосредственно после напыления 6 \AA Au на поверхность исходной системы MG/Ni(111) и отжига при различных температурах. Напыление Au приводит к уменьшению интенсивности пика π -состояний, а после отжига и интеркаляции атомов Au — к восстановлению его интенсивности. Отжиг обуславливает появление дополнительной компоненты пика π -состояний ($C_2(\pi)$), сдвинутой по энергии относительно исходной компоненты ($C_1(\pi)$).

что приводит к изменению энергии пика π -состояний. Температурные изменения энергии пика π -состояний, т.е. исчезновение пика с энергией $\sim 10\text{ eV}$ ($C_1(\pi)$) и появление пика с энергией $\sim 8.1\text{ eV}$ ($C_2(\pi)$), в процессе температурного отжига системы Au + MG/Ni(111) показаны на рис. 2, *b*. При дальнейшем повышении температуры прогрева интенсивность пика $C_2(\pi_{1v})$ -состояний начинает резко увеличиваться, а пик $C_1(\pi_{1v})$ исчезает из спектров. При этом интенсивности пиков d -состояний (Au(*d*) и Ag(*d*)) также уменьшаются, что объясняется интеркаляцией атомов Au и Ag в пространство между монослоем графита и Ni-подложкой и выходом монослоя графита на поверхность системы. При температурах свыше $300\text{--}350^\circ\text{C}$ имеет место полная интеркаляция, т.е. атомы Au и Ag покрывают всю поверхность Ni(111) под монослоем графита. В результате чего графитовый

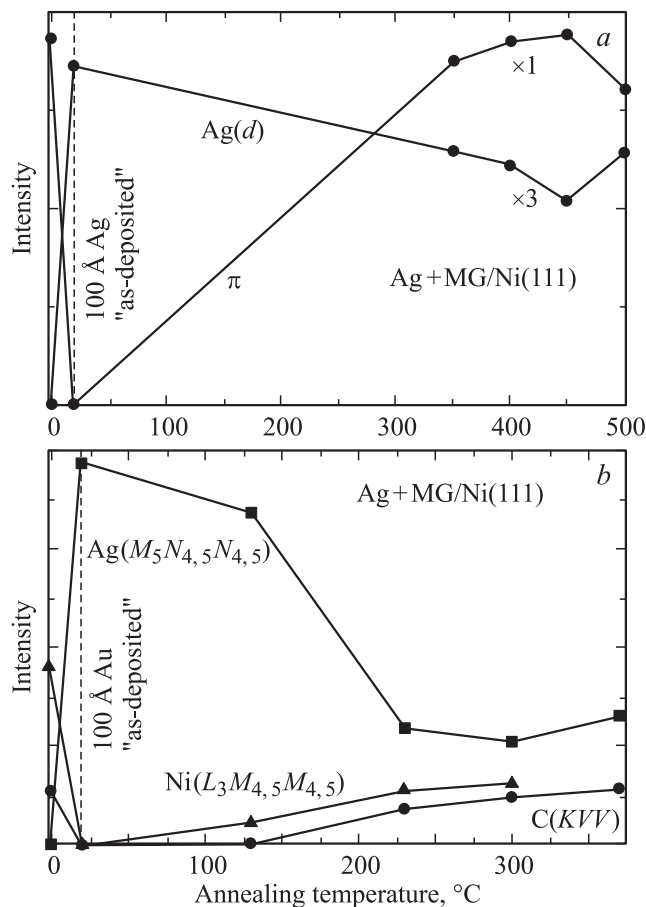


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности пиков *d*-состояний серебра ($Ag(d)$) и π -состояний графита в фотоэлектронных спектрах (*a*), а также интенсивности Оже-пиков серебра, никеля и углерода (*b*) непосредственно после напыления 100 Å серебра на поверхность системы MG/Ni(111) и в процессе отжига при различных температурах.

монослой наверху системы становится подобным графену со слабой связью с вновь сформированной подложкой металла. Для случая интеркаляции атомов Ag на рис. 3, *a* представлена только область температур, характерная для интенсивной интеркаляции. Следует отметить, что по крайней мере для атомов Ag интеркаляция возможна и при более низких температурах [26], но эффективность процесса является максимальной в диапазоне температур 300–400 °C. Повышение температуры отжига свыше 500 °C сопровождается уже деградацией системы, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности пика π -состояний при прогреве системы до 500 °C (рис. 3, *a*).

