

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Симонов Константин Алексеевич

**Наноструктуры на основе графена и гексагонального
нитрида бора: характеристика методами рентгеновской
спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии**

Специальность 01.04.07. —

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор физ.-мат. наук, профессор
Виноградов Александр Степанович

Санкт-Петербург — 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1. Некоторые сведения о системах с пониженной размерностью (графен, гексагональный нитрид бора, графеновые наноленты) и методах, применяемых для их исследования в настоящей работе (обзор литературы)	15
1.1 Двумерные структуры: слоистые кристаллы	19
1.1.1 Графит и графен	19
1.1.2 Гексагональный нитрид бора	23
1.1.3 Графен и гексагональный нитрид бора на поверхности переходных металлов	26
1.2 Одномерные структуры: графеновые наноленты	34
1.2.1 Электронная структура графеновых нанолент	34
1.2.2 Приготовление GNRs методом “снизу-вверх”	37
1.3 Краткий обзор методов исследования	46
1.3.1 Фотоэлектронная спектроскопия	46
1.3.2 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия	55
1.3.3 Дифракция медленных электронов	61
1.3.4 Сканирующая туннельная микроскопия	65
1.3.5 Другие методы	69
ГЛАВА 2. Условия проведения экспериментов	70
2.1 Оборудование канала вывода и монохроматизации СИ D1011 электронного накопителя МАХ II	70
2.2 Другое оборудование	72
2.3 Подготовка образцов	72
2.4 Регистрация и обработка спектров	75

2.5	Получение STM изображений	76
ГЛАВА 3. Взаимодействие монослоя h-BN на Ir(111) с атомарным кисло-		
	родом: кислород-замещённый гексагональный нитрид бора	77
3.1	Структурная характеристика образца	77
3.2	Экспериментальные спектры и их обсуждение	78
3.3	Сравнение процессов оксидирования h-BN и MG на Ir(111)	97
ГЛАВА 4. Приготовление и структура графена на поверхности (110) объ-		
	ёмноцентрированного железа	100
4.1	Нахождение условий для роста графена на Fe(110)	101
4.2	Анализ структуры графена на Fe(110)	105
4.3	Электронная структура поверхностной фазы MG/Fe(110)	109
ГЛАВА 5. Влияние активности подложки на динамику роста, атомную и		
	электронную структуру графеновых нанополент	112
5.1	Сравнительное исследование формирования нанолент на Au(111) и Cu(111)	112
5.2	Сравнительный анализ динамики роста нанолент на Au(111) и Cu(111)	127
	Заключение	130
	Список использованных источников	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Создание искусственных систем пониженной размерности является одной из основных задач современной физики поверхности. Прежде всего это обусловлено их потенциалом для использования в перспективных низкоразмерных устройствах, таких как квантовые компьютеры [1–4], одномолекулярные приборы и переключатели [5–9] и другие комплексные нанобъекты [10–12]. К числу наиболее интересных и перспективных нанобъектов относятся структуры на основе двумерных гексагональных кристаллов графита и гексагонального нитрида бора, h-BN, состоящих из слабозаимодействующих сотовидных монослоёв (monolayer, ML) атомов углерода (в случае графита) или бора с азотом (для h-BN).

Монослой графита (Monolayer Graphite, MG) или графен известен как превосходный проводник, которому свойственна баллистическая проводимость [13], в то время как h-BN является диэлектриком и, таким образом, может рассматриваться как изолирующий аналог графена. Наряду с механическим отшелушиванием [14], графен может быть получен путём каталитического разложения молекул прекурсора из газообразной фазы на активной подложке из переходного металла (так называемый метод CVD) [15]. Аналогично с использованием молекул боразина в качестве прекурсора может быть выращен и ML h-BN [16]. Было неоднократно показано, что как графен, так и h-BN, выращенные методом CVD на металлических подложках, могут деформироваться периодическим образом [17–30]. Структурное рассогласование графена (h-BN) и подложки, а так же взаимодействие $2p\pi$ -состояний атомов монослоя с nd -состояниями атомов переходного металла приводят к тому, что такие системы образованы из химически неэквивалентных участков графена и нитрида бора, расположенных друг относительно друга с практически идеальной пространственной периодичностью, формируя двумерную

сверхрешётку. Благодаря этому, MG или h-BN на переходных металлах могут быть идеальными системами для изучения возможностей для управления физическими свойствами графена (h-BN) путём последующей адсорбции и/или интеркаляции атомов или молекул [31, 32].

Альтернативным способом воздействия на электронную структуру графена, не требующим использования чужеродных веществ, служит пространственное ограничение движения носителей заряда. Такого рода производными графена являются квази-1D графеновые наноленты (англ. Graphene Nanoribbons, GNRs), являющиеся перспективными элементами будущих устройств на основе MG и h-BN [33–36]. Электронные свойства GNRs исключительно образом определяются их атомной структурой (шириной, хиральностью, длиной, атомной структурой края) [37–39], и поэтому критически важно уметь выращивать наноленты с атомарной точностью. В 2010 году было впервые продемонстрировано, что наноленты с заданной атомной структурой могут быть получены методом “снизу-вверх”. В этом случае наноленты формируются из молекулярных прекурсоров на атомарно чистой подложке через набор последовательных химических реакций [40]. В этой связи несомненный интерес представляет изучение влияния состава и структуры подложки на динамику, структуру и рост графеновых нанолент.

Таким образом, представляется актуальным исследовать новые наноструктуры на основе графена и гексагонального нитрида бора, в частности системы графен (h-BN) - металл, слои графена и h-BN, модифицированные путём адсорбции и/или интеркаляции атомов/молекул, а также квази-1D графеновые наноленты и способы их получения.

Объекты и методы исследования. В настоящей работе исследованы способы получения и свойства наноструктур на основе графена и гексагонального нитрида бора. Среди основных объектов исследования можно выделить следующие: (i) монослой гексагонального нитрида бора, приготовленный на поверхности монокристалла Ir(111), и его производные, возникающие

в результате взаимодействия h-BN/Ir(111) с атомарным кислородом; (ii) наноструктура, полученная в результате выращивания графена на поверхности Fe(110), и метод её получения; (iii) квази-1D графеновые наноленты, приготовленные с использованием стратегии “снизу-вверх” на поверхности Au(111) и Cu(111), а также промежуточные наносистемы, возникновение которых предшествует формированию нанолент.

Для повышения информативности экспериментов в работе применена стратегия сочетания методов рентгеновской спектроскопии с различными типами микроскопии и дифракционными методами, что позволило всестороннее изучить исследуемые нанообъекты. В частности, в качестве спектроскопических методик были выбраны: рентгеновская спектроскопия поглощения в области ближней тонкой структуры (Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, NEXAFS spectroscopy); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Из методов микроскопии наиболее активно была задействована сканирующая туннельная микроскопия (Scanning Tunneling Microscopy, STM). Кроме того, в эксперименте по изучению структуры и свойств системы MG/Fe(110) была задействована микроскопия медленных электронов (Low Energy Electron Microscopy, LEEM). Из дифракционных методов широко использовался метод изучения картин дифракции медленных электронов (Low Energy Electron Diffraction, LEED).

Большинство экспериментальных данных получено с использованием оборудования канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) D1011 электронного накопителя MAX-II (MAX IV, Lund, Sweden). STM измерения были проведены с использованием коммерческой системы от Omicron Nanotechnology GmbH в лаборатории MAX IV и Лундском Университете (Lund, Sweden). LEEM измерения были выполнены на канале СИ I311 электронного накопителя MAX II.

Целью работы было с помощью взаимодополняющих друг-друга методов спектроскопии, микроскопии и дифракции исследовать атомное и элек-

тронное строение, особенности формирования и возможности для дальнейшей модификации физических свойств 2D и квази-1D наносистем на основе графена и гексагонального нитрида бора.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие основные задачи:

- Приготовление высококачественного монослоя h-BN на монокристаллической поверхности Ir(111) и его характеристика методами рентгеновской спектроскопии и дифракции медленных электронов. Осуществление поэтапного процесса окисления h-BN/Ir(111) в результате воздействия атомарного кислорода. Спектроскопическое исследование системы на каждом этапе, включая все стадии последовательного окисления h-BN/Ir(111) и последующий отжиг насыщенного кислородом образца. Анализ спектров поглощения и фотоэмиссии остовных уровней и получение информации о механизме взаимодействия h-BN с атомарным кислородом и возможности последующего восстановления системы h-BN/Ir(111) в результате термического отжига.
- Нахождение условий для термического крекинга углеводородов на поверхности Fe(110), позволяющих подавить формирование карбида железа в пользу роста графенового покрытия. Исследование качества, структурных и электронных свойств полученной системы методами рентгеновской спектроскопии (NEXAFS, XPS) в сочетании с дифракционными методами (LEED) и методами микроскопии (LEEM, STM).
- Демонстрация возможности выращивания квази-1D графеновых нанолент с заданной атомной структурой на Cu(111) из галогеносодержащих молекулярных прекурсоров с использованием стратегии “снизу-вверх”. Выяснение влияния активности подложки на динамику и механизм формирования, а так же атомную и электронную структуру получаемых нанолент путём сравнительного исследования процессов формирования GNRs на Au(111) и более активной Cu(111). Выяснение степени

эффективности сочетания методов рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии со сканирующей туннельной микроскопией для изучения превращений, ведущих к формированию нанолент. На основе анализа полученных данных получить детальную информацию о формировании GNRs на Au(111) и Cu(111).

Научная новизна. Большинство экспериментальных результатов, представленных в настоящей работе, было получено впервые.

1. С использованием комбинации поверхностно-чувствительных методов проведено детальное исследование процесса взаимодействия слабосвязанного монослоя h-BN на Ir(111) с атомарным кислородом. Анализ спектров поглощения позволил показать, что при комнатной температуре и в условиях UHV процесс окисления происходит путём замещения атомов азота в решётке h-BN атомами кислорода. Установлено, что дополнительная тонкая структура в В К-спектрах поглощения связана не с азотными вакансиями, как предполагалось ранее, а с атомами бора в кислород-замещённых $\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$ ($x = 1, 2, 3$) структурных группах (квазимолекулах). На основе анализа динамики процесса окисления установлен последовательный характер процесса оксидирования монослоя h-BN: (i) при малых величинах экспозиции образуются преимущественно группы BN_2O ; (ii) при увеличении времени оксидирования кислородосодержащие BN_2O группы являются наиболее восприимчивыми к встраиванию кислорода, что приводит к появлению структурных групп BNO_2 и BO_3 . Кроме того, экспериментально показано, что встраивание кислорода в решётку h-BN сопровождается локальной деформацией слоя и появлением дефектов, усиливающих взаимодействие с Ir(111). Прогрев до 600°C не восстанавливает слой h-BN, а наоборот, приводит к формированию структуры подобной V_2O_3 . Тем самым, продемонстрирован необратимый характер встраивания кислорода в решётку h-BN.

2. Разработана методика по получению графена на поверхности (110) объёмноцентрированного (bcc) железа методом CVD. Показано, что формирование карбида железа удаётся подавить в процессе отжига железной плёнки в узком интервале температур (520 - 600°C) в избытке углеводородного прекурсора ($p(\text{C}_3\text{H}_6) = 2 - 4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$). Исследования с помощью LEED, LEEM и STM показали высокое качество выращенного таким образом графена на Fe(110). Анализ данных LEED выявил возникновение сложного узора Му́ара в результате несовпадения параметров решёток графена и подложки. STM картины, измеренные с графена на Fe(110), позволили проиллюстрировать квази-1D структуру, составленную из полос (пучностей) ориентированных вдоль направления [001] железа. Расстояние между полосами составляет порядка 4 nm, а измеренное значение вертикальной деформации графенового слоя в направлении перпендикулярном полосам составило от 0.6 до 0.9 Å. Анализ STM картин высокого разрешения, подтверждённый теоретическими расчётами, выявил формирование графеном на Fe(110) сверхструктуры с примитивной элементарной ячейкой размером примерно $4 \times 1.7 \text{ nm}$. Исследование методами рентгеновской спектроскопии позволило сделать вывод о сильном Fe $3d$ - C $2p$ связывании, ответственном за возникновение вертикальной деформации слоя графена.
3. Продемонстрировано, что сочетание методов рентгеновской спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии может быть эффективно использовано для изучения формирования графеновых нанолент методом “снизу-вверх”. Проведено сравнительное исследование процессов роста нанолент на Au(111) и Cu(111) из молекул 10,10'-дибромо-9,9'-биантрацена (10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene, сокращённо DBBA), выступающих в качестве исходного прекурсора. Впервые показано, что 7-AGNRs, то есть наноленты с кресловидной (armchair) структурой края и шириной, соответствующей семи C-C димерам параллельным краю

нанополосы, могут быть выращены на Cu(111). Анализ экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения и фотоэмиссии позволил выявить существенные различия в динамике роста 7-AGNRs на Au(111) и Cu(111). Экспериментально доказано, что в отличие от Au(111), деброминирование молекул DBBA на Cu(111) происходит уже при комнатной температуре и полимерные цепи образуются при 100°C. В то же время на Au(111) деброминирование DBBA и формирование полимерных цепей происходит только при 200°C. Циклодегидрогенизация, сопровождающая процесс превращения полимерных цепей в наноленты, на меди завершается при температуре 250°C, что на 150°C ниже чем на Au(111) (400°C). Исследование образцов с помощью STM были проведены на каждом этапе формирования нанолент и находятся в полном согласии с данными рентгеновской спектроскопии. Сравнительный анализ STM изображений 7-AGNRs/Au(111) и 7-AGNRs/Cu(111) показал, что взаимодействие с более активной медной подложкой оказывает существенное влияние не только на динамику роста, но и на конечную структуру нанолент - наноленты на меди оказываются ориентированными вдоль шести высокосимметричных направлений ($[\bar{1}01]$, $[01\bar{1}]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$) плотноупакованной грани (111). Кроме того показано, что усиление химического взаимодействия с подложкой приводит к существенному уменьшению величины модуляции STM изображения для нанолент на Cu(111) (70 ± 11 pm) по сравнению с нанолентами на Au(111) (172 ± 14 pm).

Практическая значимость. Графен, гексагональный нитрид бора и графеновые наноленты рассматриваются сейчас как возможные материалы для создания компонентов электронных устройств будущего. Поэтому изучение способов получения и свойств новых объектов на их основе представляет несомненную практическую значимость.

В этой связи стоит отметить, что продемонстрированная возможность со-

здания кислород-замещённого гексагонального нитрида бора и контроля за расположением и количеством кислородных атомов, встроенных в решётку h-BN, может, согласно теоретическим исследованиям, расширить границы применения этого материала в нанoeлектронике [31].

Разработанный способ выращивания графена на железе не менее привлекателен с практической точки зрения, так как использование железной подложки вместо других переходных металлов, таких как медь или никель, должно привести к существенному удешевлению процесса производства больших объёмов графена. При этом уникальное сочетание сильного взаимодействия с подложкой и несоответствия параметров решёток графена и Fe(110) приводит к появлению квази-1D сверхструктуры MG/Fe(110), которая может послужить шаблонной системой для создания упорядоченных массивов нанообъектов.

Что же касается нанолент на Au(111) и Cu(111), то представленные результаты несомненно полезны с точки зрения понимания влияния активности подложки на процесс формирования и структуру нанолент, выращенных способом “снизу-вверх”. Понимание того, какие факторы и каким образом влияют на рост нанолент, критически важно для контроля за атомной и электронной структурой последних.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Взаимодействие монослоя h-BN на Ir(111) с атомарным кислородом происходит путём последовательного замещения атомов азота в решётке h-BN атомами кислорода. Процесс оксидирования h-BN/Ir(111) носит необратимый характер: прогрев до 600°C приводит к формированию структуры, подобной оксиду бора B_2O_3 .
2. Разработанная методика по выращиванию высококачественного графена на поверхности (110) кристалла железа методом CVD: формирование графена превалирует над формированием карбида железа в узком интервале температур отжига подложки (520 - 600°C) и парциальном

давлении прекурсора $p(\text{C}_3\text{H}_6) = (2 - 4) \times 10^{-6}$ mbar.

3. Квази-1D морфология сверхструктуры, образуемой графеном на Fe(110), обусловлена уникальной комбинацией сильного Fe 3d - C 2pπ связывания и структурного рассогласования Fe(110) и графена.
4. Установленные закономерности в динамике формирования графеновых нанолент 7-AGNRs на Cu(111): деброминирование молекул DBBA на Cu(111) происходит при комнатной температуре, полимерные цепи образуются при 100°C, а наноленты появляются при 250°C. Графеновые наноленты на меди ориентированы вдоль шести высокосимметричных направлений плотноупакованной грани (111).
5. Более низкие температуры протекания всех поверхностных реакций с участием молекул DBBA при формировании графеновых нанолент на Cu(111) и их ориентация вдоль высокосимметричных направлений обусловлены большей химической активностью поверхности кристалла меди в сравнении с Au(111).

Апробация работы Результаты проведенного исследования апробированы на международных конференциях, в числе которых: European Workshop on Epitaxial Graphene (EWEG2013), Aussois, France, 27.01-31.01,2013; European Workshop on Epitaxial Graphene and 2D Materials (EWEG'2014), Primosten, Croatia, 15.06-19.06, 2014; 27th Annual MAX IV Laboratory User Meeting (UM 14), Lund, Sweden, 29.09-01.10, 2014.

Кроме того, результаты работы неоднократно обсуждалась на семинарах кафедры электроники твёрдого тела и рентгеновской лаборатории физического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Публикации. Основные материалы диссертации полностью изложены в девяти работах, среди которых три статьи в высокорейтинговых международных журналах из списка ВАК (1-3), четыре кратких сообщения в ежегодном отчете центра синхротронного излучения МАКС-лаб (4-7) и тезисы двух устных докладов на международных конференциях (8,9):

1. K.A. Simonov, N. A. Vinogradov, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, A. Preobrajenski. Controllable oxidation of h-BN monolayer on Ir(111) studied by core-level spectroscopies // *Surf. Sci.* - 2012. - Vol. 606. - Pp. 564-570.
2. N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, V. Kocevski, J. Ruzs, K.A. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, A. B. Preobrajenski. Formation and structure of graphene waves on Fe(110) // *Phys. Rev. Lett.* - 2012. - Vol. 109. - P. 026101.
3. K.A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, N. Mårtensson, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, A. B. Preobrajenski. Effect of substrate chemistry on the bottom-up fabrication of graphene nanoribbons: combined core-level spectroscopy and STM Study // *J. Phys. Chem. C* - 2014. - Vol. 118. - Pp. 12532–12540. Addition/Correction: *J. Phys. Chem. C* - 2015. - Vol. 119. - Pp. 880-881.
4. K.A. Simonov, N. A. Vinogradov, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, A. Preobrajenski. Oxidation of h-BN monolayer on Ir(111) studied by core-level spectroscopies // *MAX-lab Activity Report 2010*, MAX-lab Lund University. - 2011. - Pp. 428-429.
5. N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, K.A. Simonov, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, A. B. Preobrajenski. Graphene on Fe(110) surface: electronic structure. // *MAX-lab Activity Report 2011*, MAX-lab Lund University. - 2012. - on-line (<https://www.maxlab.lu.se/node/1218>).
6. K.A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, E. Lundgren, A. Mikkelsen, N. Mårtensson, A. B. Preobrajenski. Towards aligned graphene nanoribbons on Au(110): an X-ray spectroscopy study // *MAX-lab Activity Report 2012*, MAX-lab Lund University. - 2013. - on-line (<https://www.maxlab.lu.se/node/1218>).
7. K.A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, N. Martensson, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, A. B.

- Preobrajenski. Growth and structure of graphene nanoribbons on substrates with different reactivity // *MAX-lab Activity Report 2013*, MAX-lab Lund University. - 2014. - on-line (<https://www.maxlab.lu.se/node/1915>).
8. N. Vinogradov, A. Zakharov, V. Kocevski, J.Rusz, K. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A. Vinogradov, N. Mårtensson, A. Preobrajenski. CVD growth and structure of single- and multilayer graphene on Fe(110) // *Booklet of Abstracts of the European Workshop on Epitaxial Graphene (EWEG'2013)*, Aussois, France, January 27-31. - 2013. - P.56.
9. K. Simonov, N. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. Generalov, E. Zagrebina, N. Mårtensson, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. Cunniffe, A. Preobrajenski. Formation and growth dynamics of graphene nanoribbons: influence of substrate reactivity // *Booklet of Abstracts of the European Workshop on Epitaxial Graphene and 2D Materials (EWEG'2014)*, Primosten, Croatia, 15-19 June. - 2014. - P.46.

Личный вклад автора. Диссертация написана по материалам исследований, выполненных на кафедре электроники твёрдого тела физического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета и в лаборатории синхротронного излучения МАКС-лаб (Lund, Sweden) в период с 2012 по 2015 гг. Постановка задач исследования, анализ и обсуждение полученных результатов, формулировка основных выводов и положений, выносимых на защиту, осуществлялись совместно с научным руководителем докт. физ.-мат. наук, проф. Виноградовым А.С. и доктором Преображенским А.Б. (МАКС-лаб). Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, пяти глав и заключения. Работа изложена на 147 страницах, включая 2 таблицы и 55 рисунков. Список цитированной литературы содержит 152 ссылки.

ГЛАВА 1

Некоторые сведения о системах с пониженной размерностью (графен, гексагональный нитрид бора, графеновые наноленты) и методах, применяемых для их исследования в настоящей работе (обзор литературы)

В случае кристаллов или кристаллических поверхностей, обладающих пространственной периодичностью, для описания электронной структуры системы используется зонная модель [41]. В общем случае задача об электронах в твёрдом теле представляет собой многоэлектронную задачу, поскольку полный гамильтониан твёрдых тел содержит не только одноэлектронные потенциалы, описывающие взаимодействие электронов с массивными атомными ядрами, но и парные потенциалы, описывающие взаимодействие между электронами. В приближении независимых электронов это взаимодействие учитывается с помощью эффективного одноэлектронного потенциала $U(\mathbf{r})$. Какой бы ни была форма этого потенциала, в случае идеального периодического кристалла он должен удовлетворять условию периодичности:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

для всех векторов \mathbf{R} , принадлежащих решетке Браве.

В рамках одноэлектронной модели движение электрона в кристалле описывается уравнением Шредингера:

$$H\psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi \quad (1.2)$$

где $U(\mathbf{r})$ - эффективный потенциал, удовлетворяющий условию (1.1).

Из периодичности потенциала вытекает одно очень важное свойство стационарных состояний - теорема Блоха. Согласно ей собственные состояния

ψ оператора H можно выбрать таким образом, чтобы с каждым из них был связан некоторый волновой вектор \mathbf{k} и для любого \mathbf{R} в решётке Браве выполнялось равенство:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

При этом $\psi(\mathbf{r})$ представима в виде Блоховской волны:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

где

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

Вводимый вектор \mathbf{k} представляет собой квантовое число, характеризующее трансляционную симметрию периодического потенциала. Он играет в общей задаче о движении в периодическом потенциале ту же роль, что и волновой вектор \mathbf{k} свободного электрона в теории Зоммерфельда [41]. Однако, необходимо отметить, что в отличие от состояний свободного электрона, в периодическом потенциале одно и то же состояние электрона характеризуется бесконечным набором векторов \mathbf{k} , \mathbf{k}' , \mathbf{k}'' и т. д., отличающихся друг от друга на вектор \mathbf{K} обратной решётки (см. 1.3). Именно поэтому вектор \mathbf{k} называют квазиволновым вектором, а $\hbar\mathbf{k}$ - соответствующим квазиимпульсом. Поскольку для двух значений \mathbf{k} , отличающихся друг от друга на вектор обратной решётки, все волновые функции и энергетические уровни совпадают, для полного описания всей совокупности уровней достаточно ограничить область значений \mathbf{k} одной элементарной ячейкой. Область обратного пространства, включающая в себя всё множество неэквивалентных значений квазиволнового вектора называется зоной Бриллюэна. Первая зона Бриллюэна по определению совпадает с ячейкой Вигнера - Зейтца для обратной решётки [41]. Пользуясь теоремой Блоха можно показать, что энергетические уровни электрона в периодическом потенциале могут быть описаны посредством

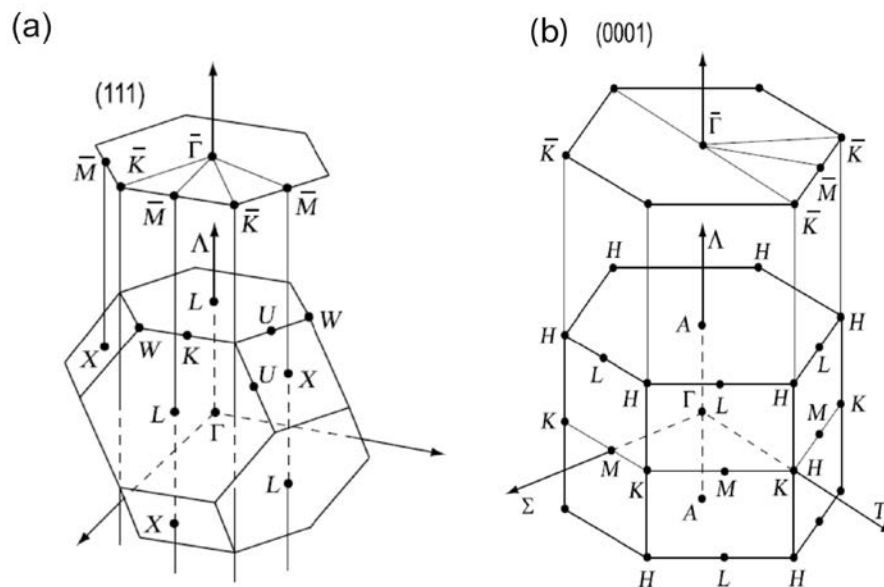


Рисунок 1.1 – Связь между двумерной зоной Бриллюэна плоскости (111) fcc кристалла (а), плоскости (0001) гексагонального кристалла (б) и объёмной зоной Бриллюэна [42].

семейства непрерывных функций $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ (n - номер энергетической зоны), каждая из которых имеет периодичность обратной решётки. Эти функции определяют зонную структуру твёрдого тела.

Концепция зоны Бриллюэна чрезвычайно важна для анализа электронной структуры систем, обладающих пространственной периодичностью. На рис.1.1 показаны двумерные зоны Бриллюэна для плотноупакованной грани (111) гранецентрированного кубического (fcc) кристалла и грани (0001) гексагонального кристалла, а так же проиллюстрирована их связь с соответствующими объёмными зонами Бриллюэна [42]. Кроме того, показаны высокосимметричные точки и направления.

При сокращении какой-либо из трёх размерностей кристалла его основные электрофизические свойства претерпевают радикальные изменения, обусловленные так называемыми квантоворазмерными эффектами. Действительно, в том случае, если размеры кристалла оказываются сравнимыми с длиной волны де Бройля электрона ($\lambda_d \sim 10^{-9}$ м), то происходит квантование электронного спектра. При этом квазинепрерывный энергетический спектр становится дискретным. В зависимости от числа направлений, в которых движение

электрона финитно, выделяют трёхмерные (3D), двумерные (2D), одномерные (1D) или даже нульмерные (0D) системы. 2D-структуры ещё называют структурами с двумерным электронным (дырочным) газом. 1D- и 0D-системы называют квантовыми проволоками и квантовыми точками, соответственно. Все эти системы активно изучаются в силу возрастания влияния квантоворазмерных эффектов на функционирование электронных устройств, обусловленного их миниатюризацией [43].

Рассмотрим более детально влияние понижения размерности на энергетический спектр кристалла с характерными линейными размерами L_x , L_y , L_z . Если движение электрона вдоль, например, координаты L_z финитно, то система эквивалентна 2D-структуре и энергетический спектр по координате L_z квантован. В простейшем случае 2D электронного газа энергия такой системы может быть записана как:

$$E = E_i + \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} \quad (1.6)$$

где p_x, p_y - компоненты проекции квазиимпульса на оси координат,

m_x, m_y - эффективная масса электрона в данном направлении,

E_i - дискретные квантовые состояния вдоль оси z .

Такого рода рассуждения можно естественным образом экстраполировать на случаи 1D- и 0D- систем. Так, энергетический спектр квантовой точки будет представлен дискретным набором недиспергирующих энергетических уровней. Таким образом, тот факт, что уменьшение размерности системы оказывает существенное влияние её электронную структуру, удаётся проиллюстрировать с помощью простейших выкладок.

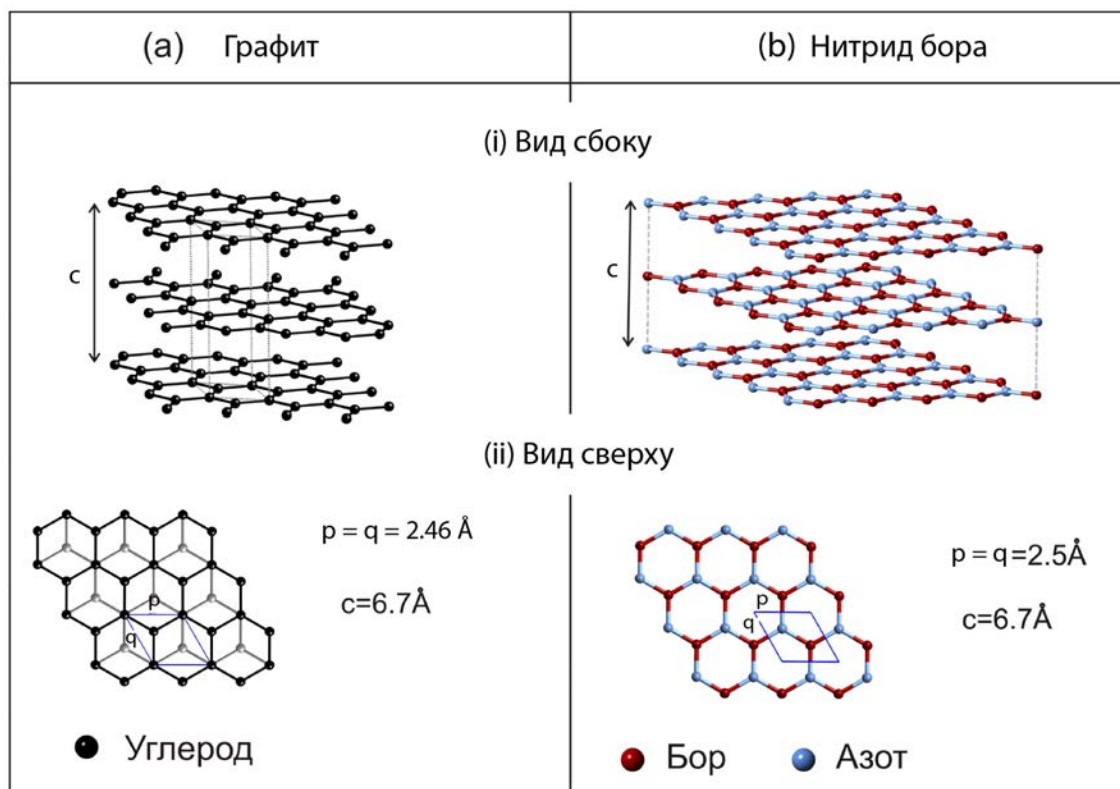


Рисунок 1.2 – Структурные модели графита (а) и гексагонального нитрида бора (b).

1.1 Двумерные структуры: слоистые кристаллы

Классическими примерами квази-2D-структур служат слоистые кристаллы. Изучение подобных систем с использованием зонной теории началось ещё в конце сороковых годов прошлого века [44]. Наиболее изученными системами являются кристаллы графита и гексагонального нитрида бора, имеющие непосредственное отношение к объектам, исследуемым в настоящей работе. Обе упомянутые системы обладают квази-2D свойствами и могут быть представлены как набор слабо взаимодействующих слоев (рис. 1.2 а,b).

1.1.1 Графит и графен

В рамках представленной работы целесообразно кратко рассмотреть особенности кристаллической и электронной структуры графита и монослоя графита-графена (MG). Модель кристаллической решётки графита показана на рис. 1.2 (а). Объёмному кристаллу графита присуща ярко выраженная

слоистая структура с периодом повторяемости $c = 6.7 \text{ \AA}$. В атомной плоскости атомы углерода образуют структуру, подобную пчелиным сотам (honeycomb structure), где каждый атом углерода связан с тремя другими окружающими его атомами. Элементарная ячейка, построенная на векторах трансляций \mathbf{p} и \mathbf{q} ($p = q = a_{gr} = 2.46 \text{ \AA}$), содержит два одинаковых атома углерода в структурно неэквивалентных позициях. Половина атомов каждого слоя кристаллической решётки графита расположена напротив центров шестиугольников, находящихся в соседних (нижнем и верхнем) слоях; положение слоев повторяется через один (упаковка типа АВАВА...); каждый слой сдвинут относительно другого в горизонтальном направлении на 1.4 \AA .

В каждом слое атомы связаны ковалентно, в то время как между слоями действует слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие. Таким образом, каждая атомная плоскость приближённо может рассматриваться как изолированная квази-2D система. В слое три электрона на sp^2 -гибридизованных валентных состояниях атома углерода формируют три ковалентные σ -связи с ближайшими соседями, в то время как четвёртый, оставшийся неспаренным электрон на $2p_z$ -орбитали, перпендикулярной к атомной плоскости, участвует в образовании π -связи. Образованная таким образом π -система делокализована в плоскости графенового листа. В свою очередь, наличие с обеих сторон от атомной плоскости делокализованных π -электронов, которые могут распространяться практически не рассеиваясь, является причиной прекрасной электрической проводимости графена.

Зонные структуры графена и объёмного графита, рассчитанные в рамках теории функционала плотности (DFT), показаны на рис. 1.3 (а) и (b), соответственно. Общий характер дисперсионной зависимости для графена и графита совпадает, но, тем не менее, наблюдаются существенные отличия, которые в конечном итоге и обуславливают уникальность графена. Основной особенностью зонной структуры МГ является то, что при энергии Ферми π - и π^* -зоны касаются друг друга в одной точке, совпадающей с \mathbf{K} - точкой поверхностной

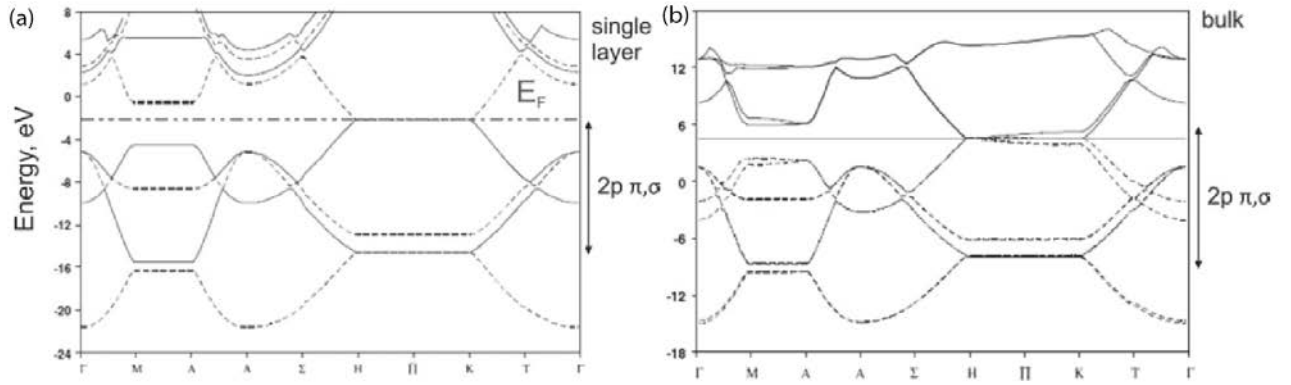


Рисунок 1.3 – Зонная структура графена (a) и объёмного кристалла графита (b), рассчитанные в рамках DFT [45].

зоны Бриллюэна. Характер дисперсионной зависимости π - и π^* -зон графена может быть легко рассчитан в приближении сильносвязанных электронов. Расчёты показывают, что дисперсионная зависимость для π -и π^* -зон может быть описана следующим уравнением:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_{gr}k_y}{2}\right) \cos\left(\frac{a_{gr}k_x}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a_{gr}k_x}{2}\right)} \quad (1.7)$$

где k_x, k_y - компоненты проекции квазиволнового вектора на оси координат,

a_{gr} - постоянная решётки графена,

γ_1 - значение интеграла перекрывания атомных орбиталей.

Как видно из рис. 1.4, вблизи **K**- точек (точки Дирака) закон дисперсии π - и π^* - зон является линейным и они формируют так называемые Дираковские конусы [13]. Наличие областей с линейной дисперсией указывает на существование в графене квазичастиц с нулевой эффективной массой (Дираковских фермионов), что обуславливает высочайшую теоретически достижимую подвижность носителей в свободном МГ (порядка $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [13, 33]). Наличие слабого Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между слоями оказывается достаточным, чтобы изменить характер поведения π -состояний

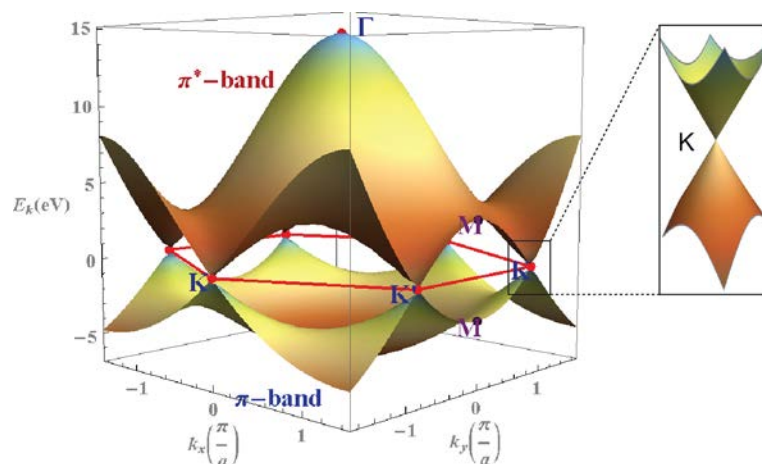


Рисунок 1.4 – Дисперсия π и π^* состояний свободного графена, полученная в приближении сильной связи [46].

в графите, как видно из рис. 1.3 (b). Таким образом графит не обладает набором необычных электронных свойств присущих графену, тем не менее оставаясь материалам с высокой электро- и теплопроводностью.

В силу того, что МГ является полуметаллом, одной из наиболее актуальных проблем, стоящих на пути развития графеновой электроники, является умение создавать и контролируемо изменять ширину запрещённой зоны различным образом легированного графена. На сегодняшний день разработано большое количество способов модификации электронной структуры МГ. Одними из наиболее эффективных являются (i) интеркаляция, то есть внедрение различного рода веществ в пространство между графеном и подложкой [47, 48]; (ii) химическая адсорбция различных атомов или соединений на слой графена (например, оксидирование [49], фторирование [50] или наводораживание [51, 52]); (iii) создание гетероструктур на основе графена путём контролируемого внедрения атомов другого вещества в кристаллическую решётку графена [53]; (iv) ограничение движения носителей заряда (см. раздел 1.2).

1.1.2 Гексагональный нитрид бора

Гексагональный нитрид бора является одним из наиболее анизотропных слоистых материалов. В обычных условиях кристалл h-BN состоит из графитоподобных слоёв, ориентированных перпендикулярно главной кристаллографической оси кристалла (направление $[0001]$). В каждой плоскости три атома азота окружают каждый атом бора и наоборот. Известно, что существует несколько возможных вариантов расположения атомных плоскостей h-BN относительно друг друга [54, 55]. Одним из вариантов является конфигурация, изображённая на рис. 1.1 (b), в которой атомы азота и бора, принадлежащие соседним плоскостям, располагаются друг под другом. В этом случае возможно существует дополнительное межплоскостное электростатическое взаимодействие между атомами бора и азота. Постоянные решётки h-BN $a = b = 2.5 \text{ \AA}$, $c = 6.7 \text{ \AA}$ [54, 55], что очень близко к аналогичным параметрам графита (рис. 1.1, a).

Химическая связь в плоскости h-BN обычно описывается в терминах σ -связей, образуемых с участием sp^2 -гибридизованных орбиталей бора и азота. Образование σ -связей сопровождается переносом части электронной плотности с бора на более электроотрицательный азот (рис. 1.5). Дополнительное π -связывание происходит за счёт перекрывания заполненных N $2p_z$ -орбиталей со свободными B $2p_z$ -орбиталями, ориентированными перпендикулярно к атомной плоскости. Связь между слоями очень слаба и представляет из себя смесь электростатического притяжения и Ван-дер-Ваальсового взаимодействия.

