Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 10, с. 697 – 704 © 2020 г. 25 мая

Термопрограммируемый синтез монокристаллов квазисвободного N-графена из молекул ацетонитрила

С. Л. Коваленко, Т. В. Павлова, Б. В. Андрюшечкин, К. Н. Ельцов[1)]

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 2020 г.
После переработки 16 апреля 2020 г.
Принята к публикации 16 апреля 2020 г.

На поверхности Ni(111) реализован оригинальный термопрограммируемый рост монокристаллов азотированного графена размером с подложку. Технологический процесс включает в себя адсорбцию ацетонитрила при температуре около −10 °C, флэш-прогрев образца до 140 °C, отжиг при 400 °C для образования сплошного эпитаксиального монослоя углерода со структурой графена. Интеркаляция золота под слой углерода на поверхности Ni(111) приводит к формированию квазисвободного монокристалла N-графена. Для определения структуры азотных центров в графене использовалась сканирующая туннельная микроскопия совместно с расчетами на основе теории функционала плотности. В частности, установлено, что азот может входить в решетку графена как в виде отдельных атомов, так и виде кластеров из двух и трех атомов. Концентрация азота в графене может составлять от 0.2 до 0.6 %.

DOI: 10.31857/S1234567820100092

В настоящее время наблюдается бум исследований в области двумерных материалов, начало которому было положено работами по отщеплению и исследованию монослоев графена и других соединений, проведенными А. Геймом с соавторами [1–3]. По прошествии более 15 лет семейство двумерных материалов существенно разрослось вплоть до самых экзотических предложений [4], появились промышленные технологии синтеза (см., например, [5] и ссылки внутри), но вопрос о создании двумерных кристаллов большого размера (1 см и более) остается актуальным. Помимо технологий синтеза чистых материалов необходимо также иметь методы контролируемого легирования для управления электронной и атомной структурой указанных материалов.

В этой связи, и в первую очередь для графена, активно развиваются методы легирования материалами III и V групп таблицы Менделеева. Наиболее используемой легирующей примесью является азот. Разделяют два подхода. Первый – легирование уже имеющегося чистого графена или его оксида. Здесь используется ионная имплантация, температурная и/или плазменная обработка в атмосфере азотсодержащих газов и т.п. Второй подход – синтез азотированного графена непосредственно из азотсодержащих углеводородов или из смеси углеводородов и азотсодержащих молекул (прекурсоров). Среди описанных в литературе методов синтеза азотированного графена (см. [6]) ни один не позволяет создавать большие монокристаллы азотированного графена (N-графена).

В данном Сообщении предлагается метод синтеза однослойного N-графена, позволяющий выращивать монокристаллы размером с подложку. За основу выбран метод термопрограммируемого роста (TPG – *thermoprogrammed growth*), использованный нами для создания монокристаллов большого размера нелегированного графена на поверхности Ni(111) [7, 8]. Суть метода TPG заключается в разделении двух стадий процесса синтеза: при комнатной температуре проводится экспонирование поверхности металла молекулами углеводородов, после чего газовая фаза снимается и образец отжигается в сверхвысоком вакууме. При использовании молекул пропилена метод TPG позволил создать на поверхности Ni(111) эпитаксиальный монослой углерода с атомной структурой графена, который после интеркаляции золота становится практически бездефектным монокристаллом квазисвободного графена размером с подложку [8].

Как было установлено в работе [7], необходимым условием для синтеза высококачественного нелегированного графена методом TPG является аккумулирование достаточного количества углерода в приповерхностной области Ni(111) при температурах ниже температуры образования карбида никеля. Для формирования N-графена к этим условиям добавляется требование наличия

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

азота на поверхности Ni(111) в процессе синтеза графена.

Ацетонитрил (C_2H_3N) был выбран нами на основе следующих соображений. Во-первых, для TPG-процесса требуется линейная азотсодержащая молекула углеводорода, потому что предполагается дегидрирование (на атомных террасах) и даже диссоциация (на краях атомных ступеней) молекулы уже при комнатной температуре аналогично поведению пропилена на поверхности Ni(111) [7–9]. Ароматические азотсодержащие молекулы типа триазина или пиридина, обычно используемые для CVD-синтеза графена [6], не подходят. Во-вторых, при дегидрировании или диссоциации молекулы атомы азота должны оставаться на поверхности никеля при температурах формирования графена. При изучении адсорбции ацетонитрила на поверхности Ni(111) авторами [10, 11] установлено, что половина молекул ацетонитрила десорбируется в молекулярной форме при температурах ниже 130 °C, причем основной пик в спектрах термодесорбции имеет максимум при 80 °C. Вторая же часть частично дегидрируется и трансформируется в азотсодержащие соединения, достаточно сильно связанные с поверхностью [11]. Термический выход водорода наблюдается при температурах 130–150 °C. При дальнейшем нагревании, при температуре около 530 °C, азот полностью удаляется с поверхности Ni(111), а углерод либо остается на поверхности, либо уходит в объем кристалла [11].

