

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 65.40.gh, 68.35.B-, 68.35.Dv, 68.47.De, 68.49.Jk, 68.65.Pq, 73.22.Pr, 81.05.ue

Отражение медленных электронов от графена на грани (110)Mo

М. М. Нищенко, С. В. Смольник, Н. А. Шевченко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Изучено влияние сегрегации углерода на нагретой в сверхвысоком вакууме атомно-чистой поверхности Mo(110) на отражение медленных (0–50 эВ) электронов методом спектроскопии полного тока (СПТ) и работу выхода ϕ методом контактной разности потенциалов. В процессе отжига при $T_{\text{отж}} = 1400\text{--}2000\text{ К}$ величина ϕ плавно снижается на $\Delta\phi = 0,18\text{ эВ}$ (до $4,82 \pm 0,02\text{ эВ}$), что сопровождается монотонным сдвигом двух основных минимумов в СПТ навстречу друг другу на $\Delta E = 1,2\text{ эВ}$ до значений $E = 4,8$ и $12,5\text{ эВ}$, характерных для возбуждения в графене плазмонов в π -зоне проводимости и $(\pi + \sigma)$ -валентной зоне соответственно. Минимумы свидетельствуют об эмиссии электронов в обратном направлении; их сдвиги вызваны смещением энергии π -зоны проводимости вверх, а σ -валентной зоны — вниз. Отжиг при $T_{\text{отж}} = 2200\text{--}2700\text{ К}$ не изменяет значение ϕ и все параметры СПТ, а состояние такой поверхности становится термодинамически стабильным для графена на Mo(110). Последний увеличивает число пиков отражения электронов от трёх до пяти и снижает в несколько раз коэффициент их отражения, который спадает практически до нуля при повышении E .

Вивчено вплив сегрегації вуглецю на нагрітій у надвисокому вакуумі атомово-чистій поверхні Mo(110) на відбивання повільних (0–50 еВ) електронів методою спектроскопії повного струму (СПС) і роботу виходу ϕ методою контактної різниці потенціалів (КРП). У ході відпалу при $T_{\text{відп}} = 1400\text{--}2000\text{ К}$ величина ϕ плавно знижується на $\Delta\phi = 0,18\text{ еВ}$ (до $4,82 \pm 0,02\text{ еВ}$), що супроводжується монотонним зсувом двох основних мінімумів у СПС назустріч один одному на $\Delta E = 1,2\text{ еВ}$ до значень $E = 4,8$ і $12,5\text{ еВ}$, характерних для збудження у графені плазмонів у π -зоні провідності та $(\pi + \sigma)$ -валентній зоні відповідно. Мінімуми свідчать про емісію електронів у зворотньому напрямку; їхні зсуви спричинено зміщенням енергії π -зони провідності вгору, а σ -валентної зони — вниз. Відпал при $T_{\text{відп}} = 2200\text{--}2700\text{ К}$ не змінює значення ϕ і всі параметри СПС, а стан такої по-

верхні стає термодинамічно стабільним для графену на Mo(110). Останній збільшує кількість піків відбивання електронів від трьох до п'ятьох і понижує в декілька разів коефіцієнт їхнього відбивання, який спадає практично до нуля з підвищенням E .

The effect of segregation of carbon on atomically clean surface of Mo(110) heated in ultrahigh vacuum on both the reflection of slow (0–50 eV) electrons by total current spectroscopy (TCS) and the work function ϕ by the contact potential difference are studied. During the annealing at $T_{\text{anneal}} = 1400\text{--}2000$ K, the ϕ value gradually decreases by $\Delta\phi = 0.18$ eV (up to 4.82 ± 0.02 eV), and it is accompanied by a monotonic shift of the two major minima in TCS to meet each other on $\Delta E = 1.2$ eV to the values of $E = 4.8$ and 12.5 eV, which are typical for the plasmon excitation in graphene in π -conduction band and $(\pi + \sigma)$ -valence band, respectively. Minima indicate the electrons' emission in the opposite direction, and their shifts are caused by energy shift of the conduction π -band upward and σ -valence band downwards. Annealing at $T_{\text{anneal}} = 2200\text{--}2700$ K does not change the ϕ value and all parameters of the TCS, and the status of such a surface becomes thermodynamically stable for graphene on Mo(110). Graphene increases the number of peaks of electrons' reflection from three to five, and reduces by several times the reflection coefficient, which drops almost to zero with E increasing.

Ключевые слова: графен, работа выхода, коэффициент отражения электронов, спектроскопия полного тока.

(Получено 20 апреля 2015 г.; окончат. вариант — 8 августа 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Графен (или графит толщиной в один атомный слой) привлекает пристальное внимание исследователей набором уникально высоких механических, теплофизических, электрических, оптических и других свойств [1]. Графен имеет особую электронную структуру: линейную дисперсию вблизи уровня Ферми в точке соприкосновения (π) валентной зоны и (π^*) зоны проводимости (точка Дирака) в углу первой зоны Бриллюэна. Эта топология зон приводит к экзотическим электронным свойствам: носители заряда ведут себя как релятивистские безмассовые частицы, которые проявляются в необычных явлениях, таких как аномальный квантовый эффект Холла [2, 3], баллистический перенос носителей заряда при 300 K [4], абсолютная прозрачность потенциальных барьеров в графене при нормальном падении электронов и др.

Одним из актуальных направлений физики графена является исследование электронных состояний графена, сформированного на поверхности металлов и полупроводников [5, 6]. В адсорбированной форме на металлических поверхностях графен был известен, по крайней мере, 40 лет. Формирование графена впервые наблюдали в

ходе подготовки монокристаллических поверхностей Pt и Ru в [7–11]: при высоких температурах углеродные примеси сегрегируют из объёма на поверхность и образуют графен. Важным моментом во многих последующих исследованиях был вопрос о том, как слой графена взаимодействует с металлом. Для этого необходимо знать адсорбирован ли он физически, тогда от него следует ожидать очень слабого взаимодействия с металлом, а если происходит адсорбция углерода с переносом заряда, тогда возникает сильное химическое взаимодействие. От этого зависит, сохраняется ли точка Дирака или же взаимодействие с металлом вызывает открытие запрещённой зоны, так же как и для графена, выращенного на SiC [12].

Оказалось, что монослой графена относительно легче изготовить на металлических поверхностях, чем на полупроводниковых. Тогда возникает вопрос, может ли быть использован такой «металлический путь» для применения графена в электронных устройствах. Важно знать, в какой степени графен на металле может иметь те привлекательные свойства, которые сделают его незаменимым элементом будущих нанoeлектронных систем. В этом направлении уже сделаны первые шаги [13, 14].

