

УДК 538.911:538.915

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЕВ ГРАФЕНА НА β -SiC(001) МОЛЕКУЛАМИ ФЕНАЗИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ НЕЙТРАЛЬНЫЙ КРАСНЫЙ

© 2023 г. А. Н. Чайка^а, *, И. М. Аристова^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: chaika@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2022 г.

После доработки 25.12.2022 г.

Принята к публикации 25.12.2022 г.

Слои графена на полупроводниковых подложках, модифицированные с помощью ковалентной или нековалентной химической функционализации, могут быть использованы для создания гибридных структур, сочетающих физические свойства графена и органических соединений. В статье представлены результаты исследований атомной и электронной структуры ультратонких пленок графена на пластинах β -SiC/Si(001), модифицированных молекулами феназинового красителя Нейтральный красный. Сплошное покрытие графена толщиной несколько атомных слоев синтезировали на пластинах β -SiC/Si(001) в сверхвысоком вакууме при высоких температурах. Химическая модификация графена осуществлена в растворе диазониевой соли красителя Нейтральный красный под воздействием белого света. Данные сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии демонстрируют формирование композитной феназино-графеновой структуры с большой запрещенной зоной на всей поверхности образца. Молекулы могут быть ориентированы параллельно и перпендикулярно слоям графена, формируя на небольших участках поверхности локально-упорядоченные структуры с прямоугольной и косоугольной ячейкой. Электронный спектр и величина запрещенной зоны на различных участках поверхности зависят от локальной атомной структуры и ориентации молекул красителя относительно слоев графена. Согласно теоретическим расчетам, выполненным с использованием теории функционала плотности, локальные изменения электронной структуры молекул феназинового красителя и величины запрещенной зоны могут быть связаны с деформацией (сжатием или растяжением) молекул, обусловленной их взаимодействием с верхним слоем графенового покрытия.

Ключевые слова: графен, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S1028096023060080, EDN: DKHRIN

ВВЕДЕНИЕ

Графен — двумерный материал с уникальными физическими свойствами [1, 2], состоящий из одного слоя атомов углерода, связанных между собой sp^2 -орбиталями и образующих двумерную решетку типа пчелиных сот. Ультратонкие пленки, состоящие из одного или нескольких атомных слоев графена, выращенные на полупроводниковых подложках, представляют особый интерес для фундаментальных исследований и технологических применений. Синтез графена на поверхности тонких пленок кубической модификации карбида кремния (β -SiC), выращенных эпитаксиально на пластинах Si(001) [3–17], может обеспечить метод производства графена на полупроводниковых подложках, совместимых с суще-

ствующими технологиями микроэлектроники на основе кремния.

Одним из препятствий для создания элементов на базе графена в приборах электроники [18, 19] является отсутствие запрещенной зоны в электронном спектре графена. Использование вицинальных подложек β -SiC/Si с небольшим (менее 4°) отклонением от плоскости (001) позволяет выращивать системы нанополос графена с одним предпочтительным направлением междоменных границ, что приводит к открытию транспортной щели в структурах графен/ β -SiC/Si [7]. Перспективным способом управления электронной структурой графена является химическая модификация с использованием молекулярных соединений [20–22], благодаря которой можно получить ги-