В соответствии с выявленными особенностями в поведении ацетонитрила на поверхности Ni(111) нами была разработана и апробирована процедура формирования эпитаксиального монослоя графена с включенными атомами азота. Для формирования квазисвободного N-графена, так же, как и в случае нелегированного графена, в интерфейс между эпитаксиальным слоем C(N) и поверхностью Ni(111) вводилось золото [8, 12].

Все технологические операции, анализ структуры и состава поверхности реализованы в единой сверхвысоковакуумной установке, оснащенной электронным оже-спектрометром (ЭОС) OPC-200 RIBER, дифрактометром медленных электронов (ДМЭ) OPC-304 RIBER, сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) GPI300 SigmaScan (http://www.sigmascan.ru/index.php/en/menu-uhvstm-2), квадрупольным масс-спектрометром Q156 RIBER, ячейками напыления, системой напуска газов, системой прогрева образцов и кварцевым измерителем толщины.

При исследовании поверхности в СТМ использовались как платиново-родиевые иглы, так и поликристаллические вольфрамовые иглы. СТМ-изображения записывались при комнатной температуре. В качестве подложки взят монокристалл никеля 6 × 6 × 2 мм (Surface Preparation Laboratory https://www.spl.eu), рабочая поверхность которого ориентирована в плоскости (111) с точностью 0.1°. Для получения атомно-чистой монокристаллической поверхности и обеднения приповерхностной области углеродом использовались циклы ионного травления (Ar^+, 1 кэВ, 0.1 мкА, 15 мин) и отжига (320 °C, 10 мин). В последнем цикле очистки отжиг проводился при температуре 600 °C. Критерием необходимой чистоты поверхности являлось отношение интенсивностей оже-пиков остаточных загрязнений (C, S) к оже-пику Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$, равное 0.01. При этом картины ДМЭ поверхности демонстрировали четкие пятна дифракции, а СТМ-кадры – обширные террасы, разделенные одноатомными ступенями. Поток молекул ацетонитрила подавался непосредственно на образец через 2-миллиметровый капилляр. Давление в пучке тонко регулировалось пьезокерамическим натекателем в диапазоне 10^{-5}–10^{-9} Торр.

Анализ атомных структур, полученных при СТМ-измерениях, проводился на основе теории функционала плотности. Спин-поляризованные вычисления были выполнены в программном пакете VASP [13, 14]. Использовались обобщенное градиентное приближение (GGA) и обменно-корреляционный функционал PBE [15] с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий по методу Гримме [16]. Поверхность Ni(111) моделировалась периодически повторяющимися гексагональными ячейками 6 × 6, состоящими из четырех атомных слоев никеля, из которых нижние два были фиксированы. Ячейки были разделены вакуумным промежутком в 17 Å. Атомы углерода и азота помещались на верхнюю часть ячейки и могли релаксировать в процессе вычисления. Атомы углерода в структуре графена на поверхности Ni(111) располагались в положениях над атомом никеля (on top) и г.ц.к. положениях (fcc). В расчетах использовалась сетка k-точек 6 × 6 × 1. СТМ-изображения были построены в программе HiveSTM [17] в рамках приближения Терсоффа–Хаманна [18].

Энергия формирования азотных центров вычислялась по следующей формуле:

$$E_f = E_{\mathrm{def}} - (E_{\mathrm{Gr/Ni}} - V_{\mathrm{C}}E_{\mathrm{C}} + N_{\mathrm{N}}E_{\mathrm{N}}),$$

где E_{def} – полная энергия графена с азотным центром (дефектом) на поверхности Ni(111), $E_{\mathrm{Gr/Ni}}$ – полная энергия бездефектного графена на поверхности Ni(111), V_{C} – число вакансий углерода в графене,

$E_{\rm C}$ – энергия одного атома углерода в бездефектном графене на поверхности Ni(111), $N_{\rm N}$ – число атомов азота в графене, $E_{\rm N}$ – энергия одного атома азота, адсорбированного на поверхности Ni(111). Энергия $E_{\rm C}$ вычислялась как разница полной энергии графена на поверхности Ni(111) ($E_{\rm Gr/Ni}$) и чистой поверхности Ni(111) ($E_{\rm Ni}$), деленная на число атомов углерода в суперячейке графена ($N_{\rm C}$):

$$E_{\rm C} = (E_{\rm Gr/Ni} - E_{\rm Ni})/N_{\rm C}.$$

При вычислении энергии $E_{\rm N}$ атом азота помещался на поверхность Ni(111) в г.ц.к. положение, являющееся наиболее выгодным адсорбционным положением отдельного атома азота на Ni(111) [19]. Отметим, что при формировании графена методом TPG, атомы азота перед встраиванием в графен находятся на поверхности Ni(111), поэтому мы берем энергию адсорбированных атомов азота, а не энергию атомов (или молекул) в вакууме. Тогда энергия $E_{\rm N}$ равна разнице полной энергии поверхности Ni(111) с атомом азота на ней ($E_{\rm N/Ni}$) и полной энергии чистой поверхности Ni(111):

