

ФОРМИРОВАНИЕ КВАЗИСВОБОДНОГО ГРАФЕНА С ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ В ТОЧКЕ ДИРАКА ПРИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ АТОМОВ РЬ ПОД ГРАФЕН НА Re(0001)

Д. А. Естюнин^а, И. И. Климовских^а, В. Ю. Ворошнин^а, Д. М. Состина^а,

Л. Петацца^{б*}, Г. Ди Санто^{б**}, А. М. Шикин^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Россия

^б Elettra Sincrotrone Trieste
34149, Trieste, Italy

Поступила в редакцию 21 марта 2017 г.

Управление электронной структурой графена представляет собой одну из важнейших задач в современной физике конденсированного состояния. В данной работе методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и дифракции медленных электронов проводились исследования графенового монослоя, синтезированного на поверхности Re(0001) с последующей интеркаляцией атомов РЬ. Интеркаляция атомов РЬ под графен наблюдалась при температурах прогрева подложки свыше 500 °С. Было установлено, что интеркаляция атомов РЬ приводит к тому, что графен становится квазисвободным с одновременным формированием в точке Дирака локальной запрещенной зоны. При изменении температуры подложки при формировании системы графен/Pb/Re(0001) наблюдалось изменение величины формируемой запрещенной зоны. При прогреве системы при температуре 620 °С величина запрещенной зоны составляла 0.3 эВ, при температуре прогрева 830 °С запрещенная зона становилась больше 0.4 эВ. На основании полученных данных было сделано заключение о том, что основной причиной образования запрещенной зоны является гибридизация π -состояний графена с $5d$ -состояниями рения, проходящими вблизи точки Дирака π -состояния графена.

DOI: 10.7868/S0044451017110050

1. ВВЕДЕНИЕ

Графен, представляющий собой монослой атомов углерода с гексагональным расположением и характеризующийся линейной дисперсией электронных π -состояний в области точки K зоны Бриллюэна [1–3], в последнее время представляет огромный интерес для изучения вследствие своих уникальных электронных свойств [4, 5], благодаря которым графен является многообещающим материалом для применения в нанoeлектронике и спинтронике [6]. При этом для эффективного использования графена в нанoeлектронике необходимо изучение модификации свойств графена при взаимодействии с различными подложками и исследование возможности изменения электронной структуры графена с целью

получения запрещенной зоны вблизи уровня Ферми, необходимой для функционирования графенового транзистора [7], при сохранении линейной дисперсии электронных π -состояний и основных уникальных электрофизических свойств графена.

Электронные свойства графена в значительной степени определяются выбором подложки, на которой он синтезирован. В случае таких подложек, как Pt [8, 9], Ir [10], Cu [11, 12], наблюдается слабое взаимодействие графена с подложкой и графен характеризуется близкой к линейной дисперсией π -состояний в окрестности точки Дирака. При этом положение точки Дирака смещается по энергии ниже уровня Ферми при синтезе на подложках Ir(111) на 0.1 эВ и Cu(111) на 0.3–0.4 эВ, а для графена на поверхности Pt(111) точка Дирака смещается выше уровня Ферми на 0.1–0.2 эВ. Взаимодействие с этими металлами приводит лишь к слабому изменению электронной структуры графена, и большинство свойств, характерных для свободного графена,

* L. Petaccia

** G. Di Santo

сохраняется. Таким образом, графен на данных подложках можно считать квазисвободным. В случае же таких подложек, как Ru [13], Ni [14, 15], Re [16], графен является сильно связанным с подложкой. При этом дираковский конус разрушается, и дисперсия вблизи точки K уже не является линейной, как в случае квазисвободного графена. Это сопровождается смещением π -состояний графена в сторону больших энергий связи: для графена на Ni(111) на 1.5–1.7 эВ и для Ru(0001) приблизительно на 2 эВ. Другой интересной, но малоизученной системой является графен, сформированный на подложке Re(0001). Для данной системы характерна сильная связь графена с подложкой, энергия связи π -состояния в Γ -точке зоны Бриллюэна составляет порядка 10 эВ [16]. Более того, посредством сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) было показано, что графен, выращенный непосредственно на поверхности сверхпроводящего Re(0001), также проявляет сверхпроводящие свойства [17]. Таким образом, графен на рении представляет интерес как для фундаментальных исследований, так и для практических применений.

