

13,18

Электронная структура графена на поверхностях Ni(111) и Ni(100)

© Д.А. Пудиков, Е.В. Жижин, А.Г. Рыбкин, А.А. Рыбкина, Ю.М. Жуков, О.Ю. Вилков, А.М. Шикин

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gelbry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2016 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением проведено сравнительное исследование графена, полученного методом крекинга пропилена (C_3H_6) на поверхностях никеля с различной ориентацией: Ni(111) и Ni(100). Показано, что графен на Ni(111) является хорошо упорядоченным на большой площади поверхности, в то время как графен на поверхности Ni(100) имеет ярко выраженную доменную структуру. Установлено, что электронная структура обеих систем схожа, графен сильно связан с подложкой Ni. Показано, что интеркаляция монослоя Au для двух систем приводит к формированию электронной структуры, свойственной для квазисвободного графена.

Работа выполнена в рамках НИР № 15.61.202.2015 и программы G-RISC.

Исследования проводились на оборудовании Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка СПбГУ и на российско-немецком канале вывода синхронного излучения BESSY-II.

1. Введение

Уникальные свойства графена продолжают привлекать внимание научных групп спустя десятилетие с момента первых публикаций [1,2]. Носители заряда в этом материале ведут себя подобно безмассовым дираковским фермионам — частицам, обладающим линейной дисперсией электронных состояний вблизи точки **K** зоны Бриллюэна. Из линейности дисперсии π -состояний и отсутствия запрещенной зоны между конусами π - и π^* -состояний, касающихся друг друга в единственной точке — точке Дирака, лежащей на уровне Ферми, следует аномально высокая подвижность носителей заряда в графене ($1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), а также его выдающиеся физико-химические свойства [1–4]. Однако контакт графена с подложкой может существенно изменить его электронную структуру, например привести к допированию графена, появлению запрещенных зон или искажению линейности π -состояний [5–11].

В настоящий момент широко используются такие методы синтеза графена, как микромеханическое отщепление [1–3,12], крекинг углеродсодержащих газов [11,13–16], термическая графитизация поверхности карбида кремния [17,18] и сегрегация атомов углерода сквозь пленку никеля [19,20]. Из них широкое применение на практике получил метод каталитической реакции крекинга углеродсодержащих газов. В частности, крекинг пропилена (C_3H_6) на поверхности монокристаллической пленки Ni(111) за счет хорошей согласованности параметров кристаллической решетки графена и Ni(111) приводит к формированию упорядоченного графена по всей поверхности пленки [21]. При этом хорошо известно, что реакция синтеза является самоограничивающейся, и на поверхности формируется один слой. Это обстоятельство выгодно отличает данный метод

от упомянутых выше, при применении которых высокая вероятность формирования многослойных структур.

Несмотря на идеальное согласование параметров кристаллических решеток графена и Ni(111) за счет сильного взаимодействия, электронная структура графена на Ni(111) существенно искажается по сравнению с квазисвободным графеном [14,22,23]. Интеркаляция металлов может существенно ослабить взаимодействие графена с подложкой и восстановить линейность π -состояний и другие особенности электронной структуры, свойственные квазисвободному графену [10,23–25].

Наши недавние исследования показали, что графен, полученный методом крекинга пропилена (C_3H_6) на подложке Ni, после интеркаляции монослоя золота приобретает свойства, характерные для квазисвободного графена [10].

В связи с этим целью настоящей работы является получение графена на никелевых подложках с различной ориентацией, а также характеристика их электронной структуры до и после интеркаляции атомов Au.