$$E_{\rm N} = E_{\rm N/Ni} - E_{\rm Ni}.$$

Процедура TPG-синтеза эпитаксиального монослоя углерода, легированного азотом, включала в себя следующие операции: 1) насыщение приповерхностной области образца Ni(111) углеродом с сохранением чистоты самой поверхности; 2) адсорбцию ацетонитрила при температуре $\approx -10\,^\circ$C дозой 1000–3000 L (Ленгмюр); 3) быстрый (6–7 град/с) нагрев образца до 140 °C и охлаждение естественным образом (≈ -0.5 град/с) до комнатной температуры; 4) отжиг образца при 400 °C в течение $1 \div 5$ ч.

Как установлено нами при синтезе нелегированного графена [7, 8], насыщенная углеродом приповерхностная область Ni(111) является основным источником углерода для формирования углеродного монослоя на поверхности при высокотемпературном отжиге (500 °C). Такое поведение характерно для синтеза графена на поверхности металлов с высоким коэффициентом растворения углерода в объеме [20]. Для насыщения углеродом приповерхностной области Ni(111) в настоящей работе (аналогично [7, 8]) использовался крекинг пропилена на горячей поверхности при температуре 600 °C в течение 10 мин и давлении газа $1 \cdot 10^{-5}$ Торр вблизи поверхности (D $\approx 10^4$ L). В результате на поверхности Ni(111) формировался монослой углерода со структурой графена в виде эпитаксиальных и развернутых доменов размерами $10 \div 50$ нм (“поликристаллический графен”). Одновременно происходило насыщение приповерхностной области за счет диффузии атомов углерода в объем кристалла никеля. Для удаления поликристаллического графена с поверхности использовались циклы “травление (Ar^+, 1 кэВ, 10 мин)/нагрев (10 мин, 600 °C)”. Учитывая, что при этой температуре сегрегация углерода проходит гораздо менее активно, чем при 320 °C [21], удавалось достаточно хорошо очистить поверхность Ni(111), сохраняя под ней растворенный углерод. Указанные циклы очистки проводились до тех пор, пока углерод практически полностью не удалялся с поверхности. В результате не более чем 3 % площади образца оставалось покрытой углеродом, что соответствовало соотношению ≈ 0.02 интенсивностей оже-линий C KLL и Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$. Линия C KLL имела форму, характерную для карбидов, и в СТМ-кадрах углерод (в виде поверхностного карбида никеля Ni_2C) наблюдался лишь вблизи краев атомных ступеней. Такая подготовка, в основном, предотвращала образование развернутых доменов графена при последующем TPG-синтезе, поскольку в работе [22] показано, что поверх Ni_2C графен растет с разворотом атомной решетки.

Запасенного таким образом подповерхностного углерода хватало примерно на 8–10 TPG-процессов. Для тестирования запаса подповерхностного углерода мог использоваться отжиг образца при 320 °C в течение 15 мин. Установлено опытным путем, что, если растворенного углерода достаточно, то за 15 мин при температуре 320 °C большая часть (80–90 %) поверхности Ni(111) покрывается Ni_2C.

Ацетонитрил использовался в первую очередь как источник азота для легирования графена. Для увеличения исходной степени покрытия C_2H_3N адсорбировался на поверхность Ni(111) при пониженной температуре, обычно $-(5 \div 15)\,^\circ$C [10, 11]. Так, после осаждения 2000 L ацетонитрила в оже-спектре поверхности отношение интенсивностей линий N KLL, C KLL и Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ составляло 0.06 : 0.11 : 1.0. С учетом соответствующих коэффициентов чувствительности оже-линий отношение азота и углерода в адсорбированном слое составляло 1 : 2.9, что несколько меньше, чем должно быть в молекуле ацетонитрила (1 : 2). На рис. 1a показано СТМ-изображение поверхности Ni(111), записанное при комнатной температуре после указанной адсорбции. Поверхность никеля оказывается покрытой одномерными цепочками, похожими на цепочки, которые наблюдаются на поверхности Ni(111) [7, 9] после адсорбции пропилена. Характерная длина цепочек находится в диапазоне $15 \div 20$ Å.

