

На правах рукописи



Коваленко Станислав Леонидович

**Синтез, легирование и интеркаляция
монокристаллического графена на поверхности
Ni(111)**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)*

Научный руководитель: **Андрюшечкин Борис Владимирович**
доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики поверхности

Официальные оппоненты: **Чернозатонский Леонид Александрович**
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), главный научный сотрудник

Чайка Александр Николаевич
кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН), старший научный сотрудник

Ведущая организация: Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится « 22 » ноября 2021 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, <http://diss.gpi.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Ушаков Александр Александрович

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

В настоящее время наблюдается бум исследований в области двумерных материалов, начало которому было положено работами по отщеплению и исследованию монослоев графена и других соединений, проведенными А. Геймом с соавторами [1, 2]. Графен – это уникальный двумерный (2D) материал, представляющий собой отщепленный монослой графита. Электроны в графене обладают линейным законом дисперсии, а энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости отсутствует. Графен обладает уникальными физическими свойствами, такими как рекордная подвижность носителей заряда, высокая электро- и теплопроводность, высокая прочность. Все эти свойства обеспечивают широкий диапазон возможных в будущем применений графена: в электронных устройствах, в фотонике, в спинтронике, в составе композитных материалов, в источниках энергии и в аккумуляторах, в сенсорике и в метрологии, в биоприложениях [3].

По прошествии более 15 лет семейство двумерных материалов существенно разрослось вплоть до самых экзотических предложений [4], появились промышленные технологии синтеза (см., например, [5] и ссылки внутри), но вопрос о создании двумерных кристаллов большого размера (1 см и более) остается актуальным. Помимо технологий синтеза чистых материалов необходимо также иметь методы контролируемого легирования и функционализации для управления электронной и атомной структурой указанных материалов.

В настоящее время можно выделить несколько основных проблем, стоящих на пути внедрения графена в приложения. Это создание масштабируемого метода формирования графена высокого кристаллического качества, выбор подходящих материалов подложки и экранирующего покрытия для сохранения собственных электронных характеристик графена, разработка методов контролируемой функционализации графена (изменение положения уровня Ферми, открытие и контроль запрещенной зоны, создание активных центров на графене). Нет сомнений, что получение новых знаний о графене в указанных областях является крайне важной и актуальной задачей.

Объектом исследования данной диссертационной работы является графен (как нелегированный, так и легированный атомами азота – N-графен), выращенный на поверхности Ni(111) и функционализированный интеркаляцией золота и кислорода. Выбор системы Gr/Ni(111) обусловлен малым рассогласованием (1.2 %) параметров решеток графена и никеля, что делает данную систему перспективной с точки зрения синтеза эпитаксиального слоя графена (1 × 1) больших размеров.

Степень разработанности темы исследования

Основным методом синтеза графена на поверхности Ni(111) является метод химического осаждения из газовой фазы – ХОГФ (Chemical Vapor Deposition – CVD), который обеспечивает формирование углеродного покрытия на всей по-

верхности образца. Структура графена очень чувствительна к условиям синтеза, что, как правило, приводит к формированию поликристаллического слоя графена на поверхности Ni(111), причем не всегда однослойного [6]. Альтернативным методом синтеза графена на поверхности Ni(111) выступает метод термопрограммируемого роста –ТПР (Temperature Programmed Growth – TPG), позволяющий формировать отдельные однослойные островки графена с общим графеновым покрытием не более 0.5 монослоя (МС) [7]. К главной особенности ТПР-метода можно отнести исключение источника углерода из газовой фазы во время синтеза графена.

Для графена активно развиваются методы легирования материалами III и V групп таблицы Менделеева. Наиболее используемой легирующей примесью является азот. Разделяют два подхода. Первый – легирование уже имеющегося чистого графена или его оксида. Здесь используется ионная имплантация, температурная и/или плазменная обработка в атмосфере азотсодержащих газов и т.п. Второй подход – синтез азотированного графена непосредственно из азотсодержащих углеводородов или из смеси углеводородов и азотсодержащих молекул (прекурсоров). Среди описанных в литературе методов синтеза азотированного графена (см. [8]) ни один не позволяет создавать большие монокристаллы.

На текущий момент в работах [9, 10] продемонстрирована возможность синтеза N-графена на поверхности Ni(111) методом ХОГФ. В данных работах для анализа использовались только интегральные методы: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и дифракция медленных электронов (ДМЭ). Это позволило определить концентрацию азота в полученном графене и выделить несколько типов N-центров по типу химической связи. Однако остаются открытыми вопросы о детальной кристаллической структуре N-графена, устройстве N-центров и их распределении по подрешеткам графена.

Известно, что сильное взаимодействие с никелевой подложкой (гибридизация π -состояний графена и d -состояний никеля) разрушает уникальные свойства, характерные для свободного графена. Одним из способов восстановления электронных свойств графена (линейной дисперсии в К-точке зоны Бриллюэна) является интеркаляция монослоя золота в интерфейс Gr/Ni(111) [11]. Интеркаляция золота в интерфейс Gr/Ni(111) исследована только интегральными методиками: ДМЭ, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов с высоким разрешением (СХПЭЭ-ВР), фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР). Показано, что при формировании сплошного слоя золота на поверхности Ni(111) графен приобретает электронный спектр квазисвободного графена [11, 12]. Данное свойство интеркаляции золота использовалось также в системе N-Gr/Ni(111) для установления влияния лиганда на электронный спектр [9, 10]. Однако атомная структура, возникающая на поверхности систем Gr/Ni(111) и N-Gr/Ni(111) после интеркаляции золота, а также процесс интеркаляции не исследованы.

Недавно были представлены убедительные доказательства возможности интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111), полученные в основном интеграль-

ными методами [13–15]. Однако данные сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) о локальных поверхностных структурах в реальном пространстве практически отсутствуют, что не позволяет объяснить расхождение в положении точки Дирака, полученного различными группами.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы является поисковое исследование возможности синтеза монокристаллов графена больших размеров и высокого кристаллического качества как нелегированного, так и легированного атомами азота на поверхности Ni(111), исследование процессов интеркаляции золота и кислорода в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111), а также установление атомной структуры получаемых систем.

В работе решались следующие основные задачи:

1. Изучение на атомном уровне поверхности Ni(111) на различных этапах формирования графена, включая атомные кластеры, одномерные и двумерные объекты.
2. Определение атомной структуры дефектов в графене, синтезированном на поверхности Ni(111).
3. Определение атомного строения структур типа Gr/Au(O)/Ni(111), возникающих в результате интеркаляции золота (кислорода).
4. Изучение процессов интеркаляции и установление каналов проникновения атомов интеркалянта в интерфейс между графеном и поверхностью Ni(111).

Научная новизна

1. Реализован метод термопрограммируемого роста больших, размером с подложку, монокристаллов графена на поверхности Ni(111).
2. Идентифицированы атомные дефекты в графене на поверхности Ni(111), возникающие в процессе термопрограммируемого роста.
3. Установлены каналы интеркаляции атомов золота в интерфейс Gr/Ni(111).
4. Определены места и тип внедрения атомов азота в решетку графена при синтезе из молекул ацетонитрила.
5. Установлены на атомном уровне структуры, возникающие в результате интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111).

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение для понимания процессов, происходящих на поверхности металлов при взаимодействии с углеводородами, и приводящих, в конечном счете, к росту моноатомной пленки углерода – графена. Наличие внедренных в решетку графена одиночных атомов никеля делает систему Gr/Ni(111) интересной с точки зрения катализа на отдельных атомах (Single Atomic Catalysis – SAC). Методики синтеза монокристаллов нелегированного и легированного азотом графена размером с подложку могут быть востребованы в промышленных технологиях, использующих графен в каче-

стве основы для создания электронных приборов.

Методология и методы исследования

Все экспериментальные исследования проводились в сверхвысоком вакууме методами сканирующей туннельной микроскопии, электронной оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов, фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Теоретические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием пакета VASP. Объектами исследования являлись нелегированный и азотсодержащий графены, синтезированные на поверхности Ni(111) из молекул пропилена (C_3H_6), пиридина (C_5H_5N), ацетонитрила (C_2H_3N).

