

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ПРОЕКТУ В ЦЕЛОМ

Одна из основных задач проекта состояла в исследовании кристаллической структуры графена легированного атомами азота на ступенчатой поверхности с различной плотностью ступеней. Для этого использовался специально подготовленный монокристалл c-W цилиндрической формы. На первом этапе проекта эпитаксиально сформированные на его поверхности слои Ni изучались методом дифракции медленных электронов (LEED). Далее, удалось получить легированный азотом эпитаксиальный графен высокого кристаллического качества на поверхности Ni/c-W. На втором этапе проекта изучалась корреляция плотности и структуры ступеней со свойствами легированного графена. Во второй год реализации проекта результаты были опубликованы в научной статье.

Другое направление исследований проекта было сосредоточено на изучении влияния молекулярного кислорода на чистые системы графен/кобальт с различной кристаллической структурой. При адсорбции на данные системы молекулярный кислород диссоциирует и интеркалируется в атомарной форме. На первом этапе проекта было проведено сравнительное исследование влияния термического воздействия молекулярным кислородом на хорошо ориентированные (монокристаллические) и разориентированные (поликристаллические) системы графен/Co(0001). Фотоэлектронная эмиссионная микроскопия (PEEM) и сканирующая электронная микроскопия (SEM) позволили визуализировать протекание процессов на микромасштабе. Результаты сопоставлены с полученными ранее данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) и спектроскопии поглощения (NEXAFS), на основе чего в первый год реализации проекта была опубликована научная статья. В ходе исследования воздействия кислорода на чистые системы графен/кобальт была обнаружена возможность визуализировать доменные границы в поликристаллическом графене. Морфология поверхности до и после воздействия кислородом была изучена при помощи SEM. Результаты исследований позволили сделать выводы о природе наблюдаемого в микроскопии контраста и легли в основу корректной интерпретации данных PEEM и LEEM. На втором году реализации проекта полученные результаты были опубликованы в научной статье.

В первый год реализации проекта, на основе системы графена легированного атомами бора на поверхности Co(0001) [B-графен/Co(0001)], были проведены эксперименты по адсорбции атомарного водорода и кислорода. Обнаружено, что система B-графен вступает в необратимую реакцию с атомарным кислородом. Это выражается в активном окислении примесных центров. Таким образом её дальнейшее изучение на втором этапе проекта не являлось целесообразным. Завершить эксперименты по воздействию атомарного водорода оказалось невозможно, поскольку все эксперименты с использованием соответствующего оборудования оказались отложены по причине карантинных ограничений вызванных COVID-19.

Раздел 1. Свойства N-графена на ступенчатых поверхностях Ni

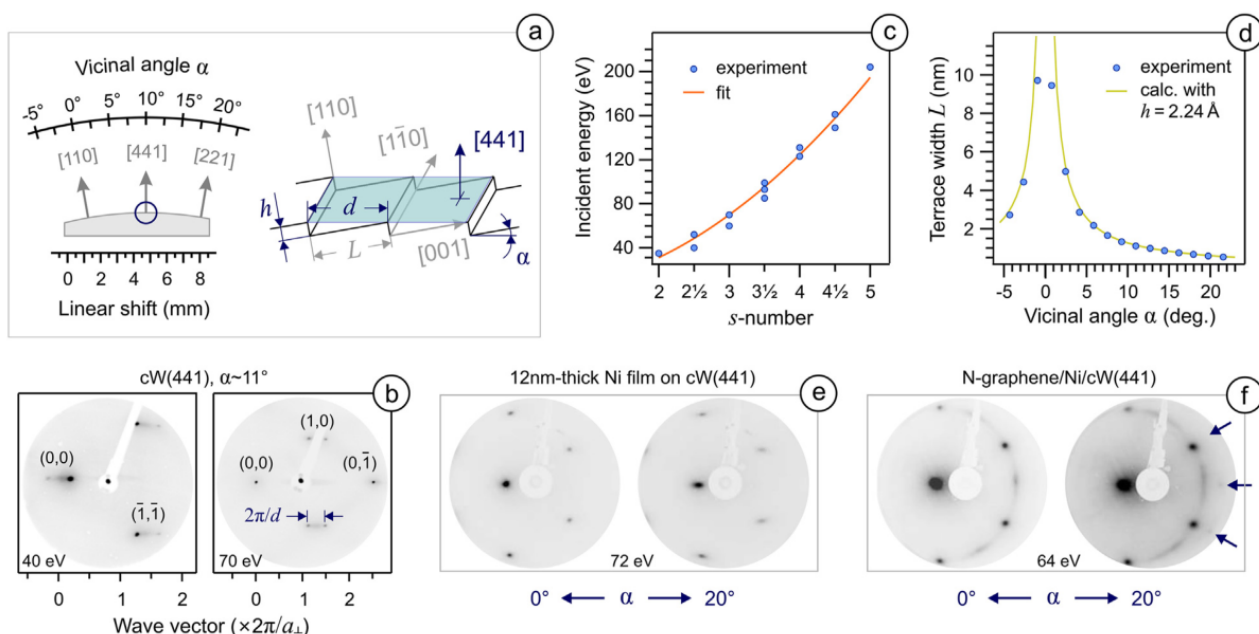


Рисунок 1. Схематическое изображение и результаты ДМЭ анализа кристаллической структуры (a-d) монокристалла cW(441), (e) плёнки Ni и (f) системы N-графен/Ni/cW(441).