Частично ионный характер σ -связей B-N приводит к энергетическому разделению свободных и занятых состояний h-BN. Таким образом, объёмный гексагональный нитрид бора является широкозонным полупроводником. Ширина запрещённой зоны является до сих пор горячо обсуждаемой темой. Экспериментально полученные значения лежат в интервале от 3 до 7.5 eV

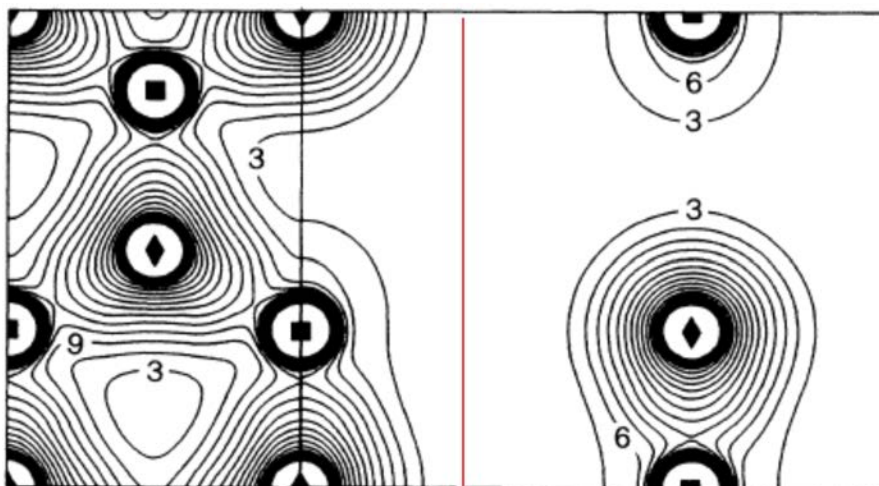


Рисунок 1.5 – Пространственное распределение электронной плотности в плоскости (0001) h-BN (слева) и в вертикальной плоскости, проведённой вдоль связи B-N (справа). Ромб представляет азот, а квадрат - бор. Линии постоянной электронной плотности начинаются со значения $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ и продолжаются с шагом $0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ [56].

[54]. Что же касается изолированного монослоя h-BN, то согласно расчётам [54, 55] для него также характерно наличие запрещённой зоны, что делает этот материал существенно отличным от бесщелевого графена. Примеры рассчитанных зонных структур объёмного h-BN и монослоя h-BN представлены на рис. 1.6.

Видно, что качественно зонные диаграммы объёмного и 2D-материалов достаточно схожи. Как следует из расчётов энергетического распределения плотности состояний [54], в валентной зоне h-BN удаётся выделить три основных региона. А именно: π -зону, перекрывающуюся с σ -зоной при низких энергиях связи и так называемую s -зону, отделённую от них энергетической щелью. Сигма-зона отвечает за внутриплоскостное связывание и имеет смешанный B s + B,N $p_{x,y}$ характер; π -зона составлена преимущественно из N $2p_z$ -состояний; s -зона определяется главным образом N $2s$ -электронами. Что касается зоны проводимости, то согласно расчётам она характеризуется наличием узкой интенсивной π^* -подзоны, связанной со свободными $2p_z$ -состояниями атома бора.

Благодаря своей химической инертности и температурной стабильности,

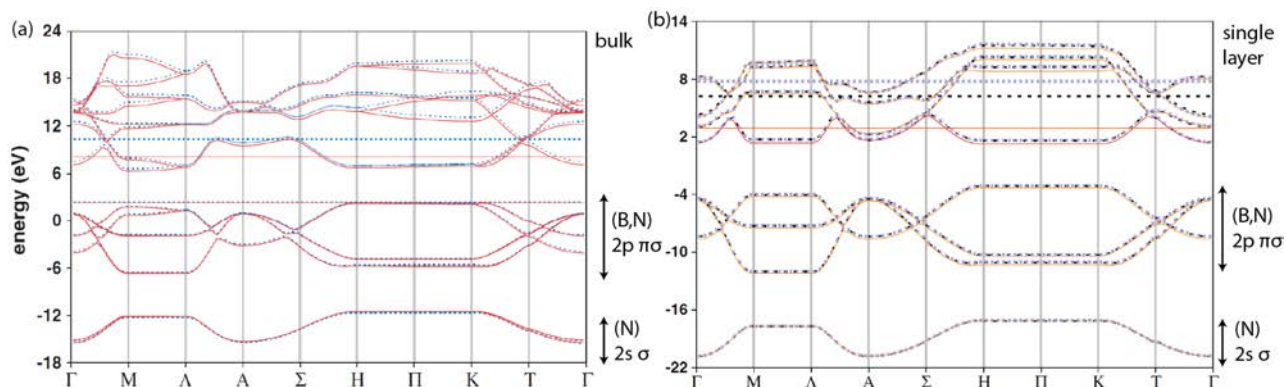


Рисунок 1.6 – Зонная структура кристалла h-BN (a) и изолированного монослоя h-BN (b). Сплошные и пунктирные линии различных цветов соответствуют расчётам с использованием различных функционалов в рамках теории функционала плотности. Соответствующие прямые горизонтальные линии обозначают положение уровня вакуума. [54].

нитрид бора широко используется в различных отраслях промышленности, начиная с косметики и заканчивая металлургией. В будущем h-BN, благодаря своим электронным и оптическим свойствам, имеет огромный потенциал для использования в оптоэлектронике. Например, этот материал может быть использован для создания эффективных фотодетекторов, светодиодов, лазеров в ультрафиолетовой области [57–59]. Кроме того, интерес вызывает возможность совместного использования графена и монослоя гексагонального нитрида бора в нанoeлектронике [60, 61]. Как и в случае с графеном, для многих практических применений необходимо модифицировать свойства квази-2D слоёв h-BN и тонких плёнок. В частности, в работах [31, 62] указывается на возможность изменять свойства монослоя h-BN путём адсорбции атомов и молекул, а так же замены атомов азота или бора в гексагональной решётке h-BN атомами примесей (в частности атомами кислорода, что имеет непосредственное отношение к представленной работе). Причём электронные и магнитные свойства модифицированного h-BN оказываются существенно зависимыми от степени покрытия адатомами, их положения относительно слоя h-BN и т. д.

1.1.3 Графен и гексагональный нитрид бора на поверхности переходных металлов

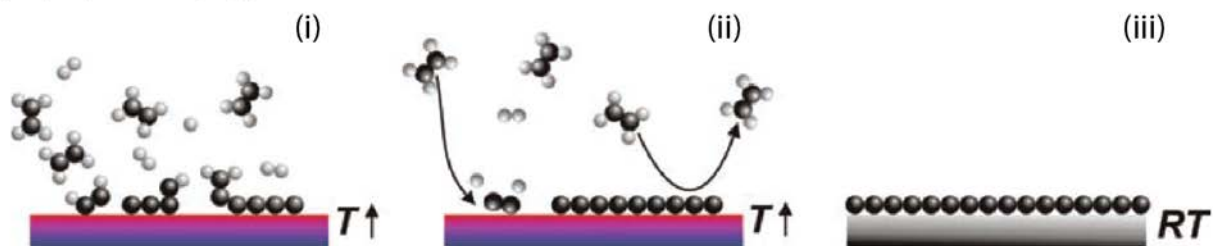
Химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) является распространённым способом получения тонких слоёв вещества путём термического разложения молекул прекурсора на каталитически активной подложке. В силу того, что поверхность выращенного слоя как правило не проявляет каталитической активности по отношению к прекурсорам из которого она приготовлена, реакция роста прерывается по мере исчезновения свободных участков активной подложки. В таком режиме CVD реакция является сампрерывающейся и останавливается как только покрытие достигает одного монослоя ¹.

Таким образом, метод CVD идеально подходит для приготовления графена и монослоя h-BN на активной поверхности (в качестве подложки обычно выступает монокристалл переходного металла). Рис. 1.7 (а) схематически иллюстрирует CVD процесс роста графена посредством пиролиза углеводородного прекурсора (в данном случае в качестве прекурсора выступает C_2H_4). На стадии (i) происходит напуск C_2H_4 в вакуумную камеру, в которой находится подогреваемая подложка. Стадия (ii) иллюстрирует каталитическое термическое разложение молекул прекурсора, в результате чего на поверхности металла остаются атомы углерода и различные углеродосодержащие фрагменты, а водород десорбируется в газообразном состоянии. Впоследствии атомы углерода свободно перемещаются по поверхности и агрегируют в графеновые острова. Последние, срастаясь между собой, в конце-концов образуют протяжённый инертный графеновый слой и реакция прекращается - стадия (iii).

Аналогичным образом удаётся получить и монослой h-BN путём адсорб-

¹Стоит отметить, что в случае избытка прекурсора становится возможным выращивание плёнок большей толщины. Однако скорость формирования покрытия существенно замедляется при превышении одного монослоя.

(a) Графен посредством CVD



(b) Монослой h-BN посредством CVD

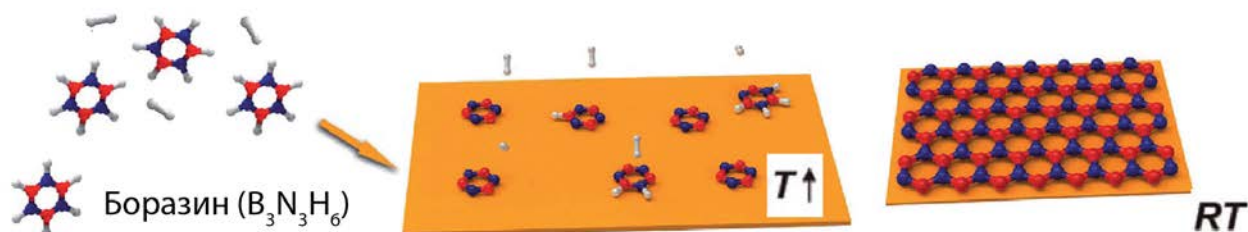


Рисунок 1.7 – Схематическое представление процесса выращивания графена (a) и монослоя h-BN (b) методом CVD.

ции продуктов термического разложения молекул прекурсора на поверхности монокристалла переходного металла (рис. 1.7, b). В качестве прекурсора используется боразин, $B_3N_3H_6$ - неорганический аналог бензола, где атомы углерода поочерёдно заменены атомами В и N в стехиометрическом соотношении 1:1, требуемом для выращивания BN плёнок. Таким образом отпадает необходимость использования химических реакций типа $NH_3 + BF_3$ [63] и $NH_3 + B_2F_6$ [64].

Raffet et al.(1990) [65] были в числе пионеров по получению монослоя h-BN на поверхности монокристалла Pt(111) и Ru(0001). Raffet с коллегами предположили, что на Pt(111) при 1000 К боразин оказывается полностью дегидрогенизированным. Кроме того, морфология слоёв h-BN на Pt(111) и на Ru(0001) существенно отличалась, что связывалось авторами с различием во взаимодействии слоя h-BN с подложкой. Позже, Nagashima с сотрудниками [29], исследуя электронную структуру монослоя h-BN, выращенного на Ni(111), Pd(111) и Pt(111) установили, что на Ni(111) h-BN гораздо сильнее связан с подложкой, чем на Pd(111) и Pt(111). В 2004 году, Corso et al. [66]

исследовали деформированный слой h-BN, формирующийся на Rh(111), и обнаружили, что он характеризуется практически идеальной двумерной сверхструктурой. Сами авторы ошибочно предположили, что система представляет собой два смещённых слоя h-BN, находящихся друг над другом и имеющих периодические отверстия диаметром порядка двух нанометров. Такого рода поверхностная фаза получила название наносетка (nanomesh). Однако позже было установлено, что наносетка представляет собой один гофрированный слой h-BN [67]. В то же время, подобные структуры были обнаружены для h-BN и MG, приготовленных методом CVD на Pt(111) [17–19], Ir(111) [20–23], Rh(111) [24–26], Ru(0001) [27, 28] и Pd(111)[29, 30].

В настоящее время общепринято, что структура поверхностной фазы, образуемой графеном или монослоем h-BN на поверхности монокристаллов может быть описана в терминах (i) Муáрового узора (Moiré pattern), появление которого характерно при наложении двух периодических структур с разным периодом повторяемости, т. е. кристаллографического рассогласования структур (misfit), и (ii) силы взаимодействия монослоя с подложкой.

Простейший пример возникновения Муáрового узора при наложении друг на друга двух одномерных сеток показан на рис. 1.8 (а). В свою очередь на рис. 1.8 (b) представлено изображение полученное при наложении решётки графена на Ir(111). Элементарная ячейка сверхструктуры показана жёлтым ромбом. Видно, что слой MG характеризуется наличием двух принципиально различных областей, хорошо различимых на STM изображении (рис. 1.8, c). Такая поверхностная фаза может быть описана как гексагональная сверхструктура, состоящая из областей близких к подложке и приподнятых областей. Ребро элементарной ячейки состоит из 11 постоянных решётки графена, совпадающих с 10 постоянными решётки Ir(111), таким образом в случае системы MG/Ir(111) мы имеем дело с поверхностной фазой типа 10×10 . Наличие дополнительной симметрии подобного рода находит непосредственное отражение в картине дифракции медленных электронов, представляю-

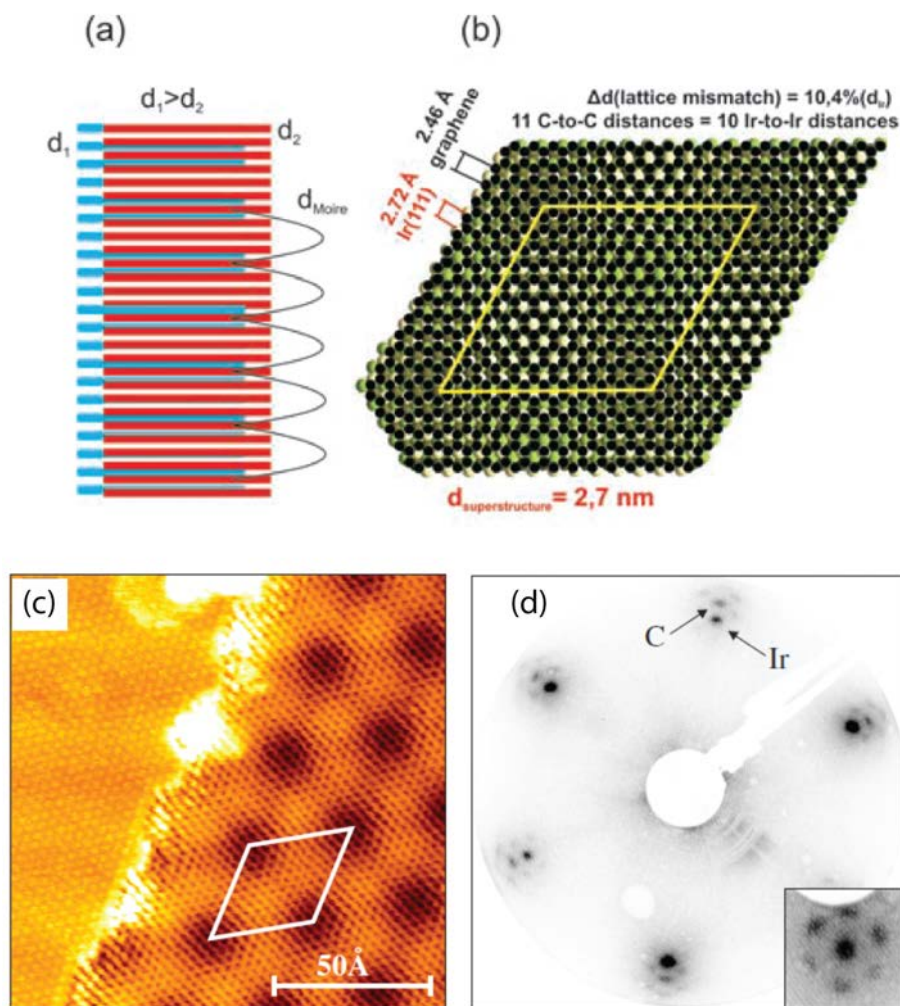


Рисунок 1.8 – (а) Формирование Муáрового узора в результате наложения двух периодических структур. (b) Муáровый узор, возникший при наложении решётки графена поверх Ir(111). Границы элементарной ячейки сверхструктуры показаны жёлтой линией. В ребро элементарной ячейки укладывается 11 постоянных решётки графена и 10 постоянных решётки Ir(111), в результате чего возникает структура с периодом 2.7 nm.(c) STM изображение MG/Ir(111). Слева - чистая поверхность Ir(111). Белым ромбом выделена элементарная ячейка сверхструктуры. (d) LEED картина MG/Ir(111). Вставка - нулевой дифракционный максимум. [21].

щей собой не что иное как изображение обратной решётки поверхности (рис. 1.8, d). Стрелками показаны (1,0) рефлексии соответствующие подложке и графену. Наличие же дополнительных пятен, окружающих основные, связано с существованием в реальном пространстве сверхструктуры с бóльшим периодом повторяемости, нежели постоянная решётки поверхности. Таким

образом, анализ LEED картины позволяет определить тип исследуемой поверхностной фазы. В приведённом примере, как было упомянуто ранее, мы имеем дело с поверхностью сверхструктурой близкой к 10×10 .

Если симметрия и соотношение постоянных решёток монослоя графена или h-BN и подложки определяет характер возникающей сверхструктуры, то сила взаимодействия с подложкой существенным образом сказывается на морфологии (в частности на величине пространственной модуляции) получаемого монослоя. В ходе систематических исследований, проведённых Преображенским с коллегами [24, 68], было показано, что как для графена, так и для h-BN, степень гофрирования слоя (то есть величина его пространственной модуляции) определяется главным образом взаимодействием с металлической подложкой. В свою очередь, взаимодействие с подложкой зависит от ковалентного смешивания $2p\pi$ - состояний графена (h-BN) с nd - ($n = 3, 4, 5$) состояниями переходного металла. Было показано, что фотоэмиссионные спектры основных C $1s$ - и N $1s$ -уровней отражают силу взаимодействия между подложкой и монослоем графита или h-BN, соответственно, а также морфологию слоя (рис. 1.9, a,b). Как можно видеть, C $1s$ - и N $1s$ -спектры демонстрируют схожие изменения по мере возрастания силы взаимодействия с подложкой. Графен (h-BN) слабо взаимодействует с Pt(111), характеризующейся практически полностью заполненными $5d$ -состояниями, в то время как на Ir(111) с меньшей заполненностью $5d$ -уровня, величина $2p\pi - 5d$ связывания возрастает, что приводит к сдвигу C $1s$ - (N $1s$ -) линии в сторону больших энергий связи. В случае графена (h-BN) на Rh(111) и Ru(0001), фотоэмиссионная C $1s$ - (N $1s$ -) линия расщепляется на две ярко выраженные компоненты. Как было показано в [24, 68], такая форма линии связана с морфологией сильно деформированного монослоя (см. вставки слева от рис. 1.9, a,b). Наличие областей, сильно- и слабосвязанных с подложкой, естественным образом находит отражение в химическом состоянии атомов монослоя в их окрестности. Как видно из рис. 1.9 (a,b), компонента с большей энергией

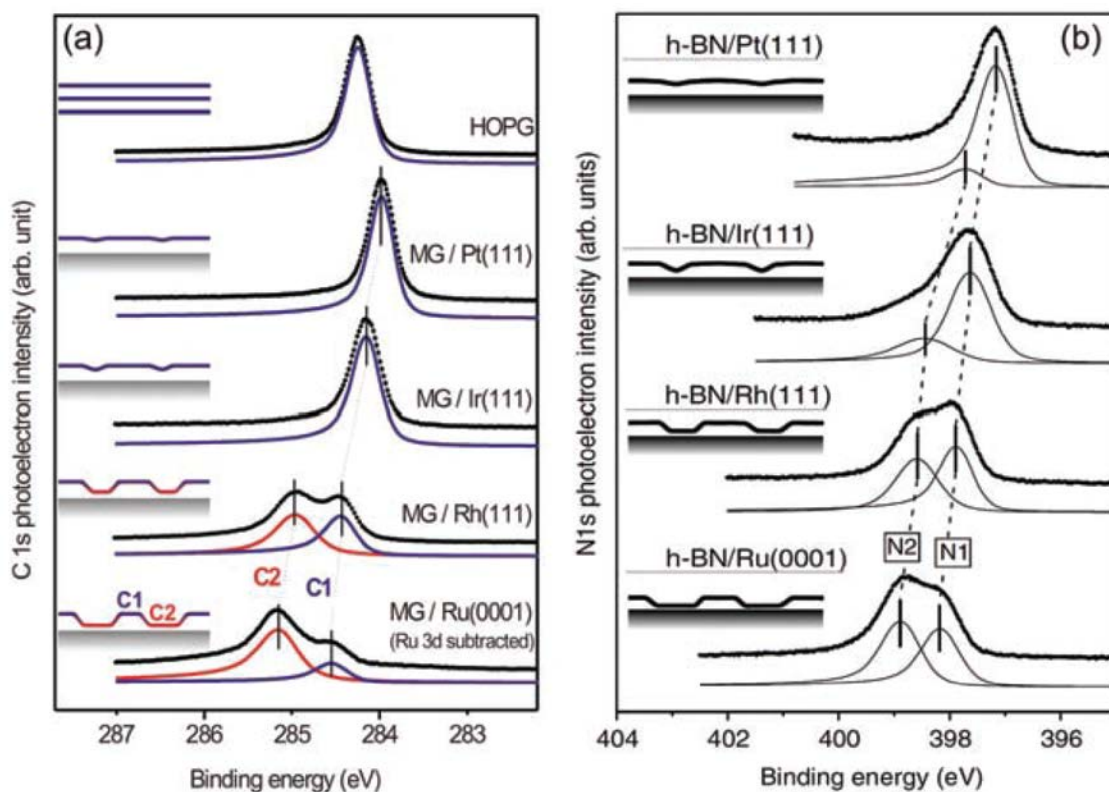


Рисунок 1.9 – (а) C 1s-спектр фотоэмиссии графита и спектры графена, выращенного на различных переходных металлах [24]. (b) N 1s-спектры фотоэмиссии для h-BN, выращенного на различных переходных металлах [68]. На обоих рисунках на вставках слева схематически показана модель пространственной модуляции монослоя.

связи соответствует сильносвязанным областям с наименьшим расстоянием графен (h-BN) - подложка, в то время как другая определяется атомами в приподнятых регионах, слабо взаимодействующих с металлом. В свою очередь, взаимное соотношение интегральных интенсивностей двух компонент, составляющих фотоэмиссионную линию, зависит от того, каков относительный вклад сильно- и слабо взаимодействующих областей в общую площадь монослоя. Так, для графена (h-BN) на Ni(111) подложке (не показан на рисунке, [24, 68]), характеризующейся структурой соразмерной графену (h-BN), C 1s- (N 1s-) линия от плоского графена (h-BN) состоит из одной компоненты, соответствующей сильно связанному монослою.

По аналогии со сдвигом основных линий атомов адсорбата (в нашем случае в качестве адсорбата выступает монослой графена или h-BN), взаимо-

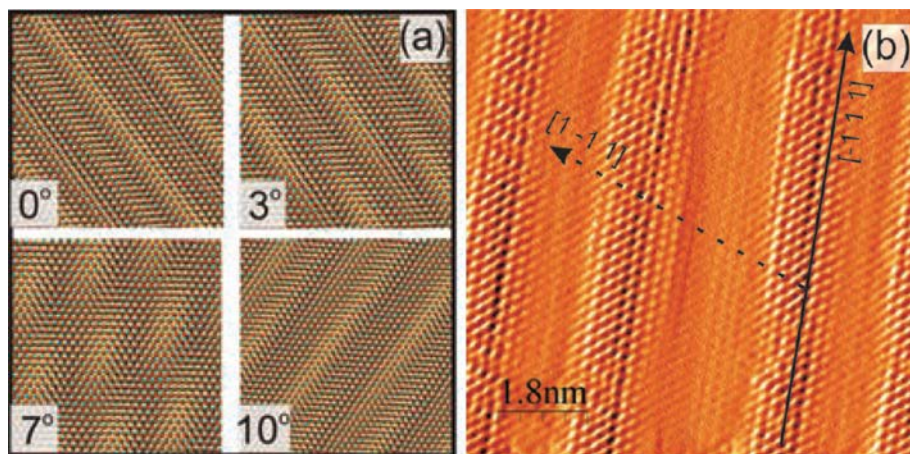


Рисунок 1.10 – (а) Узоры Му́ара, получаемые при наложении слоя h-BN на Fe(110) при различных углах поворота направления $[11\bar{2}0]$ гексагонального нитрида бора относительно соразмерного направления $[1\bar{1}1]$ подложки. (б) STM изображение структуры h-BN/Fe(110) [69].

действие атомов поверхности с адсорбатом часто характеризуют с помощью анализа поверхностных компонент в спектрах d - или f -уровней переходного металла. Дело в том, что уменьшение числа ближайших соседей для атома в поверхностном атомном слое кристалла по отношению к атому в объеме приводит к сужению валентной зоны для поверхностного слоя, изменению плотности электронных состояний и, как следствие, к сдвигу энергии связи. Такой сдвиг называют поверхностным сдвигом. Для d - (f -) металлов знак поверхностного сдвига определяется степенью заполнения d - (f -) зоны электронами. Можно показать, что в приближении гладкой симметричной зоны с n электронами при заполнении зоны менее чем на половину, поверхностный сдвиг положителен (энергия связи возрастает), а при заполнении более чем на половину отрицателен. При адсорбции происходит изменение химического состояния поверхностных атомов подложки, что, несомненно, приводит к сдвигу и изменению интенсивности поверхностных компонент в соответствующих спектрах.

Стоит отметить, что регулярные сверхструктуры, которые могут быть образованы графеном и h-BN на поверхности переходных металлов, могут

быть использованы в качестве шаблона для создания упорядоченных массивов кластеров, молекул и т. д. [70] С этой точки зрения потенциальный интерес представляет изучение возможностей создания 1D сверхструктур за счёт выращивания графена (h-BN) на поверхности с симметрией отличной от гексагональной. Например, недавно была исследована система h-BN на Fe(110), характеризующаяся специфическим квази-1D узором Му́ара (рис. 1.10).

1.2 Одномерные структуры: графеновые наноленты

Как было упомянуто выше, графеновые наноленты представляют собой узкие полосы графена шириной порядка нескольких нанометров. В отличие от графена, являющегося полуметаллом (см. раздел 1.1.1) где π - электроны полностью делокализованы в двумерном слое, квантово-размерные эффекты в такой квази-одномерной системе как GNR приводят к появлению запрещённой зоны, отсутствие которой существенно ограничивает возможности для применения графена в нанoeлектронике [33]. Электронная структура нанолент находится в непосредственной зависимости их атомного строения, что может быть использовано для управления электронными свойствами наносистем на основе GNRs [37–39]. В этой главе рассмотрены наиболее важные и интересные электронные свойства GNRs, а также недавний прогресс в их получении.

1.2.1 Электронная структура графеновых нанолент

Чтобы облегчить дальнейшее понимание, вначале остановимся на номенклатуре, используемой для классификации GNRs. Если рассматривать способы нарезки графенового листа на наноленты, то по аналогии с углеродными нанотрубками [71], направление оси наноленты характеризуется так называемым хиральным вектором $\mathbf{T} = m \times \mathbf{p} + n \times \mathbf{q}$, соединяющим кристаллографически эквивалентные точки вдоль края GNR, представленным в базисе элементарных векторов графеновой решётки (\mathbf{p}, \mathbf{q} , $|\mathbf{p}| = |\mathbf{q}| = a_{gr}$) ((m,n)-GNR). В качестве альтернативы, для характеристики направления оси наноленты по отношению к “родительскому” графеновому листу может служить хиральный угол (θ). Так, для случая хиральной (chiral) (4,1)-GNR, отмеченной красной линией на рис. 1.11, $\theta = 10.9^\circ$. Любая хиральная нанолента может быть представлена как комбинация последних с двумя типами структуры края, а именно: “кресло” (armchair) и “зигзаг” (zigzag). Следовательно изуче-

ние armchair GNRs (AGNRs) и zigzag GNRs (ZGNRs), для которых $\theta = 30^\circ$ или $\theta = 0^\circ$, соответственно (рис. 1.11), представляется наиболее целесообразным. Ширина наноленты (ω), обозначается целым числом N и наряду со структурой края является важнейшей характеристикой GNR. Для случаев AGNR и ZGNR ширина определяется числом C-C димеров (N_a) или зубчатых полос (N_z) параллельных краю, как показано на рис.1.11. Стоит также отметить, что помимо прочего существуют и наноленты с произвольной формой края (hybrid GNRs), однако в силу этого они наименее интересны с точки зрения создания нанобъектов с заданными свойствами.

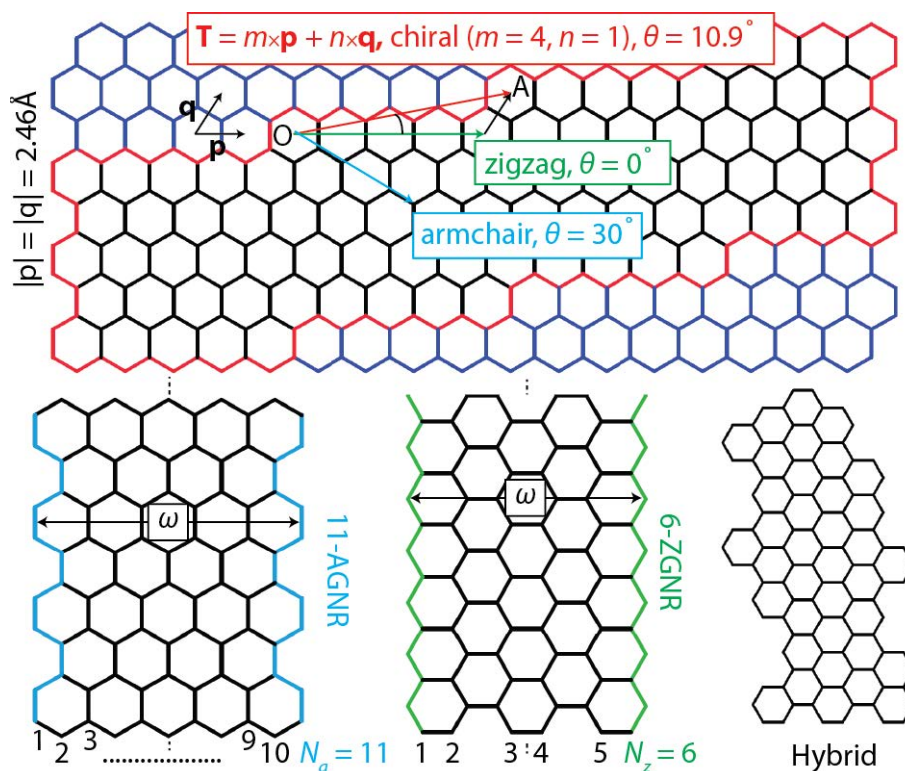


Рисунок 1.11 – Примеры графеновых нанолент с различной структурой края. Хиральная (4,1)-GNR отмечена красной линией. Хиральность (m,n) определяется компонентами вектора $\mathbf{T} = \mathbf{O}\mathbf{A}$ в системе базисных векторов (\mathbf{p}, \mathbf{q}) графенового листа или хиральным углом θ между векторами \mathbf{T} и \mathbf{p} . Для AGNRs и ZGNRs $\theta = 30^\circ$ или 0° , соответственно. Нижняя половина рисунка иллюстрирует определение ширины (ω) GNRs с формой края в виде “кресло” или “зигзаг”. В качестве примера показаны 11-AGNR, имеющая 11 C-C димеров составляющих ширину наноленты, и 6-ZGNR, имеющая 6 зигзагообразных цепочек ориентированных вдоль края полосы. Кроме того, показан пример графеновой наноленты с произвольной структурой края (hybrid GNR).

В рамках приближения сильносвязанных электронов зонная структура GNRs может быть достаточно просто получена из зонной структуры графена (рис. 1.12). Действительно, в то время как кристаллическая решётка MG строится на векторах (\mathbf{p}, \mathbf{q}) , квази-1D наноленты обладают периодичностью только в одном направлении, характеризующейся вектором \mathbf{a} (\mathbf{z}) вдоль оси $A(Z)$ GNR (рис. 1.12, b). Следовательно, $A(Z)$ GNR обладают 1D зоной Бриллюэна, имеющей период $|\mathbf{a}^*| = 2\pi/a$ ($|\mathbf{z}^*| = 2\pi/z$). На рис. 1.12, (c) показана зона Бриллюэна графена вместе с векторами \mathbf{a}^* и \mathbf{z}^* . Зонная структура GNRs, в свою очередь, может быть получена путём проецирования зонной структуры графена на направление соответствующее оси кресловидной или зигзагообразной наноленты (рис. 1.12, d). Как можно заметить, полученная таким образом зонная структура воспроизводит многие особенности последней рассчитанной в рамках приближения сильно связанных электронов (рис. 1.12, e). Тем не менее стоит отметить, что помимо прочего необходимо учитывать, что движение электронов в направлении перпендикулярном полоске ограничено и, как следствие, соответствующая проекция волнового вектора (k_{\perp}) может принимать только дискретные значения. Поэтому более корректно представлять зонную структуру GNRs как состоящую из одномерных энергетических кривых дисперсии, являющихся поперечными сечениями дисперсионной поверхности графена, изображённой на рис. 1.12, (a) [72]. Расстояние между эквидистантными подзонами определяется из граничных условий и зависит от ширины наноленты (N): $k_{\perp} = 2\pi/(N + 1)a_{gr}$ (где a_{gr} - постоянная решётки графена). В целом оказывается, что AGNRs для которых $N_a = 3p + 2$ (где p - целое число) в рамках приближения сильносвязанных электронов должны обладать металлической проводимостью, так как имеют подзону пересекающую точку К зоны Бриллюэна графена. Остальные типы AGNRs характеризуются наличием запрещённой зоны (см. рис. 1.12, e). Что касается ZGNRs, то для них характерно наличие пары недиспергирующих ветвей состояний, касающихся друг-друга на уровне Ферми (рис. 1.12, e). Эти

состояния локализованы на зигзагообразных краях нанолент и называются, соответственно, краевыми [39, 73–75].

Стоит отметить, что недавние расчёты с использованием DFT [39, 73, 75, 76] и метода функций Грина (Green Wave Approximation, GWA) [39, 77], предсказывают полупроводниковое поведение для всех типов нанолент. Более того, для AGNRs наблюдаются так называемые осцилляции величины запрещённой зоны (Δ_a) в зависимости от N_a : $\Delta_a^{N_a=3p+1} > \Delta_a^{N_a=3p} > \Delta_a^{N_a=3p+2}$. Тем не менее, вне зависимости от формы края наноленты, ширина запрещённой зоны оказывается обратно пропорциональной её ширине: $\Delta \propto 1/\omega$.

Экспериментальный прогресс в получении GNRs и, в частности, использование стратегии “снизу-вверх” (секция 1.2.2), позволили доказать некоторые из теоретически предсказанных свойств этих интересных наноститем. Так, Chen *et al.* [78], используя Сканирующую Туннельную Спектроскопию (СТС), измерили ширину запрещённой зоны для 13-AGNRs выращенных на Au(111) ($\Delta_a^{N_a=13} = 1.4$ eV), что оказалось на 1.2 eV меньше, чем для аналогично полученных 7-AGNRs ($\Delta_a^{N_a=13} = 2.6$ eV). Учитывая то, что обе наноленты принадлежат к одному и тому же классу с $N_a = 3p + 1$, это согласуется с теоретически предсказанной зависимостью $\Delta \propto 1/\omega$. Кроме того, были экспериментально обнаружены краевые состояния, локализованные на зигзагообразных краях нанолент и продемонстрировано наличие запрещённой зоны между ними [78, 79].

1.2.2 Приготовление GNRs методом “снизу-вверх”

На сегодняшний день, единственным способом получения нанолент с атомарной точностью, необходимой для контроля за электронными свойствами последних, является упоминавшаяся ранее стратегия “снизу-вверх”. Впервые реализованный в 2010 году Cai *et al.* [40] подход, заключается в выращивании нанолент путём контролируемых химических превращений галогеносо-

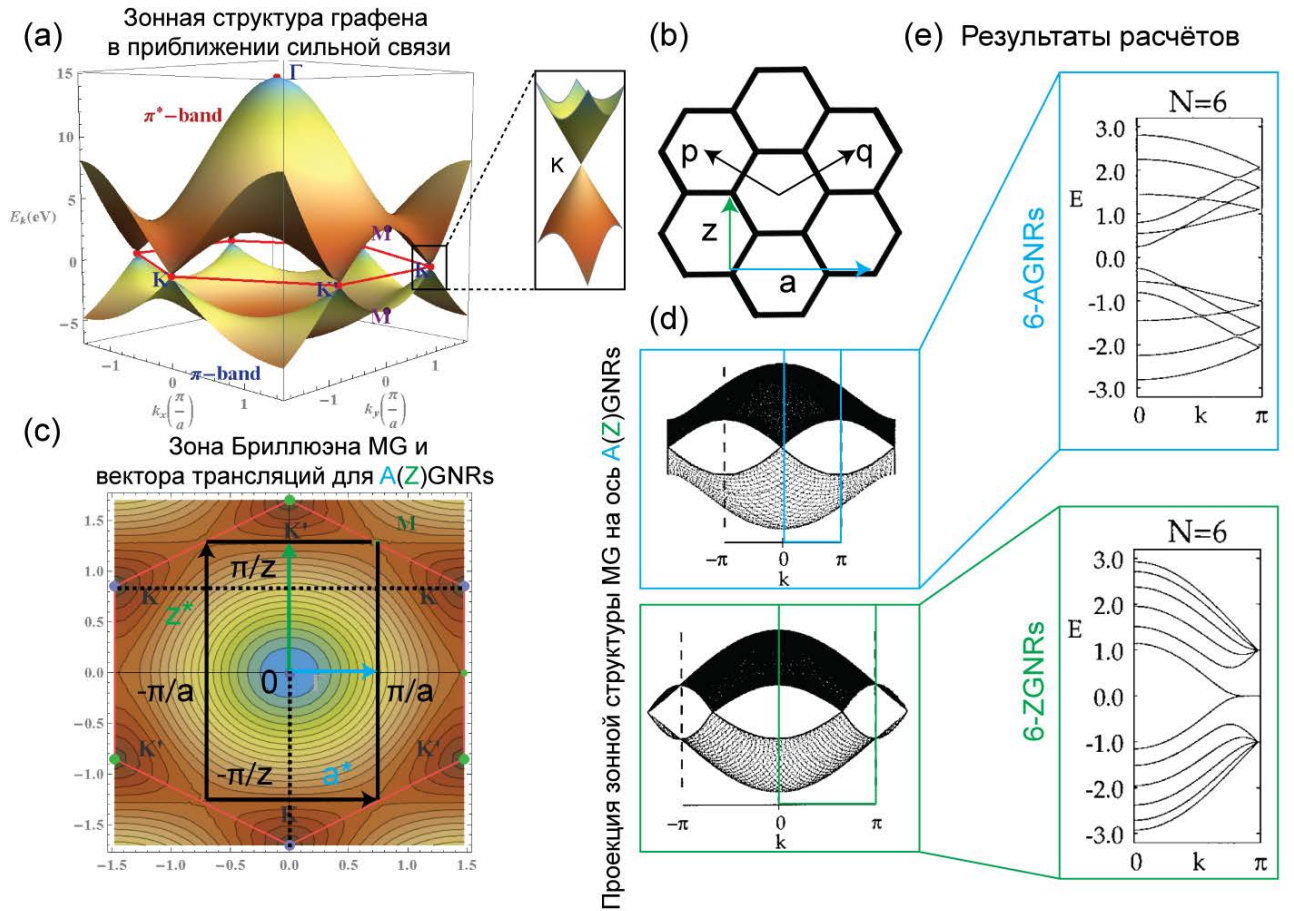


Рисунок 1.12 – Зонная структура A(Z)GNRs и MG в приближении сильносвязанных электронов. (a) Дисперсия π - и π^* -состояний, рассчитанная в приближении сильной связи [46]. (b) Решётка графена построенная на векторах (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . Вектора $\mathbf{a}(\mathbf{z})$ соответствуют трансляциям вдоль оси кресловидной (зигзагообразной) наноленты. (c) Контурная карта, иллюстрирующая проекцию π^* -зоны на поверхность Ферми графена. Границы первой зоны Бриллюэна графена показаны красным [46]. Прямоугольная ячейка (чёрная линия) построена на векторах обратной решётки $|\mathbf{a}^*| = 2\pi/a$ и $|\mathbf{z}^*| = 2\pi/z$, определяющих размеры 1D зон Бриллюэна нанолент. Синий и зелёный вектора обозначают направления вдоль оси кресловидных и зигзагообразных нанолент, соответственно. (d) Проекция зонной структуры графена (a) на направление вдоль оси A(Z)GNR. [74]. (e) Зонная структура 6-AGNRs $\omega \approx 0.8$ nm) и 6-ZGNRs ($\omega \approx 1.2$ nm), рассчитанная в приближении сильносвязанных электронов [74].

держащих молекулярных прекурсоров на атомарно чистой поверхности монокристалла (обычно в роли подложки выступает плотноупакованная грань кристалла золота, Au(111)). Условия приготовления зависят от каталитических свойств поверхности и используемой молекулы прекурсора, но в целом процесс можно условно разделить на две основные стадии.