Известно, что сильное взаимодействие графена с подложкой приводит к разрушению дираковского конуса электронных состояний графена. Тем не менее при помощи интеркаляции различных атомов под графен, к примеру, Pb [18, 19], Bi [20–22], Au [14, 22–25], Cu [14, 22, 23, 26], можно отделить его от подложки и уменьшить взаимодействие между графеном и подложкой. Это приводит к тому, что графен в подобных системах становится квазисвободным. Интеркалированные атомы за счет взаимодействия с графеном также могут изменять его электронную структуру. Наиболее интересным результатом данного взаимодействия является образование запрещенной зоны между π - и π^* -состояниями с сохранением уникальных электронных свойств графена. Подобный результат наблюдался в работе [16] при интеркаляции атомов Ag под графен на Re(0001). К возможным причинам образования запрещенной зоны можно отнести нарушение симметрии А- и В-подрешеток графена [21, 27], гибридизацию с состояниями подложки или с состояниями интеркалированных атомов [22–24] и индуцированное спин-орбитальное (ИСО) взаимодействие [28, 29]. Величина ИСО-взаимодействия возрастает пропорционально заряду ядра [22], поэтому наибольший интерес в этой области представляет интеркаляция тяжелых атомов [9, 20, 22, 23, 30], в том числе Pb [31, 32].

В данной работе методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) были проведены исследования графена, выращенного методом крекинга пропилена на поверхности Re(0001) с последующей интеркаляцией атомов Pb. Исследование включало в себя определение необходимой температуры прогрева для интеркаляции атомов Pb под графен и изучение изменений электронной структуры графена при увеличении температуры прогрева подложки для интеркаляции. В работе показано, что в синтезированной системе формируется запрещенная зона между верхним и нижним конусами Дирака, ширина которой изменяется при увеличении температуры прогрева системы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ

Измерения ФЭСУР проводились в сверхвысоком вакууме с давлением порядка $4 \cdot 10^{-11}$ мбар на канале BadElPh синхротрона Elettra с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов $h\nu = 34$ эВ при температуре образца 16 К при помощи анализатора с угловым разрешением SPECS Phoibos 150 с 2D-CCD-детектором с угловой апертурой 30° [33]. Ввиду особенностей оборудования ФЭСУР измерения проводились в направлении ГК. Для получения дисперсионных зависимостей в направлении перпендикулярном ГК измерялись азимутальные карты и строились срезы в нужном направлении.

Образец Re(0001) был приготовлен несколькими циклами последовательного прогрева в атмосфере кислорода при давлении $5.5 \cdot 10^{-8}$ мбар и температуре около 1000°C в течение 10 мин и отжига до температур около 1300°C в течение 1 мин. Во время последнего цикла был осуществлен прогрев в атмосфере кислорода с последующим отжигом при меньшей температуре около 1100°C . Влияние кислорода на улучшение качества графена, полученного методом крекинга, исследовалось в работе [34]. Авторы работы показали, что при наличии небольшого количества кислорода на поверхности подложки при крекинге возможно выращивание графеновых монослоев большего размера с меньшим количеством дефектов, при этом было показано, что свойства графена не изменяются. Графен был приготовлен крекингом этилена на поверхности Re(0001) при давлении $5.1 \cdot 10^{-7}$ мбар этилена в камере и температуре подложки около 820°C в течение 15 мин. Напыление атомов свинца проводилось путем испарения кусоч-