В первую очередь рассматривалась структура поверхности подложки, на которой формировалась система. На рисунке 1(a-d) представлены схематическое изображение и результаты анализа LEED цилиндрического кристалла W(441) [cW(441)], подготовленного к напылению плёнки Ni. Варьируя энергию первичного пучка электронов E и регистрируя изменение профиля выбранного рефлекса, определена характерную высоту ступеней h для каждой грани. На рисунке 1(b) показаны примеры LEED картин, снятые при энергиях 40 и 70 eV в области грани (441). Результаты анализа LEED картин представлены на рисунке 1(c). Установлено, что средняя высота ступеней $h = 2.32 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с межплоскостным расстоянием 2.24 \AA в направлении $[110]$ объёмного кристалла вольфрама. Получается, что террасы разделены в основном одноатомными ступенями, по крайней мере, в области небольших углов α . На рисунке 1(d) представлены значения ширины террас L , для разных граней cW(441), определённые из LEED эксперимента. Размеры террас ожидаемо уменьшаются при удалении от (110) грани и с увеличением угла среза α . Также, среднюю ширину террасы можно вычислить непосредственно из значений α и высоты ступеней h : $L = h/\tan \alpha$, где $h = 2.24 \text{ \AA}$, если допустить, что подавляющее большинство ступеней всех граней имеют высоту в один атом. Данная зависимость $L(\alpha)$ представлена на рисунке 1(d) сплошной линией. Предположение об одноатомной высоте ступеней подтверждается хорошим согласием значений L , определённых исходя из расщепления рефлексов ДМЭ и геометрии кристалла cW(441).

Рассмотрим далее структуру плёнки никеля и N-графена, сформированных последовательно на поверхности cW(441). На рисунке 1(e) представлены LEED картины после напыления 12 нм никеля и отжига при 300°C . В области (110) грани вольфрама наблюдаются чёткие одиночные рефлексы, что говорит о хорошем упорядочении плёнки никеля с образованием поверхности (111). Отходя от грани W(110), наблюдается плавное изменение LEED картин: рефлексы террас Ni(111) вытягиваются вдоль направления $[001]$

подложки вольфрама. Такая картина соответствует ступенчатым поверхностям Ni с террасами (111) переменной ширины [M. Henzler, Appl. Phys. 9, 11 (1976)].

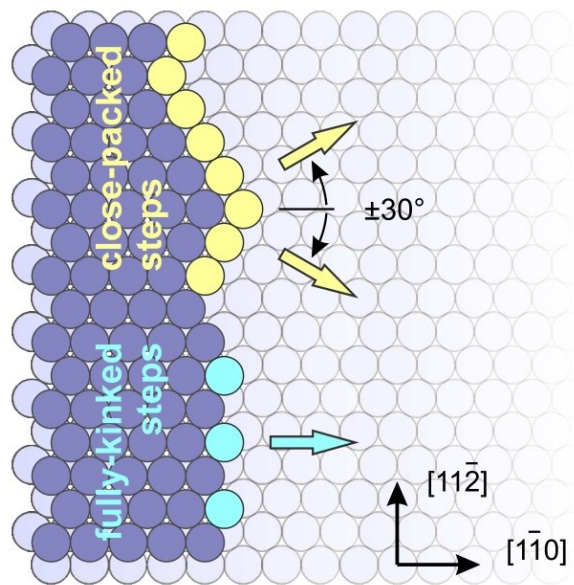


Рисунок 2. Схематическое изображение различной атомной структуры на краях ступеней, которые характерны для вицинальных поверхностей Ni(111), где массивы ступеней упорядочены вдоль направления $[1\bar{1}0]$.

Однослойный эпитаксиальный N-графен был синтезирован методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) из молекул s-триазина ($C_3H_3N_3$) при 610°C . В LEED картинах, помимо гексагонального узора, наблюдаются дуги и рефлексы, повернутые на 30° относительно структуры (1×1) , что свидетельствует о наличии разориентированных доменов в графене. Кроме того, при $\alpha > 5^\circ$, появляются слабые дополнительные рефлексы ближе к краям LEED картин, которые отмечены стрелками на рисунке 1(f). Положение данных рефлексов не меняется при сканировании в направлении перпендикулярном изгибу образца. Таким образом, они, наиболее вероятно, являются результатом дифракции на плоскостях нанofасеток, отклоненных от поверхности (111). Однако, рефлексы от фасеток едва заметны даже при достаточно больших углах α , и LEED картины определяются преимущественно дифракцией на доменном N-графен/Ni(111). Также отметим, что в нашем случае рефлексы от фасеток формируют ряды в трех направлениях, что говорит о нарушении строгой ориентации ступеней. Это объясняется тем, что подложка cW(441) строго определяет ориентацию пленки никеля. Таким образом, полученная пленка никеля изогнута в направлении $[1\bar{1}0]$, а её ступени имеют структуру с одноатомными изломами (так называемая “fully-kinked” структура), край которой параллелен направлению $[11\bar{2}]$, как показано на рисунке 2. При этом форма краев ступеней может изменяться в результате локальной перестройки, в ходе которой одноатомные изломы преобразуются в зигзагообразные края, состоящие из плотноупакованных сегментов, повернутых на $\pm 30^\circ$ от направления $[11\bar{2}]$. Рост N-графена может благоприятствовать такой перестройке, поскольку в отличие от чистого графена или h-BN, покрывает поверхность Ni(111) не идеально ориентированным, а поликристаллическим слоем, который состоит из доменов, повернутых друг относительно друга на разные углы (обычно близкие к 0° и $\pm 30^\circ$). Как результат, наблюдаемые в LEED картинах системы N-графен/Ni/cW(441) рефлексы нанofасеток позволяют идентифицировать, хотя и слабый, но эффект локальной группировки ступеней как с зигзагообразными, так и с прямыми краями.