Следует отметить, что в процессе отжига систем не весь напыленный слой атомов металла интеркалируется под графитовый монослой. Часть атомов металла, которая не смогла интеркалироваться, аккумулируется в виде трехмерных макроостровков, редко расположенных на поверхности графита, либо уходит на боковые и обратную стороны образца. Можно предположить, что эффективно интеркалируется только один–два монослоя

напыленного металла. Изменения интенсивности оже-пиков $Ag(M_5N_{4,5}N_{4,5})$ с энергией 350 eV, $Ni(L_3M_{4,5}M_{4,5})$ с энергией 840 eV и $C(KVV)$ с энергией 272 eV, представленные на рис. 3, *b*, показывают наличие Оже-пиков Ni даже после отжига слоя напыленного Ag толщиной 100 Å. Как видно из этого рисунка, интенсивности Оже-пиков Ni и C после напыления 100 Å Ag уменьшаются до нуля, а затем опять появляются в спектрах при температурах отжига свыше 200 °C. Интересно, что при этом интенсивность Оже-пика Ni после интеркаляции приблизительно в 3 раза меньше, чем для исходной поверхности. Это обстоятельство свидетельствует о том, что никель после интеркаляции остается в глубине под слоями графита и интеркалированного серебра, на глубине области зондирования для данной энергии Оже-электронов (5–10 Å). При этом интенсивность Оже-пика углерода до напыления атомов Cu, Ag, Au на поверхность MG/Ni(111) и после интеркаляции, произошедшей в результате прогрева системы при температурах свыше 300–500 °C, является сравнимой. Этот факт свидетельствует о том, что после интеркаляции монослой графита выходит на поверхность системы.

На рис. 4, *a, b* приведены экспериментально полученные дисперсии π -состояний в валентной зоне в направлении ГК зоны Бриллюэна после интеркаляции под монослой графита атомов Cu и Ag соответственно. Сами фотоэлектронные спектры, измеренные при различных полярных углах и соответственно при различных значениях $k_{||}$ в зоне Бриллюэна графита, подобны представленным в работах [24,25]. Описание процедуры получения дисперсионных зависимостей $E(k_{||})$ из анализа фотоэлектронных спектров с угловым разрешением также можно найти в этих же работах. На рис. 4, *a, b* для сравнения линиями I представлены дисперсионные зависимости для исходной поверхности с монослоем графита на Ni(111), а линиями II — соответствующие дисперсионные зависимости для объемного монокристалла графита, взятые из работ [31,32]. Энергетические положения особенностей, обусловленных *d*-состояниями интеркалированных металлов Cu(*d*) и Ag(*d*), не показаны на представленных зависимостях, чтобы не перегружать рисунок. Обозначены только области локализации этих состояний. Эти состояния практически не диспергируют и локализованы в области энергий 2–4 eV для Cu и 4–7 eV для Ag.

При сравнении дисперсионных зависимостей на рис. 4, измеренных до и после интеркаляции атомов Cu и Ag, явно виден энергетический сдвиг дисперсионных ветвей π -состояний в сторону уменьшения энергии связи, произошедший после интеркаляции. Если анализировать энергетические положения π -состояний в области центра зоны Бриллюэна ($k_{||} \sim 0$), то видно, что после интеркаляции атомов Cu для всех толщин предварительно напыленного металла имеет место энергетический сдвиг π -состояний практически до значений энергий, характерных для монокристаллического графита (рис. 1, *a*). В случае интеркаляции атомов серебра