2. Детали эксперимента

Исследования проводились на российско-немецком канале вывода синхротронного излучения (RGLB) в центре синхротронного излучения BESSY-II (Гельмгольц-центр, Берлин) и на аналитическом модуле фотоэлектронной спектроскопии научно-исследовательской платформы Нанолаб Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Электронная структура измерялась методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, а информация о кристаллической структуре была получена

на с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ). Для наилучшей демонстрации спектров валентной зоны энергия фотонов выбиралась в диапазоне 40–62 eV. Измерения проводились при комнатной температуре. Базовое давление в камере во время эксперимента не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Подложка Ni(111) формировалась на поверхности монокристалла W(110). Сначала подложка W(110) очищалась в условиях сверхвысокого вакуума в соответствии со стандартной процедурой, включающей в себя повторяющиеся прогревы в атмосфере кислорода (парциальное давление $O_2 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ mbar, 1250°C, 20 min) и последующие кратковременные отжиги (1650–1800°C) в сверхвысоком вакууме. Затем на подготовленную подложку W(110) осаждалась пленка никеля толщиной ~ 100 Å при комнатной температуре. Скорость напыления оценивалась по кварцевым микровесам и составляла ~ 1 – 1.5 Å/min. Монослой графена (monolayer graphene — MG) на Ni(111) был получен крекингом пропилена (C_3H_6) при парциальном давлении $1 \cdot 10^{-6}$ mbar при температуре 500°C в течение 5 min [14,26].

В качестве второй подложки для синтеза графена использовался монокристалл Ni(100). Чистая поверхность никеля была получена в результате повторяющихся циклов травления аргоном ($I_{\text{sample}} = 2.5 \mu\text{A}$, 1 h), прогрева в атмосфере кислорода (парциальное давление $O_2 \sim 8 \cdot 10^{-8}$ mbar, 600°C, 30 min) и коротких высокотемпературных прогревов (800–900°C). Графен был получен крекингом пропилена при давлении $3 \cdot 10^{-6}$ mbar, температуре образца $T = 570^\circ\text{C}$ в течение 15 min и последующем отжиге в сверхвысоком вакууме при той же температуре.

Интеркаляция атомов золота под монослой графена на Ni(111) и Ni(100) проводилась с помощью отжига системы с предварительно осажденной пленкой Au поверх графена при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ в течение 5 и 15 min соответственно [27].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Графен на поверхности никеля. Для характеристики поверхности образцов после синтеза графена были получены картины ДМЭ. На картине дифракции для с MG/Ni(111) видны шесть четких рефлексов, расположенных в форме правильного шестиугольника (рис. 1, *a*). Такая картина соответствует однодоменному графену большой площади, эпитаксиально выращенному на Ni(111), имеющему одинаковую с графеном постоянную решетки.

Картина дифракции MG/Ni(100) представлена на рис. 1, *b*. Рефлексы от разноориентированных доменов графена формируют сегментированную окружность с центром в нулевом рефлексе, имеющую чуть больший радиус, чем расстояние до основных никелевых

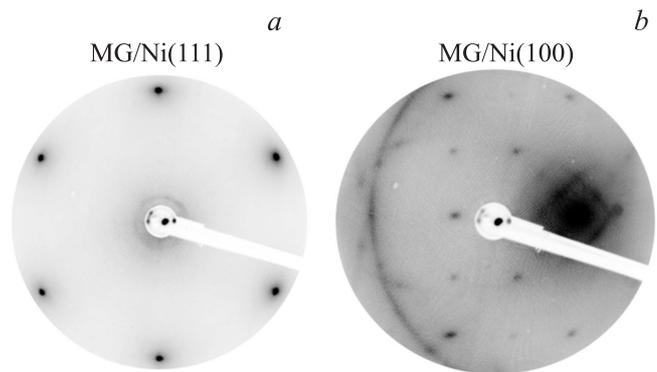


Рис. 1. Картины ДМЭ графена, синтезированного на поверхности Ni(111) при энергии электронного пучка $E_p = 70$ eV (*a*) и Ni(100) при $E_p = 100$ eV (*b*).

рефлексов [28]. Такие окружности соответствуют многодоменному графену, имеющему меньшую постоянную решетки, чем нижележащая поверхность Ni(100). Схожая дифракционная картина наблюдалась в системе MG/Cu(100) [29]. Остальные рефлексы соответствуют карбиду никеля на интерфейсе MG/Ni(100).