Графеновые слои на металлических поверхностях наиболее часто формируют двумя методами: с помощью уже упомянутого метода сегрегации растворенного в объёме углерода на поверхность и разложением углеродсодержащих молекул (этилен, метан, ацетилен, бензол, толуол и др.) на нагретом металле. Для метода сегрегации основным фактором, стабилизирующим монослой, является термодинамическая стабильность адсорбированного однослойного графена. В случае разложения молекул углеводородов на активной нагретой поверхности металла и насыщения последней углеродом [15–17] вначале формируются двумерные графеновые островки, затем они сливаются и образуют сплошную графеновую плёнку. Образование однослойного графена происходит автоматически, так как на его пассивной поверхности молекулы не адсорбируются и не диссоциируют, поэтому рост плёнки сверх одного слоя не происходит [18]. Возможность контроля процесса формирования однослойного графена «по насыщению» является преимуществом обоих методов, по сравнению с методами механического отщепления, впервые предложенного в [19], или эпитаксиального выращивания графена на монокристаллической SiC-подложке при испарении Si. Для последних образование графена не является автоматическим процессом и требуется специальный контроль как числа сформированных атомных слоёв, так и их постоянства на плоскости. В работе [20] методом CVD на монокристаллической плёнке Mo(110) в зависимости от режима получен как однослойный, так и многослойный графен.

Наиболее изученными системами металл–графен являются гра-

феновые слои на Pt(111), Ir(111), Ru(0001) и Ni(111) [21]. Для эпитаксиального выращивания графена необходимо сопрягать решётку графена ($a_{\text{Г}} = 0,246$ нм) и металла ($a_{\text{М}}$). Степень несоответствия постоянных решёток влияет на расстояние между графеном и металлом, а, следовательно, и на характер межатомной связи. Если, например, графен физически адсорбирован, то следует ожидать, что расстояние сравнимо с расстоянием между слоями 0,335 нм в объёмном графите, где действуют силы Ван-дер-Ваальса. Наименьшим несоответствием постоянных решёток ($\cong 1\%$) обладает Ni(111), имеющий гексагональную решётку с $a_{\text{М}} = 0,249$ нм. Это приводит к формированию (1×1) структуры графена на Ni(111) и уменьшению расстояния между графеном и металлом, что указывает на образование химической связи между атомами С и Ni [21]. Методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARUPS) в работах [22–24] показано, что в зонной структуре Ni(111) присутствует как π -зона, образованная из P_z -орбиталей углерода, гибридинизированных с $3d$ -орбиталями Ni, так и σ -зона, образованная из углеродных $2s$ - и $2p_{x/y}$ -орбиталей. Выяснилось, что дисперсия $E(k)$ и зонная структура адсорбированного монослоя углерода и свободно-графена отличаются. У адсорбированного графена π -зона смещена вниз более чем на 2 эВ, а σ -зона — менее чем на 1 эВ, что связывается с переносом заряда из $3d$ -зоны никеля в пустые π^* -состояния графена. Для системы Ni(111)/графен наибольшие изменения электронной структуры происходят в точке K зоны Бриллюэна: верхняя часть π -зоны на 3 эВ ниже E_{F} и поэтому не является конусообразной, как в изолированном графене. Вместо этого открывается огромная запрещённая зона с локализованными в ней электронными состояниями в результате гибридизации $2p_z$ -состояний С и $3d$ -состояний Ni. Об открытии запрещённой зоны было впервые сообщено в работе по эпитаксиальному графену на монокристалле SiC [12], где графен хоть и характеризуется линейной дисперсией π -заполненных и π^* -свободных состояний в области точки K зоны Бриллюэна [25–28], но точка пересечения π - и π^* -состояний в точке Дирака лежит ниже уровня Ферми. Это существенно ограничивает возможность его технологического применения.

Совершенно иной результат получен методом ARUPS для системы Ir(111)/графен по сравнению с Ni(111)/графен. Для этой пары несоответствие параметров решёток составляет 9,2% ($a_{\text{М}} = 0,272$ нм), и зонная структура графена остаётся практически без изменения [29]: π -зона смещается очень мало ($\cong 0,1$ эВ), а ширина запрещённой зоны $E_{\text{g}} < 0,2$ эВ, что обусловлено большим расстоянием металл–графен и слабым влиянием подложки на свойства графена. Удивительным является то, что даже малая ширина атомных террас (10–100 нм) на монокристалле не влияет на высокое совершенство плёнок графена на Ir(111) [30], так как графен «не замечает»

структуру поверхности металла и как бы «приподнят» над его поверхностью [31]. Поэтому качество такого графена по сравнению с поверхностью металлической подложки, на которой он формируется, оказывается более высоким. Слабому взаимодействию благоприятствует также заполнение электронами d -зоны в переходных металлах (Cu и Ag). Для переходных же металлов (Pd и Pt) неожиданно проявляется либо сильное, либо слабое взаимодействие с графеном, что не имеет пока даже качественного объяснения.

В этой связи представляет интерес система Mo(110)/графен, несоответствие параметров решёток которых велико и составляет 10% ($a_m = 0,274$ нм), поэтому ожидается слабое влияние подложки на свойства графена. Наиболее чувствительным к возбуждению валентных состояний является метод низкоэнергетической спектроскопии полного тока (НЭСПТ), который относится к методам вторичной эмиссионной спектроскопии. Высокая поверхностная чувствительность (до сотой доли монослоя) метода позволяет успешно применять его для контроля состояния поверхности при адсорбции на поверхности примесей и формирования монослоёв [32, 33]. Было установлено, что углерод является наиболее трудноудаляемой примесью с поверхности тугоплавких металлов, несмотря на его низкую концентрацию ($\cong 10^{-4}\%$ масс.) в объёме.

Настоящая работа посвящена изучению влияния поверхностной сегрегации углерода до «насыщения», на нагретой в сверхвысоком вакууме атомно-чистой поверхности Mo(110), на отражение медленных (0–50 эВ) электронов и работу выхода.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод низкоэнергетической спектроскопии полного тока (НЭСПТ) основан на измерении полного тока, проходящего через образец, от энергии падающих электронов при поддержании постоянного тока первичных электронов. В эксперименте снимается вольт-амперная характеристика (ВАХ)-зависимость тока, проходящего через образец, от приложенного напряжения между образцом и катодом измерительной пушки $I = f(U)$. В работе [34] показано, что основные энергетические особенности полного тока, проходящего в цепи образца, определяются особенностями отражённого тока. Полный ток, проходящий через образец I , определяется разностью тока первичных I_1 и отражённых I_2 электронов: $I = I_1 - I_2$.