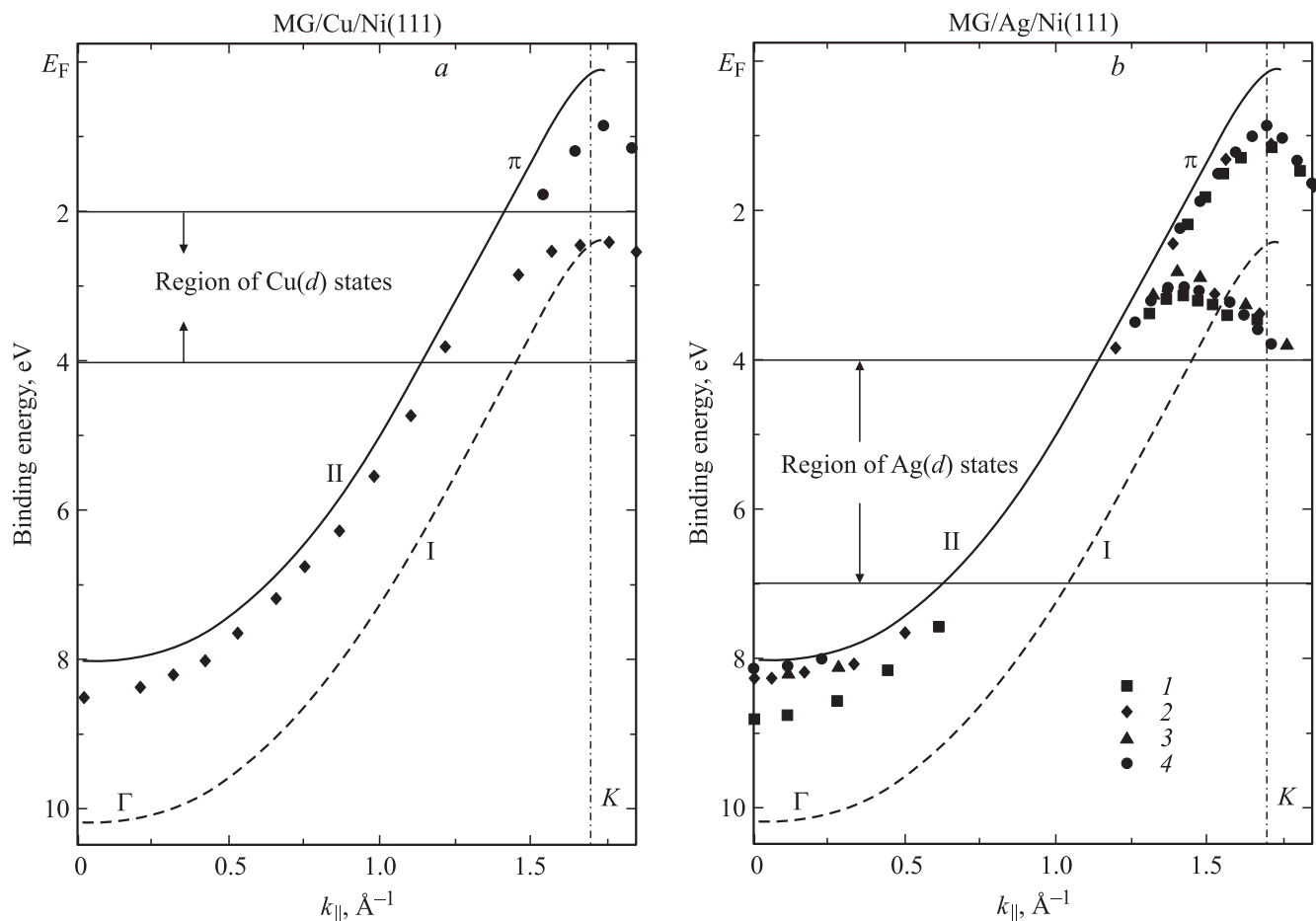


Рис. 4. Дисперсии π -состояний графена в направлении ГК зоны Бриллюэна в системах с интеркалированными слоями Cu (a) и Ag (b) на поверхности системы MG/Ni(111), а также при последующем отжиге при различных температурах. T , °C: 1 — 350, 2, 3 — 400, 4 — 450. I, II — дисперсионные зависимости для исходной системы MG/Ni(111) и монокристаллического графита соответственно. Вертикальная штрихпунктирная линия при $k_{\parallel} = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует точке K зоны Бриллюэна.

энергетическое положение пика π -состояний зависит от количества предварительно напыленного металла и температуры отжига образца при проведении процесса интеркаляции (рис. 1, b, 4, b). Тем не менее и в случае интеркаляции атомов Ag энергии пиков π -состояний становятся близкими к энергиям, характерным для монокристаллического графита. Однако в области точки K зоны Бриллюэна дисперсионные зависимости не достигают уровня Ферми для этих двух систем и находятся ниже по энергии, чем соответствующие зоны в монокристаллическом графите. При этом данные по дифракции медленных электронов, опубликованные в работах [20,22], показывают формирование дополнительных штрихоподобных рефлексов, повернутых относительно исходной структуры монослоя графита на поверхности Ni на $\pm 20^\circ$. Дифракционные картины данного типа могут свидетельствовать о формировании графеновых доменов на поверхности, повернутых относительно друг друга.

Однако если интеркалировать под монослой графита на поверхности Ni(111) атомы Au, то структура

дифракционных картин, их ориентация и качество не изменяются, свидетельствуя о сохранении совершенного кристаллографического строения графенового монослоя, сформированного после интеркаляции атомов Au. На рис. 5 приведены соответствующие дисперсионные зависимости π -состояний графита в направлениях ГК и ГМ зоны Бриллюэна графита, полученные после интеркаляции атомов Au под монослой графита на поверхности Ni(111). Здесь же для сравнения показаны дисперсионные зависимости для монослоя графита на поверхности Ni(111) и монокристалла графита (линии I и II соответственно). Видно, что после интеркаляции атомов Au дисперсионные зависимости практически совпадают с дисперсионными зависимостями, характерными для монокристалла графита со слабой связью между графитовыми слоями. При этом π -состояния графита пересекают уровень Ферми в точке K зоны Бриллюэна с линейноподобной дисперсией в области точки K, характерной для графенового монослоя. Это означает, что после интеркаляции атомов Au на поверхности системы