Электронная структура графена на поверхности Ni(111) вдоль направления ГК зоны Бриллюэна приведена на рис. 2, *a*. В точке Г π -состояние графена локализовано при энергии связи 10.2 eV, а $\sigma_{2,3}$ -состояния при 4.5 eV. С возрастанием параллельной компоненты квазиволнового импульса (k_{\parallel}) в направлении ГК их энергия связи уменьшается, и при $k_{\parallel} \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующем точке Г зоны Бриллюэна, достигает минимума в ~ 2 eV. Электронные 3d-состояния никеля локализованы вблизи уровня Ферми при энергиях связи — 0–2 eV.

Дисперсия состояний графена, синтезированного на монокристалле Ni(100), представлена на рис. 2, *b*. Вблизи точки Г зоны Бриллюэна π -состояние графена локализовано при энергии 10 eV. С увеличением момента квазиволнового импульса энергия связи π -состояний увеличивается и в точке Г достигает значений ~ 2.5 eV. Состояния никеля локализованы при той же энергии связи, что и MG/Ni(111).

На представленных дисперсиях графена, синтезированного на подложках Ni(111) и Ni(100), отчетливо видно, что π -состояния графена в точке Г зоны Бриллюэна в обеих системах не достигают уровня Ферми и имеют не линейный, а параболический характер в этой области. По сравнению с квазисвободным графеном или монокристаллическим графитом [23] π -состояния в случае графена на никелевых подложках сдвинуты на 2 eV в сторону увеличения энергий связи. Верхний край π -зоны расположен ниже уровня Ферми. Зоны π - и π^* -состояний разделены большим энергетическим промежутком, все π^* -состояния находятся выше уровня Ферми и не наблюдаются на полученных дисперсиях. В то же время 3d-состояния никеля расположены вблизи

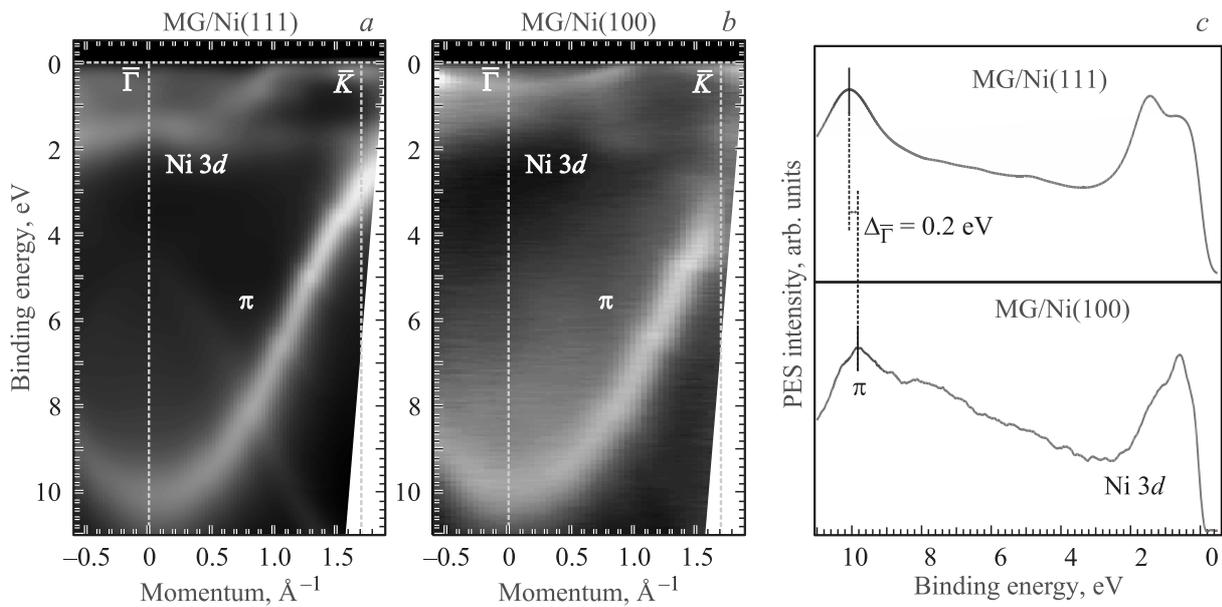


Рис. 2. Дисперсия графена, синтезированного с помощью крекинга пропилена на различных поверхностях Ni. *a* — MG/Ni(111), *b* — MG/Ni(100), *c* — фотоэлектронные (PES) спектры обеих систем в точке Γ .

