Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 3, с. 170 – 174 © 2017 г. 10 февраля

Эпитаксиальный рост монокристалла графена на поверхности Ni(111)

С. Л. Коваленко[+], *Т. В. Павлова*[+], *Б. В. Андрюшечкин*[+], *О. И. Канищева*[+×], *К. Н. Ельцов*[+1)]

[+]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701 Долгопрудный, Россия*

Поступила в редакцию 14 декабря 2016 г.

Методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и теории функционала плотности (ТФП) изучен процесс термопрограммируемого синтеза графена из молекул пропилена на поверхности Ni(111) в условиях сверхвысокого вакуума. Установлено, что на атомных террасах Ni(111) адсорбция пропилена при комнатной температуре приводит к дегидрированию молекул пропилена с формированием одноатомных углеродных цепочек, а на краях атомных ступеней – к полной диссоциации пропилена с последующей диффузией атомов углерода под поверхность. Прогрев такого образца при 500 °C вызывает формирование монослойных островков графена как из поверхностных атомных цепочек, так и путем сегрегации атомов углерода, накопленных в верхних атомных слоях никеля. Контролируемым образом удается проследить процесс формирования эпитаксиального монослоя графена вплоть до полного заполнения поверхности никеля. Атомные дефекты, наблюдаемые на поверхности графена, интерпретированы как отдельные атомы никеля, внедренные в моно- или бивакансии графена.

DOI: 10.7868/S0370274X17030080

Потенциальная перспектива использования семейства графеновых материалов требует создания технологий синтеза монокристаллических пленок графена достаточно большого размера – 1 см и более. Особенностью роста двумерных материалов – слоевых кристаллов с ван-дер-ваальсовой связью между слоями (в частности, графена) на поверхности твердого тела – является то, что для них не обязательна эпитаксиальная связь с подложкой. Достаточным условием зачастую является гладкость подложки, а определяющим – кинетика реакции, при которой имеется преимущественный рост одного двумерного зародыша. Именно такой подход был реализован в ряде работ по синтезу монокристаллов большого размера методом CVD (chemical vapor deposition) на подложках со слабой адсорбционной связью [1] – поликристаллической меди [2] и платине [3], на поверхности Ge(110)-H-1×1 [4]. Так, в работе [2] было установлено влияние кислорода на кинетику формирования двумерных зародышей графена на поверхности меди, что позволило при определенных условиях синтеза вырастить монокристаллы графена размером до 1 см. Поскольку в [2] не изучалась атомная структура поверхности в реальном пространстве, то сложно что-либо сказать о кристаллическом совершенстве получаемых образцов. Аналогичные претензии можно предъявить и к монокристаллам графена, полученным в работах [3, 4].

В настоящем сообщении представлены результаты изучения процесса термопрограммируемого синтеза графена на поверхности Ni(111), при котором адсорбция молекул углеводорода (пропилена) проводится при комнатной температуре, а монокристалл графена формируется путем последующего прогрева образца при 500 °C. Указанный подход впервые был реализован в работе [5]. Однако, в отличие от указанной работы, нам удалось создать монокристалл монослойного графена с размерами, определяемыми размером исходной подложки Ni(111).

Все технологические операции, анализ структуры и состава поверхности реализованы в единой сверхвысоковакуумной установке, оснащенной электронным оже-спектрометром (ЭОС) Riber OPC-200, дифрактометром медленных электронов (ДМЭ) OPC-304 RIBER и сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) GPI 300 [6]. Чистая монокристаллическая поверхность Ni(111) ($6 \times 6 \times 2$ мм) готовилась циклами "ионное травление (1 кэВ, 15 мин)/отжиг (600 °C, 10 мин)". Предварительное удаление углерода из объема образца проводилось путем отжига образца при 300 °C, что позволяло оптимальным образом выводить углерод на поверхность [7] и затем удалять ионной бомбардировкой Ar^+ (1 кэВ, 15 мин). Адсорбция пропилена (C_3H_6) проводилась из эффу-

1)e-mail: eltsov@kapella.gpi.ru

зионного пучка на расстоянии примерно 2 см от поверхности подложки, давление газа в пучке регулировалось пьезокерамическим натекателем и могло меняться от 10^{-11} до 10^{-6} торр.