Метод НЭСПТ, в отличие от оже-спектроскопии, рентгеновской и ультрафиолетовой ФЭС, не вызывает ионизацию внутренних оболочек атома, позволяет реализовать одновременно несколько каналов рассеяния электронов, является чувствительным к возбуждению валентных состояний, внутризонных и межзонных переходов,

а также к коллективным возбуждениям (плазмонам). Он позволяет исследовать энергетическую структуру плотности валентных и незаполненных электронных состояний в приповерхностной области твёрдого тела в энергетическом интервале до 15 эВ выше уровня Ферми. Однако интерпретация результатов вызывает сложности.

В работе метод СПТ использовался для получения спектра отражения медленных электронов от грани (110)Mo и от графена, сформированного на её поверхности. Исследования выполнялись в сверхвысоковакуумной (до $5 \cdot 10^{-10}$ Па) установке [35]. При отжигах давление не превышало 10^{-7} Па, а при измерениях — 10^{-9} Па. Поток электронов из трёхэлектродной пушки (катод и две диафрагмы) направлялся на исследуемый образец, расположенный на расстоянии от неё 5 мм (схема типа плоского конденсатора). Эта же пушка использовалась для измерения работы выхода ϕ методом КРП в варианте Андерсона с учётом изменения отражения электронов, но без учёта энергетического разброса электронов в пучке. Вторичные электроны попадали на ближайшую к образцу диафрагму с потенциалом 15 В, что позволяло по виду ВАХ получать информацию о полном коэффициенте вторичной эмиссии в диапазоне энергий 1–15 эВ [36].

Исследования выполнялись на образце Mo(110), полученном из монокристалла Mo, с содержанием углерода $10^{-3}\%$ масс. Образцы обезгаживались нагревом электронной пушкой в диапазоне температур 1400–2800 К, измеряемых микропирометром ВИМП-015 и термопарой ВР5-ВР20. Процессы обезгаживания и обезуглероживания контролировали масс-спектрометром МХ7301. Работу выхода измеряли относительно эталонных монокристаллов W с гранями (110) и (100), которые тщательно прогревали до высоких температур и обезуглероживали до тех пор, пока не достигалась стабилизация как значения ϕ , так и вида СПТ.

Образцы для эмиссионно-адсорбционных исследований диаметром 10 мм и толщиной 2 мм вырезали электроэрозионным способом из монокристалла молибдена ориентации (110), выращенного электронно-лучевой бестигельной зонной плавкой. Точность ориентировки $20'$, а поверхность разреза механически шлифовали и электрополировали. Для очистки от примесей монокристаллы молибдена отжигались в диапазоне 1300–2800 К ступенчато через 200 К с выдержкой в течение 1–2 ч при каждой температуре. После каждого отжига снимались ВАХ и определялось значение ϕ .

Стабильное состояние поверхности с углеродом устанавливается уже после отжига при 2000 К и не изменяется при последующем прогреве в течение 1 ч при более высоких температурах: 2400, 2500, 2600 и 2700 К. Монослой углерода на поверхности грани (110)Mo формировался путём сегрегации его из объёма, при этом её вакуумная работа выхода составляла 4,82 эВ. Атомарно-чистая грань

(110)Мо получалась обработкой в атмосфере кислорода при 1800 К в течение 4 часов и давлении кислорода $3 \cdot 10^{-5}$ Па с кратковременным повышением температуры до 2200 К. После такой обработки при последующих длительных отжигах при $T > 2200$ К не происходили изменения ВАХ и ϕ кристаллов, это позволяет утверждать, что полученные ВАХ и значения ϕ характеризуют атомарно-чистую поверхность монокристаллов молибдена, свободную от углерода и других газовых примесей, с работой выхода 5,00 эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рисунке 1 (кривая 1) приведён спектр ПТ атомарно-чистой по-

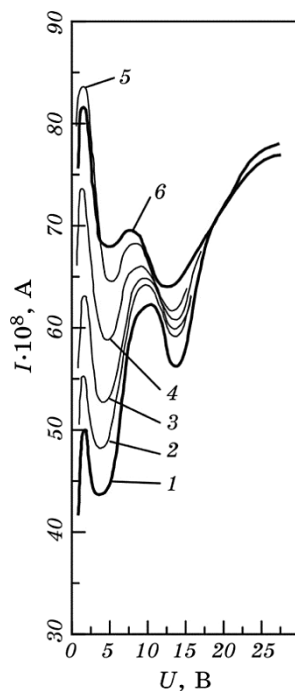


Рис. 1. Изменение вида СПТ обезуглероженного кристалла Мо(110) после отжига: 1 — атомарно-чистая поверхность и $\phi = 5$ эВ, 2 — 1400 К (5 мин.) и $\phi = 4,97$ эВ, 3 — 1400 К (15 мин.) и $\phi = 4,95$ эВ, 4 — 1600 К (7 мин.) и $\phi = 4,92$ эВ, 5 — 1800 К (2 мин.) и $\phi = 4,88$ эВ, 6 — 2000 К (2 мин.) и 2200 К (2 мин.), а $\phi = 4,82$ эВ.

Fig. 1. Change of TCS shape of decarbonized Mo(110) crystal after annealing: 1—atomically clean surface and $\phi = 5$ eV; 2—1400 K (5 min.) and $\phi = 4.97$ eV; 3—1400 K (15 min.) and $\phi = 4.95$ eV; 4—1600 K (7 min.) and $\phi = 4.92$ eV; 5—1800 K (2 min.) and $\phi = 4.88$ eV; 6 — 2000 K (2 min.), 2200 K (2 min.), and $\phi = 4.82$ eV.

верхности Mo(110), имеющей работу выхода $\phi = 5,00$ эВ. Спектры ПТ, полученные после отжига образца Mo(110) при температурах в диапазоне 1400–2200 К с интервалом в 200 К в течение нескольких минут (2–15), приведены на рис. 1 (кривые 2–6). Видно, что форма кривых, глубина минимумов, высота максимумов и энергетическое положение экстремумов монотонно изменяются в результате сегрегации углерода из объёма на поверхность. А спектр Mo(110) плавно переходит к спектру формируемого графенового слоя на Mo(110), что может указывать, согласно [37], на отсутствие между ними химического взаимодействия. Наоборот, в случае наличия химического взаимодействия между адсорбатом и подложкой интенсивности линий спектра, определяемого их суперпозицией, будут изменяться немонотонно [37].