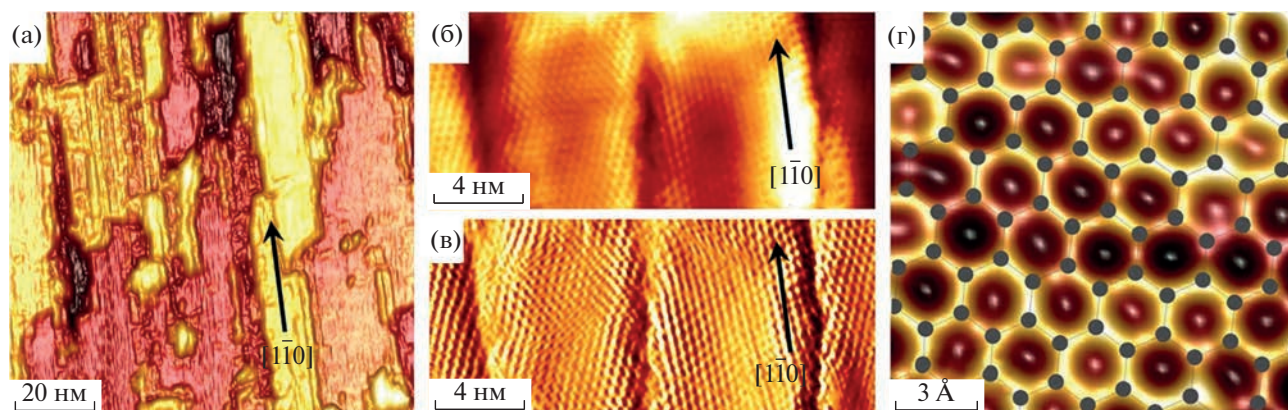


Рис. 1. СТМ-изображения структуры графен/SiC(001), демонстрирующие формирование системы нанополос (а–в), ориентированных в $\{110\}$, и решетку типа пчелиных сот в середине нанодоменов (г). Изображение нанополос с атомным разрешением (в) получено дифференцированием (dZ/dX) топографического изображения (б). Изображения были измерены при 300 К, $U = -0.8$ В и $I = 60$ пА (а), $U = -20$ мВ и $I = 60$ пА (б, в), $U = 10$ мВ и $I = 150$ пА (г). Идеальная решетка графена показана на панели (г) вместе с экспериментальным изображением.

бридные молекулярно-графеновые структуры с измененным электронным спектром, сочетающие уникальные свойства графена и органических соединений. В настоящей статье приведены результаты исследований гибридных феназино-графеновых структур, полученных с помощью функционализации ультратонких (несколько атомных слоев) пленок графена на пластинах β -SiC/Si(001), молекулами феназинового красителя Нейтральный красный [23–25]. Молекулы этого красителя находят применение при разработке химических сенсоров, биологических маркеров, внутриклеточных индикаторов кислотности, оптических и химических сенсоров, фотоэлементов [26–35]. Использование метода химической функционализации при воздействии интенсивного светового излучения [23] позволяет достигать однородной модификации графена молекулами феназинового красителя *ex situ*, без использования сверхвысокого вакуума (СВВ), за короткий промежуток времени.

Особенности атомной и электронной структуры гибридных феназино-графеновых структур изучены с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС). Для объяснения особенностей электронной структуры гибридных систем выполнены расчеты с использованием теории функционала плотности (ТФП).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ультратонкие (несколько атомных слоев) покрытия графена на пластинах β -SiC/Si(001) выращивали с помощью серии высокотемпературных

отжигов в СВВ камере электронного спектрометра RIBER LAS-3000, оснащенного дифрактометром медленных электронов и сканирующим туннельным микроскопом для контроля атомной структуры поверхности в процессе синтеза. После предварительной очистки образца с держателем в СВВ, напыления нескольких монослоев атомов кремния на поверхность и серии последовательных отжигов различной длительности при температурах в диапазоне 900–1550 К на всей поверхности пластин β -SiC/Si(001) формируется сплошное покрытие наноструктурированного графена толщиной несколько атомных слоев [3–9]. Согласно данным СТМ, слои графена состоят из полос шириной 5–20 нм (рис. 1а–1в), соединенных между собой междоменными границами, ориентированными вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. СТМ-изображения атомного разрешения вдали от границ нанодоменов демонстрируют типичную для графена атомную структуру типа пчелиных сот (рис. 1г).