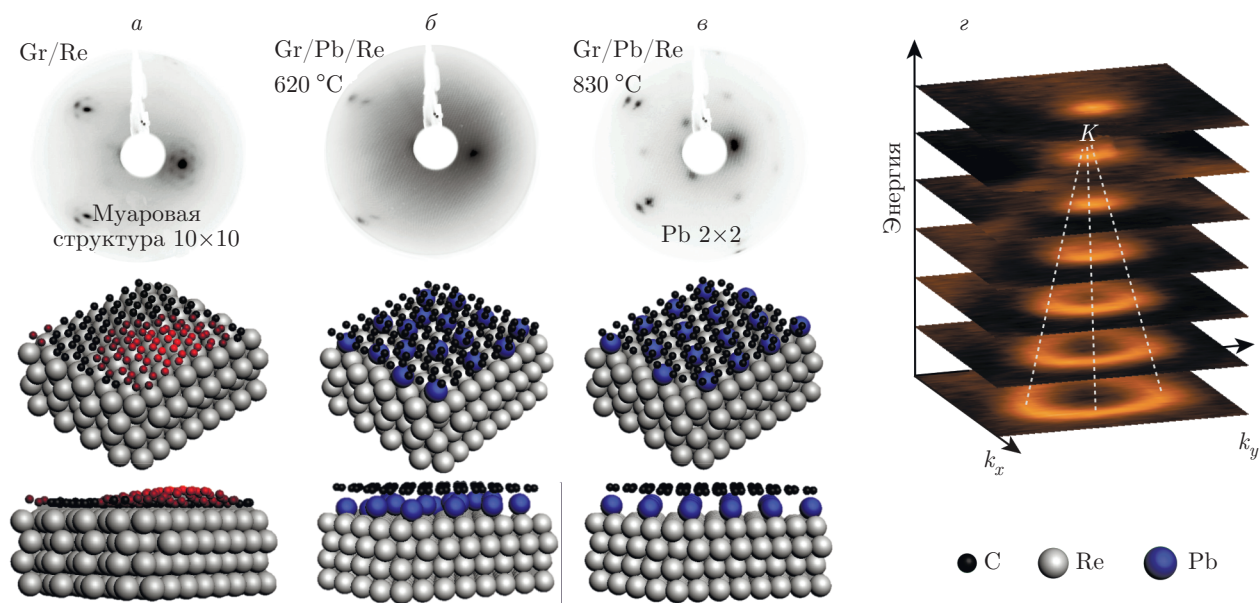


Рис. 1. (В цвете онлайн) Изображения полученные с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ) для систем Gr/Re (а), Gr/Pb/Re(0001) при прогреве до 620 °С (б) и 830 °С (в). Под каждой картиной ДМЭ приведено возможное схематичное изображение полученной структуры, где атомы рения изображены серым цветом, атомы Рb — синим, атомы углерода — черным (на рис. а — черным и красным). На рис. г приведены срезы по энергии дисперсионной зависимости для системы Gr/Pb/Re(0001), полученные методом ФЭСУР

ка свинца при прогреве посредством электронной бомбардировки. Контроль скорости напыления осуществлялся при помощи кварцевых микровесов. Интеркаляция атомов свинца проводилась в несколько этапов, на каждом из которых измерялись ДМЭ и ФЭСУР. Каждый этап соответствовал прогреву системы при определенной температуре в течение 5–15 мин, шаг по температуре между каждой парой соседних этапов составлял около 150 °С.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследования кристаллической структуры поверхности на каждом этапе формирования системы Gr/Pb/Re(0001) измерялись картины дифракции медленных электронов (рис. 1). На рис. 1а представлена картина ДМЭ для графена, синтезированного на поверхности Re(0001). Наличие муаровой структуры (10 × 10) на рис. 1а является характерной особенностью для графена, сформированного на подложке Re(0001) [35]. Данная структура возникает из-за несоответствия параметров решеток графена ($a = 2.46 \text{ \AA}$) и Re(0001) ($a = 2.76 \text{ \AA}$). Слой графена, выращенный на подложке Re(0001), сильно искривляется в перпендикулярном направлении и имеет периодически буклированную структуру. В

результате появляется суперструктура (10 × 10) относительно графена или (9 × 9) относительно решетки рения. На картине ДМЭ рис. 1а данная периодическая структура проявляется в качестве дополнительных рефлексов вокруг главных. Схематически решетки графена и рения приведены на рис. 1а. Подобная деформация кристаллической решетки графена приводит к тому, что одна часть атомов расположена ближе к поверхности рения, а другая дальше, в результате величина взаимодействия между атомами подложки и графена непостоянна. Это означает, что образуются сильносвязанные (S) и слабосвязанные (W) с подложкой области графена [35].

