

А. ГОРЯЧКО,¹ П.В. МЕЛЬНИК,¹ М.Г. НАХОДКІН²¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
кафедра фізичної електроніки

(Просп. Академіка Глушкова, 42, Київ 03022; e-mail: andreandy2000@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
кафедра нанофізики та наноелектроніки

(Просп. Академіка Глушкова, 42, Київ 03022)

**ПРОПОЗИЦІЯ СТРУКТУРИ
ГРАФЕН/Ge(111) НА ОСНОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ
МЕТОДОМ СКАНУЮЧОЇ ТУНЕЛЬНОЇ
МІКРОСКОПІЇ У НАДВИСОКОМУ ВАКУУМІ**

УДК 538.911, 538.915

У роботі наведено результати експериментальних спостережень методом скануючої тунельної мікроскопії нової поверхневої надструктури $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$ на підкладці Ge(111). Їй притаманні яскраво виражені ефекти локальної густини електронних станів, що спричиняють сильну залежність СТМ зображень від тунельної напруги, а також їхні динамічні зміни при 300 К. Запропоновано інтерпретацію даної надструктури як графену, що формується у малих субмоношарових кількостях шляхом піролізу вуглеводневих складових залишкової атмосфери вакуумної камери під час відпалу зразка Ge(111) при 900 К. Побудовано атомарну модель гетероепітаксійного інтерфейсу графен/Ge(111)- $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$, що відзначається реконструйованою підкладкою Ge(111) без дальнього порядку під шаром графену, який є періодично вигнутим по висоті внаслідок просторових варіацій міжатомної геометрії надзвичайно сильно неузгоджених ґраток Ge(111) та графен(0001).

Ключові слова: германій, графен, сканувальна тунельна мікроскопія.

1. Вступ

В 2004 році професор Андре Гайм зі співробітниками вперше ізолювали графен (g-C) на підкладці SiO₂ [1], що поклало початок фактично новій галузі: фізики графену та двовимірних (2-dimensional, 2D) кристалів. Унікальні фізичні властивості графену [2] обіцяють численні практичні застосування, що вимагає розміщення графену на різноманітних підкладках. Опубліковано дуже велику кількість робіт, огляди яких присвячені графену на металах [3], широкозонному напівпровіднику SiC [4] та ізоляторах [5]. В той самий час, відсутні дослідження графену на підкладці у вигляді напівпровідника з помірною шириною забороненої зони, хоча така комбінація може становити науковий або практичний інтерес. Зокрема, зважаючи на високу електричну провідність та оптичну прозорість графену [6], можна очікувати застосувань в оптоелектроніці. Також цікавою може бути роль такого

інтерфейсу для спряження традиційних мікроелектронних та перспективних графенових 2D наноелектронних схем [7].

Для гетероепітаксійної плівки графену можливими напівпровідниковими підкладками із помірною шириною забороненої зони є, перш за все, кремній та германій. Суттєвим недоліком кремнію є повна розчинність в ньому вуглецю, що проявляється в існуванні такої стабільної сполуки як SiC. Тому будь-який високотемпературний метод синтезу графену на Si буде мати тенденцію до формування SiC у приповерхневій області зразка [8] замість бажаного створення атомарного різкого інтерфейсу g-C/Si. Ця проблема є критичною для хімічно-парового осадження графену на кремнії за аналогією до рецептур, що широко застосовуються на металічних підкладках із залученням різноманітних вуглеводневих прекурсорів [9], які вимагають високих температур для відщеплення водню. Залишається також принципова можливість одержання атомарно різкого інтерфейсу g-C/Si шляхом безпосереднього механічного перенесення гра-

© А. ГОРЯЧКО, П.В. МЕЛЬНИК,
М.Г. НАХОДКІН, 2016

фену на поверхню Si(111)- 7×7 у надвисокому вакуумі (НВВ), що є необхідною умовою для існування атомарно чистої кремнієвої поверхні. По суті, це було б надвисоковакуумною версією добре відомої оригінальної процедури трансферу графену на підкладку з двоокису кремнію [10]. Проте цей шлях є спряженим із надзвичайними технічними ускладненнями, які на практиці не дають експериментаторам змоги створювати інтерфейс g-C/Si.

Перевага германію полягає у надзвичайно малій розчинності в ньому вуглецю, якою можна практично знехтувати [11]. Далі, поверхня Ge(111) є очевидно найкращим вибором для високоякісної гетероепітаксійної графенової плівки з точки зору симетрії, за аналогією до численних відомих прикладів поверхонь (111) різноманітних металів [3]. Незважаючи на це, в літературі приділено дуже мало уваги системі C/Ge(111). В субмоношаровому діапазоні покриття вуглецем (0,12 моношару, МШ) методом дифракції повільних електронів було виявлено надструктуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [12]. Нещодавно вдалося нанести графен на германієву підкладку методом хімічно-парового осадження за атмосферного тиску [13]. В даній роботі не наведено ніякої інформації про орієнтацію та стан поверхні германієвої підкладки, дослідження проведено методами Раманівської спектроскопії та дифракції електронів, тобто без одержання будь-якої мікроскопічної інформації. Це обґрунтовує подальше дослідження системи C/Ge(111) методом сканувальної тунельної мікроскопії в умовах НВВ, що мусить гарантувати чітко визначений стан германієвої підкладки, тобто атомарно чисту та реконструйовану поверхню.

2. Експеримент

Приготування та дослідження зразків здійснювалося в надвисоковакуумній камері із базовим тиском залишкових газів на рівні $2 \cdot 10^{-10}$ мбар. Було використано пластини Ge(111) із високоякісним поліруванням, придатні для виробництва мікроелектронних приладів, p-тип, легування Ga, 0,3 Ом·см, які було піддано поперемінно іонному бомбардуванню (Ar^+ , 0,5 кеВ) при 300 К та прогріву при 900 К (шляхом електронного бомбардування з тильного боку зразка). В завершальному циклі прогріву було здійснене поступове зменшення розсіюваної потужності протягом 10 хвилин від максимального значення до нуля. Остаточне охо-

дження зразка до кімнатної температури відбувалось протягом декількох годин за рахунок природної дисипації теплової енергії. Описана вище методика приготування давала змогу відтворювано одержувати атомарно чисту та реконструйовану поверхню Ge(111).

СТМ дослідження здійснювались при кімнатній температурі (з метою уникнення спотворень зображення внаслідок надмірного термодрейфу) в режимі сталого струму, використовуючи мікроскоп оригінальної конструкції [14]. Зондові вістря виготовлялися із платино-іридієвого дроту (80% Pt, 20% Ir) шляхом простого механічного розрізання та подальшого кондиціонування в НВВ камері, процедуру якого було розроблено в нашій лабораторії раніше [15]. Одержані зображення поверхні після описаної вище процедури приготування демонстрували домінуючу реконструкцію Ge(111)- $c(2 \times 8)$ із невеликою кількістю включень реконструкцій $c(2 \times 4)$ та 2×2 у повній відповідності з попередніми роботами нашої лабораторії [16–18] та інших авторів [19–22]. Ці зображення були використані для латерального (в площині поверхні) та вертикального (перпендикулярно до площини поверхні) калібрування нашого СТМу, використовуючи відомі розміри 0,8 нм \times 3,2 нм елементарної комірки $c(2 \times 8)$ та висоту 0,33 нм одноатомної сходи на реконструйованій поверхні Ge(111).

Електронна оже-спектроскопія (ЕОС) була інструментом елементного аналізу поверхні зразка. Для її реалізації поверхня опромінювалася первинними електронами з енергією 3 кеВ, а оже-електрони потрапляли в аналізатор типу “циліндричне дзеркало” і після енергетичної фільтрації детектувалися вторинним електронним помножувачем. В результаті, були одержані оже-спектри в диференційному EdN/dE режимі.

Навіть якщо атомарно чиста поверхня знаходиться в НВВ середовищі, на ній повільно накопичуються забруднення (в основному вуглеводневі молекули залишкової атмосфери вакуумної камери). Після одноденного перебування початково чистого зразка в таких умовах, ці молекули перешкоджали роботі СТМу, оскільки вносили нестабільність в тунельний проміжок між поверхнею зразка та вістрям. Ця проблема могла бути усунена повторенням повної процедури приготування германієвої поверхні, що наведено вище. В ролі альтернативи, можна здійснити одиночне прогріван-

ня зразка до 900 К. Це також вирішувало проблему нестабільності тунельного проміжку, проте невелика частка площі зразка виявлялась вкритою поверхневим шаром із надструктурою, яку до цього часу не було описано в літературі. При цьому, на решті (тобто більшій частині площі) поверхні зразка спостерігалась атомарно чиста реконструйована поверхня Ge(111) та були відсутні будь-які адсорбати.