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны сверхвысоковакуумные методы синтеза монослойной эпитаксиальной пленки углерода с атомной структурой графена (1×1) на поверхности Ni(111). Синтез нелегированной пленки включает в себя адсорбцию пропилена при комнатной температуре с последующим отжигом образца при $500^\circ C$. Синтез азотированной углеродной пленки с концентрацией азота $0.1 \div 0.4\%$ включает в себя адсорбцию ацетонитрила при температуре $(-15 \div 0)^\circ C$, флэш-прогрев образца до $140^\circ C$ и отжиг при $400^\circ C$. Формирование монокристалла графена размером с подложку достигается путем интеркаляции золота в интерфейс Gr/Ni(111).
2. Атомные дефекты в монослойной эпитаксиальной углеродной пленке со структурой графена на поверхности Ni(111) представляют собой, в основном, одиночные атомы никеля в бивакансии. В азотированной углеродной пленке азот входит в решетку не только в виде отдельных атомов, но и в виде кластеров из двух и трех атомов.
3. Проникновение золота под углеродную пленку (интеркаляция) и формирование интерфейса Gr/Au/Ni(111) происходит через атомные Ni-дефекты в графене и графен на ступенях Ni(111). В результате снимается гибридизация π -электронов монослойной углеродной пленки с d -электронами никеля и дисперсия электронов в пленке становится линейной, что характерно для свободного графена.
4. На начальной стадии процесса интеркаляции кислорода в межслоевое пространство Gr/Ni(111) структура интерфейса описывается разупорядоченной решеткой (2×2) -O, в насыщенном состоянии – монослоем NiO(100).

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных методов подготовки и исследования поверхности в условиях сверхвысокого вакуума; использованием оборудования, позволяющего изучать структуру поверхности с атомной точностью; сопоставлением данных, полученных различными методами; согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами из

первых принципов.

Апробация результатов

Материалы, включенные в диссертацию, докладывались на симпозиуме по физике поверхности (SSS) (Вена, Австрия, 2014); 18, 20, 21 и 22-м Международных симпозиумах «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, Россия, 2014; 2016; 2017; 2018); 3-й Международной молодежной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, Россия, 2014); 57-й научной конференции МФТИ (Долгопрудный, Россия, 2014); конференции МУ ИОФ РАН (Москва, Россия, 2015); 22-й Российской конференции по физике полупроводников (Звенигород, Россия, 2015); 12-м Европейском конгрессе по катализу (Euro Cat) (Казань, Россия, 2015); 18-й Международной конференции по росту кристаллов и эпитаксии (ICCGE) (Нагойя, Япония, 2016); 13-й Международной конференции по атомно-контролируемым поверхностям, интерфейсам и наноструктурам (ACSIN) (Рим, Италия, 2016); 6-м Международном семинаре по нанозуглеродной фотонике и оптоэлектронике (NPO) (Сочи, Россия, 2017); 17-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники» (Саранск, Россия, 2018); Школе-конференции молодых ученых «Прохоровские недели» (Москва, Россия, 2018).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 10 статьях, из которых 5 статей опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и 5 статей – в трудах конференций.

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие в определении детального плана исследований, представленных в диссертации. Все экспериментальные данные были получены лично автором или при его непосредственном участии. Теоретические расчеты, представленные в диссертации, были выполнены Т.В. Павловой, при этом автор принимал участие в построении ряда структурных моделей. Автор принимал непосредственное участие в анализе экспериментальных и теоретических данных, а также в написании и подготовке статей по теме диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из Введения, 5 Глав, Заключения и Библиографии. Общий объем диссертации составляет 172 страницы, из них 147 страниц текста, включая 43 рисунка и 2 таблицы. Библиография включает 235 наименований на 24 страницах.

Содержание работы

Во Введении приводится обоснование актуальности темы диссертационной работы. Сформулированы цели и основные задачи исследований. Показаны на-

учная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представлены положения, выносимые на защиту. В конце приводятся сведения о публикациях, апробации и структуре диссертации.

В Первой главе представлен обзор литературы, в котором описан объект исследования (графен), его свойства и перспективы использования для практических применений. Дается представление о текущем состоянии и степени разработанности методов синтеза графена на различных подложках, а также способы модификации графеновой пленки при помощи легирования и интеркаляции. Показано, что грань (111) монокристалла никеля является перспективной для синтеза монокристаллов графена больших размеров как нелегированного, так и легированного атомами азота, ввиду малой величины рассогласования параметров решеток. Описаны недостатки метода ХОГФ, обычно применяемого для синтеза графена на поверхности металлов, – поликристалличность и многослойность получаемого графена. Приведено текущее понимание процессов формирования графена на поверхности Ni(111), а также влияние условий синтеза на структуру графена и появление других углеродных структур. Графен на поверхности Ni(111) имеет электронный спектр отличный от свободного графена. В связи с этим подробно рассмотрена интеркаляция атомов золота и кислорода в интерфейс Gr/Ni(111) как способ восстановления электронных свойств графена.

Вторая глава посвящена описанию используемого оборудования, обоснованию выбора экспериментальных и теоретических методик. Приводятся схемы экспериментальных установок. В качестве основной экспериментальной методики исследования была выбрана сканирующая туннельная микроскопия, которая является наиболее информативной при исследовании атомной структуры поверхности. В качестве дополнительных методик использовались электронная оже-спектроскопия (ЭОС) и дифракция медленных электронов. Исследование электронной структуры нелегированного графена проведено с использованием фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Для расшифровки экспериментально наблюдаемых структур применялся метод численного моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП), реализованный в программном пакете VASP.

Подробно рассматривается подготовка поверхности Ni(111), основанная на циклах ионного травления и отжига. Показано, что одним из важнейших факторов, влияющих на подготовку образца Ni(111), являются процессы растворения и сегрегации углерода. Использование ЭОС позволяет контролировать уровень углерода как на поверхности образца, так и в приповерхностной области. Были установлены параметры (время травления, температура и продолжительность отжига), которые позволяли целенаправленно подготавливать образец Ni(111) с различной концентрацией углерода на и под поверхностью.

В Третьей главе рассматривается синтез монокристаллического нелегированного графена на поверхности Ni(111) методом термопрограммированного роста (ТПР) из молекул пропилена (C_3H_6).

В Разделе 3.1 рассматривается атомная структура поверхности Ni(111) после

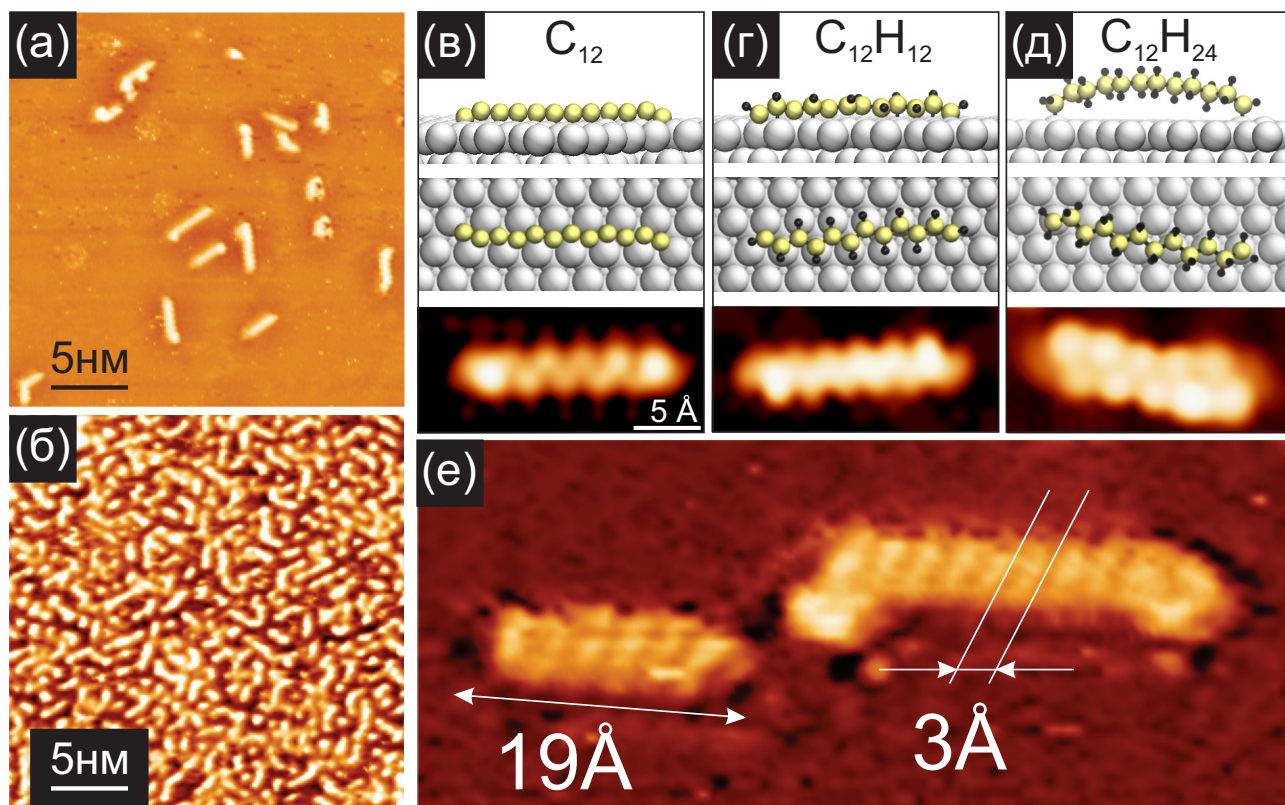


Рисунок 1. (а) СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -100 \text{ мВ}$) поверхности Ni(111) после адсорбции 0.05 Ленгмюр пропилена. (б) СТМ-изображение ($250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1300 \text{ мВ}$) поверхности Ni(111) после адсорбции 300 Ленгмюр пропилена. (в-д) Структурные модели (вид сбоку и сверху) и теоретические СТМ-изображения С-цепочек без водорода – C_{12} (в), с водородом – $C_{12}H_{12}$ (г) и $C_{12}H_{24}$ (д). (е) СТМ-изображение ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = +5 \text{ мВ}$) с высоким разрешением структуры С-цепочек