В спектрах ПТ Mo(110) имеются три отчётливых максимума. В процессе сегрегации углерода на атомно-чистой поверхности Mo(110) положение первого максимума СПТ изменяется мало (от 1,5 до 1,3 эВ). Это соответствует уменьшению ϕ на 0,2 эВ, а интенсивность пика (ток, проходящий через образец) возрастает от $50 \cdot 10^{-8}$ А до $82 \cdot 10^{-8}$ А, что связано с уменьшением отражения электронов.

Энергетическое положение экстремумов в СПТ определяется плотностью электронных состояний $N(E)$ молибдена. Расчёты для Mo показали, что в занятой электронами части спектра есть три пика плотности состояний, которые отделены от максимума в свободной части полосы проводимости глубоким минимумом [38]. Основной экстремум незаполненных состояний выше уровня Ферми расщепляется на два узких пика разной интенсивности при 1,5 и 2,1 эВ выше уровня Ферми. Наличие в спектре ПТ Mo(110) характерных экстремумов отражает особенности электронной структуры молибдена и вызвано действием модуляционного и эмиссионного механизмов, которые приводят к увеличению либо к уменьшению полного тока, что в спектре выражается в виде максимума и минимума соответственно [37]. Первому максимуму при 1,5 эВ соответствует наиболее близкое численное значение, связанное с возбуждением электронного перехода с уровня Ферми на ближайший уровень свободных состояний в Mo [38], расположенный на 1,5 эВ выше уровня Ферми. Первичный электрон при этом испытывает ускорение на поверхностном потенциальном барьере и увеличивает свою энергию в Mo на величину $\phi = 5$ эВ и может рассеиваться с потерей энергии в состоянии вблизи уровня вакуума, что в максимальной степени снижает отражение электронов.

Энергетическое положение первого минимума при сегрегации углерода смещается от 3,6 для Mo(110) до 4,8 эВ для графена на его поверхности, а его интенсивность увеличивается от $44 \cdot 10^{-8}$ до $68 \cdot 10^{-8}$ А. Положение менее глубокого второго минимума в процессе

образования монослоя углерода смещается навстречу первому от 13,5 до 12,3 эВ. Его интенсивность по той же причине увеличивается, но на меньшую величину (от $56 \cdot 10^{-8}$ А до $64 \cdot 10^{-8}$ А) и сопровождается увеличением ширины минимума, влияющим на положение второго максимума (от 9,6 до 7,7 эВ) между ними. Эти изменения сопровождаются снижением работы выхода ϕ от 5,00 до 4,82 эВ, что может указывать на эмиссионный механизм формирования минимумов в СПТ, которые обусловлены увеличением на пороге эмиссии количества вторичных электронов, идущих в обратном направлении [37]. Особенность этих смещений состоит в том, что каждый из минимумов смещается навстречу друг другу на 1,2 эВ при снижении ϕ всего лишь на 0,18 эВ. Этому состоянию поверхности соответствует кривая *б* на рис. 1. Такое изменение положения минимумов в динамике может означать, что второй максимум не связан с каким-либо физическим процессом, а его появление и смещение может определяться глубиной, положениями и шириной эмиссионных минимумов.

Результаты изменения ϕ с температурой отжига приведены на рис.

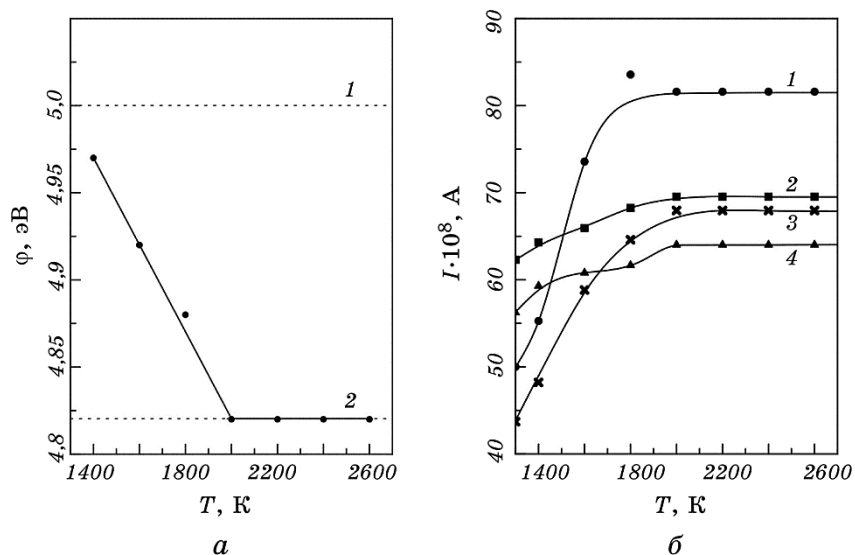


Рис. 2. Влияние отжига на работу выхода ϕ (*a*) и экстремальные значения тока в СПТ (*б*) грани (110)Мо. 1 — атомарно-чистая поверхность, 2 — поверхность с монослоем углерода (*a*); 1, 2 — первый и второй максимумы, 3, 4 — первый и второй минимумы (*б*).

Fig. 2. Influence of annealing on work function ϕ (*a*) and extreme current values in TCS (*b*) of (110) face of Mo. (*a*) 1—atomically clean surface, 2—surface with carbon monolayer; (*b*) 1, 2—the first and second maximums, 3, 4—the first and second minimums.

2, а. Видно, что ϕ с увеличением температуры отжига линейно снижается от 5,00 до $4,82 \pm 0,02$ эВ после отжига при 2000 К. Дальнейшее повышение температуры отжига до 2200 К в течение 10 мин. и до более высоких температур (2700 К) в течение больших времён (до 1 ч) не изменяет форму кривой СПТ, её параметры и значение ϕ . Из рисунков 1 и 2, б видно, что в диапазоне 2000–2700 К стабилизируются все параметры спектра ПТ: энергетическое положение и высота первого (1) и второго (2) максимумов, а также положение на энергетической шкале и высота двух минимумов (3, 4). Состояние такой поверхности становится термодинамически стабильным в рассматриваемой системе Мо(110)/графен. Для удаления монослоя углерода и получения атомарно-чистой поверхности грани (110)Мо производили отжиг образца при 1800 К в атмосфере кислорода. Как отмечается в [31], высокая стабильность графена на металле обусловлена сильной межатомной связью атомов углерода в гексагональной двумерной решётке графена и высокой энергией хемосорбции его краевых атомов по всему периметру с металлической подложкой.

