

Роль ковалентного взаимодействия в формировании электронной структуры графена на поверхности Ni(111) с интеркалированными слоями Au и Cu

© А.А. Попова¹, А.М. Шикин¹, А.Г. Рыбкин¹, Д.Е. Марченко^{1,2}, О.Ю. Вилков^{1,3}, А.А. Макарова¹,
А.Ю. Варыхалов², О. Rader²

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

² BESSY-II, Гельмгольц-центр,
Берлин, Германия

³ Технический университет Дрездена,
Дрезден, Германия

E-mail: popova.anna@bk.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2011 г.)

Исследована роль ковалентного взаимодействия в связи графена, синтезированного на поверхности Ni(111), с нижележащей Ni-подложкой и после интеркаляции под графен монослоев Au и Cu. Показано, что ковалентное взаимодействие π -состояний графена с d -состояниями нижележащего металла (Ni, Au, Cu) приводит к значительному искажению дисперсионных зависимостей электронных π -состояний графена в области пересечения с d -состояниями, которые могут быть описаны с позиций эффектов „непересечения“ электронных состояний и формирования связывающих и разрыхляющих ($d-\pi$)-состояний. Общая связь графена с подложкой определяется энергетическим положением и заселенностью данных гибридных состояний. Для графена, сформированного непосредственно на поверхности Ni(111), вследствие заселенности состояний только связывающего типа взаимодействие, с подложкой очень сильное. При взаимодействии с интеркалированными слоями Au и Cu заселенность состояний разрыхляющего и связывающего типа сравнима, что приводит к результирующей общей слабой связи графена с подложкой. В результате после интеркаляции атомов Au электронная структура становится подобной электронной структуре квазисвободного графена с линейной дисперсией π -состояний в области точки K зоны Бриллюэна и локализацией точки Дирака в области уровня Ферми. При интеркаляции атомов Cu под графеновый монослой помимо ковалентного взаимодействия имеет место небольшой перенос заряда с частичным заполнением ранее свободных π^* -состояний со сдвигом точки Дирака на 0.35 eV в сторону увеличения энергии связи.

Работа проведена в рамках гранта поддержки научных исследований СПбГУ „Синтез и электронная структура графена на различных подложках“, гранта РФФИ № 11-02-00642-а „Спин-орбитальное расщепление электронных состояний, индуцированное в монослоях графена“ и при поддержке Немецко-Российского Междисциплинарного научного центра „G-RISC“.

1. Введение

Исследования графена и графеносодержащих систем в последние годы вызывают повышенный интерес в связи с уникальными свойствами этого материала (линейностью дисперсионной зависимости электронных состояний вблизи уровня Ферми, см. например, [1–10]) и возможностью использования графена в качестве базового элемента будущей нанoeлектроники. В настоящее время одними из наиболее важных проблем в данном направлении являются поиск широкомасштабных воспроизводимых методов синтеза графена на различных подложках и анализ модификации электронной структуры графена вследствие взаимодействия с подложкой, на которой он сформирован. Одним из наиболее перспективных методов синтеза графена является метод крекинга углеродсодержащих газов (в нашем случае — пропилена). Важным достоинством этого метода является самоограниченность. Так как реакция крекинга

углеродсодержащих газов является каталитической и для ее осуществления необходима чистая поверхность Ni, то после формирования сплошного монослойного графенового покрытия реакция крекинга останавливается. Таким образом, при использовании данного метода толщина формируемого графенового покрытия автоматически равна одному монослою [7–10]. Однако вследствие сильного взаимодействия π - и σ -состояний графена с d -состояниями Ni, зоны π - и σ -состояний оказываются сдвинутыми в сторону более высоких энергий на 1.5–2 eV. Для того чтобы приблизить электронную структуру сформированного графенового монослоя к электронной структуре идеального изолированного графена, в работах [7–9, 13, 14] было предложено интеркалировать в пространство между графеновым монослоем и Ni-подложкой монослой атомов металлов Au, Ag, Cu. Данный монослой блокирует сильное взаимодействие графенового монослоя с Ni-подложкой, а сам монослой атомов указанных металлов оказывается лишь слабо

связанным с лежащим наверху графеновым монослоем. В результате подобной интеркаляции электронная структура сформированного графенового монослоя сдвигается в сторону меньших энергий связи, а энергетические положения π - и σ -состояний оказываются близкими к тем, что наблюдаются для монокристалла графита со слабой связью между слоями (спектры графита см. в работе [17]). При этом особенности электронной структуры графенового монослоя различаются при интеркаляции атомов различных металлов (Au, Cu) в зависимости от доли ковалентного и ионного типа взаимодействия в формирующихся связях.

