

18,12,13,16

Структура графена на поверхности Ni(110)

© А.В. Фёдоров¹, А.Ю. Варыхалов², А.М. Добротворский¹, А.Г. Чикина¹, В.К. Адамчук¹, Д.Ю. Усачёв¹

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

² Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Elektronenspeicherring BESSY II,
Berlin, Germany

E-mail: a_v_fedorov_spb@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2011 г.)

Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и дифракции медленных электронов изучено строение графена на поверхности Ni(110). Показано, что в СТМ-изображениях наблюдается структура муара, зависящая от ориентации доменов, составляющих слой графена. Предложена простая модель, позволяющая на основе вычисления расстояний между соседними атомами углерода и никеля предсказать структуру муара и дать интерпретацию СТМ-изображений. Проведенный теоретический расчет угловых зависимостей энергии кластеров графена с различным числом атомов углерода на Ni(110) показал, что конечная ориентация доменов графена, образующихся при синтезе, определяется углом поворота кластеров малого размера на начальных стадиях роста.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ и поддержана грантом СПбГУ.

1. Введение

Уникальные свойства графена — двумерного кристалла углерода — делают его перспективным материалом для использования в устройствах нанoeлектроники [1]. Транспортные свойства графена, определяющие возможность создания таких устройств, зависят как от особенностей электронной энергетической структуры графена, так и от качества его кристаллической решетки. Поскольку электронная структура тесно связана с кристаллическим строением, знание особенностей топографии является необходимым элементом для понимания процессов формирования энергетических зон. Так, например, различие в периодах решетки графена и подложки Ir(111) приводит к появлению энергетических запрещенных зон в конусе Дирака вблизи уровня Ферми графена [2]. Кристаллическая структура такого графена характеризуется наличием сверхпериодичности, которую можно наблюдать с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [2,3]. Рассогласование постоянных решетки приводит к тому, что локальное атомное окружение атомов углерода периодически изменяется, в результате чего формируется так называемая структура муара, наблюдавшаяся посредством СТМ на подложках Ir(111) [2–5], Pt(111) [6,7], 6H-SiC(0001) [8], Ru(111) [9–12], Ni(110) [13–15], графита [16] и др., а также в случае интеркалированного графена [17,18]. Исключительным случаем является подложка Ni(111), параметры кристаллической решетки которой наиболее соответствуют параметрам графена, благодаря чему возможно формирование структуры (1×1) в системе графен/Ni(111) и структура муара, как правило, отсутствует. В случае других граней никеля несоответствие решеток приводит к изгибу графенового слоя, сопровождаемому появлением картин муара в СТМ-изображе-

ниях [13]. Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому изучению структуры графена на поверхности Ni(110) и анализу картин муара графена в СТМ-изображениях этой системы. Теоретический расчет графеновых кластеров разных размеров на поверхности никеля позволил сделать выводы о механизмах формирования графенового слоя, влияющих на угол поворота графена относительно никеля.

Причиной проявления структуры муара в СТМ-изображениях является высокая чувствительность этого метода к изменению локальной плотности электронных состояний графена вследствие изменения положения атома углерода относительно атомов подложки вдоль поверхности [15]. Возможно также латеральное изменение локальной работы выхода графена [6]. Теоретическое описание этого электронного эффекта предполагает необходимость расчета электронной структуры системы с последующей симуляцией СТМ-измерений. Анализ СТМ-изображений для несоразмерных систем является сложной задачей, поскольку при проведении теоретических расчетов приходится использовать кластеры большого размера, что на практике оказывается очень трудоемко. Поэтому часто для простейшего описания структуры муара используют наложение кристаллических структур адсорбата и подложки, изображая решетку с помощью шаров или отрезков [6,17]. В случае графена на гранях (111) кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой такое построение дает наглядное представление о формировании структуры муара, наблюдаемой в виде латерального изменения локальной концентрации атомов. В случае подложки с прямоугольной решеткой, примером которой является Ni(110), такое построение оказывается неэффективным и не позволяет описать особенности СТМ-изображений. Теоретический расчет кристаллической структуры [13]

также не дает полного объяснения наблюдаемым картинам муара. В настоящей работе предложена простая модель, позволяющая предсказать структуру муара путем вычисления изменений расстояния между атомом углерода и ближайшим атомом никеля. Применение этой модели позволило дать интерпретацию СТМ-изображений системы графен/Ni(110).