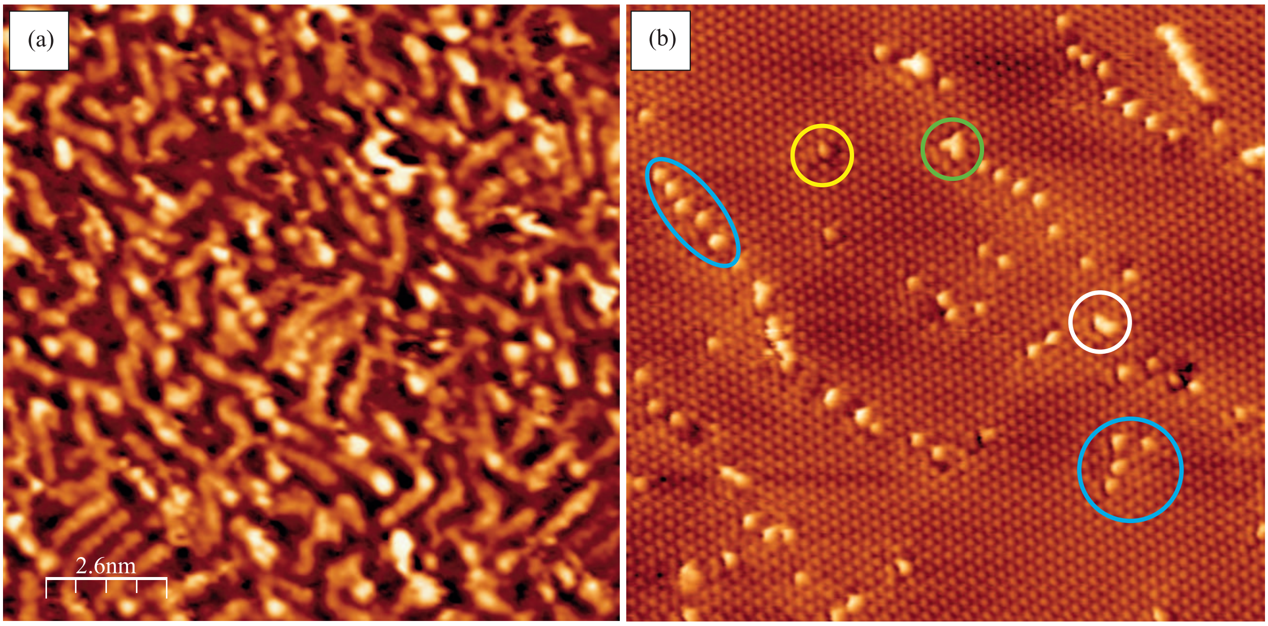

Рис. 1. (Цветной онлайн) СТМ-изображения поверхности Ni(111) после адсорбции 2000 L ацетонитрила (a), и после флэш-нагрева (140 °C) и отжига при температуре 400 °C в течение 5 ч (b). Размер кадров 130 × 130 Å^2 ($U_s = -14$ мВ, $I_t = 1.4$ нА). В синих овалах показаны как отдельные центры, так и "гирлянды" никелевых дефектов Ni-V. Желтым, зеленым и белым цветом обведены наиболее часто наблюдаемые азотные центры

В работе [9] нами установлено, что в случае адсорбции пропилена на поверхности Ni(111) энергетически наиболее выгодными являются цепочки типа C_nH_n. Именно $C_{12}H_{12}$ наиболее адекватно описывают цепочки длиной 18 Å, наблюдаемые в работе [9]. Поскольку ацетонитрил представляет собой молекулу этана, в которой три атома водорода заменены на атом азота, то можно предположить, что наблюдаемые при комнатной температуре линейные цепочки представляют собой комбинацию из нескольких молекул ацетонитрила, в которых могут отсутствовать как атомы водорода, так и атомы азота. Для более точного анализа атомной структуры цепочек требуется специальное исследование. Тем не менее, нами были смоделированы атомные структуры типа $C_nH_{n+3}N$, которые оказались устойчивыми при $n = 11$ и хорошо описывали наиболее часто наблюдаемые цепочки длиной 18 Å.

Флэш-нагрев поверхности, полученной в результате осаждения ацетонитрила, до 140 °C приводил к уменьшению интенсивностей оже-линий углерода и азота. Соотношение интенсивностей N KLL, C KLL и Ni $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ становилось 0.02 : 0.06 : 1.0 и содержание азота в адсорбированном слое составляло около 20 %.

Третья стадия TPG-синтеза N-графена осуществлялась при минимально возможной температуре 400 °C, чтобы избежать десорбции азота [11]. После 5-ти часов отжига при указанной температуре на поверхности Ni(111) формируется сплошной эпитаксиальный монослой углерода с атомной структурой графена. Соотношение интенсивностей указанных линий в оже-спектре изменилось до 0.006 : 0.38 : 1.0. Линия N KLL становится сравнимой с шумами. Оценочная концентрация азота в углеродном слое составила менее 1 %. СТМ-измерения поверхности, проводимые через каждый час отжига, показали, что островки новой фазы с атомной структурой графена формируются и на террасах, и на краях ступеней. Между островками наблюдаются отдельные атомные цепочки, похожие на цепочки, представленные на рис. 1a. По мере увеличения времени отжига происходит рост островков и их агломерация с формированием сплошной пленки со структурой графена.