Для химической модификации графена, синтезированного на пластинах β -SiC/Si(001), образцы помещали в раствор диазониевой соли красителя Нейтральный красный под воздействием белого света на несколько минут [23–25]. Воздействие светового излучения приводило к фотовозбуждению валентных электронов графена и восстановлению катионов красителя, что вызывало формирование активных радикалов, способных образовывать химические связи с атомами углерода в слое графена, как схематически показано на рис. 2. После химической функционализации образцы очищали от загрязнений и непрореагировавшего раствора соли в ультразвуковой ванне с использо-

ванием этанола, а затем просушивали на воздухе. Перед исследованием атомной и электронной структуры модифицированных молекулами феназинового красителя слоев графена на β -SiC/Si(001) образцы очищали от адсорбатов отжигом в СВВ камере при температуре не более 200°C. Особенности локальной атомной и электронной структуры функционализированного графена на пластинах β -SiC/Si(001) изучали с использованием СТМ и СТС при температуре 77 К. ТФП-расчеты электронной структуры гибридных феназино-графеновых систем проводили с использованием пакета PWscf из программного обеспечения Quantum ESPRESSO [36] в приближении локальной плотности состояний с параметризацией Пердю—Цангера [37]. Детальная информация о ТФП-расчетах и экспериментах, выполненных на чистых и модифицированных молекулами феназинового красителя образцах графен/ β -SiC/Si(001) с помощью СТМ и СТС, может быть найдена в работах [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты СТМ-исследований, функционализация графена молекулами феназинового красителя приводит к формированию сплошной гибридной структуры на всей поверхности образца. Связь молекул с верхним слоем графена прочная и не может быть разорвана как во время ультразвуковой чистки образцов в этаноле, так и при умеренном отжиге в СВВ.

СТМ-исследования различных участков поверхности функционализированного образца показали, что, несмотря на увеличение шероховатости поверхности, рельеф гибридной феназино-графеновой структуры, воспроизводит рельеф системы графен/SiC(001) [24]. После функционализации в СТМ-изображениях (рис. 3а–3в) не обнаружена типичная для слоев графена на β -SiC/Si(001) система нанополос и атомная структура типа пчелиных сот, что согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и фотоэмиссионной электронной микроскопии [25], демонстрирующими сплошное покрытие графена молекулами красителя. Данные СТМ высокого разрешения демонстрируют отсутствие дальнего порядка в феназино-графеновых структурах на β -SiC/Si(001). Вместе с тем, на СТМ-изображениях присутствуют участки поверхности, на которых молекулы красителя формируют локально-упорядоченные структуры. Молекулы в них могут быть ориентированы как параллельно, так и перпендикулярно поверхности. В качестве примера на рис. 3г, 3д показаны участки по-

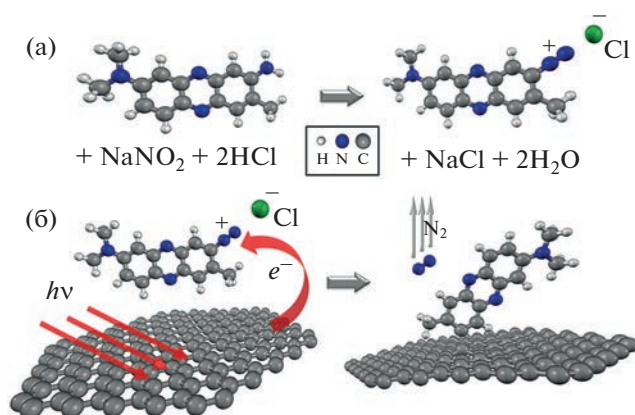


Рис. 2 Схема химической реакции (а) и процесса функционализации графена (б) молекулами феназинового красителя. Нейтральный красный при воздействии светового излучения.

верхности, на которых молекулы, ориентированные почти перпендикулярно слоям графена, формируют локально-упорядоченные структуры с прямоугольной [24] и косоугольной [25] решетками соответственно. Расположение молекул на поверхности графена в структуре с косоугольной решеткой схематически показано на рис. 3ж. На рис. 3е показан участок поверхности, на котором наблюдаются молекулы, ориентированные перпендикулярно (верхний левый угол) и параллельно поверхности (нижняя часть изображения). Ориентация большинства молекул на этом участке поверхности параллельно поверхности образца согласуется с поляризационной зависимостью тонкой структуры спектров вблизи края поглощения рентгеновского излучения [25]. На основании СТМ-измерений можно предположить, что лежащие в плоскости поверхности молекулы преимущественно образуют димерные структуры, как схематически показано на рис. 3з. Молекулы феназинового красителя в этих структурах не идеально параллельны поверхности графена, что согласуется с увеличением шероховатости поверхности в СТМ-изображениях после функционализации графена на β -SiC/Si(001).