На рис. 1б представлена картина ДМЭ для графена на Re(0001) после напыления Рb и прогрева при температуре 620 °С (далее Gr/Pb/Re (620 °С)). Видно, что после прогрева исчезает муаровая структура, но при этом достаточно яркими остаются рефлексы, соответствующие решетке графена. На картине ДМЭ отсутствуют рефлексы, связанные с упорядочением интеркалированных атомов Рb. Можно предположить, что атомы Рb разупорядочены под графеном. Схематичное изображение полученной структуры приведено на рис. 1б. После прогрева системы Gr/Pb/Re(0001) при температуре 830 °С

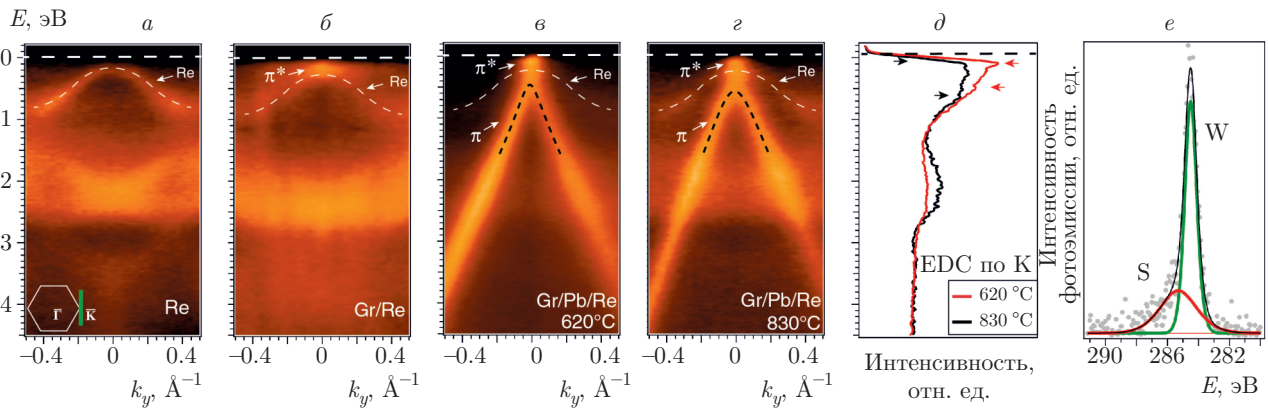


Рис. 2. Дисперсионные зависимости в направлении, перпендикулярном ГК зоны Бриллюэна состояний чистого Re(0001) (а), π -состояний графена в системе Gr/Re(0001) (б) и в системе Gr/Pb/Re(0001) при температурах прогрева до 620 °С (в) и 830 °С (г), снятые при энергии фотонов $h\nu = 34$ эВ. Срез по энергии (д) при значении $k_y = 0$ дисперсионных зависимостей (в) и (г), где стрелками отмечены положения π - и π^* -ветвей для каждого из срезов. $5d$ -уровень в системе Gr/Pb/Re(0001) при температуре прогрева 830 °С (е) и энергии фотонов $h\nu = 360$ эВ, где S-пик отвечает сильносвязанному состоянию, W — слабосвязанному

(далее Gr/Pb/Re (830 °С)) на картине ДМЭ (рис. 1в) проявляются дополнительные рефлексы. Данные рефлексы соответствуют атомам свинца с упорядоченной кристаллической решеткой (2×2) относительно подложки рения. Возможное расположение атомов свинца под графеном для подобной системы приведено на рис. 1в.

Для исследования электронной структуры были измерены ФЭСУР-спектры. После прогрева при температуре 830 °С дисперсионная зависимость состояний графена вблизи точки К зоны Бриллюэна приобретает форму конуса, изображенного в виде 3D-карты на рис. 1г, где представлены срезы по энергии, построенные с помощью измерения азимутальной карты в направлении ГК. Из представленного рисунка видно, что дисперсия характеризуется линейной зависимостью, что соответствует квазисвободному характеру графена.