На рисунке 1b приведен СТМ-кадр высокого качества поверхности Ni(111), покрытой сплошным слоем углерода в структуре графена. Отчетливо видны атомные дефекты, часть из которых является атомами никеля, внедренными в бивакансии в решетке графена, так называемые Ni-V центры [7, 23] (обведены овалами синего цвета). Внедренные атомы никеля наблюдаются в виде одиночных элементов и "гирлянд". Помимо атомов никеля на СТМ-изображении имеются атомные структуры, которые

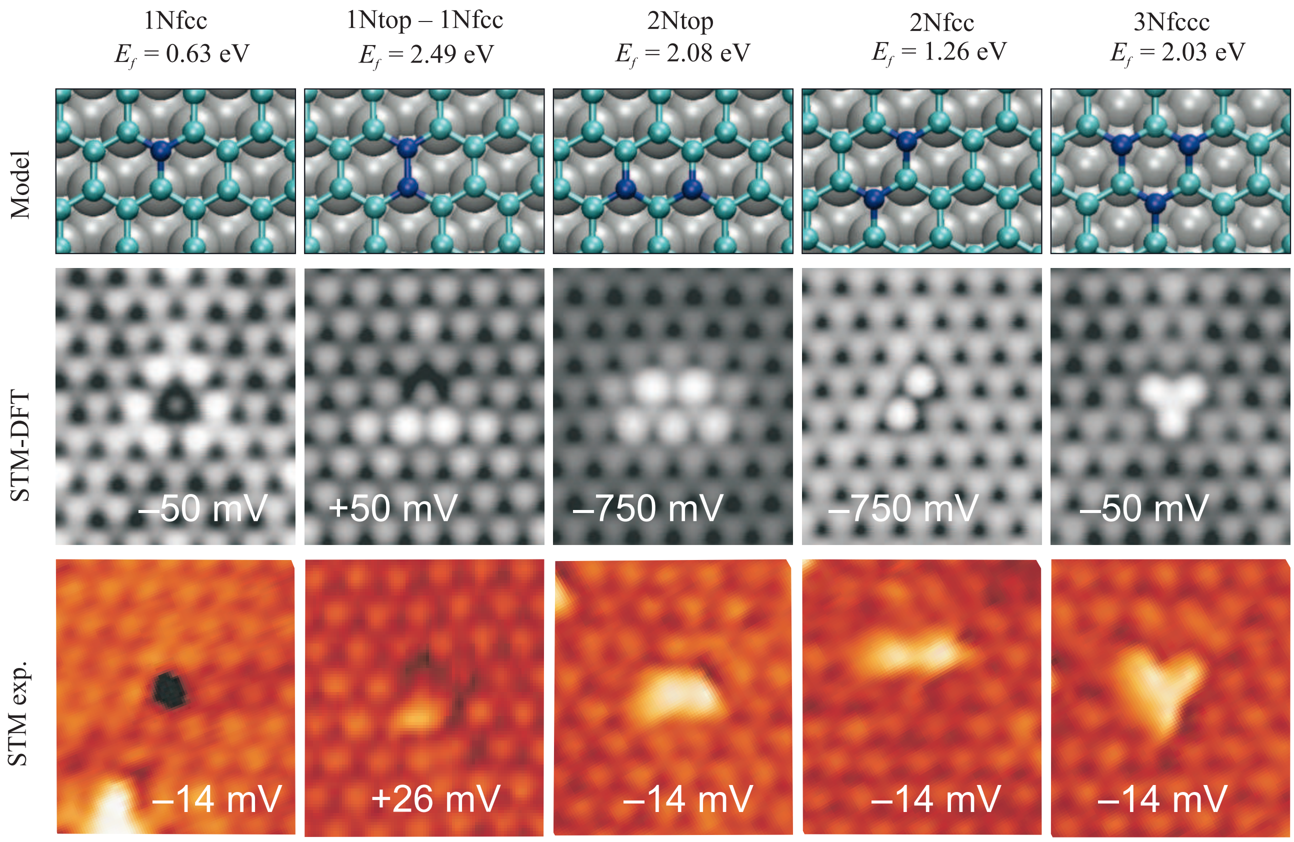

Рис. 2. (Цветной онлайн) Расчетные модели (верхняя панель), соответствующие им симулированные (средняя панель) и экспериментальные (нижняя панель) СТМ-изображения локальных структур из атомов азота, наблюдаемые в решетке эпитаксиального монослоя углерода, синтезированного TPG-методом из молекул ацетонитрила на поверхности Ni(111). Атомы азота обозначены синим цветом. Сверху над каждым столбцом указаны идентификация модели и рассчитанная энергия E_f; цифрами на СТМ-изображениях указаны туннельные напряжения при сканировании и моделировании

мы связываем с внедрением атомов азота в решетку графена.