Все вычисления выполнены на основе теории функционала плотности (ТФП), реализованной в программном пакете VASP [8, 9]. Использовались обобщенное градиентное приближение (GGA) и обменно-корреляционный функционал PBE [10] с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий по методу Гримме [11]. Поверхность Ni(111) моделировалась периодически повторяющимися пластинами, состоящими из трех атомных слоев никеля, разделенных вакуумным промежутком в 17 Å. Нижние два слоя в ходе расчетов были зафиксированы на своих атомных положениях, в то время как атомы никеля верхнего слоя вместе с атомами углерода и водорода могли релаксировать. После оптимизации геометрии действующие на атомы силы не превышали 0.01 эВ/Å.

В процессе адсорбции пропилена в оже-спектре образца наряду с линиями никеля возникает линия углерода C KLL (275 эВ), которая достигает насыщения, составляющего примерно 20 % от интенсивности линии Ni MVV (930 эВ). При этом форма линии C KLL соответствует графитному состоянию углерода на поверхности. На рис. 1a, b показаны СТМ-изображения поверхности Ni(111) после адсорбции пропилена дозой 10 L (1 L = 10^{-6} торр c) (a) и дозой 200 L (b), соответствующей насыщенному углеродному покрытию.

Для идентификации объектов, образующихся на поверхности Ni(111) после адсорбции пропилена, были проведены ТФП-расчеты адсорбированной молекулы C_3H_6 и цепочек из 3, 6, 9 и 12-ти атомов углерода. На рис. 1c, d представлены модели одноатомной цепочки из 12-ти атомов углерода и исходной молекулы C_3H_6, занимающих энергетически выгодное положение на поверхности. Из сравнения рассчитанных СТМ-изображений C_3H_6 и C_{12} на Ni(111), изображенных на рис. 1e, f, с экспериментальными можно сделать вывод о том, что после адсорбции пропилена при комнатной температуре на поверхности остаются только цепочки из атомов углерода. Мы предполагаем, что после дегидрирования молекулы C_3H_6 углеродные цепочки из трех атомов объединяются в цепочки до 12 атомов (как было показано в работе [12], объединение углерода в линейные структуры выгодно при числе атомов $\leqslant 12$, при большем количестве атомов образуются замкнутые структуры). В пользу образования цепочек указывает и тот факт, что отрыв атомов водорода от адсорбированной молекулы углеводорода возможен при температурах порядка комнатной [13]. Кроме того, линейные структуры из нескольких атомов углерода на поверхности никеля подвижны при комнатной температуре и могут объединяться [14].

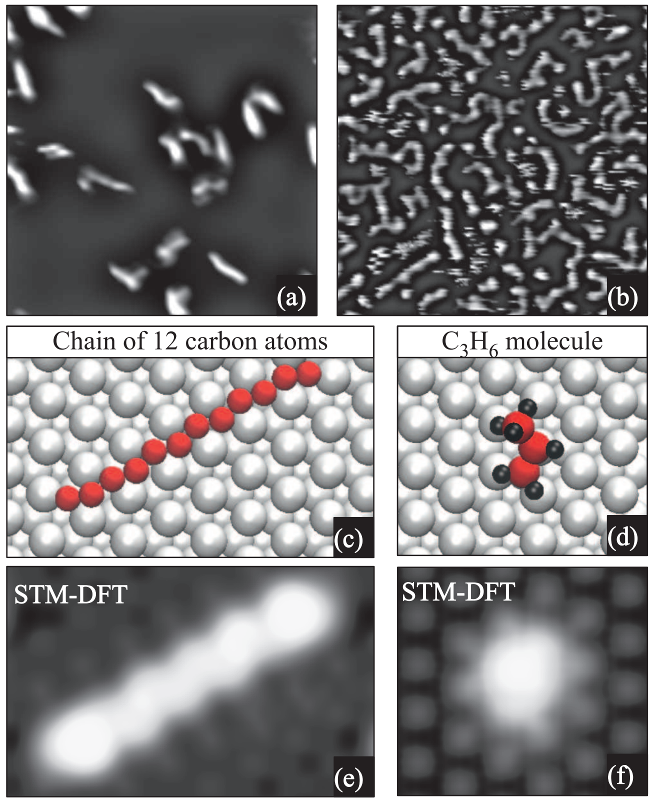

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – СТМ-изображение (140× 140 Å, $I_t = 0.1$ нА, $U_s = -1.3$ В) поверхности Ni(111) после адсорбции 10 L пропилена. (b) – СТМ-изображение (140 × 140 Å, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -0.04$ В) поверхности Ni(111) после адсорбции 200 L пропилена. (c), (d) – Структурные модели цепочки из 12 атомов углерода и молекулы пропилена, адсорбированных на поверхности Ni(111). (e), (f) – Теоретические СТМ-изображения, соответствующие моделям (c) и (d)