СТС-эксперименты, проведенные на различных участках поверхности, показали существенное различие плотности электронных состояний в гибридных феназино-графеновых структурах с различной ориентацией молекул. Согласно данным СТС, структура со “стоящими” молекулами феназинового красителя, показанная на рис. 3г, демонстрирует энергетическую щель равную ~ 0.8 эВ [24]. Локальные СТС-эксперименты, проведенные на участках поверхности с молекулами феназинового красителя, ориентированны-

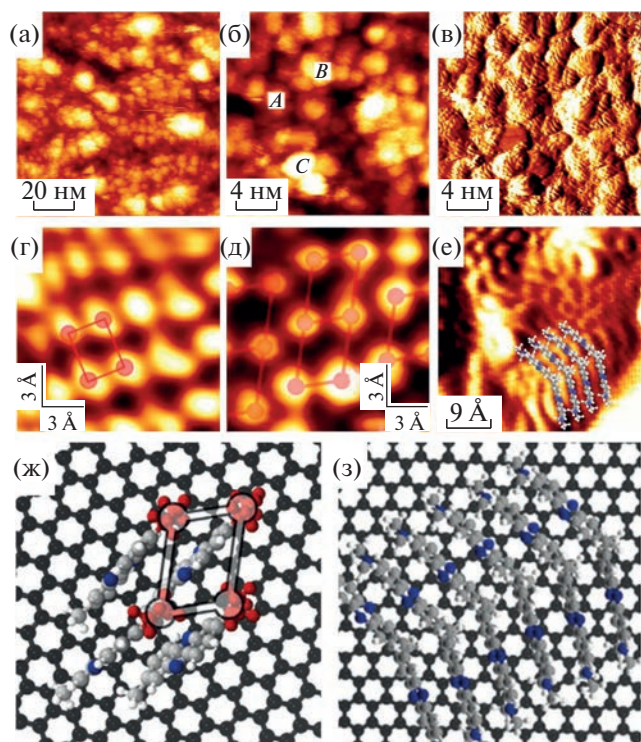


Рис. 3. СТМ-изображения поверхности графена на пластинах β -SiC/Si(001), модифицированного молекулами феназинового красителя (а–е). Изображение на панели (в) получено дифференцированием (dZ/dX) изображения (б). Изображения (г–е) демонстрируют формирование локально-упорядоченных структур со “стоящими” молекулами (г, д) и “лежащими” димерами (е). Модели иллюстрируют расположение “стоящих” молекул, формирующих косую решетку (ж), и “лежащих” димеров (з), что соответствует структурам, наблюдающимся на СТМ-изображениях (д, е соответственно). СТМ-изображения получены при 77 К, $U = -2.5$ В и $I = 60$ пА (а), $U = -2.0$ В и $I = 50$ пА (б, в), $U = -2.5$ В и $I = 50$ пА (г, е), $U = -2.1$ В и $I = 50$ пА (д).

ми преимущественно параллельно поверхности, выявили увеличение энергетической щели, которая могла в отдельных случаях превышать 2 эВ. В качестве примера на рис. 4а показаны СТС-спектры, измеренные на трех участках поверхности, содержащих молекулы, ориентированные параллельно слоям графена (обозначены как области А, В и С на рис. 3б). Ширина запрещенной зоны зависит от локальной атомной структуры и превышает 1 эВ на всех участках поверхности с “лежащими” молекулами. Положение максимума валентной зоны примерно одинаково во всех экспериментальных СТС-спектрах (рис. 4а), несмотря на различия в их детальной структуре. Положение минимума зоны проводимости смещается на несколько сотен мэВ, что указывает на ло-

кальные модификации электронной структуры композита феназиновый краситель/графен.