Нами было рассмотрено большое количество моделей для дефектов с одним, двумя и тремя внедренными атомами азота, замещающих атомы углерода в решетке, как с наличием одной вакансии рядом, так и без вакансий. На рисунке 2 приведены СТМ-изображения экспериментально наблюдаемых локальных атомных структур в решетке графена на поверхности Ni(111), расчетные модели и соответствующие симулированные СТМ-изображения атомных центров из одного и/или нескольких атомов азота. Нам не удалось с достаточной степенью достоверности сопоставить наблюдаемые СТМ-изображения расчетным изображениям для моделей с углеродной вакансией в азотном центре, и, наоборот, на наш взгляд, приведенные на рис. 2 экспериментальные данные для моделей без вакансий неплохо согласуются с расчетными. Отметим, что наиболее часто наблюдаемыми азотными центрами являются атомные дефекты замещения атома углерода в г.ц.к. положении (1Nfcc), а также центры из двух атомов азота, расположенных либо в одной, либо сразу в обеих подрешетках графена. Также наблюдаются центры из трех атомов азота. Из всех азотных центров на рис. 2 энергия формирования E_f для центра 1Nfcc является наименьшей, следовательно, его формирование является наиболее выгодным по сравнению с другими. Оценочная концентрация идентифицированных азотных центров в N-Gr/Ni(111) составляет 0.1 %, однако, возможно, что в условиях эксперимента часть азотных центров мы не можем отличить от Ni-V дефектов. В этом случае величина 0.1 % является нижней границей для определения концентрации азотных центров.

Таким образом, показано, что TPG-метод позволяет синтезировать однослойный монокристаллический эпитаксиальный N-графен на поверхности

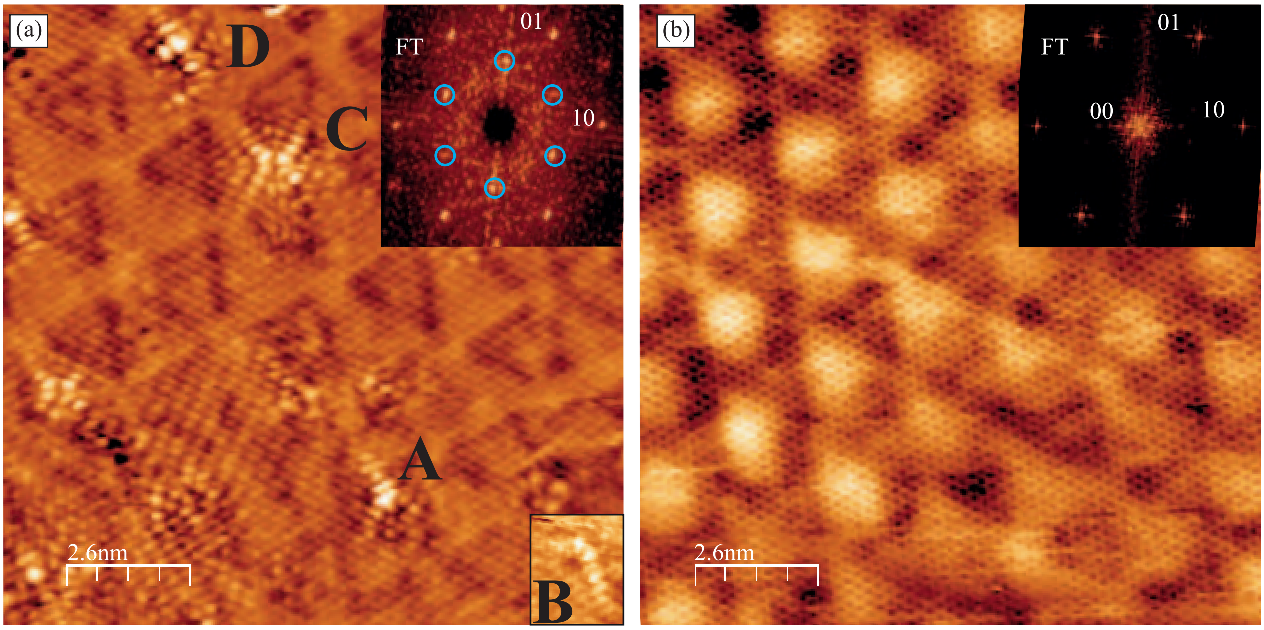

Рис. 3. (Цветной онлайн) СТМ-изображения: (a) – поверхности N-Gr/Au/Ni(111) ($U_s = -8$ мВ, $I_t = 1.2$ нА); (b) – поверхности Gr/Au/Ni(111) ($U_s = -13$ мВ, $I_t = 0.2$ нА). Соответствующие Фурье-образы (FT) приведены на вставках в правом верхнем углу. Обозначены рефлексы (00, 10 и 01) решетки графена. На обоих СТМ-кадрах видна сверхструктура петлевых дислокаций, расположенных в верхнем слое Ni(111), которая, в частности, проявляется в Фурье-образе нелегированного графена вокруг каждого рефлекса и особенно отчетливо для рефлекса (00) (b). Стоячие электронные волны, наблюдаемые в (a), формируют структуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$–30°, рефлексы от которой на FT обведены синими кружками. Буквами на (a) обозначены типы центров рассеяния, центр B показан в виде вставки в правом нижнем углу (a)