В связи с этим целью настоящей работы, с одной стороны, являлось изучение методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением деталей электронной структуры графенового монослоя, синтезированного на поверхности тонкого слоя Ni(111), с использованием каталитической реакции крекинга пропилена как одного из наиболее перспективных и развивающихся методов синтеза монослойных графеновых покрытий, а с другой стороны, — сравнительное изучение модификации электронной структуры при интеркаляции под графен атомов различных металлов (Au, Cu) и выявление роли ковалентной и ионной связи в формирующемся взаимодействии графена с нижележащей подложкой.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились на российско-немецком канале и канале U125-2SGM вывода синхротронного излучения BESSY-II (Гельмгольц-центр, Берлин) методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым и энергетическим разрешением с использованием полусферического энергоанализатора SPECS „Phoibos 150“.

Формирование графенового монослоя на поверхности Ni(111) производилось следующим образом. Слой Ni(111) с толщиной порядка $\sim 50 \text{ \AA}$ наносился на атомарно-чистую поверхность W(110). Очистка поверхности W(110) производилась путем отжига в кислороде при давлении $5 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$ и температуре 1100°C с последующим кратковременным прогревом до температур $\sim 2000^\circ\text{C}$ в условиях сверхвысокого вакуума. Толщина слоев Ni оценивалась при помощи кварцевого резонатора, расположенного рядом с образцом. После напыления слой Ni отжигался при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$. Формирование графенового монослоя производилось крекингом пропилена (C_3H_6) на нагретой поверхности Ni(111) в течение 5 минут при давлении пропилена $1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ и температуре образца 450°C . Далее после откачки до давления $1 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$ образец отжигался при температуре $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Интеркаляция атомов Au и Cu под графеновый монослой осуществлялась путем напыления этих металлов на поверхность системы с графеновым монослоем с последующим отжигом при температуре $\sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$, в результате которого атомы Au и Cu интеркалировались в пространство между графеновым монослоем и Ni-подложкой. Базовое давление в исследовательской камере в процессе проведения эксперимента было не хуже чем $1 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дисперсионные зависимости валентных электронных состояний для графена, синтезированного методом крекинга пропилена на поверхности тонкого слоя Ni(111), напыленного на поверхность W(110). Дисперсионные зависимости представлены в энергетической области локализации π -электронных состояний в валентной зоне графена в направлении ΓK зоны Бриллюэна. Данные дисперсионные зависимости характеризуются π -состояниями, локализованными в области точки Γ зоны Бриллюэна (т.е. при полярных углах, близких к нормали к поверхности), при энергиях $\sim 10 \text{ eV}$ по шкале энергий связи и Ni(d)-состояниями, локализованными в области энергий связи от уровня Ферми до 2 eV . На спектрах также видны $\sigma_{2,3}$ -состояния, которые сдвигаются в сторону увеличения энергии связи с увеличением k_{\parallel} , и в области точки Γ имеют энергию связи $\sim 5 \text{ eV}$. При возрастании величины полярного угла (или величины параллельной составляющей импульса k_{\parallel}) в ΓK -направлении энергетическое положение π -состояний сдвигается в сторону уменьшения энергии