Для более детального анализа были измерены дисперсионные зависимости электронных состояний для чистого Re(0001), снятые при $k_x = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ в направлении, перпендикулярном ГК, представленные на рис. 2а. Вблизи уровня Ферми электронная структура рения характеризуется набором $5d$ -состояний. Штриховой линией отмечено одно из $5d$ -состояний рения, влияние которого на графен представляет важный предмет изучения в данной работе. Данное состояние имеет колоколообразную форму и при значении $k_y = 0$ его энергия связи составляет 0.2 эВ. После процедуры крекинга пропилена в электронной структуре появ-

ляется особенность, соответствующая π^* -состоянию графена, рис. 2б, расположенная вблизи уровня Ферми, что согласуется с работой [16]. В системе Gr/Re(0001) дираковский конус полностью отсутствует, π -состояние в К-точке зоны Бриллюэна сильно гибридизуется с состояниями рения и оказывается слабо различимым в спектрах.

После напыления атомов свинца и последующего прогрева при температуре 620 °С (рис. 2в) электронная структура графена уже характеризуется близкой к линейной дисперсией π -состояния, доходящей до 0.5 эВ при $k_y = 0$. При этом наблюдается запрещенная зона между π - и π^* -состояниями шириной порядка 0.3 эВ. Аппроксимация с помощью модели сильной связи ветвей дираковского конуса графена на рис. 2в показывает, что конус является слабо искаженным, и, таким образом, графен можно считать квазисвободным. Точка Дирака смещена в сторону больших энергий связи примерно на 0.3 эВ, что вызвано переносом заряда с атомов Pb на графен. Аналогичный результат был получен после интеркаляции слоя свинца под графен на Ir(111) [31, 32]. При прогреве системы при температуре 830 °С (рис. 2г) видно, что нижняя часть конуса Дирака смещается в сторону больших энергий связи приблизительно на 0.1 эВ по сравнению с системой Gr/Pb/Re(620 °С) при $k_y = 0$, рис. 2в. На рис. 2д приведены срезы, сделанные при $k_y = 0$, спектров, показанных на рис. 2в, г. На рис. 2д видно, что интенсивность пика, соответствующего π^* -состоянию системы Gr/Pb/Re (830 °С), значительно

ниже, чем в системе Gr/Pb/Re (620 °C). Можно заключить, что при прогреве при температуре 830 °C π^* -состояние смещается в сторону меньших энергий связи и оказывается на уровне Ферми или даже выше него. При более высокотемпературном прогреве наблюдается увеличение запрещенной зоны между π - и π^* -состояниями. Оценить величину запрещенной зоны по полученным данным затруднительно, так как π^* -состояние находится близко к уровню Ферми, однако можно заключить, что ее ширина не менее 0.4 эВ.

Измерения $C1s$ -уровня графена в системе Gr/Pb/Re (830 °C) при энергии фотонов $h\nu = 360$ эВ, показанные на рис. 2e, также демонстрируют квазисвободный характер графена. В результате буклированной структуры графена $C1s$ -уровень состоит из двух компонент, отвечающих сильносвязанным (S) и слабосвязанным (W) с подложкой областям графена. Интенсивность сильносвязанного состояния при энергии связи 285.3 эВ много меньше интенсивности слабосвязанного состояния при энергии связи 284.5 эВ. Рисунок 2e также свидетельствует о хорошем качестве графенового слоя, так как в нем отсутствуют компоненты $C1s$ -уровня, отвечающие карбидным структурам с энергией связи около 283 эВ [36].

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных данных можно заключить, что интеркаляция атомов Pb приводит к восстановлению квазисвободного характера графена. Помимо этого, в электронной структуре графена наблюдается образование запрещенной зоны между π - и π^* -состояниями, ширина которой может изменяться в зависимости от температуры прогрева и соответствующего расположения атомов Pb. Появление запрещенной зоны можно объяснить следующими причинами: нарушением симметрии А- и В-подрешеток графена, индуцированным спин-орбитальным взаимодействием и гибридизацией с состояниями подложки или с состояниями интеркалированных атомов.