Для более детального исследования и анализа спектры ПТ Мо(110) без углерода и с монослоем углерода были преобразованы и получены два спектра отражения медленных электронов $I(E)$. На рисунке 3 приведена энергетическая зависимость коэффициента отражения медленных электронов $I(E)$, определяемого как отношение плотностей потока отражённых и падающих электронов, для случаев отражения электронов от грани (110)Мо без углерода (на рис. 3, а) и с углеродом на поверхности (на рис. 3, б). Для атомарно-чистой грани металла спектр удовлетворительно аппроксимируется тремя, а с углеродом на ней — пятью компонентами Лоренцевой формы (вида $I(U) = I_a / (1 + ((U - U_0)/dU)^2)$), где I_a — амплитуда экстремума, U_0 — энергетическое положение экстремума, dU — полуширина на половине экстремума (HWHM)). Энергетическое положение всех экстремумов на спектрах (рис. 3) исследуемых образцов приведено в табл.

В обоих случаях наблюдаются квазипериодические осцилляции коэффициента отражения электронов от атомарно-чистой грани

ТАБЛИЦА. Энергетическое положение экстремумов на спектрах исследуемых образцов.

TABLE. The energy position (eV) of the extrema in the spectra of investigated samples.

Состояние образца	Энергетическое положение экстремумов, эВ				
	$E_{\max 1}$	$E_{\max 2}$	$E_{\max 3}$	$E_{\max 4}$	$E_{\max 5}$
(110)Мо	2,8	13,7	33,2	–	–
(110)Мо + С	4,8	12	18,4	32,7	47,4

(110)Mo и графена на поверхности. Интенсивность первого пика для атомарно-чистой грани (110)Mo достигает очень высокого значения 47% при $E \cong 3$ эВ. Интенсивности в максимумах отражения электронов с увеличением их энергии E атомарно-чистой грани (110)Mo уменьшаются по логарифмическому закону: для второго пика до 24%, а для третьего — до 14%.

Спектр отражения электронов от графена на грани (110)Mo имеет более сложную форму: наблюдается сильное уменьшение коэффициента отражения при $E < 5$ эВ по сравнению с предыдущим случаем. Вклад в отражение в этой области даёт наиболее узкий пик при 4,8 эВ (рис. 3, б) с интенсивностью 13%. При $E > 10$ эВ располагается семейство из четырёх более интенсивных и широких линий отражения от графена на грани (110)Mo (рис. 3, б). Последние в общих чертах имеют сходство с семейством пиков отражения электронов от атомарно-чистых граней (110)Mo. Но их интенсивности ниже, а положения максимумов сдвинуты в направлении увеличения энергии приблизительно до 10 эВ. Это означает, что электроны, которые проходят через графен, теряют часть своей энергии за счёт неупругого рассеяния, но с ростом E потери уменьшаются. Таким образом, в результате сдвига положения всех линий отражения электронов для Mo в направлении увеличения энергии, коэффициент отраже-

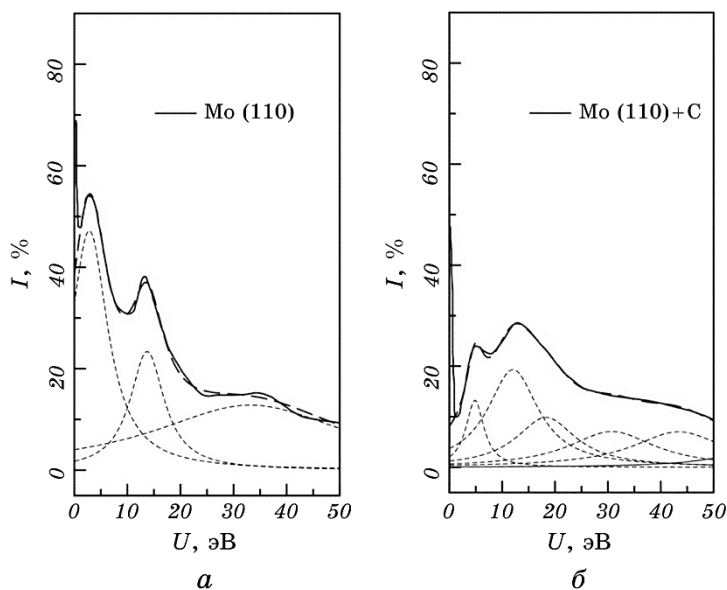


Рис. 3. Спектры отражения электронов от атомарно-чистой грани (110)Mo и от графена на грани (110)Mo и их аппроксимация функциями Лоренца.

Fig. 3. Spectra of electrons' reflection from atomically clean (110)Mo face and from graphene on (110)Mo face with approximation of them by Lorentzians.

ния электронов с энергией ($E = 1-2$ эВ) уменьшается в 4 раза (от 47 до 13%). Это является важным для снижения обратного электронного (эмиссионного) тока и повышения эффективности работы прямого термоэмиссионного преобразователя тепловой энергии в электрическую.

Наиболее низкоэнергетические электроны ($E < 10$ эВ) частично упруго отражаются, а частично попадают в поле притяжения положительно заряженных остовов углерода в графене на уровень Ферми, который на 4,8 эВ ниже уровня электрона в вакууме. Большая часть падающих на графен электронов туннелирует через него на грань (110)Mo, которая в данном случае служит подложкой для графена, затем отражается от монокристалла Mo и повторно туннелирует через графен, но уже в обратном направлении. Как показал эксперимент, графен снижает площадь под спектром отражённых электронов от грани (110)Mo приблизительно в два раза.

В данном случае графен представляет собой двумерную структуру с несимметричной потенциальной ямой. Она образована со стороны углерода — барьером высотой U_0 (работа выхода), а со стороны металла — более низким барьером конечной ширины, через который электроны туннелируют и от которого возможно отражение электронов. В этом случае только часть первичных электронов с энергией < 10 эВ захватывается графеном, а остальные проходят в металл.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При переходе электрона с энергией E из вакуума в твёрдое тело он движется над потенциальным барьером высотой U_0 . Согласно законам квантовой механики, учитывающей волновые свойства электронов, имеется вероятность и отражения частицы от потенциального барьера, то есть наблюдается аномальный, с точки зрения классической механики, эффект — надбарьерное отражение электронов [37]. Электроны, движущиеся к барьеру из вакуума, имеют такую же вероятность отразиться от него, как и электроны, движущиеся к барьеру с той же энергией со стороны металла; изменяется только фаза отражённой волны. При этом вероятности прохождения и отражения определяются отношением $\alpha = E/U_0$. В случае движения электронов, представляющих собой плоскую волну, над потенциальной ямой также возможно отражение электронов. Важным для этого является только наличие областей с резким изменением потенциала [39].

Если энергия первичных электронов не превышает работу выхода электронов (4,8 эВ), то спектр вторичных электронов состоит в основном из упруго отражённых электронов, при котором энергия остаётся неизменной, но может изменяться направление скорости.