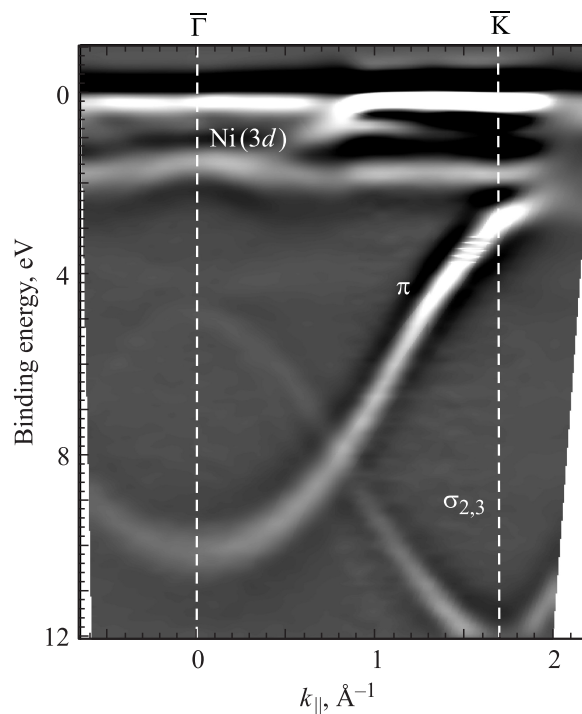


Рис. 1. Дисперсионные зависимости электронных состояний, измеренные в направлении ΓK зоны Бриллюэна для монослоя графена, синтезированного крекингом пропилена на поверхности монокристалла Ni(111). Энергия фотонов — 62 eV . Вследствие сильного ковалентного взаимодействия графена с подложкой π -состояния графена сдвинуты на $\sim 2 \text{ eV}$ по шкале энергии связи ниже уровня Ферми. Для лучшей визуализации дисперсионные зависимости представлены в виде второй производной по энергии $d^2N/(dE)^2$. Белый цвет соответствует максимуму интенсивности фотоэлектронных спектров, черный — минимуму.

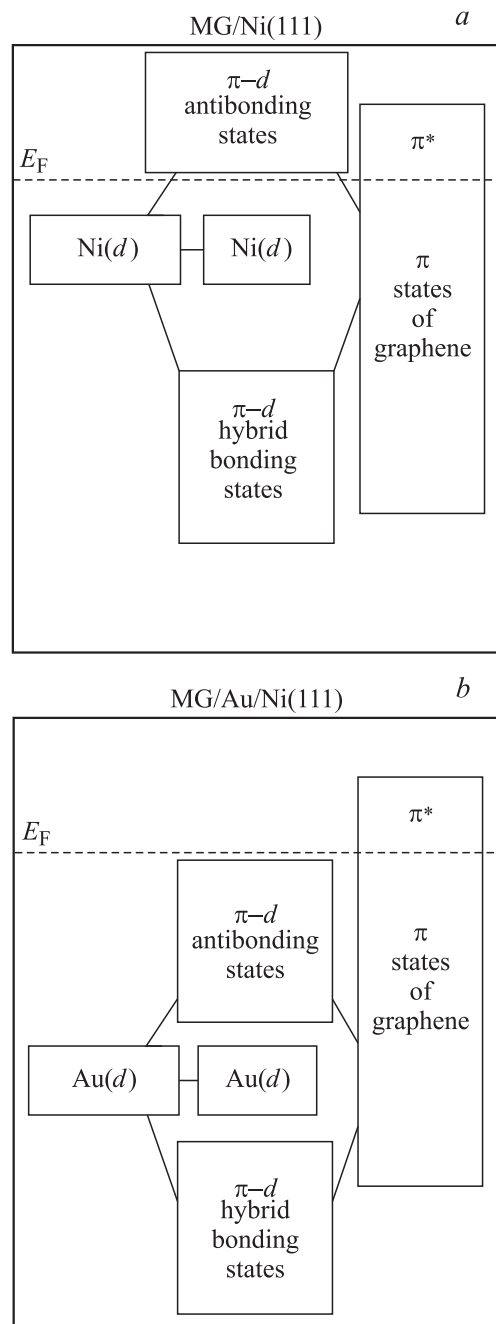


Рис. 2. Схематическое представление процесса образования гибридных связывающих и разрыхляющих $\pi-d$ -состояний, обусловленных ковалентным взаимодействием между графеном и нижележащим слоем металла: (а) — для системы с графеном, сформированным на поверхности Ni(111), (б) — для системы с графеном, расположенным на поверхности интеркалированного монослоя Au.

связи. При полярных углах $\sim 25^\circ$ относительно нормали к поверхности (или значениях $k_{\parallel} \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$), что соответствует точке **К** зоны Бриллюэна, энергия связи π -состояний достигает своего минимума $\sim 2 \text{ eV}$.

Из представленных дисперсионных зависимостей видно, что π -состояния для данной системы не доходят