Для объяснения экспериментальных данных и понимания атомной и электронной структуры модифицированных слоев графена на пластинах β -SiC/Si(001) были выполнены ТФП-расчеты с учетом релаксаций взаимодействующих атомов графена и молекул красителя. Нейтральный краситель [25]. Расчетная плотность электронных состояний (ПЭС) для молекул, лежащих на поверхности графена, показана на рис. 4б (кривая 1). Модель атомной структуры, использованной в расчетах, показана на рис. 4в, 4г (вид сбоку и сверху). Согласно расчетам, в плотности электронных состояний релаксированной молекулы, лежащей на поверхности графена, наблюдается запрещенная зона шириной ~ 0.74 эВ, что расходится с экспериментальными данными, демонстрирующими большую энергетическую щель (рис. 4а). В расчетах молекулы красителя прикрепляли к идеально плоской поверхности графена, не учитывая сложность окружения и реальный рельеф слоя графена (рис. 1). На основании данных СТМ можно ожидать возникновения локальных деформаций молекул из-за неровностей на поверхности наноструктурированного графена и образования связей между молекулами. Известно, что механические напряжения в молекулярных и слоистых структурах могут приводить к изменению электронного спектра и увеличению или уменьшению ширины запрещенной зоны при изменении длин межатомных связей [38].

Для учета сложного окружения, которое может приводить к локальным деформациям молекул, были проведены дополнительные ТФП-расчеты. Релаксированные молекулы были сжаты в двух ортогональных направлениях в плоскости подложки на 5, 10 и 15% [25]. Расчетная плотность электронных состояний сжатых молекул представлена на рис. 4б. Согласно расчетам, ширина запрещенной зоны димера феназинового красителя увеличивается при сжатии молекул на 5, 10 и 15% и составляет 0.95, 1.17 и 1.36 соответственно [25]. Результаты расчетов, показанные на рис. 4б, также демонстрируют практически неизменное положение максимума валентной зоны и постепенное смещение минимума зоны проводимости при сжатии молекул, что качественно согласуется с результатами СТС-экспериментов (рис. 4а). Результаты ТФП-расчетов позволяют предположить, что сжатые молекулы ведут себя как полупроводник p -типа [25], а наблюдаемое в СТС-экспериментах изменение ширины запрещенной зоны в композитной феназино-графеновой струк-