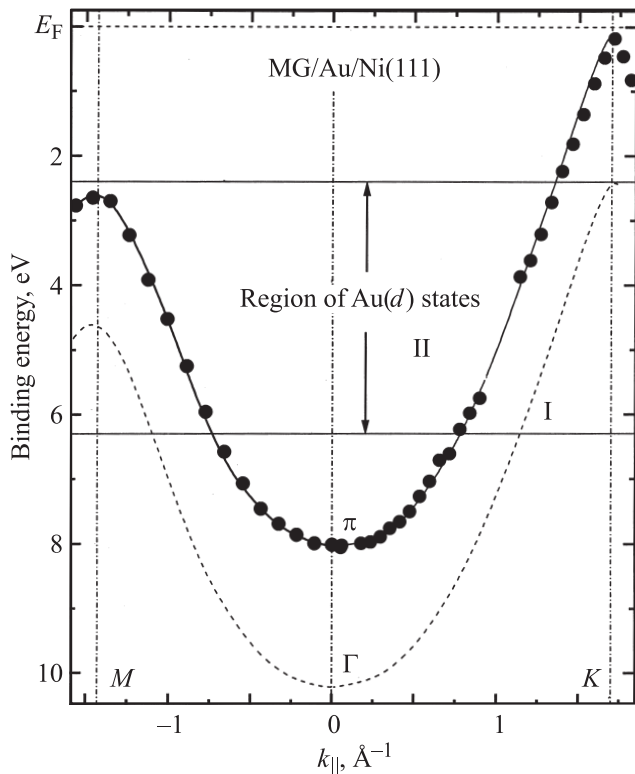


Рис. 5. Дисперсии π -состояний графена в направлениях ГМ и ГМ зоны Бриллюэна в системе с интеркалированным слоем атомов Au, сформированной после напыления 4 \AA Au на поверхность системы MG/Ni(111) и последующего отжига при температуре 400°C . I, II — дисперсионные зависимости для исходной системы MG/Ni(111) и монокристаллического графита соответственно. Вертикальные и штрихпунктирные линии при $k_{\parallel} = 1.4$ и 1.7 \AA^{-1} соответствуют точкам M и K зоны Бриллюэна.

действительно формируется графеновый монослой со слабой связью с нижележащей подложкой.

Связь графенового монослоя с подложкой хорошо идентифицируется с помощью анализа спектров фоновых колебаний, которые в основном несут информацию о поверхностном слое системы. На рис. 6, а-с темными символами представлены дисперсионные зависимости фоновых колебаний, измеренные после интеркаляции атомов Cu, Ag, Au под монослой графита на поверхности Ni(111) в направлении ГМ зоны Бриллюэна графита. Обозначения фоновых мод стандартные: ZO и LO — вертикальные и продольные оптические моды соответственно, ZA и LA — соответствующие акустические моды. Представленные спектры носят графитоподобный характер, свидетельствуя о том, что на поверхности системы после интеркаляции находится именно монослой с графитоподобной структурой. Здесь же для сравнения светлыми символами представлены дисперсионные зависимости фоновых колебаний для монослоя графита на поверхности Ni(111), а штриховыми линиями — соответствующие дисперсии, характерные для монокристалла графита, взятые из работ [33,34].

Аналогичные зависимости, измеренные в направлении ГК зоны Бриллюэна, представлены в работах [20–24]. Из анализа представленных дисперсионных зависимостей спектров фоновых колебаний видно, что для монослоя графита на поверхности Ni(111) оптические (LO) и (ZO) моды фоновых колебаний явным образом сдвинуты в сторону меньших энергий по сравнению с дисперсиями, характерными для монокристалла графита. Подобное „смягчение“ мод фоновых колебаний обусловлено гибридизацией π - и π^* -состояний графита с d -состояниями Ni в соответствии с предположениями, высказанными в работах [18,19]. После интеркаляции атомов Cu, Ag, Au происходит обратный энергетический сдвиг наблюдаемых мод фоновых колебаний. При этом дисперсионные зависимости после интеркаляции практически совпадают с дисперсиями, характерными для монокристаллического графита со слабой связью между слоями. Это означает, что спектры фоновых колебаний после интеркаляции всех трех металлов действительно свидетельствуют об ослаблении („блокировке“) взаимодействия графитового монослоя с Ni-подложкой и формировании на поверхности после интеркаляции слабо связанного с подложкой графенового монослоя.