до уровня Ферми, а сами дисперсионные зависимости в области точки **К** имеют параболический характер. По сравнению с квазисвободным графеном [11] и монокристаллом графита дисперсионные зависимости π -состояний графена, синтезированного на поверхности Ni(111), оказываются существенно сдвинутыми в сторону больших энергий связи на 2 eV . Верхний край зоны π -состояний в области точки **К** зоны Бриллюэна расположен ниже уровня Ферми. Между зонами π - и π^* -состояний имеется большой энергетический разрыв и π^* -состояния целиком располагаются выше уровня Ферми. Ni(*d*)-состояния расположены вблизи уровня Ферми. Формирование подобной электронной структуры обусловлено ковалентным взаимодействием π -состояний графена с *d*-состояниями Ni, которое приводит к образованию гибридных связывающих и разрыхляющих $\pi-d$ -состояний, расположенных по энергии ниже и выше области „пересечения“ данных состояний. Схематически данный процесс представлен на рис. 2, а. В результате подобного взаимодействия ($\pi-d$)-состояния связывающего характера сдвигаются ниже Ni(*d*)-состояний (т.е. не пересекают *d*-состояния), а ($\pi-d$)-состояния разрыхляющего характера располагаются выше уровня Ферми и остаются незаполненными. Незаполненность формирующихся разрыхляющих ($\pi-d$)-состояний при условии заполненности связывающих состояний приводит к сильному взаимодействию графена с подложкой Ni(111), т.е. именно вследствие сильного ковалентного взаимодействия графена и Ni(111) происходит изменение электронной структуры графена с формированием значительного разрыва между π - и π^* -состояниями в области энергий связи $0-2 \text{ eV}$.

Напыление Au на поверхность графена с последующим прогревом ($\sim 400^\circ\text{C}$), сопровождающееся интеркаляцией атомов Au под графеновый монослой, приводит к существенному изменению электронной структуры графена, по сравнению с электронной структурой графена на поверхности Ni(111) [7–16]. На рис. 3 представлены дисперсии валентных электронных состояний графена после интеркаляции монослоя атомов Au в пространство между графеном и Ni-подложкой. В результате интеркаляции атомов Au имеет место сдвиг энергии связи ветвей π - и σ -состояний графена в сторону меньших энергий, что свидетельствует о блокировке сильного ковалентного взаимодействия графена с подложкой. В точке **Г** π -состояния имеют энергию связи $\sim 8 \text{ eV}$. В структуре спектров также появляются Au(*d*)-состояния, локализованные в области энергий связи от 2.5 до 6.5 eV . В результате интеркаляции атомов Au под графеновый монослой, точка Дирака (точка пересечения конусов π -, π^* -состояний графена) располагается непосредственно на уровне Ферми. Электронная структура становится подобной электронной структуре квазисвободного графена, что указывает на очень слабое результирующее взаимодействие графена с нижележащим слоем Au в данном случае. Однако, как видно из представленных на рис. 3 дисперсионных зависимостей, в данной системе имеет место усиленное

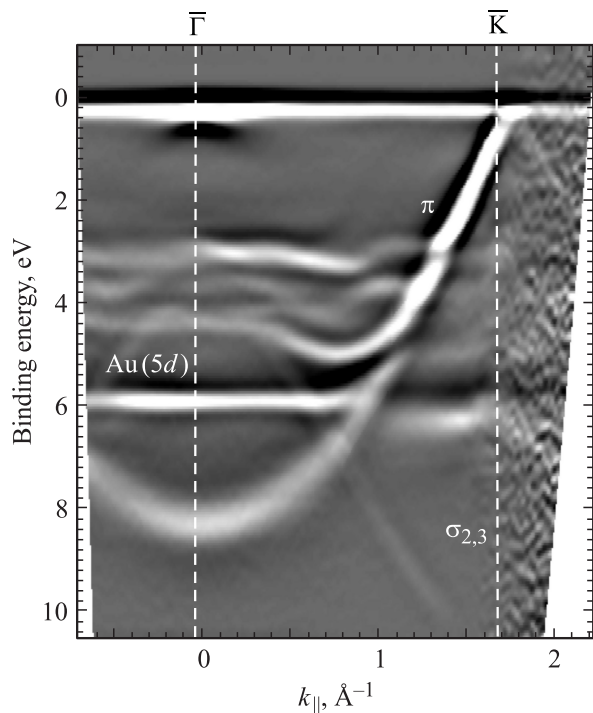


Рис. 3. Дисперсионные зависимости электронных состояний графена, сформированного на поверхности Ni(111) с последующей интеркаляцией слоя Au под графен на Ni. Энергия фотонов 50 eV. Дисперсионные зависимости измерены в направлении ГК зоны Бриллюэна графена. Для лучшей визуализации дисперсионные зависимости представлены в виде второй производной по энергии $d^2N/(dE)^2$. Белый цвет соответствует максимуму интенсивности фотоэлектронных спектров, черный — минимуму.

