Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 3, с. 189 – 209

Наноструктурированный графен на β-SiC/Si(001): атомная и электронная структура, магнитные и транспортные свойства (Миниобзор)

В. Ю. Аристов[+1)], *А. Н. Чайка*[+1)], *О. В. Молодцова*[*], *И. М. Аристова*[+], *Д. В. Поторочин*[*]

[+]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Росси*

Поступила в редакцию 18 декабря 2020 г.
После переработки 18 декабря 2020 г.
Принята к публикации 28 декабря 2020 г.

В обзоре представлены результаты исследований, выполненных в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 17-02-01139. Изучены свойства графена, синтезированного на поверхности эпитаксиальных пленок монокристаллического кубического карбида кремния, предварительно выращенных на пластинах Si(001). Полученные результаты демонстрируют, что слои графена, синтезированные на подложках β-SiC/Si(001), имеют атомную структуру и электронные свойства свободно висящего однослойного графена. На вицинальных подложках SiC(001) могут быть синтезированы непрерывные слои графена с одним предпочтительным направлением границ нанодоменов, которое определяется ориентацией ступеней на исходной поверхности. Продемонстрирована возможность контролируемого роста одно-, двух- и трехслойного графена на пластинах β-SiC/Si(001). Проведенные исследования показали открытие транспортной щели и большое положительное магнетосопротивление в параллельном магнитном поле в упорядоченной системе нанополос графена на вицинальной поверхности SiC(001). Показано, что функционализация графена органическими соединениями приводит к изменению электронных свойств графена на SiC(001), превращая его в полупроводник с заданными свойствами, что открывает возможности для применений в современной микро- и наноэлектронике.

DOI: 10.31857/S1234567821030083

Введение. Графен – один слой атомов углерода, связанных между собой sp^2-орбиталями и образующих двумерную (2D) гексагональную решетку. Термин "графен" может применяться, строго говоря, только к "свободно висящему" монослою атомов углерода. Тем не менее, этот термин часто применяется в литературе для нескольких слоев графена, или даже ультратонких графитовых мультислоев, уложенных в определенном порядке. Электронные свойства графена, связанные с симметрией его двумерной кристаллической решетки, были теоретически изучены несколько десятилетий назад [1]. Тем не менее, интерес к графену резко вырос в 2000-е гг. после успешного практического извлечения ультратонких слоев из пиролитического графита [2]. С 2004 года было опубликовано много работ, демонстрирующих уникальные физические свойства графена, квантоворазмерные эффекты, наблюдаемые в эксперименте даже при комнатной температуре, а также возможности его применения, например, для разработки фотодатчиков, прозрачных электрических контактов и ячеек памяти. Благодаря своим уникальным механическим и электронным транспортным свойствам графен можно рассматривать в качестве альтернативы кремнию в электронных технологиях. Графен может быть особенно перспективным для создания приборов, работающих в условиях высоких температур и высоких частот, требующих повышенной устойчивости кристаллической решетки и чрезвычайно высокой подвижности электронов, которыми обладают ультратонкие графитовые пленки. Уникальные свойства графена могут быть использованы для разработки приборов спинтроники, квантовых компьютеров, терагерцовых источников и др. Однако для успешного применения в электронных устройствах слои графена должны быть синтезированы на полупроводниковых или изолирующих подложках.

Графитизация поверхности карбида кремния [3–5] позволяет выращивать слои графена на широкозонной полупроводниковой подложке. Эпитаксиальные слои графена, синтезированные на подложках из гексагонального карбида кремния

1)e-mail: aristov@issp.ac.ru; chaika@issp.ac.ru

(α-SiC) в сверхвысоком вакууме (СВВ) и в атмосфере аргона [4, 5], демонстрируют почти идеальные линейные зависимости в энергетическом спектре электронов [6] и транспортные свойства, характерные для монослойного графена, полученного с помощью механического отслаивания [2]. Однако слои графена, синтезированные на α-SiC, не подходят для массовых технологий из-за небольшого размера и высокой стоимости монокристаллических пластин. Синтез графена на поверхности тонких пленок кубической модификации карбида кремния β-SiC, выращенных эпитаксиально на технологичных пластинах Si(001) [7–19], может обеспечить метод производства графена на относительно дешевых полупроводниковых подложках, преимуществом которого является совместимость с существующей технологией производства элементов микро- и наноэлектроники на основе кремния.

Целью данной работы являлась разработка методов синтеза и исследование свойств наноструктурированного графена с контролируемыми числом слоев и направлением междоменных границ на поверхности тонких (толщиной 1–3 микрона) монокристаллических эпитаксиальных слоев β-SiC, предварительно выращенных на пластинах кремния Si(001), используемых в микроэлектронике для создания больших интегральных схем. На этих подложках по методикам, описанным в работах [7–10], были синтезированы непрерывные и однородные по толщине графеновые слои (до нескольких моноатомных слоев) с размерами, ограниченными только размерами подложки β-SiC/Si(001).

Процесс приготовления ультратонких графеновых покрытий заключается в сублимации атомов кремния с поверхности SiC(001) с последующей графитизацией поверхностного слоя при высоких температурах в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума. Как показали наши предыдущие исследования [8–10], слои графена на SiC(001), синтезированные таким способом, состоят из нанодоменов (узких полосок шириной от 5 до 20 нанометров, разделенных междоменными границами). При использовании низкоиндексной поверхности SiC(001) наблюдаются два предпочтительных направления роста нанодоменов графена и ориентации междоменных границ: [110] и [$1\bar{1}0$]. Это обусловлено наличием двух типов зерен подложки (антифазных доменов, АФД), имеющих одинаковую плоскость (001), параллельную подложке, но развернутых на 90° вокруг нормали к поверхности. Размер зерен, как правило, составляет несколько микрон. Как показали наши исследования с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [8], кристаллические решетки в нанодоменах графена, выращенных на поверхности АФД, развернуты на угол $\pm 13.5°$ относительно направлений [110] или [$1\bar{1}0$], а сами нанодомены и границы между ними в пределах каждого АФД вытянуты вдоль одного из этих направлений. В связи с этим следует отметить ряд существенных особенностей:

1. Для исследования свойств, обусловленных границами нанодоменов, необходимы методики, позволяющие тестировать области индивидуальных зерен (АФД), в которых все нанодомены и границы между ними ориентированы одинаково, например, микро-дифракция медленных электронов (микро-ДМЭ), микроскопия медленных электронов (ММЭ), СТМ с атомным разрешением и др.

2. Исследования интегральными методами (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (УФЭСУР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), дифракция медленных электронов (ДМЭ)) будут приводить к детектированию доменов с различной ориентацией кристаллической решетки, что в ряде исследований не позволяет понять свойства и роль индивидуальной границы.

3. Использование таких систем для создания больших интегральных схем невозможно, ввиду невозможности предсказать ориентацию нанодоменов и границ между ними, особенно в том случае, когда используются физические явления, зависящие от структуры и направления междоменных границ.

Важной задачей данной работы было исследование структуры и свойств графена, синтезированного на вицинальных подложках при небольших углах отклонения кристаллографической оси [001] карбида кремния от нормали к подложке (0–4 градуса). Как было показано ранее (работа [20] и ссылки в ней), для реконструированной поверхности SiC(001) это может приводить к “подавлению” одного из двух типов зерен подложки. При этом в СТМ-изображениях и картинах ДМЭ поверхностные реконструкции на SiC(001) оказываются однодоменными. Это может привести к упорядочению нанодоменов графена и границ между ними. В частности, могут быть достигнуты условия, при которых все междоменные границы будут ориентированы вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$ по всей поверхности подложки. Очевидно, что такие системы нанополос графена предпочтительны для потенциальных применений. Кроме того, такое упорядочение может позволить контролировать транспортные и магнетотранспортные свойства наноструктурированного графена на SiC(001). На одной из вицинальных подложек β-SiC/Si(001) нам удалось синтезировать и исследовать однородное покрытие трехслойного графена, состоящее из нанодоменов с одним предпочтительным направлением междоменных границ [11]. Продемонстрировано, что формирование такой системы нанополос графена при температурах ниже 100 K приводит к открытию транспортной щели, позволяющей достигать больших отношений токов включения/выключения ($\sim 10^4$) в трехслойном графене.

В минобзоре выделены три основных направления исследований:

(I) Изучение механизма послойного роста наноструктурированного графена на пластинах β-SiC/Si(001).

(II) Изучение магнетотранспортных свойств трехслойного графена, синтезированного на β-SiC/Si(001).

(III) Модификация атомных и электронных свойств графена на β-SiC/Si(001) с помощью органических соединений.

Экспериментальные методики. Образцы исследовались современными экспериментальными методами физики поверхности, такими как ММЭ, микро-ДМЭ, РФЭС, УФЭСУР, спектроскопия тонкой околопороговой структуры поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS), сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия (СТС), просвечивающая электронная микроскопия, фотоэмиссионная электронная микроскопия, рамановская спектроскопия. Для интерпретации полученных результатов использовались расчеты, выполненные с помощью теории функционала плотности (ТФП). Особое внимание уделялось обнаружению и исследованию электронных состояний, локализованных вблизи границ между нанодоменами графена. Следует отметить, что исследование графеновых систем является сложной задачей, требующей применения комплекса взаимодополняющих методов анализа поверхности с использованием уникального оборудования и Европейских источников синхротронного излучения: BESSY-II (Берлин), MAX-Lab (Лунд), ELETTRA (Триест), DESY (Гамбург). Для получения достоверной информации об исследовавшихся системах образцы подготавливались в СВВ непосредственно перед измерениями. Особенности подготовки образцов и проводившихся экспериментов могут быть найдены в оригинальных статьях [21–23].

Послойный рост графена на β-SiC/Si(001). Известно, что толщина пленки графена, выращенного на карбиде кремния, зависит от ряда условий: давления газов в ростовой камере, температуры во время синтеза и длительности нагрева [24]. Поэтому чрезвычайно важно иметь возможность контролировать количество синтезированных графеновых слоев *in-situ* во время роста. В работе [21] с помощью РФЭС с микрометровым размером зондируемой области (μ-XPS), микро-УФЭСУР (μ-ARPES), ММЭ и микро-ДМЭ (μ-LEED), показано, что контроль толщины графенового покрытия *in-situ* во время высокотемпературного синтеза в СВВ возможен. Более того, можно остановить синтез в тот момент, когда желаемое количество слоев графена на поверхности SiC(001) уже выращено. Важно отметить, что РФЭС-спектры глубоких уровней, полученные в [21], могут быть использованы для идентификации одно-, двух- и трехслойного графена, синтезированного на поверхности карбида кремния. Например, используя приборы, позволяющие контролировать РФЭС спектры глубокого уровня C 1s *in-situ* во время нагрева образцов в реальном времени [25], можно управляемо выращивать одно-, двух- и трехслойный графен без использования полного набора сложных микро- спектроскопических методов и необходимости следовать определенному рецепту (давление в вакуумной камере, температура и время отжига и т.д.).

Для слоев графена, синтезированных в СВВ на SiC(001), характерны два типа метаструктур различного масштаба. Первая метаструктура представляет собой семейство из четырех видов нанодоменов, каждый из которых имеет определенную ориентацию решетки. Кристаллические решетки в нанодоменах повернуты на углы $\pm 13.5^\circ$ относительно двух ортогональных направлений [110] и $[1\bar{1}0]$ кристаллической решетки β-SiC [8–11]. В работе [11] такой 27-градусный поворот графеновых решеток в соседних нанодоменах был связан с образованием периодической атомной структуры вдоль границ доменов. Примечательно, что такой же угол между решетками графена в соседних доменах наблюдался при изучении поликристаллического однослойного графена, выращенного на медных фольгах путем химического осаждения из газовой фазы [26].

Вторая метаструктура связана с наличием АФД β-SiC микрометрового масштаба. Поворот кристаллических решеток β-SiC на 90° приводит к преобладанию только двух ориентаций кристаллической решетки графена в пределах одного АФД, что соответствует развороту решеток на углы $\pm 13.5^\circ$ относительно одного из направлений [110] или $[1\bar{1}0]$. Поворот кристаллических решеток нанодоменов графена на 90° в различных АФД приводит к четырем предпочтительным вариантам ориентации решетки графена на SiC(001) [8–10].