В системе Gr/Pb/Re (830 °C) свинец образует упорядоченную структуру относительно подложки рения, рис. 1в. Стоит подчеркнуть, что вид дисперсионной зависимости слабо изменяется при переходе от системы Gr/Pb/Re (620 °C) к системе Gr/Pb/Re (830 °C), рис. 2в,г. При этом в системе с меньшей температурой прогрева атомы свинца не образуют упорядоченную кристаллическую структуру и расположены произвольным образом под графеном.

Исходя из этого можно предположить, что атомы углерода в графене не имеют выделенных положений над атомами подложки, что в свою очередь не предполагает нарушения симметрии А- и В-подрешеток графена.

Теоретически была предсказана возможность открытия запрещенной зоны шириной до 0.2 эВ при контакте графена с атомами свинца [29] вследствие индуцированного спин-орбитального взаимодействия. Более того, экспериментально было показано открытие запрещенной зоны шириной около 200 мэВ в точке Дирака π -состояния графена в системе Gr/Pb/Pt(111) [32]. Величина запрещенной зоны в исследуемой системе Gr/Pb/Re больше 0.3 эВ при обеих температурах прогрева. В теоретических работах [37] было показано, что ИСО-взаимодействие может усиливаться при расположении атомов свинца в определенных позициях под атомами углерода, а при произвольном расположении атомов образование спин-орбитальной (СО) запрещенной зоны не ожидается. В работе [32] образование запрещенной СО-зоны обосновано расположением атомов свинца в эквивалентных позициях по отношению к графеновой решетке. Однако, в системе Gr/Pb/Re (620 °C) отсутствует периодическая структура атомов свинца под графеном, при этом имеется запрещенная зона порядка 0.3 эВ, что значительно превышает теоретические оценки. Можно заключить, что ИСО-взаимодействие не может объяснить столь большую величину запрещенной зоны и играет не основную роль в ее образовании, как в системе Gr/Pb/Re (620 °C), так и в системе Gr/Pb/Re (830 °C).

Вероятной причиной образования запрещенной зоны является гибридизация π -состояния графена с $5d$ -состояниями рения. Ранее, в работах [22–24] было показано формирование запрещенных зон в π -состоянии графена в системе Gr/Au/Ni(111) за счет эффекта непересечения с $5d$ -состояниями Au. Как видно, одно из d -состояний рения (рис. 3) проходит вблизи точки Дирака графена, что может приводить к образованию запрещенной зоны в данной точке за счет эффекта непересечения.

Интеркаляция атомов Pb приводит к химической связи Pb и Re и отделению графенового слоя от подложки. В результате в электронной структуре графена формируется дираковский конус, образованный π - и π^* -состояниями. Свинец играет важную роль в образовании запрещенной зоны в точке Дирака. В работе [31] теоретические расчеты показывают, что состояния свинца располагаются в промежутке энергий связи от 0.5 эВ и вплоть до

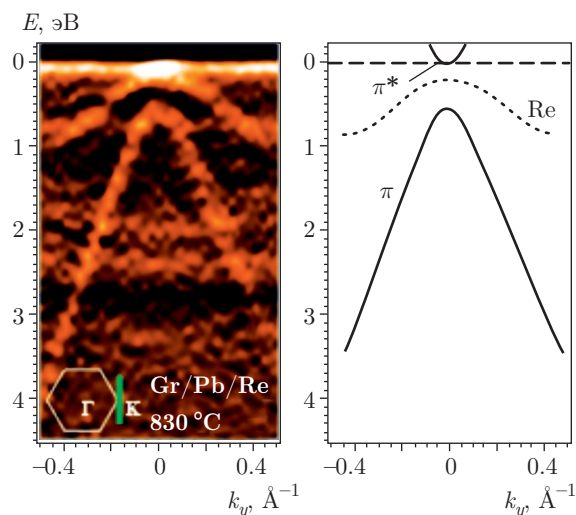


Рис. 3. Вторая производная интенсивности по энергии ($d^2N(E)/dE^2$) ФЭСУР-спектра в направлении, перпендикулярном ГК зоны Бриллюэна системы Gr/Pb/Re (830°C), и ее схематичная структура состояний