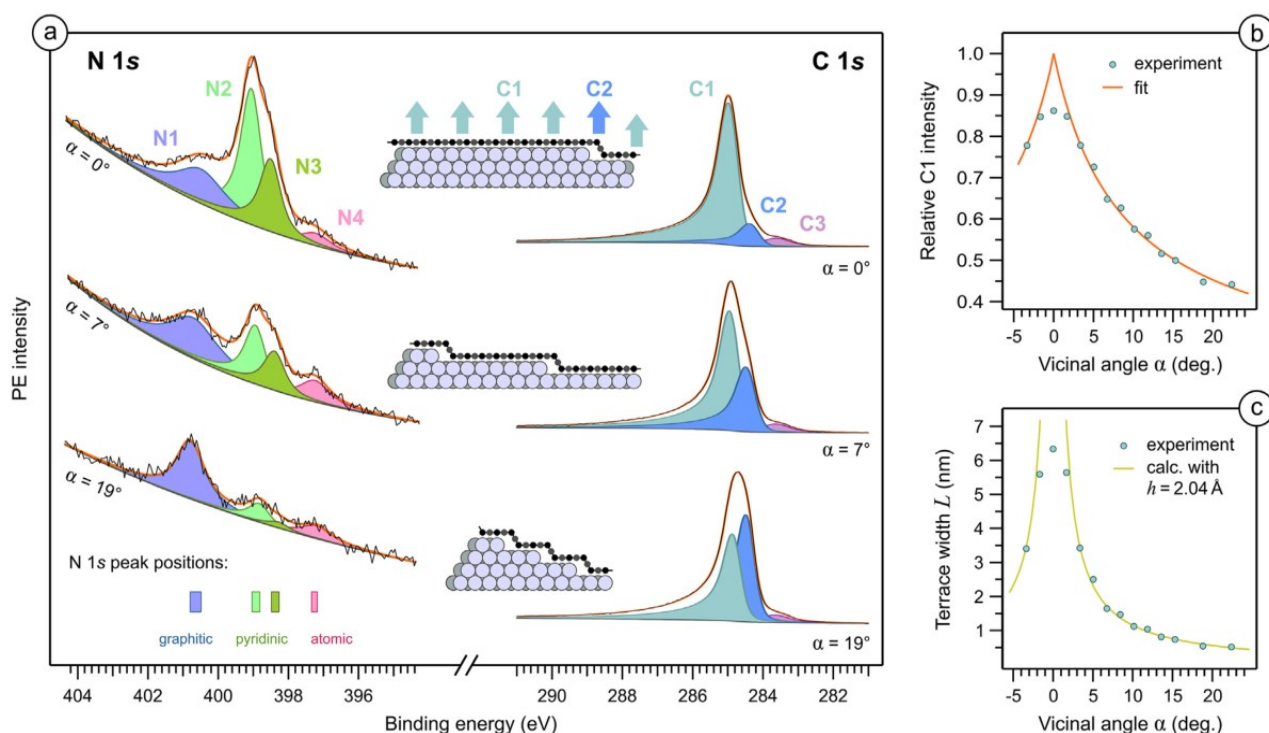


Рисунок 3. (a) XPS спектры в области N 1s и C 1s основных уровней, полученные для системы N-графен/Ni/cW(441) при различных вицинальных углах α . Изображения в центральной части иллюстрируют изменение геометрии системы при разных α . Энергии связи, полученные из анализа компонент в измеренных N 1s спектрах, обозначены прямоугольниками. (b) Зависимость интенсивности C1 от α (закрашенные кружки) и её аппроксимация (сплошная линия). (c) Изменение средней ширины террасы L от α , определенное для системы N-графен/Ni/cW(441) из данных XPS (закрашенные кружки) и из уравнения $L = h/\tan\alpha$ (сплошные линии).

Далее изучалось как конкретная структура подложки влияет на форму XPS спектров, полученных для образца N-графена. На рисунке 3(a) показаны N 1s и C 1s спектры, измеренные в точках с разными вицинальными углами α . Спектры C 1s демонстрируют наличие трех компонент. Компонента C3 связана с карбидным углеродом в подложке. Компонента C1 при энергии связи 285 эВ относится к N-графену на плоских участках террас Ni(111), в то время как энергия связи компоненты C2 (284.5 эВ) свидетельствует о наличии в N-графене областей, слабо связанных с подложкой. Согласно литературе, ее наличие связывают либо с атомами C в области границ и дефектов, либо с повернутыми доменами, слабо связанными с металлической подложкой. Наличие компоненты C2 при $\alpha = 0^\circ$ может быть объяснено этими же причинами. Как видно из рисунка 3(a), с увеличением α интенсивность C1 уменьшается, а компонента C2 сильно растет. Это предполагает увеличение площади поверхности подложки, которая покрыта квази-свободным N-графеном. Анализа экспериментальных данных позволил установить, что основной вклад в интенсивность C2 связан с квази-свободными участками N-графена на краях террас (111).

На рисунке 3(b) представлена зависимость относительной интенсивности компоненты C1 для различных вицинальных углов α . Её анализ позволил определить связь ширины террас L от вицинального угла α . Обнаружено, что квази-свободный N-графен покрывает около 25% искривленной поверхности Ni даже при столь малых углах, как 5° , и эта площадь превышает 50% при $\alpha > 15^\circ$. Поскольку квази-свободный графен преимущественно образуется

на краях террас, последние должны иметь большую длину, чтобы обеспечить большую долю квази-свободного N-графена в общем покрытии. Из рисунка 2 видно, что длина краев с одноатомными изломами может быть увеличена за счет преобразования их прямого фронта в зигзагообразные линии, состоящие из плотноупакованных сегментов. Поскольку террасы перестают быть прямоугольными, то зависимость $L(\alpha)$ в действительности отражает корреляцию средней площади террас (111) от α .