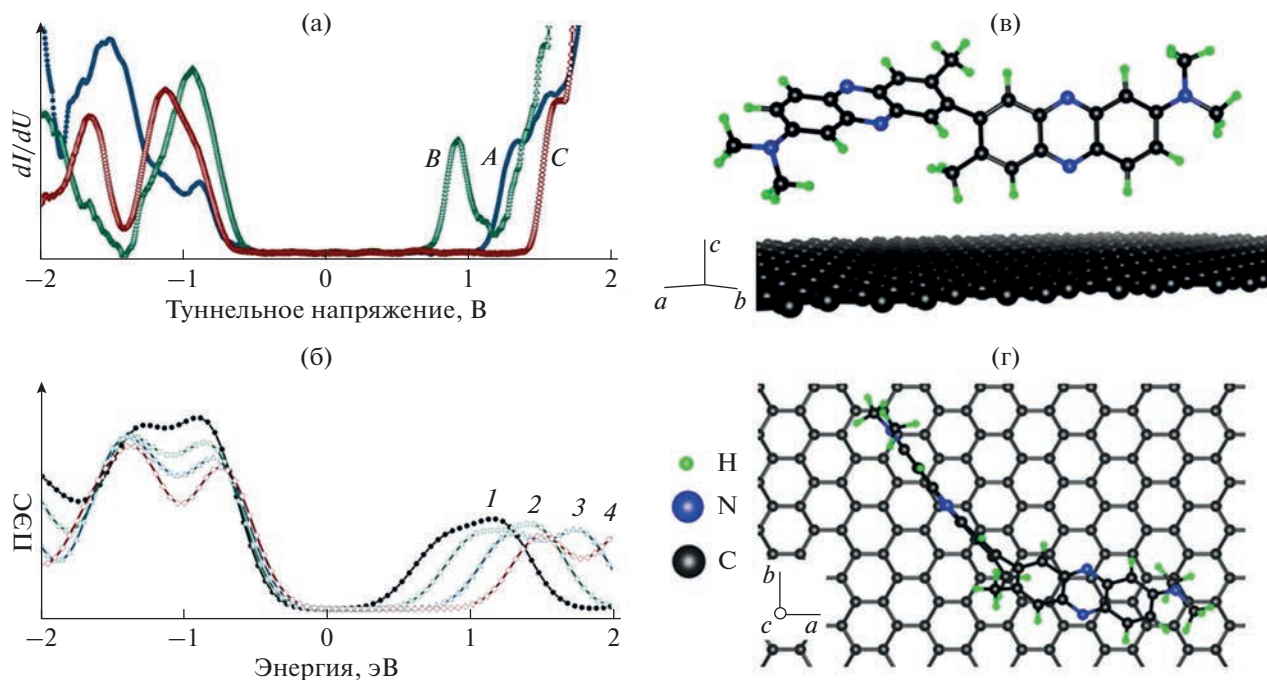


Рис. 4. (а) СТС-спектры, измеренные на участках *A*, *B*, *C* (рис. 3) поверхности образцов графен/SiC(001), модифицированных молекулами красителя Нейтральный красный. (б) Расчетная плотность электронных состояний (ПЭС) молекул, лежащих на поверхности графена в зависимости от степени сжатия молекул в двух направлениях. Расчеты демонстрируют сдвиг края зоны проводимости и увеличение запрещенной зоны в спектре молекул по сравнению с недеформированными образцами (1) при их сжатии на 5 (2), 10 (3) и 15% (4). (в, г) Модель феназино-графеновой структуры, состоящей из атомов водорода (Н), азота (N) и углерода (C), которая была использована для ТФП-расчетов, вид сбоку (в) и сверху (г) [25].

туре связано с локальными неоднородностями на поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье обсуждены результаты применения метода функционализации графена, синтезированного на пластинах β -SiC/Si(001), с помощью молекул феназинового красителя Нейтральный красный. СТМ-эксперименты показали, что при отсутствии дальнего порядка молекулы красителя формируют различные локально-упорядоченные структуры, в которых они могут быть ориентированы почти параллельно или перпендикулярно поверхности. В первом случае молекулы образуют димерные структуры, связанные со слоем графена. Во втором случае молекулы могут формировать на небольших участках поверхности локально-упорядоченные структуры с прямоугольной или косоугольной элементарной ячейкой. СТС-эксперименты демонстрируют, что модификация верхнего слоя графена приводит к появлению запрещенной зоны, превышающей 1 эВ, что позволяет рассматривать синтезированный слоистый композит как низкоразмерную гетероструктуру типа металл/полупроводник. Согласно расчетам,

локальные изменения ширины запрещенной зоны в функционализированном графене могут быть связаны с деформациями молекул в композитной структуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН при поддержке РФФИ (проект № 20-02-00489). СТМ-изображения представлены с помощью программы WSXM [39].

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wallace P.R. // Phys. Rev. 1947. V. 71. P. 622. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666. <https://www.doi.org/10.1126/science.1102896>
3. Aristov V.Yu., Urbanik G., Kummer K., Vyalikh D.V., Molodtsova O.V., Preobrajenski A.B., Hess C., Büchner B., Vobornik I., Fujii J., Panaccione G., Ossipyan Yu.A., Knupfer M. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 992. <https://www.doi.org/10.1021/nl904115h>

