

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Пудиков Дмитрий Александрович

**Особенности синтеза и электронной структуры графена на
подложках на основе d- и f- металлов**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

- Научный руководитель: **Шикин Александр Михайлович**,
доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроники твёрдого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».
- Официальные оппоненты: **Галль Николай Ростиславович**,
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики адсорбционно-десорбционных процессов, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург.
- Петров Владимир Никифорович**,
доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры экспериментальной физики Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург.
- Ведущая организация: ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск.

Защита состоится «___» _____ 2018 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.33 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская д. 5, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9. Диссертация и автореферат диссертации размещены на сайте disser.spbu.ru.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.232.33 Поляничко А.М.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент

А.М. Поляничко

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Одной из задач, определяющих развитие как экспериментальной науки в целом, так и физики конденсированного состояния в частности, является поиск материалов, которые обладают новыми, не имеющими аналогов, свойствами. Одним из последних примеров таких материалов стал графен – двумерный кристалл атомов углерода. Чуть более десяти лет назад, А. Гейм и К. Новоселов смогли экспериментально показать уникальные свойства графена: аномально высокую подвижность носителей заряда и полупелый (аномальный) квантовый эффект Холла. Кроме выдающихся электронных свойств, графен также имеет большую механическую жесткость (~ 1 ТПа) и высокую теплопроводность ($\sim 5 \cdot 10^3$ Вт $\text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$). Его толщина составляет всего один атом, но при этом графен сохраняет свою структуру как на различных подложках, так и просто будучи подвешенным за края в вакууме. Он не подвержен окислению при нормальных условиях, и это дает возможность для его эксплуатации как на воздухе, так и в более агрессивных средах. Проводимость графена достигает выдающихся величин ($15 \cdot 10^3$ $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$), что обусловлено уникальностью его электронной энергетической структуры вблизи уровня Ферми. Дисперсия валентных электронных состояний здесь имеет линейный характер, вследствие чего носители заряда обладают практически нулевой эффективной массой и аномально высокой подвижностью. Недавние исследования показали, что графен обладает также рядом необычных спиновых характеристик (аномально большая длина спиновой релаксации, значительное спин-орбитальное расщепление валентных электронных состояний графена, возникающее при контакте с элементом с большим атомным номером и т.п.). Это указывает на возможность эффективного применения графена в новом направлении микроэлектроники – спинтронике, где происходит управление не зарядами, а спинами электронов. Все эти свойства позволяют применять графен в очень широком спектре устройств и изобретений, например, для считывания последовательности нуклеотидов в молекуле ДНК, в фотодетекторах, литий-воздушных батареях, термоакустических динамиках, спиновом транзисторе, спиновом фильтре и многих других. Все вышеперечисленные свойства позволяют рассматривать графен в качестве перспективного материала для применения в различных областях, в частности, как возможную замену кремния в интегральных микросхемах и основу для устройств наноэлектроники и спинтроники, тем самым делая выбор объекта диссертационной работы актуальным.

Следует отметить, что свойства графена, как механические, так и электронные, сильно зависят от того, каким именно способом был получен тот или иной образец. В настоящее время наиболее распространенными методами синтеза графена являются механическое отщепление от монокристалла графита, метод термической графитизации поверхности монокристалла карбида кремния и метод каталитической реакции крекинга углеродосодержащих газов (CVD).

Последний получил наиболее широкое распространение на практике, поскольку позволяет получать хорошо упорядоченные образцы графена большой площади монослойной толщины. Одним из преимуществ данного метода является и то, что реакция синтеза является самоограничивающейся, т.е. прекращается при образовании однослойного графена.

При этом большое влияние на качество получаемого графена оказывает ориентирующая подложка, на которой происходит синтез. Практически всегда используются грани (0001) кристаллов с гексагональной кристаллической решеткой, (111) кристаллов с ГЦК-структурой или (110) ОЦК-кристаллов, поскольку на этих гранях атомы подложки расположены в виде гексагональных ячеек. В частности, на поверхности монокристалла Ni(111) крекингом пропилена (C₃H₆) можно синтезировать эпитаксиальный хорошо упорядоченный графен большой площади, поскольку параметры кристаллической решетки графена и Ni(111) различаются всего лишь на 1.1%. В то же время, синтез графена на несоразмерных подложках слабо изучен, поскольку из-за несоразмерности структур может возникать корrugация графена и формироваться структура муара, что, как предполагается, сильно влияет на его электронные свойства. В связи с этим, исследование деталей синтеза и электронной структуры графена, выращенного на гранях металлов с несоразмерной структурой является важной и актуальной научно-исследовательской задачей.