I. Ковалентное связывание галогеносодержащих прекурсоров - реакции типа Ульмана

Первая стадия заключается в активации C-X (X = Br, I) связей и последующем ковалентном связывании молекул прекурсора между собой. Такого рода реакции давно известны в химии - ещё в 1901 году Ульман (Ullmann) открыл реакцию ковалентного C-C связывания между арилгалогенидами в присутствии медного катализатора при повышенных температурах (порядка 200°C) [80]. Реакция Ульмана была одной из первых реализованных контролируемым образом на поверхности Cu(111) в условиях сверхвысокого вакуума [81]. Механизм реакции был в дальнейшем изучен для йодобензола и бромобензола на Cu(111) [82–84] и схематически представлен на рис. 1.13. Как видно, на Cu(111) реакция обычно протекает в два этапа. Каталитическая дегалогенизация молекул прекурсора наблюдается уже при комнатной температуре. При этом образующиеся молекулярные производные стабилизируются за счёт взаимодействия с медной подложкой с возможным образованием органометаллических протополимеров. Прогрев приводит к конвертации органометаллических гетеросвязей в ковалентные между дегалогенизированными молекулами прекурсора .

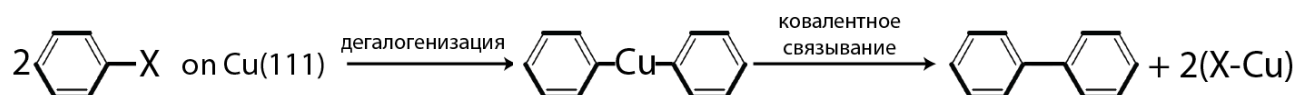


Рисунок 1.13 – Схема реакции Ульмана между арилгалогенидами с образованием биарила и галогенида меди. “X” обычно соответствует атомам I или Br.

Недавние исследования показали, что реакции подобные реакции Ульма-

Таблица 1.1 – Результаты экспериментов по изучению процесса дегалогенизации молекул прекурсора после нанесения на Au(111), Ag(111) и Cu(111) при комнатной температуре. Таблица основана на следующих статьях: [40, 83–93]

Монокристаллическая поверхность	Процесс деброминирования	Процесс дейодирования
Au(111)	Отсутствует \Rightarrow Самоорганизация	Завершён \Rightarrow Ковалентное связывание
Ag(111)	Частичный \Rightarrow Протополимер ^a	Завершён \Rightarrow Протополимер
Cu(111)	Завершён \Rightarrow Протополимер	Завершён \Rightarrow Протополимер

^a Под протополимером подразумевается формирование органометаллических гетероструктур, в которых молекулярные фрагменты связаны между собой через атомы металла.

на могут протекать и на менее активных ТМ из одиннадцатой группы, таких как Ag(111) [85, 94, 95] и Au(111) [40, 88–91, 94]. Как и в случае медной поверхности, основное требование, предъявляемое к молекуле прекурсора, - это наличие стабильного “ядра” и C-X (X = Br, I) связей, диссоциирующих гораздо легче связей C-H. Возникающие в результате дегалогенизации ненасыщенные молекулярные производные способны объединяться в ковалентные цепи после промежуточных диффузионных процессов, зависящих от конкретного прекурсора, подложки и условий эксперимента.

Энергия диссоциации связи C-X различна для каждого галогена, что, соответственно, влияет на температуру активации процесса дегалогенизации. Так, согласно DFT расчётам, энергия дейодирования на 0.3 eV меньше энергии деброминирования на Au(111), Ag(111) и Cu(111) [96]. Кроме выбора прекурсора на ход реакции естественным образом влияет каталитическая активность выбранной подложки. Теоретические исследования показали, что энергия активации реакции Ульмана а также и диссоциации C-X (X = Br, I) связи возрастает в ряду Cu(111), Ag(111), Au(111) [96]. Более того, на меди

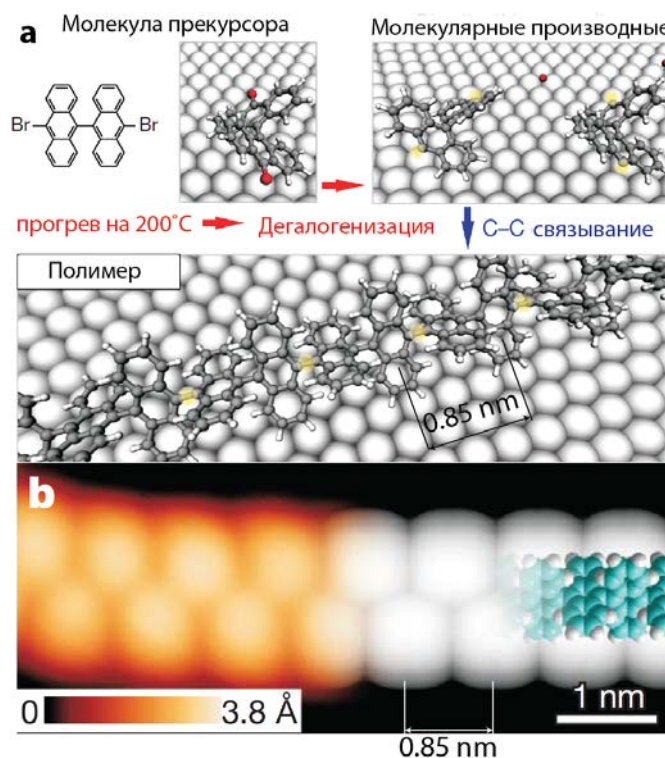


Рисунок 1.14 – (а) Схема, иллюстрирующая первую стадию образования 7-AGNRs на Au(111): формирование полиантраценовых цепочек из молекул прекурсора (DBBA) во время отжига подложки при 200 °С; атомы углерода показаны тёмно-серым, атомы брома - красным, атомы водорода - белым. (b) STM изображение, на котором полиантраценовая цепочка проявляет себя как набор чередующихся максимумов и минимумов интенсивности. Максимумы интенсивности туннельного тока соответствуют лепесткам антраценовых единиц, указывающим вверх, как показано на наложенной сверху модели. Расстояние между максимумами интенсивности составляет 0.85 nm, в согласии со структурной моделью полимерной цепочки [40].

и серебре промежуточным продуктом реакции зачастую является упоминавшийся выше органометаллический протополимер (см. рис. 1.13), в то время как на золоте молекулярные производные сразу же формируют ковалентные цепи. В таблице 1.1 сведены экспериментальные данные по дейодированию и деброминированию после нанесения различных галогеносодержащих молекул на Au(111), Ag(111) и Cu(111).

В методе предложенном Cai *et al.* [40] реакция подобная реакции Ульмана используется для получения полимерных цепей на поверхности Au(111) (рис. 1.14). В качестве исходного материала используются молекула 10,10'-

дибромо-9,9'-биантрацена (DBBA). Отжиг при 200 °С приводит к полному отщеплению брома от молекул, которые, в свою очередь, формируют полимерную цепочку, соединяясь между собой ненасыщенными связями, образованными в результате процесса дегалогенизации. Образующиеся полиантраценовые цепочки выступают в качестве прекурсора для последующего выращивания нанолент.

II. Реакция циклодегидрогенизации

Следующей стадией на пути создания графеновых нанолент является так называемая реакция циклодегидрогенизации (cyclodehydrogenation). Эта реакция активно используется химиками для получения больших полиароматических углеводородных соединений² из различного рода олигоариллов [97] и заключается в циклизации последних за счёт диссоциации двух соседних С-Н групп с последующим образованием С-С связи. В 1999 году Wiess *et al.* впервые показали, что, как и реакция Ульмана, реакция циклодегидрогенизации может быть реализована на монокристаллической поверхности металла для создания полиароматических водородов из полимерных прекурсоров [98]. В последние годы этот процесс был успешно использован на Cu(111), Ag(111), Au(111) для получения новых наносистем методом “снизу-вверх” [40, 77, 99, 100]. Схематически механизм реакции циклодегидрогенизации на поверхности проиллюстрирован на рис. 1.15.

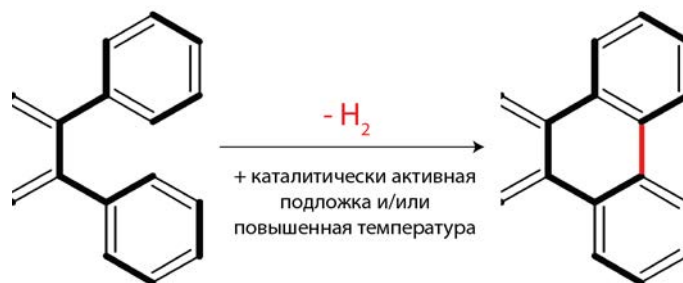


Рисунок 1.15 – Схема, иллюстрирующая механизм реакции циклодегидрогенизации.

²То есть конденсированных полициклических ароматических углеводородных соединений, состоящих из “сплавленных” между собой бензольных колец.

Как было упомянуто выше, циклодегидрогенизация является следующей стадией на пути формирования нанолент из молекулярных прекурсоров подобных DBBA. Согласно [40], отжиг при 400 °С полимерных цепочек, сформированных на Au(111) при 200 °С, активирует процесс циклодегидрогенизации. Как показано на рис. 1.16, в результате формирования новых С-С связей изогнутая полимерная цепочка превращается в плоскую наноленту. Стоит отдельно отметить, что в таком процессе атомная структура наноленты полностью определяется структурой используемого прекурсора, тем самым обеспечивается полный контроль над электронными свойствами GNR. В случае молекул DBBA, используемых в обсуждаемой работе [40], получаемые наноленты принадлежат к классу 7-AGNRs.

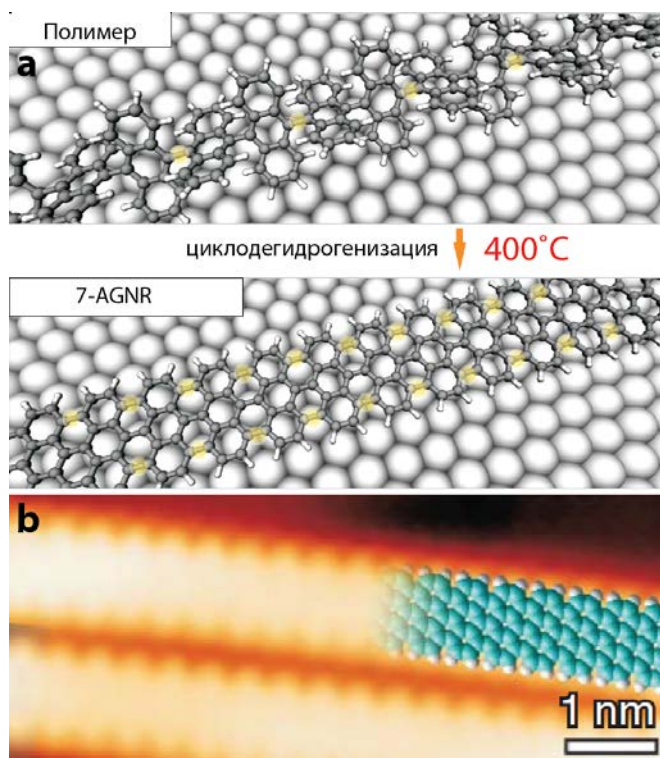


Рисунок 1.16 – Схема, иллюстрирующая вторую стадию образования 7-AGNRs на Au(111): формирование 7-AGNRs из полимерного прекурсора во время отжига подложки при 400 °С; атомы углерода показаны тёмно-серым, атомы водорода - белым. (b) STM картина с 7-AGNRs и соответствующая модель наложенная поверх экспериментального изображения [40].

Со времени первой демонстрации в 2010 году, описанный метод был мно-

гократно реализован для получения нанолент с различной атомной и, соответственно, электронной структурой. На сегодняшний день, не считая одной работы, в которой 7-AGNRs были выращены на Ag(111) [101], все остальные эксперименты были проведены на Au(111) [40, 78, 102–107] и соответствующей вицинальной поверхности Au(788) [77, 108], обладающей плотноупакованными террасами (111). Рис. 1.17 иллюстрирует основные достижения последних пяти лет по выращиванию нанолент из соответствующих молекул прекурсора.

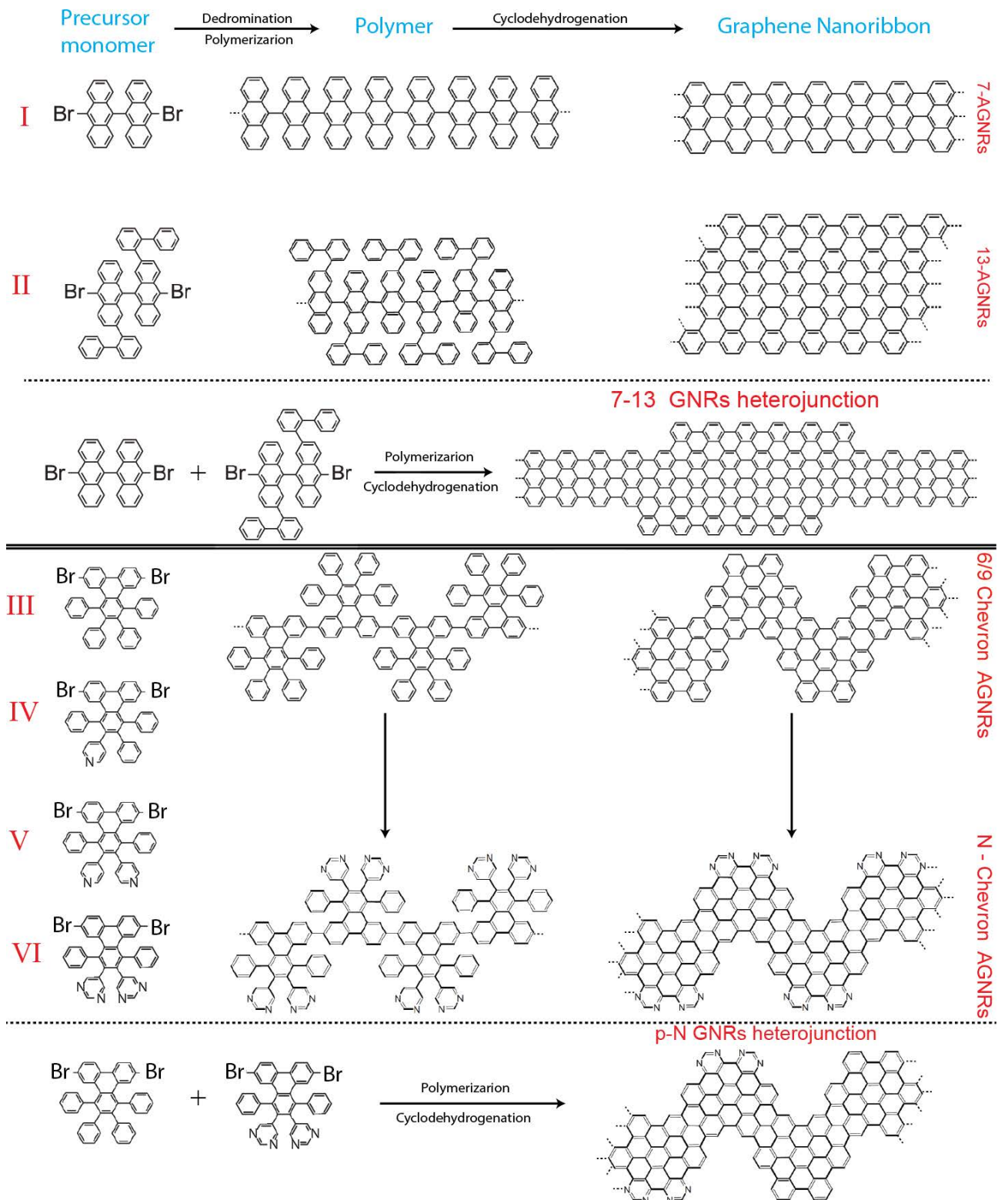


Рисунок 1.17 – Различные типы нанолент, синтезированные методом “снизу-вверх”. Рисунок основан на статьях [40, 77, 78, 102–108].

1.3 Краткий обзор методов исследования

1.3.1 Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия (Photoelectron spectroscopy, PES) - это один из наиболее широко используемых методов физики поверхности, предназначенных для изучения электронной структуры заполненных состояний образца. Физической основой метода служит фотоэлектрический эффект, в котором электрон, первоначально находящийся в состоянии с энергией связи E_B относительно уровня Ферми, поглощает фотон с энергией $h\nu$ и покидает твёрдое тело с кинетической энергией

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (1.8)$$

где ϕ - работа выхода материала.

Для того, чтобы зарегистрировать фотоэлектрон, должны быть выполнены следующие условия:

- энергия фотона должна быть достаточна, чтобы электрон смог покинуть твёрдое тело, то есть $h\nu \geq E_B + \phi$;
- скорость электрона должна быть направлена в сторону внешней поверхности;
- электрон не должен потерять свою энергию в столкновениях с другими электронами на своём пути к поверхности.

Энергия связи, E_B , определяется как разность между полными энергиями N - и $(N-1)$ - электронных систем³. В зависимости от энергии (длины волны) фотонов, используемых для возбуждения электронов, фотоэлектронная спектроскопия обычно подразделяется на два типа.

- Ультрафиолетовая Фотоэлектронная Спектроскопия (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS), в которой используются фотоны

³Важно не путать энергию связи, E_B , и энергию электрона в i -м состоянии, E_i , имеющие одинаковые абсолютные значения, но противоположные знаки.

ультрафиолетового спектрального диапазона 10 - 50 eV (соответствующие длины волн от 1000 до 250 Å). В результате, UPS используется для изучения заполненных состояний валентной зоны.

- Рентгеновская Фотоэлектронная Спектроскопия (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), в которой используется рентгеновское излучение с энергией квантов в диапазоне 50 эВ - 10 keV (соответствующие длины волн в диапазоне от 250 до 1 Å). Как следствие, XPS зондирует глубокие остовные уровни.

Следует заметить, что это разделение на два типа достаточно условно как с точки зрения объекта исследования (подразделение на остовные и валентные уровни само по себе условно), так и с точки зрения используемых источников излучения (при использовании синхротронного излучения можно изучать фотоэмиссию в диапазоне от вакуумного ультрафиолетового излучения до жесткого рентгеновского). Более того, в основе обоих методов лежат одни и те же физические процессы.

Прежде чем перейти к теоретическим основам метода, следует дать качественное описание процессов, происходящих при фотоэмиссии.

Диаграмма (рис.1.18) иллюстрирует процесс фотоэмиссии. Можно видеть, что спектр фотоэмиссии есть своего рода отпечаток плотности заполненных состояний исследуемого материала. Конечно в реальности это соответствие не столь однозначное как на показанной идеальной схеме. Кроме пиков собственно упругих фотоэлектронов присутствуют и другие структурные детали такие как непрерывный фон неупругих вторичных электронов, оже-пики и пики плазмонных потерь (на низкоэнергетической стороне каждого фотоэмиссионного пика). Более того, надо учитывать, что сечения возбуждения для разных электронных уровней различны, что сильно сказывается на форме спектра. Детальную информацию о теории фотоэмиссии можно почерпнуть из классической книги [42].

Кроме того, следует принять во внимание чисто экспериментальный ас-

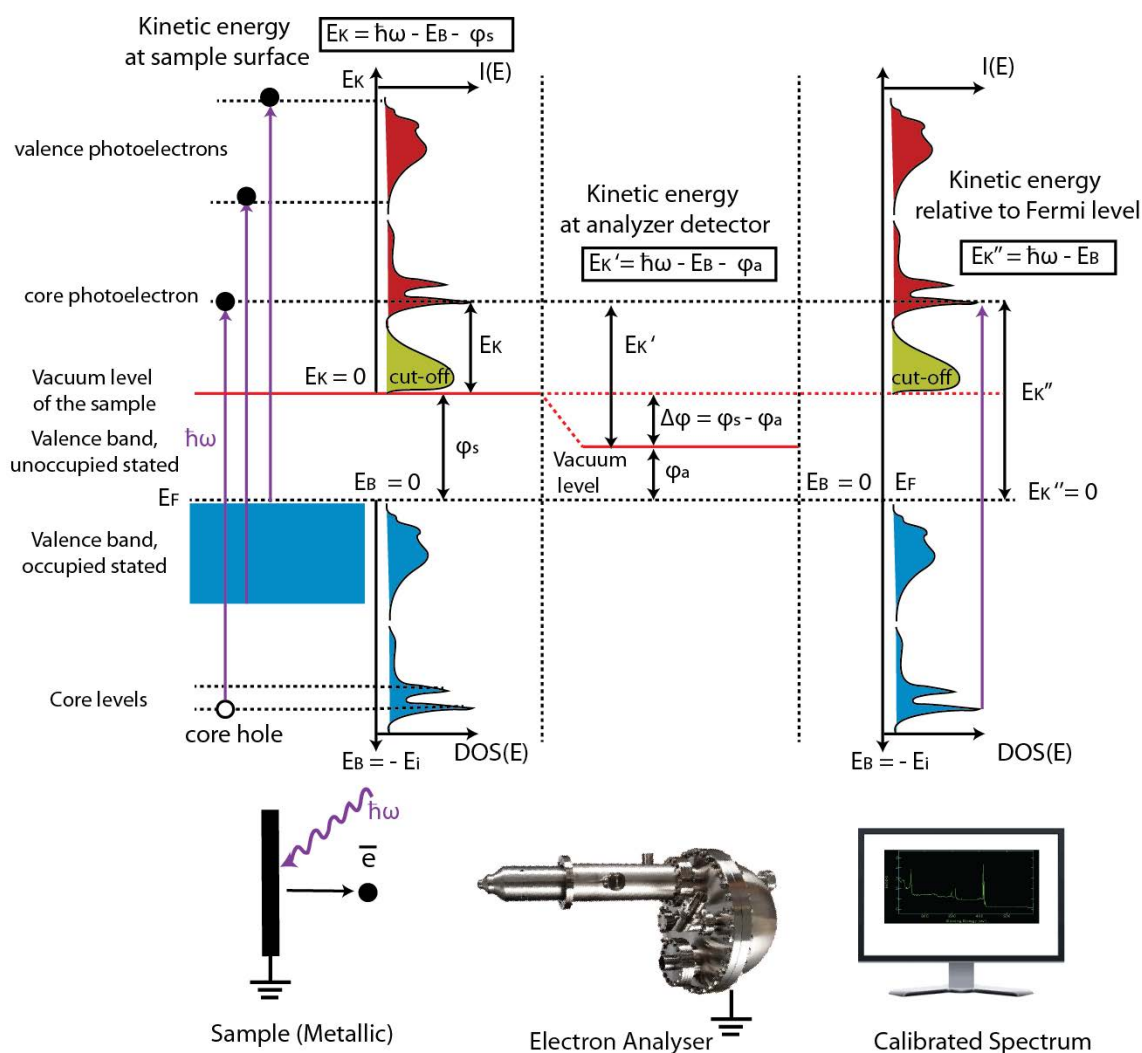


Рисунок 1.18 – Схематическое представление процесса фотоэмиссии. Слева - направо: поверхность образца, анализатор, после калибровки по положению уровня Ферми.

пект в определении энергии связи. Как можно видеть из левой части рис. 1.18, E_K электрона, определяющаяся уравнением 1.8, должна измеряться относительно уровня вакуума образца. Тем не менее кинетическая энергия измеряемая в эксперименте (E'_K) определяется по-отношению к уровню вакуума электростатического анализатора. Уровни Ферми образца и спектрометра, находящихся в электрическом контакте, выравнены, чего нельзя сказать о положении уровней вакуума. Причина заключается в том, что спектрометр обладает работой выхода, ϕ_a (обычно неизвестной), отличной от работы выхода образца, ϕ_s . Следовательно, наличие контактной разности потенциалов $\Delta\phi = \phi_s - \phi_a$ между образцом и спектрометром приводит к ускоре-

нию/замедлению фотоэлектронов на пути к анализатору. Однако, простая процедура калибровки позволяет решить эту проблему. В действительности, общий уровень Ферми системы образец - анализатор может служить идеальным репером для измерения энергии связи. Таким образом, считая, что $E_B(E_F) \equiv 0$, можно определить кинетическую энергию как $E_K'' = h\nu - E_B$, что не зависит от значения работы выхода анализатора.

Процесс фотоэмиссии часто рассматривают в рамках так называемой трехступенчатой модели:

1. поглощение кванта с образованием фотоэлектрона;
2. движение электрона к поверхности твёрдого тела;
3. выход возбуждённых электронов в вакуум.

1) На первом этапе происходит возбуждение электронов твёрдого тела, т.е. электрон из внутренней или валентной оболочки поглощает энергию, передаваемую ему фотоном, и переходит в свободное возбуждённое состояние выше уровня Ферми. В случае фотоионизации основного уровня, вероятность перехода между начальным состоянием (E_i) и конечным состоянием (E_f), отнесённая к единице времени, может быть представлена как:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f, \mathbf{k}_f | H^{int} | \psi_i, \mathbf{k}_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (1.9)$$

где ψ_i - волновая функция начального состояния

ψ_f - волновая функция конечного состояния

$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i$ - закон сохранения импульса электрона для прямых переходов.

Гамильтониан H^{int} описывает взаимодействие между электроном и электромагнитным полем. В самом простом случае рассмотрения безспиновой частицы его можно представить как:

$$H^{int} = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (1.10)$$

где \mathbf{A} - векторный потенциал электромагнитного поля

\mathbf{p} - оператор импульса электрона.

Представив векторный потенциал в виде разложения по плоским волнам (или для простоты представив в виде плоской волны с одной частотой), можно показать, что матричный элемент перехода будет пропорционален:

$$\langle \psi_f, \mathbf{k}_f | H^{int} | \psi_i, \mathbf{k}_i \rangle \sim \langle \psi_f, \mathbf{k}_f | \mathbf{u} \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} | \psi_i, \mathbf{k}_i \rangle \quad (1.11)$$

где \mathbf{u} - вектор поляризации падающего излучения

\mathbf{k}' - волновой вектор падающего излучения.

В дипольном (длинноволновом) приближении $e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \rightarrow 1$. Таким образом, вероятность перехода оказывается пропорциональна $\langle \psi_f, \mathbf{k}_f | \mathbf{u} \mathbf{p} | \psi_i, \mathbf{k}_i \rangle$. В общем случае, требуя, чтобы матричный элемент перехода не обращался в 0, можно вывести правила Лапорта для орбитального и спинового квантовых чисел: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$.

2) На втором этапе возбуждённый электрон движется к поверхности твёрдого тела. При описании этого процесса каждому электрону в зависимости от его энергии приписывается средняя длина свободного пробега λ_e , после прохождения которой электрон испытывает акт неупругого рассеяния, приводящий к изменению его энергии и импульса. Таким образом, в энергетическом распределении фотоэлектронов имеется вклад вторичных электронов, которые частично потеряли свою энергию в процессах неупругого рассеяния. “Универсальная” кривая зависимости глубины выхода электрона от кинетической энергии для нескольких различных элементов показана на рис. 1.19. Минимум зависимости имеет значение 2 - 5 Å для диапазона энергий 50 - 100 эВ. Это показывает, что фотоэмиссионная спектроскопия является чувствительной преимущественно к поверхностной области образца.

3) Третья стадия процесса фотоэмиссии - преодоление электроном потенциального барьера. При переходе через поверхность параллельная состав-

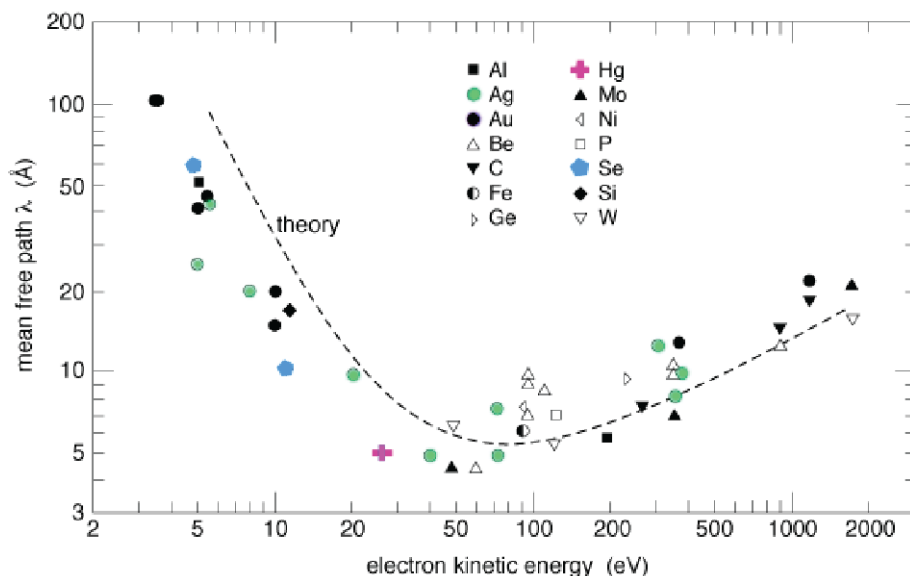


Рисунок 1.19 – Набор экспериментальных данных для длин свободного пробега электронов в различных материалах, представленных в виде зависимости от кинетической энергии электронов [109].

ляющая волнового вектора электрона сохраняется (т.к. ничего не влияет на эту величину), а перпендикулярная составляющая уменьшается на величину, определяемую внутренним потенциалом кристалла (в вакууме кинетическая энергия отсчитывается от уровня вакуума, а в твёрдом теле от дна “потенциального ящика”, глубина которого определяется внутренним потенциалом). Это приводит к преломлению электронной волны на выходе из кристалла.

1.3.1.1 Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

Можно показать, что в случае рассмотрения интегральной фотоэмиссии, т.е. без учёта углового распределения вылетающих фотоэлектронов, структура фотоэмиссионных спектров валентных зон кристаллов определяется приведённой плотностью электронных состояний:

$$I(E_K) \sim \sum_{i,f} \int_{BZ} |M_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(E - E_f + \phi) d^3\mathbf{k} \quad (1.12)$$

где M_{if} - матричный элемент перехода

VZ - зона Бриллюэна

$E = E_K$ - кинетическая энергия фотоэлектрона

$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$ - закон сохранения импульса

\mathbf{G} - вектор обратной решётки кристалла.

Выражение 1.12 можно переписать как:

$$I(E_{kin}) \sim \sum_{i,f} \int_S \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}}(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}))|} |M_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 dS_{if} \quad (1.13)$$

где интегрирование ведётся по изоэнергетической поверхности, определяемой условием $E_f - E_i - h\nu = 0$.

Можно показать, что если отбросить связь между начальным и конечным состоянием и рассматривать конечное состояние электрона как близкое к свободному, то:

$$I(E_{kin}) \sim \overline{|M_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2} N_i(E) \sqrt{(E + h\nu)} \quad (1.14)$$

где $N_i(E)$ - плотность начальных состояний

$\overline{|M_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2}$ - значение матричного элемента перехода, усреднённое по всем \mathbf{k} из зоны Бриллюэна.

Таким образом, выражение 1.14 демонстрирует связь ФЭ сигнала и плотности заполненных состояний.

Если задача состоит в получении информации о дисперсии электронных состояний в валентной зоне, то можно воспользоваться равенством параллельной составляющей волнового вектора внутри твёрдого тела и величины k_{\parallel} для электрона в вакууме, которую он имеет в результате процесса фотоэмиссии:

$$k_{\parallel} = 0.51 \sqrt{E_K} \sin \theta \quad (1.15)$$

где θ - величина полярного угла относительно нормали к поверхности

E_K - кинетическая энергия электронов выше уровня вакуума.

Такая взаимосвязь и обуславливает возможность получения информации о зависимости $E(\mathbf{k})$ внутри кристалла, анализируя угловое и энергетическое распределение вылетевших в вакуум электронов.

1.3.1.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия Основные уровни обычно проявляются в спектрах в виде острых пиков, положение которых определяется энергией связи электронов, что, в свою очередь, является характеристикой атома элемента в соединении. Другими словами, XPS спектр содержит информацию о химическом состоянии атомов составляющих поверхность.

Используя рентгеновскую фотоэмиссионную спектроскопию с высоким разрешением, можно изучить тонкую структуру основных уровней. В частности, в спектрах хорошо видно спин-орбитальное расщепление уровней. Точные измерения энергетического положения основного уровня для данного элемента показывают, что положение уровня меняется в зависимости от химического состояния атома, которое зависит от типа атомов окружения и характера химического связывания с ними. Эти смещения называют химическими сдвигами. Химсдвиги уровня могут быть положительными и отрицательными относительно его положения в нейтральном (свободном) атоме и изменяются в пределах нескольких eV. В простейшем случае природу химических сдвигов можно объяснить следующим образом:

- Энергия связи электрона в определённом состоянии определяется балансом двух факторов: кулоновским притяжением электрона к ядру и межэлектронным взаимодействием.
- Образование химической связи включает в себя перераспределение плотности валентных электронов взаимодействующих атомов, в результате чего зарядовое (химическое) состояние атома меняется, а вместе с

ним меняется и энергия связи электрона.

- Увеличение электронного заряда на данном атоме усиливает электронное экранирование, следовательно, приводит к ослабеванию связи электрона. Напротив, при уменьшении электронного заряда на данном атоме экранирование ослабевает и увеличивается энергия связи электрона.

Таким образом, каждая компонента спектра основного уровня соответствует атомам вещества в определённом (близком друг к другу) химическом состоянии. В силу чрезвычайной поверхностной чувствительности XPS, становится возможным изучать электронную структуру субмонослоёв молекул на проводящей подложке. На рис. 1.20 показана карта, иллюстрирующая зависимость интенсивности Вг $3d$ -спектра фотоэмиссии от температуры. В качестве образца выступает субмонослой DBVA на Au(111). Ниже 100°C Вг $3d$ -линия состоит из одного спин-дублета ($J = 3/2$, $J = 5/2$), в то время как дальнейший прогрев до 200°C ведёт к появлению новой компоненты при меньших энергиях связи и исчезновению старой. Как показано в [110], компонента с большей энергией связи соответствует атомам Вг на молекулах, в то время как низкоэнергетическая компонента определяется адатомами Вг, образовавшимися в результате деброминирования молекулы DBVA.

Если химический сдвиг мал, то зачастую не представляется возможным разрешить все компоненты спектра как отдельные пики. В таком случае необходимо прибегать к разложению фотоэмиссионной линии (fitting). Форма основной линии представляет собой свёртку Лоренциана, обусловленного конечным временем жизни возбуждённого состояния атома, и Гауссиана, ширина которого определяется главным образом инструментальным разрешением. Асимметрия формы основной линии может быть вызвана различиями в энергии конечного состояния. В настоящей работе при разложении спектров фотоэмиссии использовалась спектральная форма линии Doniach - Šunjić [111], учитывающая эффект асимметрии.

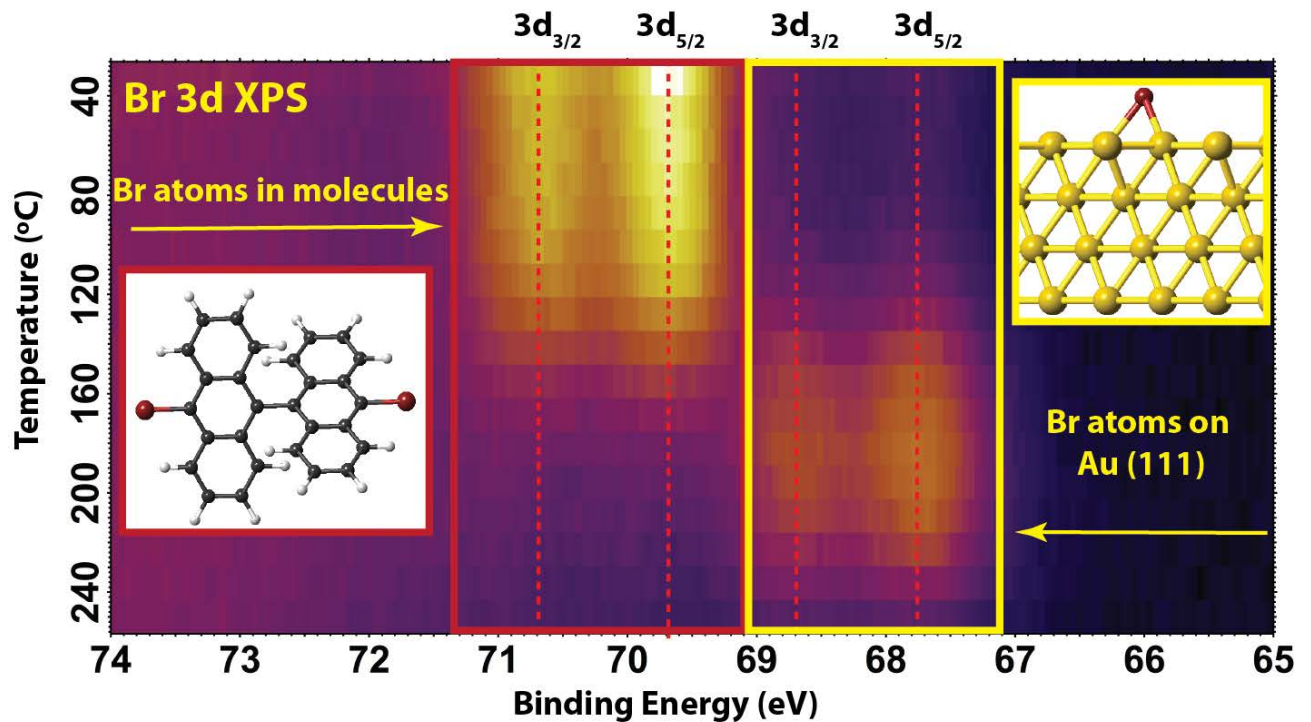


Рисунок 1.20 – Цветовая карта, иллюстрирующая зависимость интенсивности Br 3d-линии для DBVA/Au(111) от температуры [110]. Вставка слева показывает схематическую модель молекулы DBVA: антраценовые группы повернуты относительно друг друга вокруг оси, проходящей через атомы брома. Вставка справа иллюстрирует адатом брома на Au(111). Атомы углерода показаны чёрным, атомы брома - тёмно красным, а атомы золота - жёлтым.

1.3.2 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) является популярным методом физики поверхности, позволяющим получать информацию об энергетическом распределении и симметрии свободных электронных состояний, межэлектронных корреляциях, химическом и магнитном состоянии поглощающих атомов, межатомных расстояниях, координации и симметрии окружения атомов. Множество книг и монографий посвящено спектроскопии поглощения. Краткое описание возможностей этого метода, приведённое ниже, основано на нескольких источниках [112–114].

Процесс поглощения рентгеновского кванта атомом полиатомной систе-

мы (молекулы, комплекса, кластера, твердого тела) наиболее вероятен, когда энергия кванта близка по величине к энергии связи одной из внутренних оболочек атома в системе. При этом возможны два различных процесса: 1) при $h\nu \geq E_i^B$ электрон будет вырван за пределы атома с некоторой кинетической энергией E_{ph} , другими словами произойдет фотоионизация атома с образованием фотоэлектрона и катиона; 2) при $h\nu \leq E_i^B$ электрон останется связанным с молекулой, то есть произойдет фотовозбуждение. Первому случаю соответствует непрерывное поглощение начинающееся обычно скачкообразно при энергии квантов $h\nu = E_i^B$ (край поглощения). За краем поглощения наблюдается, как правило, монотонное уменьшение коэффициента поглощения, на которое накладывается дополнительная структура, в виде малоинтенсивных осцилляций поглощения, которые могут простираться в область непрерывного поглощения на несколько сотен eV выше края поглощения. Широкие малоинтенсивные осцилляции поглощения, наблюдаемые при энергиях фотоэлектронов $E_{ph} > 50$ eV, получили название дальней тонкой структуры (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). Во втором случае наблюдается ряд отдельных узких линий поглощения, энергетически расположенных перед и сразу за краем поглощения. Они соответствуют возбуждению внутренних электронов в свободные электронные состояния полиатомной системы. В случае свободных молекул к переходам в эти состояния, характеризующие электронное строение системы, могут добавляться переходы в ридберговские состояния пары “дырка - электрон”. В случае наличия у поглощающего атома высокосимметричного окружения из сильно электроотрицательных атомов, происходит подавление переходов в состояния ридберговской серии. При этом наиболее интенсивные детали поглощения можно наблюдать с обеих сторон абсорбционного края. Структура, до порога и в пределах ~ 30 eV выше него получила название косселевской или ближней тонкой структуры (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS).

Наличие тонкой структуры в рентгеновском спектре поглощения наи-

более просто объясняется, если понимать процесс фотопоглощения как двухступенчатый, состоящий из: (1) собственно акта поглощения кванта атомом и появления в области внутренней электронной оболочки рентгеновского фотоэлектрона и (2) последующего выхода этого фотоэлектрона из полиатомной системы. При выходе фотоэлектронной волны из атома и последующем ее прохождении через атомное окружение она рассеивается в потенциале, созданном атомами окружения. Возникающие при этом вторичные электронные волны будут интерферировать с первичной фотоэлектронной волной. Изменение энергии поглощаемых квантов приводит к изменению энергии фотоэлектронов (E_{ph}) и, соответственно, длины фотоэлектронной волны ($\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{ph}}}$). Варьирование последней в процессе поглощения обеспечивает при определённых энергиях выполнение условий для конструктивной и деструктивной интерференции первичной и вторичной электронных волн и обуславливает, таким образом, спектральное изменение вероятности процесса поглощения рентгеновского кванта атомом в полиатомной системе, что и отражается в поведении коэффициента поглощения в экспериментальном спектре.