3. 2D поверхневий шар на Ge(111)

Цикли іонного бомбардування та прогріву, як зазначено в розділі Експеримент, давали реконструйовану поверхню Ge(111) з атомарно гладкими терасами “t” шириною більше, ніж 100 нм, що були розділені одноатомними сходишками “s” (рис. 1, а). Масштаб цього зображення є надто грубим, що унеможливило спостереження атомарної структури. Якщо поверхня Ge(111)-с(2 × 8) залишалась у нашій вакуумній камері протягом тривалого часу (як правило один або два дні), після чого була “очищена” від накопичених залишкових забруднень шляхом однократного прогріву при температурі 900 К протягом декількох хвилин, то зовнішній вигляд певної невеликої кількості поверхневих ділянок змінився досить кардинально (рис. 1, б). В даному випадку, двовимірна (позначено як 2D) гексагональна суперґратка чітко спостерігається на крайній лівій терасі при розмірі зображення 125 нм × 125 нм. В подальшому будемо називати цю структуру 2D поверхневим шаром або ж просто суперґраткою. Для полегшення візуального сприйняття, цю суперґратку підкреслено сіткою чорного кольору у верхньому лівому кутку зображення, а також детально проілюстровано у вставці з розміром 25 нм × 25 нм. Важливо відзначити, що латеральна періодичність 2D поверхневого шару є на порядок більшою за типову міжатомну відстань на чистій поверхні Ge(111).

З метою розкриття деталей будови поверхні в атомарному масштабі, нами також було одержано СТМ-зображення (рис. 2) із атомною роздільною здатністю (поле зору 25 нм × 25 нм). На рис. 2, а продемонстровано репрезентативну ділянку поверхні чистого германію: видно дві атомарно гладкі тераси та одноатомна сходишка “s”, що їх розділяє. Також видно типові реконструкції поверхні Ge(111): c(2 × 8), що є основним станом

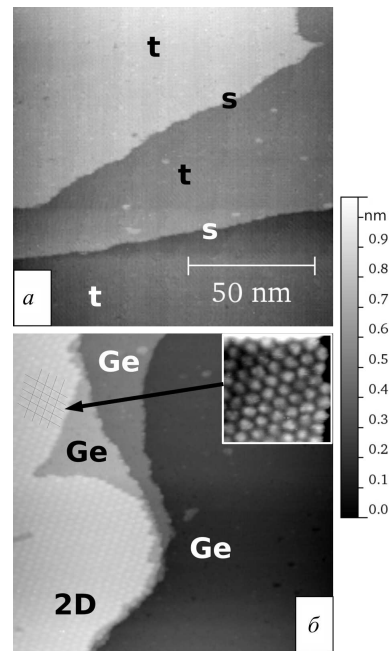


Рис. 1. СТМ-зображення великого масштабу (поле зору 125 нм × 125 нм) поверхні Ge(111): а – типова ділянка після повної процедури приготування зразка; б – спеціально вибрана ділянка після повної процедури приготування зразка, витримки в умовах НВВ та додаткового циклу прогріву до 900 К. Чорна сітка та вставка з розміром 25 нм × 25 нм демонструють нову 2D гексагональну суперструктуру. Праворуч подано шкалу висота–колір, що є спільною для обох зображень. Тунельна напруга на зразку: +2 В; тунельний струм 0,3 нА

ідеальної поверхні Ge(111) в умовах НВВ (елементарну комірку виділено білою лінією), а також споріднені структури, що з’являються внаслідок наявності дефектів: c(2 × 4) виділено чорним та 2 × 2 виділено білим. На відповідному поперечному перерізі, виміряному уздовж чорної штрихової лінії (наведено праворуч від СТМ-зображень на рис. 2), видно атомарний рельєф чистої поверхні германію, а також одноатомну сходишку, що розділяє верхню та нижню тераси.

На рис. 2, б наведено репрезентативну ділянку із частковим покриттям 2D поверхневим шаром, ідентичним до того, що спостерігався на рис. 1, б. В даному випадку, чиста поверхня Ge із великою кількістю дефектів знаходиться між двома фрагментами 2D поверхневого шару (в правому верхньому та лівому нижньому кутках зображення). Періодичність рельєфу суперґратки підкреслено

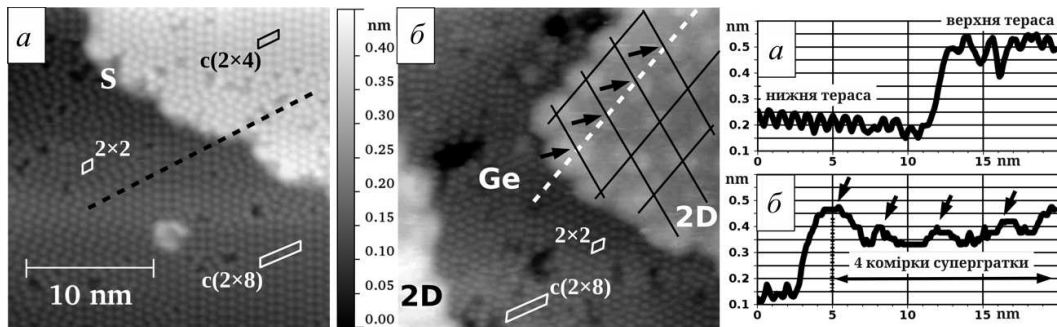


Рис. 2. СТМ-зображення із атомною роздільною здатністю (поле зору 25 нм × 25 нм): *a* – чиста реконструйована поверхня Ge(111), тунельна напруга на зразку +2,5 В; тунельний струм 0,3 нА. Присутні структури $c(2 \times 8)$, $c(2 \times 4)$ та 2×2 , елементарні комірки яких промарковано відповідним чином. Одноатомну сходинку між верхньою та нижньою сусідніми терасами позначено як “S”, *б* – суміш чистого Ge та 2D гексагонального поверхневого шару, тунельна напруга на зразку +2 В; тунельний струм 0,3 нА, окреслено елементарні комірки 2×2 та $c(2 \times 8)$ на чистому Ge та 2D суперґратка максимумів висоти (сітка чорного кольору). Праворуч від СТМ-зображень подано поперечні перерізи висота–відстань, виміряні уздовж штрихових ліній на відповідних ділянках поверхні. Максимуми висоти на поперечному перерізі (*б*) відзначені чорними стрілками. Шкала висота–колір є спільною для обох зображень

сіткою, накладеною на зображення у верхньому правому кутку на рис. 2, *б*. Поперечний переріз уздовж білої штрихової лінії (наведено праворуч від СТМ зображень) виявляє висоту сходинки приблизно в 0,3 нм між чистою германієвою підкладкою та 2D поверхневим шаром. Це значення є лише трохи меншим за висоту одноатомної сходинки на даній германієвій підкладці (тобто 0,33 нм) і недвозначно вказує на одноатомну товщину 2D поверхневого шару.

З наведених даних можна оцінити основні параметри періодичного рельєфу 2D суперґратки, що спостерігається на певних вибраних ділянках нашого зразка. По суті, це – гексагональна ґратка максимумів висоти (яскравості на зображенні) з елементарними векторами трансляції, що повернуті на 30° відносно елементарних векторів трансляції реконструкцій 2×2 , $c(2 \times 8)$ та об’ємної (нереконструйованої) площини Ge(111). На поперечному перерізі *б* амплітуда вигину 2D поверхневого шару по висоті не перевищує 0,1 нм, що значно нижче за висоту одноатомної сходинки між сусідніми терасами чистої германієвої підкладки (як на перерізі *a*). Латеральна періодичність розташування максимумів висоти суперґратки становить приблизно 3,8 нм, що є на порядок більшим за типову планарну міжатомну відстань. Важливо відзначити певну нерегулярність форми та розміщення максимумів висоти 2D суперґратки, що помітно на зображенні та поперечному перерізі 2, *б*, та

ускладнює точне визначення періодичності та амплітуди вигину цієї нової поверхневої структури.