4. Chaika A.N., Molodtsova O.V., Zakharov A.A., Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Shvets I.V., Aristov V.Y. // *Nano Res.* 2013. V. 6. P. 562.
<https://www.doi.org/10.1007/s12274-013-0331-9>
5. Chaika A.N., Molodtsova O.V., Zakharov A.A., Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Babenkov S.V., Portail M., Zielinski M., Murphy B.E., Krasnikov S.A., Lübben O., Shvets I.V., Aristov V.Y. // *Nanotechnology.* 2014. V. 25. P. 135605.
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/25/13/135605>
6. Chaika A.N., Aristov V.Y., Molodtsova O.V. // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.010>
7. Wu H.-C., Chaika A.N., Huang T.-W., Syrlybekov A., Abid M., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Babenkov S.V., Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Mandal P.S., Varykhalov A.Y., Niu Y., Murphy B.E., Krasnikov S.A., Lübben O., Wang J.J., Liu H., Yang L., Zhang H., Abid M., Janabi Y.T., Molotov S.N., Chang C.-R., Shvets I. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. P. 8967.
<https://www.doi.org/10.1021/acsnano.5b02877>
8. Wu H.-C., Chaika A.N., Hsu M.-C., Huang T.-W., Abid M., Abid M., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Babenkov S.V., Niu Y., Murphy B.E., Krasnikov S.A., Lübben O., Liu H., Chun B.S., Janabi Y.T., Molotov S.N., Shvets I.V., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I., Chang C.-R. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 14453.
<https://www.doi.org/10.1038/ncomms14453>
9. Aristov V.Yu., Chaika A.N., Molodtsova O.V., Babenkov S.V., Locatelli A., Montes T.O., Sala A., Potorochin D., Marchenko D., Murphy B., Walls B., Zhussupbekov K., Shvets I.V. // *ACS Nano.* 2019. V. 13. P. 526.
<https://www.doi.org/10.1021/acsnano.8b07237>
10. Ouerghi A., Ridene M., Balan A., Belkhou R., Barbier A., Gogneau N., Portail M., Michon A., Latil S., Jegou P., Shukla A. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 205429.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205429>
11. Gogneau N., Balan A., Ridene M., Shukla A., Ouerghi A. // *Surf. Sci.* 2012. V. 606. P. 217.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2011.09.021>
12. Ouerghi A., Balan A., Castelli C., Picher M., Belkhou R., Eddrief M., Silly M.G., Marangolo M., Shukla A., Sirotti F. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 021603.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4734396>
13. Abe S., Handa H., Takahashi R., Imaizumi K., Fukidome H., Suemitsu M. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. P. 070102.
<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.50.070102>
14. Velez-Fort E., Silly M.G., Belkhou R., Shukla A., Sirotti F., Ouerghi A. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 083101.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4818547>
15. Gogneau N., Ben Gouider Trabelsi A., G. Silly M., Ridene M., Portail M., Michon A., Oueslati M., Belkhou R., Sirotti F., Ouerghi A. // *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2014. V. 7. P. 85.
<https://www.doi.org/10.2147/NSA.S60324>
16. Hens P., Zakharov A.A., Iakimov T., Syväjärvi M., Yakimova R. // *Carbon.* 2014. V. 80. P. 823.
<https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.041>
17. Suemitsu M., Jiao S., Fukidome H., Tatenio Y., Makabe I., Nakabayashi T. // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2014. V. 47. P. 094016.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/47/9/094016>
18. Zhou S.Y., Gweon G.-H., Fedorov A., First d. P.N., De Heer W., Lee D.-H., Guinea F., Neto A.C., Lanzara A. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 770.
<https://www.doi.org/10.1038/nmat2003>
19. Xia F., Farmer D.B., Lin Y.-m., Avouris P. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 715.
<https://www.doi.org/10.1021/nl9039636>
20. Choi J., Kim K.J., Kim B., Lee H., Kim S. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 9433.
<https://www.doi.org/10.1021/jp9010444>
21. Niyogi S., Bekyarova E., Itkis M.E., Zhang H., Shepperd K., Hicks J., Sprinkle M., Berger C., Lau C.N., de Heer W.A., Conrad E.H., Haddon R.C. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4061.
<https://www.doi.org/10.1021/nl1021128>
22. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 6156.
<https://www.doi.org/10.1021/cr3000412>
23. Martin D.P., Tariq A., Richards B.D.O., Jose G., Krasnikov S.A., Kulak A., Sergeeva N.N. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 10715.
<https://www.doi.org/10.1039/C7CC05158A>
24. Sergeeva N.N., Chaika A.N., Walls B., Murphy B.E., Walshe K., Martin D.P., Richards B.D.O., Jose G., Fleischer K., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Shvets I.V., Krasnikov S.A. // *Nanotechnology.* 2018. V. 29. P. 275705.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/aabf11>
25. Potorochin D.V., Chaika A.N., Molodtsova O.V., Aristov V.Yu., Marchenko D.E., Smirnov D.A., Makarova A.A., Walls B., Zhussupbekov K., Walshe K., Shvets I.V., Cioabanu A.S., Rabchinskii M.K., Ulin N.V., Baidakova M.V., Brunkov P.N., Molodtsov S.L. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 585. P. 152542.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152542>
26. Cardona P.-J., Soto C., Martin C., Giquel B., Agusti G., Guirado E., Sirakova T., Kolattukudy P., Julian E., Luquin M. // *Microbes Infect.* 2006. V. 8. P. 183.
<https://www.doi.org/10.1016/j.micinf.2005.06.011>
27. Wang Y.T., Zhao F.L., Li K.A., Tong S.Y. // *Analytica Chimica Acta.* 1999. V. 396 P. 75.
[https://www.doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00365-7](https://www.doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00365-7)
28. LaManna J.C., McCracken K.A. // *Anal. Biochem.* 1984. V. 142. P. 117.
[https://www.doi.org/10.1016/0003-2697\(84\)90525-6](https://www.doi.org/10.1016/0003-2697(84)90525-6)
29. Fautz R., Husein B., Hechenberger C. // *Mutat. Res.* 1991. V. 253. P. 173.
[https://www.doi.org/10.1016/0165-1161\(91\)90130-Z](https://www.doi.org/10.1016/0165-1161(91)90130-Z)
30. Fischer B.B., Krieger-Liszkay A., Eggen R.I. // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 6307.
<https://www.doi.org/10.1021/es049673y>
31. Fischer B.B., Krieger-Liszkay A., Eggen R.I. // *Plant Sci.* 2005. V. 168. P. 747.
<https://www.doi.org/10.1016/j.plantsci.2004.10.008>
32. Goicoechea J., Zamarreño C.R., Matias I., Arregui F. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2008. V. 132. P. 305.
<https://www.doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.056>