При неупругом рассеянии энергия отражённых электронов может иметь любое значение в рассматриваемом интервале значений E . Из рисунка 3 следует, что коэффициент отражения электронов осциллирует и затухает с увеличением энергии. Возможно, неупругое отражение части электронов от графена при $E = 4,8$ эВ связано с их «захватом» положительно заряженными остовами углерода (C^{4+}), образующими потенциальные ямы в графене, при этом энергия первичного (возбуждающего) электрона может без потерь энергии перейти к выбиваемому (вторичному) валентному электрону. В результате электроны могут выйти из графена через потенциальный барьер в вакуум или путём туннелирования на незаполненные состояния металла выше уровня Ферми. Второй самый интенсивный и широкий максимум на рис. 3, б означает, что при энергии первичных электронов $E = 12$ эВ отражение оказывается наиболее эффективным (19%). Частично оно вызвано отражением электронов, прошедших сквозь графен от металла и вышедших через графен в обратном направлении. В этом случае суммарные энергетические потери в графене составляют около 9 эВ. Из таблицы следует, что с ростом энергии первичных электронов энергетические потери при прохождении электронов сквозь графен снижаются. Это означает уменьшение эффективности «захвата» электронов графеном с увеличением энергии E из-за уменьшения радиуса локализации волновой функции, что приводит к увеличению вероятности туннелирования электронов до металла и отражения от него. Если же электроны попадают на незаполненные состояния ниже уровня вакуума, то их обратная эмиссия становится невозможной [40].

Неупругое отражение электронов носит сложный характер и определяется механизмом взаимодействия как с отдельными атомами, так и с электронной подсистемой твёрдого тела, и сопровождается возбуждением межзонных переходов, примесных и дефектных локализованных состояний, а также плазменных колебаний [37]. По мере роста энергии первичных электронов происходит «включение» новых каналов неупругого взаимодействия, при этом уменьшается компонент упругого отражения. Однако на порогах возбуждения плазмонов (коллективных колебаний) при энергии первичного электрона в интервале 10–20 эВ с наибольшей вероятностью может наблюдаться эффект резонансного увеличения упругого отражения, то есть обратной эмиссии электронов [41]. Несмотря на сложность этих процессов, в эксперименте всё же наблюдается довольно простая закономерность. На рисунке 4 построены значения энергии максимумов коэффициентов отражения от атомарно-чистой грани (110)Mo и от монослоя углерода на её поверхности в зависимости от порядкового номера пика (n), начиная от нулевых значений энергии. Видно, что для каждой кривой $E = f(n)$ положения всех пиков отражения электронов E_n хорошо описываются па-

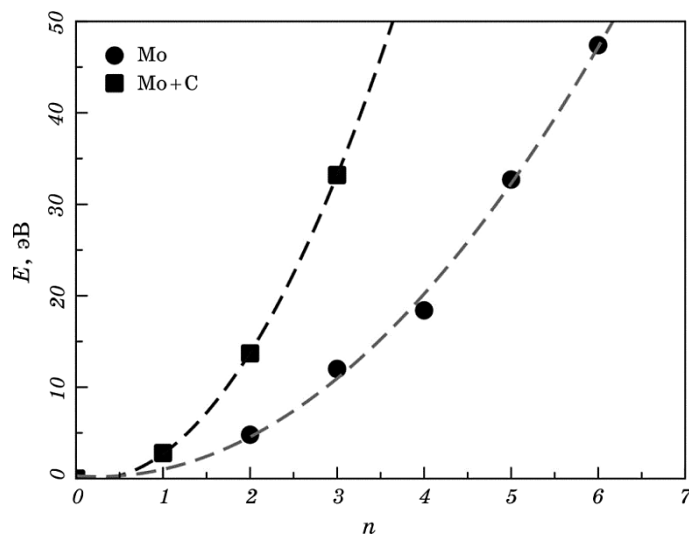


Рис. 4. Энергетическое распределение максимумов коэффициентов отражения от атомарно-чистой грани без углерода и с графеном на грани (110)Mo от порядкового номера линии.

Fig. 4. Energy distribution of maxima of reflection factors from atomically clean face without carbon and with graphene on (110)Mo faces depending on sequence number of the line.

рабочими зависимостями $E_n \propto n^2$ (где $n = 1, 2, 3, \dots$) с достоверностью аппроксимации не хуже 0,995 в обоих случаях для атомарно-чистой грани (110)Mo и с графеном на ней.

Обычно это означает, что при надбарьерном прохождении электронов проявляются квантово-размерные эффекты, которые реализуются в эксперименте квазипериодическими затухающими осцилляциями отражения электронов [37]. А влияние графена на грани (110)Mo заключается в снижении в 2,5 раза периода осцилляций по сравнению с осцилляциями от атомарно-чистой поверхности молибдена. Это может быть связано с уширением потенциальной ямы графена на грани (110)Mo из-за ван-дер-ваальсовой составляющей связи его с металлом. Не исключено также, если энергия налетающих электронов совпадает с положением одного из дискретных уровней энергии в графене, что эти электроны могут резонансным образом проходить сквозь графеновый слой, приводя к появлению минимума в спектре отражения графена на металле.

Таким образом, постепенное увеличение энергии первичных электронов приводит к «включению» новых механизмов неупругого рассеяния, а при $E = 10^{-20}$ эВ обычно с наибольшей вероятностью проявляется механизм коллективного возбуждения газа электронов проводимости, приводящий к появлению дискретных пиков в

потерях энергии для электронов возбуждающих плазменные колебания [42]. Поскольку частоты $\hbar\omega_p \gg kT$, то колебания носят квантовый характер. Вероятность возбуждения максимальна, когда электрон теряет энергию, равную энергии кванта плазменного колебания $\hbar\omega_p = \hbar(4\pi ne^2/m)^{1/2}$ [37]. При адсорбции углерода на поверхности Mo(110) энергии потерь постепенно изменяются, приближаясь к энергии потерь, соответствующей возбуждению плазмонов в графене [44]. Это происходит в результате смещения двух минимумов в спектре ПТ навстречу друг другу (рис. 1). Особенность этих смещений состоит в том, что каждый из них смещается на 1,2 эВ при уменьшении значения ϕ всего лишь на $\Delta\phi = 0,18$ эВ, что сопровождается уменьшением глубины минимумов, свидетельствующим о сильном снижении коэффициента отражения электронов. Столь большие эффекты могут быть связаны с возбуждением в графене коллективных колебаний π - и σ -электронов, усиливающих на порядок величины смещения минимумов. Меньшая работа выхода графена на Mo(110) на $\Delta\phi = 0,18$ эВ по сравнению с работой выхода Mo(110) может быть вызвана переносом электрона с графена на Mo и появлением на графене положительного заряда, приводящего к сдвигу вниз на энергетической шкале всех уровней графена на $\Delta\phi = 0,18$ эВ. Эксперимент же показывает совершенно иной результат. Во-первых, смещения на порядок больше и, во-вторых, они имеют разные направления: для π -электронов $\Delta E = +1,2$ эВ, а для $(\pi + \sigma)$ -электронов $\Delta E = -1,2$ эВ, что приводит к появлению максимумов отражения электронов для значений $E_\pi = 4,8$ эВ, а $E_\sigma = 12$ эВ.