Ni(111). Однако сильное взаимодействие с подложкой (гибридизация π-состояний графена и d-состояний никеля) разрушает уникальные свойства, характерные для свободного графена. Одним из способов для восстановления электронных свойств графена (линейной дисперсии в K-точке зоны Бриллюэна) является интеркаляция монослоя золота в интерфейс Gr/Ni(111) [8, 12]. Для формирования слоя золота в интерфейсе N-Gr/Ni(111) мы предварительно напыляли золото на поверхность N-Gr/Ni(111) при комнатной температуре, после чего осуществлялся прогрев при 450 °C в течение 10 мин. Количество напыляемого золота контролировалось кварцевым измерителем толщины. Критерием вхождения золота в интерфейс N-Gr/Ni(111) является возникновение структуры треугольных петлевых дислокаций, характерной для системы Au/Ni(111) [24], которую принципиально можно наблюдать в СТМ-изображениях графена поверх Au/Ni(111) [8]. Наблюдение сплошной атомной решетки графена, под которой располагается сеть треугольных петлевых дислокаций в верхнем атомном слое никеля, говорит о сохранении целостности графена и позволяет утверждать, что произошло внедрение золота между графеном и поверхностью Ni(111).

На рисунке 3a представлен атомно-разрешенный СТМ-кадр поверхности N-Gr/Au/Ni(111) с однородной сетью треугольных петлевых дислокаций. Обработка СТМ-изображений дает период сети треугольных петлевых дислокаций 10.9 ± 1.5 в параметрах решетки Ni(111). Это означает, что Au находится в интерфейсе Gr/Ni(111) в виде монослоя чистого золота или слабо разбавленного Au-Ni (в основном, золото) сплава согласно работе [24]. Для сравнения с СТМ-изображением N-Gr/Au/Ni(111) на рис. 3b приведено СТМ-изображение поверхности Gr/Au/Ni(111), аналогичное полученному нами в работе [8].

В работе [25] спектральными методами показано, что после интеркаляции золота под N-графен на поверхности Ni(111), полученный CVD-методом из молекул триазина, атомы азота, ранее встроенные в графен, сохраняются. Действительно, на рис. 3a наблюдаются локальные атомные структуры с характерными интерференционными максимумами в структуре C(0001)-$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$–30°. На вставках к рис. 3a, b показаны соответствующие Фурье-образы СТМ-изображений.

После интеркаляции золота в N-Gr/Ni(111) измеренный оже-сигнал от азота был на уровне шума. Тем не менее, мы считаем, что уровень легирования графена азотом остался достаточно высоким. Основанием для этого является наличие атомных центров рассеяния, наблюдаемых в СТМ-кадрах поверхности графена после интеркаляции золота (рис. 3a). Ранее нами было установлено [8], что для случая нелегированного графена, полученного при TPG-синтезе из пропилена, концентрация дефектов после интеркаляции золота сильно падает в сравнении с исходной (около 1 %, Ni-V центры) и становится меньше 0.02 %. После интеркаляции золота в N-Gr/Ni(111) концентрация дефектов равна ≈ 0.3 %, что на порядок превышает характерную остаточную концентрацию дефектов для нелегированного графена и не противоречит оценке исходной концентрации азота в N-Gr/Ni(111) до интеркаляции, составляющей не менее 0.1 %. Таким образом, мы полагаем, что большая часть центров электронного рассеяния, наблюдаемых в СТМ-кадрах, обусловлена внедрением атомов азота в решетку графена.

Наблюдаемые в СТМ-кадрах центры электронного рассеяния в N-Gr/Au/Ni(111) можно разделить на следующие типы (рис. 3a): A – центр в виде трехлучевой звезды; B – центр в виде ассиметричной двухлучевой звезды, где один луч практически не наблюдается; C – центр с квадратной симметрией и центр D. Интерференционная картина центра A может быть обусловлена или единичной вакансией в графене, или замещением атома углерода атомом азота, или пиридиновым центром [26, 27]. Мы исключаем одиночную вакансию, поскольку отдельных вакансий при TPG-синтезе Gr/Au/Ni(111) из молекул пропилена практически не наблюдалось. Возможность формирования пиридинового центра N-V в процессе интеркаляции золота нами не исключается, хотя наиболее вероятным источником полносимметричной картины интерференции является 1Nfcc-центр, наблюдаемый в исходной структуре N-Gr/Ni(111) (см. рис. 2). Структура центра B, в соответствие с данными работ [27, 28], хорошо объясняется замещением двух ближайших атомов углерода из одной подрешетки графена атомами азота. Центр C можно интерпретировать как замещение двух ближайших атомов углерода из разных подрешеток графена атомами азота [26, 27]. Центр D ранее наблюдался в работе [26], но своей интерпретации не получил. Мы также пока затрудняемся дать интерпретацию центра D. Более детальный анализ структуры всех наблюдаемых N-центров как до, так и после интеркаляции золотом мы планируем сделать при пониженных температурах (LN_2 или LHe) методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