Вблизи атомных ступеней Ni(111) молекула пропилена полностью диссоциирует [15] и атомы углерода могут диффундировать в объем никеля. Как показали ТФП-расчеты, наиболее выгодно атомам углерода находиться под первым слоем никеля, менее выгодно – под вторым (энергия адсорбции углерода ($|E_a|$) меньше на 0.27 эВ) и в объеме ($|E_a|$ меньше на 0.24 эВ). На поверхности Ni(111) отдельным атомам углерода находиться наименее выгодно ($|E_a|$ меньше на 0.66 эВ). Отметим, что при степени покрытия углеродом не более 0.25 МС (монослой) атомы углерода могут диффундировать в объем образца при комнатной температуре [16] (при концентрации углерода

$\gtrsim 0.25$ МС для диффузии C в объем Ni требуется более высокая температура).

На рис. 2 представлена последовательность СТМ-кадров, полученных в процессе прогрева при 500 °C

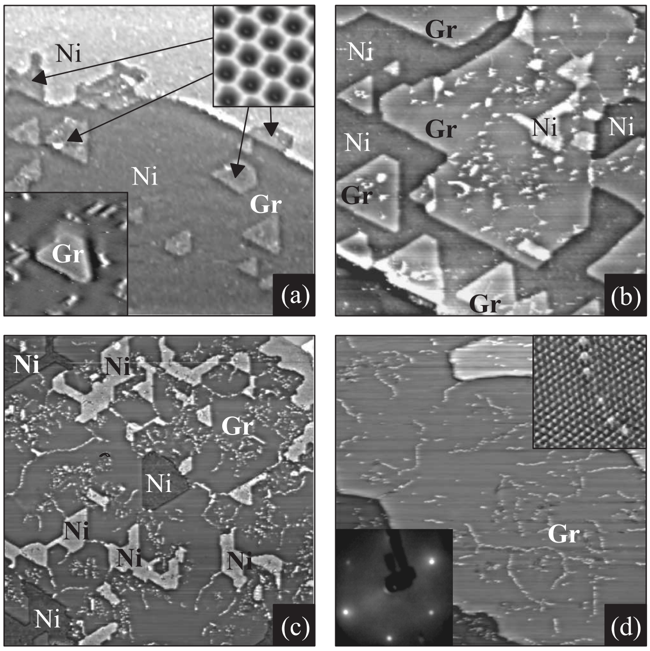

Рис. 2. СТМ-изображения поверхности Ni(111) после адсорбции 200 L пропилена и последующего прогрева образца при 500°C. (a) – 5 мин прогрева (1174 × 1174 Å, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -1.3$ В). На вставке в верхнем правом углу показано СТМ-изображение поверхности островков, демонстрирующее решетку графена. В левом нижнем углу – увеличенный фрагмент (140 × 140 Å) с островком графена, окруженном отдельными цепочками углерода. (b) – 30 мин прогрева (1174 × 1174 Å, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -0.96$ В). (c) – 1.5 ч прогрева (1174 × 1174 Å, $I_t = 0.3$ нА, $U_s = -0.37$ В). (d) – 3 ч прогрева (1174 × 1174 Å, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -1.3$ В), на вставке в левом нижнем углу представлена картина ДМЭ от монослоя графена. На вставке в правом верхнем углу – СТМ-изображение (39 × 39 Å, $I_t = 2.8$ нА, $U_s = -1.6$ мВ) поверхности графена с атомным разрешением. Отчетливо видна гирлянда атомных дефектов

поверхности Ni(111) после адсорбции 200 L пропилена. После 5 мин прогрева на поверхности никеля появляются островки новой фазы, из которых можно выделить два типа: островки поверх атомных террас и островки, встроенные в террасу со стороны атомных ступеней (рис. 2a). На вставках к рис. 2a показан кадр с островком, окруженным остаточными углеродными цепочками (слева), и участок островка, записанный с атомным разрешением, типичный для однослойного графена (справа). Можно утверждать, что произошло формирование однослойных островков графена с одновременным уменьшением количества углеродных цепочек (см. рис. 1b).