2. Экспериментальные условия

Подготовка чистой поверхности никеля проводилась чередованием ионного травления с коротким отжигом при температуре 700°C в условиях сверхвысокого вакуума. Графеновое покрытие формировалось крекингом пропилена C₃H₆ при температуре 500°C и давлении газа 10⁻⁶ mbar. В течение десяти минут при данных условиях формировалось монослойное покрытие. Полученная система исследовалась методами СТМ и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Все приведенные СТМ-изображения получены с помощью сканирующего туннельного микроскопа Omicron VT SPM и записаны в режиме регистрации изменений туннельного тока. В приводимых параметрах записи указаны напряжение на образце относительно зонда (V_t) и величина туннельного тока (I_{sp}).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Картина ДМЭ для системы графен/Ni(110) приведена на рис. 1. В ней присутствуют рефлексы никеля и графена. Рефлексы никеля образуют прямоугольную обратную решетку соответствующую грани Ni(110), отмеченную на рисунке штриховой линией. Это свидетельствует о том, что поверхность подложки не претерпевает струк-

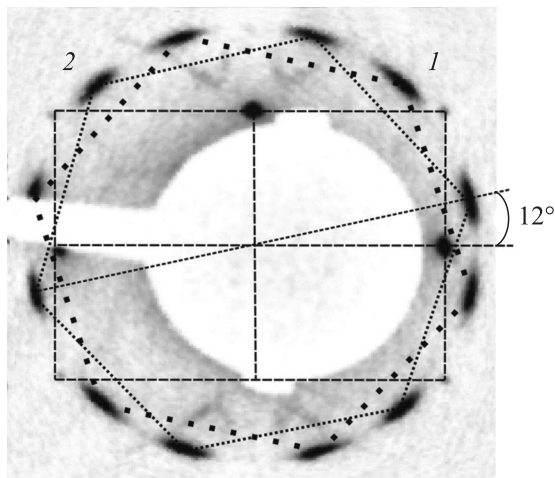


Рис. 1. ДМЭ-картина системы графен/Ni(110). Штриховой линией показана обратная решетка никеля, пунктиром соединены рефлексы, соответствующие доменам с двумя наиболее вероятными направлениями ориентации (1 и 2).

турных изменений при синтезе графена. Также присутствуют две повернутые друг относительно друга серии рефлексов, соответствующих гексагональной решетке графена, что говорит о доменной структуре графенового покрытия и хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [13]. Угол между направлениями [1 $\bar{1}$ 0] в никеле и [1 $\bar{1}$ 00] в графите (направление C–C-связи) будем считать углом поворота графена. Тогда наиболее вероятная ориентация доменов соответствует углам поворота $\pm 12^\circ$. Вытянутая вдоль окружности форма рефлексов графена говорит о том, что домены не строго ориентированы относительно подложки. Это означает, что графен образует покрытие, несоразмерное со структурой подложки.

СТМ-изображения системы графен/Ni(110) трудно поддаются интерпретации, поскольку в них наблюдается сложная структура муара, сильно зависящая от ориентации графена относительно подложки. На рис. 2, *a, b*, 3, *a*, 4, *a* приведены СТМ-изображения, соответствующие различным углам поворота графена. На рис. 2, *a* наблюдается структура муара двух типов. Одни полосы расположены по диагонали изображения и имеют период 13 Å. Вертикальные полосы имеют период 3.5 Å, что соответствует периоду подложки в направлении [001]. Это означает, что второй тип полос связан с влиянием атомов никеля на кристаллическую и электронную структуру графена. Это позволяет сделать предположение о том, что ключевую роль в формировании структуры муара играет параметр, определяющий степень взаимодействия графена с подложкой, — расстояние между атомами углерода и никеля. Можно предположить, что чем меньше это расстояние, тем сильнее происходит перекрытие волновых функций и тем больше электронов металла вносят вклад в плотность состояний на углероде. Тогда интенсивность СТМ-сигнала будет монотонно убывать от расстояния между атомом углерода и ближайшим атомом никеля. На основе этого предположения можно построить простую модель, позволяющую дать качественное описание получаемых СТМ-изображений.