адсорбции C_3H_6 при комнатной температуре. Установлено, что адсорбция C_3H_6 на поверхность Ni(111) при комнатной температуре приводит к формированию одномерных объектов со средней длиной 18 Å и поперечным размером около 5.5 Å, содержащих атомы углерода (далее условно С-цепочки) (Рисунок 1а). При экспозиции C_3H_6 дозой 300 Ленгмюр формируется насыщенное покрытие из С-цепочек (Рисунок 1б) и дальнейшая адсорбция пропилена не приводит к изменениям на поверхности.

Для определения структуры углеродсодержащих цепочек были выполнены ТФП-расчеты, в рамках которых установлено, что при адсорбции молекулы пропилена на поверхность Ni(111) происходит ее частичное дегидрирование. При этом было показано, что наиболее энергетически выгодной из возможных структур, образованных одной молекулой на поверхности Ni(111), является $C_3H_3 + 3H$. Были рассмотрены три конфигурации, в которых на поверхности никеля находятся четыре молекулы C_3H_6 : C_{12} , $C_{12}H_{12}$, $C_{12}H_{24}$. Соответствующие расчетные СТМ-изображения приведены на Рисунках 1в-д. Длины всех цепочек одинаковы и равны примерно 17 Å, что согласуется с наиболее часто наблюдаемой экспериментальной величиной цепочки. На Рисунке 1е представлено экспериментальное СТМ-изображение С-цепочек с высоким разрешением. Согласно ТФП -расчетам,

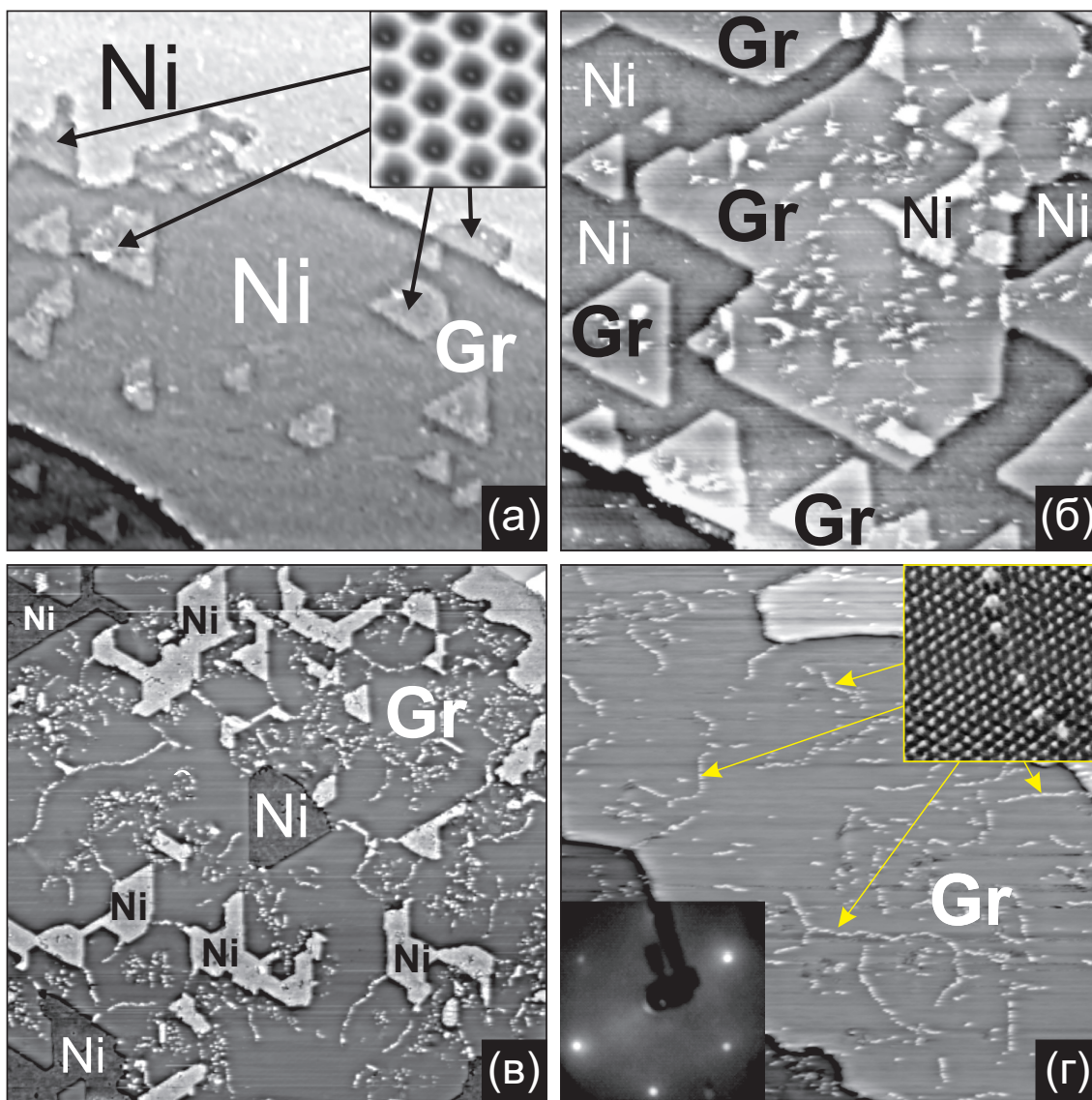


Рисунок 2. СТМ-изображения поверхности Ni(111) при ТТР-синтезе при 500 °С. (а) 5 мин прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1300 \text{ мВ}$). Вставка сверху показывает СТМ-изображение островков с решеткой графена. (б) 30 мин прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -960 \text{ мВ}$). (в) 1.5 ч прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -370 \text{ мВ}$). (г) 3 ч прогрева ($1174 \times 1174 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -1300 \text{ мВ}$). На вставке внизу приведена картина ДМЭ ($E_p = 136 \text{ эВ}$) от монослоя графена. На вставке сверху представлено СТМ-изображение с атомным разрешением ($39 \times 39 \text{ \AA}^2$, $I_t = 2.8 \text{ нА}$, $U_s = -1600 \text{ мВ}$) графена и атомных дефектов

структура $C_{12}H_{12} + 12H$ оказывается энергетически более предпочтительной, чем структуры $C_{12} + 24H$ и $C_{12}H_{24}$ на 3.0 и 4.5 эВ, соответственно.

В начале **Раздела 3.2** подробно описан метод термопрограммируемого роста, заключающийся в адсорбции C_3H_6 на поверхность Ni(111) при комнатной температуре и последующем отжиге в условиях сверхвысокого вакуума. Показано, что применение алгоритма термопрограммированного роста для поверхности никеля, частично покрытого карбидом (Ni_2C), приводит к формированию поликристаллического монослоя графена, в котором значительная доля доменов представлена развернутым графеном. В случае полной очистки от углерода поверхности и приповерхностного слоя роста графена не происходит. Оптимальным