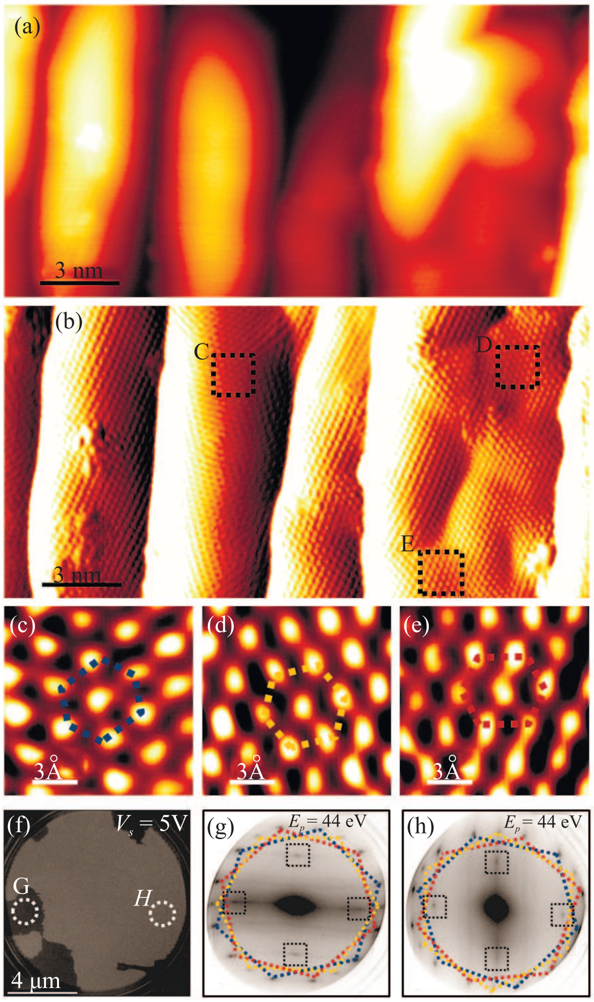

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – СТМ-изображение графена на SiC(001), демонстрирующее верхний наноструктурированный слой. (b) – То же самое изображение после дифференцирования dz/dx. (c)–(e) – Увеличенные СТМ-изображения областей C, D и E на рис. (b), иллюстрирующие три предпочтительные ориентации решетки графена в нанодоменах, которые ответственны за восемнадцать дифракционных пятен, обозначенных цветными шестиугольниками на картинах микро-ДМЭ, измеренных в разных АФД (g или h). (f) – ММЭ-изображение графена на SiC(001). Светлые и темные области соответствуют разным антифазным доменам β-SiC (отмечены как G и H) [21]

На рисунке 1a показано типичное СТМ-изображение слоев графена на SiC(001), полученное внутри одного из АФД. Ширина нанодоменов составляет несколько нанометров, а их границы направлены вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$. Слой графена случайным образом искривлен в пределах нанодоменов [27] и, в большинстве случаев, изогнут около границ с радиусом кривизны порядка нескольких нанометров [22]. Чтобы проиллюстрировать атомное разрешение на такой изогнутой поверхности, СТМ-изображение на рис. 1a было продифференцировано вдоль оси быстрого сканирования (результат дифференцирования показан на рис. 1b). На рисунке 1b видны две предпочтительные ориентации гексагональной решетки, повернутые друг относительно друга на 27° (рис. 1c и e). На изображении также заметно присутствие третьей ориентации графена (рис. 1d). Как видно из изображений, представленных на рис. 1c-e, две предпочтительные ориентации решетки графена (рис. 1c и e) симметрично повернуты относительно третьей ориентации решетки (рис. 1d).

Чтобы получить информацию об однородности поверхностной атомной структуры на микро- и миллиметровом масштабе, на том же образце были проведены измерения методами ММЭ и микро-ДМЭ. Данные микро-ДМЭ с различных участков поверхности образца демонстрируют шесть предпочтительных ориентаций решетки графена (красные, синие и желтые шестиугольники на рис. 1g и h). В каждом отдельном АФД микрометрового размера систематически наблюдались три предпочтительные ориентации графеновой решетки. Например, картины микро-ДМЭ, измеренные с участков поверхности G и H на рис. 1f, повернуты на 90° друг относительно друга (рис. 1g и h), что отвечает двум семействам нанодоменов в АФД (темные и светлые области на рис. 1f). Четыре предпочтительные ориентации решетки графена (красные и синие шестиугольники на рис. 1g и h) повернуты на углы $\pm 13.5°$ относительно двух ортогональных направлений $\langle 110 \rangle$, как обсуждалось ранее [8–11]. Две другие ориентации решетки графена (желтые шестиугольники) ориентированы вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ кристаллической решетки β-SiC, что можно заключить из положения рефлексов, отвечающих решеткам графена и SiC(001) на картине микро-ДМЭ (рефлексы от подложки на рис. 1g и h отмечены пунктирными прямоугольниками). Информация о природе двух не повернутых относительно решетки β-SiC графеновых доменов была получена в результате *in-situ* исследований послойного роста графена на β-SiC/Si(001) в СВВ, выполненного с использованием методов ММЭ, микро-ДМЭ, УФЭСУР и РФЭС [21].

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании структуры одного АФД образца β-SiC/Si(001) в ходе высокотемпературной графитизации поверхности в СВВ. Чтобы показать изменение структуры

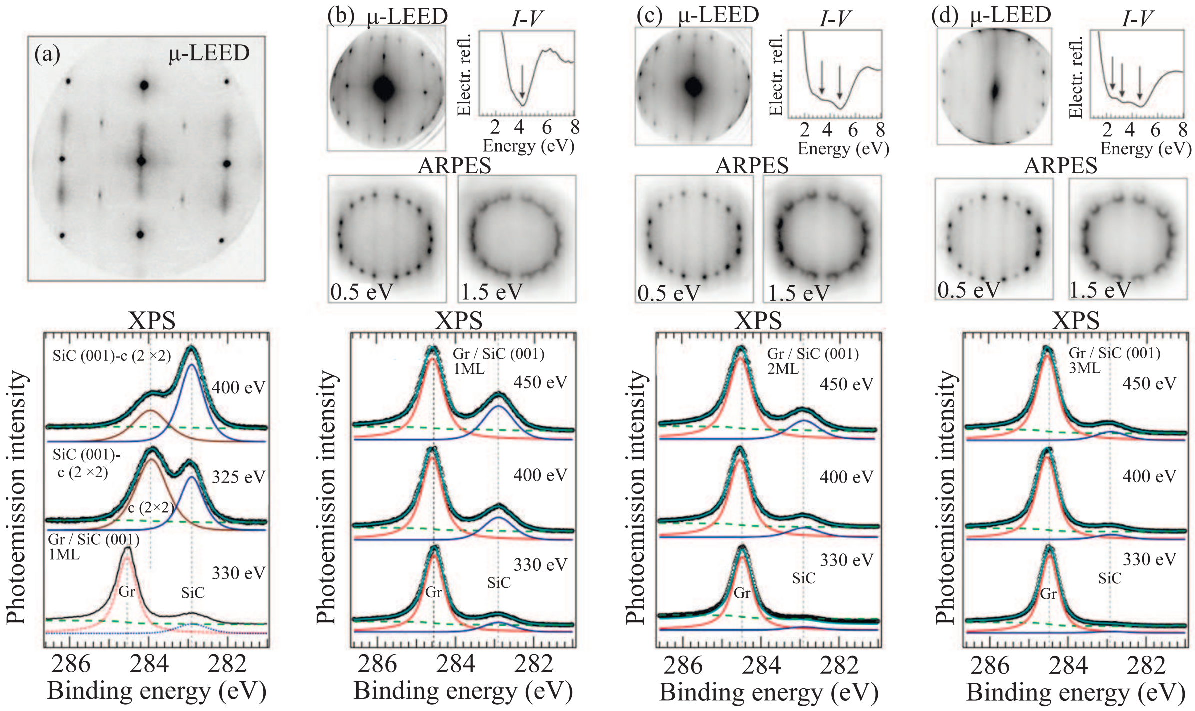

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Данные микро-ДМЭ (верхний ряд) и микро-РФЭС (нижний ряд) структуры SiC(001)-c(2 × 2). Чтобы проиллюстрировать принципиальное различие между РФЭС-спектрами C 1s структуры c(2 × 2) и графена, они представлены на одном графике. (b)–(d) – Данные μ-ДМЭ, μ-РФЭС, μ-УФЭСУР, а также спектры отражения электронов ($I{-}V$), измеренные с одного участка поверхности при толщине покрытия графена на SiC(001), равной приблизительно одному (b), двум (c) и трем (d) монослоям [21]

поверхности при нагреве, на рис. 2 показаны микроспектроскопические данные, соответствующие реконструкции c(2 × 2) (a), одно- (b), двух- (c) и трехслойному графену (d), измеренные последовательно на образце β-SiC/Si(001) при увеличении температуры отжига. На рисунке 2 показаны экспериментальные данные только для одного из АФД, данные с других АФД были аналогичными. Количество синтезированных графеновых слоев можно определить по структуре низкоэнергетической части спектров отражения электронов ($I{-}V$), представленных на рис. 2b–d (верхний ряд). Число слоев графена соответствует количеству минимумов на спектрах, что обусловлено интерференцией электронов на слоях графена [28, 29]. Как видно на рис. 2b–d, толщина пленки постепенно увеличивается с увеличением температуры и времени отжига.

Графики на рис. 2 (нижняя часть) показывают эволюцию РФЭС-спектров уровня C 1s, измеренных при расположении плоскости образца нормально к оси анализатора (размер зондируемой области 2 мкм) с использованием фотонов четырех различных энергий (325, 330, 400 и 450 эВ). Выбранные энергии фотонов соответствуют различной длине свободного пробега фотоэлектронов и, как следствие, различной поверхностной чувствительности РФЭС-спектров уровня C 1s. В этих экспериментах наибольшая поверхностная чувствительность достигается при энергиях фотонов 325 и 330 эВ.

Для независимой оценки толщины пленки графена спектры C 1s были разложены на отдельные компоненты, соответствующие различным химическим связям атомов углерода. РФЭС-спектры анализировались с помощью программного обеспечения CasaXPS (версия 2.3.16 PR 1.5). Перед разложением спектры были нормированы на максимум интенсивности. Разложение спектров C 1s, полученных для сверхструктуры углерода SiC(001)-c(2 × 2) и графена на SiC(001), было выполнено с использованием свертки либо симметричных функций Гаусса и Лоренца (Gaussian–Lorentzian, GL), либо асимметричной функции Дониаха–Сунжича (Doniach-Šunjić, DS) [30]. Для учета вклада неупруго рассеянных электронов был использован метод Ширли [31]. Симметричные формы линий, полученные с использованием смешанной функции Гаусса и Лоренца, были использованы для аппроксимации пиков SiC и сверхструктуры углерода $c(2 \times 2)$. Асимметричная функция была использована для компонент графена, проявляющего металлические свойства. Результаты разложения спектров C 1s на отдельные компоненты представлены на рис. 2 вместе с экспериментальными данными (черные кружки), где красная линия – пик графена (Gr), синяя линия – пик подложки SiC, коричневая линия – пик сверхструктуры углерода $c(2 \times 2)$, зеленая пунктирная линия – фон, а бирюзовая линия – это сумма всех компонент. Во время анализа спектров мы сохраняли положение пика подложки на фиксированном значении энергии связи 282.9 эВ и меняли ширину других линий, их энергии связи и интенсивности. Как видно на рис. 2, эти линии достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные спектры глубокого уровня C 1s.

Можно отметить, что каждый спектр раскладывается только на две компоненты. Для сверхструктуры углерода $c(2 \times 2)$ (рис. 2a) две симметричные компоненты с энергиями связи 282.9 и 283.95 эВ отвечают вкладу объема и поверхности соответственно. Объемная компонента хорошо аппроксимируется с помощью смешанной функции, включающей в себя 70 % функции Лоренца и 30 % функции Гаусса [GL (70)]. Поверхностная компонента структуры $c(2 \times 2)$ хорошо аппроксимируется с использованием смешанной функции Лоренца (65 %) и Гаусса (35 %) [GL (65)]. Для спектров C 1s, измеренных на графеновых покрытиях разной толщины, каждый спектр может быть разложен на одну симметричную (GL) и одну асимметричную (DS) линии, которые соответствуют объемной компоненте подложки и компоненте графена, соответственно. Коэффициент асимметрии линий графена DS варьировался от 0.026 до 0.032 для спектров, измеренных при разных энергиях фотонов и толщинах графена. Сравнение спектров C 1s, измеренных до и после синтеза одного слоя графена (нижняя часть рис. 2a), показывает, что линия графена смещена в сторону больших энергий связи по сравнению с компонентой $c(2 \times 2)$. Поэтому начало роста графена на пластинах β-SiC/Si(001) можно легко определить, используя положения поверхностных компонент в РФЭС-спектрах глубокого уровня C 1s. Пик графена сдвинут примерно на 1.65 эВ в сторону более высоких энергий связи относительно объемного пика SiC с энергией связи 282.9 эВ. Положение линии графена незначительно изменялось (в пределах 0.05 эВ) с увеличением толщины графеновой пленки от одного до трех монослоев. Относительная интенсивность графеновой компоненты в фотоэлектронных спектрах возрастает как при уменьшении энергии фотонов, так и при увеличении количества графеновых слоев. Отношения интенсивностей компонент SiC и графена в спектрах C 1s, измеренных на одном образце при различных энергиях фотонов, определяются длиной свободного пробега электронов [32–34]. Поскольку наши данные РФЭС были получены при нормальном расположении плоскости образца к оси анализатора, спектры глубокого уровня и результаты их разложения [21], показанные на рис. 2b–d, можно использовать для идентификации одно-, двух- и трехслойного графена на подложках β-SiC с помощью фотоэлектронных спектров C 1s, измеренных при таких же энергиях фотонов и расположении образца относительно оси анализатора. Эти данные можно использовать и для определения количества слоев графена, синтезированного на поверхностях α-SiC, поскольку компоненты подложки, графена и буферного слоя в спектрах C 1s обычно энергетически разделены более чем на 1 эВ.