4. Вольт-залежна СТМ 2D поверхневого шару

Далі ми досліджуємо однорідну ділянку, вкриту 2D поверхневим шаром. Різні частини рис. 3 показують одну й ту саму ділянку на поверхні зразка (за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу та артефактів п’езосканера). На рис. 3, *a* наведено зображення надструктури при напрузі на зразку рівній +3 В. За даних умов тунелювання, суперструктура виглядає аналогічно, як і на рис. 1, *б* та 2, *б*, тобто як періодично вигнута гексагональна 2D суперструктура із латеральною періодичністю близько 3,8 нм та амплітудою вигину до 0,1 нм.

Нерегулярна природа суперґратки, яку було помітно на рис. 2, *б*, проявляється особливо яскраво при помірно низьких тунельних напругах, що продемонстровано на рис. 3, *б–д*. При +2,5 В (рис. 3, *б*) кожен максимум яскравості у вузлі суперґратки розпадається на декілька яскравих об’єктів атомного масштабу. Їхня кількість, форма та розташування є випадковими, як демонструють поперечні перерізи *в1*, *е1* та *ж1*. Зокрема, спостерігаються вузли суперґратки лише з одним яскравим об’єктом або взагалі без жодного такого об’єкта. При цьому слід зауважити, що перехід між різними типами зображень, як між 3, *a* та 3, *б*, може

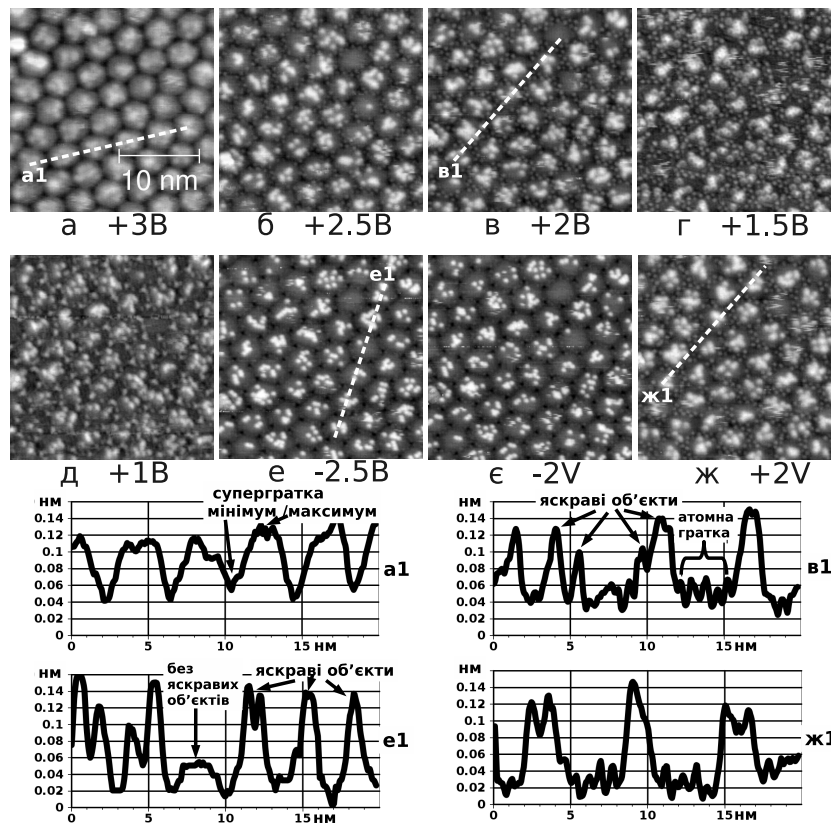


Рис. 3. СТМ-зображення 2D поверхневого шару, одержаних при різних тунельних напругах на зразку. Розмір всіх зображень $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, показано одну й ту саму ділянку поверхні, за винятком невеликих зсувів внаслідок термодрейфу та артефактів п'езосканера. Тунельна напруга на зразку: $+3 \text{ V}$ (а); $+2,5 \text{ V}$ (б); $+2 \text{ V}$ (в); $+1,5 \text{ V}$ (г); $+1 \text{ V}$ (д); $-2,5 \text{ V}$ (е); -2 V (є); $+2 \text{ V}$ (ж). Тунельний струм: $0,3 \text{ nA}$. Знизу наведено поперечні перерізи, виміряні уздовж відповідно означених штрихових ліній. Перерізи *в1* та *ж1* було виміряно уздовж фізично ідентичного положення на поверхні

відбуватися також і при нижчих тунельних напругах, залежно від стану вістря СТМу (тобто не обов'язково між $+3 \text{ V}$ та $+2,5 \text{ V}$).

Подальше зниження позитивної тунельної напруги до $+2 \text{ V}$ на рис. 3, в та до $+1,5 \text{ V}$ на рис. 3, г давало зображення із формою та розташуванням малих яскравих об'єктів, що не збігалися між собою та зображенням на рис. 3, б. Також, на рис. 3, б-г можна помітити певну ґратку атомного масштабу в області мінімумів висоти суперґратки (одну таку область позначено на поперечному перерізі *в1*). Ця атомна ґратка не має дальнього порядку, а її локальна періодичність є близькою до $0,8 \text{ nm}$, що наряду із її типом симетрії нагадує поверхневу ґратку реконструкції 2×2 поверхні Ge(111). На рис. 3, д при $+1 \text{ V}$ різноманітні особливості атомного масштабу на СТМ-зображенні

є доволі нерегулярними в той час, як їхній розподіл за яскравістю все ще дає змогу розпізнати суперґратку. Через малу відстань між вістрями та поверхнею при тунельній напрузі $+1 \text{ V}$ (для даної конфігурації СТМ вістря) відбувався механічний контакт із поверхнею (дряпання), що заважало стабільному одержанню зображень.

При негативних тунельних напругах на зразку: $-2,5 \text{ V}$ на рис. 3, е та -2 V на рис. 3, є малі яскраві об'єкти є також присутніми на СТМ-зображеннях, при цьому вони виглядають більш різкими та контрастними по відношенню до перепадів висоти (яскравості) суперґратки. Форма та розташування цих об'єктів навколо вузлів суперґратки є різними на зображеннях 3, е та 3, є, також вони не збігаються з тими, що були отримані при позитивних напругах на зразку (3, б-г). Періоди-

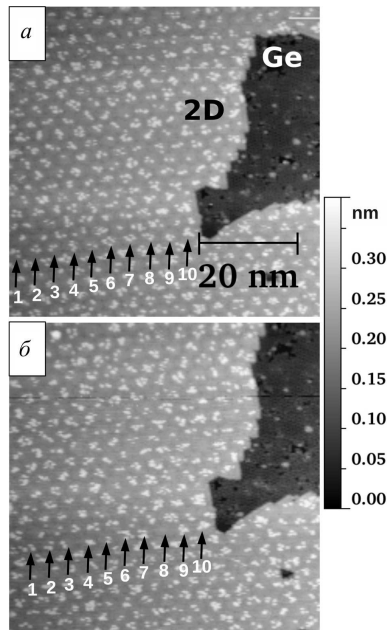


Рис. 4. Два послідовних СТМ-зображення, одержаних на одній ділянці поверхні Ge(111) площею 62 нм × 62 нм, що включає значну ділянку, вкриту 2D поверхневим шаром. Помітно невеликий зсув між зображеннями (а) та (б), внаслідок термодрейфу та артефактів п'єзосканера СТМу. Тунельна напруга на зразку – 2,5 В, тунельний струм 0,3 нА. 10 одних і тих самих вузлів суперґратки промарковано нумерованими стрілками

чна атомарна ґратка проміж вузлів суперґратки є ледь помітною при негативних тунельних напругах на зображеннях 3, е та 3, е. Цікаво, що повторне одержання зображення при напрузі +2 В (рис. 3, ж), такої ж як і у випадку (рис. 3, в), не дає ідентичної топографії поверхні. В цьому можна переконатись аналізуючи поперечні перерізи *в1* та *ж1*, які було виміряно уздовж фізично ідентичних відрізків на поверхні зразка. Отже, результати нашого вольт-залежного СТМ дослідження свідчать про те, що форма та розташування яскравих об'єктів на рис. 3, б–ж не є специфічними для кожного значення тунельної напруги (іншими словами, для конкретного діапазону енергій тунелюючих електронів), а натомість відображають динамічну природу 2D поверхневого шару при 300 К.