уровня Ферми. Такое взаимное расположение зон свидетельствует о ковалентном характере взаимодействия между графеном и никелевой пленкой, приводящем к формированию гибридных связывающих и анти-связывающих π - d -состояний, лежащих выше и ниже области пересечения этих состояний.

Также следует отметить, что энергия связи графеновых состояний в точке Γ для разных подложек различается на 0.2 eV (рис. 2, *c*).

3.2. Интеркаляция атомов Au. Для ослабления взаимодействия графена с никелевой подложкой под графен был внедрен монослой атомов золота. Поверхность системы MG/Au/Ni(111) по-прежнему хорошо упорядочена, о чем свидетельствуют четкие основные рефлексы гексагона (рис. 3, *a*). При этом из-за значительного несовпадения параметров решетки графена и Au(111)

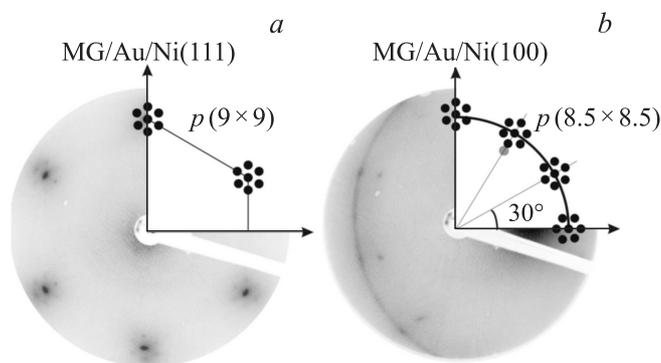


Рис. 3. Картины ДМЭ графена после интеркаляции золота в системах MG/Ni(111) при $E_p = 100$ eV (*a*) и Ni(100) при $E_p = 60$ eV (*b*).

($\sim 14\%$) на поверхности формируется сверхструктура $p(9 \times 9)$, проявляющаяся на дифракционной картине в виде более слабо выраженного гексагона вокруг основных рефлексов [9,13].

При интеркаляции атомов Au в картине дифракции системы MG/Au/Ni(100) (рис. 3, *b*) исчезают рефлексы, соответствующие никелевой подложке. Видна окружность, соответствующая большому числу разнонаправленных доменов графена. При этом рядом с рефлексами, соответствующими доменам, повернутым на 0 и 30° относительно рефлекса (10) подложки, проявляются рефлексы от сверхструктуры $p(8.5 \times 8.5)$. Схематично структура дифракционной картины показана на вставке, серым выделен рефлекс от поверхности (100) никеля.

Значительные изменения происходят в электронной структуре графеновых состояний после интеркаляции атомов Au. На рис. 4, *a* представлена дисперсия системы MG/Au/Ni(111). По сравнению с системой MG/Ni(111) π -состояния графена сдвинулись в сторону уровня Ферми, в точке Γ зоны Бриллюэна их энергия стала равной 8.4 eV. В окрестности точки Γ дисперсия π -состояния имеет линейный характер, что также свидетельствует о формировании квазисвободного графена [23]. Однако в области 2.5–6.5 eV локализованы 5*d*-состояния Au, взаимодействующие с π -состояниями графена.