Спектры C 1s, полученные для сверхструктуры углерода $c(2 \times 2)$ до синтеза графена, можно разложить, используя два симметричных пика. Небольшая асимметрия фотоэлектронного спектра после графитизации поверхности SiC может быть связана с увеличением поверхностной проводимости в результате роста слоев графена. Присутствие в спектрах C 1s только двух компонент подтверждает отсутствие сильного химического взаимодействия между слоем графена и β-SiC, которое могло бы привести к появлению дополнительных компонент, смещенных в область больших энергий связи.

Средний ряд изображений на рис. 2b–d показывает карты распределения интенсивности УФЭСУР, записанные для двух фиксированных значений энергий связи ($E = E_F - 0.5$ эВ и $E = E_F - 1.5$ эВ) в зависимости от толщины слоя графена. Эти карты подтверждают коническую форму поверхности Ферми для всех предпочтительных ориентаций решеток графена. Это дополнительно иллюстрируется картами распределения интенсивности в плоскости $k_x - k_y$, измеренными для одного из конусов Дирака при толщине графенового покрытия, близкой к одному монослою (рис. 3). Карты на рис. 3 демонстрируют увеличение сечения конуса с увеличением энергии связи. Отклонение от идеальной окружности, наблюдаемое в экспериментах при энергиях связи больше 1.4 эВ, может быть связано с эффектами фотовозбуждения [35] или тригональной деформации [36].

Примечательно, что данные микро-ДМЭ и УФЭСУР, измеренные для монослоя графена, говорят о равнозначном вкладе повернутых (на углы $\pm 13.5^\circ$) и не повернутых относительно направлений

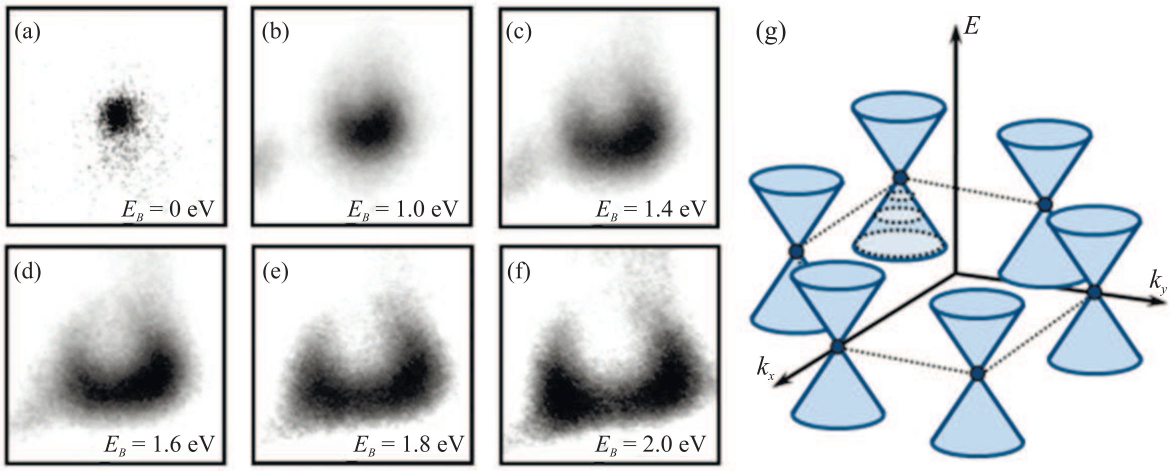

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a)–(f) – Карты распределения интенсивности УФЭСУР монослоя графена ($h\nu = 47$ эВ), измеренные для фиксированных значений энергии связи в диапазоне от 0 до 2 эВ вблизи одной из K-точек зоны Бриллюэна. Данные показывают электронную структуру в плоскости $k_x - k_y$ для одного из конусов Дирака. (g) – Схематичная иллюстрация дисперсии электронов графена $E(k)$ вблизи точек K и K′ зоны Бриллюэна [21]

$\langle 110 \rangle$ решеток графена. Интенсивность пиков в картинах микро-ДМЭ и картах УФЭСУР, соответствующих “не повернутым” доменам, постепенно уменьшается при увеличении покрытия графена от одного до трех монослоев (рис. 2b–d). Таким образом, не повернутые относительно направлений $\langle 110 \rangle$ решетки графена наблюдаются только на начальном этапе графитизации поверхности SiC(001). Напротив, когда покрытие графена достигает нескольких монослоев, большая часть поверхности покрыта нанодоменами с четырьмя предпочтительными ориентациями решетки, повернутыми на углы $\pm 13.5^\circ$ относительно тех же самых ортогональных направлений $\langle 110 \rangle$ решетки β-SiC. Даже при покрытии в три монослоя сигнал от “не повернутых” графеновых доменов существенно меньше по сравнению с сигналом от “повернутых” доменов (рис. 2d).

На рисунке 4 представлены данные ММЭ (a) и УФЭСУР (b)–(e), полученные для образца монослойного графена на SiC(001). На рисунках 4b и c показаны карты распределения интенсивности УФЭСУР, измеренные для фиксированного значения энергии связи ($E = E_F - 0.5$ эВ) в разных АФД (отмечены как B и C на рис. 4a). На рисунке 4d и e показаны дисперсии электронов, полученные при поперечном сечении экспериментальных данных по координатам обратного пространства, отмеченным пунктирными линиями на рис. 4b и c. Все тридцать шесть конусов демонстрируют одинаковую линейную дисперсию, доказывая, что домены со всеми предпочтительными ориентациями решетки обладают одинаковым энергетическим спектром электронов, который характерен для свободно висящего графена.

Преобладание в данных микро-ДМЭ и УФЭСУР на начальных стадиях роста особенностей, соответствующих не повернутым решеткам графена, объясняет роль сверхструктуры углерода c(2×2), предшествующей графитизации поверхности β-SiC/Si(001). На рисунках 5a–c проиллюстрирована частичная соразмерность гексагональной решетки графена и структуры SiC(001)-c(2×2). Как показано на рис. 5a и c, размеры удвоенной элементарной ячейки c(2×2) (красный квадрат) достаточно хорошо согласуются с размерами четырехугольника (отмечен зеленым), соединяющего эквивалентные атомы решетки графена. Соразмерность решеток дополнительно показана на рис. 5g и h, демонстрирующих СТМ-изображения структуры SiC(001)-c(2×2) и доменов графена одинакового размера. Различие размеров этих двух четырехугольников не превышает 2 %, что, по всей видимости, достаточно для начала роста “не повернутого” монослоя графена на SiC(001)-c(2×2). Наши экспериментальные данные свидетельствуют о том, что графеновый слой может быть выращен на SiC(001) только после формирования углеродной сверхструктуры c(2×2). Графен не может быть синтезирован сразу на насыщенной углеродом поверхности со структурой (1×1). Это согласуется с результатами исследований поверхности SiC(111) [37], где при переходе от структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30° к структуре $(3/2 \times \sqrt{3})$R30° до образования гексагональной решетки графена (1×1)

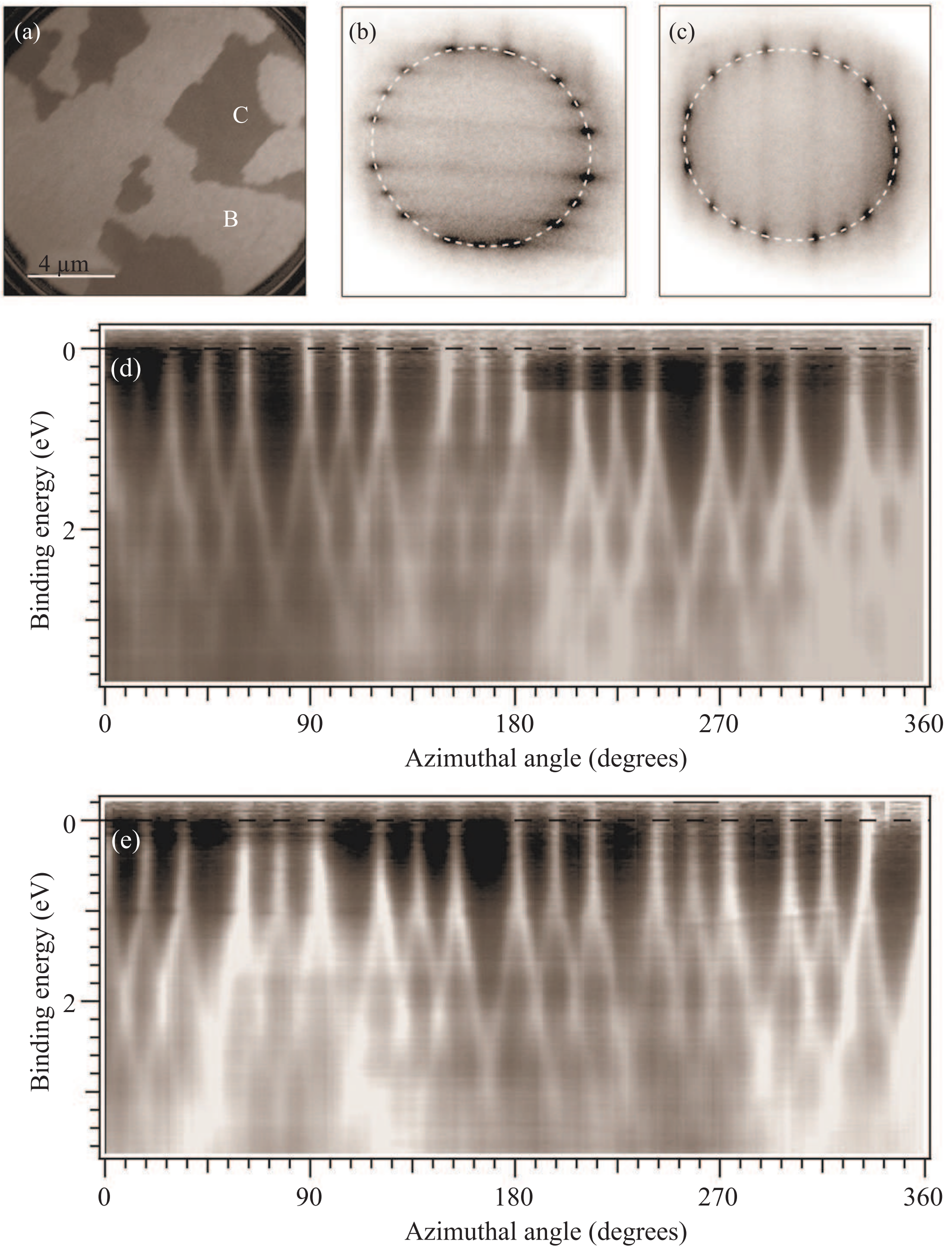

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Темнопольное ММЭ-изображение монослоя графена на SiC(001). (b)–(c) – Карты распределения интенсивности УФЭСУР ($hv = 47$ эВ, $E = E_F - 0.5$ эВ, область зондирования $d = 2$ мкм), полученные для доменов, отмеченных буквами B и C на рис. (a). (d)–(e) – Дисперсии электронов, полученные при поперечном сечении экспериментальных данных по координатам обратного пространства, отмеченным пунктирными линиями на рисунках (b) и (c) [21]

наблюдалась очень близкая к графену структура (2×2).

Рисунок 5a демонстрирует, что углеродные димеры сверхструктуры c(2×2) (показаны красным цветом на рис. 5, единичный димер отмечен пунктирным черным овалом на рис. 5a) можно считать элементарными фрагментами "не повернутой" решетки графена, так как расстояние между атомами углерода в димерах (1.31 Å) близко к расстоянию между атомами углерода в решетке графена (1.46 Å). Согласно рис. 5a, на поверхности SiC(001)-c(2×2) должны присутствовать дополнительные атомы углерода, чтобы поверхностная плотность атомов была достаточной для образования монослоя графена.