Считая, что СТМ-сигнал от атома углерода убывает при увеличении расстояния до ближайшего атома никеля по закону обратной пропорциональности, мы получили модели СТМ-изображений системы графен/Ni(110) при различных углах поворота графена в соответствии с выражением

$$I(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{d_i} G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|, w). \quad (1)$$

Здесь $I(\mathbf{r})$ — интенсивность СТМ-сигнала в точке \mathbf{r} , $G(r, w)$ — распределение Гаусса с шириной w (этот параметр определяет разрешение изображения), \mathbf{r}_i — вектор координат атома углерода с индексом i , d_i — расстояние от атома углерода до ближайшего атома никеля. При построении модели графен считался плоским с постоянной решеткой 2.46 Å. Расстояние между

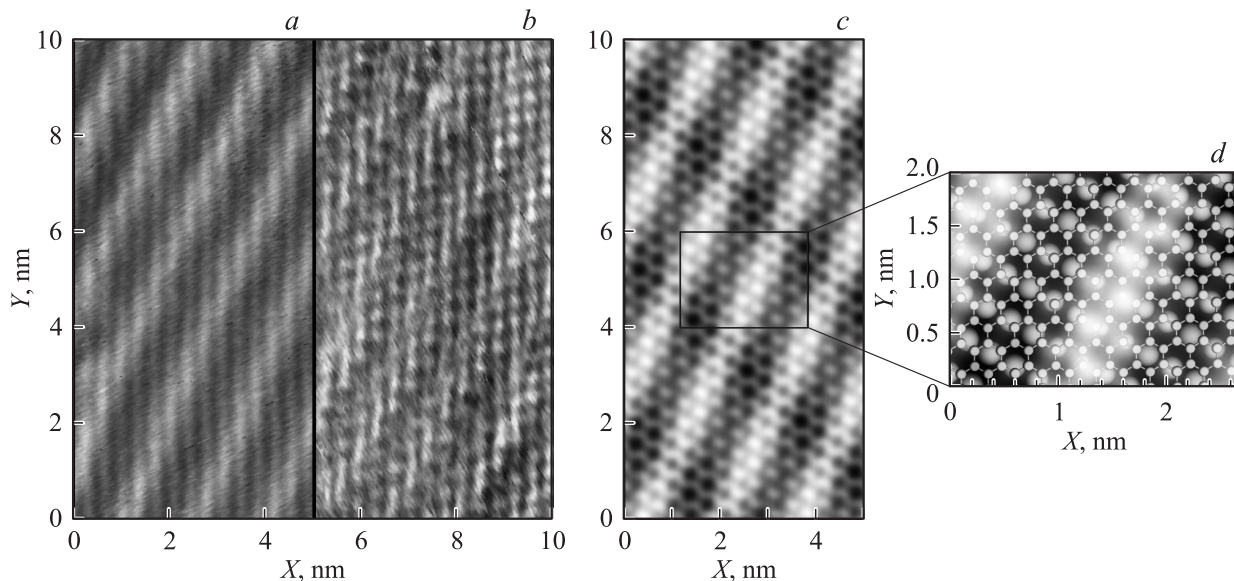


Рис. 2. СТМ-изображения системы, полученные при $V_t = 1100$ мВ, $I_{sp} = 8$ нА (а) и при $V_t = 2.4$ мВ, $I_{sp} = 0.8$ нА (б). *c* — модель структуры муара при $w = 1.3$ Å, *d* — модель в увеличенном масштабе с наложением структур никеля (крупные сферы) и графена (мелкие сферы), повернутых на угол 0.7° друг относительно друга.