Другой проблемой современной наноэлектроники является не только исследование свойств графена для производства устройств на его основе, но и разработка новых высокоэффективных и экономически выгодных способов синтеза графена. Одним из них является метод, основанный на сегрегации углерода сквозь тонкий слой металла. При использовании в качестве подложки монокристаллического графита или высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с нанесенным тонким (порядка 16 нм) слоем переходного металла (Ni или Co), данный метод позволяет в полтора-два раза снизить температуру, при которой происходит синтез графена, по сравнению с методом крекинга (с 500 – 600 °C до 300 – 350 °C). Актуальность разработки данного метода получения графена дополнительно обуславливается возможностью реализации этой технологии синтеза на непроводящих подложках (таких как SiC, SiO₂) с предварительно нанесенным слоем атомов углерода на поверхности.

Для применения графена в другой развивающейся области – спинтронике – требуется получить расщепление по спину его электронных состояний. Известно, что индуцированное спин-орбитальное расщепление π состояния возникает при контакте графена с подложкой металла с высоким атомным номером (например, золотом) под влиянием большого градиента внутриатомного потенциала. С другой стороны, контакт графена с магнитными металлами (например, 3d-металлы Co и Ni или f-металлы Gd, Ho, Eu и др.) может приводить к индуцированному обменно-спиновому расщеплению π состояний графена. Поэтому исследование деталей синтеза и особенностей

графена, в частности его спиновой структуры, на редкоземельных металлах (были взяты Gd и Dy) также является актуальной и перспективной научно-исследовательской задачей.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось изучение механизмов синтеза графена методом CVD на несоразмерной грани никеля (100), методом сегрегации углерода сквозь тонкие слои переходных (Ni, Co) и через карбидизацию редкоземельных (Gd, Dy) металлов, а также изучение электронной структуры графена на всех стадиях роста.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1. Изучить влияние несоразмерной подложки Ni(100) на процесс крекинга пропилена (CVD) и на электронную структуру получаемого графена, в том числе при интеркаляции атомов золота.
2. Исследовать процесс формирования графена методом сегрегации атомов углерода через тонкие слои переходных металлов (Ni, Co), нанесенные на подложку монокристаллического графита и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).
3. Получить информацию об электронной и кристаллической структуре графена, сформированного методом сегрегации на тонких слоях переходных металлов, нанесенных на подложку монокристаллического графита, в том числе после интеркаляции атомов золота.
4. Детально изучить механизм роста графена через фазу карбидизации редкоземельных металлов (Gd, Dy), напыленных на подложку монокристаллического и пиролитического графита.
5. Проанализировать электронную и спиновую структуру графена, выращенного через фазу карбидизации редкоземельных металлов.

Научная новизна

Работа содержит большое количество новых экспериментальных и методических результатов. Ниже перечислены наиболее важные из них.

1. Показано, что графен, сформированный методом крекинга пропилена на подложке Ni(100) с кристаллической структурой, несоразмерной гексагональной структуре графена, характеризуется сильной связью с подложкой и имеет электронную структуру валентных состояний, схожую со структурой графена на соразмерной поверхности Ni(111). Отработан режим и детали синтеза графена на поверхности Ni(100).
2. Установлено, что интеркаляция монослоя атомов золота под графен, сформированный на монокристалле Ni(100), ведет к формированию электронной структуры, характерной для квазисвободного графена с линейной дисперсией π состояний графена в области точки К зоны Бриллюэна и точкой Дирака на уровне Ферми. Отработаны детали эффективной интеркаляции монослоя золота под графен, синтезированный на подложке с несоразмерной графену кристаллической структурой.

3. Проведено систематическое исследование различных стадий процесса синтеза графена методом сегрегации атомов углерода через пленку переходного металла, нанесенную на графитовую подложку. Отработаны детали и оптимизированы режимы синтеза графена. Продемонстрировано, что синтез графена проходит одинаковым образом вне зависимости от типа графитовой подложки (монокристаллический или пиролитический графит), и d-металла (Ni или Co). Различие состоит в температурном режиме синтеза.
4. Показано, что для пленок переходных металлов (Ni, Co) формирование графена методом сегрегации атомов углерода с графитовой подложки происходит при температурах 300 – 400 °С через фазу поверхностного карбида (200 – 250 °С) с последующей трансформацией в графеновый слой на поверхности системы.
5. Установлено, что при использовании редкоземельных металлов (Gd, Dy), нанесенных на графитовую подложку, процесс синтеза графена на поверхности системы происходит при температурах 950 – 1100 °С и начинается после образования фазы объемного карбида (500 – 900 °С), на поверхности которого формируется графен.
6. Обнаружено, что графен, сформированный через фазу карбидизации пленки f-металла (Dy) на монокристалле графита, в точке К зоны Бриллюэна имеет π состояния, характеризующиеся линейной дисперсией и поляризованные по спину. Точка Дирака сдвинута на 1,8 эВ ниже уровня Ферми.