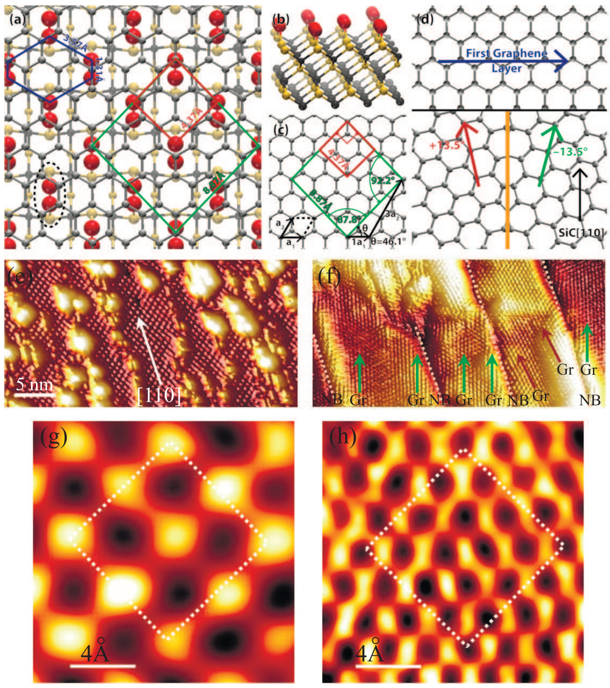

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Схематичное изображение "не повернутого" домена графена, наложенного на сверхструктуру SiC(001)-c(2×2). Атомы углерода и кремния обозначены серыми и желтыми сферами соответственно. Димеры углерода структуры c(2×2) обозначены красными сферами (единичный димер отмечен пунктирным черным овалом). Расстояния между соседними атомами углерода структуры c$(2{\times}2)$ показаны синим шестиугольником. Красный квадрат показывает элементарную ячейку структуры c$(2{\times}2)$, зеленый квадрат иллюстрирует соразмерность удвоенной элементарной ячейки структуры c(2×2) решетке графена. (b) – Квази-3D представление структуры SiC(001)-c$(2{\times}2)$. (c) – Модель, демонстрирующая частичную соразмерность решеток графена и SiC(001)-c$(2{\times}2)$. (d) – Схематичная модель роста многослойного графена на SiC(001): в начале происходит рост "не повернутых" доменов (в соответствии с рисунком (a)), затем – на линейных дефектах начинается рост доменов, в которых решетки графена развернуты на углы 13.5° по и против часовой стрелки относительно направления $\langle 110 \rangle$. (e)–(h) – СТМ-изображения с атомным разрешением поверхности SiC(001)-c(2×2) (e), (g) и трехслойного графена на β-SiC/Si(001) (f), (h). Квадрат, обозначенный белой штриховой линией на рисунках (g) и (h) показывает удвоенную ячейку c(2×2) и соответствует зеленому квадрату на рис. (a)

Дополнительные атомы углерода действительно наблюдаются в СТМ-изображениях в виде отдельных особенностей и линейных атомных цепочек, ориентированных вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (рис. 5e). Адатомы углерода образуют химические связи с димерами структуры c(2×2) при высокотемпературном отжиге, что приводит к образованию нанодоменов графена с "не повернутой" относительно направления $\langle 110 \rangle$ решеткой.

Размеры "не повернутых" доменов не могут достигать микронного масштаба из-за присутствия на поверхности SiC(001) линейных дефектов (рис. 5e), а также несоответствия между решетками c(2×2) и графена, создающего напряжения. Тем не менее, несоответствие решеток достаточно мало, что приводит к предпочтительному формированию "не повернутых" нанодоменов графена при малых покрытиях. После формирования на поверхности SiC(001) первого монослоя графена следующие слои, предположительно, растут поверх него, начиная с дефектов на поверхности (ступеней или ориентированных вдоль $\langle 110 \rangle$ линейных цепочек атомов), что подтверждается быстрым уменьшением сигнала от "не повернутых" доменов графена в микро-ДМЭ и УФЭСУР с увеличением количества слоев (рис. 2). Второй и третий слои графена, скорее всего, начинают расти на линейных дефектах, которые в итоге определяют ориентацию границ нанодоменов (рис. 5f). В этом случае может быть энергетически выгоден поворот решеток графена в соседних нанодоменах на угол 27° друг относительно друга, как показано на рис. 5f (нижняя часть) [11]. Сравнение СТМ-изображений с атомным разрешением сверхструктуры углерода c(2×2) и трехслойного графена на SiC(001) показывает совпадение направлений углеродных атомных цепочек (рис. 5e) и границ нанодоменов (рис. 5f).

Таким образом, в результате проведенных исследований был продемонстрирован управляемый послойный рост графена на пластинах β-SiC/Si(001) *in-situ* в условиях сверхвысокого вакуума. Результаты разложения спектров глубокого уровня C 1s [21] могут быть использованы для идентификации одно-, двух- и трехслойного графена, выращенного на подложках из карбида кремния. При использовании динамических станций, расположенных на современных источниках синхротронного излучения и позволяющих регистрировать спектры РФЭС *in-situ* в реальном времени [25], рост графена на SiC(001) может быть остановлен после синтеза желаемого количества слоев графена (один, два или три слоя). Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование ступенчатых поверхностей может позволить контролировать ориентацию линейных дефектов на поверхности, определяющих предпочтительное направление границ в системах нанодоменов, синтезированных на подложках β-SiC/Si(001).

Магнетотранспортные свойства трехслойного графена на SiC/Si(001). Спиновая степень свободы электронов может быть использована для разработки новых логических и запоминающих устройств [38], поскольку спин-поляризованные токи способны переносить больше информации, чем только один заряд. В связи с большой (несколько микрометров) диффузионной спиновой длиной, графен представляется перспективным материалом для спинтроники [39–43]. Индуцирование магнитных моментов в графене может быть достигнуто, например, введением вакансионных дефектов [44], легированием молекулами или элементами с сильными спин-орбитальным взаимодействием [45] и связью с подложкой или пленкой графена [46]. В наноструктурированном графене формирование атомной структуры типа зигзага на границах доменов может приводить к появлению спин-поляризованных электронных состояний [47, 48], а нанометровые искривления слоя вблизи границ могут изменять спин-орбитальное взаимодействие (SOC), благодаря гибридизации орбиталей [49].

Как показано на рис. 1a и 5f, покрытие графена на SiC(001) состоит из нанометровых доменов, разделенных границами, ориентированными вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$. СТМ-исследования с атомным разрешением [11] показали, что в большинстве случаев междоменные границы (NB) повернуты на 3.5° относительно направления $\langle 110 \rangle$, что приводит к асимметричному развороту решеток графена в соседних доменах (одно из СТМ-изображений, соответствующих такой ситуации, показано на рис. 5f). В этом случае кристаллические решетки графена в соседних доменах повернуты в разные стороны на углы 17° и 10° относительно границы, при этом с одной стороны формируется атомная структура типа зигзага. Следует отметить, что такая ситуация не является единственной. Например, СТМ-изображение на рис. 6a демонстрирует ситуацию, когда решетки графена в соседних нанодоменах не развернуты друг относительно друга. На изображении виден сильный изгиб графенового слоя вблизи темных областей. Лист графена в этих областях сначала изгибается вверх, а затем вниз, образуя полутрубки, ориентированные вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Характерные диаметры таких полутрубок составляют несколько нанометров. Для изображения, показанного на рис. 6a, диаметры полутрубок, направленных вдоль $[1\bar{1}0]$, находятся в диапазоне 2.9–3.2 нм, как иллюстрирует поперечное сечение на рис. 6b. На рисунке 7 показано СТМ-изображение и поперечные сечения, измеренные на участке поверхности, содержащем домены с повернутыми решетками. Поперечные сечения изображения позволяют оценить характерные радиусы закругления графенового слоя вблизи границ, которые находились в диапазоне 2.5–3.5 нм. Однако в других участках поверхности радиус закругления графенового слоя вблизи междоменных границ мог превышать эти значения и достигать 5 нм.

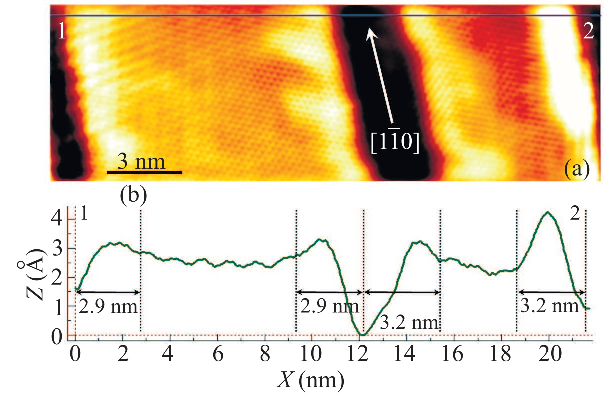

Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – СТМ-изображение с атомным разрешением двух нанодоменов с одинаковой ориентацией решетки, вытянутых в направлении $[1\bar{1}0]$. (b) – Сечение 1–2 изображения, показанного на рис. (a) [22]

Рисунок 8b показывает зависимость магнетосопротивления (MC), измеренную при 10 K с магнитным полем, параллельным плоскости образца графен/β-SiC/Si(001) в геометрии Холла, как показано на рис. 8a. Из транспортных измерений было установлено, что подвижность электронов в наших образцах составляет $\sim 250\,\text{см}^2\,\text{В}^{-1}\,\text{с}^{-1}$ при 10 K и $60\,\text{см}^2\,\text{В}^{-1}\,\text{с}^{-1}$ при 300 K. Эти значения подвижности электронов заметно меньше величин, измеренных для трехслойного графена, полученного механическим отслаиванием ($\sim 1.000\,\text{см}^2\,\text{В}^{-1}\,\text{с}^{-1}$) [50]. Наличие границ уменьшает подвижность электронов и приводит к тому, что значительное количество электронов при низких температурах локализовано вблизи границ нанодоменов. Рисунок 8b демонстрирует положительное MC, которое достигает $\sim 5\,\%$ при величине магнитного поля $B = 14$ T. MC демонстрирует линейную зависимость от B при малых величинах магнитного поля и квадратичную в сильных магнитных полях, что проиллюстрировано на рис. 8c, показывающем зависимость MC от квадрата магнитного поля (B^2). На рисунке 8d показаны температурные зависимости MC, измеренные в параллельном магнитном поле. MC уменьшается с уменьшением температуры в диапазоне 300–100 K и достигает нуля при

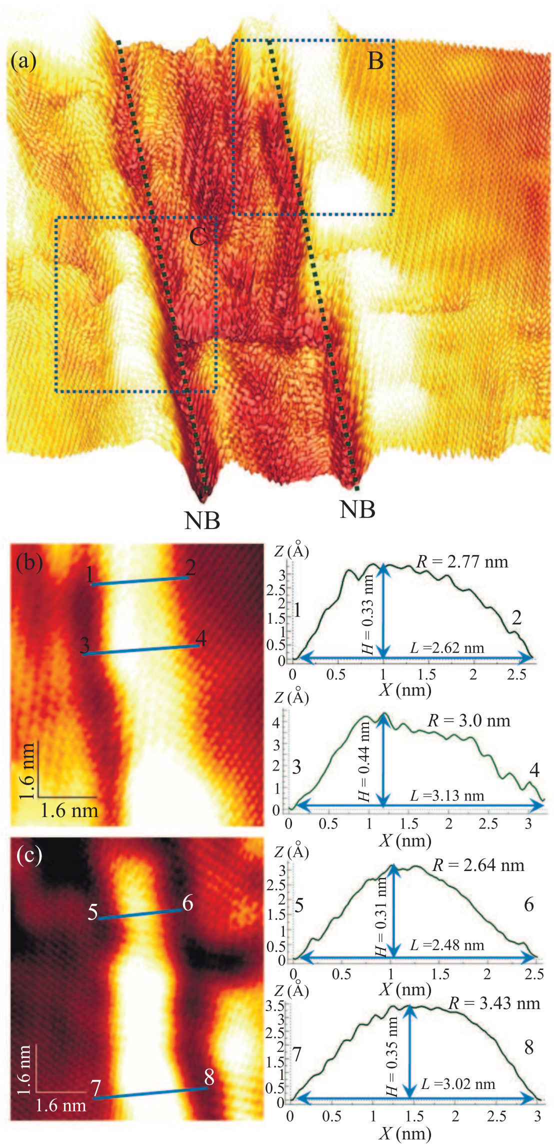

Рис. 7. (Цветной онлайн) (a) – Квази-3D СТМ-изображение (20×22 нм^2) графена на SiC(001), содержащее две междоменные границы (NB). (b), (c) – СТМ-изображения границ с атомным разрешением и сечения изображений, демонстрирующие радиус закругления слоев графена (R), изогнутых вблизи границ. Радиус закругления слоя был рассчитан по данным СТМ, исходя из высоты и ширины загнутой области [22]

100 К (рис. 8e). Дальнейшее снижение температуры приводит к увеличению МС.