Если вернуться к анализу фотоэлектронных спектров, то исходя из энергетического сдвига π -состояний в области центра зоны Бриллюэна ($k_{\parallel} = 0$) можно заключить, что после интеркаляции атомов разных металлов количество интеркаляционных атомов может различаться, приводя к различию в степени взаимодействия π - и π^* -состояний графита с подложкой. Так, например, если сравнивать спектры после прогрева нанесенных слоев Cu с толщинами 4, 12 и 60 \AA , представленные на рис. 1, а, видно, что для всех трех случаев они характеризуются одной и той же энергией π -состояний ($\sim 8.5 \text{ eV}$), но различной интенсивностью пика Cu(d)-состояний и структурой спектров в области энергий Ni(d)-состояний ($0\text{--}2 \text{ eV}$). Если после прогрева системы с толщиной напыленного слоя меди 4 \AA Ni(d)-состояния еще видны в спектрах, то при прогреве напыленных слоев Cu с толщинами 12 и 60 \AA Ni(d)-состояния (особенность при 1.5 eV) уже практически не наблюдаются. При этом интенсивность Cu(d)-состояний увеличивается при переходе от толщины 4 \AA к 12 и 60 \AA , поэтому можно предположить, что вероятно, как минимум, интеркаляция второго монослоя атомов Cu под монослой графита на поверхности Ni(111). Дисперсии фоновых колебаний, представленные на рис. 6, были измерены после прогрева предварительно напыленного слоя меди толщиной 9 \AA , т.е. для системы, характеризующейся, возможно, интеркаляцией около двух монослоев Cu под монослой графена. В работе [20] спектры фоновых колебаний были измерены при толщине предварительно напыленного слоя Cu $4\text{--}5 \text{ \AA}$ (что предполагает интеркаляцию около одного монослоя Cu). Измеренные дисперсионные зависимости для обеих толщин предварительно напыленного слоя меди имеют одинаковый характер и энергии мод фоновых колебаний. Следовательно, взаимодействие графенового монослоя с подложкой для