При дальнейшем прогреве наблюдается разрастание слоя графена и полное заполнение поверхности графеном (рис. 2b, c, d). Следует отметить ряд особенностей, наблюдаемых в СТМ-изображениях. Во-первых, количество атомов углерода в исходных углеродных цепочках (см. рис. 1b) составляет примерно 14 % от требуемого количества для формирования сплошного монослоя графена. Это означает, что основной канал “поставки” атомов углерода для синтеза графена находится под поверхностью. Рост графена происходит в результате сегрегации углерода, аккумулированного в верхних слоях подложки, на поверхность. Предположительно через этот канал реакции на поверхности могут формироваться углеродные цепочки с последующим образованием графена. Во-вторых, не исключена возможность роста графена через промежуточную стадию формирования карбида никеля Ni_2C, отмеченную рядом авторов [1]. В таком случае, в отличие от CVD-синтеза, карбид никеля полностью превращается в графен, который оказывается встроенным в верхний атомный слой никеля, тогда как в CVD-синтезе на слое карбида может происходить рост развернутых доменов графена [17].

В результате проведенных технологических процедур на поверхности никеля формируется сплошной монокристаллический монослой графена (рис. 2d), поскольку ни в одном из полученных СТМ-изображений поверхности графена нами не наблюдался сбой фазы в атомной структуре (вставка вверху к рис. 2d), вокруг атомных дефектов не обнаружены стоячие электронные волны со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°, характерной для многослойных графенов, и картина ДМЭ представляет собой идеальный гексагон без каких-либо дополнительных рефлексов (вставка внизу к рис. 2d). Наличие отдельных атомных дефектов и гирлянд из тех же дефектов, расположенных на расстоянии двух и более атомных периодов решетки графена (рис. 2d), позволяет предполагать, что именно в этих местах происходит снятие поверхностного напряжения в графене, вызываемого небольшим (1.2 %) рассогласованием параметров решетки графена и атомной грани Ni(111). Из рис. 2c также следует, что в результате процесса синтеза графена на поверхности никеля могут оставаться одномерные никелевые структуры, соответствующие границам двумерных островков никеля, которые по мере увеличения степени покрытия графеном исчезают, оставляя гирлянды атомных дефектов (рис. 2c, d). Данное наблюдение позволяет утверждать, что указанные дефекты могут содержать атомы никеля в слое графена.

Методом ТФП проанализировано несколько структурных моделей дефектов, содержащих атомы никеля: атом никеля в одиночной вакансии графена в двух положениях относительно атомов подложки никеля (над атомом и в положении ГЦК), атом никеля в бивакансии графена, атом никеля на слое графена и атом никеля под слоем графена на поверхности Ni(111). В результате ТФП-моделирования установлено, что наиболее приемлемыми (с точки зрения соответствия расчетных СТМ-изображений эксперименту) являются дефекты с атомом никеля в моно- и бивакансии графена. На рис. 3 приведены модели указанных структур (a, b, c), а также теоретические (d, e, f) и экспериментальное (g) СТМ-изображения. Видно, что имеется общее согласие расчетных изображений дефектов с экспериментальными, однако сделать однозначный вывод о предпочтительности той или иной модели достаточно сложно. Тем не менее, мы получили надежное свидетельство присутствия атомов никеля в атомных дефектах на поверхности эпитаксиального слоя графена. Следует также отметить, что при последующих отжигах (500 °C) полностью сформированного на поверхности Ni(111) монослоя графена заметных изменений в СТМ-изображениях поверхности графена не наблюдается, гирлянды дефектов и отдельные атомные дефекты остаются без изменений.

Таким образом, нами предложен и реализован способ синтеза графена путем эпитаксиального роста из молекул пропилена на грани (111) монокристалла никеля, позволяющий создавать монокристаллы графена размером с подложку. Данный способ синтеза, так называемый термопрограммируемый рост, состоит из адсорбции пропилена при комнатной температуре и последующего отжига при 500 °C в условиях сверхвысокого вакуума. При адсорбции пропилена на поверхности Ni(111) формируются одномерные объекты, идентифицированные как одноатомные углеродные цепочки из 10–12 атомов. Синтез графена происходит как из углеродных цепочек на атомных террасах, так и путем сегрегации углерода, предварительно аккумулированного под поверхностью при диссоциации молекул пропилена на краях атомных ступеней и последующей диффузии атомов углерода вдоль атомных террас. Наблюдаемые в СТМ-изображениях графена единичные атомные дефекты и гирлянды из таких дефектов интерпретированы как отдельные атомы никеля, внедренные в моно- или бивакансию графена. Установлено, что указанные дефекты возникают при исчезновении островков никеля на границах слияния отдельных доменов графена в процессе синтеза.