Положения, выносимые на защиту

1. Синтез графена методом крекинга пропилена на поверхности Ni(100) при температуре 570 °С приводит к формированию гексагонального графена, сильно связанного с подложкой и несоразмерного структуре подложки, характеризующегося энергией связи π состояния в точке Г, равной 10 эВ.
2. Интеркаляция монослоя атомов золота под графен, сформированный на поверхности Ni(100), при температуре 400 °С приводит к блокировке связи с подложкой и формированию электронной структуры, характерной для квазисвободного графена с линейной дисперсией π состояний около точки Дирака, находящейся на уровне Ферми.
3. Синтез графена методом сегрегации атомов углерода через пленку кобальта на подложке высокоориентированного пиролитического графита проходит через фазу формирования поверхностного карбида Co при температуре 250 °С, который при последующем увеличении температуры отжига до 300 °С трансформируется в слой графена на поверхности системы, сильно связанный с подложкой.
4. Интеркаляция монослоя золота под графен, синтезированный методом сегрегации атомов углерода, приводит к формированию квазисвободного графена с линейной дисперсией π состояния и точкой Дирака на уровне Ферми.

5. Синтез графена на поверхности пленки редкоземельных металлов (Dy, Gd) происходит через фазу карбидизации слоев Dy, Gd при температурах 500 – 900 °С с последующим формированием при температурах 1000 – 1100 °С графенового монослоя на поверхности карбида f-металла.
6. Электронная структура графена, синтезированного через фазу карбидизации пленки Dy на графитовой подложке, характеризуется линейной дисперсией π состояний в области точки К зоны Бриллюэна со сдвигом точки Дирака до энергий связи 1,8 эВ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов и выводов диссертации определяется корректностью постановки задач исследования, использованием современной высококласной экспериментальной техники, профессиональным владением методикой эксперимента, применением компьютерных средств обработки данных и комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением и дифракции медленных электронов. Полученные экспериментальные данные были стабильны и воспроизводимы на различных экспериментальных станциях. Достоверность интерпретации полученных результатов и предложенной модели определяется привлечением ранее хорошо обоснованных теоретических положений.

Научная и практическая значимость

Знание особенностей электронной структуры графена, синтезированного на различных подложках, в том числе и имеющих несоразмерную решетку, а также деталей роста необходимо для углубления и систематизации научных знаний в области физики низкоразмерных систем. Полученные результаты демонстрируют практически полную идентичность графена, выращенного на несоразмерной (100) и соразмерной (111) гранях никеля, как до, так и после интеркаляции монослоя золота, что показывает допустимость использования различных подложек для создания устройств наноэлектроники на основе графена практически без потери уникальных электронных свойств этого материала.

К другому немаловажному практическому результату работы относится исследование процесса синтеза графена на тонких слоях переходных и редкоземельных металлов на графитовых подложках. Так, было показано, что графен, сформированный на слое редкоземельного металла диспрозия на монокристалле графита через фазу карбидизации, имеет π состояния, характеризующиеся линейной дисперсией и значительной спиновой поляризацией в точке К зоны Бриллюэна, что позволит использовать его в качестве основного элемента в устройствах спинтроники.

Наибольшей практической значимостью обладает результат исследования роста графена на слое переходных металлов (Ni, Co) на графитовой подложке. Метод синтеза, основанный на процессе сегрегации атомов углерода, позволил

снизить температуру формирования графена до 300 – 400 °С, а использование кобальта позволило улучшить кристаллическую структуру сформированного графена по сравнению с пленкой никеля. Полученный результат дает возможность значительно уменьшить стоимость производства графен-содержащих логических элементов и нанoeлектронных устройств.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: International Student's Conference "Science and Progress" (Санкт-Петербург, 2013, 2014, 2017), 1-я междисциплинарная конференция "Современные решения для исследования природных, синтетических и биологических материалов" (Санкт-Петербург, 2014), XIX международный симпозиум "Нанofизика и Нанoeлектроника" (Нижний Новгород, 2016), 3rd European Workshop on Graphene and 2D Materials (Бергиш Гладбах (Кёльн), 2016), 12th, 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (Санкт-Петербург, 2015, 2017), Вторая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D КРИСТАЛЛ» (Новосибирск, 2017), 9th Joint User Meeting (Берлин, 2017).