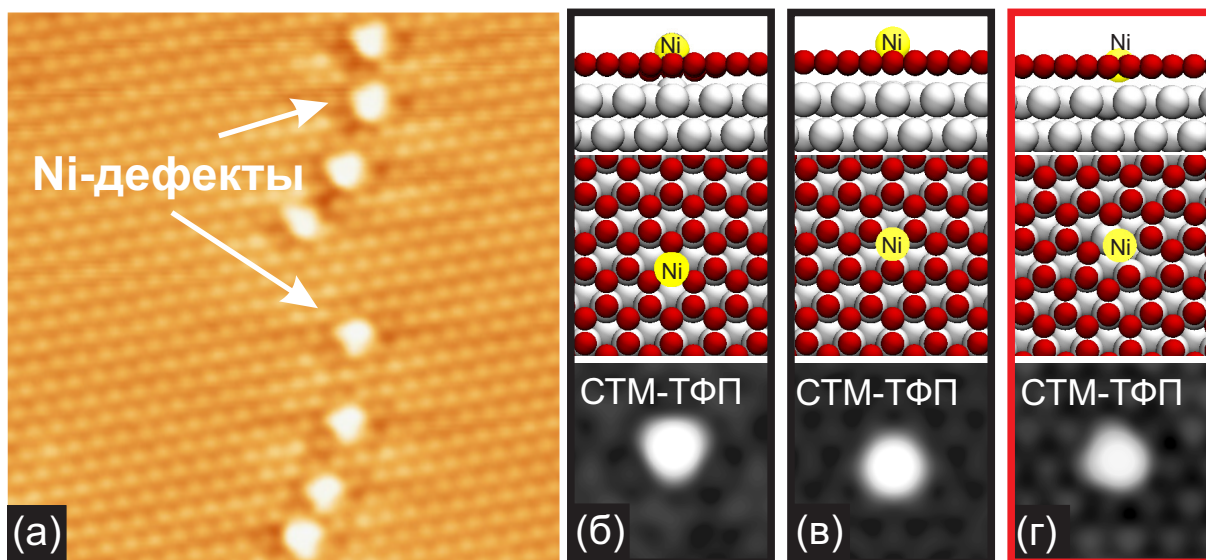


Рисунок 3. (а) Экспериментальное СТМ-изображение ($55 \times 55 \text{ \AA}^2$) поверхности графена с характерными дефектами. (б–г) Структурные модели и теоретические СТМ-изображения ($U_s = -50 \text{ мВ}$) одиночного дефекта внедрения атома Ni в графен на поверхности Ni(111). (б) – атом Ni в моновакансии графена сверху над атомом никеля подложки. (в) – атом Ni в моновакансии графена над положением г.ц.к. подложки. (г) – атом Ni в бивакансии графена

условием для формирования эпитаксиального монокристаллического однослойного графена (1×1) на грани Ni(111) является насыщение углеродом приповерхностной области образца и его полное отсутствие на поверхности. В этом случае, продолжительный отжиг образца приводит к последовательному росту эпитаксиальной пленки графена (1×1).

СТМ-изображения, демонстрирующие различные этапы формирования графена на поверхности Ni(111) представлены на Рисунке 2. После 5 мин. прогрева на поверхности никеля появляются островки новой фазы, из которых можно выделить два типа: островки поверх атомных террас и островки, встроенные в террасу со стороны атомных ступеней (Рисунок 2а). При дальнейшем прогреве наблюдается разрастание слоя графена и полное заполнение поверхности графеном (Рисунки 2б, в). В результате на поверхности никеля формируется сплошной монокристаллический монослой графена (Рисунок 2г), поскольку ни в одном из полученных СТМ-изображений поверхности графена не наблюдался сбой фазы в атомной структуре (вставка сверху к Рисунку 2г), вокруг атомных дефектов не было стоячих электронных волн со структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, характерной для многослойных графенов, и картина ДМЭ представляла собой идеальный гексагон без каких-либо дополнительных рефлексов (вставка внизу к Рисунку 2г).

В Разделе 3.3 приведен подробный анализ характерных ярких объектов, сформировавшихся на поверхности в процессе термопрограммированного роста графена на грани Ni(111) (Рисунок 3а). Установлено, что концентрация объектов составляет $1 \div 2 \%$ по отношению к количеству атомов в графене, минимальное расстояние между объектами составляет два периода атомной решетки Ni(111) ($\approx 5 \text{ \AA}$), и объекты не связаны с собственными структурными дефектами графена.

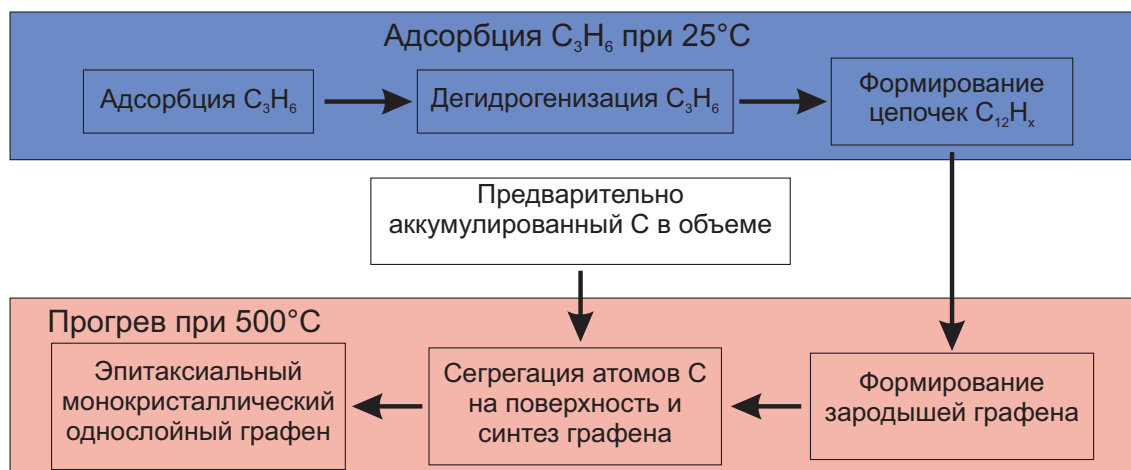


Рисунок 4. Схема формирования нелегированного графена при ТПР-синтезе на поверхности Ni(111)

Анализ высот данных объектов в СТМ-изображениях, полученных при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура жидкого азота), показал, что в диапазоне туннельных напряжений ($-800 \div +800$) мВ почти все объекты имеют высоту $0.1 \div 0.4\text{ \AA}$ и очень редко $0.7 \div 1.2\text{ \AA}$.

Анализ СТМ-изображений на различных этапах формирования графена позволил заключить, что яркие объекты связаны с атомами никеля, внедренными в решетку графена. Действительно, в результате процесса синтеза графена на поверхности никеля могут оставаться одномерные никелевые структуры, соответствующие границам двумерных островков никеля, которые по мере увеличения степени покрытия графеном исчезают, оставляя гирлянды атомных дефектов (Рисунки 2в,г)

На Рисунках 3б-г представлены ТФП-оптимизированные конфигурации и соответствующие теоретические СТМ-изображения для положений атома никеля в двух различных моновакансиях (б,в), а также в бивакансии (г). Анализ высот на модельных СТМ-изображениях показал, что дефекты Ni-моновакансия имеют высоту $1.2 \div 1.4\text{ \AA}$, а Ni-бивакансия – $0.37 \div 0.5\text{ \AA}$. ТФП расчеты также показали, что конфигурация Ni-бивакансия является энергетически более выгодной, как минимум на 0.55 эВ , чем конфигурации с атомом никеля в моновакансии.

Согласно расчетам величина барьера для трансформации дефекта Ni-моновакансия (положение над поверхностью Ni(111)) в дефект Ni-бивакансия составляет 1.65 эВ , что означает, что температура синтеза $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ достаточна для преодоления данного энергетического барьера. В этой связи, интерпретация ярких объектов в нелегированном графене как атом никеля в бивакансии является обоснованной.

В Разделе 3.4 обсуждается механизм формирования графена при термопрограммируемом росте, а также проанализированы факторы, обеспечивающие формирование монокристаллического эпитаксиального однослойного графена (1×1). Показано, что адсорбция пропилена на поверхность Ni(111) служит источником формирования необходимых зародышей графена, однако дальнейший рост гра-

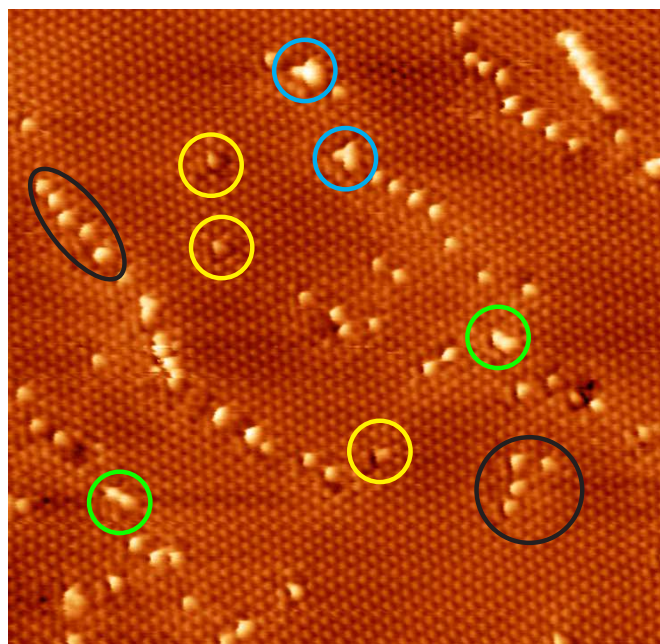


Рисунок 5. СТМ-изображение с атомным разрешением ($130 \times 130 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.4 \text{ нА}$, $U_s = -14 \text{ мВ}$) поверхности N-графена при ТПР-синтезе из ацетонитрила. Ni-дефекты отмечены черным цветом, N-центры – голубым, желтым и зеленым цветами

фена обусловлен сегрегацией углерода из приповерхностной области никеля. На Рисунке 4 представлена схема формирования графена при ТПР-синтезе.