уровня Ферми, что дает возможность гибридизации $6p$ -состояний Pb и $5d$ -состояния рения, отмеченного пунктирной линией (рис. 3). Таким образом, гибридизованные орбитали Pb–Re взаимодействуют с графеном, что за счет эффекта непересечения электронных состояний приводит к образованию запрещенной зоны. Как видно на рис. 2*в,г*, при переходе от системы Gr/Pb/Re (620°C) к системе Gr/Pb/Re (830°C) интенсивность состояний рения увеличилась и при этом увеличился размер запрещенной зоны между π - и π^* -состояниями графена. Атомы свинца под графеном образуют упорядоченную структуру рис. 1*в*. Отсюда можно предположить, что в результате упорядочения атомов свинца под графеном увеличивается перекрытие электронных облаков гибридизованных состояний Pb–Re с π -состоянием графена. В свою очередь, это приводит к тому, что усиливается взаимодействие между этими состояниями и увеличивается запрещенная зона в точке Дирака. Тем не менее увеличение запрещенной зоны также может быть обусловлено усилением внутреннего индуцированного спин-орбитального взаимодействия за счет взаимодействия электронов графена с атомами свинца. Таким образом, причина увеличения запрещенной зоны при упорядочении атомов свинца остается открытым вопросом и требует дальнейшего исследования.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением показано, что для

системы Gr/Re(0001) напыление атомов Pb на поверхность системы с последующим прогревом до температур в области $500\text{--}850^\circ\text{C}$ имеет место интеркаляция атомов свинца под слой графена. В результате интеркаляции графен из сильносвязанного состояния переходит в квазисвободное, при этом π -состояние графена вблизи уровня Ферми оказывается сдвинутым в сторону больших энергий связи. Было показано, что в полученной системе Gr/Pb/Re(0001) формируется запрещенная зона между π - и π^* -состояниями, ширина которой зависит от температуры прогрева системы и соответствующего расположения атомов свинца под графеновым монослоем. При температуре прогрева 620°C запрещенная зона составляет 0.3 эВ, а при температуре 830°C величина запрещенной зоны возрастает до 0.4 эВ. Анализ полученных данных позволяет предположить, что основная причина формирования запрещенной зоны заключается в гибридизации и эффектах непересечения электронных состояний графена с состояниями подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант №15.61.202.2015) и РФФИ (грант №17-12-01047).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
2. A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
4. K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, *Science* **315**, 1379 (2007).
5. 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**, №5696, 666 (2004).
6. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Nature Phot.* **4**, 611 (2010).
7. E. Castro, K. S. Novoselov, S. Morozov, N. Peres, J. L. d. Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 8 (2007).