Для того чтобы изучить влияние ступенчатой структуры подложки на концентрацию и химическое окружение примесных атомов N, внедренных в N-графен, были рассмотрены спектры N 1s остовных уровне системы. Данные спектры показаны на рисунке 3(а) и хорошо описываются четырьмя компонентами при каждом α . Установлено, что компонента N1, обладающая наибольшей энергией связи, относится к примесным атомам N в графитовой конфигурации. Интенсивная двухкомпонентная линия в середине спектра (компоненты N2 и N3) относится к пиридиновым примесям в N-графене. Двойная структура линии объясняется наличием двух неэквивалентных позиций пиридиновых атомов N по отношению к поверхности Ni(111). Компонента N4 связана с атомами N, растворенными в никелевой подложке.

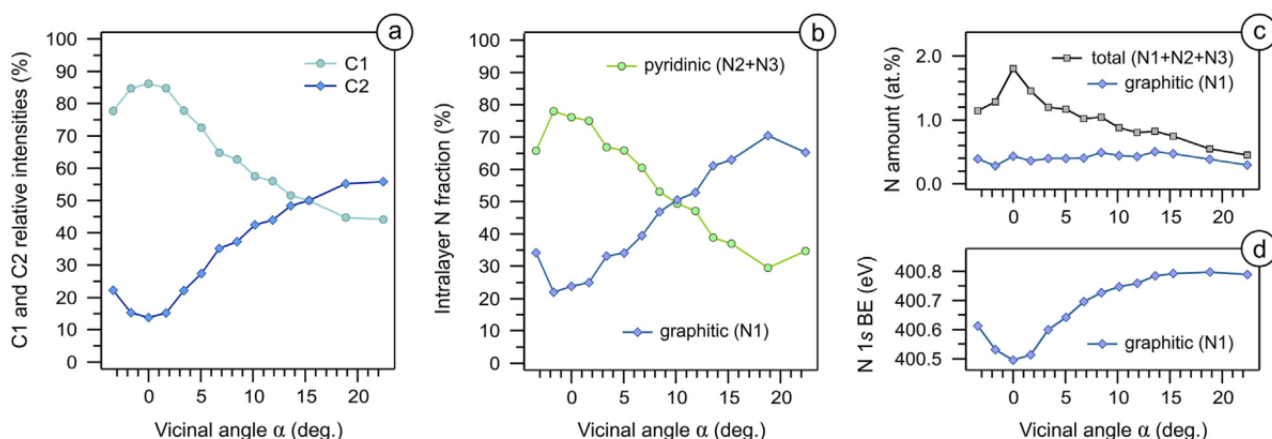


Рисунок 4. Количественный анализ на основе XPS спектров (а) C 1s и (b,c) N 1s, измеренных в различных точках поверхности системы N-графен/Ni/cW(441). (d) Зависимость энергии связи графитовой компоненты N 1s в зависимости от α .

Далее в работе было определено влияние, оказываемое структурой подложки на концентрацию графитовых и пиридиновых N-центров. Соответствующие зависимости представлены на рисунке 4. Из рисунка 4(с) видно, что общая концентрация внедренных атомов N уменьшается с увеличением α , в то время как согласно данным представленным на рисунках 4(b,c) доля графитовых N-центров увеличивается. Примечательно, что зависимости интенсивностей C2 и N1 ведут себя схожим образом, что верно и для пары C1 и (N2+N3). Из этих наблюдений сделан вывод, что сила связи между N-графеном и подложкой Ni является важным параметром, который влияет на тип примесных N-центров, преобладающих после CVD синтеза. Так, пиридиновая конфигурация является основной формой N-центров в областях, где N-графен прочно связан с подложкой Ni. Вблизи краев ступеней, где взаимодействие между графеном и подложкой ослаблено, наблюдается обратная ситуация: количество пиридиновых N-центров значительно снижается и начинают преобладать графитовые N-центры.

Представленные в разделе 1 результаты опубликованы в научном журнале Carbon, использованы аспирантом при написании выпускной квалификационной работы и будут использованы в его диссертационной работе.

Раздел 2. Изучение интеркаляции кислорода в высокоупорядоченные и поликристаллические системы графен/Co(0001)

Образцы однослойного графена были синтезированы методом CVD на монокристаллических пленках Co(0001) толщиной 15 нм, выращенных на поверхности монокристаллов W(110) в условиях сверхвысокого вакуума. Синтез поликристаллического графена проводился из молекул пропилена (C_3H_6) при давлении 10^{-6} мбар и температуре подложки 620°C в течение 15 мин. Хорошо ориентированный (1×1) графен был получен при температуре синтеза 670°C .

На рисунке 5 (PEEM) и рисунке 6 (SEM) представлены изображения поверхности поликристаллического графена на разных этапах эксперимента. В случае PEEM изображения представляют распределение интенсивности фотоэмиссии, а контраст зависит от разницы в плотности фототока, которая коррелирует с работой выхода поверхности. В случае SEM яркость обуславливается коэффициентом вторичной эмиссии. Данные микроскопии позволили наглядно подтвердить достоверность всех результатов проведенного ранее XPS анализа и сделать выводы о формировании оксида кобальта. Доказана следующая последовательность процесса интеркаляции. На начальных этапах кислород проникает в интерфейс графен/Co через дефекты и доменные границы в слое графена, ослабляет химические связи между подложкой и графеном, и хемосорбируется на поверхности кобальта. Площадь интеркалированного графена растет, и его граница (фронт интеркаляции) распространяется со временем. Доказано наличие областей графена с различным уровнем легирования (большой и меньший эффект *p*-допирования). В частности, показано что присутствие графена предотвращает эффективное окисление кобальта и может служить кратковременным защитным слоем. Известно, что механизм окисления кобальта включает извлечение атомов Co из поверхностного слоя, после чего атомы кислорода встраиваются под поверхность. Когда кобальт покрыт графеном, предполагается, что энергетический барьер для изменения положений поверхностных атомов Co должен быть выше, однако, диффузия кислорода приводит к латеральному росту оксидов под графеном.