В Четвертой главе рассматривается синтез на поверхности Ni(111) графена, легированного азотом.

В Разделе 4.1 обоснован выбор молекулы ацетонитрила ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) для синтеза эпитаксиального неразвернутого N-графена методом термопрограммированного роста. Протокол создания N-графена включает в себя: 1) насыщение приповерхностной области образца Ni(111) углеродом с сохранением чистоты самой поверхности; 2) адсорбцию $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ при температуре $-15 \div 0 \text{ }^\circ\text{C}$ и дозой около 2000 Ленгмюр; 3) быстрый нагрев образца до $140 \text{ }^\circ\text{C}$; 4) отжиг образца при $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

В Разделе 4.2 рассматривается морфология и структура поверхности на различных этапах ТПР-синтеза N-графена. Показано, что результирующее покрытие поверхности Ni(111) представляет собой однослойный эпитаксиальный монокристаллический N-графен (1×1). Показано, что доля доменов с развернутым графеном не более 0.5 %.

На Рисунке 5 приведен СТМ-кадр высокого качества поверхности Ni(111), покрытой сплошным слоем углерода в структуре графена. Отчетливо видны атомные дефекты, большая часть из которых является атомами никеля, занимающими положения в бивакансии в решетке графена (обведены черными линиями). Внедренные атомы никеля наблюдаются в виде одиночных элементов и гирлянд. Помимо атомов никеля на СТМ-изображении можно выделить как минимум еще три типа дефектов (показанных синим, желтым и зеленым цветами), которые мы связываем с внедрением атомов азота в решетку графена.

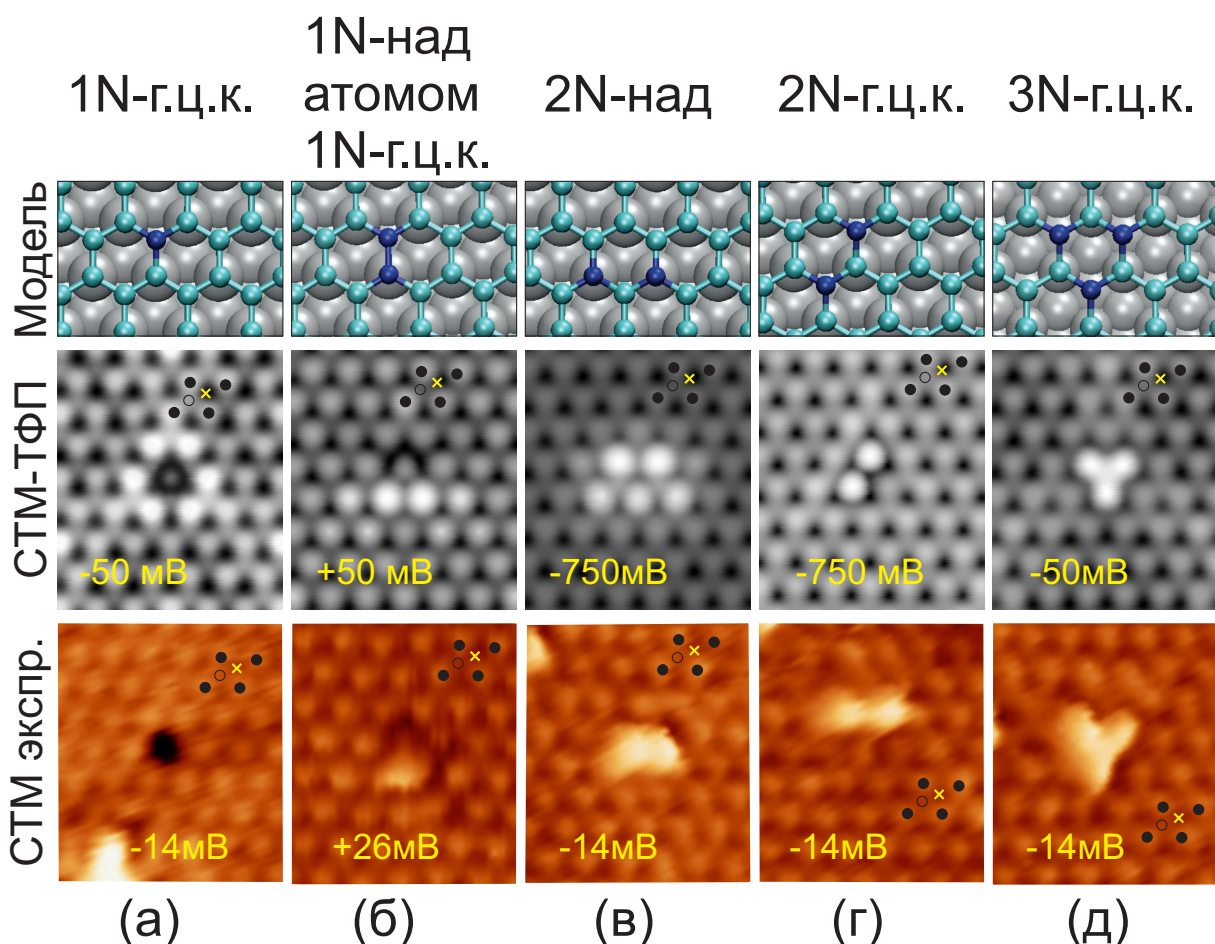


Рисунок 6. В верхнем ряду представлены модели N-центров, в среднем – соответствующие им теоретические СТМ-изображения, а снизу – экспериментальные СТМ-изображения. (а) – дефект замещения атома углерода атомом азота в положении над г.ц.к., (б) – дефект замещения двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях и разных подрешетках графена, (в) и (г) – дефекты замещения двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях одной подрешетки в положениях сверху над атомом и г.ц.к., соответственно, (д) – дефект замещения трех атомов углерода, входящих в одно углеродное кольцо, тремя атомами азота в положении над г.ц.к. В моделях синим цветом обозначены атомы азота, зеленым – атомы углерода, серым – атомы никеля. На экспериментальных и теоретических СТМ-изображениях черным кругом отмечены положения над г.ц.к., окружностью – сверху над атомом, крестом – г.п.у.

Раздел 4.3 посвящен анализу и установлению структуры N-центров в графене, сформированных в ходе ТПР-синтеза. С этой целью были проведены ТФП-расчеты, в рамках которых было рассмотрено большое количество моделей для дефектов с одним, двумя и тремя внедренными атомами азота, замещающими атомы углерода в решетке, как с наличием одной вакансии рядом, так и без вакансий. На Рисунке 6 приведены ТФП-оптимизированные модели атомных центров из одного и/или нескольких атомов азота, а также их теоретические СТМ-изображения, в сравнении с экспериментальными. Нам не удалось с достаточной степенью достоверности сопоставить наблюдаемые СТМ-изображения расчетным изображениям для моделей с углеродной вакансией в азотном центре, и, наоборот, на наш взгляд, приведенные на Рисунке 6 экспериментальные данные для моделей без вакансий неплохо согласуются с расчетными. Отметим, что наиболее часто

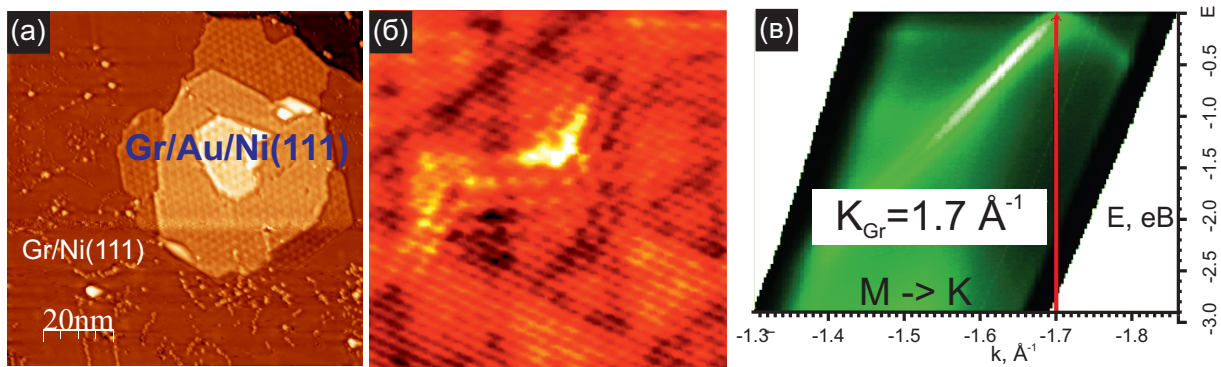


Рисунок 7. (а) СТМ-изображение ($986 \times 986 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -2523 \text{ мВ}$) поверхности Gr/Ni(111) с многотеррасированным островком интеркалянта, полученным стандартным методом интеркаляции. (б) Приведено СТМ-изображение ($I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -5 \text{ мВ}$) с атомным разрешением области Gr/Au/Ni(111) с дефектом. (в) Спектр ФЭСУР от системы Gr/1МС Au/Ni(111)

наблюдаемыми азотными центрами являются атомные дефекты замещения атома углерода в г.ц.к. положении (1N-г.ц.к.), а также центры из двух атомов азота, расположенных либо в одной, либо сразу в обеих подрешетках графена. Также наблюдаются центры из трех атомов азота.