Порівняння рис. 3, в та рис. 3, ж виявляє стабільність атомарної ґратки, що спостерігається між динамічними максимумами яскравості суперґратки, та нагадує Ge(111)-2 × 2. Такі зображення наводять на думку про реконструйований стан

германієвої підкладки під 2D поверхневим шаром. Зокрема, це може бути Ge(111)-2 × 2 без дальнього порядку, аналогічно до ситуації, яка спостерігається на атомарно чистих ділянках германієвої підкладки (рис. 2, б). Причина невидимості доменів 2 × 2 при високій тунельній напрузі (рис. 3, а) та їхньої появи при нижчих тунельних напругах (рис. 3, б–г, ж) може полягати в прозорості 2D поверхневого шару для тунелюючих електронів на відповідних ділянках поверхні. Зокрема, мінімуми висоти/яскравості суперґратки можуть характеризуватись відсутністю або ж доволі низькою густиною вільних електронних станів у діапазоні до 2,5 еВ від рівня Фермі зразка. В такому випадку електрони тунелюють безпосередньо в підкладку, яка і проявляється у відповідних частинах СТМ-зображення. Також, подібний ефект “прозорості” вже був зафіксований нами раніше для двовимірних острівців вісмуту нанометрового масштабу на такій самій підкладці Ge(111) [17, 18]. Слід наголосити на необхідності виваженості при інтерпретації такої “прозорості” як наслідку відсутності електронних станів у певному енергетичному діапазоні (іншими словами локальної забороненої зони), оскільки альтернативне пояснення може полягати в спеціальній формі хвильових функцій електронних станів зразка та вістря, зокрема таких, що випадково будуть давати близькій до нуля матричний елемент тунелювання. В разі такого збігання буде усунено пряме тунелювання електронів між вістряма та 2D поверхневим шаром навіть за відсутності забороненої зони в останньому.

Для додаткового підтвердження динаміки суперґратки ми одержали два СТМ-зображення у зайнятих станах однієї й тієї самої ділянки поверхні при незмінній тунельній напрузі (–2,5 В, рис. 4). Зображення 4, а та 4, б були одержані безпосередньо одне за одним, проте поле зору є трохи зміщеним через неможливість повністю позбутися термодрейфу та артефактів п'єзоелектричної позиціонуєчої системи СТМу. Незважаючи на це, геометрична конфігурація межі між ділянкою чистого Ge та 2D поверхневого шару дозволяє однозначну ідентифікацію кожного конкретного вузла суперґратки на обох зображеннях (10 послідовних вузлів відзначено пронумерованими стрілками). Аналогічно до відповідних зображень на рис. 3, тут також спостерігаються різноманітні яскраві об'єкти атомного масштабу. Детальний

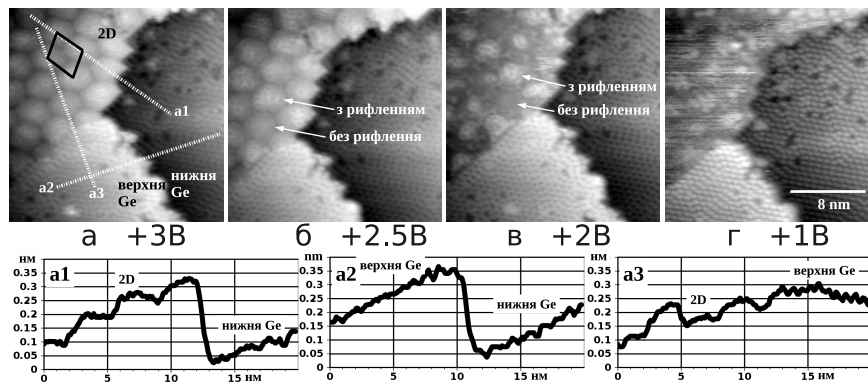


Рис. 5. СТМ-зображення Ge(111) з двома сусідніми терасами (верхньою та нижньою). Нижня тераса є частково вкритою 2D поверхневим шаром, який безпосередньо межує із одноатомною сходинкою. Розмір зображень 25 нм × 25 нм, помітні невеликі зсуви поля зору внаслідок термодрейфу та артефактів п'єзосканера. Значення тунельної напруги на зразку вказано безпосередньо на кожному зображенні. Тунельний струм: 0,3 нА. Знизу наведено поперечні перерізи висота-відстань, виміряні уздовж штрихових ліній на зображенні (а)

аналіз зображень 4, а та 4, б не виявляє жодної подібності в конфігураціях цих об'єктів, зокрема один і той самий вузол суперґратки може або мати певну кількість або не мати жодного такого об'єкта на різних зображеннях (наприклад, 8-й серед маркованих стрілками). Важливо нагадати, що певна подібність стосовно яскравих об'єктів все ж таки спостерігалась між послідовно одержаними зображеннями на рис. 3. Це може бути пояснено суттєво різними часовими інтервалами, що спливають між послідовними зондуваннями однієї й тієї ж точки на поверхні зразку у випадках рис. 3 та рис. 4 (1 хвилина та 10 хвилин відповідно), оскільки різні площі сканованих ділянок (25 нм × 25 нм та 62 нм × 62 нм) вимагають різного часу сканування повного растру. Виглядає логічним, що в разі перебігу певних динамічних процесів стохастичної природи на поверхні на зразку (проявом яких є постійна зміна конфігурації малих яскравих об'єктів), із плином часу буде спостерігатися все менше подібності між СТМ-зображеннями однієї й тієї самої ділянки поверхні.

Як вже зазначалось, СТМ-зображення 2D суперґратки проявляють суттєву залежність від стану зондуючого вістря. Це також демонструє і рис. 5, на якому подано СТМ-зображення у вільних станах однієї й тієї ж ділянки із частковим покриттям 2D поверхневим шаром при різних тунельних напругах. При +3 В на рис. 5, а, цей шар зображено аналогічно як і при ідентичній тунельній напрузі на рис. 3, а, тобто ми бачи-

мо вигнутий по висоті поверхневий шар, у вигляді гексагонального масиву максимумів висоти із періодичністю приблизно 3,8 нм. Проте при +2,5 В (рис. 5, б) проявляється слабке рифлення, що накладається на основний періодичний вигин поверхні, а вже при +2 В на рис. 5, в, воно стає домінуючим в топографії 2D поверхневого шару. При +1 В на рис. 5, г, коли вістря є особливо наближеним до поверхні, латеральна роздільна здатність на реконструйованих ділянках Ge(111) є значно кращою, ніж на зображеннях 5, а-в (всі атоми Ge зовнішнього шару, так звані адатоми, розрізняються абсолютно чітко), в той час як сканування області 2D відбувається досить нестабільно внаслідок механічного контакту вістря із поверхнею. Настання такого контакту (фактично шкрябання) при тунельній напрузі порядку +1 В на зразку також відбувалось і при одержанні серії зображень на рис. 3. Цей ефект може бути наслідком малої кількості вільних електронних станів ближче до рівня Фермі в 2D поверхневому шарі, або малого матричного елемента тунелювання, побудованого на його хвильових функціях та хвильових функціях платино-іридієвого вістря-зонда.

СТМ-зображення 5, б та 5, в є якісно подібними до 3, б та 3, в, оскільки на них не проявляються малі яскраві об'єкти або ґратка атомарного масштабу. Але рифлення, що спостерігається на зображеннях 5, б та 5, в, та яке є ледь помітним на зображенні 5, а, має імовірно те саме походже-

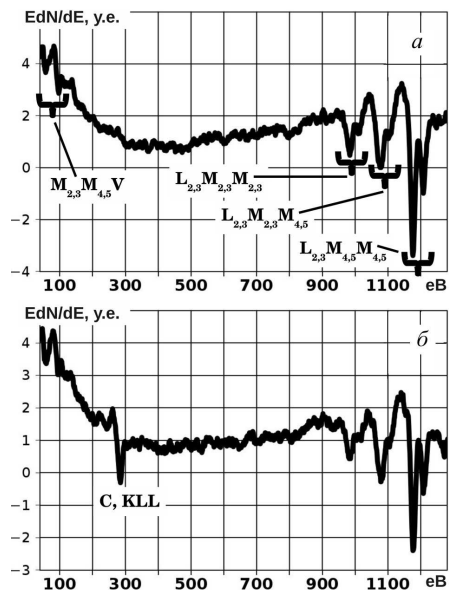


Рис. 6. Оже-спектри Ge(111) в атомарно чистому стані (а) та із вуглецевим забрудненням (б). Спектри EdN/dE були одержані в режимі аналогового диференціювання. Піки в спектрах промарковано відповідно до ідентифікованих оже-переходів, які збуджувались за допомогою первинних електронів з енергією 3 кеВ

ння, що й малі атомарні об'єкти на рис. 3. Таке припущення є можливим через нерегулярну конфігурацію рифлення та його відсутність навколо деяких вузлів суперґратки (позначено два вузли: з рифленням та без нього). Різні типи зображень (як на рис. 3 та рис. 5) можуть з'являтися завдяки різним станам вістря СТМу, що є загальновідомою апаратною невизначеністю в СТМ експериментах, та не піддається практичному контролю.