На рисунках 8f и g показаны зависимости сопротивления образца графен/β-SiC/Si(001) от температуры. Сопротивление демонстрирует неметаллическую зависимость, монотонно возрастая с понижением температуры от 300 до 10 К. При $T < 150$ К механизм проводимости может быть хорошо описан в рамках 1D модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (ПППДП). $R(T) \approx R_0 \exp[(C/k_B T)^{1/2}]$, где R_0 и C – постоянные величины. Показатель степени в этом выражении указывает на то, что транспорт носителей заряда при температурах ниже 150 К осуществляется только вдоль границ нанодоменов. При температурах выше 150 К кривая $R{-}T$ имеет другой наклон и лучше описывается с помощью выражения $R(T) \approx R_0 \exp[(C/k_B T)^{1/3}]$, отвечающего двумерной прыжковой проводимости. Это означает, что носители могут пересекать границы нанодоменов при высоких температурах. Отклонение от 2D-транспорта при 300 К обусловлено термическим вкладом, который делает возможными перескоки в направлении z при достаточно высоких температурах. Рисунки 8h и i показывают $I{-}V$ и dV/dI характеристики, измеренные при разных температурах. При температурах выше 150 К $I{-}V$-характеристики линейные, что указывает на 2D-транспорт в этом температурном диапазоне. Линейные зависимости также указывают на хороший омический контакт между электродами и графеном. Ниже 100 К наблюдаются нелинейные $I{-}V$-характеристики, а кривые dV/dI демонстрируют максимум при $I = 0$ мА, что согласуется с наблюдением транспортной щели при температурах ниже 100 К [11]. При низких температурах появляются электронные состояния, локализованные вблизи междоменных границ. 1D краевые состояния служат платформой для термически активированного транспорта. Носители заряда могут перемещаться вдоль междоменных границ [11], что согласуется с 1D моделью ПППДП. По мере увеличения температуры тепловая энергия делает возможными перескоки в других направлениях, что приводит к увеличению размерности транспорта, которая близка к 2D (рис. 8g).

В соответствии с формулой Кубо–Гринвуда, изменение проводимости σ в параллельном магнитном поле для безмассовых фермионов Дирака в графене должно приводить к положительной величине $\Delta\sigma(B)$, и, следовательно, отрицательному МС [51]. Положительное МС графена в параллельном магнитном поле (рис. 8) означает отрицательную величину $\Delta\sigma(B)$, которая требует нелинейного поведения $\sigma(\mu) \propto \mu^{\alpha}$, с $0 < \alpha < 1$, где μ – химический потенциал. Однако МС графена, синтезированного на пластинах β-SiC/Si(001) положительно во всем исследованном диапазоне температур. Кроме того, наблюдаются линейная и квадратичная зависимости МС от B в слабых и сильных магнитных полях соответственно. Наиболее разумное объяснение наблюдающихся

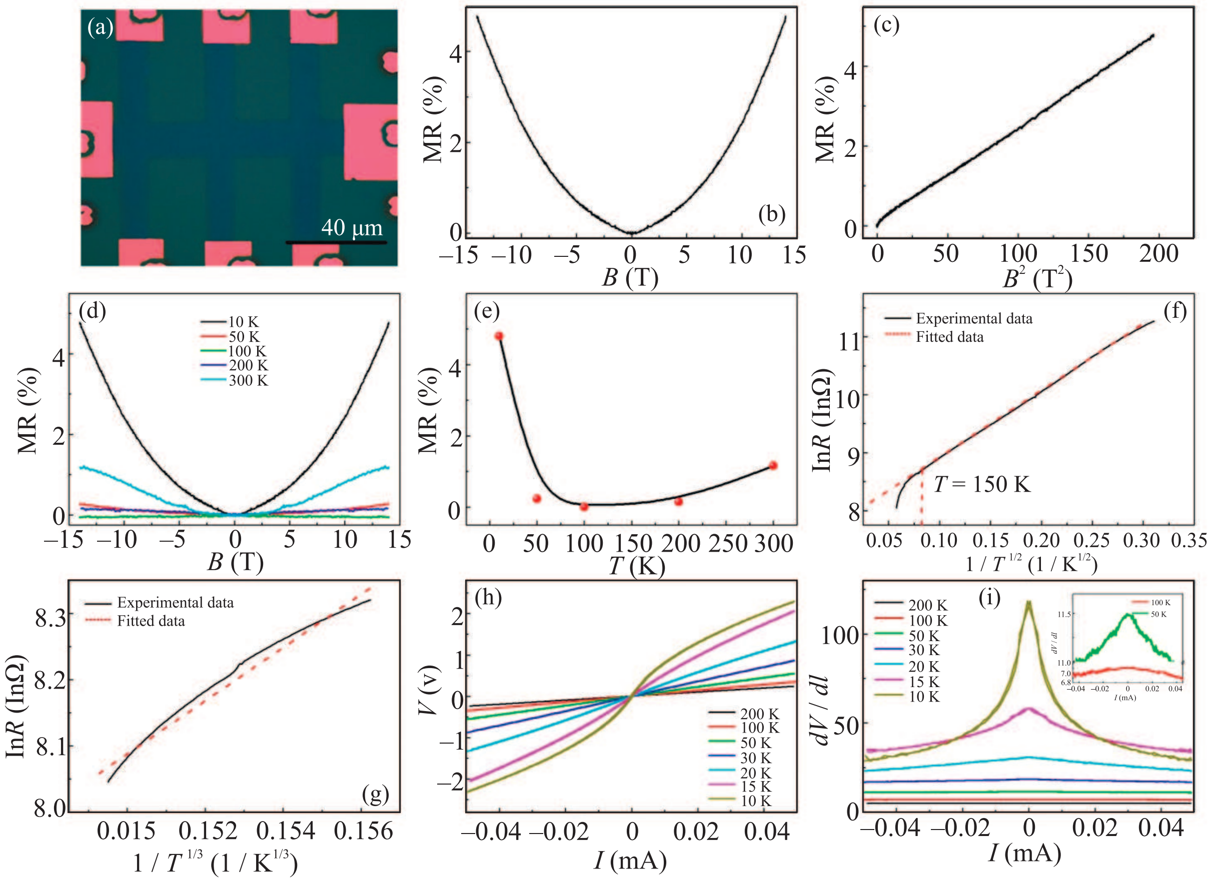

Рис. 8. (Цветной онлайн) (a) – Оптическое изображение графенового прибора Холла. (b) – Кривая МС, измеренная при 10 К в параллельном магнитном поле B. (c) – МС как функция B^2. (d) – Температурная зависимость МС, измеренная в параллельном магнитном поле, направленном вдоль тока. (e) – МС как функция температуры. (f), (g) – Зависимость сопротивления R от температуры T. При низких температурах зависимость $\ln R(1/T^{1/2})$ линейная, что указывает на одномерную прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка. При высоких температурах (g) зависимость $\ln R(1/T^{1/3})$ близка к линейной, что предполагает двумерную прыжковую проводимость. (h) – $V(I)$ и (i) – dV/dI характеристики, измеренные при различных температурах [22]

эффектов может быть связано со структурой границ нанодоменов и различными механизмами транспорта при температурах ниже и выше 150 К. Рисунок 9 показывает, как присутствие границ в графене может модифицировать $\Delta\sigma(\mu)$ и МС графена. На рисунке 9 показаны результаты расчетов транспортных свойств графена, содержащего одну междоменную границу, выполненные с использованием метода неравновесных функций Грина (NEGF). На рисунке 9a схематически представлена моделируемая система, а на рис. 9b приведено рассчитанное МС графена с одной междоменной границей в параллельном магнитном поле. Расчеты демонстрируют положительное МС с линейной и квадратичной зависимостью от величины магнитного поля в слабых и сильных полях, соответственно, что согласуется с нашими экспериментальными данными.

На рисунке 9c представлена расчетная зависимость $\sigma(\mu)$ для $B = 4$ Т, которая демонстрирует нелинейное поведение $\sigma(\mu) \propto \mu^\alpha$ с коэффициентом $\alpha \approx 0.839$. Таким образом, теоретические расчеты подтверждают, что наблюдаемое положительное МС при низких температурах возникает преимущественно из-за наличия границ нанодоменов. На рисунке 9d показано распределение плотности заряда, рассчитанное для модели, показанной на рис. 9a, при различных напряжениях V. Вблизи границы заметно накопление носителей заряда, которые начинают пересекать границу при $V > 0.5$ В, что согласуется с экспериментом [11].

Кроме того, в графене на пластинах β-SiC/Si(001) наблюдается сильный изгиб слоя вблизи границ нанодоменов (рис. 7). Эти области похожи на углеродные нанотрубки с малым радиусом. Известно, что

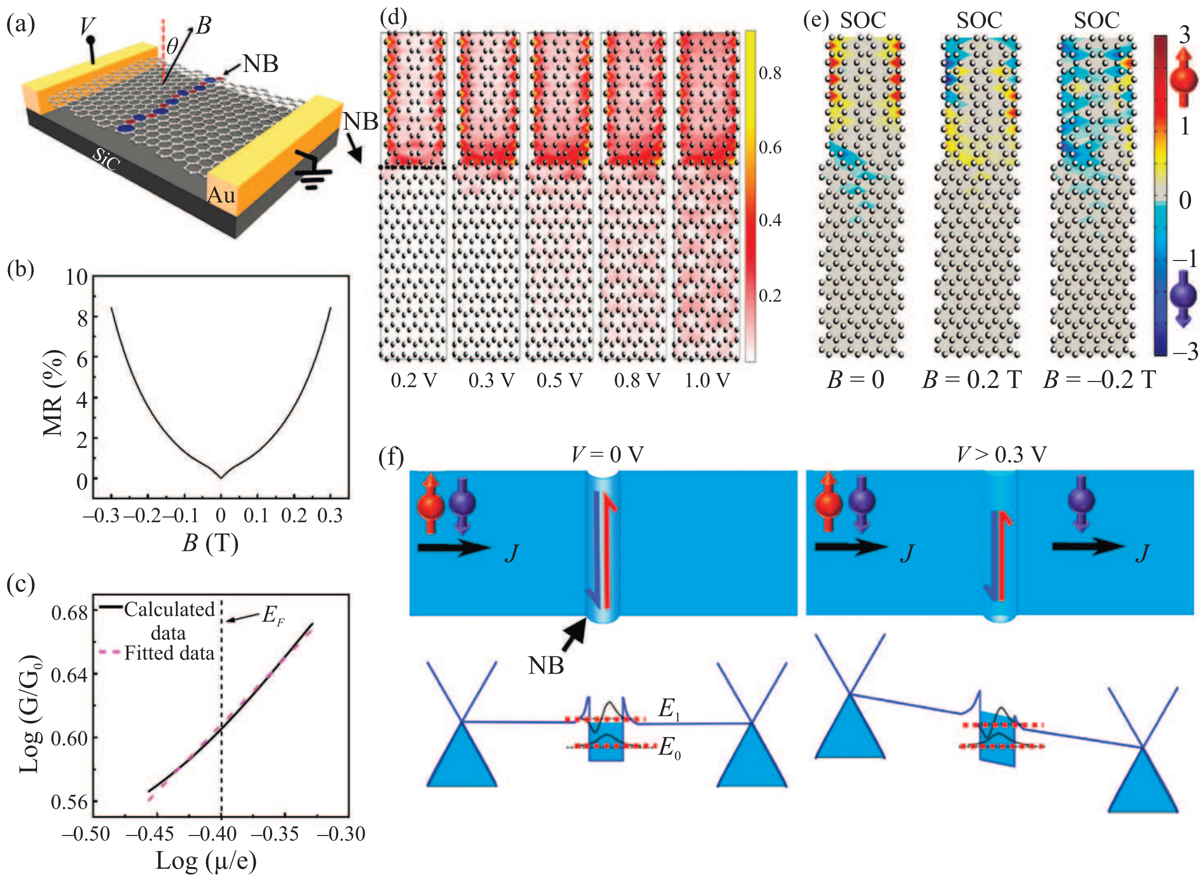

Рис. 9. (Цветной онлайн) Магнетосопротивление (MR) и эффект фильтрации спина в графене, содержащем одну границу (NB). (a) – Схема используемой модели. (b) – МС графена, содержащего одну границу, в параллельном магнитном поле, рассчитанное с использованием метода NEGF. (c) – Рассчитанная проводимость $G/G_0 \propto \sigma(\mu)$ как функция μ при величине поля 4 Т ($G_0 = 2e^2/h$). (d) – Распределение заряда при различных напряжениях смещения V, рассчитанное методом NEGF, демонстрирующее высокую плотность заряда вдоль границы. Напряжение приложено сверху вниз, а ток проходит через границу. Интенсивность цвета на рисунке показывает относительную величину плотности заряда. (e) – Распределение плотности спинов в направлении z (перпендикулярно плоскости графена) при $V = 0.4$ В, демонстрирующее эффект фильтрации спина из-за локализованных состояний на границе и спин-орбитального взаимодействия электронов в изогнутых участках поверхности графена вблизи границ. Знак указывает на ориентацию спинов. (f) – Схематическое изображение электронного транспорта и эффекта фильтрации спина [22]