Как отмечено в [43], эффективным инструментом идентификации аллотропных форм углерода являются плазмоны. Энергия пиков плазменных потерь зависит от структурных модификаций элемента, например, для различных кристаллических состояний углерода (алмаз, графит, аморфное состояние) энергия плазменных колебаний электронов валентной зоны изменяется от 33 до 22 эВ. Спектр потерь энергии электронов однослойного графена, как известно [44], имеет два максимума: при 4,7 эВ (π -плазмон) и 14,5 эВ ($\pi + \sigma$ -плазмон). При увеличении числа слоёв максимумы двигаются в сторону больших энергий до положения плазмонных пиков в графите (7 и 27 эВ соответственно) [45]. В спектре отражения электронов от графена на грани (110)Mo первый пик при 4,8 эВ может быть обусловлен возбуждением плазменных колебаний электронов зоны проводимости графена. Несовпадение этого значения с данными работы [44] на 0,1 эВ может быть вызвано влиянием подложки и наложением других механизмов отражения.

5. ВЫВОДЫ

1. При сегрегации углерода из объёма и адсорбции его на атомарно-

чистой грани Mo(110) в процессе ступенчатого отжига от 1400 до 2000 К работа выхода плавно снижается на $\Delta\phi = 0,18$ эВ (до $4,82 \pm \pm 0,02$ эВ) и сопровождается монотонным сдвигом двух основных минимумов в СПТ навстречу друг другу на $\Delta E = 1,2$ эВ до значений $E = 4,8$ и $12,5$ эВ, характерных для возбуждения в графене плазмонов в π -зоне проводимости и $(\pi + \sigma)$ -валентной зоне соответственно. Минимумы свидетельствуют об эмиссии электронов в обратном направлении, а их сдвиги вызваны смещением энергии π -зоны проводимости вверх, а σ -валентной зоны — вниз. Отжиг при $T_{\text{отж}} = 2200\text{--}2700$ К не изменяет значение ϕ и все параметры СПТ, а состояние такой поверхности становится термодинамически стабильным для графена на Mo(110).

2. Графен на поверхности Mo(110) увеличивает число пиков отражения от трёх до пяти, снижает коэффициент отражения электронов в области до 2 эВ от 47 до 14%, что является важным для снижения коэффициента отражения электронов в термоэмиссионных преобразователях (ТЭП). С ростом энергии первичных электронов E энергетические потери при прохождении электронов сквозь графен снижаются в результате уменьшения эффективности «захвата» электронов.

3. Положения максимумов коэффициентов отражения от атомарно-чистой грани (110)Mo и от монослоя углерода на её поверхности хорошо описываются квадратичными зависимостями $E_n \propto n^2$ с достоверностью аппроксимации не хуже 0,995 в обоих случаях, что объясняется проявлением квантово-размерных эффектов в отражении электронов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Geim, *Science*, **324**, No. 5934: 1530 (2009).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**: 197 (2005).
3. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**: 201 (2005).
4. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**: 183 (2007).
5. G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van den Brink, and P. J. Kelli, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 026803 (2008).
6. С. Ю. Давыдов, *Физика и техника полупроводников*, **45**: 1102 (2011).
7. S. Hagstrom, H. B. Lyon, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, **15**: 491 (1965).
8. H. B. Lyon and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **46**: 2539 (1967).
9. A. E. Morgan and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **12**: 405 (1968).
10. J. W. May, *Surf. Sci.*, **17**: 267 (1969).
11. J. T. Grant and T. W. Haas, *Surf. Sci.*, **21**: 76 (1970).
12. S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, *Nature Mater.*, **6**: 770 (2007).
13. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**: 30 (2009).

14. H. Cao, Q. Yu, D. Pandey, R. Colby, D. Pandley, C. S. Park, J. Lian, D. Zemlianov, I. Childres, V. Drachev, E. A. Stach, M. Hussian, H. Li, S. S. Pei, and Y. P. Chen, *J. Appl. Phys.*, **107**: 044310 (2010).
15. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **43**: 493 (1974).
16. M. Eizenberg and J. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **82**: 228 (1979).
17. J. C. Hamilton and J. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **91**: 199 (1980).
18. Н. Р. Галль, Н. П. Лавровская, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, *ЖТФ*, **74**, № 2: 105 (2004).
19. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**: 666 (2004).
20. B. Wang, Ya. Zhang, Zh. Chen, Y. Wu, Zh. Jin, Xi Liu, Li. Hu, and G. Yu, *Mat. Lett.*, **93**:165 (2013).
21. J. Wintterlin and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.*, **603**: 1841 (2009).
22. A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, *Phys. Rev. B*, **50**: 17487 (1994).
23. A. Gruneis and D. V. Vyalikh, *Phys. Rev. B*, **77**: 193401 (2008).
24. Y. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rudiger, and C. Laubschat, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 107602 (2008).
25. T. Seyller, K. V. Emtsev, K. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, and A. M. Shikin, *Surf. Sci.*, **600**: 3906 (2006).
26. S. Sahoo, T. Kontos, J. Fuber, C. Hoffmann, M. Graeber, A. Cottet, and C. Schoenenberger, *Nature Phys.*, **1**: 99 (2005).
27. N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinclud, H. T. Jonkman, and B. J. Wees, *Nature*, **448**: 571 (2007).
28. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. Marchenkov, E. Conrad, P. N. First, and W. A. Heer, *Science*, **312**: 1191 (2006).
29. I. Pletikosic, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 056808 (2009).
30. P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, *Nature Mater.*, **7**: 406 (2008).
31. Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль, *ФТТ*, **51**, № 8: 1639 (2009).
32. В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, *Высокочистые вещества*, **4**: 197 (1988).
33. М. М. Нищенко, С. В. Смольник, Н. А. Шевченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 1: 67 (2015).
34. R. L. Gerlach, *Surf. Sci.*, **28**, No. 2: 648 (1971).
35. Б. Я. Меламед, В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, *Физические методы исследования металлов* (Киев: Наукова думка: 1981).
36. И. Я. Дехтяр, Б. Я. Меламед, В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, *Поверхность*, **8**: 55 (1982).
37. С. А. Комолов, *Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности* (Ленинград: Изд. Ленинградского университета: 1986).
38. D. D. Koelling, F. M. Mueller, A. J. Arko, and J. V. Ketterson, *Phys. Rev. B*, **10**: 4889 (1974).
39. В. Е. Борисенко, А. И. Воробьёва, Е. А. Уткина, *Нанoeлектроника* (Москва: БИНОМ: 2009).
40. В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин, *Основы нанoeлектроники* (Москва: Лотос: 2006).
41. И. М. Бронштейн, Б. С. Фрайман, *Вторичная электронная эмиссия* (Москва: Наука: 1969).