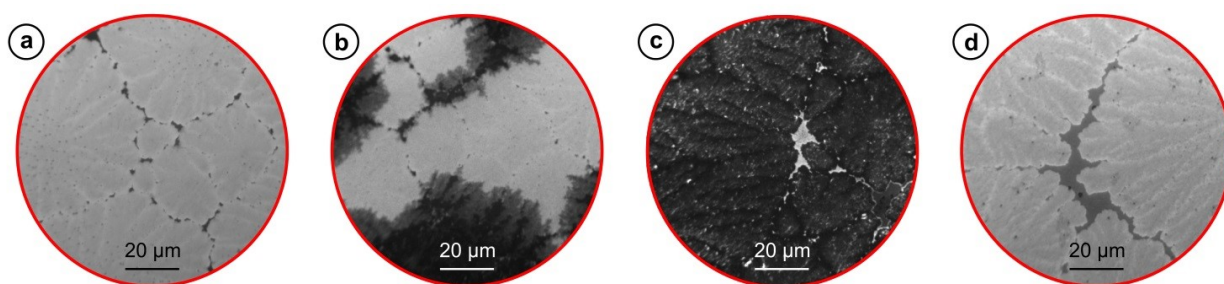


Рисунок 5. Изображения PEEM (a) чистого, (b) частично интеркалированного, (c) полностью интеркалированного и (d) деинтеркалированного поликристаллического графена на поверхности Co(0001).

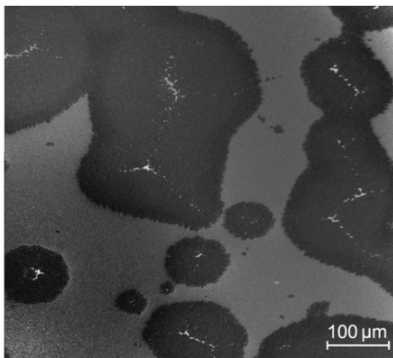


Рисунок 6. SEM изображение частично интеркалированного поликристаллического графена на поверхности $\text{Co}(0001)$.

Представленные на рисунке 7 изображения РЕЕМ для ориентированной системы графен/ $\text{Co}(0001)$ позволили сделать выводы о наблюдаемых ранее в XPS различиях в интеркаляции и травлении поликристаллических и ориентированных систем. А именно, скорость интеркаляции в случае ориентированного графена значительно ниже, а скорость его травления заметно выше. В то время как в случае разориентированного графена проникновение кислорода в основном начинается через непокрытые области Co , ориентированный графен непрерывно покрывает поверхность Co и интеркаляция требует создания дефектов. Предполагается, что в ориентированной системе графен/ Co происходит локальное травление на атомных ступенях. Однако малость протравленных участков не позволяет обнаружить их в РЕЕМ. Таким образом, площадь начальных дефектов в разориентированном слое графена значительно больше, чем локальные вытравленные участки в ориентированном графене, что объясняет разницу в скорости интеркаляции. В случае травления скорость определяется влиянием металлической подложки, поскольку наличие связи графен-металл снижает энергетический барьер для удаления атома углерода из графена. Весь разориентированный слой графена быстро отделяется от поверхности $\text{Co}(0001)$ при интеркаляции, что замедляет травление графена. Напротив, ориентированный графен интеркалируется медленно, и его значительная часть остается связанной с кобальтовой подложкой в течение долгого времени. Следовательно, при длительной экспозиции кислорода, ориентированный графен подвергается значительно большему травлению. Доказано также, что деинтеркаляция кислорода приводит к частичному восстановлению графена в его исходное состояние, в котором он сильно связан с кобальтом.

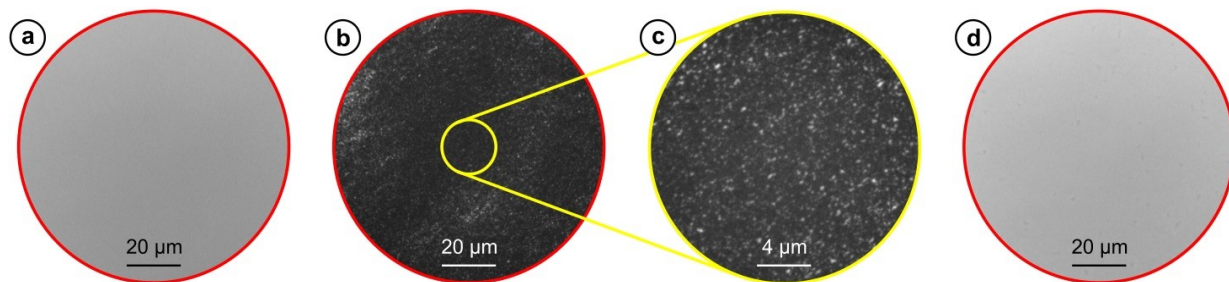


Рисунок 7. Изображения РЕЕМ (a) чистого, (b,c) интеркалированного и (d) деинтеркалированного ориентированного графена на поверхности $\text{Co}(0001)$.