спин-орбитальное взаимодействие электронов в углеродных нанотрубках зависит от их радиуса, и может достигать 3.5 мэВ при малых радиусах (≈ 2.5 нм), которые наблюдаются в экспериментальных СТМ-изображениях системы графен/β-SiC/Si(001). Однако существуют области, где радиус кривизны больше 2.5 нм, в которых спин-орбитальное взаимодействие может быть на порядок слабее. Чтобы исследовать спин-зависимый транспорт поперек границы нанодоменов, предполагая слабое спин-орбитальное взаимодействие, были проведены расчеты спиновой плотности состояний для модели, показанной на рис. 9a. Рисунок 9e показывает результаты расчетов спиновой плотности состояний, выполненных при величине спин-орбитального взаимодействия, равной 0.1 мэВ и напряжении смещения $V = 0.4$ В. Как показывают расчеты (рис. 9e), при $V = 0.4$ В только электроны с одним направлением спина могут проходить через границу, подтверждая, что границы нанодоменов с изгибом слоя вблизи них могут работать как спиновые фильтры, а спин-орбитальное взаимодействие электронов вблизи границ приводит к расщеплению энергетических уровней. Если направление магнитного поля перпендикулярно границе, меньшее количество электронов может пересекать границу между доменами, вызывая положительное МС, что согласуется с результатами расчетов.

Чтобы оценить энергию, необходимую для перехода от 1D к 2D транспорту, рассмотрим графен с междоменной границей как квантовую яму, которая может быть преодолена с помощью либо приложенного напряжения V, либо теплового возбуждения. Такая квантовая яма имеет глубину 0.4–1 В, как следует из транспортных измерений [11], и ширину ~ 6 нм (рис. 6b). В образце графен/β-SiC/Si(001) имеется несколько параллельных границ, разделенных нанодоменами графена шириной несколько нанометров. Для таких квантовых ям разность энергий между основным (E_0) и первым возбужденным состоянием (E_1) будет около 0.1 эВ. Под действием приложенного напряжения или термического возбуждения электроны могут перейти в первое возбужденное состояние, а волновые функции локализованных краевых состояний начинают перекрываться (рис. 9f). Когда перекрытие волновых функций соседних квантовых ям достаточно велико, электроны могут преодолевать энергетический барьер на границе и перемещаться из одного домена графена в другой. Из-за спин-орбитального взаимодействия глубина ямы будет различной для электронов с противоположными направлениями спина, локализованными вблизи междоменной границы. Следовательно, разность энергий основного и первого возбужденного состояния также зависит от направления спина. Как только температура повышается до 100 К, электроны независимо от ориентации спина могут перейти в возбужденные состояния, так как разность энергий между спиновыми состояниями мала по сравнению с k_BT. Локализация электронов вблизи междоменной границы при 100 К слабая. Как следствие, связанное с ней положительное МС уменьшается до нуля. При более высоких температурах электроны переходят в возбужденные состояния и перекрытие волновых функций приводит к 2D-транспорту. При включении параллельного магнитного поля, зеемановское расщепление повышает энергии уровней для одного из направлений спинов, что затрудняет их перескоки в возбужденные состояния. Следовательно, электроны с одним направлением спина оказываются локализованными вблизи границы. Такое разделение спинов эффектом Зеемана уменьшает электронный транспорт и приводит к положительному МС при температурах выше 100 К. Таким образом, можно предположить, что положительное МС при температурах ниже 100 К определяется структурой междоменной границы, а при температурах выше 100 К связано с уменьшением 2D транспорта электронов с определенным направлением спина, которые оказываются локализоваными на границе.

Для исследования влияния границ на транспортные свойства графена, выращенного на пластинах β-SiC/Si(001), исследованы несколько образцов, в которых расстояние между электрическими контактами было менее 30 нм (рис. 10). На рисунке 10a схематически показано типичное устройство с наноконтактами для измерения транспортных свойств графена. Зазор между контактами составлял ~ 28 нм, что соответствует протеканию тока через 1–3 границы. Напряжение в экспериментах было приложено перпендикулярно границам. На рисунке 10b показаны кривые МС в параллельном магнитном поле, измеренные при 10 и 300 К. При обеих температурах наблюдается положительное МС, что подтверждает определяющую роль структуры междоменной границы. На рисунке 10c–d показано сопротивление наноконтакта как функция температуры в нулевом магнитном поле. Температурные зависимости сопротивления соответствуют d-мерной модели ПППДП, в которой $R(T) \approx R_0 \exp[(C/k_BT)^{1/(d+1)}]$.

Аналогично измерениям с микроконтактами (рис. 8), кривые R–T могут быть объяснены в рамках 1D модели ПППДП при низкой температуре (рис. 10c) и 2D модели ПППДП при $T > 80$ К (рис. 10d). Два механизма электронного транспорта при высоких и низких температурах аналогичны тем, которые обсуждались выше, но температура перехода составляет ~ 80 К. По сравнению с микроконтактными измерениями (рис. 8), температурная зависимость сопротивления устройства с нано-зазором при высокой температуре лучше соответствует 2D модели ПППДП, поскольку носителям легче преодолеть область нанометрового масштаба между электродами, содержащую малое количество междоменных границ. Для устройства с микроконтактами (рис. 8) требуется большее напряжение смещения или более высокая температура для преодоления границ, что может объяснять увеличение температуры перехода от 1D к 2D-транспорту при измерениях с использованием микроконтактов (рис. 8). При низких температурах кривая R–T, измеренная с использованием наноконтактов, достаточно хорошо аппроксимируется зависимостью $1/T^{1/2}$, что соответствует 1D-транспорту электронов вдоль границы (рис. 10c). Согласие теории и эксперимента не такое хорошее, как для микроконтактных измерений (рис. 8f). Это может быть связано с тем, что при измерении малого количества границ (1–3) напряжение приложено перпендикулярно границам нанодоменов (рис. 10), тогда как в случае микро-

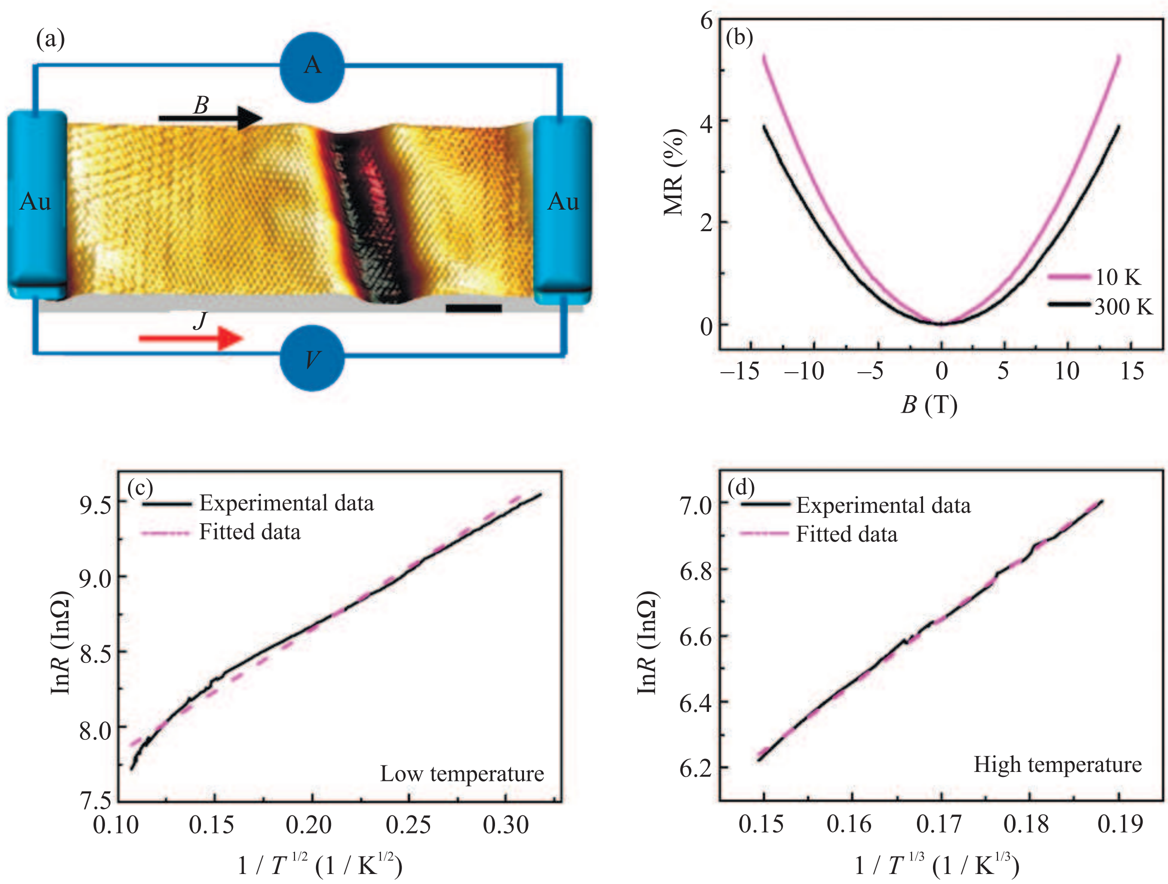

Рис. 10. (Цветной онлайн) Транспортные свойства графена на SiC(001), содержащего 1–3 междоменные границы. (a) – Схематическое изображение графенового устройства с наноконтактами. Расстояние между контактами около 28 нм. (b) – Кривые МС, измеренные при 10 и 300 K в магнитном поле, параллельном плоскости графена и направленном вдоль протекания тока ($\theta = 90^\circ$). (c) – Зависимость логарифма сопротивления $\ln(R)$ от $1/T^{1/2}$ линейная в интервале низких температур 10–80 K, что указывает на 1D транспорт. (d) – При повышении температуры до 300 K наблюдается линейная зависимость $\ln(R)$ от $1/T^{1/3}$, что предполагает 2D транспорт в рамках модели ПППДП [22]

контактных измерений в область между контактами могут попадать границы, ориентированные как параллельно, так и перпендикулярно приложенному напряжению смещения. В этом случае для части границ направления тока и приложенного напряжения будут совпадать.

Итак, исследования магнетотранспортных свойств трехслойного графена, синтезированного на пластинах β-SiC/Si(001), демонстрируют положительное МС с сильной температурной зависимостью в параллельном магнитном поле. Результаты экспериментов и теоретических расчетов показали, что наличие границ с сильным изгибом графенового слоя вблизи них приводит к положительному МС, которое может быть объяснено с учетом локализованных электронных состояний на границах и большого спин-орбитального взаимодействия в изогнутом слое. Локализация электронов с одним направлением спина с помощью эффекта Зеемана, по всей видимости, отвечает за положительное МС, наблюдаемое при высоких температурах. Полученные результаты демонстрируют возможность использования наноструктурированного графена на пластинах β-SiC/Si(001) в качестве спинового фильтра.