Пятая глава посвящена интеркаляции золота в интерфейсы Gr/Ni(111) и N-Gr/Ni(111), а также интеркаляции кислорода в интерфейс Gr/Ni(111). Рассмотрены структуры, возникающие на поверхности Ni(111) при интеркаляции, а также сам процесс интеркаляции.

В разделе 5.1 рассматривается интеркаляция нелегированного графена, полученного методом термопрограммированного роста в интерфейсы Gr/Ni(111). Установлено, что в этом случае оптимальная температура интеркаляции золота $450 \text{ }^\circ\text{C}$. При температуре ниже $450 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость интеркаляции уменьшается, а при более высоких температурах интеркаляция золота приводит к локальному разрушению графена.

Установлено, что при интеркаляции золота локально формируются многоуровневые островки, состоящие из нескольких террас Ni(111), на которых располагаются одноатомные слои золота и графена (Рисунок 7а). Структура областей с интеркалятом представляет собой сеть треугольных петлевых дислокаций под графеном с периодом $24 \div 25 \text{ \AA}$ ($9.6 \times 9.6 \pm 0.7$ в параметрах решетки Ni(111)), что соответствует монослойному покрытию золота или сплаву AuNi с малой долей атомов никеля [16] (Рисунок 7а,б).

Рассмотрена система Gr/1 МС Au/Ni(111), полученная в результате интеркаляции золота в количестве 1 МС под графен. Анализ СТМ-изображений такой системы выявил, что Ni-дефекты исчезают и общая концентрация дефектов не превышает 0.02% . Также показано, что графен после интеркаляции золота приобретает свойства квазисвободного графена: в СТМ-изображениях вокруг дефектов наблюдается характерная структура стоячих электронных волн $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [17] (Рисунок 7б); в ФЭСУР спектре наблюдается линейный закон дисперсии в окрестности К-точки зоны Бриллюэна (Рисунок 7в). Вплоть до температуры $500 \text{ }^\circ\text{C}$ полученная система остается стабильной, однако, начиная с температуры $550 \text{ }^\circ\text{C}$,

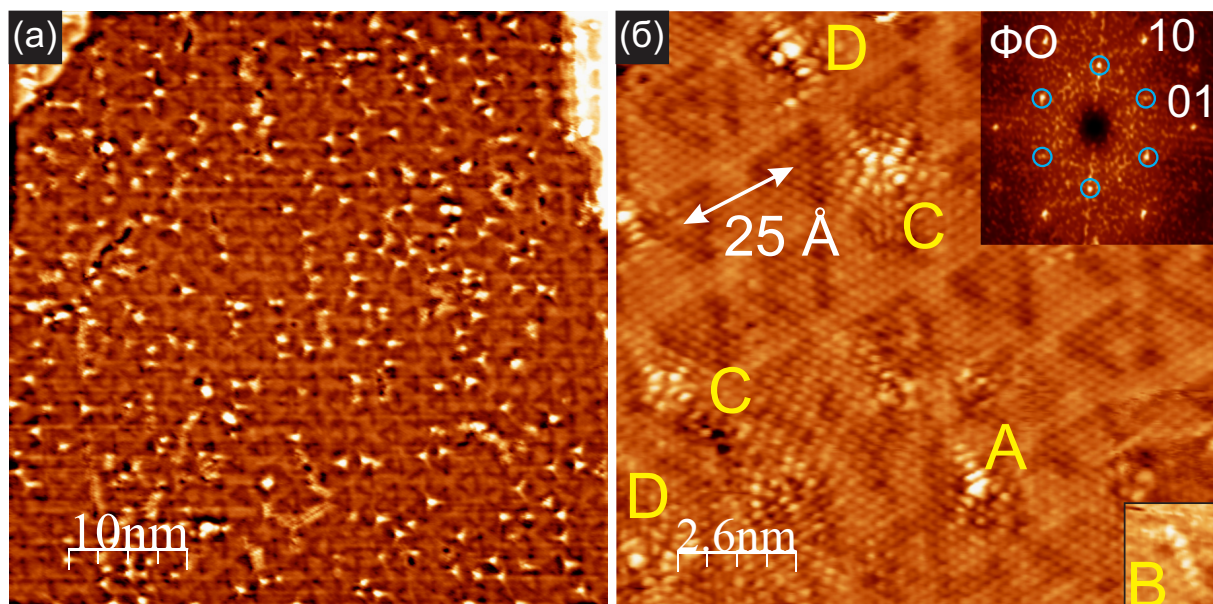


Рисунок 8. (а) СТМ-изображение ($505 \times 505 \text{ \AA}^2$, $I_t = 0.2 \text{ нА}$, $U_s = -131 \text{ мВ}$) поверхности N-Gr/1 MC Au/Ni(111) с дефектами и сверхструктурой в виде треугольных петлевых дислокаций. (б) СТМ-изображение с атомным разрешением ($129 \times 129 \text{ \AA}^2$, $I_t = 1.2 \text{ нА}$, $U_s = -8 \text{ мВ}$) поверхности N-графена с характерными дефектами. На вставке сверху приводится соответствующий Фурье-образ. Рефлексы соответствующие сверхструктуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ отмечены голубым цветом. Буквами на (б) обозначены типы центров рассеяния, центр В показан в виде вставки в правом нижнем углу (б)

графен может разрушаться.

Описан новый способ интеркаляции, при котором золото напыляется на поверхность Gr/Ni(111) при температуре интеркаляции ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) – так называемая «горячая» интеркаляция. Установлено, что данный метод позволяет интеркалировать золото в любых субмонослойных количествах без формирования островков золота на поверхности Ni(111). Установлено, что островки интеркалята всегда одноуровневые. Структура интеркалята в данном случае также описывается сетью треугольных петлевых дислокаций под графеном с периодом $24 \div 25 \text{ \AA}$ ($9.6 \times 9.6 \pm 0.7$ в параметрах решетки Ni(111)).

Анализ среднего размера островков интеркалята и их концентрации на СТМ-изображениях поверхности Gr/Ni(111) при последовательном добавлении золота позволил установить два канала проникновения золота под графен. В первом из каналов Ni-дефекты выступают в роли центров внедрения золота, второй канал – атомные ступени Ni(111).

В Разделе 5.2 рассматривается интеркаляция N-графена атомами Au. Интеркаляция золота в количестве 1 MC проводилась стандартным методом при температуре прогрева $450 \text{ }^\circ\text{C}$. N-графен был подготовлен методом ТПР из ацетонитрила. Установлено, что структура интеркалята представляет сеть треугольных петлевых дислокаций с периодом $\approx 27 \text{ \AA}$ ($10.9 \times 10.9 \pm 1.5$ в параметрах решетки Ni(111)) (Рисунок 8). Представлен анализ СТМ-изображений из которого следует, что концентрация N-центров составляет 0.3 % (Рисунок 8а). Установлено, что интеркаляция золота не меняет концентрации N-центров. На Рисунке 8б представле-