Основные работы, включённые в диссертацию

По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах [A1–A6] и 10 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Объём работы составляет 104 страницы, включая 1 таблицу и 60 рисунков. Список литературы содержит 104 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и поставленные задачи, аргументирована научная новизна и показана практическая значимость полученных в работе результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена описанию свойств графена как основного объекта исследования. В начале главы даны общие сведения о кристаллической и электронной структуре данного материала, показывается его основная отличительная черта – линейная дисперсия валентных электронных состояний вблизи уровня Ферми. Далее приведен обзор основных методов синтеза, наиболее широко распространенных на настоящий момент. Описан метод

интеркаляции атомов благородных металлов, применяемый для получения именно квазисвободного графена. Большое внимание уделено методу крекинга углеродосодержащих газов (метод CVD) и методам, основанным на явлении сегрегации атомов углерода сквозь металлические подложки, обсуждаются механизмы действия данных методов.

Во второй главе изложены основные экспериментальные методы, использовавшиеся в работе, и приведено описание спектрометров, в которых проводилось исследование образцов.

Для получения информации о структуре внутренних электронных уровней исследуемых систем был использован метод РФЭС. Дисперсии электронных состояний систем в валентной зоне были получены с помощью метода ФЭСУР, а информация о спиновой структуре – методом ФЭСУР со спиновым разрешением. Для определения степени упорядоченности поверхности и исследования кристаллической структуры образца применялся метод ДМЭ. Сочетание упомянутых методов позволило сформировать целостное представление об исследуемых системах и протекающих в них физических процессах. Весь цикл синтеза и исследования был проведен *in situ* в спектрометре в условиях сверхвысокого вакуума.

В последнем разделе главы дано описание экспериментальных станций, использовавшихся в рамках данной работы. Большая часть результатов была получена на оборудовании ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ. Другая часть экспериментов была проведена в центре вывода синхротронного излучения BESSY-II (г. Берлин) на установках Российско-германского канала и станции PHOENEXS.

В третьей главе приведены результаты исследования процесса синтеза и свойств графена на разных гранях 3d-металла никеля. Графен был синтезирован методом крекинга пропилена на двух подложках, одна из которых имела соразмерную ему кристаллическую структуру (Ni(111)), а другая – несоразмерную (Ni(100)). Показано, что кристаллический графен (обладающий гексагональной решеткой) может быть синтезирован на грани Ni(100), имеющей квадратную кристаллическую решетку, о чем свидетельствует характерный вид дисперсии электронных состояний графена в валентной зоне и четкая картина ДМЭ.

Обнаружено, что полученные дисперсии электронных состояний в валентной зоне систем MG/Ni(100) и MG/(111) оказываются практически одинаковыми (Рис. 1). В частности, π состояние графена имеет энергию связи около 10 эВ в точке Г зоны Бриллюэна, а в области точки К имеет нелинейный характер и расположено на 2 – 2,5 эВ ниже уровня Ферми. В районе уровня Ферми π состояния графена гибридизуются с 3d состояниями никеля и образуется широкая гибридизационная щель. Такой вид дисперсионных зависимостей свидетельствует о сильной связи графена с подложкой никеля вне зависимости от её кристаллической ориентации.

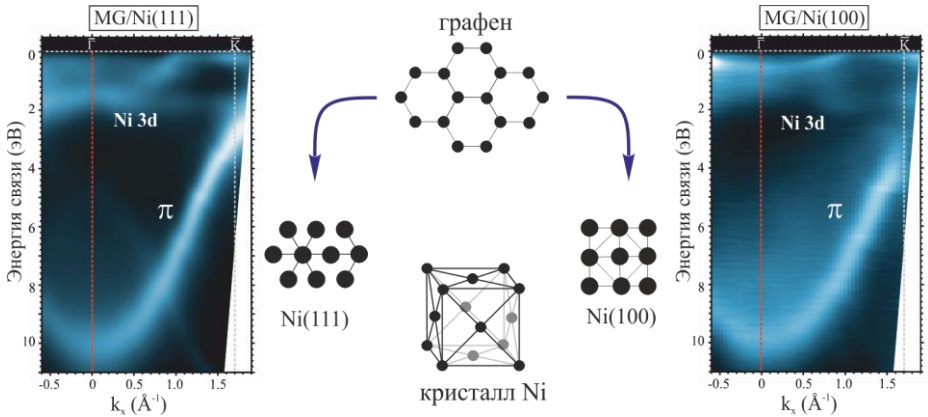


Рис. 1. Дисперсии графена, синтезированного крекингом пропилена на различных поверхностях Ni: слева – MG/Ni(111), справа – MG/Ni(100).