В поле зору на рис. 5 потрапляють дві сусідні тераси германієвої підкладки, розділені одноатомною сходинкою, причому нижня тераса є частково вкритою 2D суперґраткою. Остання прилягає до одноатомної сходинки в нижньому лівому кутку зображення, формуючи “однорівневу” межу між 2D поверхневим шаром та реконструйованою поверхнею Ge(111). Ми можемо порівняти три типи границь, шляхом вимірювання відповідних поперечних перерізів на рис. 5, а: між ділянками однієї й тієї самої тераси без та з 2D суперструктурою (а1), одноатомна сходинка на підкладці Ge(111) (а2), і нарешті границя між 2D поверхневим шаром на нижній терасі та чистою германієвою поверхнею на верхній терасі (а3).

Поперечний переріз а1 підтверджує висоту 2D поверхневого шару над германієвою підкладкою приблизно 0,3 нм, що збігається зі значенням, одержаним з даних рис. 2, б. Це трохи менше за стандартну висоту одноатомної сходинки на реконструйованій поверхні Ge(111), рівної 0,33 нм та представленій як реперний вимір на перерізі а2. Також підтверджується гексагональна періодичність суперґратки рівна приблизно 3,8 нм та амплітуда вигину до 0,1 нм аналогічно до даних поперечних перерізів на рис. 2 та рис. 3. Різниця по висоті між 2D поверхневим шаром та чистим германієм для вищої тераси на перерізі а3 становить менше 0,05 нм, що добре узгоджується із висотою сходинок на перерізах а1 та а2.

Частини всіх трьох поперечних перерізів на рис. 5, позначені як “нижня Ge” та “верхня Ge” є, по суті, контурами атомарно гладкої германієвої поверхні, рельєф якої відображає розташування окремих адатомів, що є складовими реконструкції $c(2 \times 8)$, $c(2 \times 4)$ та 2×2 поверхні Ge(111). Ці адатоми погано розрізняються при більш високій позитивній тунельній напрузі (рис. 5, а), проте краще при зниженні тунельної напруги в ряді зображень 5, а, 5, б, 5, в, 5, г. Це дозволяє визначити кристалграфічну орієнтацію підкладки, зокрема поперечний переріз а3 збігається із напрямом елементарного вектора трансляції в площині Ge(111). На зображенні 5, а виділено елементарну комірку суперґратки, що демонструє кут, рівний 30° , між елементарними векторами трансляції 2D суперґратки та Ge(111). Це спостереження також узгоджується з даними рис. 2, б.

5. Обговорення

Результати, наведені в попередньому розділі, доводять існування певної нової двовимірної поверхневої структури (оскільки характеризується субатомною амплітудою вигину по висоті менше 0,1 нм) із гексагональною періодичністю в площині поверхні, рівною 3,8 нм та примітивними векторами трансляції, повернутими на 30° по відношенню до підкладки Ge(111). Такі параметри є кардинально відмінними від усіх відомих раніше реконструкцій $c(2 \times 8)$, $c(2 \times 4)$ та 2×2 чистої германієвої поверхні (111), що негайно піднімає питання про присутність певних забруднень. Вуглець був єдиною домішкою, що вносилася на поверх-

ню нашого зразка із атмосфери залишкових газів нашої вакуумної камери. Це демонструють оже-спектри на рис. 6, *a* – спектр атомно чистої поверхні Ge(111), *б* – спектр сильно забрудненої поверхні зразка. На рис. 6, *a* можливо ідентифікувати лише піки, які пов'язані із оже-переходами в германії, які промарковані відповідним чином: $M_{2,3}M_{4,5}V$, $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$, $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$ та $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$. Якщо зразок витримувався протягом достатнього часу в нашій НВВ камері, то додатково з'являвся також і KLL оже-пік вуглецю, що чітко видно на рис. 6, *б*. При цьому, в спектрі не спостерігається ніяких інших піків, крім пов'язаних із вуглецем та германієм, таким чином доводячи, що вуглець є дійсно єдиним забрудненням поверхні в наших експериментах.

Час витримки поверхні в НВВ умовах, необхідний для одержання окремих фрагментів (рис. 1, *б* та 2, *б*) був на порядок менший за той, що дає рівень вуглецевого забруднення як на рис. 6, *б*. Оже-спектр, одержаний на зразках, зображених на рис. 1, *б* та 2, *б* виглядав так само, як і на рис. 6, *a*. Оскільки накопичення вуглецю є доведеним завдяки рис. 6, *б*, було зроблено висновок про присутність вуглецю на поверхні у випадках на рис. 1, *б* та 2, *б*, проте у кількостях, які дають сигнал в оже-спектрі нижче рівня шуму реєстраційної апаратури. Така оцінка корелює з невеликою відносною часткою поверхні, зайнятою 2D надструктурою, яка могла бути знайденою лише після перебору великої кількості випадково вибраних поверхневих ділянок на зразку. Також, слід зауважити, що температура прогріву зразка, рівна 900 К, узгоджується із можливістю атомів вуглецю інтенсивно дифундувати по поверхні та компактно збиратися в окремих місцях, розділених значними відстанями.

Ми спостерігаємо 2D поверхневий шар, який має одноатомну товщину (що випливає з висоти його поверхні, рівної 0,3 нм, над германієвою підкладкою), а також є атомарно гладким, оскільки амплітуда вигину його поверхні не перевищує 0,1 нм, що значно нижче за висоту одноатомної сходинки. Останнє є формальною підставою для позначення цього шару як двовимірного. Припускаючи, що клаптики 2D поверхневого шару складаються з вуглецю, буде природно розглядати його як графен (в подальшому позначатимемо його як g-C). Відомо, що графен може формуватись на металічних

підкладках при підвищених температурах внаслідок піролізу різних вуглеводневих молекул, що адсорбуються на поверхню із газової фази [3]. Іншою альтернативою є сегрегація вуглецю на поверхню металу з його об'єму (в разі наявності). Оскільки в наших експериментах використовувались пластини Ge(111) високої чистоти (придатні для виробництва мікроелектронних приладів), можна вважати, що g-C було сформовано за рахунок піролізу вуглеводневих молекул із залишкової атмосфери вакуумної камери.

Хоча можливий шар g-C є гладким на атомному рівні, він, в той же час, не є абсолютно гладким. Субатомна амплітуда вигину (до 0,1 нм) із гексагональною періодичністю становить приблизно 3,8 нм, що є на порядок більше за типові між-атомні відстані, нагадують g-C на металічній підкладці у випадку неузгодженості періоду ґраток та сильної взаємодії субстрат-підкладка (наприклад, g-C/Ru(0001) [23–26]). У такій системі вертикальний вигин виникає внаслідок просторово періодичного сильного/слабкого зв'язку між графеном та металом, при цьому латеральна конфігурація вигину повторює ґратку збігання між g-C(0001) та Ru(0001). У випадку g-C/Ge(111) ми маємо дві періодичні структури: об'ємно-подібна (нереконструйована) Ge(111) з планарною періодичністю 0,4 нм та g-C(0001) з планарною періодичністю 0,246 нм. На рис. 7, *a* ці дві кристалічні структури накладені одна на одну, атоми Ge показані зафарбованими чорним малими колами, положення атомів C визначається кутками шестикутників, що складають графенову площину. Згідно з даними рис. 2, *б* та рис. 5 суперґратка вигину площини g-C повернута на 30° відносно Ge(111), що в моделі рис. 7, *a* фіксує напрямок примітивних векторів трансляції g-C(0001) під кутом 30° відносно примітивних векторів трансляції Ge(111).