8. P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. Sutter, *Phys. Rev. B* **80**, 245411 (2009).
9. I. I. Klimovskikh, S. S. Tsirkin, A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, M. V. Filianina, E. V. Zhizhin, E. V. Chulkov, and A. M. Shikin, *Phys. Rev. B* **90**, 235431 (2014).
10. A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 215501 (2006).
11. L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010).
12. S. Gottardi, K. Müller, L. Bignardi, J. C. Moreno-Lopez, T. A. Pham, O. Ivashenko, M. Yablonskikh, A. Barinov, J. Bjök, P. Rudolf, and M. Stöhr, *Nano Lett.* **15**, 917 (2015).
13. W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, and S. Günther, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136102 (2010).
14. A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, and K. Rieder, *Phys. Sol. Stat.* **51**, 2390 (2009).
15. A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A. Shikin, C. Bismas, E. Veskovo, A. Rybkin, D. Marchenko, and O. Rader, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
16. M. Papagno, P. Moras, P. M. Sheverdyaeva, J. Doppler, A. Garhofer, F. Mittendorfer, J. Redinger, and C. Carbone, *Phys. Rev. B* **88**, 235430 (2013).
17. C. Tonnoir, A. Kimouche, J. Coraux, L. Magaud, B. Delsol, B. Gilles, and C. Chapelier, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 246805 (2013).
18. X. Fei, L. Zhang, W. Xiao, H. Chen, Y. Que, L. Liu, K. Yang, S. Du, and H. J. Gao, *J. Phys. Chem. C* **119**, 9839 (2015).
19. A. Yurtsever, J. Onoda, T. Iimori, K. Niki, T. Miyamachi, M. Abe, S. Mizuno, S. Tanaka, F. Komori, and Y. Sugimoto, *Small* **12**, 3956 (2016).
20. J. Warmuth, A. Bruix, M. Michiardi, T. Hanke, M. Bianchi, J. Wiebe, R. Wiesendanger, P. Hofmann, B. Hammer, and A. Khajetoorians, *Phys. Rev. B* **93**, 165437 (2016).
21. E. Zhizhin, A. Varykhalov, A. Rybkin, A. Rybkina, D. Pudikov, D. Marchenko, J. Sanchez-Barriga, I. Klimovskikh, G. Vladimirov, O. Rader, and A. Shikin, *Carbon* **93**, 984 (2015).
22. A. Shikin, A. Rybkin, D. Marchenko, A. Rybkina, M. Scholz, O. Rader, and A. Varykhalov, *New J. Phys.* **15**, 013016 (2013).
23. D. Marchenko, A. Varykhalov, M. Scholz, G. Bihlmayer, E. Rashba, A. Rybkin, A. Shikin, and O. Rader, *Nature Comm.* **3**, 1232 (2012).
24. A. A. Rybkina, A. G. Rybkin, V. K. Adamchuk, D. Marchenko, A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, and A. M. Shikin, *Nanotechnology* **24**, 295201 (2013).
25. A. Shikin, G. Prudnikova, V. Adamchuk, F. Moresco, and K. Rieder, *Phys. Rev. B* **62**, 13202 (2000).
26. Y. Dedkov, A. Shikin, V. Adamchuk, S. Molodtsov, C. Laubshat, A. Bauer, and G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **64**, 035405 (2001).
27. S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, *Nature Mater.* **6**, 770 (2007).
28. C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
29. Luis Brey, *Phys. Rev. B* **92**, 235444 (2015).
30. I. I. Klimovskikh, O. Vilkov, D. Y. Usachov, A. G. Rybkin, S. S. Tsirkin, M. V. Filianina, K. Bokai, E. V. Chulkov, and A. M. Shikin, *Phys. Rev. B* **92**, 165402 (2015).
31. F. Calleja, H. Ochoa, M. Garnica, S. Barja, J. J. Navarro, A. Black, M. Otrokov, E. Chulkov, A. Arnau, A. Vázquez de Parga, F. Guinea, and R. Miranda, *Nature Phys.* **11**, 43 (2014).
32. I. I. Klimovskikh, M. M. Otrokov, V. Y. Voroshnin, D. Sostina, L. Petaccia, G. D. Santo, S. Thakur, E. V. Chulkov, and A. M. Shikin, *ACS Nano* **11**, 368 (2017).
33. L. Petaccia, P. Vilmercati, S. Gorovikov, M. Barnaba, A. Bianco, D. Cocco, C. Masciovecchio, and A. Goldoni, *Elsevier* **606**, 780 (2009).
34. Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahazad, H. Ramanarayan, C. W. Magnuson, E. Tutuc, B. I. Yakobson, K. F. McCarty, Y.-W. Zhang, P. Kim, J. Hone, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science* **342**, 720 (2013).
35. E. Miniussi, M. Pozzo, A. Baraldi, E. Vesselli, R. R. Zhan, G. Comelli, T. O. Menten, M. Nino, A. Locatelli, S. Lizzit, and D. Alfe, *Phys. Rev. B* **106**, 216101 (2011).
36. E. Miniussi, M. Pozzo, T. Menten, M. Nino, A. Locatelli, E. Vesselli, G. Comelli, S. Lizzit, D. Alfe, and A. Baraldi, *Carbon* **73**, 389 (2014).
37. D. Ma and Z. Yang, *New J. Phys.* **13**, 123018 (2011).