взаимодействие π -состояний графена с d -состояниями золота, приводящее к их гибридизации. В области предполагаемого пересечения π -состояний графена с d -состояниями золота происходит разрыв дисперсионных зависимостей (который может быть описан в рамках эффекта „непересечения“ электронных состояний) и образование соответствующих разрыхляющих и связывающих ($d-\pi$)-состояний. Данные гибридизованные состояния являются практически полностью заполненными, так как d -состояния золота располагаются ниже уровня Ферми (2.5–6.5 eV по шкале энергий связи), а следовательно, и область пересечения с π -состояниями графена также находится ниже уровня Ферми. При этом в силу равноценности заполнения разрыхляющих и связывающих ($d-\pi$)-состояний общая связь графена с нижележащей подложкой является слабой (о чем свидетельствует линейность дисперсионных зависимостей π -состояний в области уровня Ферми), несмотря на значительную модификацию дисперсионных зависимостей в области пересечения π -состояний графена и $5d$ -состояний Au. Схематически данный процесс представлен на рис. 2, b.

При интеркаляции атомов Cu под монослой графена, синтезированного на поверхности Ni(111), π -состояния графена также сдвигаются в сторону уровня Ферми.

На рис. 4 представлены дисперсионные зависимости валентных электронных состояний графена после интеркаляции монослоя атомов Cu в пространство под графеновый монослой. Как и в случае Au интеркаляция атомов Cu приводит к сдвигу электронных состояний графена в сторону уменьшения энергии связи, т.е. имеет место существенная блокировка общего взаимодействия графена с Ni-подложкой. В точке Г зоны Бриллюэна энергия π -состояний соответствует ~ 8.5 eV. Cu(d)-состояния локализованы в области энергий связи 2–4 eV. Из представленных на рис. 4 дисперсионных зависимостей видно, что после интеркаляции атомов Cu вершина конуса заполненных состояний, в отличие от случая интеркаляции атомов Au, уже не доходит до уровня Ферми. По сравнению с квазисвободным графеном в системе MG/Cu/Ni имеется общий сдвиг электронной структуры в сторону увеличения энергии связи. Точка Дирака (т.е. точка, лежащая посередине между конусами связывающих π - и разрыхляющих π^* -состояний графена) сдвинута от уровня Ферми в сторону увеличения энергии связи на ~ 0.35 eV. При этом непосредственно в области точки К зоны Бриллюэна графена на уровне Ферми появляется особенность, обусловленная частичным заполнением конуса ранее незапол-

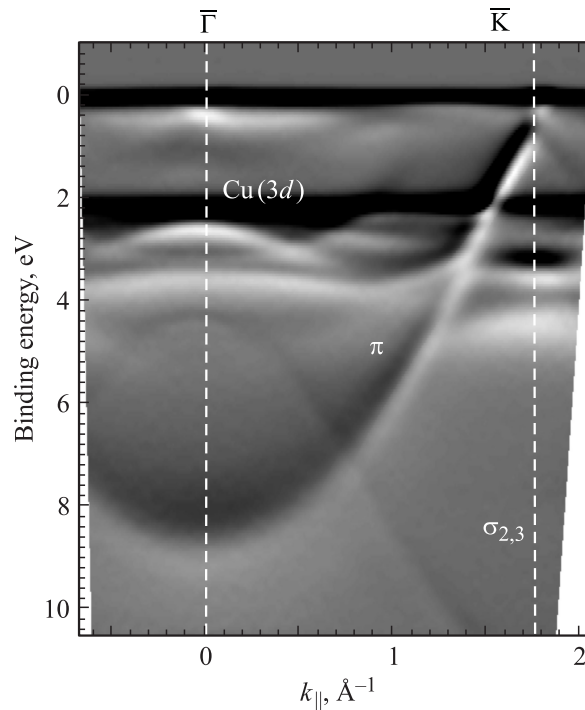


Рис. 4. Дисперсионные зависимости электронных состояний графена, сформированного на поверхности Ni(111) с последующей интеркаляцией монослоя Cu в пространство между графеном и Ni-подложкой. Энергия фотонов составляет 62 eV. Дисперсионные зависимости измерены в направлении ГК зоны Бриллюэна графена. Для лучшей визуализации дисперсионные зависимости представлены в виде первой производной по энергии dN/dE . Белый цвет соответствует положительному значению первой производной интенсивности по энергии, черный цвет — отрицательному.