Модель на рис. 7, *a* демонструє латерально періодичну атомну геометрію інтерфейсу між g-C(0001) та об'ємно-подібною площиною Ge(111). Якщо в певному місці атом вуглецю розташований безпосередньо над атомом германію, то внаслідок незбігання періодичностей ґраток така ситуація не може бути реалізованою на усій поверхні підкладки. А саме, інші взаємні розташування атомів C та Ge будуть також траплятись в інших місцях, наприклад: центр шестикутника ґратки g-C безпосередньо над атомом Ge підкладки, а та

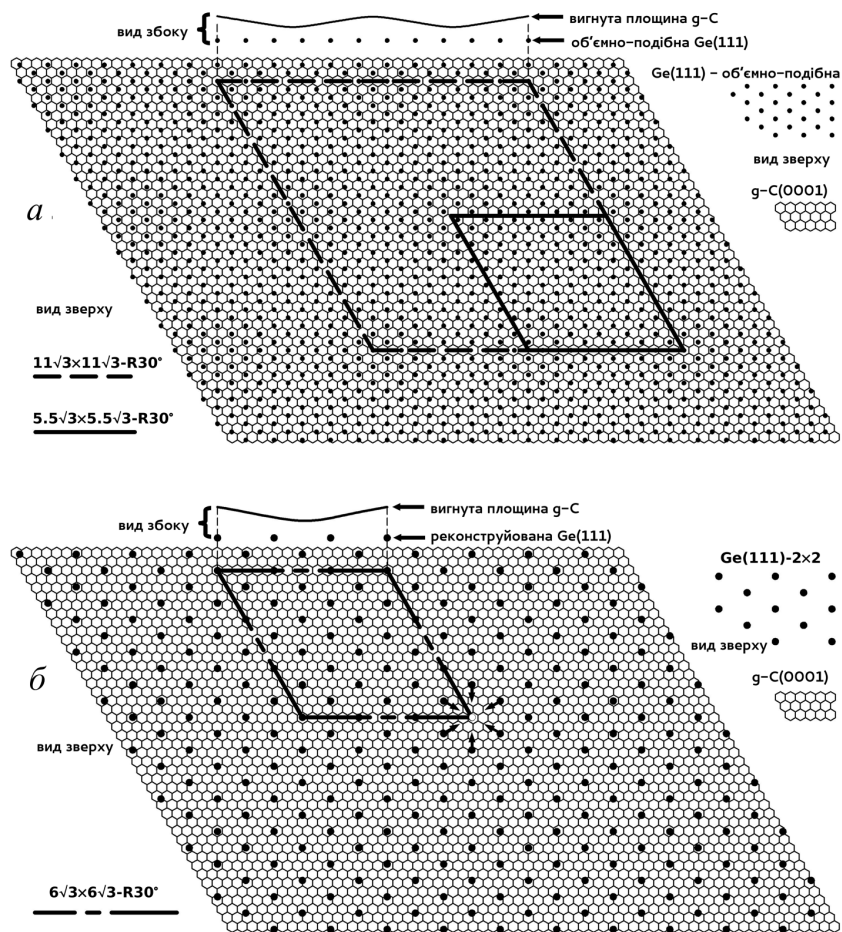


Рис. 7. Вид зверху та вигляд збоку ґратки g-C(0001), накладеної на ґратку підкладки Ge(111) в різних станах: *a* – нереконструйована об’ємно-подібна атомна площина Ge(111); *б* – Ge(111)-2×2. В обох випадках показано тільки зовнішній шар атомів Ge: *a* – малі зафарбовані чорним кола означають атоми Ge в положеннях, характерних для об’єму кристала; *б* – великі зафарбовані чорним кола означають адатоми Ge в структурі найвищого атомного шару реконструкції 2×2. Ґратка g-C(0001) зображена набором шестикутників, в кожному кутку яких розміщено атом C. Суперкомірки $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$, $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} - R30^\circ$ та $11\sqrt{3} \times 11\sqrt{3} - R30^\circ$ позначені, відповідно, суцільною, штрих-крапковою та штриховою лініями. Малі чорні стрілки в (*б*) позначають додаткові рівноважні положення для сусідніх адатомів, що з’являються у випадку відсутності єдиного адатома, позначено незафарбованим колом. Види збоку показують рельєф по висоті (якісно, не в масштабі) графенової площини над зовнішніми атомами Ge уздовж елементарних комірок суперструктур

кож усі проміжні несиметричні варіанти взаємного розташування атомів C та Ge. Всі ці розташування будуть повторюватися із поверхневою періодичністю, ідентичною до ґратки збігання, яка буде визначатися латерально збігаючими цілочисельними наборами елементарних комірок підкладки та графену.

Якщо площини Ge(111) та g-C(0001) повернуті на 30° відносно одна одної, то атоми Ge зустрічаються із періодичністю 0,693 нм (комірка $R30^\circ$)

уздовж напрямку примітивного вектора трансляції g-C (напрямок [1000]). Існує надзвичайно точне збігання по довжині між 11-тю комітками $R30^\circ$ підкладки Ge(111) та 31-ма примітивними комітками g-C(0001): $11 \times 0,693 = 7,623$ та $31 \times 0,246 = 7,626$ (за умови округлення до третього знаку після коми). Довжина сторони комірки $R30^\circ$ дорівнює $\sqrt{3}$ довжини сторони примітивної комірки Ge(111), отже, описане вище збігання приводить до існування g-C/Ge(111) $11\sqrt{3} \times 11\sqrt{3} - R30^\circ$

поверхневої надструктури. Її латеральна періодичність становить 7,6 нм, що є в $11\sqrt{3}$ разів довше за 0,4 нм, тобто за довжину примітивного вектора трансляції в об'ємноподібній площині Ge(111). Величина 7,6 нм не узгоджується із періодичністю суперґратки 3,8 нм на одержаних СТМ-зображеннях. Це протиріччя можна розв'язати шляхом тривіального арифметичного узгодження інших наборів комірок підкладки та графену. Зокрема, достатньо непогано узгоджуються із графеновою ґраткою 5 або 6 комірок $R30^\circ$: $5 \times 0,693 = 3,465$ та $14 \times 0,246 = 3,444$, або $6 \times 0,693 = 4,158$ та $17 \times 0,246 = 4,182$. Це означає, що хоча атомна геометрія інтерфейсу g-C/Ge(111) повторюється із дуже високою точністю кожні 7,623 нм, також відбувається і повторення із задовільною точністю лише на половині цієї довжини, тобто на половині суперкомірки $11\sqrt{3}$ періоду. Детальний аналіз атомарної моделі на рис. 7, а дійсно засвідчує, що шестикутники в площині g-C з'являються центрованими над атомами Ge не тільки в кутках суперкомірки $11\sqrt{3} \times 11\sqrt{3} - R30^\circ$, а й також і в її центральній частині та на середині її сторін. Результуюча суперґратка буде, таким чином, характеризуватися коміркою $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$ (суцільна лінія на рис. 7, а), яка має латеральний період рівний 3,811 нм, що чудово узгоджується із суперґраткою, яку ми спостерігаємо за допомогою СТМ на нашому зразку. Це узгодження є фактично вирішальним аргументом на користь ідентифікації графену!

Хоча нам не вдається розрізнити кристалічну ґратку графену за допомогою СТМ, ми ідентифікуємо її параметри, виходячи з відомих параметрів підкладки та вимірних параметрів (орієнтація та періодичність) конфігурації вигину площини g-C. Концептуально, це є розв'язанням символічного рівняння з одним невідомим: (невідома ґратка) + (відома ґратка) = (суперґратка). Структура інтерфейсу, запропонована на рис. 7, а, є системою плівка/підкладка із величезною неузгодженістю ґраток: примітивні вектори трансляції в площині Ge(111) дорівнюють 0,4 нм, а в площині g-C(0001), відповідно, 0,246 нм. Така неузгодженість, як правило, перешкоджає гетероепітаксійному росту плівки, проте у випадку графену як матеріалу плівки, такий ріст реалізується завдяки екстраординарній міцності цього 2D матеріалу. Якщо енергія інтерфейсного напруження не є достатньою для розриву шару g-C на окремі ато-

ми або ж молекулярні фрагменти, він буде формуватися на підкладці, зберігаючи свою планарну цілісність.