Интеркаляция золота под графен на Ni(100) также приводит к сдвигу электронных состояний графена в сторону меньших энергий связи (рис. 4, *b*). В точке Γ зоны Бриллюэна энергия π -состояний становится равной 8.2 eV. Точка Дирака сдвигается к уровню Ферми, что свидетельствует об ослаблении связи графена с подложкой. Также видны Au 5*d*-состояния, локализованные в области 2.5–6.5 eV. Так же как и до интеркаляции,

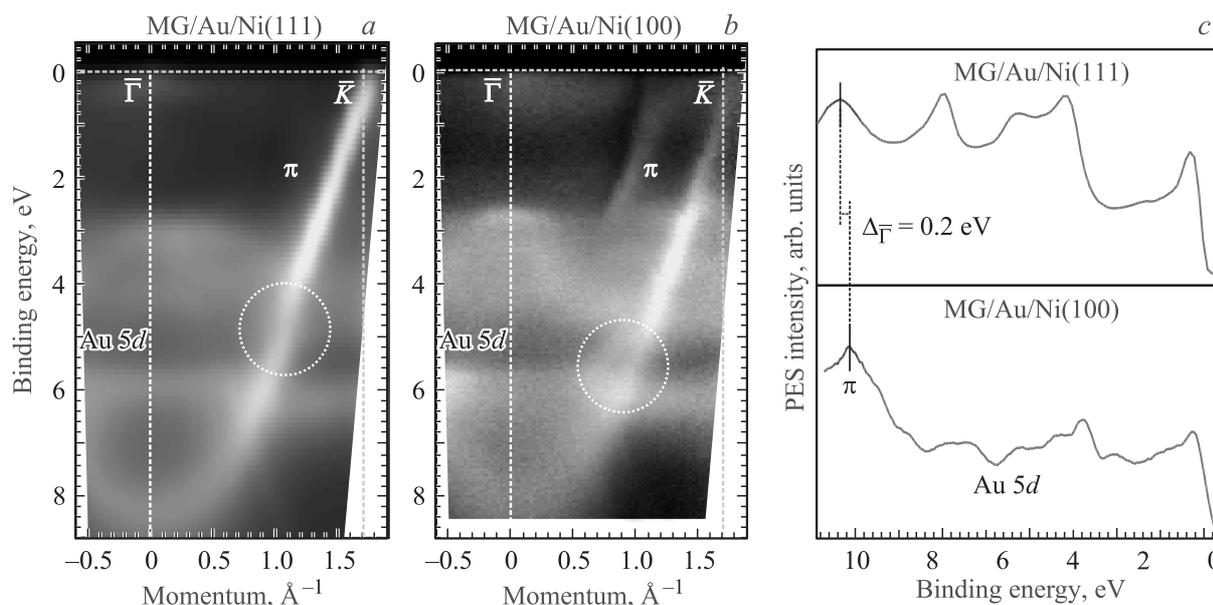


Рис. 4. Дисперсия графена на различных поверхностях Ni после интеркаляции Au. *a* — MG/Au/Ni(111), *b* — MG/Au/Ni(100), *c* — фотоэлектронные спектры обеих систем в точке Γ .

энергия π -состояний графена на Ni(100) в точке Γ на 0.2 eV меньше, чем для системы MG/Au/Ni(111) (рис. 4, *c*).

Несмотря на сильное ослабление связи графена с подложкой никеля, графен взаимодействует с интеркалированным слоем золота. Из рис. 4, *a, b* отчетливо видно, что в области локализации Au 5d-состояний (2.5–6.5 eV) и π -состояния графена формируется запрещенная зона. Эта особенность электронной структуры объясняется в рамках эффекта „непересечения“ [10]. Формируются связывающие и антисвязывающие π -*d*-состояния (на рисунке эта область выделена окружностью), причем все эти состояния заполнены, так как лежат ниже уровня Ферми. Вследствие одинаковой заселенности связывающих и антисвязывающих π -*d*-состояний взаимодействие графена с золотом оказывается слабым. И несмотря на значительное искажение дисперсии π -состояния в области гибридизации, графен является квазисвободным, обладает линейной дисперсией в окрестности точки K и имеет вершину конуса, расположенную на уровне Ферми.

4. Заключение

Было проведено сравнительное исследование процесса синтеза графена на подложках никеля с различной ориентацией: Ni(111) и Ni(100). Было показано, что на поверхности Ni(111) формируется упорядоченный графен большой площади, в то время как графен на поверхности Ni(100) имеет сильно выраженную доменную структуру. Электронная структура π -состояний графена для обеих подложек сдвинута в сторону больших энергий связи, что свидетельствует о сильном

взаимодействии графена с никелем. При этом также нарушается линейность дисперсии в области точки Γ зоны Бриллюэна.