Функционализация графена: модификация атомных и электронных свойств трехслойного графена на β-SiC/Si(001) с помощью органических покрытий. Одним из способов управления электронной структурой графена является химическая модификация методами ковалентной или нековалентной химической функционализации [52–62]. При этом важно найти простой, но эффективный метод однородной модификации, доступный *ex-situ*,

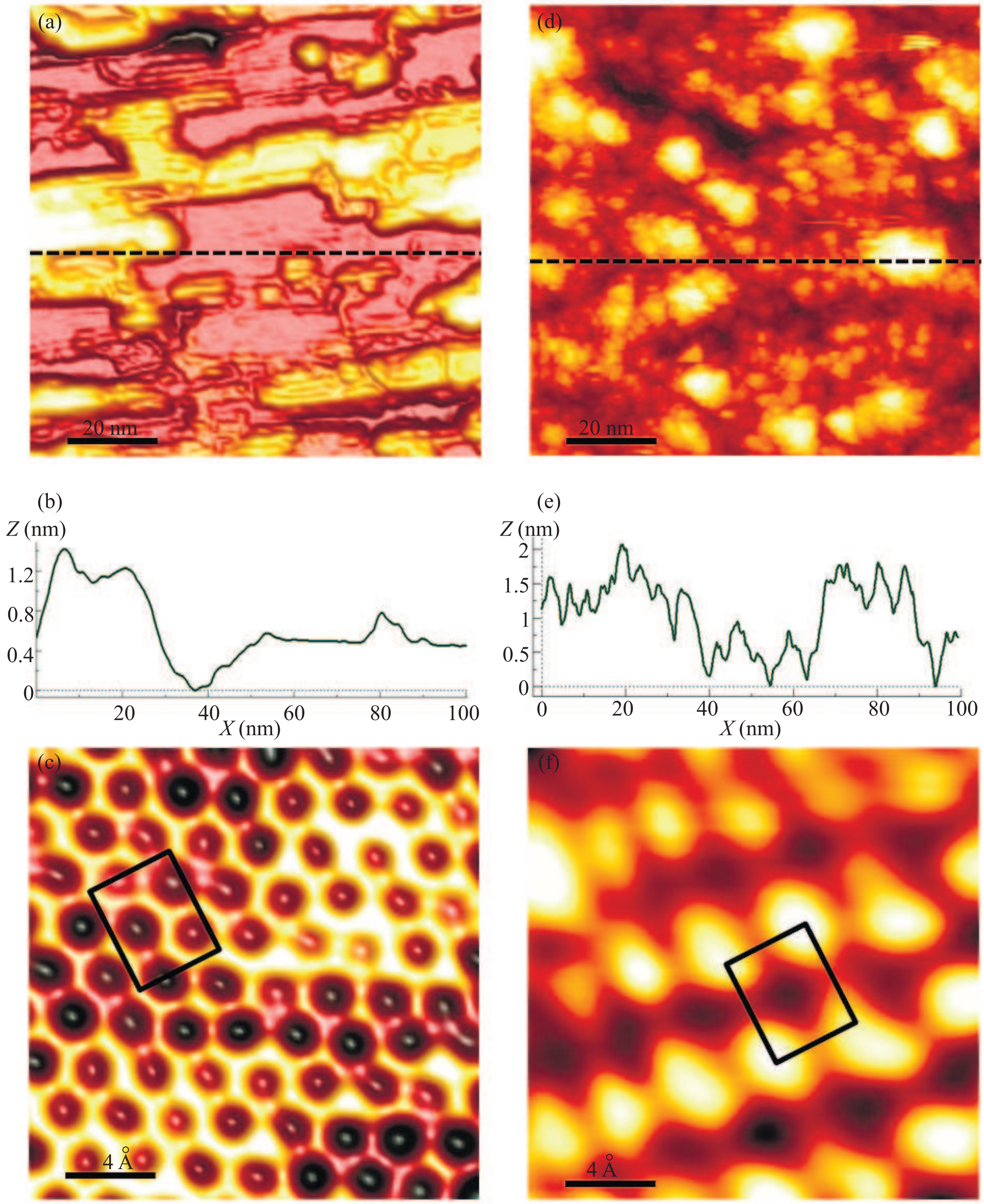

Рис. 11. (Цветной онлайн) СТМ-изображения структур графен/SiC(001) (a), (c) и феназин/графен/SiC(001) (d), (f). (b), (e) – Поперечные сечения СТМ-изображений вдоль штриховых линий, показанных на (a) и (d) соответственно. Элементарная ячейка верхнего слоя молекул выделена сплошной линией на (c) и (f) [23]

без использования сверхвысокого вакуума. В работе [23] мы показали возможность ковалентной модификации графена, выращенного на β-SiC/Si(001), с использованием молекул феназина под воздействием светового излучения. Гибридная феназино-графеновая структура была синтезирована и изучена с помощью СТМ, СТС, ТФП и рамановской спектроскопии [23].

Слои графена, как и в предыдущих экспериментах, были изготовлены на пластинах β-SiC/Si(001) в СВВ. Диазониевую соль феназина синтезировали в соответствии с опубликованной методикой [63]. Во время функционализации образцы графена помещались в спиртовой раствор диазониевой соли феназина и освещались белым светом, излучаемым светодиодом, для активации ковалентной связи молекул с графеном. После промывки образцов в этиловом спирте СТМ- и СТС-эксперименты были выполнены в СВВ при 78 К. ТФП-расчеты проводились с использованием пакета PWscf из программного обеспечения Quantum ESPRESSO в приближении локальной плотности состояний с параметризацией Пердью–Цангера [64].

СТМ-изображения графена на пластинах β-SiC/Si(001) до функционализации демонстрировали типичную структуру нанодоменов шириной 5–30 нм и длиной 20–200 нм, вытянутых в направлениях [110] и [1$\bar{1}$0] решетки β-SiC (рис. 11a). СТМ-изображения с атомным разрешением (рис. 11c) показывают сотовую структуру решетки графена в центре доменов. Функционализация графена молекулами феназина приводит к существенным изменениям СТМ-изображений поверхности (рис. 11d). Тем не менее, наблюдаемые перепады высот на изображениях гибридной структуры сопоставимы с измеренными для чистого графена (рис. 11b и e), что говорит о достаточно равномерном покрытии поверхности молекулами феназина. СТМ-изображения небольших участков гибридной системы феназин/графен демонстрируют локальное упорядочение молекул на поверхности (рис. 11f). Молекулярный слой проявляет ближний порядок с прямоугольной элементарной ячейкой с параметрами 4×5 Å. С помощью данных СТМ высокого разрешения и ТФП-расчетов была предложена модель графена, модифицированного молекулами феназина (рис. 12). Согласно этой модели, молекулы ориентированы почти перпендикулярно поверхности графена, и каждая молекула присоединена к каждому восьмому атому углерода нанодомена графена, который меняет свою гибридизацию с sp^2 на sp^3. Высокая плотность молекулярного слоя на поверхности графена, его адаптация к топологии поверхности графена и стабильность в процессе СТМ-измерений подтверждают предположение о ковалентной связи молекул с графеном.

Обработка ультразвуком в спиртовом растворе и/или отжиг образцов феназин/графен/SiC(001) в СВВ при 200 °C не меняет молекулярный состав на поверхности, подтверждая образование ковалентной связи между феназином и графеном. Предполагается, что при освещении фотоактивированный электрон графена перемещается к молекуле феназина и происходит формирование химической связи между молекулой и графеном. Тот факт, что освещение раствора диазониевой соли феназина (без графена) белым светом не приводило к реакции или разложению молекул, подчеркивает значение графена и его электронов для протекания фотохимической реакции. Установлено, что в темноте реакция между графеном и молекулами феназина не происходит. Исследования методом рамановской спектроскопии также свидетельствуют о ковалентной модификации поверхности графена молекулами феназина под влиянием света [63].

Электронные свойства феназин-графеновой гибридной системы были изучены с помощью сканирующей туннельной спектроскопии (рис. 13). СТС-спектры чистого графена до ковалентной модификации демонстрируют отсутствие запрещенной зоны, что типично для бесщелевого (не имеющего запрещенной зоны) материала. СТС-спектры модифи-

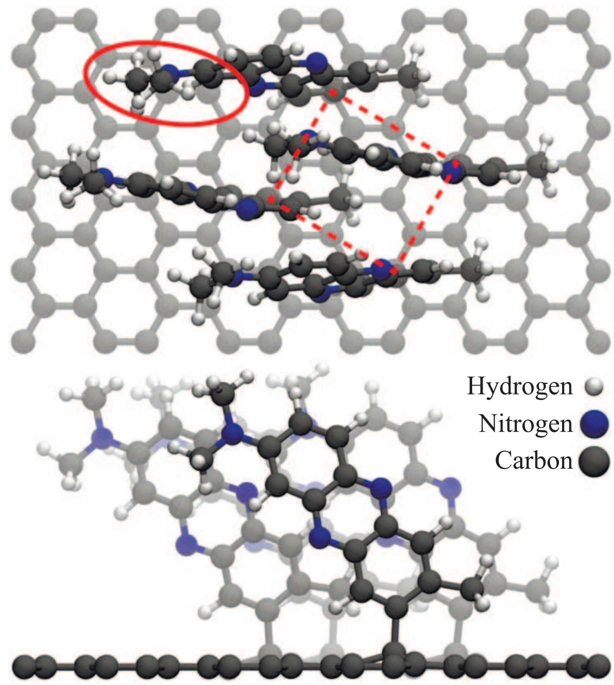

Рис. 12. (Цветной онлайн) Модель поверхности графена, модифицированной молекулами феназина (вид сверху и сбоку). Элементарная ячейка молекулярного верхнего слоя выделена пунктирной линией. Овал указывает на верхнюю часть молекулы феназина, которая видна на СТМ изображении [23]

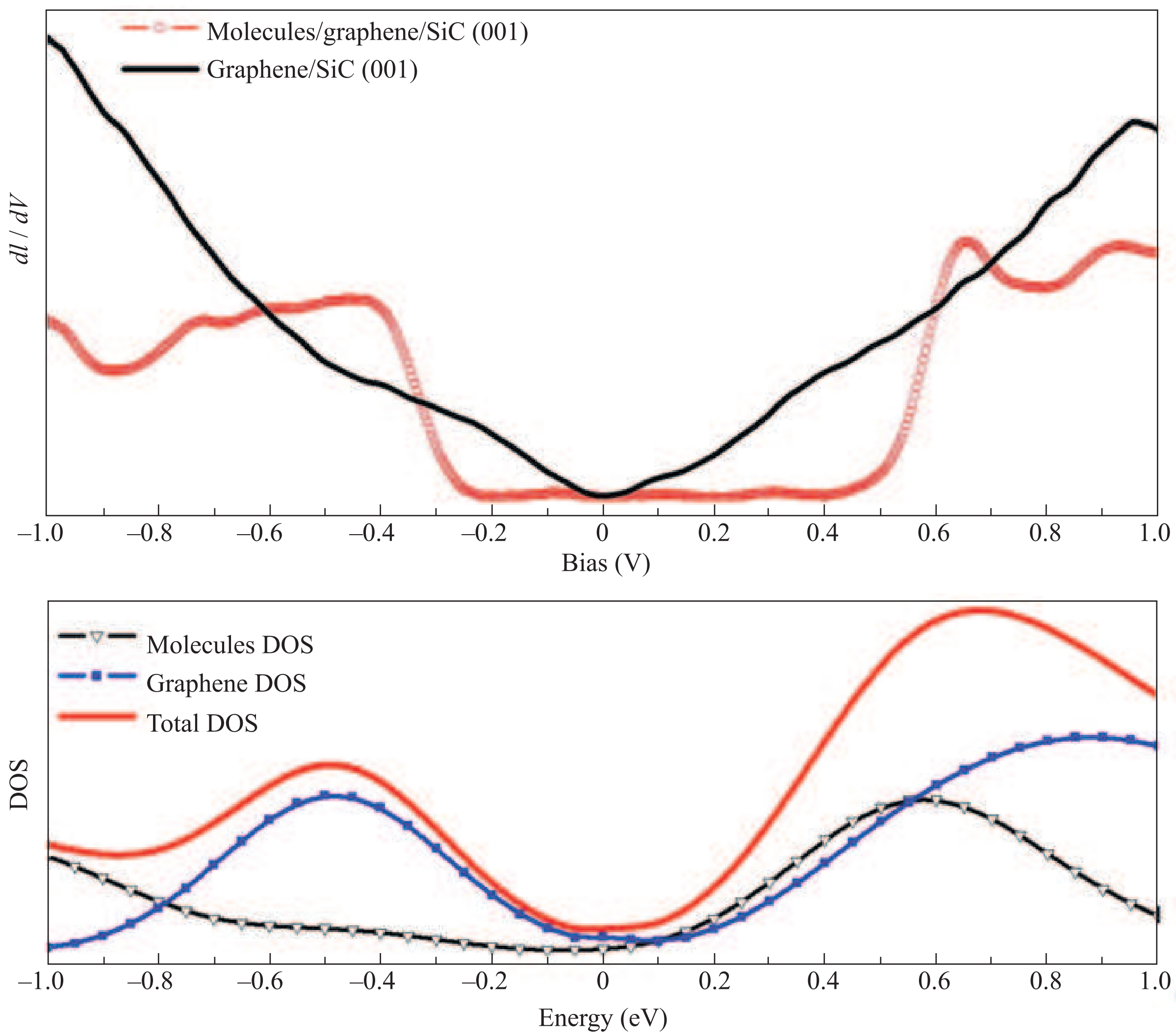

Рис. 13. (Цветной онлайн) СТС-спектры, измеренные для образцов графен/SiC(001) и феназин/графен/SiC(001) (вверху) и рассчитанная полная плотность состояний (DOS) для гибридной структуры феназин/графен (внизу, красная линия). Плотности состояний, отвечающие графену и молекулам в гибридной структуре, показаны синим и черным цветом соответственно [23]

цированного феназином графена, измеренные для структуры, показанной на рис. 11d и f, демонстрируют ширину запрещенной зоны ~ 0.8 эВ (рис. 13). ТФП-расчеты плотности состояний для молекул и графена в гибридной структуре показывают, что плотность занятых состояний вблизи уровня Ферми в основном определяется электронной структурой графена. В свою очередь, плотность незаполненных состояний вблизи уровня Ферми определяется электронной структурой как молекул, так и графена. Это подтверждает образование гибридной структуры феназин/графен с большой запрещенной зоной в результате ковалентной модификации графена молекулами феназина.