Кроме этого, полученные в ходе работы результаты указывают на возможность использования интеркаляции кислорода для визуализации доменов в графене, что представляет высокий практический интерес с точки зрения контроля качества получаемых образцов. Возможность визуализации была отдельно исследована при помощи SEM и соответствующие изображения для разных стадий интеркаляции представлены на рисунке 8.

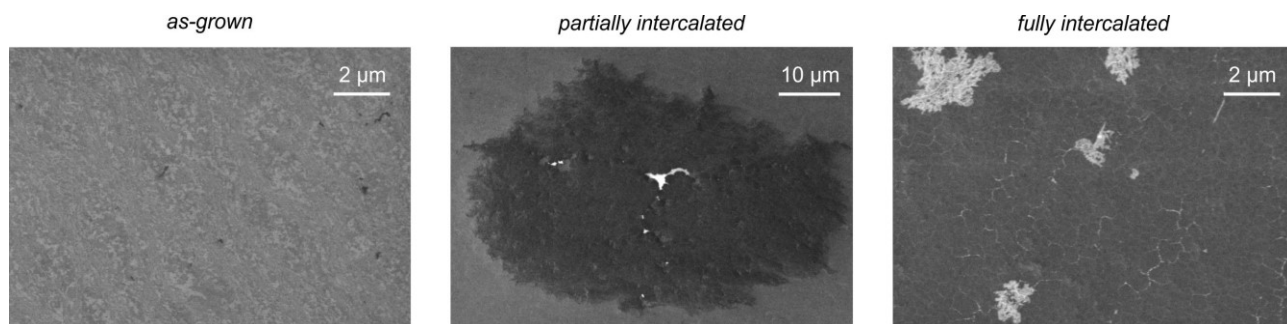


Рисунок 8. Изображения SEM поверхности поликристаллического образца графен/Co(0001) на разных стадиях интеркаляции кислорода.

В случае свежеприготовленного образца SEM изображение указывает на масштабную неоднородность поверхности. После частичной интеркаляции на изображении различимы светлые и темные участки. Светлые участки соответствуют областям, где графен сильно связан с подложкой кобальта, а темные – тем, где взаимодействие графена с подложкой ослаблено из-за интеркалированного кислорода. Белые участки в центре интеркалированной области соответствуют окисленному кобальту. После полной интеркаляции в SEM изображении четко проявляется тонкая белая сетка по всей площади поверхности.

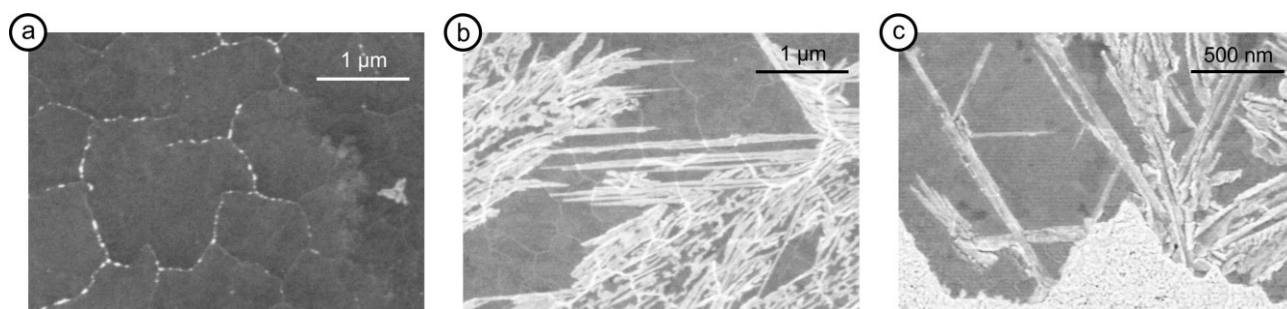


Рисунок 9. Изображения SEM полностью интеркалированного поликристаллического графена на поверхности Co(0001).

Наблюдаемая на рисунках 8 и 9 белая сетка отражает контуры отдельных областей графена, образованных в результате его растрескивания во время интеркаляции. В действительно, поликристаллический графен на поверхности Co растянут примерно на 0.6% по сравнению со свободным графеном. При интеркаляции кислорода сильное взаимодействие с подложкой существенно ослабевает, и напряжение, накопленное в графене, высвобождается. При этом растрескивание графена происходит по границам разориентированных графеновых доменов, поскольку атомы, образующие доменные стенки,

гораздо слабее связаны друг с другом. В этом отношении наблюдаемую сетку можно интерпретировать как карту доменных границ.

При растрескивании графена подложка кобальта подвергается прямому воздействию кислорода. Таким образом, при интеркаляции кислорода происходит локальное окисление подложки, и вдоль сетки появляются многочисленные яркие пятна, как видно из рисунка 9(а). Это также объясняет изменение интенсивности сетки на крупном SEM изображении на рисунке 8 (справа). Кроме того, наблюдаемая сетка позволила сделать выводы относительно участков окисленного кобальта. На рисунке 9(b,c) представлены SEM изображения, на которых окисленные области имеют белый цвет и имеют игольчатую форму. Сетка непрерывно проходит как по неокисленным, так и по окисленным участкам поверхности, что хорошо видно на рисунке 9(b). Согласно этому наблюдению, оксидные области кобальта расположены под графеном. Обнаружено, что оксидные области имеют направленный характер и в основном повернуты друг относительно друга на угол 60° , что хорошо видно на рисунке 9(c). Это указывает на то, что оксидные области образуются вдоль атомных рядов подложки. Следовательно, несмотря на то, что графен препятствует прямому окислению кобальта, проникновение кислорода через трещины в графене приводит к образованию оксида путем латерального роста за счет диффузии кислорода.