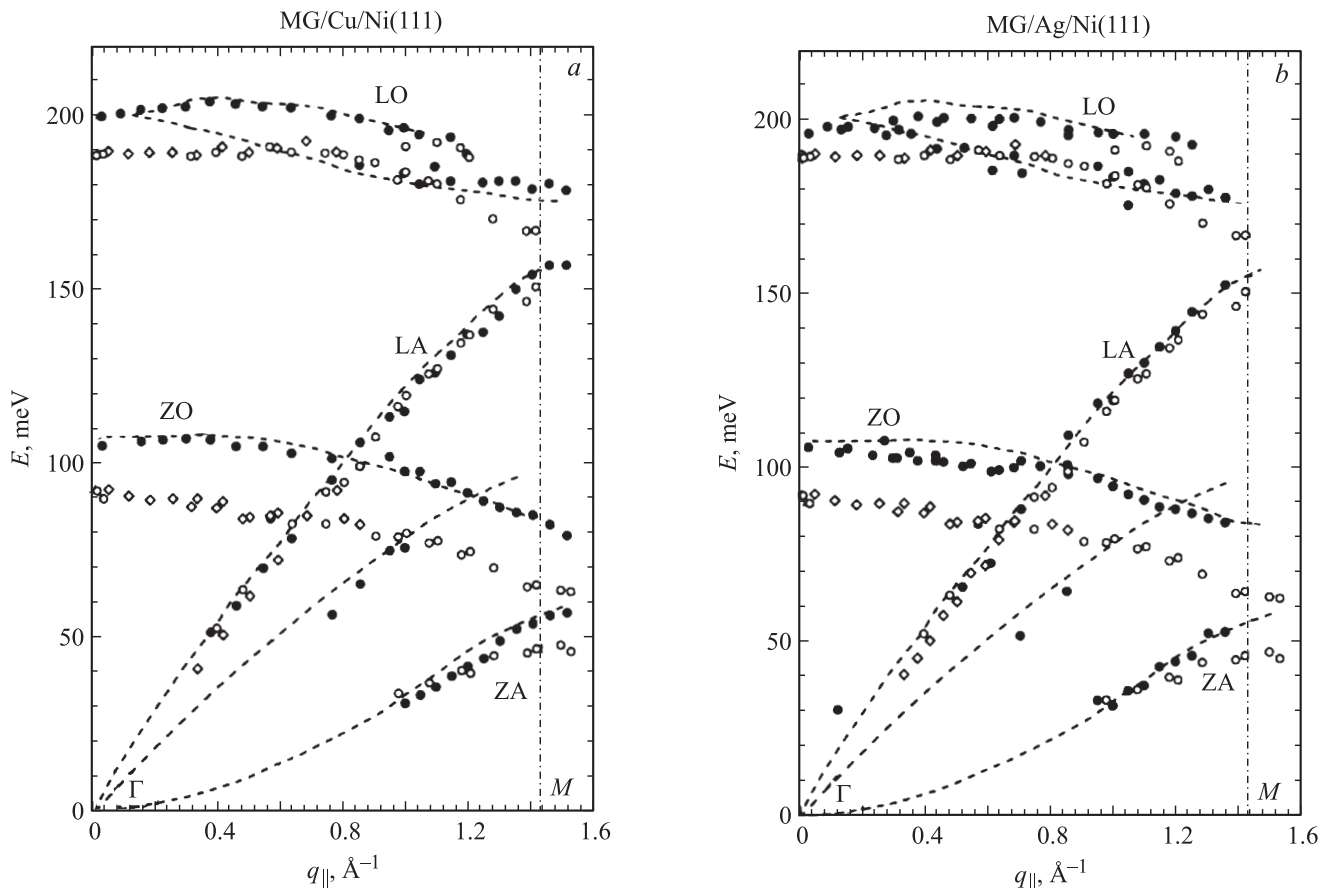


Рис. 6. Дисперсионные зависимости мод фононных колебаний в направлении ГМ зоны Бриллюэна для систем с интеркалированными слоями атомов Cu (a), Ag (b), Au (c), сформированных после напыления 9 Å Cu (a), 4 Å Ag (b), 6 Å Au (c) на поверхность системы MG/Ni(111) с последующим отжигом при температуре 400°C. Темные символы различного типа соответствуют различным экспериментам. Для сравнения приведены соответствующие дисперсионные зависимости для исходной системы MG/Ni(111) (светлые символы) и монокристаллического графита (штриховые линии). Вертикальная линия при $q_{\parallel} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует точке M зоны Бриллюэна. Интеркаляция приводит к „смягчению“ мод фононных колебаний, т.е. сдвигу энергии мод фононных колебаний в сторону более высоких энергий. Идентификация мод фононных колебаний приведена в тексте.

систем с различным количеством предварительно напыленного слоя меди одинаково и соответствует наблюдаемому в слое монокристаллического графита со слабой связью между слоями.

Если проанализировать спектры, получаемые после интеркаляции атомов Ag (рис. 1, b и 4, b) для предварительно напыленных пленок различной толщины (5, 10 и 100 Å), видно, что после интеркаляции при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ для всех представленных толщин пик π -состояний имеет одно и то же значение энергии ($\sim 8.8 \text{ eV}$). При этом интенсивность пика Ag(d)-состояний возрастает по мере увеличения толщины предварительно нанесенного слоя Ag, а структура

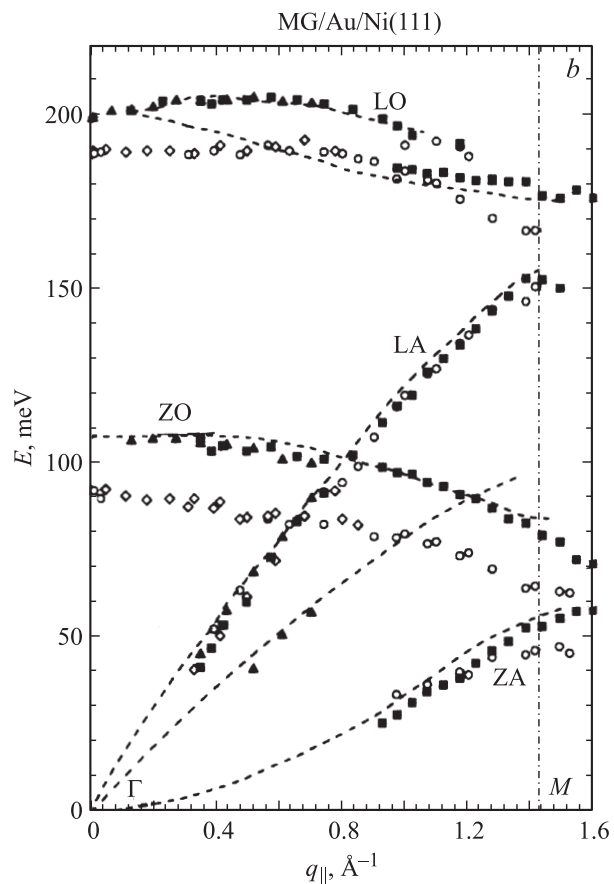


Рис. 6 (продолжение).