Стоит отметить, что большой интерес представляет модификация атомной и электронной структуры графена на SiC(001) с помощью соединений, использующихся в органической полупроводниковой микроэлектронике, например, в солнечных батареях, светодиодах, полевых транзисторах, лазерах и сенсорах. В частности, представляет интерес модификация графена молекулами фталоцианина F_xCuPc ($x = 0, 4, 16$), которые, согласно теоретическим расчетам [65], могут формировать планарные структуры на графене и изменять его свойства (например, перенос заряда может приводить к открытию щели в графене). Эти исследования важны, например, для разработки органических полевых транзисторов и солнечных элементов [66] методом электронно-лучевой литографии на графеновой подложке.

Заключение. Изучен механизм послойного роста графена на технологичных пластинах β-SiC/Si(001). Продемонстрирован управляемый синтез одно-, двух- и трехслойного графена в условиях сверхвысокого вакуума. Показано, что синтез графенового покрытия может быть остановлен при достижении желаемой толщины графенового покрытия. Показано, что непрерывные системы нанополос графена с одним предпочтительным направлением границ могут быть синтезированы на вицинальных подложках с малыми (менее четырех градусов) углами отклонения от плоскости SiC(001).

Исследования транспортных свойств упорядоченных систем нанополос графена, синтезированных на вицинальных подложках, показали открытие транспортной щели, превышающей 1 эВ, при температурах ниже 100 K. Температурная зависимость сопротивления системы графен/β-SiC/Si(001) может быть объяснена в рамках 1D и 2D модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при температурах ниже и выше 100 K соответственно.

Результаты магнетотранспортных измерений и теоретических расчетов показали, что наличие границ с сильным изгибом графенового слоя вблизи них приводит к положительному магнетосопротивлению в графене, синтезированном на пластинах β-SiC/Si(001). Сильная зависимость магнетосопротивления от температуры может быть объяснена с учетом локализованных электронных состояний на границах и большого спин-орбитального взаимодействия в изогнутом слое вблизи границ нанодоменов.

Показано, что ковалентная модификация графена молекулами феназина приводит к образованию гибридной структуры феназин/графен с шириной запрещенной зоны ~ 0.8 эВ.

Полученные результаты демонстрируют возможность создания новых наноструктур на поверхности β-SiC для разработки приборов спинтроники и наноэлектроники на базе графена.

Работа выполнена в рамках госзадания Российской Федерации при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 17-02-01139, 17-02-01291 и 20-02-00489.

---

1. P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
2. 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).
3. A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, and A. van Tooren, Surf. Sci. **48**, 463 (1975).
4. C. Berger, Z. Li, T. Song, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, J. Phys. Chem. B **108**, 19912 (2004).
5. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, Nature Mater. **8**, 203 (2009).
6. M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **103**, 226803 (2009).
7. V. Yu. Aristov, G. Urbanik, K. Kummer, D. V. Vyalikh, O. V. Molodtsova, A. B. Preobrajenski, C. Hess, B. Büchner, I. Vobornik, J. Fujii, G. Panaccione, Yu. A. Ossipyan, and M. Knupfer, Nano Lett. **10**, 992 (2010).
8. A. N. Chaika, O. V. Molodtsova, A. A. Zakharov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, I. V. Shvets, and V. Y. Aristov, Nano Res. **6**, 562 (2013).
9. A. N. Chaika, O. V. Molodtsova, A. A. Zakharov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, S. V. Babenkov, M. Portail, M. Zielinski, B. E. Murphy, S. A. Krasnikov, O. Lübben, I. V. Shvets, and V. Y. Aristov, Nanotechnology **25**, 135605 (2014).
10. A. N. Chaika, V. Y. Aristov, and O. V. Molodtsova, Prog. Mater. Sci. **89**, 1 (2017).
11. H.-C. Wu, A. N. Chaika, T.-W. Huang et al. (Collaboration), ACS Nano **9**, 8967 (2015).
12. A. Ouerghi, M. Ridene, A. Balan, R. Belkhou, A. Barbier, N. Gogneau, M. Portail, A. Michon, S. Latil, P. Jegou, and A. Shukla, Phys. Rev. B **83**, 205429 (2011).
13. N. Gogneau, A. Balan, M. Ridene, A. Shukla, and A. Ouerghi, Surf. Sci. **606**, 217 (2012).
14. A. Ouerghi, A. Balan, C. Castelli, M. Picher, R. Belkhou, M. Eddrief, M. G. Silly, M. Marangolo, A. Shukla, and F. Sirotti, Appl. Phys. Lett. **101**, 21603 (2012).
15. S. Abe, H. Handa, R. Takahashi, K. Imaizumi, H. Fukidome, and M. Suemitsu, J. Appl. Phys. **50**, 70102 (2011).
16. E. Velez-Fort, M. G. Silly, R. Belkhou, A. Shukla, F. Sirotti, and A. Ouerghi, Appl. Phys. Lett. **103**, 83101 (2013).
17. N. Gogneau, A. Ben Gouider Trabelsi, M. G. Silly, M. Ridene, M. Portail, A. Michon, M. Oueslati, R. Belkhou, F. Sirotti, and A. Ouerghi, Nanotechnol. Sci. Appl. **7**, 85 (2014).
18. P. Hens, A. A. Zakharov, T. Iakimov, M. Syväjärvi, and R. Yakimova, Carbon **80**, 823 (2014).
19. M. Suemitsu, S. Jiao, H. Fukidome, Y. Tateno, I. Makabe, and T. Nakabayashi, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 94016 (2014).
20. В. Ю. Аристов, УФН **171**, 801 (2001).

21. V. Yu. Aristov, A. N. Chaika, O. V. Molodtsova, S. V. Babenkov, A. Locatelli, T. O. Menteş, A. Sala, D. Potorochin, D. Marchenko, B. Murphy, B. Walls, K. Zhussupbekov, and I. V. Shvets, ACS Nano **13**, 526 (2019).
22. H.-C. Wu, A. N. Chaika, M.-C. Hsu et al. (Collaboration), Nat. Commun. **8**, 14453 (2017).
23. N. N. Sergeeva, A. N. Chaika, B. Walls, B. E. Murphy, K. Walshe, D. P. Martin, B. D. O. Richards, G. Jose, K. Fleischer, V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, I. V. Shvets, and S. A. Krasnikov, Nanotechnology **29**, 275705 (2018).
24. B. Gupta, M. Notarianni, N. Mishra, M. Shafiei, F. Iacopi, and N. Motta, Carbon **68**, 563 (2014).
25. S. V. Babenkov, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, L. Glaser, I. Shevchuk, F. Scholz, J. Seltmann, and J. Viefhaus, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **777**, 189 (2015).
26. P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, and D. A. Muller, Nature **469**, 389 (2011).
27. A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson, Nature Mater. **6**, 858 (2007).
28. H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi, Phys. Rev. B **77**, 75413 (2008).
29. C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009).
30. S. Doniach and M. Šunjić, J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 285 (1970).
31. D. A. Shirley, Phys. Rev. **55**, 4709 (1972).
32. C. J. Powell, J. Electron Spectrocs. Relat. Phenomena **47**, 197 (1988).
33. M. Krawczyk, L. Zommer, A. Kosinski, J. W. Sobczak, and A. Jablonski, Surf. Interface Anal. **38**, 644 (2006).
34. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, Surf. Interface Anal. **43**, 689 (2011).
35. E. L. Shirley, L. J. Terminello, A. Santoni, and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **51**, 13614 (1995).
36. S. Rusponi, M. Papagno, P. Moras, S. Vlaic, M. Etzkorn, P. M. Sheverdyaeva, D. Pacilé, H. Brune, and C. Carbone, Phys. Rev. Lett. **105**, 246803 (2010).
37. B. Gupta, E. Placidi, C. Hogan, N. Mishra, F. Iacopi, and N. Motta, Carbon **91**, 378 (2015).
38. I. Zutic, J. Fabian, and S. DasSarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
39. W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian, Nat. Nanotechnol. **9**, 794 (2014).
40. N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, Nature **448**, 571 (2007).
41. B. Dlubak, M.-B. Martin, C. Deranlot, B. Servet, S. Xavier, R. Mattana, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert, Nat. Phys. **8**, 557 (2012).
42. M. V. Kamalakar, C. Groenveld, A. Dankert, and S. P. Dash, Nat. Commun. **6**, 6766 (2015).
43. H. Dery, P. Dalal, Ł. Cywiński, and L. J. Sham, Nature **447**, 573 (2007).
44. R. R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, T. Thomson, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, Nat. Phys. **8**, 199 (2012).
45. H. González-Herrero, J. M. Gómez-Rodriguez, P. Mallet, M. Moaied, J. J. Palacios, C. Salgado, M. M. Ugeda, J.-Y. Veuillen, F. Yndurain, and I. Brihuega, Science **352**, 437 (2016).
46. Z. Wang, C. Tang, R. Sachs, Y. Barlas, and J. Shi, Phys. Rev. Lett. **114**, 016603 (2015).
47. P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-Sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumslaff, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, Nature **531**, 489 (2016).
48. Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Nature **444**, 347 (2006).
49. D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas, Phys. Rev. B **74**, 155426 (2006).
50. M. F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, J. B. Oostinga, A. F. Morpurgo, and S. Tarucha, Nat. Nanotechnol. **4**, 383 (2009).
51. M. I. Katsnelson, *Graphene: carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2012).
52. R. Balog, B. Jörgensen, L. Nilsson et al. (Collaboration), Nature Mater. **9**, 315 (2010).
53. M. Z. Hossain, M. A. Walsh, and M. C. Hersam, J. Am. Chem. Soc. **132**, 15399 (2010).
54. D. Haberer, D. V. Vyalikh, S. Taioli, B. Dora, M. Farjam, J. Fink, D. Marchenko, T. Pichler, K. Ziegler, S. Simonucci, M. S. Dresselhaus, M. Knupfer, B. Büchner, and A. Grüneis, Nano Lett. **10**, 3360 (2010).
55. R. Phillipson, C. J. Lockhart de la Rosa, J. Teyssandier, P. Walke, D. Waghray, Y. Fujita, J. Adisoejoso, K. S. Mali, I. Asselberghs, C. Huyghebaert, H. Uji-i, S. De Gendt, and S. De Feyter, Nanoscale **8**, 20017 (2016).
56. M. Garnica, D. Stradi, S. Barja, F. Calleja, C. Diaz, M. Alcami, N. Martin, A. L. Vázquez de Parga, F. Martin, and R. Miranda, Nat. Phys. **9**, 368 (2013).
57. K. S. Mali, J. Greenwood, J. Adisoejoso, R. Phillipson, and S. De Feyter, Nanoscale **7**, 1566 (2015).
58. J. Greenwood, T. H. Phan, Y. Fujita, Z. Li, O. Ivasenko, W. Vanderlinden, H. van Gorp, W. Frederickx, G. Lu, K. Tahara, Y. Tobe, H. Uji-i, S. F. L. Mertens, and S. De Feyter, ACS Nano **9**, 5520 (2015).

59. G. Bottari, M. A. Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodriguez-Perez, D. M. Guldi, A. Hirsch, N. Martin, F. D'Souza, and T. Torres, Chem. Soc. Rev. **46**, 4464 (2017).
60. S. Eigler and A. Hirsch, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **53**, 7720 (2014).
61. A. Criado, M. Melchionna, S. Marchesan, and M. Prato, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **54**, 10734 (2015).
62. Y.-F. Zhang, Y. Zhang, G. Li, J. Lu, Y. Que, H. Chen, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, X. Lin, Y.-Y. Zhang, S. Du, S. T. Pantelides, and H.-J. Gao, Nano Res. **10**, 3377 (2017).
63. D. P. Martin, A. Tariq, B. D. O. Richards, G. Jose, S. A. Krasnikov, A. Kulak, and N. N. Sergeeva, Chem. Commun. **53**, 10715 (2017).
64. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
65. J. Ren, S. Meng, Y.-L. Wang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, and E. Kaxiras, J. Chem. Phys. **134**, 194706 (2011).
66. J. L. Yang, S. Schumann, R. A. Hatton, and T. S. Jones, Organic Electronics **11**, 1399 (2010).