ненных π^* -состояний. Более того, после интеркаляции Си в области уровня Ферми формируется небольшая энергетическая щель. Из анализа представленных зависимостей можно сделать вывод, что при интеркаляции атомов Си имеет место частичный перенос электронной плотности с атомов Си на свободные π^* -состояния графена. Энергетический сдвиг ветвей π - и σ -состояний графена и наличие дополнительной особенности на уровне Ферми в точке **K** зоны Бриллюэна (обусловленной заполненностью π^* -состояний) свидетельствуют о наличии доли ионной связи во взаимодействии между графеном и интеркалированным слоем Си. При этом, как и в случае с золотом, также имеет место существенная гибридизация d -состояний меди с π -состояниями графена. Это приводит к модификации дисперсионных зависимостей в области „пересечения“ этих состояний и образованию разрывов на дисперсионных зависимостях π -состояний графена. d -состояния меди расположены по энергии значительно ниже уровня Ферми (2–4 eV по шкале энергии связи), поэтому в области пересечения d -состояний меди с π -состояниями графена, как и в случае с интеркалированным слоем Au, имеет место практически полное заполнение как связывающих, так и разрыхляющих ($d-\pi$)-состояний. Вследствие этого, несмотря на существенное ковалентное взаимодействие π -состояний графена с $3d$ -состояниями Си, общая связь графена с подложкой не является сильной. Но в силу наличия доли ионной связи, взаимодействие между графеном и интеркалированным слоем несколько сильнее, чем для системы с интеркалированным под графен слоем золота.

4. Заключение

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Для графена, сформированного на поверхности монокристалла Ni(111) методом каталитической реакции крекинга пропилена, характерна электронная структура со сдвигом π -состояний графена в сторону увеличения энергии связи на ~ 2 eV и появлением большого энергетического разрыва между π - и π^* -состояниями без каких-либо особенностей в области уровня Ферми, связанных с заполнением π^* -состояний. Это свидетельствует о существенном ковалентном взаимодействии π -состояний графена с d -состояниями Ni-подложки.

2) Интеркаляция атомов Au и Си под монослой графена, синтезированного на поверхности Ni(111), приводит к значительным изменениям электронной структуры графена. Электронная структура графена, сформированного после интеркаляции атомов Au, имеет особенности, характерные для электронной структуры квазисвободного графена (линейная зависимость π -состояний графена в области точки **K** зоны Бриллюэна, расположение точки Дирака на уровне Ферми). Ковалентное взаимодействие π -состояний графена с d -состояниями золота приводит к образованию полностью заполненных разрыхляющих

и связывающих ($d-\pi$)-состояний, так как область взаимодействия этих состояний находится ниже уровня Ферми, в области энергий 3–5 eV по шкале энергий связи. В случае интеркаляции атомов Си под монослой графена на поверхности Ni(111) взаимодействие π -состояний графена с d -состояниями интеркалированного металла имеет аналогичный характер. При этом в системе с интеркалированным слоем Си помимо ковалентного взаимодействия имеет место и частичный перенос электронной плотности от атомов Си на незаполненные π^* -состояния графена. Это приводит к формированию дополнительной особенности в области уровня Ферми. Взаимодействие между графеном и интеркалированным слоем меди несколько сильнее, чем для системы с интеркалированным под графен слоем золота.

Список литературы

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mat.* **6**, 183 (2007).
- [2] 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).
- [3] C.W. Banakker. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1337 (2008).
- [4] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
- [5] A. Bostwick, T. Ohta, Th. Seyler, K. Horn, E. Rotenberg. *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
- [6] A. Bostwick, T. Ohta, J. McChesney, K.V. Emtsev, Th. Seyler, K. Horn, E. Rotenberg. *New J. Phys.* **9**, 385 (2007).
- [7] A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder. *Europhys. Lett.*, **44**, 44 (1998).
- [8] A.M. Shikin, D. Farias, V.K. Adamchuk, K.H. Rieder. *Surf. Sci.* **424**, 155 (1999).
- [9] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, W.-H. Soe, K.-H. Rieder, S.L. Molodtsov, C. Laubschat. *Solid State Phys.* **44**, 4, 652 (2002).
- [10] D. Farias, K.-H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C. Oshima. *Surf. Sci.* **454–456**, 437 (2000).
- [11] 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).
- [12] A.M. Шикин, В.К. Адамчук, К.Х. Ридер. *ФТТ* **51**, 11, 2251 (2009).
- [13] Yu. S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 045 503 (2001).
- [14] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13 202 (2000).
- [15] А.Г. Стародубов, А.М. Шикин, В.К. Адамчук. *ФТТ* **46**, 7, 1300 (2004).
- [16] А.Г. Стародубов, А.М. Шикин, В.К. Адамчук. *ФТТ* **44**, 4, 656 (2002).
- [17] Th. Seyler, 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).