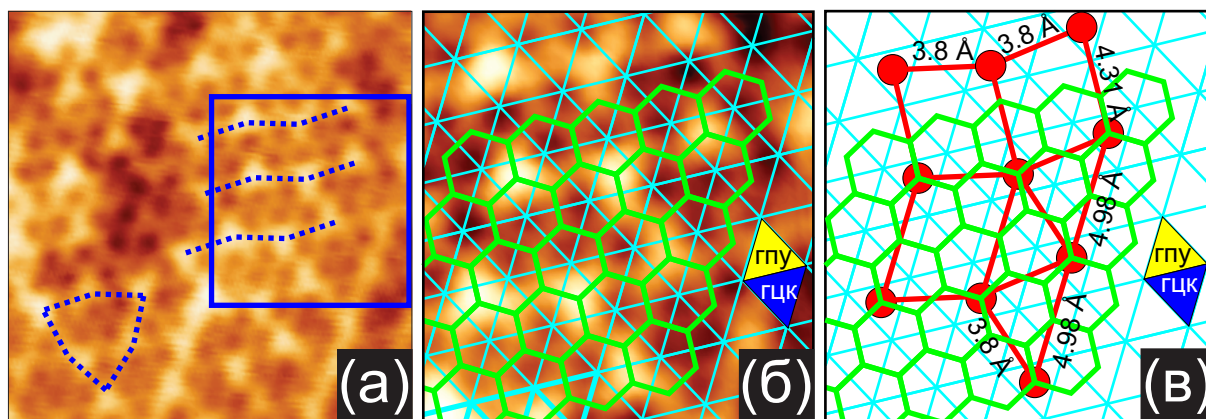


Рисунок 9. (а) СТМ-изображение ($I_t = 1.7$ нА, $U_s = +1962$ мВ) области с атомами кислорода под эпитаксиальным графеном. Зигзагообразные цепочки из ярких выступов, соответствующих атомам кислорода под графеном, отмечены пунктирными линиями. (б) Фрагмент СТМ-изображения, отмеченный на (а) синим квадратом с наложенными решетками графена и Ni(111). Положения г.ц.к. и г.п.у. в решетке Ni(111) отмечены синим и желтым цветами. (в) Модельная схема, показывающая наложение структур графена, Ni(111) и кислорода. На схеме указаны характерные расстояния. Атомы кислорода показаны красным цветом

ны характерные N-центры. Проведен структурный анализ N-центров из которого следует, согласно обозначениям Рисунка 8б, что тип А может соответствовать азотным дефектам замещения одиночного атома углерода, пиридиновому дефекту (азотный дефект замещения с углеродной вакансией, расположенной рядом с атомом азота) или дефекту замещения трех атомов углерода тремя атомами азота; тип В – замещение двух атомов углерода двумя атомами азота в соседних положениях одной подрешетки; тип С – замещение двух атомов углерода двумя атомами азота в ближайших положениях разных подрешеток. Структура для типа D не установлена. Отмечено, что не наблюдается асимметрии в расположении N-центров по подрешеткам графена после интеркаляции золота.

Раздел 5.3 посвящен процессу интеркаляции кислорода под нелегированный графен на грани Ni(111). Описана морфология использовавшейся поверхности Gr/Ni(111) до взаимодействия с кислородом. СТМ-измерения показали, что помимо эпитаксиального графена на поверхности присутствовали домены развернутого графена, занимающие площадь не более 3 %.

На первом этапе, была изучена интеркаляция кислорода под графен при температуре 120 °С в широком диапазоне экспозиций вплоть до 4.0×10^{10} Ленгмюр. Анализ СТМ-изображений позволил установить два типа структур интеркалята под слоем графена: хемосорбированный кислород и одиночный слой оксида никеля с ориентацией (100).

На Рисунке 9а показано характерное СТМ-изображение сжатого слоя хемосорбированного кислорода под графеном (1×1), а также его структурная модель (Рисунки 9б,в). Установлено, что атомы кислорода располагаются строго под атомами углерода.

На Рисунках 10а,б показаны СТМ-изображения одной и той же области однослойного оксида NiO(100) под графеном (1×1) при разных туннельных напря-

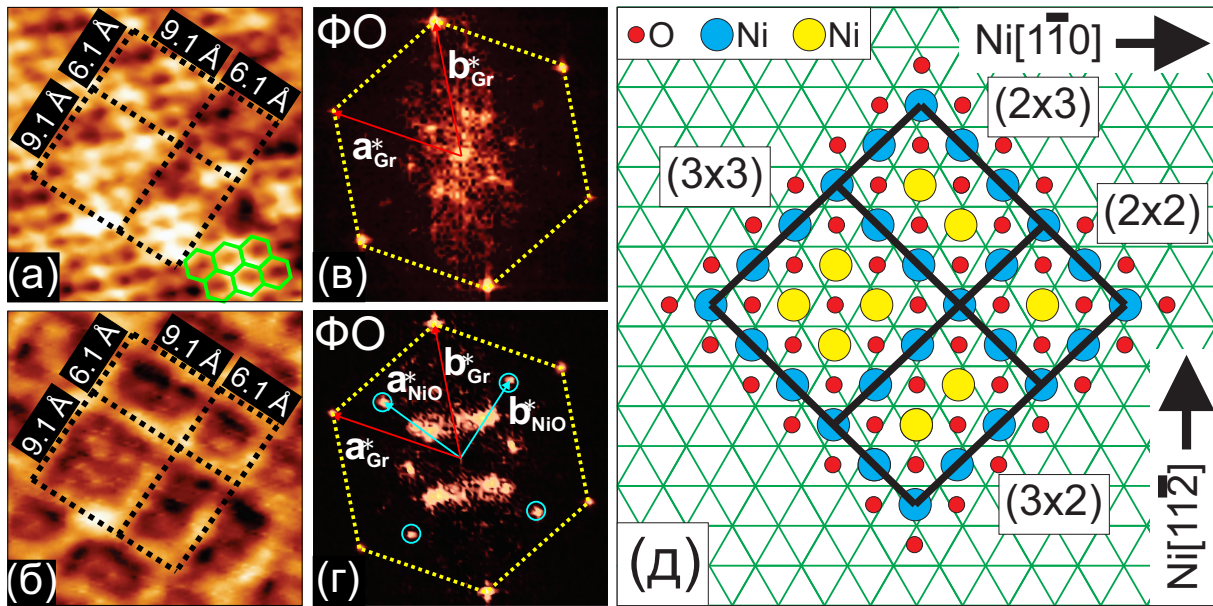


Рисунок 10. (а),(б) СТМ-изображения с атомным разрешением одной и той же области со сверхструктурой NiO(100) под графеном, полученные при туннельных напряжениях +1121 мВ и +1963 мВ, соответственно, $I_t=1.7$ нА. СТМ-изображение на (а) показывает в основном атомную гофрировку характерную для эпитаксиального графена, в то время как СТМ-изображение (б) – детали сверхструктуры. (в),(г) Фурье-образы СТМ-изображений (а) и (б), соответственно. Гексагон с желтыми пунктирными сторонами соответствует решетке эпитаксиального графена в обратном пространстве. Изображение на (г) содержит дополнительные рефлексы (отмечены голубыми окружностями), соответствующие сверхструктуре NiO(100). Векторы решеток графена и NiO(100) в обратном пространстве отмечены красным и голубым цветами, соответственно. (д) Модельная схема структуры NiO(100) на поверхности Ni(111). Атомы кислорода показаны красными кругами, атомы никеля – голубым и желтым цветами. Желтые круги соответствуют маленьким выступам, наблюдаемым в квадратах и прямоугольниках на (а, б)

жениях, а также его структурная модель (Рисунок 10д). Установлено, что структура NiO(100) под графеном слегка отличается от квадратной структуры грани (100) объемного оксида (параметр решетки 2.95 \AA) и имеет структуру параллелограмма со сторонами 3.14 \AA и 3.09 \AA и углом 92.1° . Однако, как и в случае поверхностного оксида NiO(100) на грани Ni(111), структура NiO(100) под графеном образует сеть дислокаций в виде квадратов и прямоугольников со сторонами $6.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ и $9.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (Рисунки 10а,б). Также показано, что расстояние между рядами NiO(100) и Ni(111) в направлении $\langle 122 \rangle$ практически совпадают, что свидетельствует о слабой связи графена с подложкой в данном случае.

Анализ результатов интеркаляции кислорода на различных этапах показывает, что при малых количествах кислорода (суммарная экспозиция 3.6×10^7 Ленгмюр) вначале формируются области со сжатым слоем хемосорбированного кислорода под графеном, однако при увеличении количества кислорода (суммарная экспозиция 4.0×10^{10} Ленгмюр) под графеном формируется однослойный NiO(100). Установлено, что интеркаляция кислорода происходит значительно быстрее на доменах развернутого графена. Отмечено, что интеркаляция кислорода (4.0×10^{10} Ленгмюр) при 120°C под графен (1x1) приводит к заполнению кислородом только $\approx 20\%$ площади образца.

На втором этапе была изучена интеркаляция кислорода под графен при температуре 250 °С. Показано, что доза $\approx 2 \times 10^6$ Ленгмюр приводит к полному заполнению поверхности интеркалированным кислородом. Установлены два типа областей с интеркалятом: области со сверхструктурой, соответствующие однослойному NiO(100) (см. выше), и области с квазисвободным графеном. Показано, что не менее 60 % поверхности представлено сверхструктурой NiO(100), оставшаяся поверхность соответствует областям с квазисвободным графеном, на которых в окрестностях дефектов наблюдается характерная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [17].