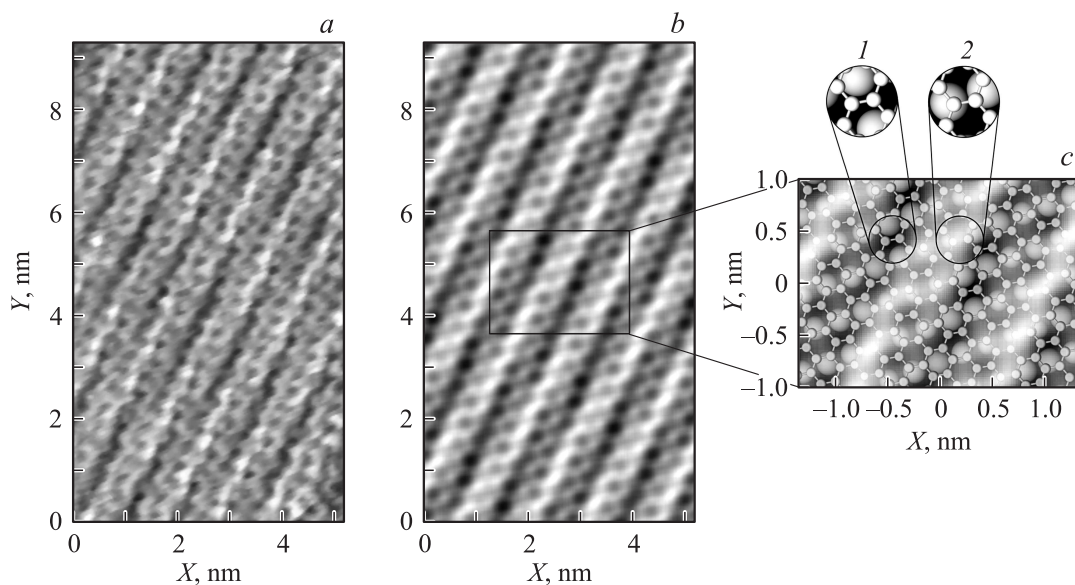


Рис. 3. СТМ-изображение системы, полученное экспериментально при $V_t = 2.7$ мВ, $I_{sp} = 30$ нА (а). *b* — модель структуры муара при $w = 1.3$ Å, *c* — модель в увеличенном масштабе с наложением структур никеля (крупные сферы) и графена (мелкие сферы), повернутые на угол 9.5° друг относительно друга.

графеновым слоем и подложкой было выбрано 2.1 Å. Такая модель позволила воспроизвести структуру муара в СТМ-изображении на рис. 2 и определить взаимное расположение графена и никеля (рис. 2, *d*).

На рис. 3, *a* показано СТМ-изображение структуры муара графенового домена, повернутого на угол 9.5° . Соответствующая модель (рис. 3, *b*) хорошо воспроизводит все особенности этой структуры. В увеличенном масштабе (рис. 3, *c*) показано относительное расположение атомов никеля и углерода. Видно, что

светлые области изображения соответствуют случаю, когда группа атомов углерода находится над атомом никеля (вставка 2), а темные — когда группа попадает в область между соседними атомами никеля (вставка 1).

Еще один пример СТМ-изображения показан на рис. 4, *a*. Модель позволяет воспроизвести особенности полученного СТМ-изображения при угле поворота 17.5° и параметре $w = 1.05$ Å.

Из рассмотренных примеров только графен с углом поворота 9.5° оказался близок к наиболее вероятной

ориентации $\pm 12^\circ$, наблюдавшейся в картине ДМЭ. Два других угла (0.7 и 17.5°) не совпадают с приоритетными направлениями ориентации графена, однако они не противоречат ей, поскольку СТМ-изображения получены с конкретных областей и в целом могут не соответствовать среднестатистическим по всей поверхности. Таким образом, моделирование в рамках довольно простого приближения позволяет дать удовлетворительное качественное описание структуры муара графена в хорошем согласии с полученными СТМ-изображениями.