33. Bauldreay J., Archer M. // *Electrochimica Acta*. 1983. V. 28. P. 1515.
[https://www.doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85210-4](https://www.doi.org/10.1016/0013-4686(83)85210-4)
34. Jana A.K., Bhowmik B.B. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1999. V. 122. P. 53.
[https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00467-5](https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00467-5)
35. Jana A.K. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2000. V. 132. P. 1.
[https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00251-8](https://www.doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00251-8)
36. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. P. 465901.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
37. Perdew J.P., Zunger A. // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. P. 5048.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
38. Liu G., Gan Y., Quhe R., Lu P. // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 709. P. 65.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.029>
39. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baró A.M. // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. P. 013705.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2432410>

Modification of the Electronic Structure of Few-Layer Graphene Grown on β -SiC(001) by Neutral Red Dye

A. N. Chaika^{1, *}, I. M. Aristova¹

¹*Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: chaika@issp.ac.ru*

Graphene layers on semiconducting substrates, modified using covalent and non-covalent chemical functionalization, can be utilized for fabrication of hybrid structures combining physical properties of graphene and organic molecules. In this paper the results of investigations of the atomic and electronic structure of ultrathin graphene layers on β -SiC/Si(001) wafers modified using phenazine dye Neutral Red are presented. Continuous graphene films consisting on several atomic layers were synthesized on β -SiC/Si(001) wafers using high-temperature annealing in ultrahigh vacuum. The synthesized graphene layers were chemically modified in a solution of diazonium salt of the Neutral Red dye under white light illumination. The results of the scanning tunneling microscopy and spectroscopy experiments demonstrate the formation of a composite phenazine/graphene structure with a large energy gap in all surface regions. The molecules can be oriented preferentially parallel and perpendicular to the graphene layers and form locally ordered structures with rectangular and oblique unit cells. The electronic energy spectrum and band energy gap in different surface areas depend on the local atomic structure and the molecule's orientation relative to the surface. According to the density functional theory calculations, local modifications of the electronic structure and band energy gap can be related to deformations (compression or extension) of the phenazine dye molecules because of their interaction with the topmost graphene layer.

Keywords: graphene, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, density functional theory.