Таким образом, в рамках данных электронно-оптических представлений о характере поглощения, EXAFS возникает в результате интерференции фотоэлектронной волны, возникающей вследствие однократного рассеяния вырванного из внутренней оболочки высокоэнергетического фотоэлектрона с малой длиной волны в потенциальном поле атома и его соседей из ближайших координационных сфер, с первоначальной фотоэлектронной волной. Интенсивные же особенности NEXAFS определяются рассеянием низкоэнергетических фотоэлектронов ($E_{ph} < 30$ eV) длина волны которых, сравнима по величине с межатомными расстояниями в системе. Основной вклад в формирование NEXAFS вносят процессы интерференции фотоэлектронных волн, которые образуются в результате многократного (резонансного) рассеяния низкоэнергетических фотоэлектронов атомами ближайшего окружения. При

определённых энергиях фотоэлектронов это приводит к образованию квазистационарных возбужденных состояний (резонансов формы) полиатомной системы в результате временной задержки фотоэлектрона внутри области, ограниченной поглощающим атомом и атомами его ближайшего окружения - “квазимолекулой”. Поскольку резонансные эффекты связаны в основном с рассеянием на атомах ближайшего окружения, то они в принципе, сохраняются и в случае более сложных систем, приводя к формированию возбужденных состояний, локализованных в пределах определённой *квазимолекулы* в полиатомной системе.

Для дальнейшего важно, что эти резонансы могут с хорошей точностью рассматриваться как одноэлектронные возбуждения системы, связанные с дипольно-разрешенными переходами остовных электронов в свободные электронные состояния полиатомной системы.

Благодаря этому свободные электронные состояния могут быть достаточно полно описаны с помощью свободных молекулярных орбиталей (МО) квазимолекулы. При таком подходе, тонкая структура перед рентгеновским краем поглощения рассматривается как результат переходов внутреннего электрона в свободные молекулярные состояния, и предполагается, что эти состояния в теоретических расчетах по методу МО приближенно могут быть описаны с помощью незанятых разрыхляющих МО.

Для NEXAFS спектров плоских и линейных систем особенности тонкой структуры вблизи К-края поглощения связаны с дипольно-разрешёнными переходами $1s$ -электронов в разрыхляющие состояния π^* - и σ^* -типа имеющие хотя бы примесь p -состояний. На рис. 1.21 представлена схема, иллюстрирующая типичную интерпретацию особенностей, возникающих в $1s$ -спектре поглощения двухатомной молекулы. Исходное $1s$ -состояние всегда принадлежит к σ -типу, в то время как конечные состояния, возникающие в результате смешивания s - и p -, или двух p -орбиталей могут иметь π^* - или σ^* -характер (см. вставку на рис. 1.21). Если в системе имеются состояния π - типа, то

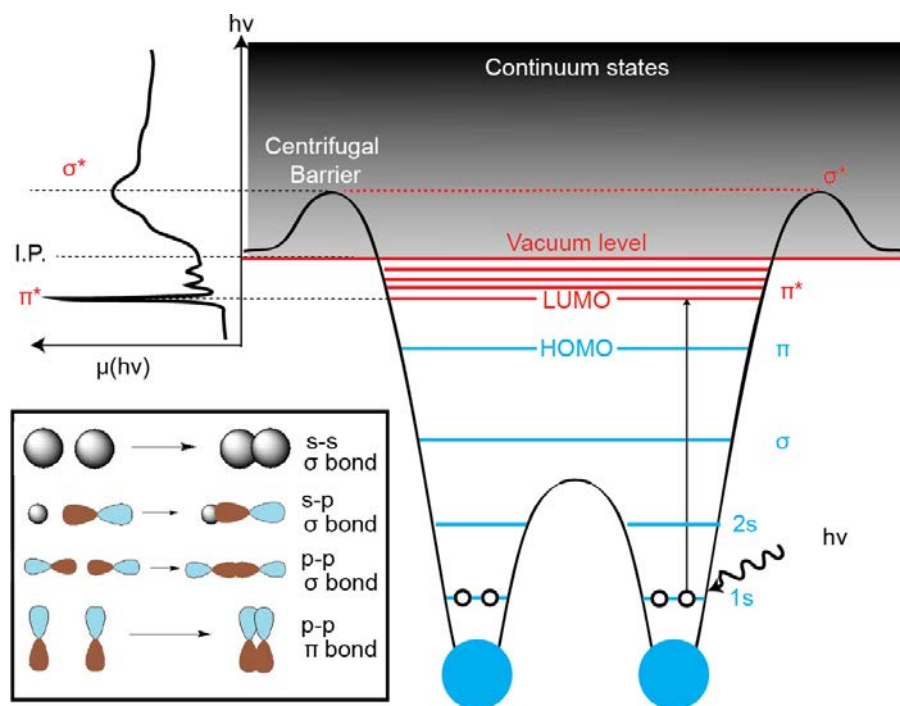


Рисунок 1.21 – Схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование ближней структуры К-спектра поглощения гомоядерной двухатомной молекулы. Вставка иллюстрирует возможные варианты образования связей π - и σ -типа с участием s - и p -орбиталей. LUMO - от Lowest Unoccupied Molecular Orbital (низшая свободная молекулярная орбиталь), HOMO - от Highest Occupied Molecular Orbital (высшая занятая молекулярная орбиталь).

низшей свободной МО обычно является π^* -орбиталь. Таким образом, низкоэнергетический резонанс в высокосимметричных молекулах обычно связан с переходом в состояния π^* -типа (π^* -резонансы формы). В большинстве случаев π^* -структура в спектре поглощения наблюдается ниже потенциала ионизации и, в силу пространственной локализации соответствующих состояний вблизи поглощающего атома, проявляются в спектре поглощения в виде острых пиков. Переходы же в σ^* -состояния обычно происходят за порогом ионизации, и, соответственно, σ^* -резонансы существенно уширены в силу существенно более короткого времени жизни возбуждённого состояния.

1.3.2.1 Угловая зависимость спектров поглощения В одноэлектронном приближении спектральная зависимость сечения поглощения атома

или молекулы определяется выражением, по сути совпадающим с 1.9. В дипольном приближении для сечения поглощения мы можем записать:

$$\sigma \sim E |\langle \psi_f, \mathbf{k}_f | \mathbf{ur} | \psi_i, \mathbf{k}_i \rangle|^2 \quad (1.16)$$

где E - энергия поглощённого рентгеновского кванта

\mathbf{r} - радиус-вектор фотоэлектрона.

Таким образом:

$$\sigma \sim E |\langle \psi_f, \mathbf{k}_f | r | \psi_i, \mathbf{k}_i \rangle|^2 \sin^2 \theta \quad (1.17)$$

где θ - угол между дипольным моментом электронного перехода и волновым вектором возбуждающего излучения.

Из 1.17 очевидно, что интенсивность электронных переходов (а следовательно и поглощения) будет максимальной, если дипольный момент перехода будет совпадать с направлением вектора поляризации падающего излучения, и минимальной в направлении, перпендикулярном вектору поляризации.

Анизотропия поглощения рентгеновского излучения может быть полезной для определения пространственной локализации свободных состояний определённой симметрии, ориентации молекул адсорбата на поверхности и.т.д.

Наиболее явно анизотропия поглощения проявляется для слоистых систем. На рис. 1.22 представлены С К-спектры поглощения графита, измеренные в режиме полного электронного выхода (Total Electron Yield, TEY) при различных углах падения падающего излучения на образец (на рисунке это угол между нормалью и волновым вектором падающего излучения) [115]. Видно, что в условиях нормального падения, когда вектор напряжённости электрического поля лежит в плоскости, интенсивность переходов в свободные π^* -состояния зоны проводимости, ориентированные перпендикулярно атомным плоскостям, близка к нулю. В то же время интенсивность переходов в σ^* -состояния, лежащие в плоскости, максимальна. В условиях скользящего падения излучения (вектор напряжённости поля практически

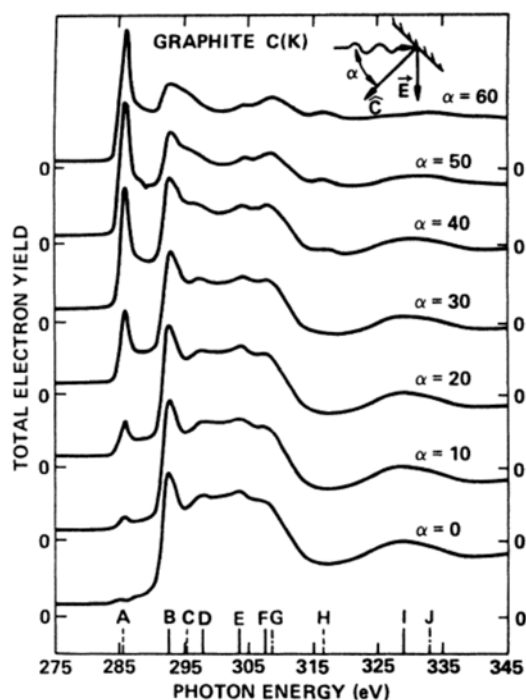


Рисунок 1.22 – C K-спектры поглощения кристалла графита, измеренные при разных углах между нормалью к поверхности и падающим излучением [115].

перпендикулярен атомной плоскости) ситуация повторяется с точностью до наоборот.

1.3.3 Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов, иначе дифракция электронов низкой энергии (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) - метод исследования структуры поверхности твердых тел, основанный на анализе картин дифракции низкоэнергетических электронов с энергией 30 - 200 eV, упруго рассеянных от исследуемой поверхности.

Использование для анализа поверхности электронов именно низких энергий объясняется двумя основными причинами.

- Во-первых, длина волны де Бройля ($\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$) для типичных значений энергии электронов, используемых в LEED, составляет $\sim 1 - 2 \text{ \AA}$, что удовлетворяет условию дифракции на атомных структурах (длина волны равна или меньше межатомных расстояний).

- Во-вторых, средняя длина пробега таких низкоэнергетических электронов мала и составляет несколько атомных слоёв (рис. 1.19). Поэтому большинство актов рассеяния происходит в самых верхних слоях образца, чем объясняется исключительная поверхностная чувствительность метода.

В результате, LEED даёт информацию в основном о двумерной структуре поверхности образца. Интенсивность дифракционных максимумов содержит информацию о распределении атомов внутри элементарной ячейки. Распределение дифрагированных пучков даёт информацию о решётке кристалла. Форма дифракционных максимумов позволяет судить о степени дефектности поверхности, размере доменов с соответствующей ориентацией и т. д. В своём рассмотрении мы ограничимся основами геометрической теории дифракции. Решётка прямо определяется из картины дифракции, так как последняя однозначно связана с обратной решёткой кристалла соотношением Лауэ. В двумерном случае, когда считается, что периодичность кристалла в направлении нормальном поверхности отсутствует, условие дифракции может быть записано как:

$$\mathbf{k}^{\parallel} - \mathbf{k}_0^{\parallel} = \mathbf{G}_{hk} \quad (1.18)$$

где \mathbf{k}_0 - параллельная поверхности составляющая вектора падающей волны

\mathbf{k}^{\parallel} - параллельная поверхности составляющая вектора дифрагированной волны

\mathbf{G}_{hk} - вектор обратной решётки с компонентами h и k , определяющими порядок дифракционного максимума.

Так как рассеяние упругое, то $|\mathbf{k}^{\parallel}| = |\mathbf{k}_0^{\parallel}|$. Построение Эвальда, модифицированное для случая дифракции на двумерной решётке, показано на рис. 1.23. В отличие от узлов трёхмерной обратной решётки, здесь мы имеем дело со стержнями обратной решётки, которые проведены перпендикулярно поверх-

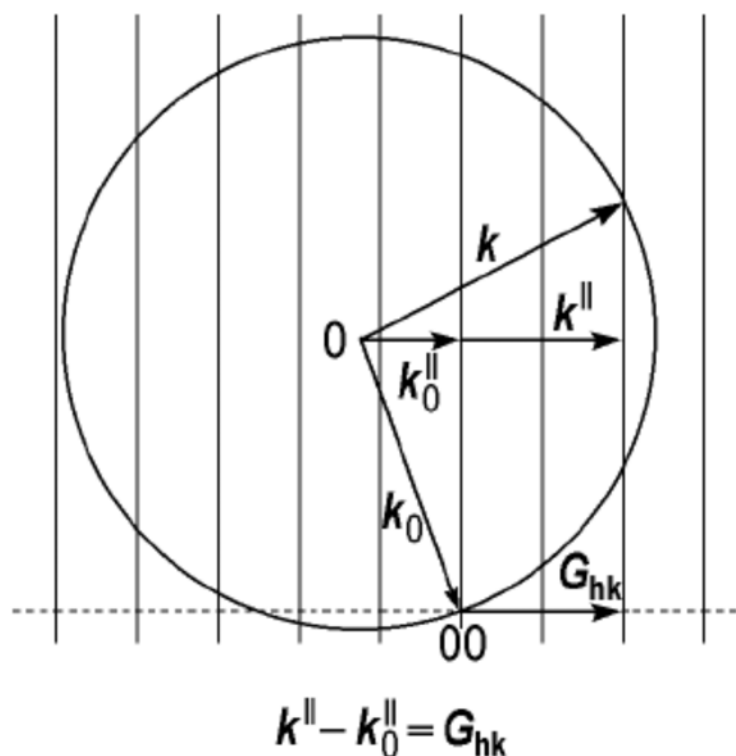


Рисунок 1.23 – Построение Эвальда для дифракции на двумерной решётке поверхности кристалла.

ности через каждую точку двумерной обратной решётки. Конец волнового вектора \mathbf{k}_0 упирается в стержень обратной решётки. Пересечения стержней со сферой Эвальда определяют волновые векторы дифракционных пучков \mathbf{k} .

Схема стандартной экспериментальной установки для прямого наблюдения LEED картины показана на рис. 1.24 (а). Сравнение геометрии LEED установки и построения Эвальда показывает, что картина дифракции, наблюдаемая на экране, соответствует обратной решётке поверхности. Наблюдаемые рефлексы индексируются также, как и узлы обратной решётки, а именно величинами h, k в 1.18. Зеркальный рефлекс принято приписывать точке $(0,0)$. При нормальном падении первичного пучка электронов он находится в центре LEED картины (рис. 1.24, б). Очевидно, что число рефлексов, видимых на LEED картине, зависит от радиуса сферы Эвальда. При увеличении энергии электронов длина волны уменьшается, а радиус сферы Эвальда, соответственно, увеличивается. В результате дифракционные рефлексы сме-

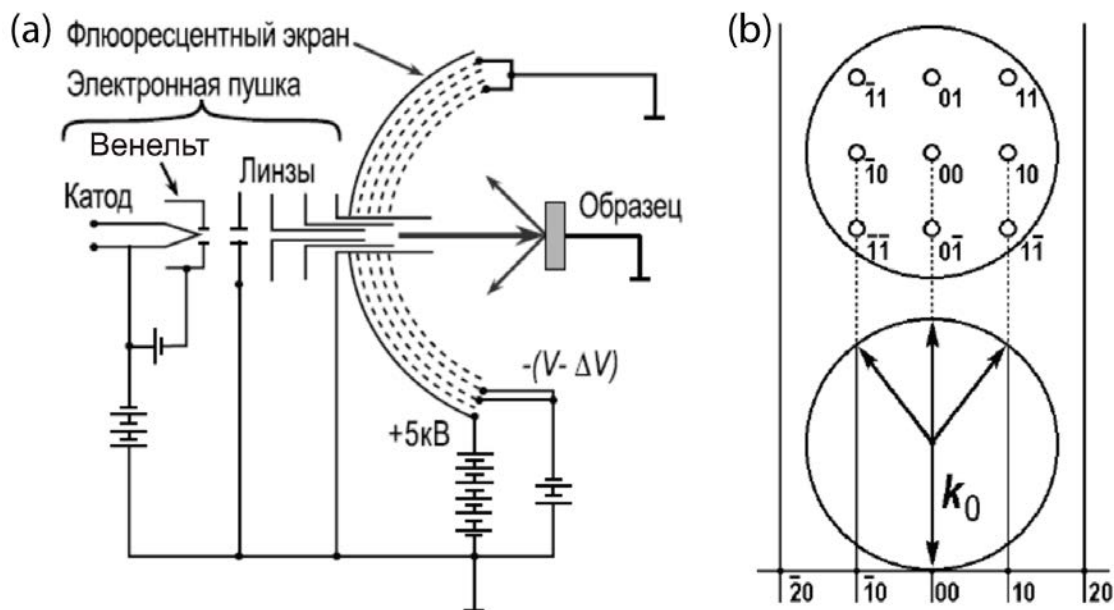


Рисунок 1.24 – (а) Схема стандартной четырёх-сеточной установки для наблюдения LEED. (б) Обозначение дифракционных рефлексов на LEED картине при нормальном падении первичного пучка электронов. Рефлексы имеют те же индексы, что и соответствующие узлы двумерной обратной решётки.

падают по направлению к нулевому рефлексу и общее число максимумов, наблюдаемых на экране, увеличивается.

Предварительный анализ LEED картины обычно заключается в качественной оценке структурного совершенства изучаемой поверхности. От хорошо упорядоченной поверхности наблюдается LEED картина с яркими чёткими рефлексами и низким уровнем фона. Присутствие структурных дефектов приводит к тому, что рефлексы становятся менее интенсивными и более размытыми, а уровень фона возрастает. Отсутствие каких либо рефлексов на LEED картине указывает на то, что поверхность разупорядоченная (аморфная или мелкодисперсная поликристаллическая).

Следующий шаг заключается в рассмотрении геометрического расположения рефлексов. LEED картина типа 1×1 представляет наиболее простой случай. Очевидно, что поверхность, имеющая структуру нижележащих плоскостей подложки, даёт именно такую картину.

Если на поверхности образуется сверхструктура, то в дифракционной кар-

тине появляются новые рефлексы. Эти рефлексы называют дополнительными, чтобы отличать их от основных рефлексов, образующих картину 1×1 . На рис. 1.8 (d) представлен пример LEED картины, соответствующей сверхструктуре, возникающей при выращивании MG на Ir(111).

Таким образом, LEED позволяет быстро характеризовать качество получаемых плёнок адсорбата и определять параметры обратной решётки поверхности из геометрии дифракционной картины.

1.3.4 Сканирующая туннельная микроскопия

Как было показано в предыдущих разделах, спектроскопические методики позволяют получать детальную информацию об электронной структуре образца и химическом состоянии составляющих его атомов. Тем не менее, информация такого рода обычно носит “усреднённый” характер и требует интерпретации, основанной на некой, зачастую не очевидной, но физически оправданной модели. В особенности этот недостаток проявляется при исследовании процессов формирования наноструктур, получаемых методами снизу - вверх. Таким образом, для облегчения анализа данных, полученных спектроскопическими методами, полезно комбинировать спектроскопические измерения с методом, позволяющим получать структурную информацию об образце с “атомарной” точностью. Таким методом, уже давно ставшим обязательным при изучении наноструктур, является Сканирующая Туннельная Микроскопия (STM). В этой части кратко рассмотрим основные принципы, лежащие в основе этой методики. Детально методика описана в книге [116].

Принцип работы STM основан на квантовомеханических свойствах туннельного контакта, характеризующегося экспоненциальной зависимостью вероятности туннелирования электрона от ширины потенциального барьера. Блок - схема, иллюстрирующая принцип работы STM, показана на рис. 1.25. Игла, изготавливаемая обычно из W или сплава Pt-Ir и имеющая в идеальном

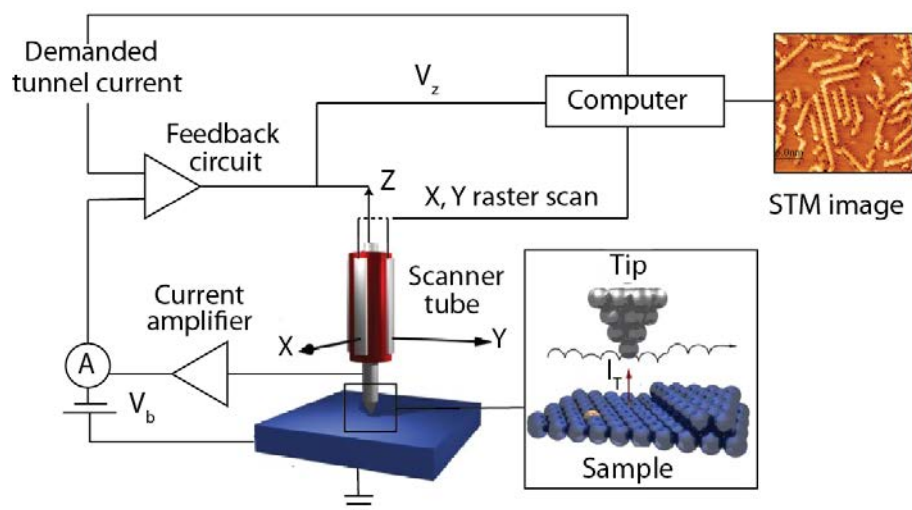


Рисунок 1.25 – Блок - схема, иллюстрирующая принцип работы STM. Образец и кончик иглы находятся на расстоянии порядка 1 нм друг от друга. Подача напряжения смещения (V_b) приводит к протеканию туннельного тока между образцом и иглой (I_T). Если I_T фиксируется с помощью петли обратной связи, то напряжение, подаваемое на пьезоэлемент (V_z), может быть использовано для получения топографического изображения поверхности.

в случае формы пирамиды с одним атомом на вершине, прикреплена к сканирующему элементу, в качестве которого обычно выступает пьезокерамическая трубка. С помощью прикладываемых к пьезоэлементу напряжений последний может быть позиционирован относительно образца с точностью достигающей 1 нм. Во время изменений игла приближается к проводящему образцу на расстояние порядка нескольких Å . На таких малых дистанциях волновые функции атомов находящейся под напряжением иглы и заземлённого образца начинают перекрываться, что приводит к появлению туннельного тока (I_T). STM изображение получается путём растрового сканирования образца иглой в горизонтальной плоскости, во время которого величина туннельного тока поддерживается постоянной. Согласно простейшей квантовомеханической модели туннелирования через одномерный потенциальный барьер, плотность вероятности туннелирования (а следовательно и I_T) зависит от расстояния игла - образец, d , как [116]:

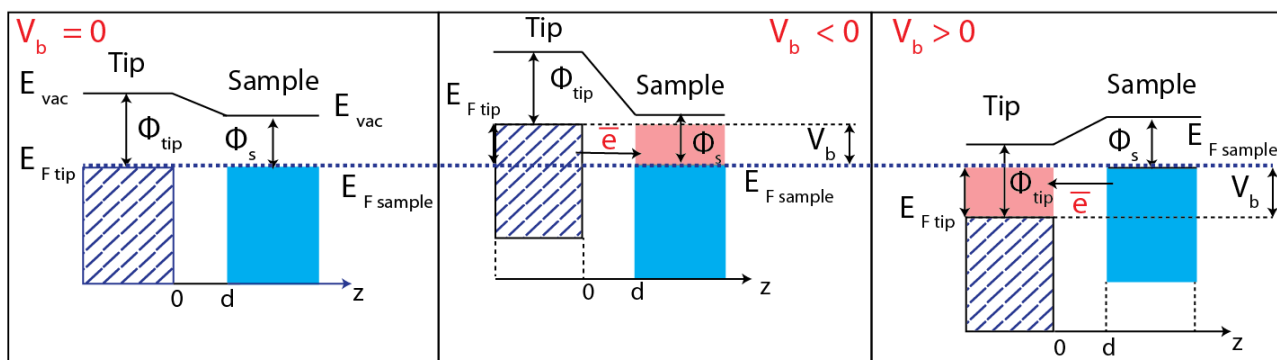


Рисунок 1.26 – Схематическая энергетическая диаграмма, иллюстрирующая туннельный контакт металл - вакуум - металл при различном значении напряжения смещения, V_b , прикладываемого к игле. Если $V_b < 0$, то электроны туннелируют с занятых состояний иглы на свободные состояний образца. В противном случае ($V_b > 0$) поток электронов направлен в противоположном направлении.

$$I_T \propto \exp^{-ad\sqrt{\Phi}}. \quad (1.19)$$

где a - константа

Φ - высота туннельного барьера с шириной d между образцом и иглой.

В силу соотношения 1.19 I_T очень чувствителен к изменениям расстояния между иглой и образцом: обычно туннельный ток возрастает на порядок при уменьшении d на 1 \AA . Таким образом, фиксируя $I_T = I_0$, можно получать информацию о морфологии образца с субатомной точностью. Разностный сигнал, генерируемый петлёй обратной связи (V_z) в каждой точке во время сканирования в плоскости xy , используется для построения поверхности постоянного тока на экране компьютера.

Схематические энергетические диаграммы, иллюстрирующие процесс туннелирования при разных значениях напряжения смещения, показаны на рис. 1.26. Когда $V_b = 0$, уровни Ферми иглы (E_{Ftip}) и образца ($E_{Fsample}$) выравнены и туннельный ток отсутствует. В том же случае, если $V_b \neq 0$, возникает туннельный ток, который направлен с иглы на образец или наоборот, в зависимости от знака напряжения смещения.

В рамках теории туннелирования которую разработал Bardeen [117], мож-

но показать, что туннельный ток, возникающий между иглой и образцом при прикладывании напряжения смещения, V_b , может быть представлен как:

$$I_T = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV_b} \rho_s(E_F - eV_b + \epsilon) \rho_t(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad (1.20)$$

где $\rho_t(E)$ и $\rho_s(E)$ - плотность состояний иглы и образца, соответственно

M - матричный элемент туннелирования, определяемый интегралом перекрывания волновых функций атомов иглы и образца.

Таким образом, чтобы рассчитать величину туннельного тока необходимо знать волновые функции атомов иглы и образца, через которые происходит процесс туннелирования. В общем случае это практически невозможно, поэтому для качественного объяснения природы возникновения STM изображений часто пользуются допущением, которое предложили J. Tersoff and D. R. Hamann [118]. Суть упрощения состоит в том, чтобы моделировать волновую функцию иглы сферически симметричной волновой функцией s - типа. В этом случае, становится возможным показать, что туннельный ток оказывается пропорциональным локальной плотности состояний (Local Density Of States, LDOS) образца на уровне Ферми в точке, совпадающей с центром кривизны иглы r_0 :

$$I_T \propto eV_b \rho_s(r_0, E_F) \quad (1.21)$$

Уравнение 1.21 показывает, что латеральное разрешение STM существенно зависит от формы иглы и, в случае удачной конфигурации последней, может достигать одного \AA . Комбинируя приведённые выше выражения для I_T , при этом считая, что плотность состояний иглы и образца постоянны в интервале энергий, заданном неким малым V_b , туннельный ток может быть приближённо представлен как:

$$I_T \propto \rho_t \cdot \rho_s \cdot \exp^{-ad\sqrt{\Phi}}, \quad (1.22)$$

где ρ_t и ρ_s - LDOS иглы и образца вблизи уровня Ферми.

Из приведённых выкладок становится ясно, что помимо информации о расстоянии между иглой и образцом, туннельный ток несёт в себе отпечаток свёртки плотности состояний иглы и образца. Следовательно, нужно быть предельно осторожным при анализе STM изображений, которые могут, в зависимости от условий туннелирования, определяться морфологией образца/иглы и/или электронной структурой обоих.

1.3.5 Другие методы

Описание части методов, используемых в экспериментах, но не столь важных для читателя, не вошло в настоящую работу в первую очередь силу большого объёма излагаемого материала. Это касается Микроскопии Медленных Электронов (Low Energy Electron Microscopy, LEEM) и различных вариаций использования этой методики. В целом, работа микроскопа медленных электронов в разных режимах функционирования совмещает себе принципы, заложенные в обычном электронном микроскопе, в дифракции медленных электронов и фотоэлектронной спектроскопии. Таким образом, являясь чрезвычайно многогранным инструментом, описание которого требует отдельной главы, этот прибор позволяет получать информацию о морфологии, электронной структуре и структурных свойствах образца на мезоскопическом масштабе, с пространственным разрешением до нескольких нанометров. Подробнее о LEEM можно узнать из книги [119].

Кроме экспериментальных методов, для анализа структуры графена на Fe(110) была применена теория функционала плотности (DFT). Расчёты были выполнены в группе Dr. J. Ruzs (Uppsala University, Sweden) [120].

ГЛАВА 2

Условия проведения экспериментов

2.1 Оборудование канала вывода и монохроматизации СИ D1011 электронного накопителя MAX II

Все спектроскопические измерения были выполнены на канале D1011 вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя MAX II (MAX IV, Lund, Sweden). Подробно о характеристиках канала можно прочитать, перейдя по соответствующей ссылке [121]. Канал организован на специализированном электронном накопителе MAX II, источнике СИ третьего поколения. СИ генерируется электронами с энергией 1.5 GeV из поворотного магнита накопительного кольца MAX II. Диапазон доступных для конечного пользователя энергий составляет 40 - 1500 eV, что позволяет изучать основные уровни распространённых лёгких элементов (C, N, O, Si, итд.).

Оптическая схема канала основана на модифицированной схеме монохроматора Zeiss SX-700 с плоской дифракционной решёткой [122] (рис. 2.1). Как видно, канал оснащён двумя последовательно расположенными экспериментальными станциями: передней (EXP1) и задней (EXP2). Станция EXP2 используется для измерения NEXAFS и дополнительно оснащена магнитными катушками для изучения эффекта XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) в поглощении.

Для проведения экспериментов, представленных в работе, использовалась станция EXP1, состоящая из шлюза, камеры для подготовки образцов и аналитической камеры. Станция позволяет проводить весь комплекс подготовки образца и его характеристики поверхностно-чувствительными методами (XPS, NEXAFS) в условиях сверхвысокого вакуума. Камера подготовки об-

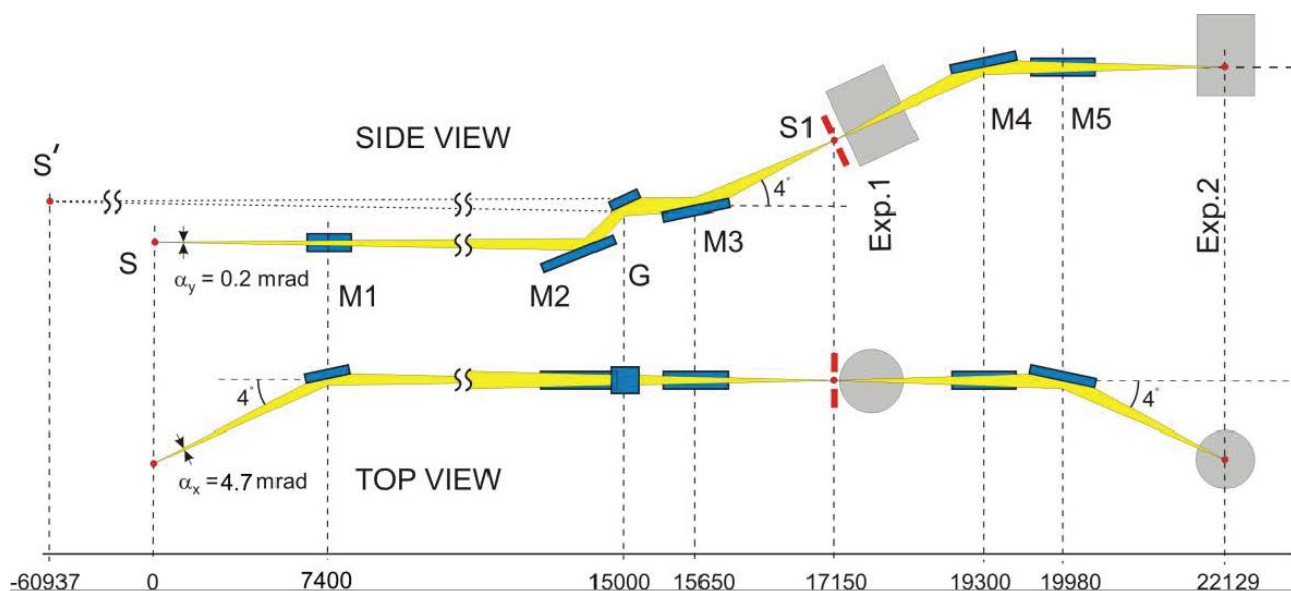


Рисунок 2.1 – Оптическая схема канала D1011. M1 - сферическое зеркало, M2 - вращаемое плоское зеркало, G - плоская дифракционная решётка, M3 - эллиптическое зеркало. M4, M5 - рефокусирующая система из двух сферических зеркал [121].

разцов оборудована LEED детектором и ионной пушкой для чистки образцов и газовой линией для напуска различных газов. Помимо прочего, наличие дополнительных портов предусматривает возможность монтажа другого необходимого оборудования (в частности источника молекул, источника атомарного кислорода или источника железа). Аналитическая камера оборудована полусферическим анализатором SES-200 для измерения спектров фотоэмиссии и микроканальным (Multi Channel Plate, MCP) детектором для регистрации квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта.

Таким образом, регистрация спектров поглощения возможна в режиме измерения полного электронного выхода (Total Electron Yield, TEY) путем регистрации тока утечки с образца или квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта с помощью MCP - детектора. Детекторная система предусматривает возможность приложения задерживающего потенциала к сетке, расположенной непосредственно перед MCP, с целью отсека медленных электронов. Такая конструкция детектора позволяет записывать спектры поглощения также в режиме парциального выхода (Partial Electron

Yield, PEY), который обладает повышенной поверхностной чувствительностью по сравнению с TEY - режимом.

Конструкция манипулятора и держателя образцов позволяла производить контролируемый нагрев образца до 1200°C в условиях сверхвысокого вакуума.

2.2 Другое оборудование

STM изображения, представленные в настоящей работе, получены с использованием системы установленной в лаборатории MAX IV (VT STM XA, Omicron Nanotechnology GmbH) или схожей установки принадлежащей Физическому Факультету Лундского Университета (STM 1, Omicron Nanotechnology GmbH). Помимо камеры с микроскопом, обе станции оборудованы камерой загрузки образцов и препаративной камерой, по возможностям сходной с камерой приготовления образцов станции EXP1 на канале D1011.

Эксперименты с использованием LEEM/PEEM были выполнены на канале вывода и монохроматизации СИ I311, MAX II (MAX IV, Lund, Sweden). Оптическая схема канала схожа с той, что применена на канале D1011 (рис. 2.1). Описание установки может быть найдено на официальной странице канала I311 на сайте MAX IV [121].

2.3 Подготовка образцов

h-BN на Ir(111)

Монокристаллическая поверхность кристалла Ir(111) была очищена за несколько циклов, каждый из которых включал бомбардировку поверхности ионами Ar^+ (1 keV) под скользящими углами падения, и отжиг в атмосфере кислорода ($p_{\text{O}_2} = (1 - 5) \times 10^{-7}$ mbar) при температурах порядка 900°C

с последующим быстрым нагревом до 1200°C . Измерение температуры производилось с помощью термопары К - типа (chromel/alumel) и пирометра Cyclops (Land Instruments). Контроль за чистотой кристалла осуществлялся с помощью LEED и XPS.

Монослой гексагонального нитрида бора был приготовлен путём каталитического разложения молекул боразина на горячей поверхности Ir(111) при температуре порядка 1050°C . Экспозиция составляла около 90 L^1 (парциальное давление боразина составляло порядка $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$).

Обработка образцов h-BN/Ir(111) атомарным кислородом происходила при комнатной температуре (англ. Room Temperature, RT). В качестве источника атомарного кислорода использовался диссоциатор молекулярного кислорода, коммерчески доступный от компании MBE-Komponenten GmbH. Источник работал при температуре иридиевого капилляра 1650°C и парциальном давлении кислорода порядка $3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$.

Монослой h-BN после приготовления и во время последующего оксидирования характеризовался методами LEED, XPS и NEXAFS.

Графен на Fe(110)

Кристалл W(110) использовался в качестве подложки для выращивания эпитаксиального слоя Fe(110). Очистка кристалла W(110) происходила путём многократного отжига в атмосфере кислорода ($p_{\text{O}_2} = (1 - 5) \times 10^{-7} \text{ mbar}$) при температуре 1300°C и последующего быстрого прогрева до 2000°C . Чистота кристалла подтверждалась соответствующей LEED картиной.

Для напыления железа на предварительно очищенный кристалл W(110) использовался коммерчески доступный испаритель (EFM3 from Omicron GmbH). В качестве источника железа выступал стержень с чистотой материала порядка 99.95% (Goodfellow, Inc.). Скорость напыления составляла 0.1

¹1 L = 1 Langmuir - величина экспозиции, соответствующая времени экспозиции в 1 сек при давлении газа $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$.

ML/min и контролировалась посредством измерения потока ионов, появляющихся в результате испарения железного стержня. Получаемый таким образом слой металла толщиной 15 - 20 nm нагревался до 400°C с целью получения упорядоченного кристаллического слоя Fe(110). Структурное качество слоя подтверждалось характерной для поверхности Fe(110) LEED картиной. При этом толщина слоя была достаточной, чтобы отсутствовали дифракционные максимумы от W(110).

Процесс CVD осуществляется при $p_{C_2H_4} = (2 - 4) \times 10^{-6}$ mbar и T (Fe(110)) = 520 - 600°C. Время приготовления графена составляло порядка 200 с. Полученный образец MG/Fe(110) характеризовался методами рентгеновской спектроскопии (XPS, NEXAFS), в комбинации с LEED, LEEM и STM.

Наноленты на Au(111) и Cu(111)

Кристаллы Au(111) и Cu(111) очищались путём многократного повторения цикла, включающего бомбардировку ионами Ar^+ (1 keV) и последующий прогрев до 500 - 600°C. Давление во время прогрева было не хуже чем 1×10^{-8} mbar. Чистота поверхности контролировалась с помощью LEED и XPS.

Для напыления молекул DBBA (рис. 2.2) был собран испаритель молекул. Порошок DBBA (Angene Chemical company, чистота 99%), помещался в танталовый тигль, вокруг которого была намотана вольфрамовая проволока, служащая для нагрева последнего. С целью осуществления контроля за температурой к основанию тигля прикреплялась термопара. Напылению молекул предшествовал процесс их обезгаживания при температуре, не превышающей 100°C, и давлении лучше чем 1×10^{-7} mbar в течение нескольких часов. Температура сублимации молекул составляла порядка 170°C, что позволяло предотвратить процесс их термического разложения в тигле, что, в свою очередь, было подтверждено экспериментально методом XPS. Давление внутри камеры приготовления образцов в процессе напыления составляло по-

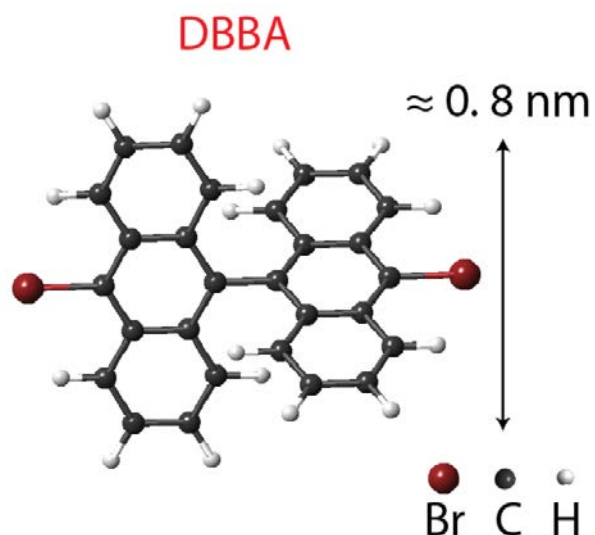


Рисунок 2.2 – Молекула 10,10'-дибромо-9,9'-биантрацена (англ. 10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene, сокращённо DBBA).

рядка 1×10^{-9} mbar. Величина покрытия поверхности молекулами контролировалось методами LEED, XPS, или же напрямую в STM, и составляла всегда меньше монослоя.

Для того чтобы сформировать наноленты, образец постепенно нагревался с помощью спирали, установленной с тыльной части кристалла. В случае необходимости нагрева выше 400°C , как и в предыдущих экспериментах, использовалась электронная бомбардировка. Контроль за ростом нанолент осуществлялся с помощью XPS, NEXAFS и STM.

2.4 Регистрация и обработка спектров

Все спектроскопические измерения были проведены в условиях сверхвысокого вакуума при давлении порядка 5×10^{-10} mbar. Эффектов разложения образцов под пучком СИ, как и эффектов зарядки, обнаружено не было.