в области Ni(*d*)-состояний видна при интеркаляциях предварительно нанесенного слоя Ag вплоть до толщин 10–15 Å. После отжига предварительно напыленного слоя Ag толщиной 100 Å на поверхности системы MG/Ni(111) до температур 400–450°C структура в области Ni(*d*)-состояний уже не наблюдается. При этом в спектрах в области энергий связи ~ 8.2 eV появляется дополнительная особенность, которую можно приписать дополнительным, энергетически сдвинутым π -состояниям графита. Электронная структура металлического Ag никакими особенностями в области данных энергий не характеризуется. Можно предположить, что после такой термической обработки в системе появляются области с графеновыми доменами, менее связанными с подложкой, чем формируемые при термическом прогреве ~ 350°C, т.е. в этих областях, по видимому, имеет место интеркаляция второго монослоя атомов Ag под графеновый монослой. Представленные на рис. 6 дисперсии фононных колебаний были получены после прогрева слоя предварительно напыленного Ag толщиной 4 Å при температуре ~ 400°C, т.е. после интеркаляции одного монослоя атомов серебра. Видно, что в этом случае энергия ZO-моды фононных колебаний не достигает значений энергий, характерных для монокристалла графита. В то же время после напыления слоя Ag толщиной 5–10 Å с последующим отжигом при температуре 400°C [21] спектры фононных колебаний как раз ложатся на дисперсионную зависимость, характерную для монокристаллического графита. Таким образом, отмеченная выше разница в спектрах фононных колебаний может быть связана с переходом от одного монослоя интеркалированных атомов серебра к двум монослоям. Оставшиеся неинтеркалированные атомы металла (в случае напыления толстых слоев серебра) либо собираются в макроостровки на поверхности графенового покрытия, либо частично уходят на боковую сторону образца.

В случае интеркаляции атомов Au пики π -состояний в фотоэмиссионных спектрах (рис. 1, *c* и 5) имеют энергию ~ 8.0–8.1 eV уже после интеркаляции слоя напыленного Au толщиной 4 Å. Интересно, что эта энергия связи меньше наблюдаемой после интеркаляции атомов Cu (~ 8.5 eV) и Ag (~ 8.5–8.8 eV и ~ 8.2 eV — после интеркаляции второго монослоя). В случае интеркалированных атомов Au данная энергия связи (~ 8.0–8.1 eV) достигается уже после интеркаляции одного монослоя атомов Au.

Подобные различия в энергетическом положении пика π -состояний могут свидетельствовать о более существенной „блокировке“ связей между монослоем графита и Ni-подложкой интеркалированными атомами Au по сравнению с соответствующим влиянием интеркаляции атомов Cu и Ag. Дисперсионные зависимости фононных колебаний, полученные после интеркаляции одного монослоя атомов Au, также практически ложатся на дисперсию мод фононных колебаний, характерных для монокристалла графита. Следует отметить, что при вза-

имодействии графенового монослоя возможны также эффекты дополнительной „регибридизации“ π -состояний графена с *d*-состояниями Au, приводящие к дополнительному сдвигу π -состояний к уровню Ферми. Хотя в дополнение к этому возможен и некоторый перенос заряда между графеном и интеркалированными атомами Cu, Ag, Au. Так, например, согласно предположению, высказанному в работе [35], при контакте графена с Cu, Ag, Au возможен частичный перенос заряда различной величины и направления. Это обстоятельство также необходимо учитывать при детальном анализе электронной структуры формируемых систем.

Интересно, что после напыления 60 Å Au с последующим прогревом выхода графитового монослоя на поверхность системы не происходит, и графитовый монослой остается загрунтованным под толстым слоем напыленного Au.

Таким образом, сравнительные исследования интеркаляции атомов Cu, Ag, Au под монослой графита на поверхности Ni(111) показывают, что наиболее близким по свойствам к изолированному графеновому монослою является система, сформированная после интеркаляции атомов Au. Данная система характеризуется наименьшей энергией связи π -состояний, максимальным сохранением совершенства монокристаллической структуры и ориентации исходного монослоя графита на поверхности Ni(111). Дисперсионные зависимости π -состояний для такой системы доходят до уровня Ферми в области точки *K* зоны Бриллюэна и имеют линейный характер. Для формирования поверхностного графенового монослоя достаточно напыления одного-двух монослоев атомов Au на поверхность системы MG/Ni(111) с последующим термическим отжигом при температуре ~ 350–450°C.

4. Заключение

Исследования, проведенные методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и высокоэнергетической спектроскопии с разрешением по энергии электронов, показали следующее.

1) Крекинг пропилена на поверхности Ni(111) приводит к формированию на поверхности однородного графитового монослоя с сильной связью с Ni-подложкой, что проявляется в энергетическом сдвиге π -состояний в валентной зоне графитового монослоя на 1.5–1.7 eV и оптических мод фононных колебаний на ~ 100 meV по сравнению с характерными для объемного монокристаллического графита.

2) Интеркаляция атомов Cu, Ag, Au в пространство между графитовым монослоем и Ni(111)-подложкой, которая производится вакуумным напылением тонких слоев (3–10 Å) этих металлов на поверхность системы MG/Ni(111) с последующим термическим отжигом при температурах 350–400°C, приводит в простейшем приближении к ослаблению („блокировке“) сильной связи

графитового монослоя с подложкой и формированию наверху системы графено-подобного монослоя с особенностями электронной структуры и спектров фононных колебаний, практически совпадающими с таковыми для монокристаллического графита со слабой связью между слоями.