По результатам представленным в разделе 2 написаны и опубликованы две научные статьи в журналах Journal of Physical Chemistry C (на 1 этапе реализации проекта) и Applied Surface Science (на 2 этапе реализации проекта). Полученные результаты также будут использованы в диссертационной работе аспиранта.

Раздел 3. Адсорбция атомарного водорода и кислорода на системе В-графен/Co(0001)

Образцы В-графена были получены CVD синтезом из молекул триэтилборана ($C_6H_{15}B$), при температуре $670^\circ C$ в течение 15 мин. Согласно данным LEED полученные системы характеризуются (1x1) высокоориентированной структурой интерфейса.

Согласно результатам представленным на рисунках 10 и 11 обработка атомарным водородом приводит к уширению основной компоненты в C 1s спектре (285 эВ), снижению интенсивностей компонент C-B (283.5 эВ) и C-2B (282.5 эВ), отвечающих связям углерода с одним и двумя атомами бора, соответственно, и увеличению отношения интенсивностей C 1s : B 1s. В целом, полученные результаты указывают на предпочтительную адсорбцию водорода на атомах бора, в результате чего фотоэлектронный сигнал от B 1s уровня затухает больше, чем от C 1s уровня. В то же время более активный спад интенсивности компонент C-B и C-2B по сравнению с основной компонентой свидетельствует о выраженной адсорбции водорода на атомах углерода, связанных непосредственно с примесями бора. Также отметим, что уширение основной компоненты C 1s уровня может быть объяснено многокомпонентной структурой данного пика, вызванной адсорбцией водорода на атомах графена вдали от примесей.

Частичное восстановление формы C 1s спектра и уменьшение соотношения интенсивностей C 1s : B 1s при экспозициях 120 и 360 Л (этапы 5 и 6), является следствием длительной экспозиции образца вблизи горячего капилляра водородной пушки и частичной десорбции атомарного водорода. То, что данный эффект связан именно с нагревом поверхности кристалла, доказывает дополнительная 40 Л экспозиция образца, охлаждённого до 160 К. Эффект десорбции атомарного водорода впоследствии становится заметен, когда температура образца поднимается до 250 К.

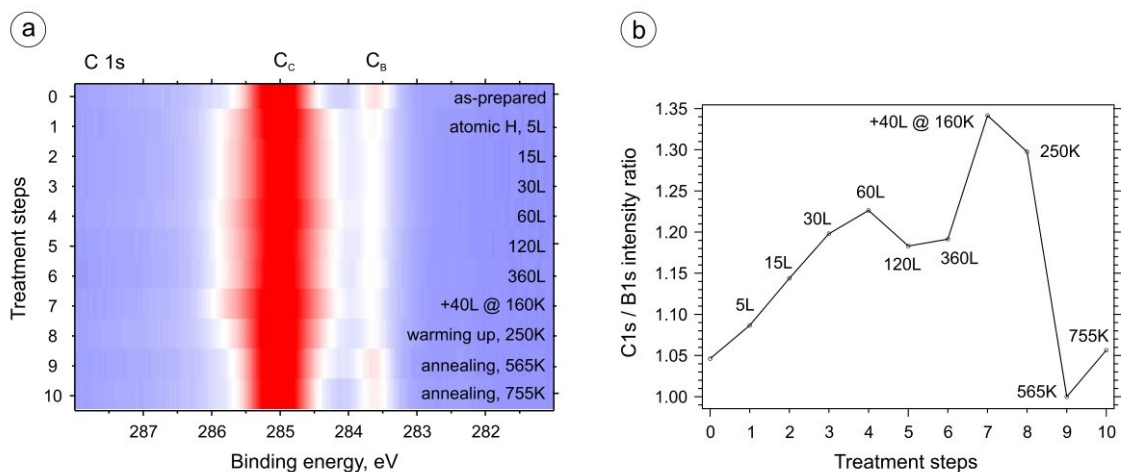


Рисунок 10. Изменение распределения (а) интенсивности фотоэмиссии C 1s уровня и (b) соотношения интенсивностей C 1s и B 1s пиков на разных этапах эксперимента. Температура образца при обработке водородом на этапах 1–6 комнатная, на этапе 7 — 160 К. Спектры записаны при энергии фотонов 320 эВ.

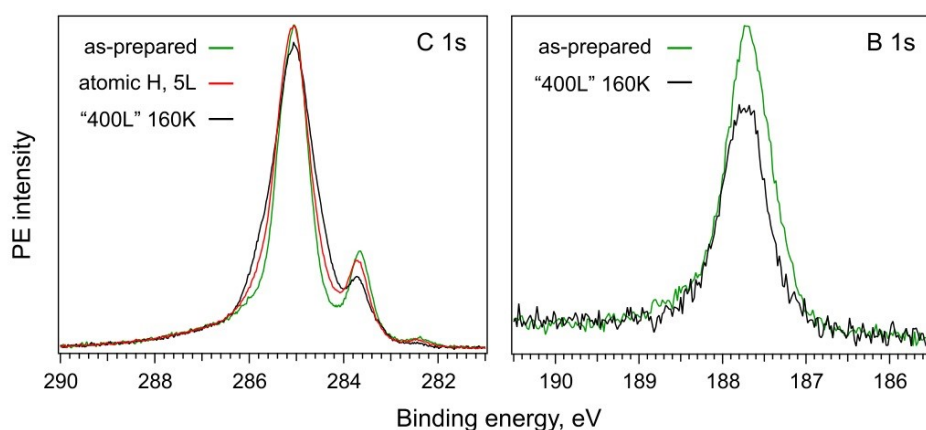


Рисунок 11. C 1s и B 1s спектры до и после обработки системы В-графен/Co(0001) максимальной дозой атомарного водорода (этап 7 на рисунке 10). Для C 1s уровня также приведён спектр после обработки образца минимальной дозой (этап 1).