С целью увеличения соотношения сигнал/фон все спектры поглощения были измерены в PEУ режиме с приложением задерживающего потенциала $U_{ret} = -100 \text{ V}$, -150 V - 200 V для К-спектров бора, углерода и азота, соответственно. Разрешение монохроматора составляло 50 meV вблизи В К-края

(~ 190 eV), 75 meV вблизи С К-края (~ 285 eV), и 150 meV для N К-края (~ 400 eV). Все спектры поглощения были нормированы на спектр используемой чистой поверхности с целью избавления от артефактов, связанных с поглощением на оптических элементах канала. В зависимости от эксперимента в качестве подложки выступали кристаллы Ir(111), Fe(110)/W(110), Au(111) или Cu(111). Для удобства последующего сравнения спектров они были приведены к одинаковой величине скачка поглощения при 211 eV (В К-край), 300 eV (С К-край) и 420 eV (N К-край).

Все фотоэлектронные спектры были записаны в режиме нормальной интегральной фотоэмиссии и откалиброваны по положению уровня Ферми системы. Разрешение анализатора составляло порядка 125 meV. Анализ формы фотоэмиссионных линий производился с использованием программного обеспечения *FitXPS* [123].

2.5 Получение STM изображений

STM измерения осуществлялись при комнатной температуре в режиме постоянного тока (I_T - фиксирован) с использованием вольфрамовой иглы, полученной методом электрохимического травления. Напряжение смещения, V_s , соответствует потенциалу образца по отношению к игле. Измерения в STM камере были проведены при давлении порядка 5×10^{-11} mbar. Обработка STM изображений производилась в программе *WSxM* [124].

ГЛАВА 3

Взаимодействие монослоя h-BN на Ir(111) с атомарным кислородом: кислород-замещённый гексагональный нитрид бора

Теоретические исследования указывают на то, что взаимодействие атомарного кислорода с ML h-BN должно приводить к существенному изменению его электронных и магнитных свойств [31, 62]. Причём принципиальное значение имеет характер этого взаимодействия, а именно: выступает ли кислород в качестве адатома или он замещает атом бора или азота в кристаллической решётке h-BN? С другой стороны, недавние исследования показали, что окисление MG/Ir(111) происходит главным образом через образование эпокси-групп [49]. Таким образом, в рамках проделанной работы был изучен механизм взаимодействия атомарного кислорода с ML h-BN, как изоструктурным аналогом графена.

3.1 Структурная характеристика образца

Как уже отмечалось в части 1.1.3, взаимодействие с подложкой и различие постоянных решёток h-BN и монокристаллической поверхности Ir(111) (порядка 8.6%) приводит к формированию слабо гофрированного монослоя h-BN/Ir(111). Возникающая из-за несоответствия параметров решёток муаровая картина, по своим параметрам подобна описанной ранее сверхструктуре, формируемой MG/Ir(111). На рис. 3.1 представлена LEED картина, соответствующая исходному h-BN, выращенному на Ir(111). Основные рефлексы подложки (помечены на рисунке крестами) окружены гексагональной сеткой из дополнительных рефлексов, соответствующих образуемому муаровому узору. Большое количество отчётливо наблюдаемых дифракци-

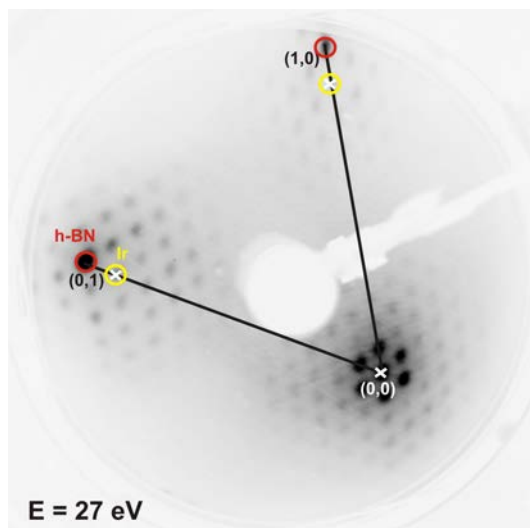


Рисунок 3.1 – LEED картина, соответствующая поверхностной фазе h-BN/Ir(111) ($E_p = 27$ эВ). Красные и жёлтые круги обозначают основные дифракционные максимумы от h-BN и Ir(111), соответственно.

онных максимумов высших порядков свидетельствует о формировании протяжённых доменов h-BN с низкой концентрацией дефектов. Последующая обработка атомарным кислородом приводила лишь к “заплыванию” дифракционной картины с ростом времени экспозиции.

3.2 Экспериментальные спектры и их обсуждение

На рис. 3.2 представлен набор обзорных спектров фотоэмиссии h-BN/Ir(111), соответствующих этапам последовательного окисления h-BN атомарным кислородом и последующего прогрева образца. Отдельно эволюция N 1s-, B 1s- и O 1s- фотоэмиссионных линий будет обсуждаться позже. Из обзорных спектров хорошо видно, что с увеличением времени окислирования происходит рост O 1s-пика. При этом интенсивность N1s-пика постепенно уменьшается, а B 1s-пик остаётся практически неизменным. Логично предположить, что подобные изменения связаны с тем, что взаимодействие атомарного кислорода с h-BN сопровождается устранением атомов азота путём их замещения на атомы кислорода. В качестве дополнительного фактора,

доказывающего обоснованность данного предположения, выступает количественный анализ изменения стехиометрического соотношения В:N:O, происходящего при оксидировании. Проведённый анализ основан на оценке интенсивности сигнала остовых фотоэмиссионных N 1s-, В 1s- и O 1s-линий с учётом различий в атомном сечении фотоионизации. Результаты представлены на вставке рис. 3.2. В исходном h-BN/Ir(111) количество атомов азота и бора, приходящихся на одну элементарную ячейку, совпадает и, с учётом нормировки, равно единице (соответственно на одну элементарную ячейку приходится два атома). В процессе окисления число атомов азота в решётке h-BN быстро уменьшается, однако, это уменьшение компенсируется появляющимися кислородными атомами. Видно, что при насыщении кислородом состав системы меняется от исходного BN (В:N:O = 1:1:0) до близкого к В₃NO₂ (В:N:O = 1:1/3:2/3) с некоторым количеством избыточного кислорода, который не встроен в решётку.

Прогрев образца до температуры 600°C (e) не приводит к восстановлению системы: O 1s-пик не исчезает, а интенсивность N 1s-линии продолжает уменьшаться. Данный факт можно интерпретировать как доказательство прочности связей, формируемых между O и h-BN при оксидировании. Очевидно, что процесс оксидирования h-BN/Ir(111) не является обратимым.

Из структуры h-BN (рис. 1.2, b) видно, что первую координационную сферу атома бора в слое составляют три атома азота, находящиеся от него на равных расстояниях. Поэтому можно предположить, что исчезновение N из решётки h-BN должно непременно приводить к существенным изменениям в первой координационной сфере атомов В. Учитывая локальный характер процесса поглощения рентгеновского излучения, изменения в первой координационной сфере атома В должны в первую очередь отражаться в ближней тонкой структуре К-спектра поглощения атома В.

На рис. 3.3 представлены В К-спектры поглощения h-BN, соответствующие исходному h-BN/Ir(111) (a), образцу при малых (b), средних (c) вели-

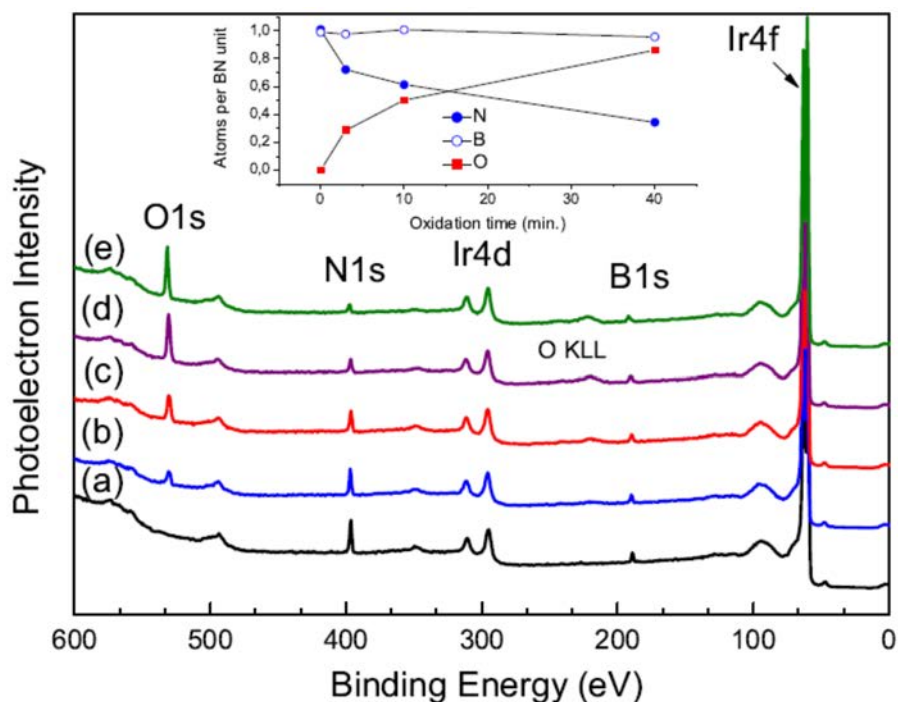


Рисунок 3.2 – Обзорные XPS спектры, записанные с энергией возбуждающих квантов 730 eV для (а) исходного h-BN/Ir(111), (б) после 3 min O-экспозиции, (с) после 10 min O-экспозиции, (d) после 40 min O-экспозиции, (e) после последующего прогрева до 600°C. Вставка: данные об изменении состава поверхностного слоя с ростом времени окисления, полученные на основе анализа интенсивностей основных B 1s-, N 1s- и O 1s-линий.

чинах экспозиции, а так же образцу, насыщенному кислородом (d). Спектр (e) соответствует образцу после прогрева на 600°C. Кроме того, для удобства последующего анализа, на том же рисунке (f) представлен В К-спектр поглощения слоя поликристаллического оксида бора (B_2O_3), заимствованный из работы [125].

Спектр исходного h-BN/Ir(111) хорошо согласуется с полученным ранее в работе [68] и соответствует слабо деформированному монослою h-BN, выращенному на поверхности Ir(111). Спектральный профиль в области ближней тонкой структуры характеризуется в первую очередь наличием узкого пика А (191.8 eV) и широкой абсорбционной полосы В, имеющей два максимума В₁ (198.0 eV) и В₂ (199.3 eV). Особенности А и В возникают в спектре поглощения вследствие переходов основных В 1s-электронов в свободные состояния π^* - и σ^* -зон соответственно.

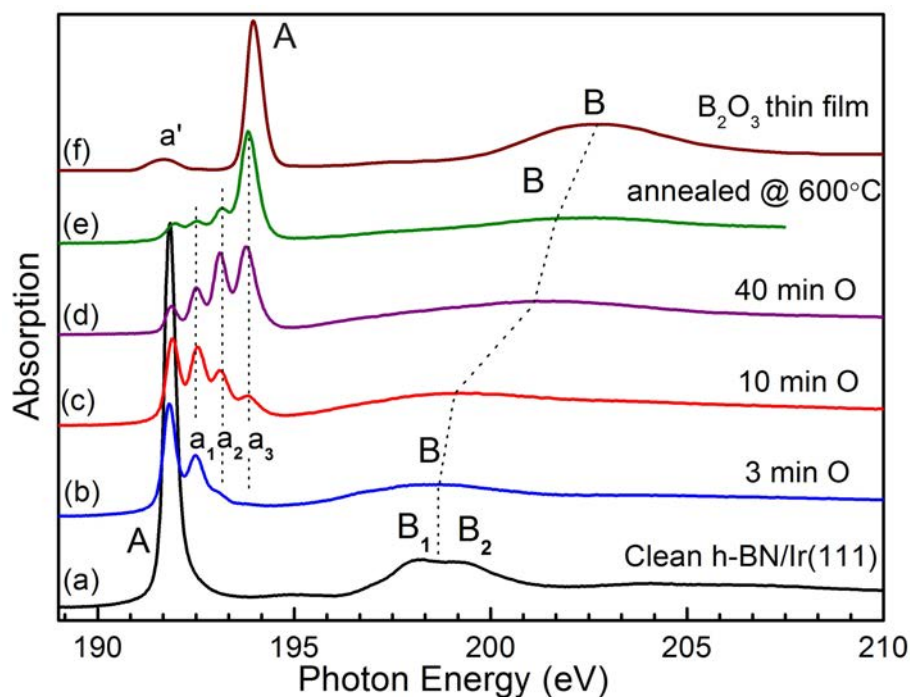


Рисунок 3.3 – Изменение В К-спектра поглощения h-BN на Ir(111) при последовательном окислении и последующем нагреве (a-e). (f) В К-спектр поглощения тонкого поликристаллического слоя B_2O_3 [125]. Угол между нормалью к поверхности и направлением вектора поляризации излучения составляет 50° .

Значительные изменения, происходящие в области π^* -резонанса, заметны уже на первой стадии окисления (b): интенсивность доминирующего пика А существенно уменьшается и с высокоэнергетической стороны резонанса А появляется новая структура в виде пиков a_1 (192.5 eV), a_2 (193.1 eV) и a_3 (193.8 eV). Сигма-полосы B_1 и B_2 существенно уширяются и сливаются в одну протяжённую полосу В. На последующих стадиях окисления (c-d) продолжается дальнейшее подавление электронных переходов, соответствующих пику поглощения А. Одновременно с этим, высокоэнергетическая тонкая структура в виде особенностей a_1, a_2 и a_3 становится всё более интенсивной. Причём, что немаловажно, с увеличением времени воздействия атомарным кислородом, интенсивность пиков a_1 , a_2 и a_3 меняется по-разному. В области же σ^* -состояний наблюдается существенный высокоэнергетический сдвиг центра тяжести широкой полосы В с увеличением времени окисления. В итоге, в В К-спектре, соответствующем образцу, насыщенному кислородом (d),

пики a_2 и a_3 становятся доминирующими, в то время как резонанс А практически полностью подавлен. Прогрев образца до 600°C (f) не приводит к восстановлению исходного спектрального профиля, что находится в полном соответствии с обзорными спектрами фотоэмиссии (рис. 3.2, e). Действительно, после прогрева пик a_3 становится доминирующим, а сдвиг центра полосы В относительно её исходного положения в спектре исходного h-BN/Ir(111) достигает порядка 3 eV. Очевидно, что подобные кардинальные изменения ближней тонкой структуры В К-спектра поглощения свидетельствуют о существенных изменениях в атомной и электронной структуре h-BN, вызванных адсорбцией и химическим связыванием атомов кислорода.

Для правильной интерпретации описанных выше спектральных закономерностей, целесообразно на данном этапе работы рассмотреть В К-спектр поглощения B_2O_3 (рис. 3.2, f). Данный спектр получен при тех же экспериментальных условиях и, подобно спектру исходного h-BN, характеризуется наличием интенсивного π^* -резонанса А (194 eV) и широкой σ^* -полосы В (202.5 eV) (особенность a' связана с разложением порошка B_2O_3 при напылении слоя). Как было показано в работе [125], основные $\text{B}1s^{-1}\pi^*$ -возбуждения в B_2O_3 имеют квазимолекулярный характер и определяются плоскими структурными единицами BO_3 , имеющими D_{3h} симметрию плоского равностороннего треугольника. Таким образом, схожесть ближней тонкой структуры В К-спектров поглощения h-BN и B_2O_3 становится понятной, если учесть локализацию основных возбуждений в пределах подобных друг другу квазимолекул (BN_3 и BO_3 соответственно). На рис. 3.4 представлен их схематический вид.

Следовательно, высокоэнергетический сдвиг резонанса А в В К-спектре поглощения, наблюдаемый при переходе от h-BN 3.3 (a) к B_2O_3 3.3 (f), логично связать с возрастанием эффективного положительного заряда на атоме бора при переходе от структурной единицы BN_3 в h-BN к BO_3 в B_2O_3 . Действительно, в B_2O_3 высоковозбужденный атом бора координирован тре-

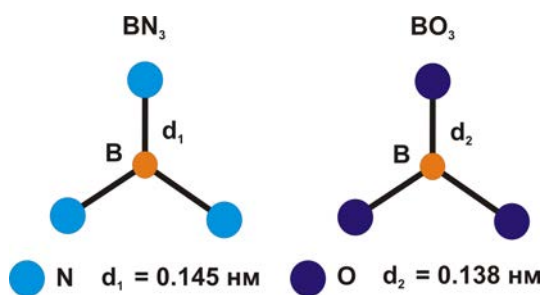


Рисунок 3.4 – Структурные модели квазимолекул BN_3 и BO_3 .

мя более электроотрицательными атомами кислорода вместо N. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению электронной плотности, локализованной на атоме бора и, как следствие, к увеличению энергии связи возбуждаемых $V\ 1s$ - электронов. В свою очередь, уменьшение расстояния между B и O в B_2O_3 (0.138 nm [126]) по сравнению с межатомным расстоянием B-N в h-BN (0.145 nm) согласуется с возрастанием степени ионности связи B-O по сравнению со связью B-N. Бросается в глаза сходство между ближней тонкой структурой В К-края поглощения образца после прогрева (e) и B_2O_3 (f). Основываясь на этом, можно предположить, что пик a_3 соответствует $V1s^{-1}\pi^*$ - возбуждениям плоских групп BO_3 , возникающих в результате замещения трёх ближайших к бору атомов азота атомами кислорода. Наблюдаемый низкоэнергетический сдвиг резонанса a_3 по сравнению с пиком А в спектре B_2O_3 может быть связан с неполной релаксацией кислород-замещённых структурных единиц типа BO_3 в оксидированном h-BN и, как следствие, большей длиной связи B-O, чем в оксиде бора.

Наблюдаемый быстрый рост интенсивности пика a_3 с ростом экспозиции свидетельствует об активном процессе встраивания атомов кислорода в решётку h-BN путём замещения в ней атомов азота. Этот вывод полностью согласуется со сделанным ранее на основе анализа данных фотоэмиссии. Логично предположить, что процесс встраивания кислорода в решётку h-BN должен происходить через промежуточные стадии, а именно, замещению всех трёх атомов азота в структурных единицах BN_3 решётки h-BN, должно пред-

шествовать замещение одного и двух атомов. Таким образом, резонансам a_1 и a_2 , наблюдаемым в В К-спектрах окисленного h-BN, можно сопоставить поглощение атомами бора, имеющими в своём окружении один (группы BN_2O) или два (группы BNO_2) атома кислорода соответственно. Действительно, на первых стадиях окисления 3.3 (b,c) появление пиков a_1 , а потом a_2 предшествует росту пика a_3 . Очевидно, что последовательный высокоэнергетический сдвиг резонансов a_1 , a_2 и a_3 по отношению к пику А происходит вследствие возрастания эффективного положительного заряда на атоме В вдоль ряда $\text{BN}_3 - \text{BN}_2\text{O} - \text{BNO}_2 - \text{BO}_3$.

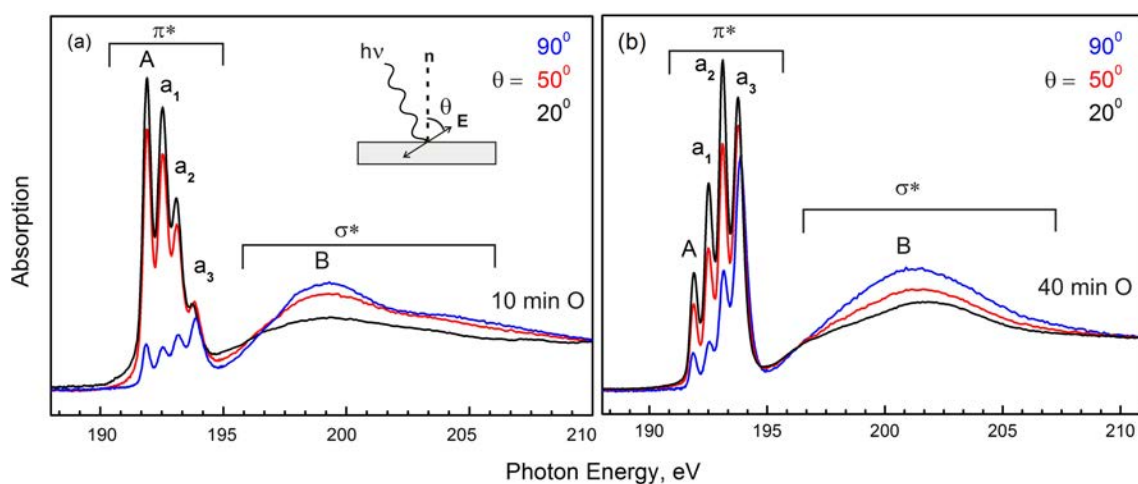


Рисунок 3.5 – Угловая зависимость ближней тонкой структуры В К-спектра поглощения окисированного монослоя h-BN на Ir(111). Здесь θ - угол между вектором поляризации излучения и нормалью к поверхности. Время окисирования при парциальном давлении кислорода порядка 3×10^{-8} мбар составляет 10 min (a) и 40 min (b).

Теперь, принимая внимание всё вышесказанное, постараемся объяснить наблюдаемое в процессе окисирования увеличение расстояния между пиком А и полосой В. Рост энергетического разделения $\Delta E(\pi - \sigma)$ является свидетельством усиления σ -связывания при переходе от связи В-N к В-O. Это находится в полном соответствии с более ионным характером связей В-O в B_2O_3 и, как следствие, более короткой длиной связи (0.138 nm) в сравнении со связью В-N (0.145 nm). Величина же энергетического разделения $\Delta E(\pi - \sigma)$ в плоских системах, составленных из атомов второго периода, как известно,

возрастает линейно с уменьшением межатомного расстояния [127].

На рис. 3.5 представлена угловая зависимость В К-спектров поглощения, соответствующих h-BN/Ir(111) при среднем (а) и полном (b) оксидировании. Значительная угловая зависимость видна в обоих случаях: интенсивность всех четырёх π^* -резонансов А, a_1 - a_3 уменьшается при нормальном падении ($\theta = 90^\circ$). Такого рода угловая зависимость указывает на то, что при оксидировании слой h-BN остаётся преимущественно плоским и связи В-О ориентированы главным образом в плоскости. С другой стороны, нельзя не обратить внимание на то, что при нормальном падении пики А и, главным образом, a_1 , a_2 и a_3 имеют ненулевую интенсивность (голубые кривые). При средней величине экспозиции и (в большей степени) при насыщении кислородом, угловая зависимость более существенна для пика А и становится всё менее выраженной при переходе от пика a_1 к a_3 . Такую закономерность логично связать с сильным изгибом монослоя h-BN в кислород-замещённых $\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$ ($x = 1, 2, 3$) группах (квазимолекулах). Причём величина этого локального изгиба возрастает с ростом числа атомов О, замещающих атомы азота, которые окружают атомы В в плоских BN_3 группах. Очевидно, что насыщенный кислородом образец (рис. 3.5, b) оказывается деформирован в большей степени, чем образец при средних величинах экспозиции. Деформация в $\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$ группах может происходить в результате напряжения, которое появляется в результате встраивания атомов кислорода в решётку h-BN, сопровождающегося локальными возмущениями электронной подсистемы.

Тем не менее, как продемонстрировано угловой зависимостью В К-спектров поглощения, процесс окисления h-BN сопровождается появлением в тонкой структуре дополнительных резонансов a_1 - a_3 , соответствующих переходам на разрыхляющие π^* -состояния, при сохранении основного π^* -резонанса А. Данные наблюдения явно свидетельствуют о сохранении в процессе встраивания атомов кислорода sp^2 -плоской треугольной координации атомов бора в решётке h-BN и, таким образом, об отсутствии заметной sp^3 -

регибридизации валентных состояний атомов бора в кислородосодержащих группах $\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$. Однако, в отличие от атомов в оксиде бора B_2O_3 , координированных двумя атомами бора, атомы кислорода, встроенные в решётку h-BN оказываются окружёнными тремя атомами бора. Можно предположить, что только два из трёх атомов бора, окружающих кислород, будут образовывать с ним химические связи В-О. Причём каждая из образующейся пары связей будет, скорее всего, короче (0.138 nm), чем равновесные связи В-N (0.145 nm), в то время как связь с третьим атомом бора будет разорвана. Несмотря на это, встроенный в решётку h-BN атом кислорода всё ещё оказывается “зажат” между тремя борными атомами. Подобная несвойственная атому кислорода координация способна вносить напряжение в окисленный ML h-BN, которое может быть уменьшено, путём вертикального смещения атомов О и, в меньшей степени, их ближайших соседей. Таким образом, напряжение, вносимое встроенным О, возможно является причиной локального изгиба слоя h-BN в кислород-замещённых $\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$ ($x = 1, 2, 3$) позициях. Это, в свою очередь, проявляется в виде ненулевой интенсивности резонансов А, $a_1 - a_3$ в В К-спектре окисленного h-BN при нормальном падении излучения ($\theta = 90^\circ$).

Более того, можно предположить, что замена атомов N на О при окислении h-BN, приводит к появлению дополнительных несвязывающих $2p\pi$ -электронов, локализованных на атомах кислорода. Возможно, соответствующие О $2p\pi$ -орбитали могут смешиваться с $5d$ -состояниями Ir, что приводит к росту взаимодействия Ir с встроенным кислородом. Это предположение подтверждается быстрым исчезновением поверхностной компоненты Ir $4f_{7/2}$ -линии по мере оксидирования (рис. 3.6). В результате О $2p$ - Ir $5d$ связывания, атомы кислорода могут притягиваться к подложке, что, в свою очередь, будет приводить к дополнительному локальному изгибу слоя h-BN. Тем не менее, можно предположить, что исчезновение поверхностной компоненты в Ir $4f_{7/2}$ -спектре может быть вызвано прямым взаимодействием Ir подложки и атомарного кислорода, интеркалированного под монослой, а не встроенного

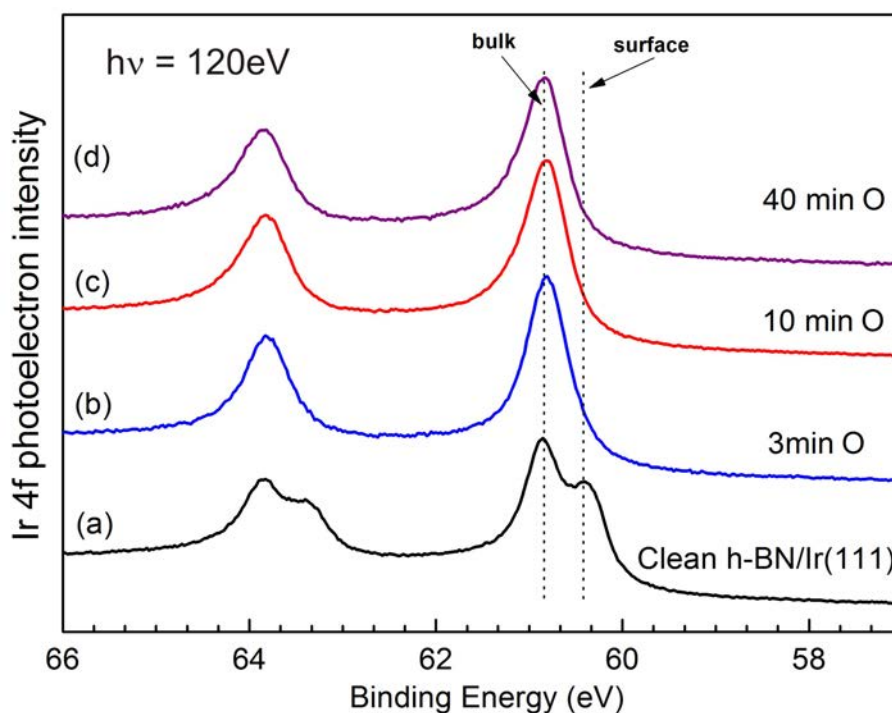


Рисунок 3.6 – Изменение фотоэмиссионного спектра Ir 4*f*-линии h-BN/Ir(111) в зависимости от времени окисления. Пунктирными линиями помечены объёмная и поверхностная Ir4*f*_{7/2}-компоненты.

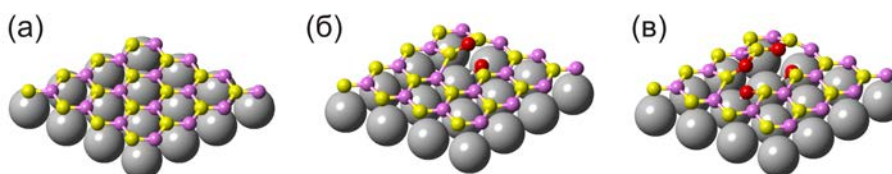


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение процесса окисления h-BN/Ir(111). (а) Исходный ML h-BN на Ir(111) и тот же монослой на начальных стадиях окисления (б-в). Серый - атомы Ir, жёлтый - атомы В, розовый - N, красный - O

в решётку h-BN. Однако, ниже будет показано, что доля атомов O, которые не встраиваются в решётку h-BN, не превышает 20%.

На рис. 3.7 проиллюстрирован предварительный механизм внедрения атомов кислорода в решётку h-BN. Однако, нужно учесть, что это лишь схема, не претендующая на точность и лишь позволяющая лучше понять исследуемый процесс. Для точного моделирования процесса необходимо проводить расчёты.

Для того, чтобы более детально изучить процесс окислирования h -

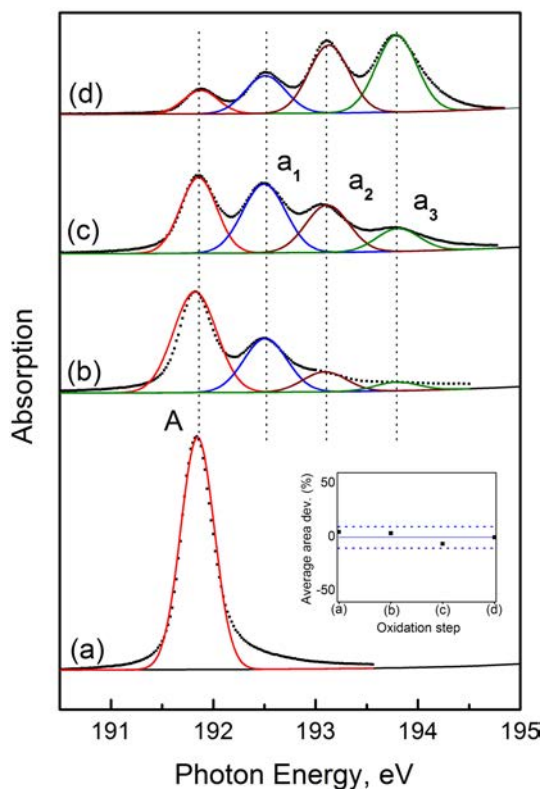


Рисунок 3.8 – В К-спектры поглощения h-BN на Ir(111) в области π^* -резонансов как функция времени окисления. В качестве формы линии в разложении выбран Гауссиан. Вставка: отклонение полной площади под π^* -резонансами от её среднего значения на разных стадиях окисления (a-d).

VN/Ir(111), был проведён простой количественный анализ спектроскопических данных. На рис. 3.8 представлен результат анализа В К-спектра поглощения в области π^* -резонансов на разных стадиях процесса окисления. С целью получения информации об относительных интенсивностях пиков и их энергетических позициях они были аппроксимированы Гауссианами, а скачок поглощения - сигмоидальной функцией.

Результаты анализа позволяют сделать ряд важных замечаний. Энергетические позиции всех компонент разложения оказались независимыми от величины экспозиции. Причём все пики удалось аппроксимировать Гауссианами с одной и той же полной шириной на полувысоте, составляющей во всех случаях порядка 0.4 - 0.5 eV. Данный факт указывает на то, что все компоненты разложения, скорее всего, имеют одну и ту же природу и связаны с

возбуждением В $1s$ -электронов атомов бора в BN_3 или $\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$ ($x = 1, 2, 3$) группах в разрыхляющие состояния π^* -типа. Более того, полная (просуммированная) площадь, заключённая под всеми пиками так же остаётся практически неизменной в течение всего процесса окисления. Вставка на рис. 3.7 демонстрирует, что относительное отклонение полной площади от её значения, усреднённого по всем стадиям окисления, составляет не более 10%. Это означает, что наряду с сохранением полного числа атомов бора (как следует из анализа данных XPS 3.2), сохраняется и число атомов бора, координированных тремя ближайшими соседями, составляющими окружение с симметрией плоского (или немного искажённого) треугольника. Именно эти атомы отвечают за появление в В К-спектре обсуждаемой тонкой структуры. Таким образом, можно предположить, что других типов окружения атомов бора в процессе окисления не возникает.

Анализ относительных интенсивностей пиков А, a_1 , a_2 , a_3 позволяет оценить среднее число атомов О, приходящихся на один атом бора (n), на каждой стадии окисления. Действительно, согласно проведённой интерпретации, резонансы А, a_1 , a_2 , a_3 определяются атомами бора, имеющими в своём окружении 0, 1, 2 или 3 атома кислорода соответственно. Таким образом, доля атома кислорода, приходящаяся на один атом бора равна 0 для пика А, $1/3$ для a_1 , $2/3$ для a_2 , и 1 для a_3 . Следовательно, экспериментальное значение n пропорционально $(0.33a_1 + 0.66a_2 + a_3)/(A + a_1 + a_2 + a_3)$, где А и a_1 - a_3 соответствуют интегральным интенсивностям соответствующих компонент. Очевидно, что величина n постепенно растёт с увеличением времени экспозиции (рис. 3.9(а)).

Принципиально важным вопросом, ответ на который необходим для понимания процесса окисления $h\text{-BN}/\text{Ir}(111)$, является вопрос о том, все ли атомы кислорода встраиваются в $h\text{-BN}$, или же часть атомов О интеркалируется под $h\text{-BN}$ без образования связей с атомами В? Ответ на него помогает получить сравнение зависимости величины n и интегральной интенсивности фотоэмис-

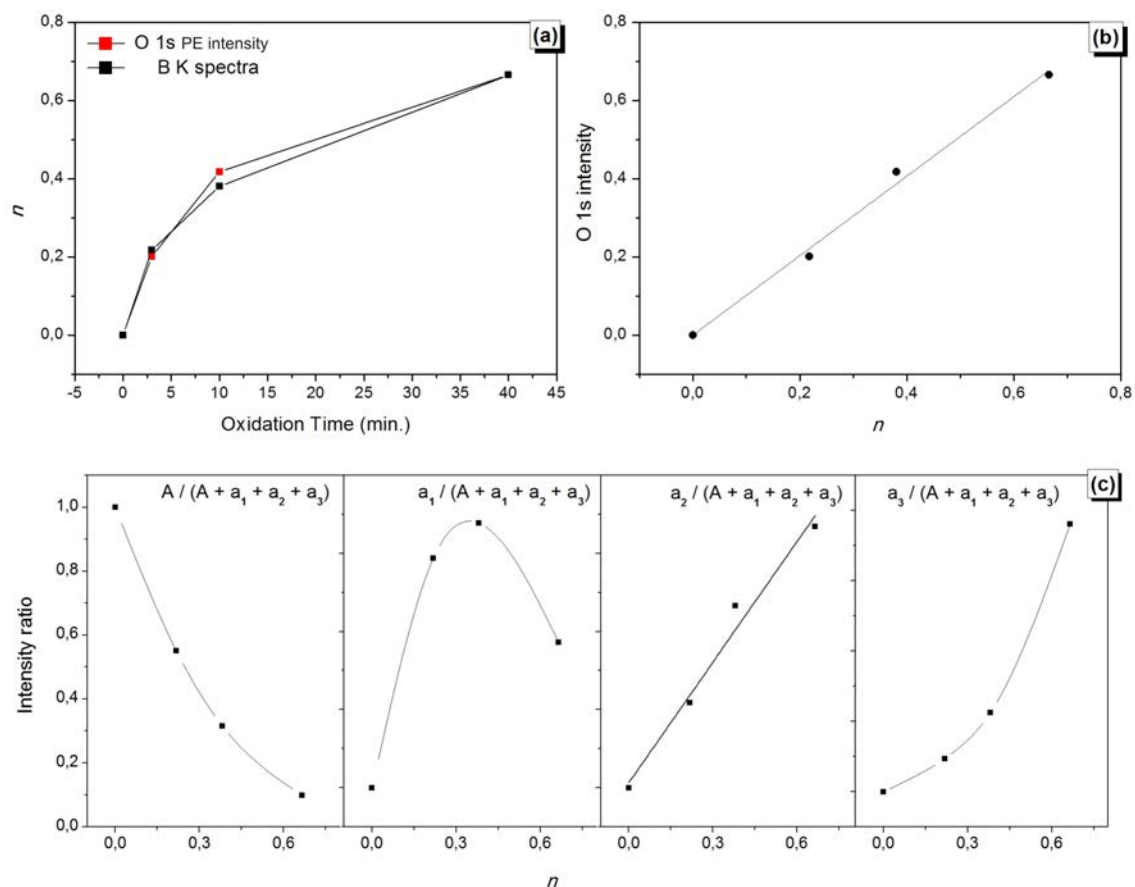


Рисунок 3.9 – (а) Среднее число атомов кислорода (n), приходящихся на атом бора, для оксидированного h-BN/Ir(111), вычисленное из В К-спектра и интенсивности O 1s-пика (в относительных единицах), как функция времени окисления; (б) зависимость площади под O 1s-пиком от величины n , аппроксимированная линейной функцией; (с) относительные интенсивности различных π^* -компонент как функции n .

сионного O1s-пика от времени оксидирования. Действительно, если процесс встраивания кислорода является доминирующим в процессе окисления h-BN, то, очевидно, эти зависимости должны дублировать друг друга. Фотоэмиссионные спектры O 1s-уровня, соответствующие различным стадиям окисления образца, представлены на рис. 3.10. Все спектры были получены в нормальном интегральном режиме фотоэмиссии и были нормированы на падающий поток фотонов и число сканов. Зависимости экспериментальной величины n , определённой из анализа В К-спектров поглощения, и интенсивности O1s-пика от времени оксидирования представлены на рис. 3.9(а). Конечные точки обеих кривых были совмещены на основе того, что интенсивность O1s-пика

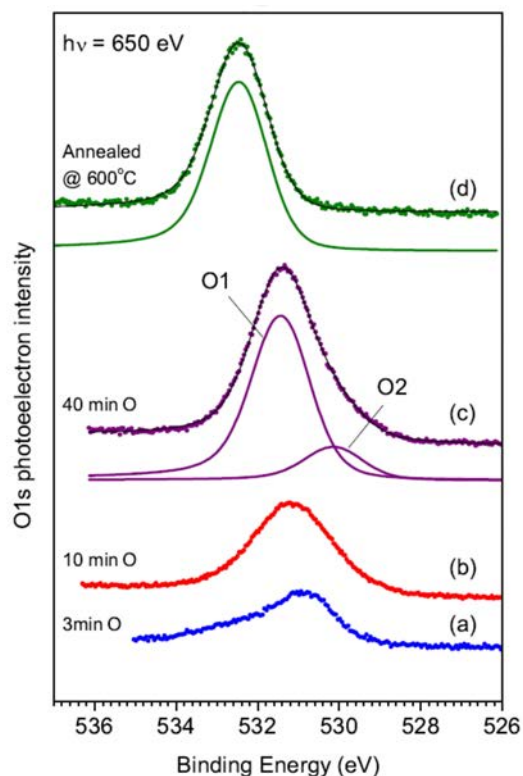


Рисунок 3.10 – O 1s- фотоэмиссионной линии оксидированного монослоя h-BN на различных стадиях окисления (а-с) и после прогрева на 600°C (d). Компонента O1 соответствует кислороду, встроенному в решётку h-BN, O2 - кислород, интеркалированный между слоем h-BN и подложкой.

измеряется в относительных единицах. Очевидно, что обе кривые очень похожи. Это значит, что зависимость интенсивности сигнала O1s-линии от n (рис. 3.9 b) может быть с высокой степенью точности аппроксимирована линейной функцией. Таким образом, можно заключить, что большинство атомов кислорода выступает в роли заместителей атомов азота в процессе окисления h-BN.

С целью оценить долю атомов кислорода, не встраивающихся в решётку, было проведено разложение O1s-пика, который соответствует образцу, насыщенному кислородом, на компоненты (рис. 3.10). Доминирующая компонента с энергией связи 531.4 eV (O1) соответствует атомам кислорода, замещающим атомы азота в решётке h-BN. Вторая компонента, имеющая энергию связи 530.1 eV (O2), соответствует атомам O, взаимодействующим только с

Ir. Такой вывод был сделан на основе данных исследования адсорбции кислорода на Ir(111) [128]. Доля компоненты O2 в интегральной интенсивности O1s-линии составляет порядка 18%. Это полностью согласуется с результатами количественного анализа состава образца (вставка на рис. 3.2), согласно которым полное число атомов, приходящихся на ячейку BN меняется от 2 для чистого h-BN до 2.16 для h-BN насыщенного кислородом.