3) Интеркаляция атомов Cu и Ag сопровождается частичным разрушением сплошности графенового покрытия. Это при определенных условиях (более толстые предварительно напыленные слои металла и повышенные температуры отжига) приводит к возможности интеркаляции двух монослоев атомов Cu и Ag под графеновые домены, что характеризуется дополнительным ослаблением взаимодействия между графеновыми доменами и подложкой.

4) При интеркаляции атомов Au сформированное графеновое покрытие не разрушается и наверху системы формируется однородный совершенный графеновый монослой, слабо связанный с подложкой и ориентированный подобно исходной системе Mg/Ni(111), без распада на домены. Анализ показал, что π -состояния валентной зоны сформированного таким образом графенового монослоя характеризуются линейной дисперсией в области точки K зоны Бриллюэна вблизи уровня Ферми и наименьшей энергией связи по сравнению со случаями интеркаляции атомов Cu и Ag. Поэтому система, сформированная интеркаляцией атомов Au, является наиболее близкой по свойствам к изолированному графеновому монослою и может служить хорошей экспериментальной моделью квазисвободного графена.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morosov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
- [3] A.K. Geim, K.C. Novoselov. *Nature Mater.* **4**, 183 (2007).
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morosov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [5] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim. *Nature* **438**, 201 (2005).
- [6] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016 602 (2008).
- [7] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
- [8] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. *Science* **313**, 951 (2006).
- [9] S.Y. Zhou, D.A. Siegel, A.V. Fedorov, A. Lanzara. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 086 402 (2008).
- [10] E.V. Castro, K.S. Novoselov, S.V. Morosov, N.M.R. Peres, J.M.B. Lopes dos Santos, D. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216 802 (2007).
- [11] S.Y. Zhou, G.H. Gweon, A. Lanzara. *Ann. Phys.* **321**, 1730 (2006).
- [12] F. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Deber. *Phys. Rev. B* **58**, 16 396 (1998).
- [13] W.-H. Soe, K.H. Rieder, A.M. Shikin, V. Mozhaikii, A. Varykhalov, O. Rader. *Phys. Rev. B* **70**, 115 421 (2004).
- [14] T. Seyller, K.V. Emtsev, K. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, A.M. Shikin. *Surf. Sci.* **600**, 3906 (2006).
- [15] S. Sahoo, T. Kontos, J. Fuber, C. Hoffmann, M. Graeber, A. Cottet, C. Schoenenberger. *Nature Phys.* **1**, 99 (2005).
- [16] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinclud, H.T. Jonkman, B.J. Wees. *Nature* **448**, 571 (2007).
- [17] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. Marchenkov, E. Conrad, P.N. First, W.A. Heer. *Science* **312**, 1191 (2006).
- [18] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima. *Phys. Rev. B* **50**, 17 487 (1994).
- [19] C. Oshima, A. Nagashima. *J. Phys. C* **9**, 1 (1997).
- [20] A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder. *Europhys. Lett.* **44**, 44 (1998).
- [21] D. Farias, A.M. Shikin, K.H. Rieder, Yu.S. Dedkov. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 8453 (1999).
- [22] A.M. Shikin, D. Farias, V.K. Adamchuk, K.H. Rieder. *Surf. Sci.* **424**, 155 (1999).
- [23] D. Farias, A.M. Shikin, K.H. Rieder, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C. Oshima. *Surf. Sci.* **454-456**, 437 (2000).
- [24] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13 202 (2000).
- [25] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubshat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035 405 (2001).
- [26] А.Г. Стародубов, М.А. Медвецкий, А.М. Шикин, В.К. Адамчук. *ФТТ* **46**, 1300 (2004).
- [27] J.C. Hamilton, J.M. Blakely. *Surf. Sci.* **91**, 199 (1980).
- [28] K. Kobajashi, M. Tsukada. *Phys. Rev. B* **49**, 7660 (1994).
- [29] D. Usachov, A.M. Dobrotvorskii, A. Varykhalov, O. Rader, W. Gudat, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk. *Phys. Rev. B* **78**, 085 403 (2008).
- [30] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Bismas, E. Veskovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157 601 (2008).
- [31] S.L. Molodtsov, C. Laubshat, M. Richter, Th. Gantz, A.M. Shikin. *Phys. Rev. B* **53**, 16 621 (1996).
- [32] A.M. Shikin, G. Prudnikova, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, Th. Gantz, C. Laubshat. *Phys. Low-Dim. Struct.* **7**, 79 (1997).
- [33] S. Siebentritt, R. Pues, K.H. Rieder, A.M. Shikin. *Phys. Rev. B* **55**, 7927 (1997).
- [34] S. Siebentritt, R. Pues, K.H. Rieder, A.M. Shikin. *Surf. Rev. Lett.* **5**, 427 (1998).
- [35] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. Brink, P.J. Kelly. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026 803 (2008).