Последующий прогрев до 755 К приводит к почти полному восстановлению формы C 1s и B 1s спектров и соотношению интенсивностей C 1s : B 1s (рисунок 12), что говорит о полной обратимости воздействия атомарного водорода.

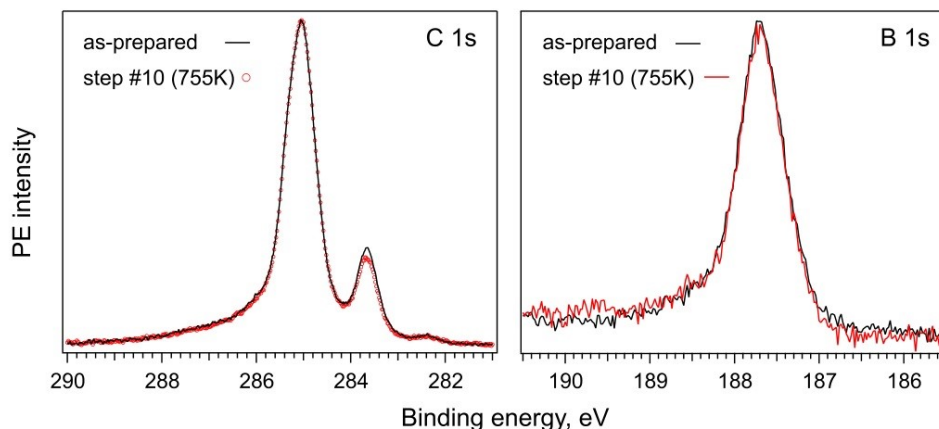


Рисунок 12. Восстановление формы C 1s и B 1s спектров системы В-графен/Co(0001) после отжига при температуре 755 К в течение 15 мин (этап 10 на рисунке 10).

Результаты воздействия на систему атомарным кислородом представлены на рисунке 13. Малые дозы атомарного кислорода (5 Л) приводят к заметному уменьшению интенсивности C-В и C-2В компонент в C 1s спектре. При этом существенно изменяется форма B 1s спектра, в котором доминирующим становится новый широкий пик, сдвинутый относительно первоначального на 4.5 эВ в сторону больших энергий связи. При увеличении экспозиции этот пик становится асимметричным и сдвигается, а другие компоненты в B 1s спектре исчезают. Наиболее вероятно, что данный пик свидетельствует об образовании оксидных структур бора (B_xO_y) на поверхности. В C 1s спектре появляются компоненты, связанные с формированием эпоксидных и карбонильных групп в графене, а спектр O 1s при этом состоит из двух компонент. Часть кислорода интеркалируется под графен с образованием оксида кобальта. Основная компонента C 1s спектра после максимальной экспозиции (60 Л) оказывается сдвинута относительно C-C пика исходного В-графена на ~ 0.4 эВ в сторону меньших энергий связи, что указывает на частичное ослабление взаимодействия графена с подложкой. В целом можно заключить, что система В-графен вступает в необратимую реакцию с атомарным кислородом, что выражено в активном окислении примесных центров, а её дальнейшее изучение не является целесообразным.

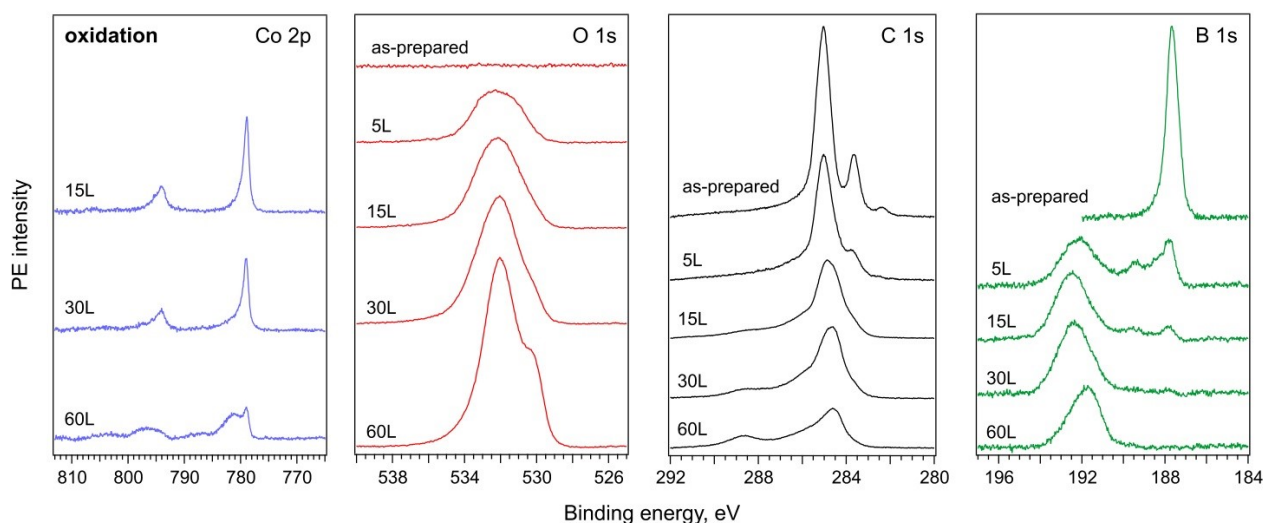


Рисунок 13. Изменение спектров Co 2p, O 1s, C 1s и B 1s основных уровней в процессе обработки системы В-графен/Co(0001) атомарным кислородом. Спектры записаны при энергии фотонов 880, 650, 320 и 270 эВ соответственно.