Глубже понять процесс оксидирования монослоя h-BN может помочь анализ динамики изменения интенсивности отдельных взятых компонент в В К-спектре (A , $a_1 - a_3$) с ростом n . На рис. 3.9(с) представлены графики изменения относительной интенсивности отдельных пиков в зависимости от n . Экспериментальные данные представлены точками. Интересно, что при некоторых значениях n одни кислород-замещённые конфигурации являются более предпочтительными чем другие. Так, с ростом n относительная интенсивность резонанса A уменьшается экспоненциально, в то время как интенсивность a_3 экспоненциально возрастает. Пик a_2 растёт линейно. Что же касается компонента a_1 , то его относительная интенсивность растёт очень быстро (практически квадратично) при малых значениях n (меньше 0.4). Однако, дальнейшее увеличение экспозиции способствует росту вкладов пиков a_2 и, главным образом, a_3 в суммарную интенсивность. Это, естественно, приводит к тому, что относительная интенсивность компоненты a_1 уменьшается. Восходящая ветвь зависимости $a_1(n)$ соответствует образованию преимущественно BN_2O групп при малых величинах экспозиции. Уменьшение относительной интенсивности пика a_1 при значениях $n > 0.4$ означает, что при больших величинах экспозиции встраивание O происходит главным образом в кислород-замещённые квазимолекулы, что приводит к появлению локальных окружений типа BNO_2 и BO_3 .

Теперь обратимся к рассмотрению изменений, происходящих в N К-спектре поглощения в процессе окисления h-BN (рис. 3.11 а-е). Спектры поглощения азота являются менее показательным, однако и они способны

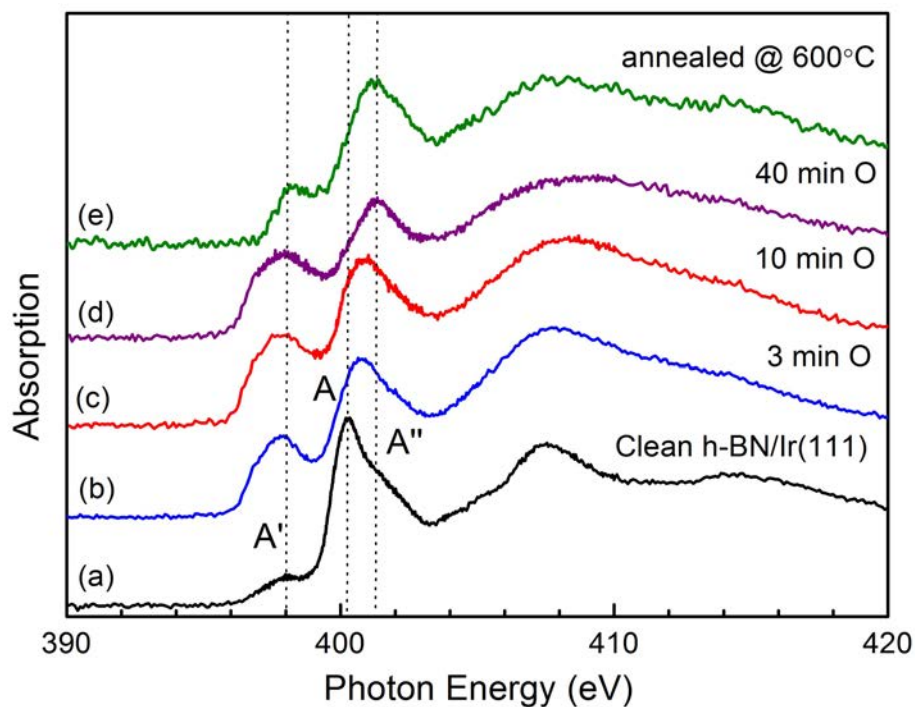


Рисунок 3.11 – N К-спектр поглощения исходного h-BN/Ir(111) (a), после воздействия атомарного кислорода (b-d) и после прогрева на 600°C. Угол между нормалью к поверхности и направлением вектора поляризации излучения составляет 50°.

предоставить некую информацию о механизме взаимодействия атомарного кислорода с h-BN/Ir(111). Видно, что изменения, происходящие в N К-спектре, гораздо менее существенные по сравнению с наблюдаемыми в области В К-края. Это, в свою очередь, означает, что процесс окисления не затрагивает ближайшего окружения атомов азота, сохраняющих треугольное окружение из атомов бора. По мере окисления происходит подавление полосы поглощения А, рост относительной интенсивности полосы А' и наблюдается ухудшение статистики спектра. Полоса А связана с возбуждением остовных электронов в π^* -состояния монослоя h-BN, слабо связанного с подложкой. Эти состояния образованы за счёт В $2p_z$ - N $2p_z$ связывания и не взаимодействуют с $5d$ -состояниями Ir [68]. Таким образом, исчезновение полосы А логично связать с разрушением связей В-N, вызванным замещением атомов N на атомы О. При этом рост относительной интенсивности припороговой структуры А' служит индикатором роста плотности свободных состояний на

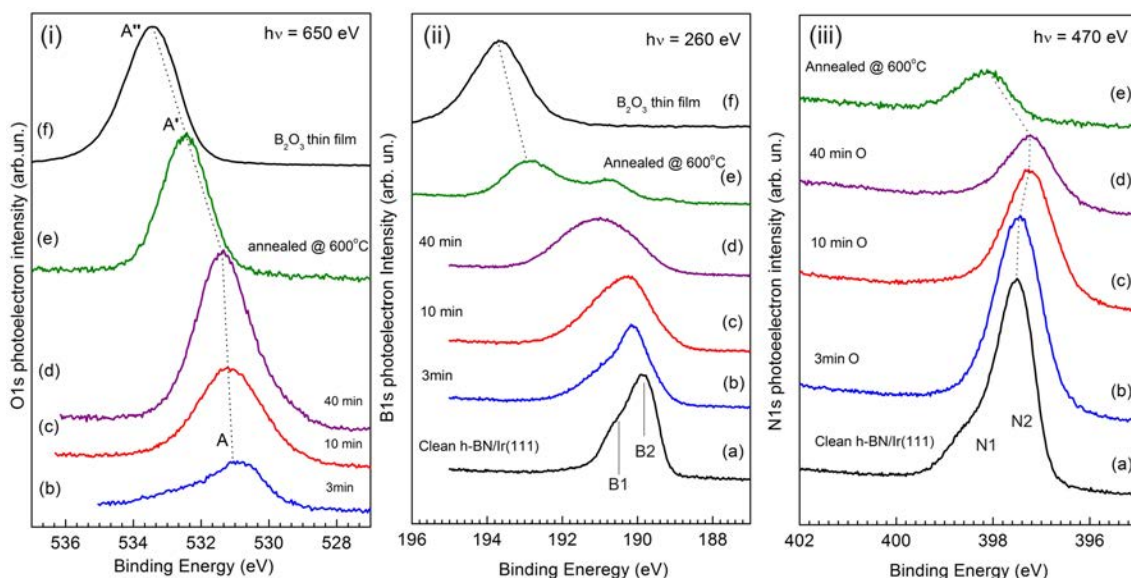


Рисунок 3.12 – XPS линии (i) O 1s-, (ii) B 1s-, (iii) N 1s-уровней от исходного h-BN (a) и h-BN на разных стадиях окисления (b-e). (f) O1s- и B1s-линии слоя поликристаллического B₂O₃, полученные при тех же экспериментальных условиях.

уровне Ферми. Это может быть связано с наличием некоторого зарядового переноса с атома азота во вторую координационную сферу, в которой атом N оказывается замещён на более электроотрицательный O. Прогрев образца до 600°C не приводит к каким-либо существенным изменениям кроме дальнейшего ухудшения статистики спектра. Стоит отметить, что для упрощения сравнения все спектры были нормированы на величину скачка поглощения при 420 eV, следовательно, ухудшение статистики, очевидно, связано с уменьшением числа поглощающих атомов, что полностью согласуется с предложенной моделью окисления монослоя h-BN.

Изменения, происходящие с фотоэмиссионными O 1s-, B 1s- и N 1s-линиями, также отслеживались в процессе всего эксперимента. Результаты представлены на рис. 3.12 (a-e). Кроме того, в качестве репера здесь приведены O 1s- и B 1s-линии B₂O₃ (f). Проведение детального анализа формы B 1s- и N 1s-линий затруднено вследствие их большой ширины, что делает результаты разложения сомнительными и неоднозначными. Однако, глядя на эти спектры, можно сделать несколько наблюдений, вписывающихся в модель,

предложенную на основе данных спектроскопии поглощения. Что касается исходного h-BN, то наличие компонент N1, N2 и B1, B2 в спектрах N 1s и B 1s, соответственно, связано с наличием слабо- и сильно- связанных областей h-BN/Ir(111) [68]. Очевидно, что явное разделение на компоненты исчезает достаточно быстро в процессе замещения атомов азота на кислород, сопровождающимся усилением связи с Ir(111) (см. рис. 3.6). Сравнивая N 1s- и B 1s-спектры на одинаковых стадиях окисления, можно заметить, что ширина B 1s-линий много больше, что, очевидно, связано с наличием большого количества химически неэквивалентных атомов B в кислородосодержащих группах. В то же время это значит, что химическое окружение атомов N затронуто в процессе окисления гораздо меньше окружения атомов B, что полностью согласуется с предложенной моделью. Как видно из O 1s- и B 1s-спектров, после прогрева (e) значения энергий связи доминирующих компонент приближаются к соответствующим значениям энергий связи O 1s- и B 1s-электронов в B₂O₃ (f), что свидетельствует о формировании при насыщении кислородом (d) и после прогрева (e) не полностью релаксированной B₂O₃-подобной структуры. Стоит отметить, что так как h-BN является изолятором, то анализ изменений энергии связи линий в процессе окисления и после прогрева не представляется продуктивным, поскольку в этом случае возможные изменения работы выхода делают уровень Ферми ненадёжным репером для определения энергии связи.

Необходимо отметить, что структуры, подобные пикам a₁ - a₃ в NEXAFS спектрах вблизи B K-края поглощения наблюдались так же в более ранних исследованиях объёмного h-BN (тонких слоёв или порошков) [129–134]. Интерпретация этих пиков была неоднозначной. Так, Павлычев и др. [132] предположили, что такая структура наблюдается вследствие внеплоскостных смещений атомов бора. Другие авторы [129–131, 133, 134] связывали структуру a₁ - a₃ с π*-резонансами, возникающими вследствие поглощения атомами B с различным числом оборванных связей (от 1 до 3 азотных вакансий в окру-

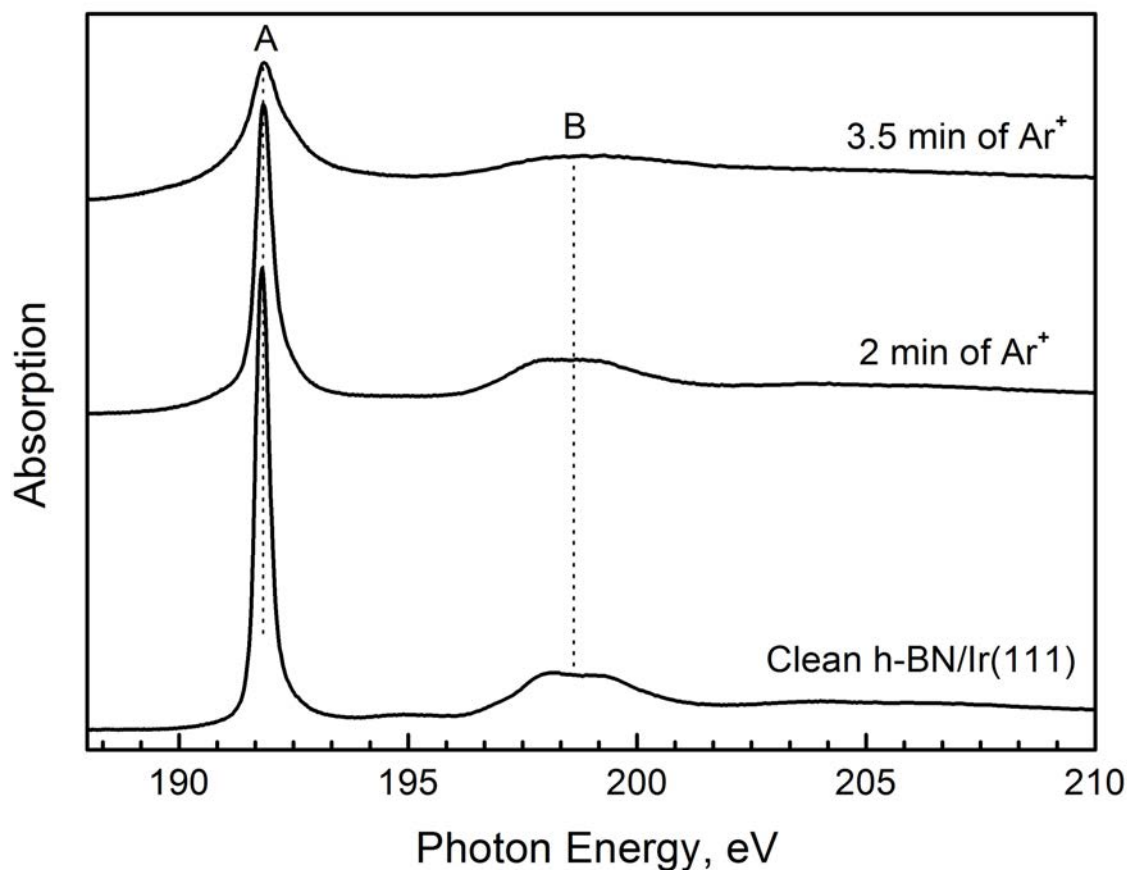


Рисунок 3.13 – Изменение тонкой структуры В К-края поглощения h-BN/Ir(111), подверженного бомбардировке высокоэнергетическими (1 keV) ионами Ar^+ : (а) исходный h-BN/Ir(111), (б) после 2 min бомбардировки Ar^+ , (с) 3.5 min бомбардировки Ar^+ . Угол между нормалью к поверхности и направлением вектора поляризации излучения составляет 50° .

жени). Однако, эти модели никак не объясняют наблюдаемой корреляции между изменениями в тонкой структуре и временем окисления. Совсем недавно, Niibe с коллегами [129] опубликовали исследование В К-спектров поглощения плёнок h-BN, приготовленных методом магнетронного распыления, в котором была обнаружена подобная $a_1 - a_3$ структура. Они предположили, что эти пики связаны с замещением атомов азота на атомы кислорода, которые присутствовали в приготовленном образце из-за кислородного загрязнения системы распыления. Однако, количество кислородосодержащих примесей оставалось неконтролируемым. С другой стороны, именно контролируемое пошаговое окисление исходного монослоя h-BN необходимо для со-

здания модифицированного h-BN. Высокое качество h-BN, приготовленного посредством термического разложения боразина, позволило свести к минимуму влияние дефектов на процесс взаимодействия слоя h-BN с атомарным кислородом. С учётом высокой степени воспроизводимости полученных результатов, интерпретация, предложенная в данной работе, является достаточно убедительной.

Для того, чтобы проверить, могут ли азотные вакансии сами по себе быть причиной возникновения тонкой структуры в В К-спектре, эти вакансии были искусственно созданы в образце путём кратковременной бомбардировки монослоя h-BN высокоэнергетическими ионами Ar^+ . Бомбардировка приводит к постепенному уничтожению слоя h-BN путём создания одиночных и множественных В и N вакансий. Из рис. 3.13 становится очевидно, что обработка ионами Ar^+ приводит лишь к постепенному размытию полос А и В и никакой дополнительной структуры, подобной $a_1 - a_3$, не появляется. Таким образом, азотные вакансии не могут быть причиной возникновения дополнительных пиков в В К-спектре поглощения. Возможной причиной появления дополнительных особенностей в ближней структуре В К-спектра поглощения h-BN при ионной бомбардировке (о чём сообщается в работах [129–131, 133, 134]) является наличие в исходном образце большого количества кислородных примесей. При этом обработка ионами приводит к появлению оборванных связей в местах борных (азотных) вакансий, которые могут быть легко насыщены высвобождающимся атомарным кислородом, содержащимся в образце. Это, по всей видимости, и приводит к появлению новых π^* -резонансов.

3.3 Сравнение процессов оксидирования h-BN и MG на Ir(111)

Исследование процесса взаимодействия атомарного кислорода с h-BN/Ir(111) особенно интересно вследствие возможности сравнения с окис-

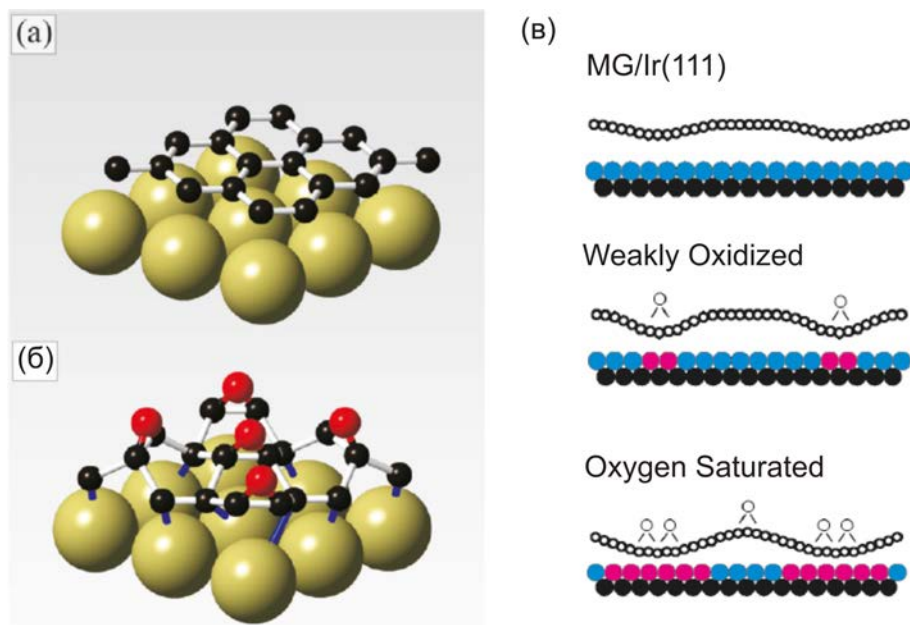


Рисунок 3.14 – Схематическое представление процесса оксидирования MG/Ir(111). (а), (б) чистый и насыщенный кислородом MG/Ir(111). Черные и красные шары - атомы углерода и кислорода соответственно. Синие палочки обозначают образование новых связей между атомами С и Ir. (в) Схемы, описывающие динамику процесса адсорбции кислорода. Цветом помечены атомы подложки, взаимодействие MG с которыми усилено за счёт образования эпокси-групп.

лением MG/Ir(111), проведённым при тех же экспериментальных условиях. Результаты исследования механизма взаимодействия атомарного кислорода с MG/Ir(111) представлены в работе [49].

Предложенный в предыдущей части механизм оксидирования h-BN является достаточно неожиданным, принимая во внимание тот факт, что при тех же экспериментальных условиях взаимодействие атомарного кислорода с графеном происходит через формирование эпокси-групп (при этом кислород образует две одинарных связи с двумя соседними атомами углерода C-C графенового кольца), и никаких признаков встраивания атомов кислорода в решётку не наблюдается. Более того, в то время как высокотемпературный прогрев оксидированного монослоя h-BN сопровождается разрушением связей B-N и формированием фазы подобной B_2O_3 , прогрев насыщенного кислородом графена на Ir(111) приводит к десорбции кислорода (сопровождаяемой

десорбцией CO и CO₂ и частичным травлением образца). При этом представляется важным тот факт, что соединения типа NO_x являются летучими и могут десорбироваться в процессе окисления, в то время как соединения типа BO_x не летучи и, по всей видимости, остаются на поверхности.

Так же как и в случае с h-BN, окислирование графена сопровождается локальным искажением слоя MG/Ir(111) в местах присоединения кислорода. Однако деформация при этом вызвана тем, что атомы углерода, образующие связи с кислородом, оттягиваются от поверхности металла, а соседние с ними атомы углерода, напротив, притягиваются ближе к Ir, тем самым увеличивая силу взаимодействия слоя MG с Ir(111) вблизи образованных эпокси-групп. Схематическая картина, иллюстрирующая процесс взаимодействия атомарного кислорода с MG/Ir(111), показана на рис. 3.14(а,б,в).

Таким образом, механизм окисления h-BN/Ir(111) кардинально отличается от описанного в работе [49] окислирования графена. Этот результат демонстрирует существенную роль химической неэквивалентности атомов В и N в процессе окисления.

ГЛАВА 4

Приготовление и структура графена на поверхности (110) объёмноцентрированного железа

Как было упомянуто в разделе 1.1.3, метод CVD позволяет выращивать высококачественные слои графена на различных монокристаллических подложках из переходных металлов. В этой связи несомненный интерес представляло изучение возможности использования наиболее распространённого переходного металла - железа в качестве подложки для осуществления CVD процесса.

Фазовая диаграмма системы железо - углерод отличается многообразием возможных форм Fe-C сплавов с преобладанием различного рода комбинаций ОЦК и ГЦК (bcc и fcc) железа с карбидом железа (наиболее распространённой формой последнего является цементит, Fe_3C) [135]. Таким образом, несомненный интерес представляет нахождение условий для термического крекинга углеводородов на поверхности железа, позволяющих подавить формирование карбида железа в пользу роста графенового покрытия.

Можно ожидать, что в случае формирования на железе, графеновый слой будет сильно взаимодействовать с подложкой, по аналогии с графеном на других $3d$ -металлах, $3d$ -состояния которых лежат вблизи уровня Ферми и могут участвовать в химическом связывании (например Co и Ni)[24, 136]. Стоит отметить, что структура графена несоизмерима структуре поверхности (110) bcc железа и обладает симметрией, отличной от гексагональной (рис. 4.1). Тем не менее, кратчайшее межатомное расстояние между атомами железа поверхности Fe(110) (2.48 \AA) близко к постоянной решётки графена (2.46 \AA). Учитывая это, можно предположить, что по аналогии с h-BN/Fe(110) [69], система MG/Fe(110) является потенциально интересной для создания новых

квази-1D упорядоченных сверхструктур, так как сочетает в себе факторы структурной несоизмеримости и сильного взаимодействия графена и металлической подложки (см. раздел 1.1.3).

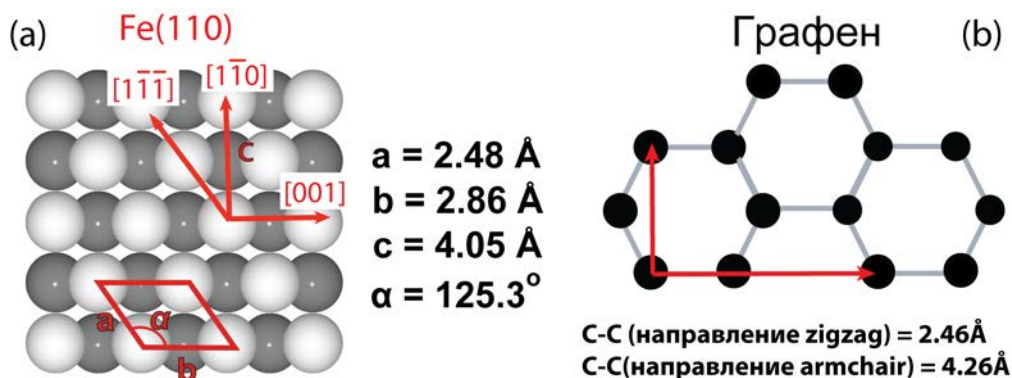


Рисунок 4.1 – Сравнение параметров решётки поверхности Fe(110) (a) и графена (b).

4.1 Нахождение условий для роста графена на Fe(110)

Как упомянуто выше, нахождение подходящих условий для выращивания графена на Fe(110) методом CVD представляет собой достаточно сложную задачу.

Как и в случае с h-BN/Fe(110) [69], появление графенового покрытия на поверхности Fe(110) должно приводить к появлению характерного узора муара вследствие несовпадения параметров решёток графена и Fe(110), проявляющегося в виде дополнительной сверхструктуры в LEED. Таким образом, LEED методика очень эффективна для первичной оценки качества образца и нахождения оптимальных условий для роста графенового слоя (рис. 4.2).

В том случае, если температура в процессе приготовления образца была между 600°C и 800°C , то за время эксперимента (порядка 200 сек) LEED картина Fe(110) не претерпевала значительных изменений (рис. 4.2 (i)). Отсутствие каких-либо существенных изменений LEED картины свидетельству-

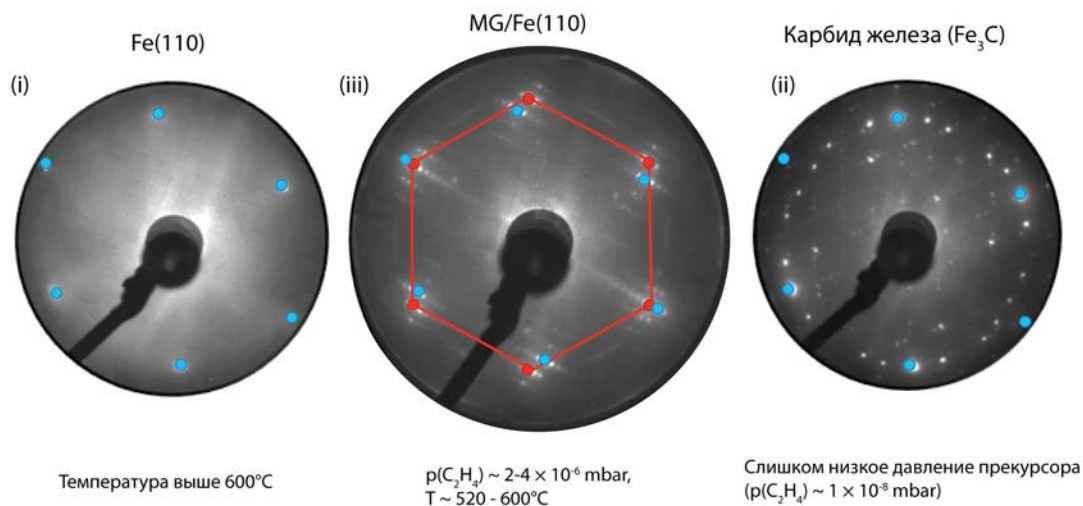


Рисунок 4.2 – LEED картины, соответствующие неуспешным (i), (ii) и успешной (iii) попыткам приготовить графен на Fe(110). Дифракционные максимумы Fe(110) отмечены синим, основные рефлексы от гексагональной решётки графена отмечены красным. $E_p = 90$ eV для (i), (ii) и 120 eV для (iii).

ет о решающей роли процесса диффузии углерода в объём слоя железа при температурах выше 600°C , что первоначально обеспечивает сохранение приповерхностными слоями, к которым чувствительна LEED методика, структуры Fe(110). Предположение о резком возрастании роли объёмной диффузии атомов углерода при температурах порядка 600°C находится в согласии с последними исследованиями кинетических параметров диффузии углерода на поверхности кристалла Fe(110) [137]. Можно предположить, что продолжительный (существенно дольше 200 сек) прогрев железной плёнки в атмосфере C_2H_4 при температурах выше 600°C привёл бы к насыщению последней углеродом и формированию карбида железа. Это находится в согласии с результатами недавних теоретических исследований, предсказывающих, что на поверхности Fe(110) формирование карбида существенно более вероятный процесс, чем сегрегация атомов углерода из объёма и образование графитоподобной структуры [138]. Нагрев же образца выше 800°C сопровождался появлением большого количества нежелательных дефектов в железной плёнке, вероятно, вследствие bcc-fcc фазового перехода [139].

Если температура образца в процессе CVD составляла от 520°C до 600°C, то диффузии атомов углерода, появляющихся в результате разложения молекул прекурсора, вглубь железной плёнки удавалось избежать. При этом если давление газа было слишком мало ($p_{C_2H_4} = (1 - 10) \times 10^{-8}$ mbar), то, как видно из LEED (рис. 4.2 (ii)), наблюдалось устойчивое формирование карбида железа в приповерхностных слоях железной плёнки. Тем не менее, при существенно большем давлении углеводородного прекурсора ($p_{C_2H_4} = (2 - 4) \times 10^{-6}$ mbar), карбид железа не формировался (рис. 4.2 (iii)). Такие необычные условия CVD процесса, по всей видимости, обеспечивают достаточное количество свободных атомов углерода на поверхности Fe(110), что является критическим фактором для роста “зародышей” графенового слоя на железе [140]. Таким образом, роста графенового покрытия удаётся добиться только в условиях, существенно отличных от равновесных. Как видно из рис. 4.2 (iii), для графена на Fe(110) свойственна достаточно сложная LEED картина, где помимо дифракционных максимумов подложки (помечены синим) и основных рефлексов от гексагональной решётки графена (помечены красным) присутствуют дополнительные рефлексы, связанные с возникновением узора муара.

То, что фазы карбида железа и графена можно надёжно отличить друг от друга, существенно облегчило задачу нахождения условий для роста MG/Fe(110). На рис. 4.3 (а) представлено LEEM изображение образца после формирования на его поверхности карбида. Отчётливо заметно образование двух доменов карбида железа, края которых ориентированы вдоль атомных ступеней поверхности Fe(110). Возможности экспериментальной установки позволяли измерить картину дифракции медленных электронов и спектры фотоэмиссии с конкретной области образца размером вплоть до 0.5 μm . μLEED картины, соответствующие двум эквивалентным доменам карбида железа на Fe(110), представлены на рис. 4.3 (с) и (d). Как и следовало ожидать, суперпозиция μLEED картин с двух доменов даёт (макро) LEED картину, получаемую усреднением по всему образцу (рис. 4.2 (ii)). Помимо ди-

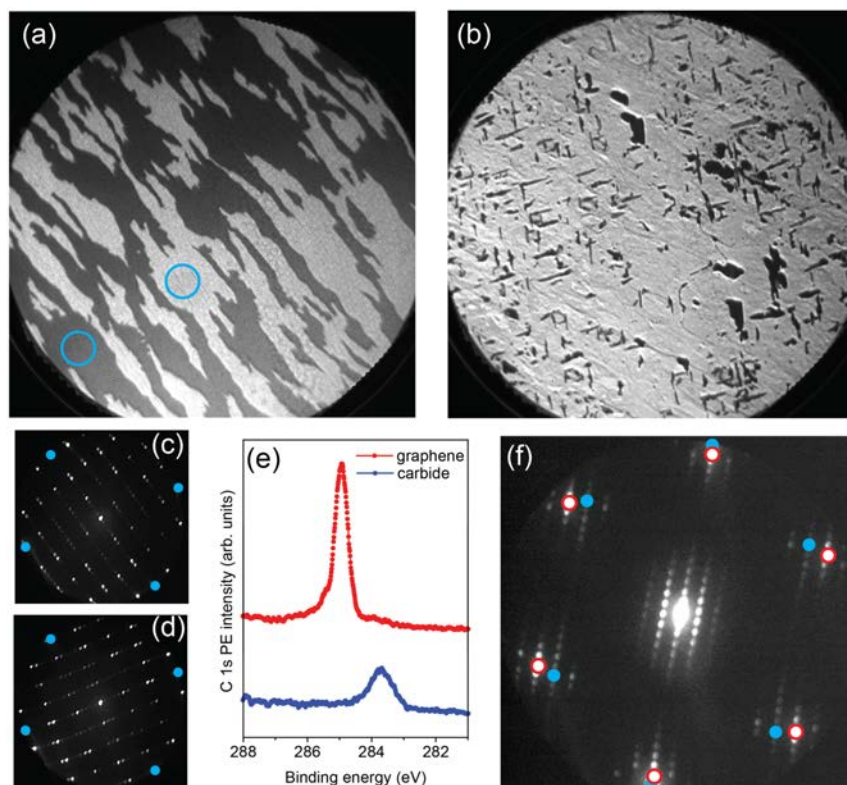


Рисунок 4.3 – LEEM изображения (a) карбида железа ($E_p = 3.5$ eV) и графена ($E_p = 4.6$ eV) на Fe(110); размер изучаемой области составляет $15 \mu\text{m}$. (c) и (d) - μLEED картины, измеренные с двух эквивалентных доменов карбида железа ($E_p = 30$ eV, области с которых снимался μLEED отмечены на рисунке (a)). (e) C 1s μXPS спектры, измеренные с (a) и (b). (f) μLEED картина, соответствующая графену на Fe(110). Дифракционные максимумы Fe(110) отмечены синим, основные рефлексы от гексагональной решётки графена отмечены красным.

фрагментов пятен от Fe(110) (помечены синим), на μLEED картинах видна реконструкция типа (16×4) , которая может быть связана со сверхструктурой, возникающей при наложении слоя цементита (Fe_3C) на поверхность Fe(110).

Как видно из LEEM изображения (рис. 4.3, b), в отличие от карбида, графен на Fe(110) всегда формирует один домен. Вся поверхность Fe(110), за исключением микроскопических дефектов в железной плёнке, появившихся в результате прогрева образца (чёрные вытянутые пятна на LEEM изображении), равномерно покрыта слоем графена. Измеренная с исследуемой области MG/Fe(110) μLEED картина (рис. 4.3, f) идентична изображённой на рис. 4.2 (iii).

Различие между карбидом железа и графеном становится ещё более очевидным при сравнении $C\ 1s$ μ XPS спектров, измеренных с образцов, изображаемых в LEEM (рис. 4.3, e). Бросается в глаза существенное изменение в форме фотоэмиссионной линии и значительный сдвиг (~ 1.3 eV) в сторону меньших энергий связи при переходе от MG/Fe(110) к карбиду железа.

Таким образом доступные экспериментальные методики позволяли однозначно и быстро отличать графен от карбида железа, тем самым облегчая задачу по нахождению подходящих условий для роста графенового покрытия на поверхности Fe(110).

4.2 Анализ структуры графена на Fe(110)

Сверхструктура, наблюдаемая в LEED (рис. 4.2, iii и рис. 4.3, f), может быть условно описана как структура типа (6×18) относительно центрированной элементарной ячейки Fe(110) или как (7×17) в терминах графеновых гексагонов. Другими словами, это означает, что 7 периодов решётки графена в направлении zigzag соответствуют 6 расстояниям Fe-Fe в направлении [001], и 17 периодов повторяемости решётки графена в направлении armchair близки к 18 периодам решётки bcc Fe в направлении $[1\bar{1}0]$. Следовательно, при определении таким образом, элементарная ячейка сверхструктуры является прямоугольной центрированной со сторонами 1.7 nm и 7.3 nm. Тем не менее, стоит иметь в виду, что при анализе возникающей сверхструктуры возможен выбор другой элементарной ячейки, в частности примитивной косоугольной ячейки, параметры которой, вследствие различия в симметрии и рассогласования параметров решётки графена и Fe(110), затруднительно получить из анализа картины дифракции медленных электронов.

Более детальную информацию об атомной структуре поверхностной фазы MG/Fe(110) позволяют получить исследования с помощью STM.

Обзорное STM изображение MG/Fe(110) показано на рис. 4.4 (a). Поверх-

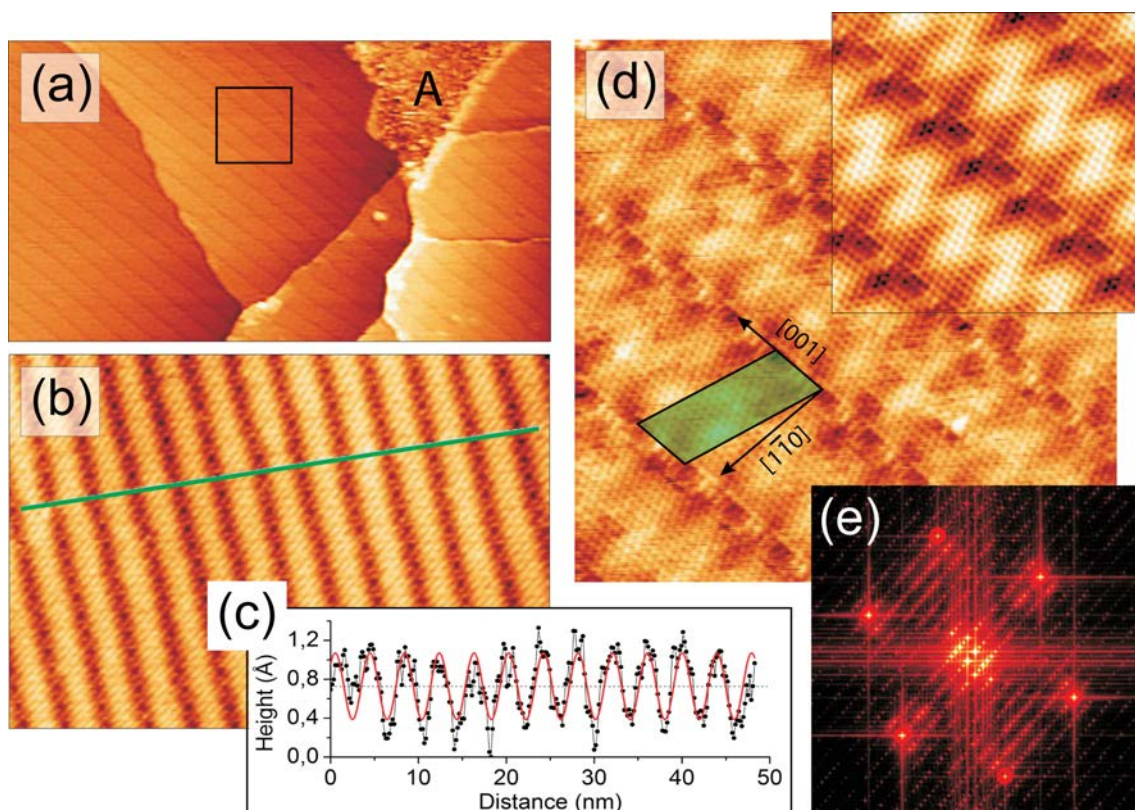


Рисунок 4.4 – (a) Обзорное STM изображение графена на Fe(110), иллюстрирующее характерный узор в виде периодически расположенных полос, ориентированных вдоль направления [001]. Небольшой неупорядоченный участок обозначен буквой **A**. Размер скана 115 nm^2 , $I_T = 0.5 \text{ nA}$, $V_s = -0.015 \text{ V}$. (b) STM изображение квази-1D “волн” графена на Fe(110) (размер скана 50 nm^2 , $I_T = 1 \text{ nA}$, $V_s = 0.005 \text{ V}$). (c) Профиль, иллюстрирующий модуляцию STM изображения вдоль зелёной линии на рисунке (b). (d) STM изображение высокого разрешения, полученное с области на (a), отмеченной чёрным квадратом. Размер скана 15 nm^2 , $I_T = 1.2 \text{ nA}$, $V_s = 0.012 \text{ V}$. Отмечена косоугольная элементарная ячейка сверхструктуры, усреднение по которой позволяет получить изображение на вставке в правом верхнем углу. (e) преобразование Фурье от (d) после усреднения по ячейке. Основные рефлексы графена отмечены красными кружками.

ность железа равномерно покрыта слоем графена, за исключением некоторых неупорядоченных участков (обозначен буквой **A**), доля которых составляет от 5 до 10 %. Эти области логично соотнести с дефектами в железной плёнке, также наблюдаемыми в LEEM (рис. 4.3, b). В обзорном STM изображении узор му́ара, возникающий при росте графена на Fe(110), проявляется в виде эквидистантных полос с периодичностью $\sim 4 \text{ nm}$. Исследуя изображение

возникающей квази-1D структуры меньшего размера (рис. 4.4, b), можно оценить величину пространственной модуляции графенового слоя в направлении $[1\bar{1}0]$, перпендикулярном полосам (рис. 4.4, c). Анализ большого количества изображений подобных рис. 4.4 (b) даёт величину деформации графена на Fe(110) $\sim 0.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$.¹ Тем не менее, как можно видеть из рис. 4.4 (d), иллюстрирующего область, отмеченную на рис. 4.4 (a), каждая “полоса” графена на Fe(110) имеет дополнительную сложную внутреннюю структуру. На STM изображении хорошо различимы индивидуальные “кольца” гексагональной решётки графена. Таким образом, метод STM позволяет наглядно проиллюстрировать, что разработанная методика действительно позволяет получить графен на Fe(110). Усреднение по косоугольной элементарной ячейке сверхструктуры, изображенной на рис. 4.4 (d), улучшает качество STM изображения. На вставке в рис. 4.4 (d) отчётливо виден сложный STM контраст, возникающий благодаря наличию неэквивалентных областей в графеновом слое (узор муара) при его выращивании на поверхности Fe(110). Чтобы подчеркнуть согласие между данными STM и результатами исследования с помощью LEEM/ μ LEED/LEED, описанными выше, с использованием компьютерной программы программы *WSxM* [124] было проведено быстрое преобразование Фурье от усреднённого STM изображения. Как видно из рис. 4.4 (e), полученное изображение, которое по сути есть ни что иное как эквивалент LEED картины, находится в полном соответствии с результатами анализа образца MG/Fe(110) методом дифракции медленных электронов (рис. 4.2, iii; рис. 4.3, f).

С целью получения дополнительной информации, структура графена на поверхности Fe(110) была рассчитана в рамках теории функционала плотности. Детали расчётов можно найти в работе [141], опубликованной по материалам диссертации. Полученная путём моделирования структура графена на

¹Необходимо, однако, иметь в виду, что реальный профиль сложнее синусоидальной интерполяции, представленной на рис. 4.4 (c).