Также было показано, что интеркаляция монослоя атомов Au под графен приводит к блокировке сильного взаимодействия с подложкой, т.е. сдвигу π -состояний в сторону меньших энергий связи. В окрестности точки Γ зоны Бриллюэна дисперсия π -состояний линейна и вершина конуса Дирака расположена непосредственно на уровне Ферми. Наряду с этим интеркаляция Au приводит к гибридизации электронных состояний графена и золота в диапазоне 4–6 eV. Модификация электронных состояний может быть также описана в рамках эффекта „непересечения“, в равной степени проявляющегося для обеих подложек.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [3] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
- [4] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
- [5] E. Voloshina, Yu. Dedkov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13502 (2012).
- [6] Е.В. Жижин, А.А. Попова, Д.Е. Марченко, А.Г. Рыбкин, И.И. Климовских, Г.Г. Владимиров. *Изв. РАН. Сер. физ.* **77**, 45 (2013).
- [7] M. Batzill. *M. Surf. Sci. Rep.* **67**, 83 (2012).
- [8] J. Winterlin, M.L. Bocquet. *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).

- [9] D. Marchenko, A. Varykhalov, M.R. Scholz, G. Bihlmayer, E.I. Rashba, A. Rybkin, A.M. Shikin, O. Rader. *Nature Commun.* **3**, 1232 (2012).
- [10] A.M. Shikin, A.G. Rybkin, D. Marchenko, A.A. Rybkina, M.R. Scholz, O. Rader, A. Varykhalov. *New J. Phys.* **15**, 013016 (2013).
- [11] E.V. Zhizhin, A. Varykhalov, A.G. Rybkin, A.A. Rybkina, D.A. Pudikov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, I.I. Klimovskikh, G.G. Vladimirov, O. Rader, A.M. Shikin. *Carbon* **93**, 984 (2015).
- [12] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [13] A. Varykhalov, M.R. Scholz, T.K. Kim, O. Rader. *Phys. Rev. B* **82**, 121101 (2010).
- [14] A. Nagashima, N. Nijima, C. Oshima. *Phys. Rev. B* **50**, 17487 (1994).
- [15] C. Oshima, A. Nagashima. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 1 (1997).
- [16] A.Ya. Tontegode. *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
- [17] I. Gierz, T. Suzuki, R.T. Weitz, D.S. Lee, B. Krauss, C. Riedk, U. Starke, H. Höchst, J.H. Smet, C.R. Ast, K. Kern. *Phys. Rev. B* **81**, 235408 (2010).
- [18] A. Bostwick, T. Ohta, Th. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
- [19] Е.В. Жи́жин, Д.А. Пудиков, А.Г. Рыбкин, П.Г. Ульянов, А.М. Шикин. *ФТТ* **57**, 1839 (2015).
- [20] M.S. Xu, D. Fujita, K. Sagisaka, E. Watanabe, N. Hanagata. *ACS Nano*, **5**, 1522 (2011).
- [21] A. Grüneis, K. Kummer, D.V. Vyalikh. *New J. Phys.* **11**, 073050 (2009).
- [22] C.W. Benakker. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1337 (2008).
- [23] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
- [24] J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, M.R. Scholz, O. Rader, D. Marchenko, A. Rybkin, A.M. Shikin, E. Vescovo. *Diamond Relat. Mater.* **19**, 734 (2010).
- [25] Yu. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubshat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035405 (2001).
- [26] A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder. *Europhys. Lett.* **44**, 44 (1998).
- [27] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13202 (2000).
- [28] J.M. Blakely, J.S. Kim, H.C. Potter. *J. Appl. Phys.* **41**, 2693 (1970).
- [29] Z. Robinson, E. Ong, T. Mowll, P. Tyagi, D. Gaskill, H. Geisler, C.A. Ventrice. *J. Phys. Chem. C* **117**, 23919 (2013).