Во второй части главы описаны результаты интеркаляции атомов золота под сформированный на поверхности Ni(100) графен. Показано, что данная процедура приводит к ослаблению связи графена с подложкой, о чем свидетельствует сдвиг графеновых состояний в сторону уровня Ферми. Так, в точке Г π состояние имеет энергию связи $\sim 8,2$ эВ. В окрестности точки К дисперсия π состояния графена имеет линейный характер и доходит до уровня Ферми, как и в случае с квазисвободным графеном (например, в системе MG/Au/Ni(111)). В конце главы приведено рассмотрение спиновой структуры графена, синтезированного на Ni(100) [A1, A2].

В четвертой главе изложено описание исследования процесса синтеза графена за счет сегрегации атомов углерода сквозь тонкие пленки d-металлов, нанесенных на графитовую подложку.

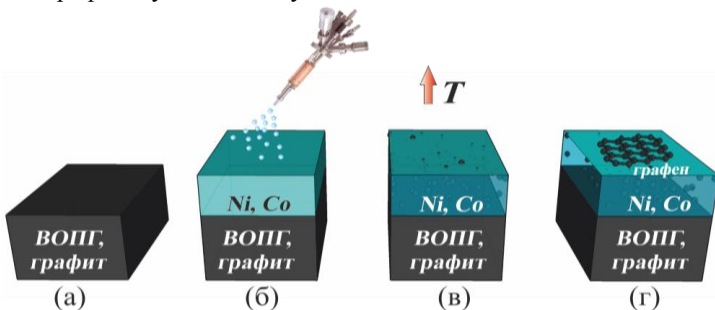


Рис. 2. Схематическое изображение процесса получения графена методом сегрегации углерода через пленку 3d-металла (Ni, Co) на графитовой подложке: (а) графитовая подложка, (б) напыление пленки переходного металла, (в) сегрегация атомов углерода сквозь пленку d-металла к поверхности во время прогрева образца, (г) графен на поверхности образца после охлаждения.

Исследованы два типа подложек (монокристаллический и пиролитический графит) и два металла (Ni и Co). Схематически метод синтеза показан на Рис. 2. В начале главы приведены результаты исследования синтеза графена на пленках никеля, нанесенных на ВОПГ. Показано, что после напыления слоя металла на поверхность графита с последующим прогревом системы до температур порядка 180 – 250 °С на поверхности образуется карбидная фаза (Ni_2C и Ni_3C). При увеличении температуры прогрева весь поверхностный карбид переходит в фазу с большим содержанием углерода (Ni_2C), а при прогреве до температур порядка 300 – 330 °С – в графен [A3-A5].

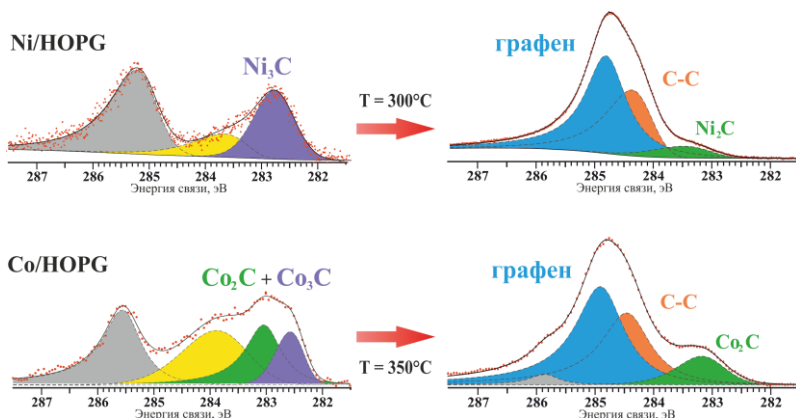


Рис. 3. РФЭС спектры систем Ni/ВОПГ (сверху) и Co/ВОПГ (снизу) сразу после напыления (слева) и после отжига при $T = 300$ или 350 °С (справа).