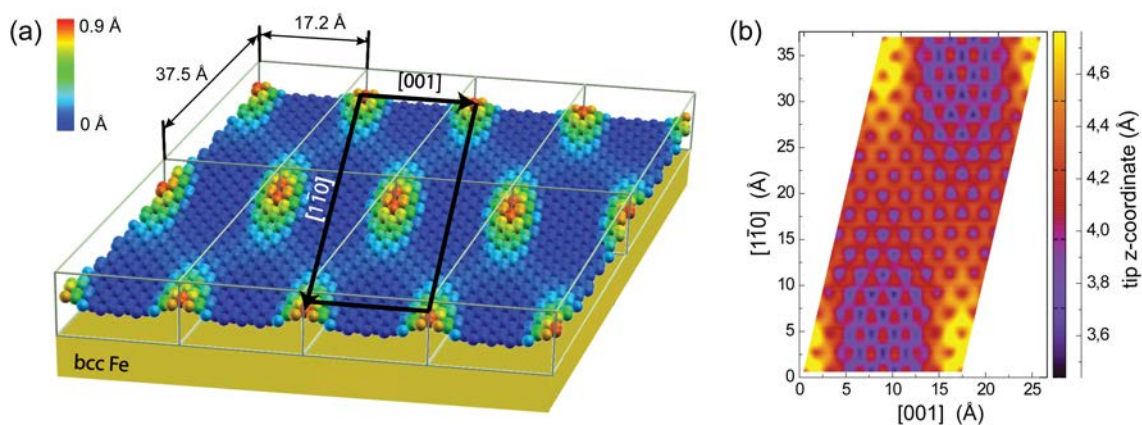


Рисунок 4.5 – (а) Позиции атомов углерода в слое графена на Fe(110), вычисленные в рамках DFT. Цвет соответствует величине деформации слоя, как показано на соответствующей шкале слева. (b) STM изображение косоугольной элементарной ячейки графена на Fe(110), вычисленное в приближении иглы s - типа.

Fe(110) изображена на рис. 4.5 (а). Как и ожидалось, графен сильно деформирован в результате взаимодействия с железной подложкой. Возникающая при этом сверхструктура имеет центрированную прямоугольную элементарную ячейку со сторонами параллельными zigzag (armchair) направлениям в графене или $[001]$ ($[1\bar{1}0]$) направлениям bcc железа, как было предсказано из LEED. Расстояние между атомами углерода слоя графена и атомами железа подложки варьируется от 2.12 до 3.03 Å, таким образом максимальная величина деформации слоя графена на Fe(110) составляет 0.9 Å. Тем не менее стоит отметить, что из 238 атомов углерода, входящих в примитивную элементарную ячейку, изображённую на рис. 4.5 (b) и совпадающую с той, по которой было проведено усреднение STM изображения на рис. 4.4 (d), только 20 атомов приподняты над подложкой на расстояние более 2.7 Å, и только 8 из них отдалены от Fe(110) далее чем на 2.9 Å. Среднее же расстояние между графеном и подложкой составляет 2.32 Å, что, в свою очередь, сравнимо с аналогичным параметром для сильносвязанного графена на Ni(111) (2.1 Å, [142]). Меньшее значение для величины модуляции слоя графена, измеренной из рис. 4.4 (b), составляющее 0.6 ± 0.2 Å, можно, соответственно,

объяснить тем, что 8 наиболее удалённых от подложки атомов слоя графена не вносят вклада в STM изображение на масштабе $50 \times 50 \text{ nm}^2$. Таким образом, на рис. 4.5 (b) показано STM изображение элементарной ячейки сверхструктуры, смоделированное на основе рассчитанной модели в рамках приближения иглы s - типа (см. раздел 1.3.4). Полученная таким образом картина вертикальных отклонений иглы качественно хорошо согласуется с экспериментальным STM изображением.

4.3 Электронная структура поверхностной фазы MG/Fe(110)

Как было упомянуто в разделе 1.1.3, информацию о влиянии взаимодействия с подложкой на электронную структуру графена на поверхности Fe(110) можно получить, анализируя данные спектроскопии остовных уровней.

Как видно из рис. 4.6 (а), в C 1s-спектре фотоэмиссии MG/Fe(110) доминирует одна компонента с энергией связи порядка 284.9 eV и полушириной на полувысоте 0.5 eV. Таким образом, C 1s XPS спектр графена на Fe(110) практически идентичен аналогичному спектру для плоского сильносвязанного графена на Ni(111), который представлен на рисунке для сравнения [52]. Это указывает на то, что, как и в случае Ni(111), графен сильно взаимодействует с Fe(110) и его электронная структура сильно искажена. Слабая компонента при энергии связи $\sim 283.4 \text{ eV}$ может быть следствием наличия в образце небольшой примеси карбида железа, в то время как ещё одна компонента при $\sim 284.4 \text{ eV}$, скорее всего, связана с атомами углерода на краях графеновых остовов или с дефектами Стоуна — Уэйлса ² Связь компоненты с энергией связи 284.4 eV с дефектами Стоуна — Уэйлса подтверждается так-

²Дефекты Стоуна — Уэйлса представляет собой соединённые углеродные кольца с пятью и семью атомами.

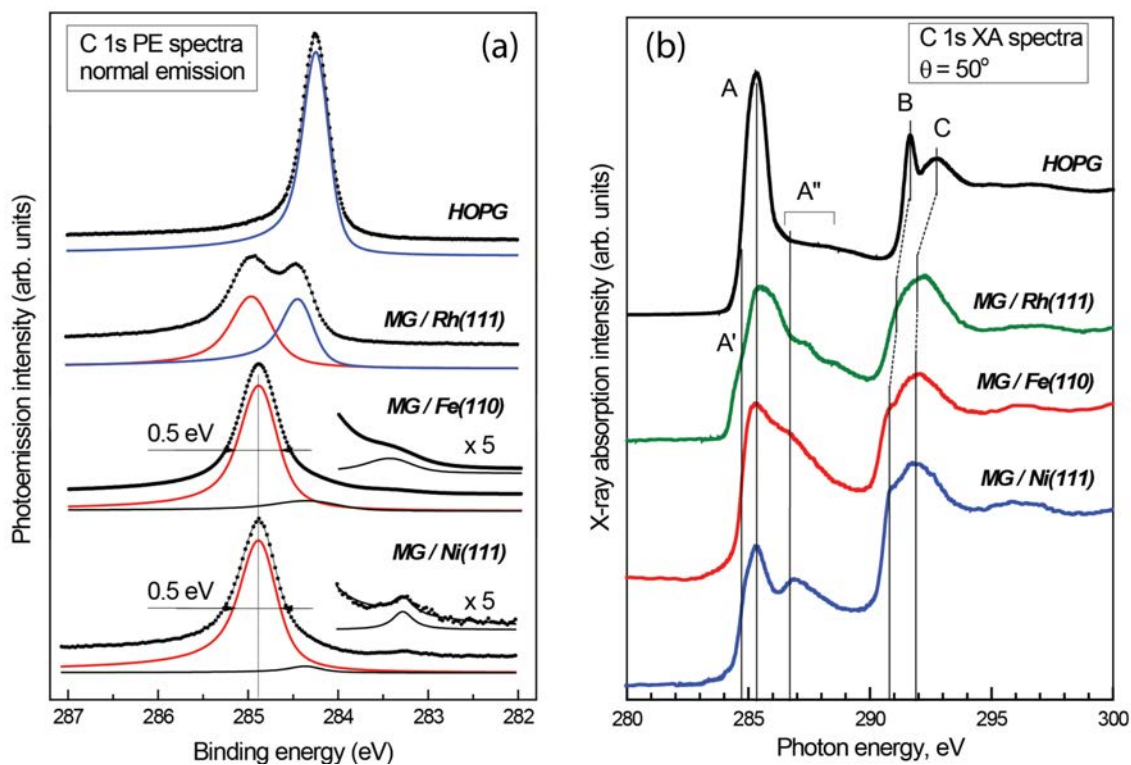


Рисунок 4.6 – (а) C 1s-спектр фотоэмиссии графена на Fe(110) в сравнении с аналогичными спектрами от графена на Rh(111) [24], Ni(111) [52] и HOPG. Энергия фотонов составляла 350 eV. (b) C K-спектры поглощения этих систем. θ соответствует углу между вектором поляризации падающего излучения и нормалью к поверхности образца.

же её уменьшением по мере продолжительного прогрева (аналогично ведут себя дефекты Стоуна – Уэйлса в графене на Ni(111) [143]). Важно помнить, что, как было указано в разделе 1.1.3, C 1s-спектр фотоэмиссии для сильно деформированного графена обычно расщеплён на две основные компоненты, обусловленные наличием сильно- и слабосвязанных с подложкой областей графенового слоя, как показано на рис. 4.6 (а) для графена на Rh(111) [24]. При этом компонента имеющая бóльшую энергию связи, совпадающая по положению с C 1s-линией для сильносвязанного графена на Ni(111), соответствует областям графена притянутым к подложке, а другая компонента, имеющая положение близкое к положению C 1s-линии для HOPG, возникает благодаря наличию приподнятых областей графена. Тем не менее, такого расщепления C 1s-линии не наблюдается для графена на Fe(110). Очевидно, что причина этого кроется в том, что, как продемонстрировало DFT моделирова-

ние, доля атомов углерода, существенно приподнятых над подложкой, очень мала. Таким образом, большинство атомов углерода, даже расположенных на “гребне” квази-1D “полос” графена на Fe(110), сильно взаимодействует с подложкой.

C К-спектр поглощения MG/Fe(110) показан на рис. 4.6 (b) вместе с реперными спектрами HOPG, MG/Rh(111) и MG/Ni(111) [24, 52]. В тонкой структуре C К-спектра MG/Fe(110) доминируют детали A-A'-A'', соответствующие переходам в незанятые состояния графенового слоя π -симметрии. Как видно из сравнения с C 1s-спектром поглощения HOPG, π -состояния графена на Fe(110) существенно модифицированы за счёт сильного Fe3d-C2p орбитального смешивания, аналогично с тем, как это наблюдалось для сильно связанного графена на Rh(111) [24] и Ni(111) [52]. Кроме того, энергетическое расщепление π (A-A'-A'')- и σ (B,C)-состояний в C К-спектре поглощения уменьшается при переходе от HOPG к графену на Rh(111), что отражает ослабление внутрислоевых σ -связей в графеновом слое в результате хемосорбции. Более того, это разделение продолжает уменьшаться при переходе от MG/Rh(111) к графену на 3d металлах, что указывает на дальнейшее увеличение силы взаимодействия графен-подложка. Это, в свою очередь, косвенно объясняет почему деформация графена на Fe(110) менее выражена чем на Rh(111) и, следовательно, не приводит к раздвоению C 1s-спектра фотоэмиссии.

ГЛАВА 5

Влияние активности подложки на динамику роста, атомную и электронную структуру графеновых нанополент

Основные стадии формирования 7-AGNRs на Au(111) методом “снизу-вверх” из молекул DBBA были описаны в разделе 1.2. Как и любой химический процесс, процесс формирования нанолент может зависеть от структуры и состава подложки, на которой он происходит. В частности, активность подложки может существенным образом сказаться на механизме протекания химической реакции. В настоящей диссертации впервые исследован эффект влияния активности подложки на рост графеновых нанолент путём сравнительного исследования формирования GNRs из DBBA на изоструктурных плотноупакованных поверхностях Au(111) и Cu(111).

5.1 Сравнительное исследование формирования нанолент на Au(111) и Cu(111)

Процесс деброминирования является первым и ключевым этапом на пути формирования нанолент. Следовательно, чтобы проанализировать и сравнить динамику деброминирования DBBA на Au(111) и Cu(111), Br $3d$ -спектр фотоэмиссии был записан как функция температуры прогрева образца (рис. 5.1). Как видно из рис. 5.1 (I, II), в случае Au(111) Br $3d$ -спектр претерпевает значительные изменения по мере прогрева. Ниже 100°C Br $3d$ -спектр представляет собой один широкий спин-дублет с энергией связи компоненты E_B (Br $3d_{5/2}$) = 69.7 eV. Положение этой линии не меняется по мере напыления покрытия DBBA толщиной более одного монослоя, и, следовательно, этот

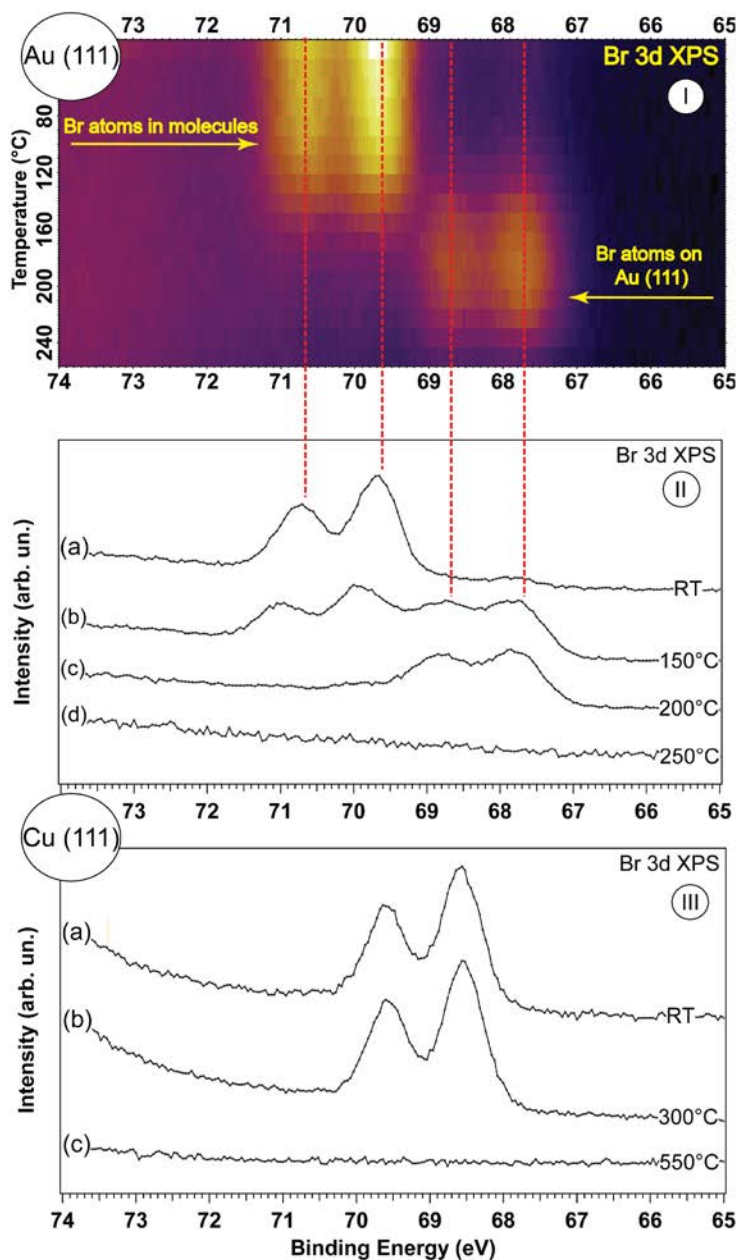


Рисунок 5.1 – Эволюция Br 3d-спектра фотоэмиссии DBVA/Au(111) и DBVA/Cu(111) по мере нагрева образца. Энергия фотонов 170 eV. I: Карта изменения интенсивности сигнала Br 3d XPS на подложке Au(111) при нагреве от комнатной температуры до 250°C. II и III: Br 3d-спектры фотоэмиссии, соответствующие различным температурам нагрева образца на Au(111) (a-d) и на Cu(111) (a-c), соответственно.

спин-дублет обусловлен атомами брома, находящимися в составе молекул DBVA. При температурах превышающих 100°C начинает появляться новый спин-дублет с E_B (Br 3d_{5/2}) = 67.8 eV, в то время как интенсивность исходного дублета постепенно уменьшается. В результате при 200°C выживает только

новая низкоэнергетическая компонента. Принимая во внимание то, что, её положение согласуется с положением Br $3d$ -линии для брома адсорбированного на Au(111) [144], можно предположить, что появление этой компоненты связано с атомами брома адсорбированными на поверхности Au(111) после деброминирования молекул прекурсора. Таким образом, в согласии с результатами исследований роста нанолент на Au(111) с помощью STM [40, 104], при 200°C полностью деброминированные молекулы DBBA могут объединяться в полимерные цепи. Стоит отметить, что по сравнению с комнатной температурой, интегральная интенсивность всего Br $3d$ -спектра фотоэмиссии при 200°C существенно меньше, что можно связать с ассоциативной десорбцией брома в результате формирования молекул Br₂. При 250°C наблюдается полная десорбция брома с поверхности Au(111).

Что же касается DBBA/Cu(111), то в этом случае Br $3d$ -линия состоит из одного широкого спин-дублета во всём интервале температур вплоть до 550°C, когда начинается активный процесс десорбции брома с поверхности (рис. 5.1, III). Отсутствие признаков появления второй компоненты при меньших энергиях связи позволяет сделать предположение о том, что на активной медной подложке молекулы DBBA оказываются полностью деброминированными уже при комнатной температуре, и Br $3d$ -линия соответствует атомарному бром адсорбированному на поверхности Cu(111). Тот факт, что в случае адсорбции на Cu(111) E_B (Br $3d_{5/2}$) = 68.5 eV, что на 0.7 eV больше чем на Au(111) (67.8 eV), согласуется с результатами предыдущих исследований [83]. Таким образом, деброминирование молекул DBBA на Cu(111) происходит существенно раньше чем на Au(111). Возникающие при этом деброминированные молекулярные фрагменты скорее всего формируют метастабильную органометаллическую структуру, у которой образовавшиеся в результате деброминирования ненасыщенные связи молекул прекурсора замкнуты на медную подложку [82–84]. Как было упомянуто в разделе 1.2 (I), прогрев такого рода промежуточных структур может приводить к к кон-

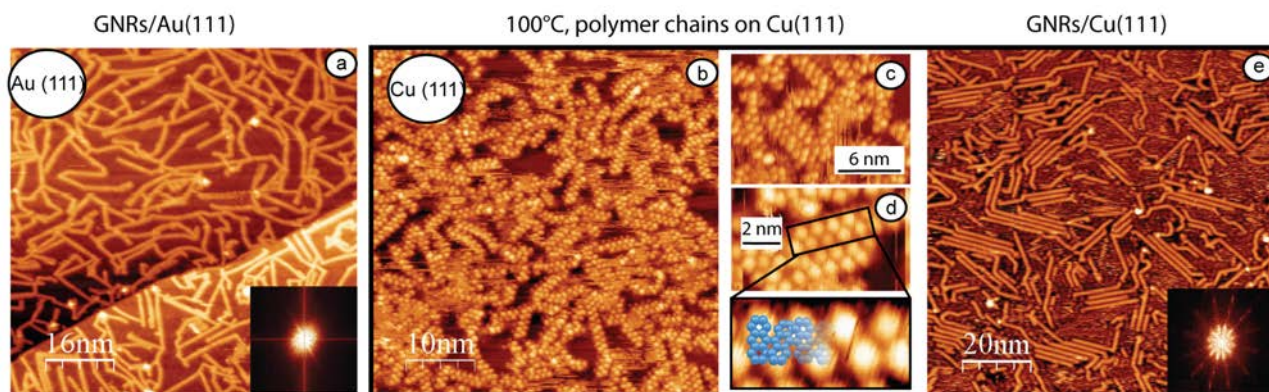


Рисунок 5.2 – STM изображения 7-AGNRs на Au(111) после прогрева при 400°C (a); полимерные цепи, сформированные на Cu(111) после прогрева на 100°C (b-d); 7-AGNRs, выращенные на Cu(111) после прогрева при 250°C (e). Вставка в (d) иллюстрирует увеличенное изображение отдельной полимерной цепочки с наложенной поверх неё структурной моделью. Вставки в (a) и (e) - результаты быстрого преобразования Фурье соответствующих STM изображений. Параметры туннелирования (V_s , I_T): (a) -1.37 V/0.1 nA, (b) -0.61 V/0.1 nA, (c) +0.01 V/0.02 nA, (d) + 0.23 V/0.02 nA, (e) +1.5 V/0.04 nA.

вертации органометаллических гетеросвязей в ковалентные. Таким образом, можно ожидать, что для формирования ковалентных цепей на Cu(111) может понадобиться существенно меньший прогрев, чем для DBBA на Au(111).

Стоит отметить, что, хотя формирование нанолент на Au(111) хорошо изучено, сама возможность выращивания нанолент на более активной медной подложке должна быть продемонстрирована прежде, чем начнётся более детальный анализ закономерностей роста нанолент на Cu(111). Следовательно, для того чтобы проследить за структурными изменениями DBBA/Cu(111) по мере прогрева, на каждом этапе эволюции образца было выполнено STM исследование. На рис. 5.2 представлен набор STM изображений, демонстрирующих в качестве репера наноленты на Au(111) и формирование нанолент на Cu(111). На рис. 5.2 (a) представлено типичное обзорное STM изображение 7-AGNRs на Au(111), полученных последовательным прогревом молекул DBBA до 400°C. Подробные STM исследования формирования нанолент на Au(111) можно найти в ранее опубликованных работах по теме [40, 101, 103, 104]. На-

ноленты на Au(111) ориентированы хаотично и характеризуются широким распределением по длине (от 4 до 75 nm), центрированным на 20 nm. Ширина нанолент, измеренная из STM изображений, составляет порядка 1.5 nm, что больше значения, полученного из соответствующей структурной модели (0.74 nm между атомами углерода на противоположных краях наноленты). Этот эффект наблюдался ранее [40, 101] и обычно связывался с конечным размером кончика иглы микроскопа и наличием атомов водорода на краях графеновой наноленты.

Теперь обратимся к трансформациям, происходящим с молекулами DBBA на Cu(111). Как и предполагалось ранее, лёгкий прогрев до 100°C позволяет деброминированным молекулам разрушить связи с медной подложкой и сформировать полиантраценовую цепочку за счёт образования ковалентных связей между отдельными молекулярными фрагментами (рис. 5.2, c-d). Внутренний контраст STM изображения, проявляющийся в виде ярких пятен, которые можно наблюдать по обеим сторонам от оси каждой полимерной цепочки, связан с чередованием угла наклона соседних антраценовых единиц относительно этой оси, как показано на вставке в рис. 5.2 (d). Такого рода стерический эффект характерен также для молекулы DBBA и связан с кулоновским отталкиванием между атомами водорода соседних антраценовых единиц [40]. Дальнейший прогрев медной подложки выше 100°C активизирует процесс циклодегидрогенизации внутри полимерной цепочки, что приводит к формированию плоских нанолент уже при 250°C (рис. 5.2, e). Среднее значение ширины и длины нанолент, измеренные из STM изображений, совпадают с последними для 7-AGNRs на Au(111) и составляют примерно 1.5 nm и 20 nm, соответственно. При этом в то время как полимерные цепочки могут искривляться, 7-AGNRs имеют чёткие прямые края вследствие возникновения дополнительных C-C связей при циклодегидрогенизации. При более детальном рассмотрении становится очевидно, что наноленты на Cu(111) зачастую объединяются в группы, состоящие из 3 - 4 нанолент ориентированных в од-

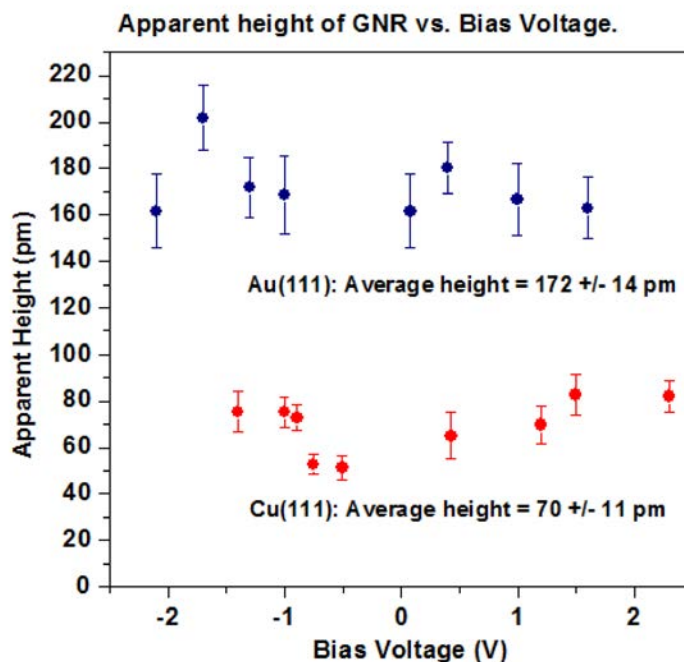


Рисунок 5.3 – “Высота” (apparent height) нанолент на Au(111) и Cu(111), измеренная непосредственно из STM изображений, записанных при различных значениях напряжения смещения. Каждая точка представляет собой среднее значение, полученное из одного STM изображения, в то время как отрезками показано соответствующее среднее квадратичное отклонение.

ном направлении относительно подложки. Как можно видеть из быстрого преобразования Фурье соответствующего STM изображения (см. вставку в рис. 5.2, е), наноленты стремятся ориентироваться вдоль одного из 6 высокосимметричных направлений плотноупакованной грани кристалла Cu(111). Этот эффект логично назвать следствием сильного взаимодействия нанолент с активной медной подложкой. Действительно, на Au(111) наноленты ориентированы беспорядочно (см. вставку в рис. 5.2, а), как результат слабого взаимодействия с более инертной золотой подложкой.

Более того, сильное взаимодействие нанолент с Cu(111) находит своё отражение в существенно уменьшенной модуляции STM изображения в направлении перпендикулярной нанолентам, или, проще говоря, в уменьшении “высоты” нанолент относительно подложки¹. Как видно из рис. 5.3, “высота”

¹Необходимо помнить, что такого рода параметр может не иметь ничего общего с реальной “высотой”

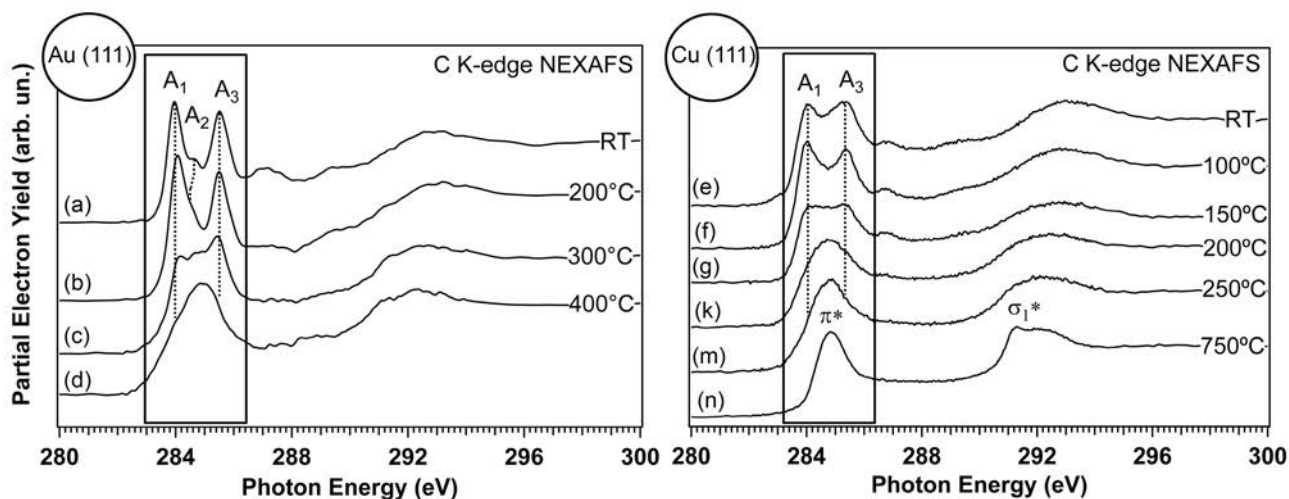


Рисунок 5.4 – Эволюция ближней тонкой структуры С К-спектров поглощения DBBA на Au(111) (a-d) и Cu(111) (e-n) по мере прогрева при указанных температурах в течение 20 min. Все спектры записаны при угле 50° между нормалью к поверхности образца и вектором поляризации падающего излучения.

нанолент на Cu(111) (70 ± 11 pm) существенно меньше, чем для нанолент на Au(111) (172 ± 14 pm), вне зависимости от напряжения смещения. Таким образом можно предположить, что существенное усиление взаимодействия с Cu(111) приводит к уменьшению расстояния между подложкой и нанолентой по сравнению с нанолентами на Au(111).

Изменения, происходящие по мере прогрева в локальной атомной и электронной структуре молекул \Rightarrow полимерных цепочек \Rightarrow нанолент были исследованы с помощью сравнительного анализа NEXAFS спектров вблизи С-К края поглощения (рис. 5.4). Для обеих поверхностей прогрев приводит к кардинальным изменениям в ближней тонкой структуре спектров поглощения, что указывает на существенные изменения в электронной структуре образцов по мере формирования нанолент. Общий вид ближней структуры С К-спектра поглощения молекул DBBA после напыления на поверхность Au(111) (рис. 5.4, a) достаточно сложен, но схож с С К-спектрами поглощения других полиаценовых молекул [145–149]. При комнатной температуре, в области

нанополосы. Тем не менее, тенденции в его изменении можно связать с изменениями расстояния нанолента - подложка.

переходов в π^* -состояния NEXAFS спектр молекулы DBBA на Au(111) характеризуется наличием трёх резонансов $A_1 - A_3$. В том же энергетическом интервале NEXAFS спектра молекулы антрацена имеется только два из них - A_1 и A_3 , которые соответствуют переходам $C 1s \rightarrow \pi^*$ в две нижние незанятые молекулярные орбитали молекулы [149]. Эти два резонанса дополнительно уширены и структурированы вследствие того, что соответствующие орбитальные возбуждения локализованы на четырёх атомах углерода в близких, но различных химических состояниях [149]. Таким образом, дополнительный наименее интенсивный резонанс A_2 в C K-спектре DBBA является ни чем иным как репликой резонанса A_1 , локализованной на двух атомах углерода связанных с более электроотрицательными атомами Br и, как следствие, сдвинутой в сторону больших энергий фотонов относительно A_1 . В целом, в согласии с результатами анализа Br 3d-спектров фотоэмиссии, наличие при комнатной температуре в спектре поглощения DBBA острых молекулярных π^* -резонансов свидетельствует об отсутствии заметного химического взаимодействия с поверхностью Au(111). После прогрева образца при 200°C (рис. 5.4, b) резонанс A_2 практически исчезает, сдвигаясь в сторону меньших энергий фотонов и превращаясь в плечо, в то время как дальнейший прогрев до 400°C (рис. 5.4, d) приводит к появлению широкой структурированной полосы поглощения вместо отдельных π^* -резонансов. При этом C K-спектр поглощения при 300°C (рис. 5.4, c) является промежуточным, и может быть представлен как суперпозиция спектров, полученных после прогрева на 200°C и 400°C. Эффект “заплывания” тонкой структуры C K-спектра поглощения при прогреве до 400°C логично связать с делокализацией π^* -системы по мере формирования нанолент. В то же время полимерные цепочки, которые на золоте появляются при 200°C, должны всё ещё сохранять локализованный характер незанятых состояний, что приводит к наличию в соответствующем спектре поглощения резонансов A_1 и A_3 . Низкоэнергетический сдвиг пика A_2 связан с деброминированием молекул DBBA, в то время как само его наличие

указывает на то, что ещё не все молекулы успели объединиться в полимерные цепи.

В целом схожая картина эволюции спектрального профиля наблюдается для С К-спектров поглощения DBBA и её производных на Cu(111) (рис. 5.4, e-m), хотя и существуют значительные отличия. Действительно, усиление взаимодействия DBBA с подложкой приводит к тому, что при комнатной температуре спектр деброминированной молекулы (рис. 5.4, e) заметно отличается от спектра “невредимой” молекулы DBBA на Au(111) (рис. 5.4, a) [147, 150]. Выраженный резонанс A_2 , соответствующий переходам, локализованным на атомах углерода, связанных с атомами брома, отсутствует, что согласуется с результатами анализа Br $3d$ -спектров фотоэмиссии. Кроме того, в соответствии с результатами STM исследования, спектр поглощения при 100°C (рис. 5.4, f) схож со спектром от полимерных цепей на Au(111) после прогрева на 200°C . Спектр поглощения постепенно изменяется по мере прогрева (рис. 5.4, g,k), пока при 250°C (рис. 5.4, m) не приобретает форму характерную для нанолент (рис. 5.4, d). Интересно, что в результате дальнейшего прогрева до 750°C С К-спектр поглощения (рис. 5.4, n) приобретает графитоподобную форму, характерную для графена слабосвязанного с подложкой [24]. Можно предположить, что прогрев до высоких температур приводит к разрушению нанолент, за которым следует формирование островов графена при 750°C . Таким образом, на основе сравнительного анализа Br $3d$ -спектров фотоэмиссии, С К-спектров поглощения и данных STM удаётся сделать вывод о том, что на поверхности Cu(111) полимерные цепи появляются уже при 100°C , а AGNRs при 250°C , то есть существенно раньше чем на Au(111).

На рис. 5.5 представлена угловая зависимость ближней структуры С К-спектров поглощения, соответствующая каждой из трёх главных стадий на пути формирования нанолент на Au(111) и Cu(111). Вставки иллюстрируют схематические модели структур, соответствующие каждому набору спектров: “невредимая” молекула DBBA (на Au) или деброминированный молекуляр-

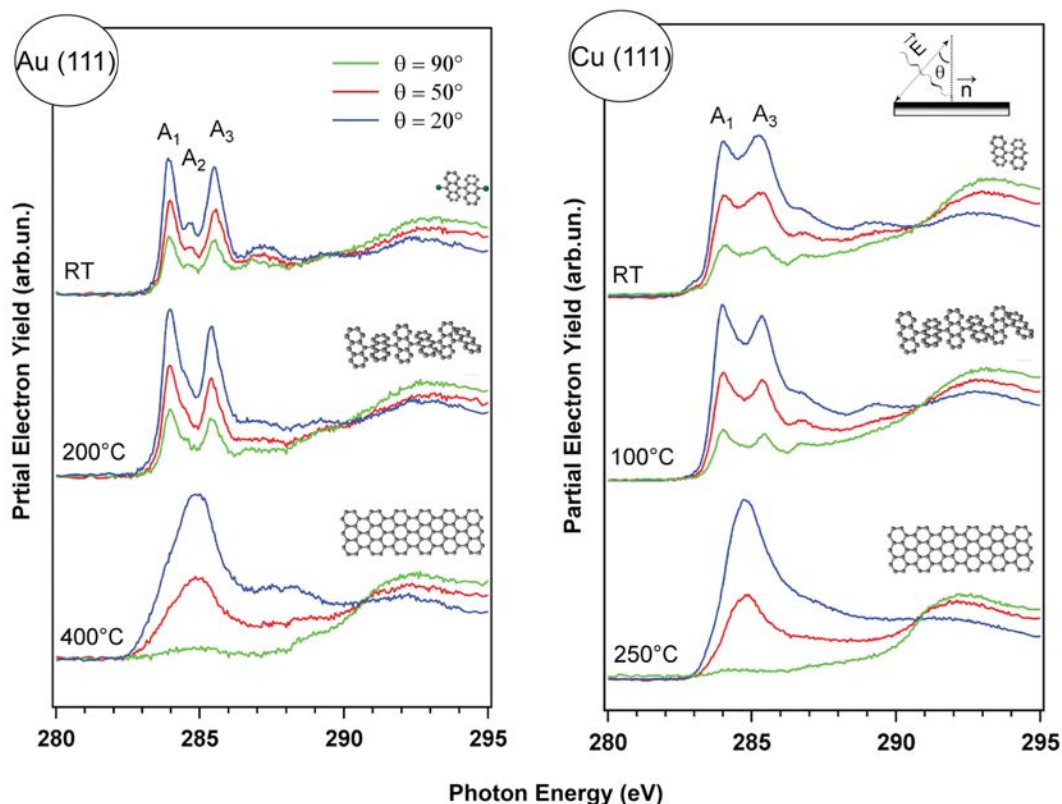


Рисунок 5.5 – Угловая зависимость C K-спектров поглощения DBVA и её производных на Au(111) и Cu(111) при различных температурах прогрева образца. Угол θ соответствует углу между нормалью к поверхности образца и вектором поляризации падающего излучения. На вставках изображены схематические модели структур, соответствующих каждому набору спектров.

ный фрагмент (на Cu), полимерные цепи и 7-AGNRs. Угловую зависимость, характеризующуюся уменьшением π^* -резонансов при нормальном падении, можно наблюдать во всех случаях. Для обеих поверхностей угловая зависимость становится гораздо более выраженной при переходе от полимерных цепочек к нанолентам, в то время как на первых двух стадиях при нормальном падении π^* -резонансы имеют существенно отличную от нуля интенсивность. Такого рода угловая зависимость объясняется упоминавшимся выше противоположным наклоном соседних антраценовых единиц, составляющих молекулу и полимерную цепочку, относительно соединяющей их C-C связи. Как следствие, молекулы DBVA и полимерные цепи не являются макроскопически плоскими объектами, что находится в согласии с данными STM (рис.

5.2). Тем не менее, процесс циклодегидрогенизации приводит к формированию плоских нанолент, что подтверждается практически нулевой вероятностью переходов в π^* -состояния при $\theta = 90^\circ$.

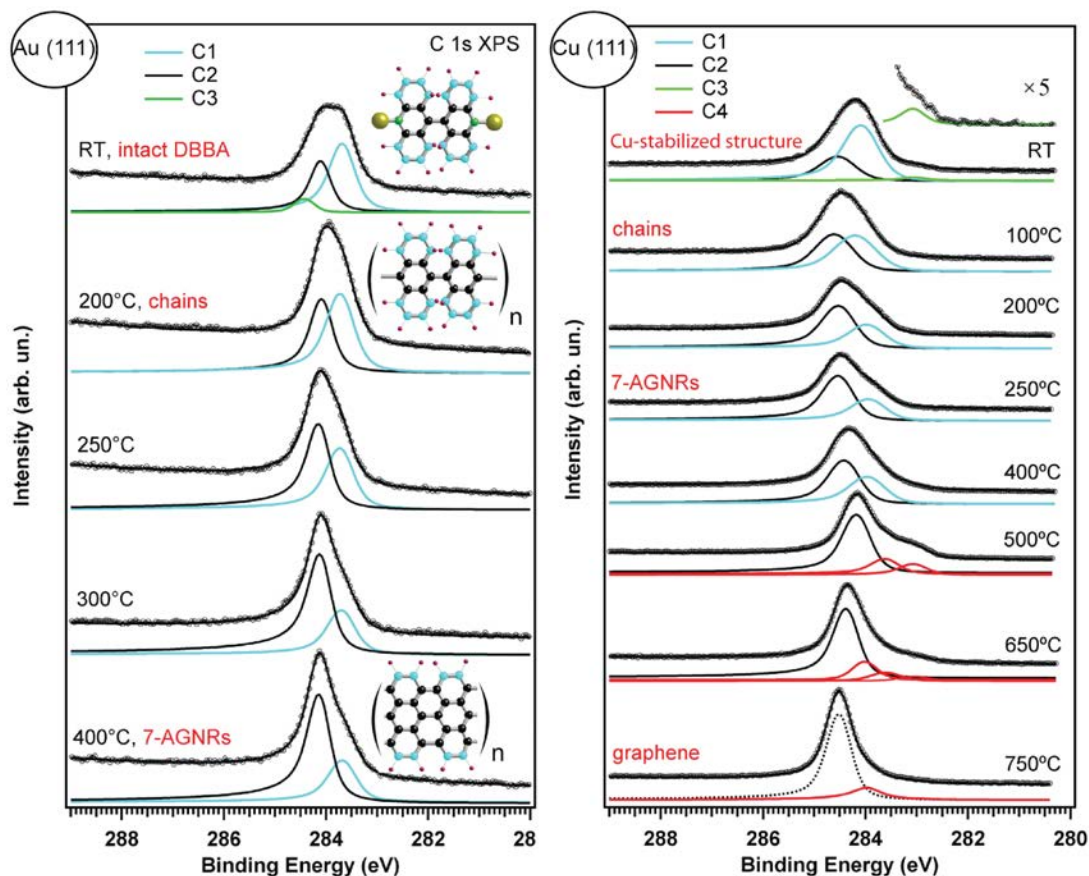


Рисунок 5.6 – Эволюция C 1s-спектров фотоэмиссии DBBA/Au(111) и DBBA/Cu(111) по мере постепенного роста температуры на образце. Вместе с экспериментальными результатами на рисунке представлены результаты разложения спектров. Результаты были получены с использованием фотонов с энергией 380 eV, что обеспечивало высокую поверхностную чувствительность. На вставках показаны схематические модели следующих структур: молекулы DBBA, одной ячейки полимерной цепи и одной ячейки 7-AGNR. Цвета, которыми изображены атомы углерода в моделях, соответствуют цветам спектральных компонент в разложении фотоэмиссионного пика. Атомы брома показаны жёлтым, а атомы водорода - фиолетовым.