Таким образом, нами предложен и реализован новый способ синтеза азотированного графена методом TPG из ацетонитрила. Данный метод позволяет формировать на всей поверхности Ni(111) сплошной эпитаксиальный монослой углерода в структуре графена с внедренными атомами азота. Сравнение экспериментальных и модельных СТМ-изображений наблюдаемых локальных атомных структур дает основания полагать, что семейство азотных центров в монослое углерода достаточно большое и может включать в себя как одноатомные, так и двух- и трехатомные образования. Интеркаляция золота под монослой углерода позволяет сохранять азотные центры, снимая гибридизацию π-состояний графена и d-состояний никеля. Также установлено, что в интерфейсе N-Gr/Ni(111) интеркалированное золото находится в виде монослоя чистого золота или слабо разбавленного Au-Ni (в основном, золото) сплава. Концентрация азотных центров на поверхности N-графена после интеркаляции золота (не более 0.3 %) по порядку величины совпадает с концентрацией азотных дефектов в N-графене/Ni(111) (не менее 0.1 %). Если считать, что в среднем азотный центр содержит два атома азота, то концентрация азота в графене находится в диапазоне от 0.2 до 0.6 %.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант # 16-12-00050).

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление вычислительных ресурсов.

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (PNAS) **102**, 10451 (2005).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).
4. A. A. Артюх, Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **111**, 93 (2020).
5. A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko et al. (Collaboration), Nanoscale **7**, 4598 (2015).
6. H. Xu, L. Ma, and Z. Jin, Journal of Energy Chemistry **27**, 146 (2018).

7. С. Л. Коваленко, Т. В. Павлова, Б. В. Андрюшечкин, К. Н. Ельцов, Письма в ЖЭТФ **105**, 170 (2017).
8. K. N. Eltsov, S. L. Kovalenko, T. V. Pavlova, and B. V. Andryushechkin, *Atomically Controlled Surfaces Interfaces and Nanostructures*, ed. by A. Bianconi and A. Marcelli, Superstripes Press, Rome (2016), Science Series, v. 9, p. 37.
9. T. V. Pavlova, S. L. Kovalenko, and K. N. Eltsov, J. Phys. Chem. C **124**, 8218 (2020); https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11942.
10. C. M. Friend, E. L. Muetterties, and J. L. Gland, J. Phys. Chem. **85**, 3256 (1981).
11. J. C. Hemminger, E. L. Muettertie, and G. A. Somorjai, JACS **101**, 62 (I979).
12. A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, and O. Rader, Phys. Rev. Lett. **101**, 157601 (2008).
13. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
14. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
16. S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
17. D. E. P. Vanpoucke and G. Brocks, Phys. Rev. B **77**, 241308 (2008).
18. J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
19. Y. Bai, D. Kirvassilis, L. Xu, and M. Mavrikakis, Surf. Sci. **679**, 240 (2019).
20. Е. В. Рутьков, Е. Ю. Афанасьева, Н. Р. Галль, Письма в ЖЭТФ **111**, 520 (2020).
21. T. Jach and J. C. Hamilton, Phys. Rev. B **26**, 3766 (1982).
22. P. Jacobson, B. Stger, A. Garhofer, G. S. Parkinson, M. Schmid, R. Caudillo, F. Mittendorfer, J. Redinger, and U. Diebold, ACS Nano **6**, 3564 (2012).
23. T. V. Pavlova, S. L. Kovalenko, B. V. Andryushechkin, G. M. Gidomirov, and K. N. Eltsov, Physics of Wave Phenomena **28**(3) (2020), in press.
24. J. Jacobsen, L. P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **75**, 489 (1995).
25. D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, and D. V. Vyalikh, Nano Lett. **11**, 5401 (2011).
26. F. Joucken, Ya. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Ya. Girard, A. R. Botello-Méndez, S. Rousset, R. Sporken, J.-C. Charlier, and L. Henrard, Phys. Rev. B **85**, 161408 (2012).
27. M. Telychko, P. Mutombo, M. Ondráček, P. Hapala, F. C. Bocquet, J. Kolorenč, M. Vondráček, P. Jelínek, and M. Švec, ACS Nano **8**, 7318 (2014).
28. P. Jacobson, B. Stöger, A. Garhofer, G. S. Parkinson, M. Schmid, R. Caudillo, F. Mittendorfer, J. Redinger, and U. Diebold, ACS Nano **6**, 3564 (2012).