В конце раздела представлено обсуждение результатов экспериментов по интеркаляции кислорода с результатами других работ по данной тематике.

В Заключение представлены основные выводы диссертации.

Выводы

1. Предложен и реализован способ синтеза графена на основе эпитаксиального роста из молекул пропилена на грани (111) монокристалла никеля, позволяющий создавать монокристаллы графена (1×1) размером с подложку. Данный способ синтеза, так называемый термопрограммируемый рост (ТПР), состоит из адсорбции пропилена при комнатной температуре и последующего отжига при 500 °С в условиях сверхвысокого вакуума.
2. Установлено, что наблюдаемые в СТМ-изображениях графена единичные атомные дефекты и гирлянды из таких дефектов имеют структуру внедрения отдельных атомов никеля в бивакансию графена. Показано, что указанные дефекты возникают при исчезновении островков никеля на границах слияния отдельных доменов графена в процессе синтеза.
3. Определены основные механизмы формирования графена на поверхности Ni(111) при ТПР-синтезе, а также морфология поверхности на всех этапах синтеза графена. При адсорбции пропилена из газовой фазы на поверхность Ni(111) при комнатной температуре образуются одномерные цепочки, состоящие из равного количества атомов углерода и атомов водорода. Указанные образования могут служить источником формирования графеновых зародышей на начальном этапе прогрева. Дальнейший прогрев приводит к сегрегации углерода, предварительно аккумуляированного в приповерхностной области никеля, который обеспечивает дальнейший рост графена.
4. Установлена атомная структура поверхности, полученная в результате интеркаляции монослоя золота в интерфейс Gr/Ni(111). Для областей графена (1×1) интерфейс представляет собой монослой золота или сильно разбавленный сплав золото-никель. Золото на поверхности Ni(111) формирует характерную сеть треугольных петлевых дислокаций с периодом $(9.6 \times 9.6) \pm 0.7$ в параметрах решетки Ni(111). Концентрация всех дефектов на поверхности графена после интеркаляции золота не превышает 0.02 %.
5. Установлено, что оптимальной температурой для интеркаляции золота явля-

ется 450 °С. При данной температуре процесс проникновения золота через графен в интерфейс Gr/Ni(111) идет достаточно интенсивно при сохранении целостности графена. Интеркаляция монослоя золота под графен, полученный методом ТПР, обеспечивает формирование однослойного монокристалла графена размером с подложку. Данный материал в окрестности К-точки зоны Бриллюэна обладает линейным законом электронной дисперсии свободного графена.

6. Установлены экспериментально два канала интеркаляции золота: через графен на ступенях Ni(111) и через Ni-дефекты в графене.
7. Предложен и реализован новый способ синтеза азотированного графена методом ТПР из ацетонитрила. Данный метод позволяет формировать на всей поверхности Ni(111) сплошной эпитаксиальный монослой углерода в структуре графена (1×1) с внедренными атомами азота. Сравнение экспериментальных и модельных СТМ-изображений дает основания полагать, что семейство азотных центров в монослое углерода достаточно большое и может включать в себя как одноатомные, так и двух- и трехатомные образования. Интеркаляция золота под монослой углерода позволяет сохранять азотные центры, снимая гибридизацию π -состояний графена и d -состояний никеля, удаляя при этом практически все Ni-дефекты.
8. Обнаружено, что интеркаляция кислорода под графен при 120 °С приводит к образованию интерфейса со структурой разупорядоченного слоя хемосорбированного кислорода, приблизительно соответствующего структуре (2×2)-O, и однослойного оксида никеля NiO(100). Интеркаляция кислорода при 250 °С формирует, в основном, однослойный NiO(100), а также области квазисвободного графена.

Список публикаций

1. Kovalenko S.L., Pavlova T.V., Andryushechkin B.V., Zhidomirov G.M., Eltsov K.N., Ni-doped Epitaxial Graphene Monolayer on the Ni(111) Surface // **Phys. Wave Phenom.** — 2020. — Vol. 28. — P. 293–298.
2. Коваленко С. Л., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В., Ельцов К. Н., Термопрограммируемый синтез монокристаллов квазисвободного N-графена из молекул ацетонитрила // **Письма в ЖЭТФ.** — 2020. — Том 111. — С. 697–704.
3. Kovalenko S.L., Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., STM study of oxygen intercalation at the graphene/Ni(111) interface // **Carbon.** — 2020. — Vol. 164. — P. 198–206.
4. Pavlova T.V., Kovalenko S.L., Eltsov K.N., Room Temperature Propylene Dehydrogenation and Linear Atomic Chain Formation on Ni(111) // **J. Phys. Chem. C.** — 2020. — Vol. 124. — P. 8218–8224.
5. Коваленко С. Л., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В., Канищева О. И., Ельцов

- К. Н., Эпитаксиальный рост монокристалла графена на поверхности Ni(111) // **Письма в ЖЭТФ**. — 2017. — Том. 105. — С. 170–174;
6. Павлова Т.В., Коваленко С.Л., Ельцов К.Н. Механизм интеркаляции золота под монослой графена на поверхности Ni(111) // Труды 22-го Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2018) — С. 348–349.
 7. Коваленко С.Л., Канищева И.О., Павлова Т.В., Андриюшечкин Б.В., Ельцов К.Н. Атомные дефекты в азотированном графене // Труды 22-го Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2018) — С. 328–329.
 8. Коваленко С.Л., Павлова Т.В., Андриюшечкин Б.В., Ельцов К.Н. СТМ-исследования атомной структуры азотированного графена на поверхности Ni(111) // Труды 21-го Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2017) — С. 304–305.
 9. Ельцов К.Н., Павлова Т.В., Коваленко С.Л., Андриюшечкин Б.В., СТМ-исследование процессов интеркаляции атомов золота в интерфейс MGr/Ni(111) // Труды 20-го Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2016) — С. 293–294.
 10. Коваленко С.Л., Андриюшечкин Б.В., Ельцов К.Н. Атомная структура графена на поверхности Ni(111), интеркалированного атомами золота // Труды 18-го Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 2014) — С. 229–230.

Цитированная литература

1. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. // *Science*. — 2004. — Vol. 306. — P. 666–669.
2. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. // *Nature*. — 2005. — Vol. 438. — P. 197–200.
3. A roadmap for graphene / K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo et al. // *Nature*. — 2012. — Vol. 490. — P. 192–200.
4. Артюх А. А., Чернозатонский Л. А. Фуллерен-графеновые слоистые структуры с полимеризованными компонентами: моделирование их образования и механических свойств // **Письма в ЖЭТФ**. — 2020. — Т. 111. — С. 93–100.
5. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems / Andrea C. Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal'ko et al. // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7. — P. 4598–4810.
6. Dahal A., Batzill M. Graphene—nickel interfaces: a review // *Nanoscale*. — 2014. — Vol. 6. — P. 2548—2562.
7. Yield and shape selection of graphene nanoislands grown on Ni(111) / M. Olle, G. Ceballos, D. Serrate, P. Gambardella // *Nano Lett.* — 2012. — Vol. 12. — P. 4431–4436.

8. Xu H., Ma L., Jin Z. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications // *Journal of Energy Chemistry*. — 2018. — Vol. 27. — P. 146–160.
9. Nitrogen-doped graphene: Efficient growth, structure, and electronic properties / D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis et al. // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — P. 5401–5407.
10. Growth and electronic structure of nitrogen-doped graphene on Ni(111) / R. J. Koch, M. Weser, W. Zhao et al. // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 075401.
11. Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni / A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 157601.
12. Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy / A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk et al. // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 62. — P. 13202–13208.
13. Ligato N., Caputi L., Cupolillo A. Oxygen intercalation at the graphene/Ni(111) interface: Evidences of non-metal islands underneath graphene layer // *Carbon*. — 2016. — Vol. 100. — P. 258–264.
14. Decoupling of graphene from Ni(111) via formation of an interfacial NiO layer / Yuriy Dedkov, Wolfgang Klesse, Andreas Becker et al. // *Carbon*. — 2017. — Vol. 121. — P. 10–16.
15. Key role of rotated domains in oxygen intercalation at graphene on Ni(111) / Luca Bignardi, Paolo Lacovig, Matteo M. Dalmiglio et al. // *2D Mater.* — 2017. — Vol. 4. — P. 025106.
16. Besenbacher F., Nielsen L. P., Sprunger P. Chapter 6. Surface alloying in heteroepitaxial metal-on-metal growth // Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers / Ed. by D.A. King, D.P. Woodruff. — Elsevier, 1997. — Vol. 8 of *The Chemical Physics of Solid Surfaces*. — P. 207–257.
17. Symmetry of standing waves generated by a point defect in epitaxial graphene / L. Simon, C. Bena, F. Vonau et al. // *Eur. Phys. J. B*. — 2009. — Vol. 69. — P. 351–355.