В следующих разделах описано исследование графена, сформированного на пленке кобальта, нанесенной на ВОПГ и на монокристалл графита. Приведен сравнительный анализ графена, синтезированного на пленках Ni и Co на подложке ВОПГ. Показано, что синтез графена на пленке Co проходит также через стадию поверхностного карбида, с повышением температуры отжига превращающегося в графен (Рис. 3). При этом графен сильно связан с нижележащим слоем металла, а также есть островки квазисвободного (или двуслойного) графена. Также показано, что площадь поверхности, занимаемая упорядоченным однодоменным графеном больше, чем для пленки Ni [A5].

В пятом разделе показано, что использование высокоупорядоченной подложки графита вместо ВОПГ приводит к формированию графена, имеющего домены большой площади (о чем свидетельствует четкая картина ДМЭ). Также выявлено, что графен, сформированный на поверхности системы Co/графит методом сегрегации атомов углерода, обладает электронной структурой, аналогичной с системой MG/Co/W(110) и характерной для сильно связанного с подложкой графена: π состояние в точке Г имеет энергию 10 эВ, а в точке К зоны Бриллюэна верхний край зоны π состояний сдвинут на 3 эВ от уровня Ферми (Рис. 4.а). В конце главы демонстрируется, что интеркаляция атомов золота под графен, выращенный методом сегрегации сквозь пленку Co,

нанесенную на графит, приводит к сдвигу его электронной структуры. Положение как внутреннего $3d$ уровня, так и валентного π состояния графена (Рис. 4.б) становится таким же, как и в случае квазисвободного графена (к примеру, в системе $MG/Au/Co/W(110)$ (Рис. 4.в)). Переход от сильно связанного с подложкой графена к квазисвободному в результате интеркаляции атомов золота свидетельствует о синтезе в основном именно монослойного графена.

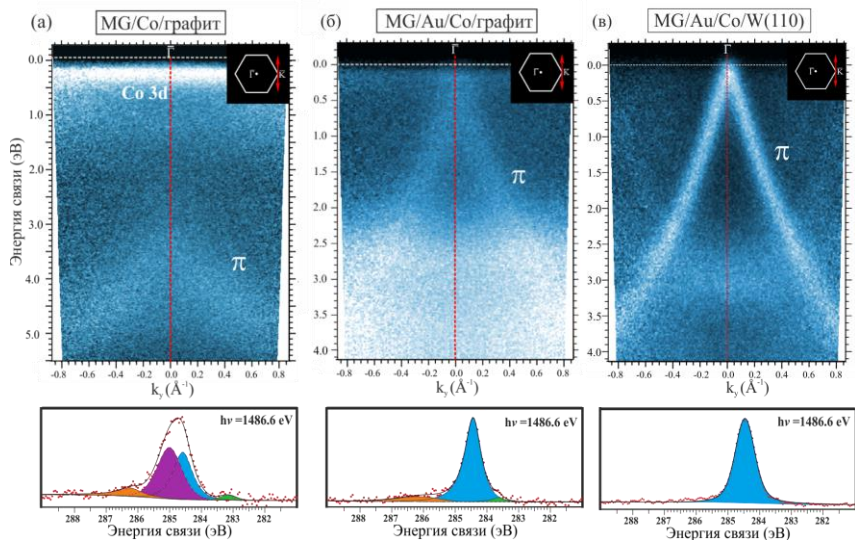


Рис. 4. Дисперсии (сверху) и спектры $3d$ внутреннего уровня (снизу) графена, выращенного на пленке Co , нанесенной на монокристалл графита, до (а) и после (б) интеркаляции атомов Au ; (в) для сравнения – квазисвободный графен, сформированный методом крекинга пропилена на монокристаллической пленке $Co(0001)$ с интеркалированным слоем атомов Au . Дисперсии записывались при энергии излучения $40,8$ эВ, спектры внутреннего уровня – при $1486,6$ эВ.

В пятой главе рассмотрен синтез графена на пленках f -металлов, нанесенных на графитовую подложку. Показано, что синтез графена на пленке Gd , нанесенной на ВОПГ, происходит в несколько этапов. При отжиге графитовой подложки со слоем Gd до температур порядка 520 °C пленка металла превращается в объемный карбид (Рис. 5.а). При увеличении температуры отжига до 1000 °C происходит насыщение карбида углеродом (из Gd_2C_3 он переходит в GdC_2). Только при $T \sim 1100$ °C на поверхности формируется графен, обладающий линейной дисперсией π состояния в области точки K и имеющий точку Дирака вблизи уровня Ферми (Рис. 6.а) [A6].