Для получения более детальной информации об изменениях образца, происходящих во время роста нанолент, были записаны и проанализированы C 1s-спектры фотоэмиссии для DBBA/Au(111) и DBBA/Cu(111) при различных температурах отжига подложки (рис. 5.6). Как видно из рисунка,

по мере формирования нанолент на обеих подложках, спектры фотоэмиссии претерпевают значительные изменения. Следует отметить, на каждой стадии С 1s-линия имеет достаточно сложную форму, что в целом характерно для атоматических соединений, включающих в себя большое количество неэквивалентных атомов углерода, находящихся в различных, но близких химических состояниях [148]. Таким образом, дальнейший анализ фотоэмиссионных спектров затруднителен без осуществления процедуры их разложения на отдельные компоненты. Тем не менее, прежде чем осуществлять такого рода разложение, необходимо предложить модель, на основании которой будет осуществлён анализ, и опробовать её на тестовой задаче. В качестве тестовой задачи может рассматриваться хорошо изученный процесс формирования 7-AGNRs на Au(111).

Пренебрегая взаимодействием с подложкой, среди 28 атомов углерода, составляющих молекулу DBBA, можно выделить три основные группы химически неэквивалентных атомов: (i) 10 атомов углерода в положении C[C₃], для которых характерна *sp*²-гибридизация валентных электронных состояний, так как они соединены с тремя соседними С атомами; (ii) 16 атомов углерода в положении C[C₂H], образующих связь с одним атомом водорода и двумя атомами углерода; (iii) два атома углерода в положении C[C₂Br], соединённые с атомами брома. На вставке в левую панель рис. 5.6 эти атомы имеют чёрный, голубой и зелёный цвет, соответственно. В пределах каждой группы химическое состояние атомов углерода немного варьируется, но разница в энергиях связи соответствующих пиков слишком мала чтобы быть разрешённой в эксперименте. Таким образом, на каждой стадии прогрева С 1s-линия может быть разложена на две основные компоненты: C1 (283.7 eV) и C2 (284.1 eV), отвечающие атомам углерода в положениях C[C₂H] и C[C₃], соответственно. Стоит отметить, что E_B С 1s-линии, соответствующей атомам в положении C[C₃], совпадает с энергией связи С 1s-электронов в эпитаксиальном графене на Au [151]. В соответствии со структурной моделью моле-

кулы DBBA, в C 1s спектре для DBBA/Au(111) со стороны больших энергий связи имеется дополнительная малоинтенсивная компонента C3 (284.4 eV), возникающая благодаря наличию двух атомов углерода в позиции C[C₂Br]. Высокоэнергетический сдвиг этой компоненты по отношению к C1 и C2 обусловлен дополнительным переносом части электронной плотности с атомов углерода на более электроотрицательные атомы брома. При комнатной температуре в C 1s-спектре доминирует компонента C1; при нагреве образца на 200°C в результате деброминирования молекул исчезает компонента C3, в то время как интенсивности компонент C1 и C2 становятся практически одинаковыми, что отражает образование полимерных цепочек; дальнейший прогрев образца приводит к переигрыванию относительных интенсивностей компонент C1 и C2 в пользу последней, в результате чего при 400°C компонента C2 доминирует.

В первой части таблицы 5.1 результаты анализа формы C 1s-линий, соответствующих трём различным стадиям формирования нанолент на Au(111), представлены вместе со значениями, рассчитанными, исходя из простых структурных моделей - молекулы DBBA, полимерной цепочки и AGNR, показанных на вставках в рис. 5.6. Как видно, для случая Au(111) результаты разложения спектральных линий находятся в полном согласии с предсказанными значениями. Таким образом, предложенная модель может быть эффективно использована для анализа изменений формы C 1s-фотоэмиссионной линии по мере формирования нанолент.

Теперь попытаемся аналогичным образом рассмотреть эволюцию C 1s-линии для DBBA/Cu(111). Анализ этой системы с помощью XPS, STM и NEXAFS позволил предположить, что при комнатной температуре молекулы DBBA на Cu(111) оказываются полностью деброминированными, при 100°C образуются полимерные цепи, а уже при 250°C формируются наноленты. Как видно из правой панели на рис. 5.6, фотоэмиссионный спектр постепенно меняется по мере роста нанолент, в то время как между 250°C и 400°C он

Таблица 5.1 – Интенсивности отдельных компонент С 1s-спектров фотоэмиссии (в процентном отношении от интегральной интенсивности всего спектра), полученные при разложении спектров, измеренных для трёх основных стадий формирования нанолент. Для сравнения, значения в скобках показывают какую долю составляют атомы углерода, находящиеся в определённом химическом состоянии, от общего количества атомов углерода в соответствующей структурной модели.

Au(111)

Структурная модель	C[C ₃](%)	C[C ₂ H](%)	C[C ₂ Br](%)
Молекула	35(36)	57(57)	8(7)
Полимерная цепочка	43(42)	57(58)	0(0)
7-AGNR	69(71)	31(29)	0(0)

Cu(111)

Структурная модель	C[C ₃](%)	C[C ₂ H](%)	C[C ₂](%)
Деброминированная молекула ^a	30(36)	67(57)	3(7)
Полимерная цепочка	48(42)	52(58)	0(0)
7-AGNR	65(71)	35(29)	0(0)

^a Ненасыщенные связи деброминированной молекулы скорее всего замкнуты на Cu.

остаётся практически неизменной. Отжиг образца выше 400°C приводит у существенным изменениям в форме и энергии связи С 1s-спектра. В частности, по мере того как при нагреве от 400°C до 500°C весь спектр сдвигается в сторону меньших энергий связи, с низкоэнергетической стороны спектра появляются дополнительные широкие компоненты. Прогрев же до 650°C снова возвращает С 1s-спектр в его исходное положение, а дополнительные компоненты практически исчезают. Прежде чем приступить к анализу эволюции С 1s-спектра по мере формирования нанолент, обратимся к спектру, полученному при прогреве на 750°C. Как следует из формы С К-спектра поглощения этого образца (рис. 5.4, n), отжиг при столь высоких температурах приводит к формированию графеновых островов на Cu(111). Таким образом, соответствующую С 1s-линию можно разложить на две компоненты: основную (E_B

= 284.5 eV), соответствующую атомам углерода с sp^2 -гибридизацией валентных электронных состояний (то есть в положении C[C₃]), и дополнительную слабую компоненту ($E_B = 284.5$ eV), которая связана с атомами углерода на краях графеновых островов [152].

При температурах меньше 400°C анализ формы фотоэмиссионной линии можно провести по аналогии с Au(111), принимая во внимание то, что в случае Cu(111) молекулы DBBA полностью деброминированы при комнатной температуре. Как и прежде, при комнатной температуре все атомы углерода, за исключением двух атомов потерявших бром, можно приближенно отнести к атомам в положении C[C₃] и C[C₂H]. Атомы, которые потеряли свой бром условно находятся в положении C[C₂], хотя, как было упомянуто выше, они скорее всего также взаимодействуют и с медной подложкой. Следовательно, C 1s-спектр деброминированной молекулы, замкнутой на медную подложку, может быть разложен на три компоненты. При этом энергия связи основного пика для графена на меди может быть выбрана в качестве репера для определения энергетического положения C 1s-пика, соответствующего атомам углерода в положении C[C₃], C2 (284.5 eV). Используя величину энергетического расстояния между компонентами C1 и C2 для DBBA/Au(111), составляющего 0.4 eV, можно определить положение компоненты C1 для DBBA/Cu(111) (284.1 eV). При этом пик C3 (атомы углерода в положении C[C₂]) теперь располагается со стороны меньших энергий связи (283.0 eV). Очевидно, что такое существенное изменение в положении пика C3 связано с избытком электронной плотности на атомах углерода, потерявших Br и взаимодействующих с валентными состояниями медной подложки.

Изменения, происходящие с формой C 1s-спектра фотоэмиссии при нагреве до 100°C, когда формируются полимерные цепи, и далее до 250°C, когда образуются 7-AGNRs, аналогичны тем, что сопровождали формирование нанолент на Au(111). Относительные интенсивности компонент, полученные в процессе разложения спектров фотоэмиссии для случая медной подложки,

показаны во второй части таблицы 5.1. Как видно, они достаточно хорошо согласуются со значениями, предсказанными из структурных моделей. Небольшое различие скорее всего вызвано взаимодействием с Cu(111), в результате чего различия в химическом состоянии атомов, отнесённых нами к одной и той же группе, становятся гораздо более существенными чем на более инертном Au(111). Существенные изменения формы спектра, происходящие при нагреве образца выше 500°C, отражают процесс разложения нанолент и образование неупорядоченной фазы, образованной различными ненасыщенными углеродосодержащими фрагментами, взаимодействующими с Cu(111). Таким образом, наличие низкоэнергетических компонент (C4) связано с атомами углерода в различном положении, взаимодействующими с медной подложкой. При 650°C начинается агрегация атомов углерода с образованием графеновых островов.

5.2 Сравнительный анализ динамики роста нанолент на Au(111) и Cu(111)

Теперь, пользуясь результатами проведённого анализа C 1s-спектров фотоэмиссии, попытаемся сравнить формирование нанолент на Au(111) и Cu(111). На рис. 5.7 показана эволюция относительных интенсивностей отдельных компонент (C1, C2, C3) фотоэмиссионного спектра как функция температуры прогрева образца, приготовленного на обеих подложках. Как видно из этого рисунка, динамика формирования нанолент на Au(111) и Cu(111) существенно отличается. В том случае, если в качестве подложки выступает Au(111), компоненты C1 и C2 изменяются постепенно вплоть до 200°C, в то время как в промежутке от 200°C до 300°C происходит активный процесс циклодегидрогенизации, сопровождающийся уменьшением количества связей C-H (C1) и пропорциональным увеличением количества связей C-C (C2). Выше 300°C относительные интенсивности компонент C1 и C2 меняются по-

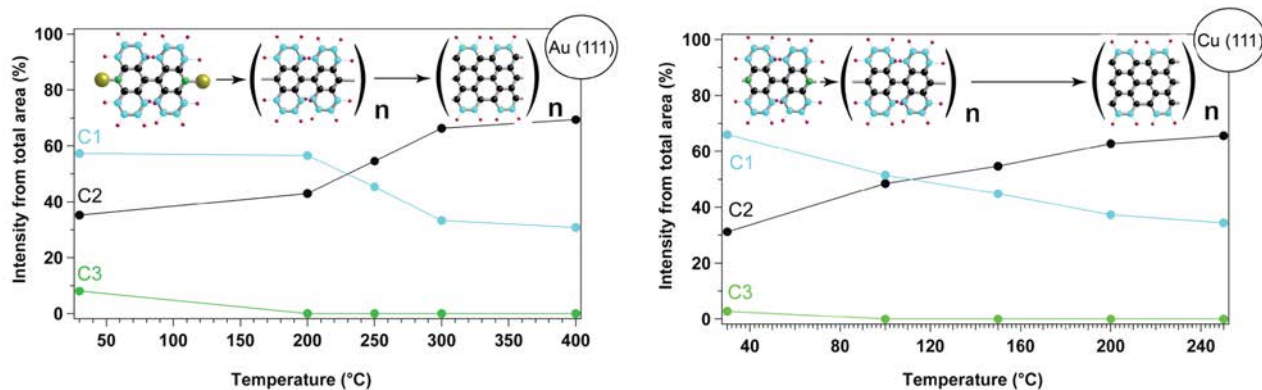


Рисунок 5.7 – Интенсивность отдельных компонент C 1s-спектров фотоэмиссии (C1, C2, C3) как функция температуры нагрева образца, по мере формирования нанолент на Au(111) и Cu(111). Значения интенсивности компонент заимствованы из результатов анализа спектров на рис. 5.6 и представлены в процентном отношении от интегральной интенсивности соответствующих фотоэмиссионных линий. Вставки иллюстрируют модели структур, соответствующих различным стадиям формирования нанолент на Au(111) и Cu(111).

степенно, что наводит на мысль о том, что короткие GNRs на Au(111) скорее всего могут формироваться уже при 300°C. Прогрев же до 400°C приводит к росту достаточно длинных нанолент, которые наблюдались нами в STM (рис. 5.2, а).

Как неоднократно упоминалось выше, молекулы DBBA на Cu(111) оказываются теряют весь Br уже при комнатной температуре. На основе анализа соотношения интенсивностей компонент C1 и C2 можно утверждать, что полимерные цепи при этом не формируются, скорее всего вследствие того, что молекулы замыкаются двумя ненасыщенными связями на медную подложку. Однако прогрева на 100°C оказывается достаточно, чтобы образовать полимерные цепи в результате конвертации органометаллических связей в ковалентные. Как видно из рис. 5.7, на Cu(111) активный процесс циклодегидрогенизации начинается сразу после 100°C, в результате чего наноленты формируются существенно раньше чем на Au(111) - при 200 - 250°C.

В заключение стоит отметить, что в отличие от нанолент на Au(111), наноленты на Cu(111) формируются в присутствии атомов Br, которые остаются

адсорбированными на поверхности меди вплоть до 500°C.

Заключение

В целом, результаты, представленные в настоящей работе, свидетельствуют об эффективности сочетания взаимодополняющих друг друга методов спектроскопии, микроскопии и дифракции для исследования атомного и электронного строения 2D наноститем на основе графена и гексагонального нитрида бора, а также квази-1D графеновых нанолент. Был изучен процесс оксидирования монослоя гексагонального нитрида бора; разработан метод по приготовлению, исследована атомная и электронная структура MG/Fe(110); исследовано влияние активности подложки на динамику роста и структуру графеновых нанолент на примере формирования 7-AGNRs на Au(111) и 7-AGNRs на Cu(111) методом “снизу-вверх”. Таким образом, в зависимости от типа исследованной наноструктуры, основные результаты работы можно разделить на три группы (I-III).

(I) Исследование процесса пошагового окисления монослоя h-BN, выращенного на поверхности Ir(111):

- Показано, что при комнатной температуре и условиях UHV взаимодействие h-BN с атомарным кислородом происходит путём замещения атомов азота в решетке монослоя h-BN атомами кислорода.
- Встраивание кислорода в решётку h-BN приводит к появлению четырёх типов химически неэквивалентных позиций для атомов бора в исходных BN_3 и кислород-замещённых $\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$ ($x = 1, 2, 3$) структурных группах (квазимолекулах). Именно это является причиной появления дополнительных π^* -резонансов в ближней тонкой структуре В К-спектров поглощения.
- На основе сравнения спектров оксидированного и облученного ионами Ar^+ монослоя обнаружено, что азотные вакансии не могут быть причиной возникновения дополнительных резонансов в тонкой структуре В К-спектра.

- Установлено, что замещение атомов азота в решётке h-BN сопровождается локальной деформацией слоя и усилением взаимодействия моно-слоя с Ir подложкой.
- На основе анализа динамики процесса окисления установлен последовательный характер процесса оксидирования монослоя h-BN: (i) при малых величинах экспозиции образуются преимущественно группы BN_2O ; (ii) при увеличении времени оксидирования кислородосодержащие BN_2O группы становятся наиболее восприимчивы к встраиванию кислорода, что приводит к появлению структурных групп BNO_2 и BO_3 .
- Прогрев до 600°C сильно оксидированного монослоя h-BN приводит к формированию структуры подобной V_2O_3 .
- В результате сравнения процессов оксидирования h-BN и графена установлено, что механизмы оксидирования h-BN/Ir(111) и MG/Ir(111) кардинально отличаются друг от друга: кислород встраивается в решетку h-BN, тогда как в случае графена он пристраивается к сетке, образуя эпокси-группы. Этот результат свидетельствует о существенной роли химической неэквивалентности атомов B и N в процессе окисления.

(II) Нахождение условий для формирования графена на Fe(110). Исследование структурных и электронных свойств полученной наносистемы:

- Разработана методика по выращиванию графена на поверхности (110) объёмноцентрированного железа методом CVD.
- Установлено, что формирование карбида железа удаётся подавить в процессе отжига железной подложки в узком интервале температур ($520 - 600^\circ\text{C}$) в избытке углеводородного прекурсора ($p(\text{C}_3\text{H}_6) = (2 - 4) \times 10^{-6}$ mbar).
- Графен на Fe(110) формирует один домен. Вся поверхность Fe(110), за исключением микроскопических дефектов, оказывается равномерно покрытой слоем графена.

- В результате несовпадения параметров и симметрии решёток графена и подложки, MG/Fe(110) характеризуется наличием сложного муарового узора. Период квази-1D сверхструктуры составляет порядка 4 нм, а значение деформации графенового слоя в направлении перпендикулярном полосам составляет от 0.6 - 0.9 Å.
- Данные STM высокого разрешения, подкреплённые теоретическими расчётами, выявили формирование графеном на Fe(110) сверхструктуры с прямоугольной центрированной ячейкой размером примерно 7.3×1.7 nm.
- Среднее расстояние между графеном и Fe(110) составляет 2.32 Å. Доля атомов углерода графенового слоя, слабо взаимодействующих с подложкой, очень мала. Сильное Fe 3d - C 2pπ связывание ответственно за возникновение деформации слоя графена и приводит к существенному искажению его электронной структуры.

(III) Нахождение условий для выращивания 7-AGNRs на Cu(111) с использованием стратегии “снизу-вверх”. Выяснение влияния активности подложки на динамику формирования, атомную и электронную структуру нанолент на Au(111) и Cu(111):

- Показано, что 7-AGNRs могут быть выращены на Cu(111) методом “снизу-вверх”.
- В отличие от Au(111), деброминирование молекул DBBA на более активной Cu(111) происходит при комнатной температуре и полимерные цепи образуются при 100°C. На меди процесс превращения полимерных цепей в наноленты завершается при температуре 250°C, что на 150°C ниже чем на Au(111) (400°C).
- Вследствие взаимодействия с более активной медной подложкой, наноленты на меди оказываются ориентированными вдоль шести высокосимметричных направлений плотноупакованной грани (111).

- Усиление химического взаимодействия с подложкой приводит к существенному уменьшению величины модуляции STM изображения для нанолент на Cu(111) (70 ± 11 pm) по сравнению с нанолентами на Au(111) (172 ± 14 pm)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Trauzetteel B. et al.* Spin qubits in graphene quantum dots // *Nature Phys.* — 2007. — Vol. 3. — Pp. 192–196.
2. *Brumfiel G.* Quantum leaps // *Nature.* — 2012. — Vol. 491. — Pp. 322–324.
3. *Barends R. et al.* Superconducting quantum circuits at the surface code threshold for fault tolerance // *Nature.* — 2014. — Vol. 508. — Pp. 500–503.
4. *Brenneis A. et al.* Ultrafast electronic readout of diamond nitrogen-vacancy centres coupled to graphene // *Nature Nanotech.* — 2015. — Vol. 10. — Pp. 135–139.
5. *Joachim C., Gimzewski J., Aviram A.* Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices // *Nature.* — 2000. — Vol. 408. — Pp. 541–548.
6. *Nitzan A., Ratner M. A.* Electron Transport in molecular wire junctions // *Science.* — 2003. — Vol. 300. — Pp. 1384–1389.
7. *Fiurášek J. et al.* Intramolecular Hamiltonian logic gates // *Physica E.* — 2004. — Vol. 24. — Pp. 161–172.
8. *Diez-Perez I. et al.* Gate-controlled electron transport in coronenes as a bottom-up approach towards graphene transistors // *Nat. Commun.* — 2010. — Vol. 1. — P. 31.
9. *Schwarz F. et al.* High-conductive organometallic molecular wires with delocalized electron systems strongly coupled to metal electrodes // *Nano Lett.* — 2014. — Vol. 14. — Pp. 5932–5940.
10. *Barth J. V. et al.* Supramolecular architectures and nanostructures at metal surfaces // *Appl. Phys. A.* — 2003. — Vol. 76. — Pp. 645–652.
11. *Lin N. et al.* Surface-assisted coordination chemistry and self-assembly // *Dalton Trans.* — 2006. — Pp. 2794–2800.
12. *Koch N.* Supramolecular Materials for Opto-Electronics. — 1st edition. — The Royal Society of Chemistry, 2015.

13. *Novoselov K. S. et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature*. — 2005. — Vol. 438. — Pp. 197–200.
14. *Novoselov K. S. et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. — 2004. — Vol. 306. — Pp. 666–669.
15. *Voloshina E., Dedkov Y.* Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 14. — Pp. 13502–13514.
16. *Oshima C., Nagashima A.* Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 1997. — Vol. 9. — P. 1.
17. *Land T. A. et al.* STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition // *Surf. Sci.* — 1992. — Vol. 264. — Pp. 261–270.
18. *Ćavar E. et al.* A single h-BN layer on Pt(111) // *Surf. Sci.* — 2008. — Vol. 602. — Pp. 1722–1726.
19. *Merino P. et al.* Strain-driven moiré superstructures of epitaxial graphene on transition metal surfaces // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5. — Pp. 5627–5634.
20. *Coraux J. et al.* Structural coherency of graphene on Ir (111) // *Nano Lett.* — 2008. — Vol. 8. — Pp. 565–570.
21. *Coraux J. et al.* Structure of epitaxial graphene on Ir (111) // *New J. Phys.* — 2008. — Vol. 10. — P. 043033.
22. *Preobrajenski A. B. et al.* Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 085421.
23. *Busse C. et al.* Graphene on Ir (111): physisorption with chemical modulation // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107. — P. 036101.
24. *Preobrajenski A. B. et al.* Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 073401.

25. *Sicot M. et al.* Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh (111) // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 96. — P. 093115.
26. *Enderlein C. et al.* The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the interface // *New J. Phys.* — 2010. — Vol. 12. — P. 033014.
27. *Brugger T. et al.* Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001) // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 045407.
28. *Marchini S. et al.* Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001) // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76. — P. 075429.
29. *Nagashima A. et al.* Electronic structure of monolayer hexagonal boron nitride physisorbed on metal surfaces // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 75. — P. 3918.
30. *Wang B.* Size-selective carbon nanoclusters as precursors to the growth of epitaxial graphene // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — Pp. 424–430.
31. *Ataca C., Ciraci S.* Functionalization of BN honeycomb structure by adsorption and substitution of foreign atoms // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82. — P. 165402.
32. *Liu H. et al.* Chemical doping of graphene // *J. Mater. Chem.* — 2011. — Vol. 21. — Pp. 3335–3345.
33. *Novoselov K. S.* A roadmap for graphene // *Nature.* — 2012. — Vol. 490. — Pp. 192–200.
34. *Schwierz F.* Graphene transistors // *Nat Nanotechnol.* — 2010. — Vol. 5. — Pp. 487–496.
35. *Bai J., Yu. Huang.* Fabrication and electrical properties of graphene nanoribbons // *Mater. Sci. Eng. R.* — 2010. — Vol. 70. — Pp. 341–353.
36. *Bennett P. B. et al.* Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 103. — P. 253114.

37. *Yazyev O. V.* A Guide to the Design of Electronic Properties of Graphene Nanoribbons // *Acc. Chem. Res.* — 2013. — Vol. 46. — Pp. 2319–2328.
38. *Barone V. et al.* Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons // *Nano Lett.* — 2006. — Vol. 6. — Pp. 2748–2754.
39. *Yang L. et al.* Quasiparticle Energies and Band Gaps in Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99. — P. 186801.
40. *Cai J. et al.* Atomically Precise Bottom-Up Fabrication of Graphene Nanoribbons // *Nature.* — 2010. — Vol. 466. — Pp. 470–473.
41. *Kittel C., McEuen P., McEuen P.* Introduction to solid state physics. — 7th edition. — Wiley New York, 1976.
42. *Hüfner S.* Photoelectron Spectroscopy. — 2nd edition. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
43. *Chau R. et al.* Integrated nanoelectronics for the future // *Nat. Mater.* — 2007. — Vol. 6. — Pp. 810–812.
44. *Wallace P. R.* The band theory of graphite // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71. — Pp. 622–634.
45. *Ooi N. et al.* Density functional study of graphite bulk and surface properties // *Carbon.* — 2006. — Vol. 44. — Pp. 231–242.
46. Graphene Brillouin Zone and Electronic Energy Dispersion. — Wolfram demonstrations project. — <http://demonstrations.wolfram.com/>. Дата последнего посещения ресурса: 1 марта 2015.
47. *Shikin A. M. et al.* Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni (111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62. — P. 13202.
48. *Vinogradov N. A. et al.* Hole doping of graphene supported on Ir (111) by AlBr₃ // *Appl. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 102. — P. 061601.

49. *Vinogradov N. A. et al.* Impact of atomic oxygen on the structure of graphene formed on Ir (111) and Pt (111) // *J. Phys. Chem. C.* — 2011. — Vol. 115. — Pp. 9568–9577.
50. *Walter A. L. et al.* Highly p-doped epitaxial graphene obtained by fluorine intercalation // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98. — P. 184102.
51. *Balog R. et al.* Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption // *Nat. Mater.* — 2010. — Vol. 9. — Pp. 315–319.
52. *Ng M. L. et al.* Controlling hydrogenation of graphene on transition metals // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — Vol. 114. — Pp. 18559–18565.
53. *Usachov D. et al.* Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — Pp. 5401–5407.
54. *Ooi N. et al.* Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2006. — Vol. 18. — Pp. 97–115.
55. *Kaloni T. P. et al.* Electronic structure of superlattices of graphene and hexagonal boron nitride // *J. Mater. Chem.* — 2012. — Vol. 22. — Pp. 919–922.
56. *Catellani A. et al.* Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride // *Phys. Rev. B.* — 1987. — Vol. 36. — P. 6105.
57. *Komatsu S. et al.* Highly crystalline 5H-polytype of sp³-bonded boron nitride prepared by plasma-packets-assisted pulsed-laser deposition: An ultraviolet light emitter at 225 nm // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — Vol. 81. — Pp. 4547–4549.
58. *Ronning C. et al.* Structural and electronic properties of boron nitride thin films containing silicon // *J. Appl. Phys.* — 1998. — Vol. 84. — Pp. 5046–5051.
59. *Zhang X. W. et al.* Epitaxy of cubic boron nitride on (001)-oriented diamond // *Nat. Mater.* — 2003. — Vol. 2. — Pp. 312–315.

60. *Moon P., Koshino M.* Electronic properties of graphene/hexagonal-boron-nitride moiré superlattice // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 90. — P. 155406.
61. *Haigh S. J. et al.* Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices // *Nat. Mater.* — 2012. — Vol. 11. — Pp. 764–767.
62. *Zhou Y. G. et al.* Oxygen-induced magnetic properties and metallic behavior of a BN sheet // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — Vol. 22. — P. 465303.
63. *Pierson H. O.* Boron nitride nanocomposites by chemical vapor deposition // *J. Comp. Mater.* — 1975. — Vol. 9. — Pp. 228–240.
64. *Archer N. J.* The preparation and properties of pyrolytic boron nitride // *Chemical Society (London) Special Publication.* — 1977. — Vol. 30. — Pp. 167–180.
65. *Paffett M. T. et al.* Borazine adsorption and decomposition at Pt (111) and Ru (001) surfaces // *Surf. Sci.* — 1990. — Vol. 232. — Pp. 286–296.
66. *Corso M. et al.* Boron nitride nanomesh // *Science.* — 2004. — Vol. 303. — Pp. 217–220.
67. *Laskowski R. et al.* Single-layer model of the hexagonal boron nitride nanomesh on the Rh(111) surface // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98. — P. 106802.
68. *Preobrajenski A. B. et al.* Monolayer h-BN on lattice-mismatched metal surfaces: On the formation of the nanomesh // *Chem. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 446. — Pp. 119–123.
69. *Vinogradov N. A. et al.* One-dimensional corrugation of the h-BN monolayer on Fe(110) // *Langmuir.* — 2012. — Vol. 28. — Pp. 1775–1781.
70. *Bleikamp S. et al.* Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111) // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 215501.
71. *Barros E. B. et al.* Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes // *Phys. Rep.* — 2006. — Vol. 431. — Pp. 261–302.

72. *Wakabayashi K. et al.* Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions // *Sci. Technol. Adv. Mater.* — 2010. — Vol. 11. — P. 054504.
73. *Son Y.-W., Cohen M., Louie S. G.* Half-metallic graphene nanoribbons // *Nature.* — 2006. — Vol. 444. — Pp. 347–349.
74. *Nakada K. et al.* Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — Pp. 17954–17961.
75. *Son Y.-W., Cohen M., Louie S. G.* Energy gaps in graphene nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 216803.
76. *Nguyen L T. et al.* Electronic band structures of graphene nanoribbons with self-passivating edge reconstructions // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2011. — Vol. 23. — P. 295503.
77. *Ruffieux P. et al.* Electronic Structure of Atomically Precise Graphene Nanoribbons // *ASC Nano.* — 2012. — Vol. 6. — Pp. 6930–6935.
78. *Chen Y.-C. et al.* Tuning the Band Gap of Graphene Nanoribbons Synthesized from Molecular Precursors // *ACS Nano.* — 2013. — Vol. 7. — Pp. 6123–6128.
79. *Tao C. et al.* Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons // *Nature Phys.* — 2011. — Vol. 7. — Pp. 616–620.
80. *Ullmann F., Bielecki J.* Über Synthesen in der Biphenylreihe // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* — 1901. — Vol. 34. — Pp. 2174–2185.
81. *Xi M., Bent B. E.* Mechanics of Ullmann coupling reaction in adsorbed monolayers // *J. Am. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — Pp. 7426–7433.
82. *Lipton-Duffin J. A. et al.* Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface-confined polymerization // *Small.* — 2009. — Vol. 5. — Pp. 592–297.
83. *Di Giovannantonio M. et al.* Insight into organometallic intermediate and its evolution to covalent binding in surface-confined Ullmann polymerization // *ACS Nano.* — 2013. — Vol. 7. — Pp. 8190–8198.

84. *Lewis E. A. et al.* Atomic-scale insight into the formation, mobility and reaction of Ullmann coupling intermediates // *Chem. Commun.* — 2014. — Vol. 50. — Pp. 1006–1008.
85. *Gutzler R. et al.* Ullmann-type coupling of brominated tetrathienoanthracene on copper and silver // *Nanoscale.* — 2014. — Vol. 6. — Pp. 2660–2668.
86. *Fan Q. et al.* Surface-assisted formation, assembly, and dynamics of planar organometallic macrocycles and zigzag shaped polymer chains with C-Cu-C bonds // *ACS Nano.* — 2014. — Vol. 8. — Pp. 709–718.
87. *Fan Q. et al.* Covalent, organometallic and halogen-bonded nanomeshes from tetrabromo-terphenyl by surface-assisted synthesis on Cu(111) // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — Vol. 118. — Pp. 13018–13025.
88. *Eichhorn J. et al.* On-surface Ullmann coupling: the influence of kinetic reaction parameters on the morphology and quality of covalent networks // *ACS Nano.* — 2014. — Vol. 8. — Pp. 7880–7889.
89. *Krasnikov S. A. et al.* Formation of Extended Covalently Bonded Ni Porphyrin Networks on the Au(111) Surface // *Nano. Res.* — 2011. — Vol. 4. — Pp. 376–384.
90. *Massimi L. et al.* Surface-assisted reactions toward formation of graphene nanoribbons on Au(110) surface // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — Vol. 119. — Pp. 2427–2437.
91. *Basagni A. et al.* Molecules-Oligomers-Nanowires-Graphene Nanoribbons: A Bottom-Up Stepwise On-Surface Covalent Synthesis Preserving Long-Range Order // *J. Am. Chem. Soc.* — 2015. — Vol. 137. — Pp. 1802–1808.
92. *Heim D. et al.* Self-assembly of flexible one-dimensional coordination polymers on metal surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 132. — Pp. 6783–6790.

93. *Park J. et al.* Interchain interactions mediated by Br adsorbates in arrays of metal-organic hybrid chains on Ag(111) // *J. Phys. Chem. C.* — 2011. — Vol. 115. — Pp. 14834–14838.
94. *Bieri M et al.* Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity // *J. Am. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 132. — Pp. 16669–16676.
95. *Eichhorn J. et al.* On-surface Ullmann polymerization via intermediate organometallic networks on Ag(111) // *Chem. Commun.* — 2014. — Vol. 50. — Pp. 7680–7682.
96. *Björk J. et al.* Mechanisms of halogen-based covalent self-assembly on metal surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 135. — Pp. 5768–5775.
97. *Henderson P. et al.* Synthesis of functionalized triphenylenes and dibenzopyrenes. Precursor molecules for polymeric discotic liquid crystals // *Liq. Cryst.* — 1995. — Vol. 18. — P. 191.
98. *K Weiss. et al.* Template-mediated synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons: cyclodehydrogenation and planarization of hexaphenylbenzene derivative on copper surface // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1999. — Vol. 38. — Pp. 3748–3752.
99. *Treier M. et al.* Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes // *Nature Chem.* — 2010. — Vol. 3. — Pp. 61–67.
100. *Pinardi A. L. et al.* Tailored formation of N-doped nanoarchitectures by diffusion-controlled on-Surface (Cyclo)-Dehydrogenation of Heteroaromatics // *ACS Nano.* — 2013. — Vol. 7. — Pp. 3676–3684.
101. *Huang H. et al.* Spatially Resolved Electronic Structures of Atomically Precise Armchair Graphene Nanoribbons // *Sci. Rep.* — 2012. — Vol. 2.
102. *Bronner C. et al.* Aligning the Band Gap of Graphene Nanoribbons by Monomer Doping // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2013. — Vol. 52. — Pp. 4422–4425.

103. *Van der Lit J. et al.* Suppression of electron-vibron coupling in graphene nanoribbons contacted via a single atom // *Nature Commun.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2023.
104. *Talirz L. et al.* Termini of Bottom-Up Fabricated Graphene Nanoribbons // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 135. — Pp. 2060–2063.
105. *Bronner C. et al.* Electronic structure changes during the surface-assisted formation of a graphene nanoribbon // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 140. — P. 024701.
106. *Cai J. et al.* Graphene nanoribbon heterojunctions // *Nature Nanotech.* — 2014. — Vol. 9. — Pp. 896–900.
107. *Y.-H. Chen et al.* Molecular bandgap engineering of bottom-up synthesized graphene nanoribbon heterojunctions // *Nat. Nanotechnol.* — 2015. — Vol. 10. — Pp. 156–160.
108. *Linden S. et al.* Electronic Structure of Spatially Aligned Graphene Nanoribbons on Au(788) // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 216801.
109. Electron Inelastic Mean Free Path of Elements and Compounds. Practical Electron Microscopy and Database - An Online Book. — <http://www.globalsino.com/EM/>. Дата последнего посещения ресурса: 12 Мая 2015 г.
110. *Simonov K. et al.* Effect of substrate chemistry on the bottom-up fabrication of graphene nanoribbons: combined core-level spectroscopy and STM study // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — Vol. 118. — Pp. 12532–12540.
111. *Doniach S., Šunjić M.* Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // *J. Phys. C.* — 1970. — Vol. 3. — P. 285.
112. *Stöhr J.* NEXAFS spectroscopy. — 2nd edition. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

113. *Chen J. G.* NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds // *Surf. Sci. Rep.* — 1997. — Vol. 30. — Pp. 1–152.
114. *Agarwal B. K.* X-Ray Spectroscopy: An Introduction. — 2nd edition. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
115. *Rosenberg R. A. et al.* Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33. — Pp. 4034–4037.
116. *J. Chen C.* Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. — 1st edition. — Oxford University Press, 1993.
117. *Bardeen J.* Tunnelling from a Many-Particle Point of View // *Phys. Rev. Lett.* — 1961. — Vol. 6. — Pp. 57–59.
118. *Tersoff J., Hamann D. R.* Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50. — Pp. 1998–2001.
119. *Bauer E.* LEEM and SPLEEM // *Science of microscopy.* — Springer, 2007. — Pp. 605–656.
120. *Koch W., Holthausen M. C.* A chemist's guide to density functional theory. — Wiley-Vch Weinheim, 2001. — Vol. 2.
121. MAX IV официальный сайт. — www.maxlab.lu.se.
122. *Nyholm R. et al.* The modified SX-700 monochromator with a spherical focusing mirror: a configuration for -1 diffraction order // *Nucl. Instr. and Meth. A.* — 1986. — Vol. 246. — Pp. 267–271.
123. Division of Synchrotron Radiation Research at Lund University webpage. — www.sljus.lu.se.
124. *Horcas I. et al.* WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Rev. Sci. Instrum.* — 2007. — Vol. 78. — P. 013705.

125. *Preobrajenski A. B. et al.* Strong participator channels in the non-radiative resonant decay of B 1s excitation in B₂O₃ // *Phys. Scripta.* — 2005. — Vol. 2005. — Pp. 1071–1073.
126. *Wells A. F.* Structural inorganic chemistry. — Oxford University Press, 2012.
127. *Pavlychev A. A. et al.* Nitrogen K-shell excitations in complex molecules and polypyrrole // *Chem. Phys.* — 1995. — Vol. 201. — Pp. 547–555.
128. *Bianchi M. et al.* Surface core level shifts of clean and oxygen covered Ir (111) // *New J. Phys.* — 2009. — Vol. 11. — P. 063002.
129. *Niibe M. et al.* Identification of B-K near edge x-ray absorption fine structure peaks of boron nitride thin films prepared by sputtering deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 2010. — Vol. 28. — Pp. 1157–1160.
130. *Jiménez I. et al.* Near-edge x-ray absorption fine structure study of bonding modifications in BN thin films by ion implantation // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 68. — Pp. 2816–2818.
131. *Jiménez I. et al.* Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55. — P. 12025.
132. *Pavlychev A. A. et al.* Local deformation in hexagonal boron nitride crystal near the B K-shell-excitation // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1998. — Vol. 10. — P. 2181.
133. *Peter R. et al.* Formation of defects in boron nitride by low energy ion bombardment // *J. Appl. Phys.* — 2009. — Vol. 106. — Pp. 083523–083523.
134. *Petravic M. et al.* Direct observation of defects in hexagonal boron nitride by near-edge X-ray absorption fine structure and X-ray photoemission spectroscopy // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* — 2010. — Vol. 619. — Pp. 94–97.
135. *Okamoto H.* The C-Fe (carbon-iron) system // *J. Phase Equilib.* — 1992. — Vol. 13. — Pp. 543–565.

136. *Varykhalov A., Rader O.* Graphene grown on Co (0001) films and islands: electronic structure and its precise magnetization dependence // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 035437.
137. *Wiltner A. et al.* Carbon reaction and diffusion on Ni (111), Ni (100), and Fe (110): kinetic parameters from x-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory analysis // *J. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 129. — P. 084704.
138. *Liu X.-W. et al.* Energetics of Carbon deposition on Fe (100) and Fe (110) surfaces and subsurfaces // *Surf. Sci.* — 2012. — Vol. 606. — Pp. 733–739.
139. *Wang B., Urbassek H. M.* Phase transitions in an Fe system containing a bcc/fcc phase boundary: An atomistic study // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 104108.
140. *Foulds J. R., Viswanathan R.* Graphitization of steels in elevated-temperature service // *J. Mater. Eng. Perform.* — 2001. — Vol. 10. — Pp. 484–492.
141. *Vinogradov N.A. et al.* Formation and structure of graphene waves on Fe (110) // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109. — P. 026101.
142. *Dahal A., Batzill M.* Graphene-nickel interfaces: a review // *Nanoscale.* — 2014. — Vol. 6. — Pp. 2548–2562.
143. *Jacobson P. et al.* Disorder and defect healing in graphene on Ni (111) // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2011. — Vol. 3. — Pp. 136–139.
144. *Plekan O. et al.* Adsorption of 5-halouracils on Au (111) // *Surf. Sci.* — 2012. — Vol. 606. — Pp. 435–443.
145. *Liu A.C., Friend C.M.* The structure and reactivity of chemisorbed aromatics: Spectroscopic studies of benzene on Mo (110) // *J. Chem. Phys.* — 1988. — Vol. 89. — Pp. 4396–4405.
146. *Yannoulis P. et al.* Electronic structure and orientation of anthracene on Ag (111) // *Surf. Sci.* — 1991. — Vol. 241. — Pp. 325–334.

147. *Yang M. X. et al.* NEXAFS studies of halobenzenes and phenyl groups on Cu (111) // *Surf. Sci.* — 1995. — Vol. 341. — Pp. 9–18.
148. *Alagia M. et al.* Core-shell photoabsorption and photoelectron spectra of gas-phase pentacene: Experiment and theory // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 122. — Pp. 124305–124305.
149. *Klues M. et al.* Analysis of the near-edge X-ray-absorption fine-structure of anthracene: A combined theoretical and experimental study // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 140. — P. 014302.
150. *Baldacchini C. et al.* Molecule-metal interaction of pentacene on copper vicinal surfaces // *Surf. Sci.* — 2007. — Vol. 601. — Pp. 2603–2606.
151. *Haberer D. et al.* Tunable band gap in hydrogenated quasi-free-standing graphene // *Nano Lett.* — 2010. — Vol. 10. — Pp. 3360–3366.
152. *Lacovig P. et al.* Growth of dome-shaped carbon nanoislands on Ir(111): the intermediate between carbodic clusters and quasi-free-standing graphene // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 166101.