Використовуючи аналогію із різними металічними підкладками [3, 9] можна припустити, що найсильніший зв'язок між графеном та германієм реалізується тоді, коли атом C розташований безпосередньо над певним атомом підкладки. Така геометрична прив'язка є лише припущенням, що мусить бути підтверджено детальними розрахунками *ab initio*. Навіть якщо прив'язка найсильнішого зв'язку буде здійснюватися до іншої локальної атомної геометрії інтерфейсу, періодична латеральна зміна останньої (гарантовано незбіганням періодів двох ґраток, накладених одна на одну) буде спричиняти відповідні періодичні зміни сили зв'язку між плівкою та підкладкою. Це повинно спричиняти латерально періодичний вигин площини g-C по висоті, як і спостерігається на СТМ-зображеннях та якісно представлено атомарною моделлю інтерфейсу на рис. 7, а (вид збоку). Така ситуація має місце відповідно до СТМ-зображень при високій позитивній напрузі на зразку (рис. 1, б, 2, б, 3, а та 5, а).

Реальна структура інтерфейсу може бути більш складною, аніж це наведено на рис. 7, а, де графен накладено на нереконструйовану підкладку Ge(111). Тенденція до реконструкції поверхонь кристалів напівпровідників є загально відомим фактом, проте це відноситься до інтерфейсу напівпровідник/вакуум, в той час як інтерфейс напівпровідник/2D є до цього часу недослідженим в цьому аспекті. СТМ-зображення на рис. 3, б-г, ж можуть бути інтерпретовані як такі, на яких спостерігається підкладка Ge(111) в реконструйованому стані під шаром g-C. Це припущення базується на прозорості графену для тунелюючих електронів у відповідному діапазоні енергій, що, в свою чергу, мусить бути підтверджено *ab initio* розрахунками електронної структури системи g-C/Ge(111). На рис. 7, б ми розглядаємо g-C розміщений на реконструйованій поверхні Ge(111)- 2×2 , оскільки саме ця найпростіша реконструкція вбачається як імовірний стан поверхні, видимий на СТМ-зображеннях внаслідок ефекту прозорості графену. Окрім об'ємно термінованої площини Ge(111), реконструкція складається з двох додаткових атомних шарів: шар "rest"-та "back-bond"-атомів, а також зовнішній шар "ad"-атомів, що вичерпно описано в літературі [16, 19-22]. Зара-

ди уникнення перевантаження рисунка, виключно “ad”-атоми (адатоми) Ge зображено на рис. 7, б великими зафарбованими чорним колами, позначення ж графену залишається таким самим, як і на рис. 7, а.

На реконструйованій поверхні Ge(111)- 2×2 , адатоми розташовані безпосередньо над атомами об’ємно-термінованого шару, проте із удвічі більш довгим періодом (0,8 нм). Тому, на рис. 7, б, атоми Ge під шаром g-C розташовано удвічі рідше, аніж на рис. 7, а уздовж будь-якого напрямку в площині поверхні. Це не дає можливості будь-яким непарним наборам комірок $R30^\circ$ підкладки Ge(111) брати участь в узгодженні з будь-якими наборами комірок графенової ґратки. В цьому випадку залишається єдина реалістична можливість узгодження, а саме 6-ти комірок $R30^\circ$: $6 \times 0,693 = 4,158$ vs $17 \times 0,246 = 4,182$, яку вже було обговорено в контексті рис. 7, а. В результаті утворюється суперструктура $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} - R30^\circ$, елементарна комірка якої позначена крапко-штриховою лінією на рис. 7, б. Проте, її періодичність, що дорівнює 4,2 нм, виявляється значно більшою за одержану в експерименті, отже така конструкція не може описувати реальну структуру інтерфейсу g-C/Ge(111).

Слід зауважити, що реконструкція 2×2 поверхні Ge(111) ніколи не спостерігається в ідеальному стані, як зображено на рис. 7, б. Зазвичай вона є сильно дефектною (велика кількість відсутніх адатомів), не має дальнього порядку і складається з великої кількості некогерентних доменів. Такий стан поверхні ілюструють СТМ-зображення на рис. 2,5. В ідеальній реконструкції 2×2 адатоми не могли б змінювати своє латеральне положення, оскільки утримуються в положеннях мінімуму енергії, що нав’язуються принципом мінімізації обірваних зв’язків атомів нижчого шару. Ця “стабільність” руйнується, якщо хоча б один адатом є відсутнім (наявність адатомної вакансії), що доволі часто зустрічається на реальній поверхні. Наприклад, якщо один із адатомів (позначено незаповненим колом на рис. 7, б) є відсутнім, то сусідні адатоми можуть займати не тільки власне його місце, а також будь-які з тих, куди вказують малі чорні стрілки. В разі, якщо в такій ситуації один з адатомів змінив своє положення, то з’являються вже інші положення мінімуму енергії для адатомів далі від початкової адатомної вакансії і т.д. Такий

сценарій послідовних рухів адатомів з одного мінімуму енергії на сусідній призведе до утворення стохастичної суміші маленьких доменів $c(2 \times 8)$, $c(2 \times 4)$ та 2×2 , аналогічно до того, що спостерігається на ділянках чистої поверхні Ge (рис. 2, б, 5).

Якщо підкладка дійсно в стані суміші різноманітних доменів, як окреслено вище, то різноманітні адатоми можуть займати місця, що або корелюють, або не корелюють, із вузлами “ідеальної” ґратки 2×2 із дальнім порядком, проте в обох випадках зайняті місця будуть збігатися в проекції на площину (111) із вузлами нереконструйованої ґратки Ge(111), як і на рис. 7, а. До такого висновку можна прийти, виходячи з геометрії можливих реконструкцій Ge(111), що вичерпно обговорено в літературі [16, 19–22]. Це означає, що дійсну структуру інтерфейсу можна отримати з рис. 7, а шляхом випадкового вилучення трьох чвертей наявних атомів Ge за умови, що залишені атоми віддалені один від одного як мінімум на 0,8 нм. Оскільки залишені атоми Ge природно залишаються у вузлах ґратки нереконструйованої площини Ge(111), то знову буде формуватися ґратка збігання із коміркою $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$, ідентична до рис. 7, а. Її періодичність, рівна 3,811 нм, в $5,5\sqrt{3}$ разів більша за довжину (0,4 нм) примітивних векторів трансляції в площині об’ємно-подібної Ge(111).

Розміщення графену на багатодоменній реконструйованій підкладці Ge(111) без дальнього порядку та з певною кількістю адатомних вакансій може також пояснити динамічні зміни, що спостерігались на рис. 3, 4. Як було відзначено вище, наявність лише однієї адатомної вакансії уможливорює ланцюг змін положень адатомів з нескінченною кількістю результуючих геометричних комбінацій. Стрибки адатомів між сусідніми положеннями рівноваги на реконструйованій поверхні Ge(111) у вакуумі при 300 К є надійно встановленим фактом [16, 27]. Можна припустити, що такі стрибки можуть також відбуватися і під шаром g-C, при цьому наявність останнього може навіть понизити енергетичний бар’єр між двома сусідніми мінімумами енергії системи адатом–підкладка (перебуваючи в цих місцях адатом насичує зв’язки трьох атомів нижчого шару, так званих “back-bond” атомів). Результуючі різноманітні локальні атомні геометрії інтерфейсу можуть спричиняти сильні локальні відмінності електронної структури, що на СТМ-зображеннях може проявлятися

у вигляді малих яскравих об'єктів на фоні плавної довгоперіодної модуляції висоти графенового шару (рис. 3, 4). Ця гіпотеза має бути перевірена в майбутніх теоретичних дослідженнях електронної структури інтерфейсу з моделюванням СТМ-зображень.

Слід нагадати, що перші СТМ-спостереження (що носили приблизний та попередній характер) суперґратки g-C/Ge(111) були здійснені нами раніше [26]. В цій роботі СТМ-вимірювання здійснювалися без належного калібрування, що дало занижені результати вимірювання довжин. Таким чином, було зроблено висновок про існування суперґратки g-C/Ge(111)- 8×8 , на основі того, що 8 комірок нереконструйованої ґратки Ge(111) надзвичайно добре узгоджуються із 13-ма комітками g-C(0001): $8 \times 0,4 = 3,2$ та $13 \times 0,246 = 3,198$, якщо напрямки примітивних векторів трансляцій обох ґраток збігаються. Спостереження суперґратки g-C/Ge(111) проводилися без прив'язки до орієнтації та періодичності підкладки, як до репера. Відомо, що точне визначення відстаней за допомогою СТМ ускладнюється певними факторами. Зокрема, термодрейф механічної конструкції мікроскопа та повзучість п'єзосканера спричиняють неконтрольований рух вістря відносно досліджуваного зразка. Калібрування п'єзосканера також може змінюватися внаслідок старіння відповідного матеріалу. Всі ці фактори вносять геометричні спотворення в одержані СТМ-зображення та виміряні на них відстані. У випадку інтерфейсу g-C/Ge(111) додатковим ускладненням є стохастичний характер конфігурації максимумів висоти (яскравості), що систематично досліджено вище, і також може спотворювати результати вимірів періоди суперґратки. Результати, що були наведені в [26], мали попередній та приблизний характер без урахування всіх спотворюючих факторів. Внаслідок попереднього характеру дослідження було вибрано найпростішу та найбільш очевидну інтерпретацію у вигляді комбінації наборів комірок типу 8:13 із періодичністю 3,2 нм, що задовільно узгоджувалось із результатами вимірів.