В третьем разделе описан синтез графена через карбидизацию слоя другого редкоземельного металла – Du , нанесенного на монокристаллический графит. Показано, что синтез проходит через те же фазы, что и в предыдущем случае, но при немного меньших температурах. Так, при температуре отжига 450 °C пленка

Dy полностью карбидизируется (Dy_2C_3), а при повышении температуры до $900\text{ }^\circ\text{C}$ происходит постепенное преобразование карбида в более насыщенную углеродом фазу (DyC_2) (Рис. 5.б).

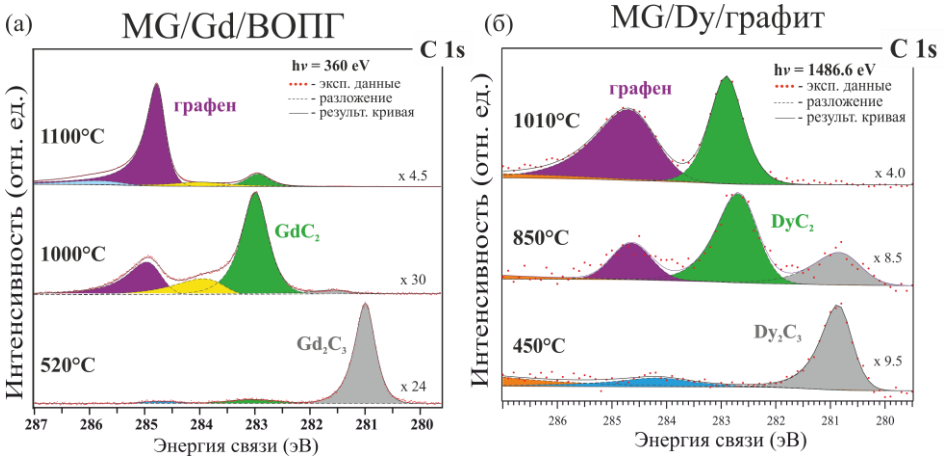


Рис. 5. Тонкая структура C1s линии систем MG/Gd/ВОИГ (а) и MG/Dy/графит (б) на разных стадиях синтеза. Снизу – превращение пленки Gd(Dy) в карбид Gd_2C_3 (Dy_2C_3) после низкотемпературного отжига; в центре – образование насыщенного углеродом карбида GdC_2 (DyC_2) при отжиге при $T = 1000$ (850) $^\circ\text{C}$; сверху – формирование графена на поверхности образца после отжига при $T = 1100$ (1010) $^\circ\text{C}$.

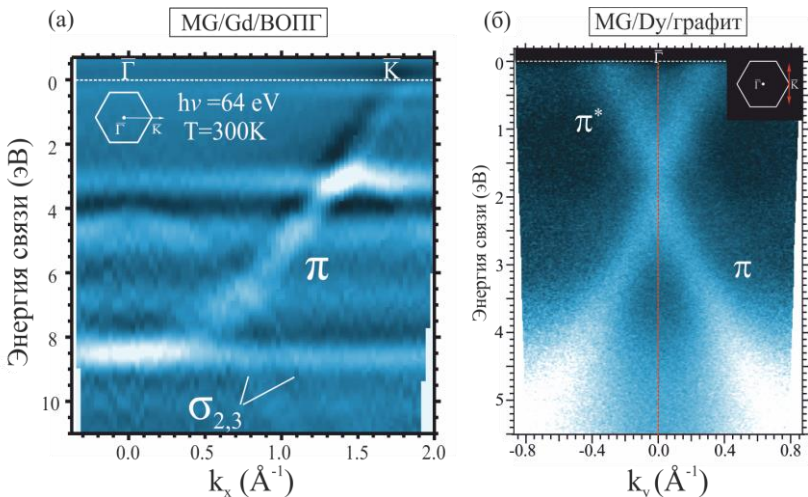


Рис. 6. (а) Дисперсия графена, выращенного на подложке Gd/ВОИГ. $h\nu = 64\text{ eV}$. Для удобства представлена вторая производная по энергии. (б) Дисперсия графена, выращенного на подложке Gd/графит. $h\nu = 40,8\text{ eV}$.