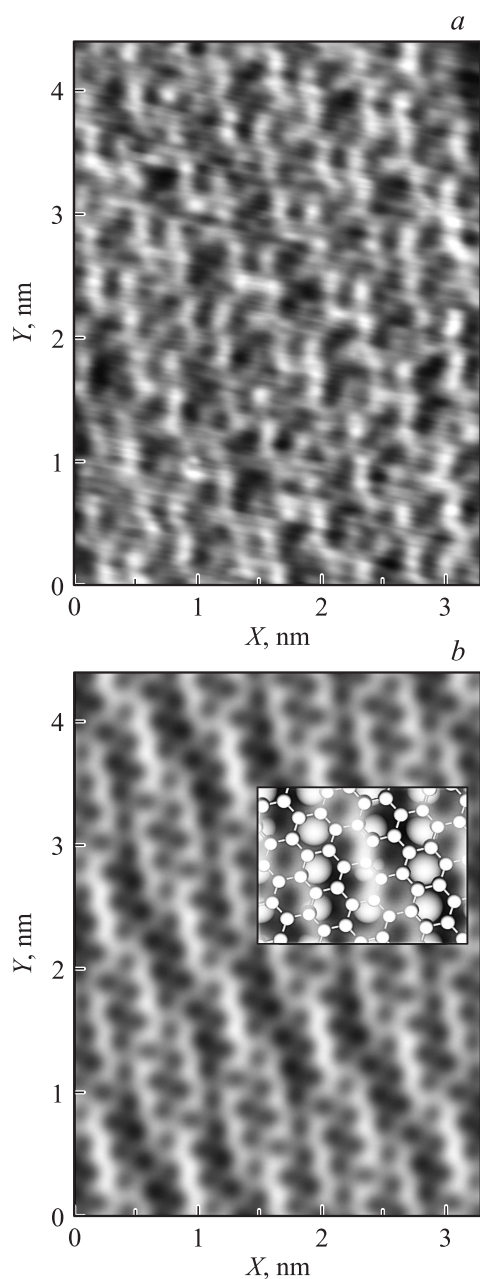


Рис. 4. СТМ-изображение системы, полученное экспериментально при $V_t = 3.4$ мВ, $I_{sp} = 35$ нА (*a*), и модель структуры муара (*b*). На вставке — атомное строение решеток никеля (крупные сферы) и графена (мелкие сферы), повернутые на угол 17.5° друг относительно друга.

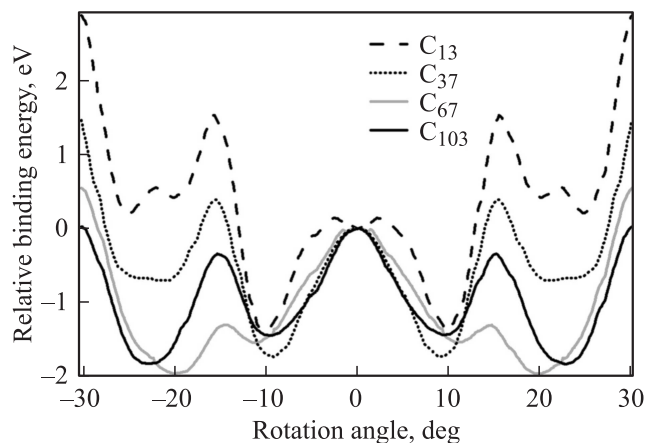


Рис. 5. Зависимость энергии связи кластеров разного размера от угла поворота. Для каждой кривой точка отсчета энергии выбрана соответствующей нулевому углу.

4. Теоретическое исследование

Для изучения механизмов формирования доменов графена с двумя предпочтительными ориентациями, которые наблюдаются в ДМЭ, был произведен теоретический расчет. Для моделирования структуры системы никель–графен использован многоцентровый потенциал [19]. Поверхность никеля была сформирована в рамках модели встроенного кластера, состоящего из пяти слоев атомов, лежащих в плоскости (110). Встроенный кластер цилиндрической формы включал 539 атомов Ni, охватывающий¹ — 941. Длина C–C-связи в расчетах была взята 1.42 Å. Полную энергию системы рассчитывали в зависимости от угла поворота графеновых кластеров с количеством атомов 13, 37, 67 и 103.

Полученные угловые зависимости энергии связи многоатомного фрагмента графена с поверхностью никеля в положении центрального атома углерода над атомом никеля изображены на рис. 5. В процессе роста числа атомов в графене происходит постепенное убывание амплитуды изменения энергии в зависимости от угла, а также уменьшение числа экстремумов, что обусловлено увеличением числа возможных положений атомов углерода относительно атомов никеля.

Для кластеров из 13 и 37 атомов абсолютный минимум энергии связи находится вблизи 10° , второй по глубине локальный минимум находится вблизи 20° . Для кластеров с числом атомов 67 и 103 минимум вблизи 20° становится абсолютным. Это означает, что в процессе роста числа атомов в кластере происходит понижение энергии второго минимума и уменьшение величины потенциального барьера между ними. Так, для 67 атомов положение с углом 20° становится более выгодным. Однако кластеры изначально находились в поло-

¹ В рамках этой модели учитываются взаимодействия между всеми атомами встроенного кластера, а также взаимодействия между атомами встроенного и охватывающего кластеров, что позволяет правильно учесть граничные условия для металлической подложки.