42. Д. Пайнс, *Успехи физических наук*, **62**: 4 (1957).
43. M. M. Brzhezinskaya and E. M. Baitinger, *Trends in Carbon Nanotube Research* (New York: Nova Science Publishers, Inc.: 2005).
44. M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, and A. K. Geim, *Nature Nanotechnology*, **3**: 676 (2008).
45. Yu. M. Shul'ga, V. I. Rubtsov, and A. S. Lobach, *Z. Phys. B. Condensed Matter*, **93**, No. 3: 327 (1994).

REFERENCES

1. A. K. Geim, *Science*, **324**, No. 5934: 1530 (2009).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**: 197 (2005).
3. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**: 201 (2005).
4. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**: 183 (2007).
5. G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van den Brink, and P. J. Kelli, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 026803 (2008).
6. S. Yu. Davydov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **45**: 1102 (2011) (in Russian).
7. S. Hagstrom, H. B. Lyon, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, **15**: 491 (1965).
8. H. B. Lyon and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **46**: 2539 (1967).
9. A. E. Morgan and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **12**: 405 (1968).
10. J. W. May, *Surf. Sci.*, **17**: 267 (1969).
11. J. T. Grant and T. W. Haas, *Surf. Sci.*, **21**: 76 (1970).
12. S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, *Nature Mater.*, **6**: 770 (2007).
13. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**: 30 (2009).
14. H. Cao, Q. Yu, D. Pandey, R. Colby, D. Pandley, C. S. Park, J. Lian, D. Zemlianov, I. Childres, V. Drachev, E. A. Stach, M. Hussian, H. Li, S. S. Pei, and Y. P. Chen, *J. Appl. Phys.*, **107**: 044310 (2010).
15. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **43**: 493 (1974).
16. M. Eizenberg and J. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **82**: 228 (1979).
17. J. C. Hamilton and J. M. Blakely, *Surf. Sci.*, **91**: 199 (1980).
18. N. R. Gall, N. P. Lavrovskaya, E. V. Rutkov, and A. Ya. Tontegode, *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **74**, No. 2: 105 (2004) (in Russian).
19. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**: 666 (2004).
20. B. Wang, Ya. Zhang, Zh. Chen, Y. Wu, Zh. Jin, Xi Liu, Li. Hu, and G. Yu, *Mat. Lett.*, **93**: 165 (2013).
21. J. Wintterlin and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.*, **603**: 1841 (2009).
22. A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, *Phys. Rev. B*, **50**: 17487 (1994).
23. A. Gruneis and D. V. Vyalikh, *Phys. Rev. B*, **77**: 193401 (2008).
24. Y. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rudiger, and C. Laubschat, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 107602 (2008).
25. T. Seyller, K. V. Emtsev, K. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, and A. M. Shikin, *Surf. Sci.*, **600**: 3906 (2006).

26. S. Sahoo, T. Kontos, J. Fuber, C. Hoffmann, M. Graeber, A. Cottet, and C. Schoenenberger, *Nature Phys.*, **1**: 99 (2005).
27. N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinclud, H. T. Jonkman, and B. J. Wees, *Nature*, **448**: 571 (2007).
28. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. Marchenkov, E. Conrad, P. N. First, and W. A. Heer, *Science*, **312**: 1191 (2006).
29. I. Pletikosic, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 056808 (2009).
30. P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, *Nature Mater.*, **7**: 406 (2008).
31. E. V. Rutkov and N. R. Gall, *Fiz. Tverd. Tela*, **51**, No. 8: 1639 (2009).
32. V. I. Silantiev and N. A. Shevchenko, *Vysokochistye Veshchestva*, **4**: 197 (1988) (in Russian).
33. M. M. Nishchenko, S. V. Smolnik, and N. A. Shevchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 1: 67 (2015) (in Russian).
34. R. L. Gerlach, *Surf. Sci.*, **28**, No. 2: 648 (1971).
35. B. Ya. Melamed, V. I. Silantiev, and N. A. Shevchenko, *Fizicheskie Metody Issledovaniya Metallov* [Physical Methods of Metals Studying] (Kiev: Naukova Dumka: 1981) (in Russian).
36. I. Ya. Dehtyar, B. Ya. Melamed, V. I. Silantiev, and N. A. Shevchenko, *Poverkhnost*, **8**: 55 (1982) (in Russian).
37. S. A. Komolov, *Integralnaya Vtorichno-Elektronnaya Spektroskopiya Poverkhnosti* [Integral Secondary-Electron Spectroscopy of Surface] (Leningrad: Izd. Leningradskogo Universiteta: 1986) (in Russian).
38. D. D. Koelling, F. M. Mueller, A. J. Arko, and J. B. Ketterson, *Phys. Rev. B*, **10**: 4889 (1974).
39. V. E. Borisenko, A. I. Vorobieva, and E. A. Utkina, *Nanoelektronika* [Nanoelectronics] (Moscow: BINOM: 2009) (in Russian).
40. V. P. Dragunov, I. G. Neizvestniy, and V. A. Gridchin, *Osnovy Nanoelektroniki* [Fundamentals of Nanoelectronics] (Moscow: Lotos: 2006) (in Russian).
41. I. M. Bronshtein and B. S. Fraiman, *Vtorichnaya Elektronnaya Emissiya* [Secondary Electron Emission] (Moscow: Nauka: 1969) (in Russian).
42. D. Pains, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **62**: 4 (1957).
43. M. M. Brzhezinskaya and E. M. Baitinger, *Trends in Carbon Nanotube Research* (New York: Nova Science Publishers, Inc.: 2005).
44. M. H. Gass, M. H., U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, and A. K. Geim, *Nature Nanotechnology*, **3**: 676 (2008).
45. Yu. M. Shul'ga, V. I. Rubtsov, and A. S. Lobach, *Z. Phys. B. Condensed Matter*, **93**, No. 3: 327 (1994).