Выявлено, что образование графена происходит при температурах ~ 1030 °С, при этом он имеет упорядоченную структуру, согласно картинам ДМЭ. При помощи исследований методом ФЭСУР (Рис. 6.а) показано, что графен, сформированный на пленке диспрозия, имеет характерную дисперсию, линейную в области точки К зоны Бриллюэна, но сдвинутую от уровня Ферми вследствие переноса заряда от подложки. Точка Дирака имеет энергию связи $\sim 1,8$ эВ, виден частично заполненный конус π^* состояний. В конце главы приведено описание спиновой структуры π и π^* состояний графена в системе Mg/Dy/графит.

В заключении приводятся основные результаты работы:

- Обнаружено, что несоответствие подложки влияет только на процесс синтеза и интеркаляции золота под сформированный графен и на его кристаллическую структуру (однодоменный на Ni(111) и многодоменный на Ni(100)), а электронная структура графена на Ni(100) и Ni(111) как до, так и после интеркаляции золота схожа между собой.
- Показано, что процесс синтеза графена методом сегрегации атомов углерода через пленки переходных металлов проходит одинаковым образом вне зависимости от конкретного металла (Ni или Co) или типа графитовой подложки (монокристаллический графит или ВОПГ). При этом на первой стадии синтеза формируется поверхностный карбид.
- Показано, что графен, выращенный методом сегрегации атомов углерода сквозь пленку Co на подложке графита, сильно связан с нижележащим слоем кобальта. Влияние подложки проявляется как в сдвиге как внутреннего C1s уровня графена, так и в изменении дисперсии его электронных состояний в валентной зоне по сравнению с квазисвободным графеном. Также показано, что после интеркаляции атомов золота под графен, сформированный на Co/графит, происходит сдвиг его электронной структуры. Положение внутреннего C1s уровня и валентного π состояния графена становится таким же, как и в случае квазисвободного графена.
- Установлено, что синтез графена на слоях f-металлов Gd и Dy, нанесенных на графитовые подложки, происходит одинаковым образом. Вначале, при отжиге до температур порядка 500 °С, формируется объемный карбид РЗМ. Дальнейшее увеличение температуры отжига до ~ 900 °С приводит к насыщению карбида углеродом. После отжига при $T \sim 1000 - 1100$ °С происходит накопление углерода на поверхности и образование графена.
- Обнаружено, что линейность конуса заполненных π состояний графена, полученного через фазу карбидизации слоя диспрозия, в области точки К зоны Бриллюэна сохраняется, но точка Дирака располагается на энергии связи $\sim 1,8$ эВ. Также виден конус антисвязывающих π^* состояний, что свидетельствует о переносе заряда с нижележащего слоя карбида диспрозия на графен.

Список публикаций по теме диссертации

- [A1] Pudikov, D.A. Electronic structure of graphene on Ni surfaces with different orientation / D.A. Pudikov, E.V. Zhizhin, A.G. Rybkin, A.A. Rybkina, Y.M. Zhukov, O.Y. Vilkov, A.M. Shikin // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – Т. 179. – С. 189–193.
- [A2] Пудиков, Д.А. 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 // *Физика твердого тела.* – 2016. – Т. 58. – № 12. – С. 2459–2463.
- [A3] Жижин Е.В. Синтез и электронная структура графена на пленке никеля, адсорбированной на графите / Е.В. Жижин, Д.А. Пудиков, А.Г. Рыбкин, П.Г. Ульянов, А.М. Шикин // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57. – № 9. – С. 1839–1845.
- [A4] Zhizhin, E.V. Growth of graphene monolayer by “internal solid-state carbon source”: Electronic structure, morphology and Au intercalation / E.V. Zhizhin, D.A. Pudikov, A.G. Rybkin, A.E. Petukhov, Y.M. Zhukov, A.M. Shikin // *Mater. Des.* – 2016. – Т. 104. – С. 284–291.
- [A5] Pudikov, D.A. Graphene fabrication via carbon segregation through transition metal films / D.A. Pudikov, E.V. Zhizhin, A.G. Rybkin, A.M. Shikin // *Thin Solid Films.* – 2018. – Т. 648.
- [A6] Шевелев В.О. Синтез графена через фазу карбидизации Gd на пиролитическом графите / В.О. Шевелев, Е.В. Жижин, Д.А. Пудиков, И.И. Климовских, А.Г. Рыбкин, В.Ю. Ворошнин, А.Е. Петухов, Г.Г. Владимиров, А.М. Шикин // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57. – № 11. – С. 2272–2277.