жении 10° и для того, чтобы занять наиболее выгодное положение, домен должен повернуться на угол 10° , преодолев значительный энергетический барьер. Сравнивая полученные данные с картиной дифракции, можно сказать, что большинство доменов на начальной стадии роста не способно изменить ориентацию и остается в первом минимуме с углом поворота около 10° . Дальнейший рост приводит к тому, что потенциальный барьер между этими состояниями начинает расти и, хотя для 103-атомного кластера состояние с углом в 20° является энергетически более выгодным, кластеру с меньшим углом поворота для смены своей ориентации необходима большая энергия активации. Таким образом, конечная ориентация определяется ориентацией кластеров с размерами менее 15 \AA .

5. Заключение

Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) получены изображения графена на поверхности Ni(110), в которых наблюдается структура муара, зависящая от ориентации доменов графена. Предложена простая модель, позволяющая дать приемлемое качество описания структуры муара, в предположении, что влияние никеля на локальную плотность состояний графена монотонно зависит от расстояния между каждым атомом углерода и ближайшим атомом никеля.

Теоретический расчет угловых зависимостей энергии кластеров графена с разным числом атомов углерода на Ni(110) показал, что конечная ориентация графеновых доменов, наблюдаемая в картине ДМЭ, определяется углом поворота кластеров малого размера на начальных стадиях роста.

Список литературы

- [1] L.A. Agapito, N. Kioussis. *J. Phys. Chem. C* **111**, 142 66 (2007).
- [2] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056 808 (2009).
- [3] A.T. N'Diaye, S. Bleikamp, P.J. Feibelman, Th. Michely. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 215 501 (2006).
- [4] A.T. N'Diaye, T. Gerber, C. Busse, J. Mysliveček, J. Coraux, Th. Michely. *New J. Phys.* **11**, 103 045 (2009).
- [5] A. T.N'Diaye, J. Coraux, T.N. Plasa, C. Busse, Th. Michely. *New J. Phys.* **10**, 043 033 (2008).
- [6] M. Sasaki, Y. Yamada, Y. Ogiwara, Sh. Yagyu, Sh. Yamamoto. *Phys. Rev. B* **61**, 15 653 (2000).
- [7] H. Ueta, M. Saida, Ch. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, Sh. Yamamoto. *Surf. Sci.* **560**, 183 (2004).
- [8] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, J.-Y. Veullen. *Phys. Rev. B* **77**, 165 415 (2008).
- [9] E. Sutter, D.P. Acharya, J.T. Sadowski, P. Sutter. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 133 101 (2009).
- [10] Q. Liao, H.J. Zhang, K. Wu, H.Y. Li, S.N. Bao, P. He. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 82 (2010).
- [11] D. Martocchia, P.R. Willmott, T. Brugger, M. Bjünther, S. Günther, C.M. Schlepütz, A. Cervellino, S.A. Pauli, B.D. Patterson, S. Marchini, J. Wintterlin, W. Moritz, T. Greber. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 126 102 (2008).
- [12] S. Matchini, S. Günther, J. Wintterlin. *Phys. Rev. B* **76**, 075 429 (2007).
- [13] D. Usachov, A.M. Dobrotvorskii, A. Varykhalov, O. Rader, W. Gudat, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk. *Phys. Rev. B* **78**, 085 403 (2008).
- [14] Д.Ю. Усачев, А.М. Добротворский, А.М. Шикин, В.К. Адамчук, А.Ю. Варыхалов, О. Rader, W. Gudat. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 719 (2009).
- [15] Y. Murata, V. Petrova, B.B. Kapes, A. Ebnonnasir, I. Petrov, Ya-Hong Xie, C.V. Ciobanu, S. Kodambaka. *ACS Nano* **4**, 6509 (2010).
- [16] J.M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez, M.I. Heggie. *Phys. Rev. B* **75**, 235 449 (2007).
- [17] A. Varykhalov, M.R. Scholz, Timur K. Kim, O. Rader. *Phys. Rev. B* **82**, 121 101 (2010).
- [18] B. Premlal, M. Cranney, F. Vonau, D. Aubel, D. Casterman, M.M. De Souza, L. Simon. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 263 115 (2009).
- [19] A.M. Dobrotvorskii, O.V. Afanasjeva. *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, 8839 (1993).