Нинішня робота є систематичним дослідженням суперґратки g-C/Ge(111) в комбінації з частими ділянками Ge(111) на одному й тому самому СТМ-зображенні. Це дозволило виключити вплив термодрейфу та артефакти п'єзосканера, а

також провести калібрування вимірюваних довжин, використовуючи добре відомі та задокументовані міжатомні відстані в площині реконструйованої поверхні Ge(111) в ролі реперу. Також вдалося встановити орієнтацію суперґратки по відношенню до планарної атомної структури Ge(111), чого не було зроблено в нашій попередній роботі. Отже, сформулюємо остаточний результат наших спостережень: гексагональна суперґратка із періодом 3,8 нм та векторами примітивних трансляцій, розташованих під кутом 30° до векторів примітивних трансляцій в площині Ge(111). Ці параметри відповідають найкращим чином суперструктурі інтерфейсу g-C/Ge(111) $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$.

6. Висновки

У підсумку, нами було досліджено методом СТМ в умовах НВВ нову довгоперіодичну 2D поверхневу суперструктуру на підкладці Ge(111), що кардинально відрізняється від будь-яких відомих реконструкцій цієї поверхні. Ця суперструктура є гексагональною ґраткою вигину із субатомною амплітудою та періодом 3,8 нм, що відповідає суперструктурі $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$ по відношенню до нереконструйованої грані Ge(111). На основі відсутності інших забруднень зразка окрім вуглецю в нашій НВВ камері, ми пропонуємо модель цієї 2D суперструктури у вигляді шару графену, періодично вигнутого перпендикулярно до його площини згідно з ґраткою збігання Ge(111) та g-C(0001). Атоми Ge верхнього шару підкладки можуть здійснювати стрибки між великою кількістю доступних положень рівноваги при 300 К, призводячи до сильних змін локальної електронної структури, що спостерігається на СТМ-зображеннях при різних тунельних напругах. Запропонована нами атомарна модель інтерфейсу базується на інтуїтивній інтерпретації наявних експериментальних даних і має бути підтверджена майбутніми *ab initio* розрахунками рівноважної атомарної та електронної структури інтерфейсу g-C/Ge(111). Необхідними вбачаються і додаткові експерименти для остаточного підтвердження наявності графену методами раманівської та електронної спектроскопії.

Обробка усіх СТМ-зображень здійснювалась із використанням пакета програм Gwyddion, який вільно розповсюджується із відкритим

кодом та може бути завантажений із веб-сайту *gwyddion.net*. Автори висловлюють подяку І.В. Любінецькому за надання пластин Ge(111).

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov *et al.*, *Science* **306**, 666 (2004).
2. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres *et al.*, *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
3. J. Wintterlin, M.-L. Bocquet, *Surface Science* **603**, 1841 (2009).
4. U. Starke, C. Riedl, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 134016 (2009).
5. S. Aköltekin, M.El. Kharrazi, B. Köhler *et al.*, *Nanotechnology* **20**, 155601 (2009).
6. P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto *et al.*, *Applied Physics Letters* **91**, 063124 (2007).
7. A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
8. L. Simon, M Stoffel, P. Sonnet *et al.*, *Physical Review B* **64**, 035306 (2001).
9. C. Oshima, A. Nagashima, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 1 (1997).
10. A. Banerjee, H. Grebel, *Nanotechnology* **19**, 365303 (2008).
11. R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5**, 484 (1984).
12. H.E. Elsayed-Ali, X. Zeng, *Surface Science* **538**, 23 (2003).
13. G. Wang, M. Zhang, Y. Zhu *et al.*, *Scientific Reports* **3**, 2465 (2013).
14. I.V. Lyubinetzky, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin *et al.*, *Vacuum* **46**, 219 (1995).
15. I.V. Lyubinetzky, *Ukrainian Journal of Physics* **60**, 160 (2015).
16. A. Goriachko, P.V. Melnik, M.G. Nakhodkin, *Ukr. J. Phys.* **60**, 1132 (2015).
17. A. Goriachko, P.V. Melnik, A. Shchyrba *et al.*, *Surface Science* **605**, 1771 (2011).
18. A. Goriachko, A. Shchyrba, P.V. Melnik *et al.*, *Ukrainian Journal of Physics* **59**, 805 (2014).
19. R.S. Becker, B.S. Swartzentruber, J.S. Vickers *et al.*, *Physical Review B* **39**, 1633 (1989).
20. E.S. Hirschorn, D.S. Lin, F.M. Leibsle *et al.*, *Physical Review B* **44**, 1403 (1991).
21. G. Lee, H. Mai, I. Chizhov *et al.*, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **16**, 1006 (1998).
22. G. Lee, H. Mai, I. Chizhov *et al.*, *Surface Science* **463**, 55 (2000).
23. S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin, *Physical Review B* **76**, 075429 (2007).
24. A. Goriachko, H. Over, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **223**, 157 (2009).
25. B. Borca, S. Barja, M. Garnica *et al.*, *Semiconductor Science and Technology* **25**, 034001 (2010).
26. A. Goriachko, P.V. Melnik, M.G. Nakhodkin *et al.*, *Materi- alwissenschaft und Werkstofftechnik* **44**, 129 (2013).

27. A.J. Mayne, F. Rose, C. Bolis *et al.*, *Surface Science* **486**, 226 (2001).

Одержано 13.05.15

А. Горячко, П. Мельник, М. Находкин

ПРЕДЛОЖЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАФЕН/Ge(111) НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

Резюме

В работе приведены результаты экспериментальных наблюдений методом сканирующей туннельной микроскопии новой поверхностной надструктуры $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$ на подложке Ge(111). Ей присущи ярко выраженные эффекты локальной плотности электронных состояний, вызывающих сильную зависимость СТМ-изображений от туннельного напряжения, а также их динамические изменения при 300 К. Предложена интерпретация данной надструктуры как графена, который формируется в малых субмонослойных количествах путем пиролиза углеводородных составляющих остаточной атмосферы вакуумной камеры во время отжига образца Ge(111) при 900 К. Построена атомарная модель гетероэпитаксиального интерфейса графен/Ge(111)- $5,5\sqrt{3} \times 5,5\sqrt{3} - R30^\circ$, что отмечается реконструированной подкладкой Ge(111) без дальнего порядка под слоем графена, который является периодически изогнутым по высоте вследствие пространственных вариаций межатомной геометрии необыкновенно сильно несогласованных решеток Ge(111) и графен(0,001).

A. Goriachko, P.V. Melnik, M.G. Nakhodkin

A SUGGESTION OF THE GRAPHENE/Ge(111) STRUCTURE BASED ON ULTRA-HIGH VACUUM SCANNING TUNNELING MICROSCOPY INVESTIGATION

Summary

We report on the $5.5\sqrt{3} \times 5.5\sqrt{3} - R30^\circ$ overlayer superstructure observed by the scanning tunneling microscopy on the Ge(111) surface. It shows pronounced effects of the local density of states leading to the strong dependence of STM images on the bias voltage and some dynamic changes of images at 300 K. This overlayer is tentatively interpreted as graphene formed in small submonolayer amounts due to the pyrolysis of hydrocarbon constituents of the residual atmosphere of the vacuum chamber during the annealing of a Ge(111) sample at 900 K. We suggest a model of the graphene/Ge(111)- $5.5\sqrt{3} \times 5.5\sqrt{3} - R30^\circ$ heteroepitaxial interface, featuring the reconstructed Ge(111) substrate with no long-range order under the graphene layer, the latter being corrugated due to spatial variations of the interatomic geometry of the Ge(111) and graphene(0001) atomic lattices with extremely large mismatch.