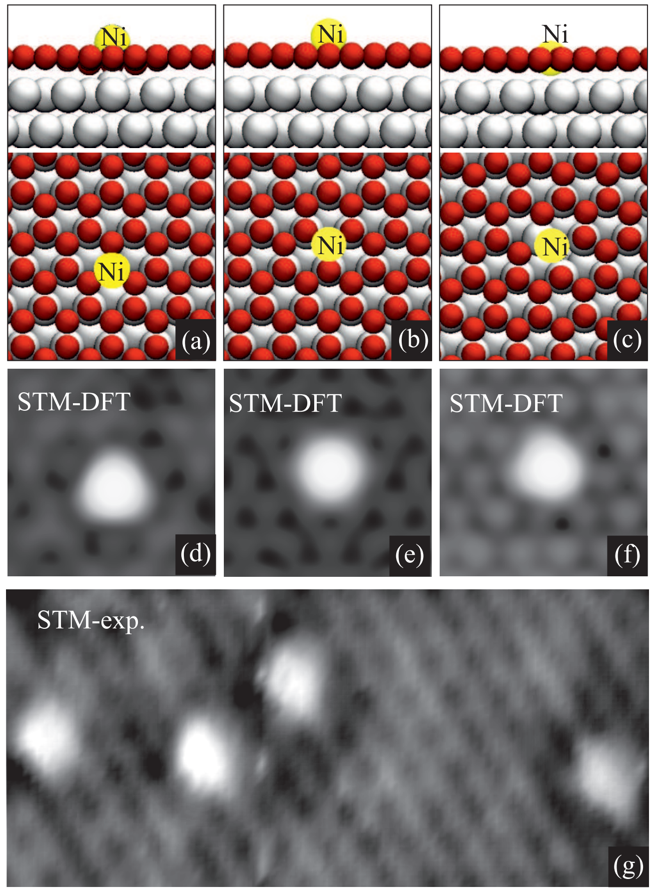

Рис. 3. (Цветной онлайн) Структурные модели и расчетные СТМ-изображения ($U_s = -0.05$ В) одиночных дефектов в графене на поверхности Ni(111). (a), (d) – Атом никеля в моновакансии графена над атомом никеля в подложке. (b), (e) – Атом никеля в моновакансии графена над ГЦК-центром в подложке. (c), (f) – Атом никеля в бивакансии графена (локальный карбид). (g) – Экспериментальное СТМ-изображение (36×17 Å, $I_t = 0.2$ нА, $U_s = -0.37$ В) цепочки из одиночных дефектов на поверхности Ni(111)

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант # 16-12-00050). Мы благодарны Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН и суперкомпьютерному комплексу МГУ “Ломоносов” [18] за предоставление вычислительных ресурсов.

1. A. Dahal and M. Batzill, Nanoscale **6**, 2548 (2014).
2. Yu. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang et al. (Collaboration), Science **342**, 720 (2013).

3. L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao, and H.-M. Cheng, Nature Communications **3**, 699 (2012).
4. J.-H. Lee, E. K. Lee, W.-J. Joo, Y. Jang, B.-S. Kim, J. Y. Lim, S.-H. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn, M.-H. Park, C.-W. Yang, B. L. Choi, S.-W. Hwang, and D. Whang, Science **344**, 286 (2014).
5. M. Olle, G. Ceballos, D. Serrate, and P. Gambardella, Nano Lett. **12**, 4431 (2012).
6. http://www.sigmascan.ru.
7. T. Jach and J. C. Hamilton, Phys. Rev. B **26**, 3766 (1982).
8. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
9. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
10. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
11. S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
12. J. Gao, Q. Yuan, H. Hu, J. Zhao, and F. Ding, J. Phys. Chem. C **115**, 17695 (2011).
13. H. S. Bengaard, J. K. Norskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, and J. R. Rostrup-Nielsen, J. Catalysis **209**, 365 (2002).
14. J. Li, E. Croiset, and L. Ricardez-Sandoval, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 2954 (2014).
15. R. T. Vang, K. Honkala, S. Dahl, E. K. Vestergaard, J. Schnadt, E. Lagsgaard, B. S. Clausen, J. K. Norskov, and F. Besenbacher, Surf. Sci. **600**, 66 (2006).
16. Y.-A. Zhu, Y.-C. Dai, De Chen, and W.-K. Yuan, Surf. Sci. **601**, 1319 (2007).
17. P. Jacobson, B. Stoger, A. Garhofer, G. S. Parkinson, M. Schmid, R. Caudillo, F. Mittendorfer, J. Redinger, and U. Diebold, ACS Nano **6**, 3564 (2012).
18. В. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. Соболев, А. Антонов, П. Брызгалов, Д. Никитенко, К. Стефанов, В. В. Воеводин, Открытые системы **7**, 36 (2012).