

06;11

Интеркалирование графенового слоя на металле атомами иридия

© *Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2009 г.

Исследованы закономерности интеркалирования графенового слоя (двумерной графитовой пленки) на металле (иридии, грань (111)) атомами иридия. Показано, что в интервале температур 1000–1200 К тонкая пленка иридия, нанесенная на поверхность графена при комнатной температуре, полностью разрушается, а атомы переходят в интеркалированное состояние, т.е. располагаются между графеновым слоем и подложкой. Напыление атомов иридия непосредственно на нагретый образец графен/Ir (111) в диапазоне 1000–1500 К приводит к накоплению атомов только в интеркалированном состоянии, а поверхность графена остается свободной от адсорбата.

PACS: 61.46+w, 68.35.Bs

В настоящее время в научном мире интенсивно изучают свойства разнообразных углеродных структур — трехмерных (алмаз, графит), одномерных (нанотрубки) и нульмерных (фуллерены). Особый интерес связан с уникальными свойствами двумерной модификации углерода — графена, который можно представить себе как единственный слой графита или как бесконечно развитую поликонденсированную молекулу бензола [1]. Графен многократно выращивали в равновесных условиях на поверхности металлов и некоторых карбидов [2–7], а в 2004 г. была решена проблема получения его неравновесных слоев, которые получают путем микромеханического скалывания монокристалла графита и

могут быть нанесены на любую подложку [8]. Удивительные свойства графена пророчат ему большое будущее в области нанoeлектроники, что, в частности, связано с релятивистским характером поведения электронов в графене, обладающих нулевой эффективной массой [9].

Для выращивания равновесного графена обычно осуществляют контакт нагретого металла с углеродсодержащей средой. Образующаяся графеновая пленка сохраняет практически все необычные свойства графита, такие как валентная пассивность, химическая инертность, работа выхода, присущая грани (0001) графита [10]. Анализ ее строения привел к выводу, что по сути она является двумерным кристаллом [10]. Одним из необычных свойств пленки графена на металле является ее способность к интеркаливанию чужеродными атомами, которые самопроизвольно накапливаются между пленкой графена и поверхностью металла [11].

Нами подробно изучено интеркалирование графена на многих металлических подложках (Ir (111), Re (1010), Ni (111), Pt (111) и др.) атомами с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Na) [11–14]. Разработана физическая модель, основанная на электростатическом расталкивании заряженных адатомов, объясняющая закономерность интеркалирования графена такими атомами [11].

Интеркалирование атомов с большими потенциалами ионизации (многовалентные атомы) имеет свои, отличные от атомов щелочных металлов, закономерности. В работах [14–16] изучено интеркалирование графена на Ir (111) атомами Pt, Si, C, Ag, Al, но, к сожалению, физическая модель интеркалирования для таких атомов не вполне разработана и требуется дальнейшее изучение таких систем.

В данной работе в качестве адсорбата были выбраны атомы очень тугоплавкого и трудно сублимирующего металла — иридия, а в качестве подложки — пленка графена на Ir (111), свойства которой нами детально изучены в работах [13,17–19].

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном Оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E < 0.1\%$) [20]. В качестве подложки использовались текстурированные иридиевые ленты размером $1 \times 40 \times 0.02$ mm с гранью (111) на поверхности, однородные по работе выхода ($\phi = 5.75$ eV [21]). Очистка подложки проводилась отжигом в атмосфере кислорода ($P_{O_2} = 10^{-6}$ Torr) при $T = 1500$ K и в сверхвысоком вакууме при $T = 2300$ K, после очистки на поверхности не наблюдается каких-либо Оже-пиков, кроме пиков иридия.

Пленка графена на поверхности иридия создавалась по методике, описанной в [14]: при $T = 1700$ К лента выдерживалась в парах бензола ($P_{C_6H_6} \sim 10^{-6}$ Torr), при этом бензол разлагался, водород десорбировался, а углерод оставался на поверхности. В объеме иридия атомы углерода не растворяются и строят на поверхности островки графена, которые при слиянии дают сплошную графеновую пленку, однородную по работе выхода ($\phi = 4.45$ eV [14]). Форма Оже-спектра углерода от такой пленки — типичная для графита [17], а уменьшение Оже-сигнала иридиевой подложки в ~ 1.6 раза характерно для углеродного слоя моноатомной толщины [17,22]. В работе [23] методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изучена система Ir(111)–графен и показано, что на поверхности иридия формируется достаточно совершенная, неразрывная монослойная пленка графита. Бензол на пассивной поверхности графена не разлагается, и дальнейшая экспозиция образца в парах бензола не изменяет параметров системы Ir(111)–графен.

Отметим, что физико-химические свойства графена практически не зависят от подложки и выбор иридия связан лишь с удобством эксперимента. На иридии пленка графена стабильна в широкой области температур и активно разрушается только при $T > 1700$ – 1800 К. Это делает систему иридий–графен весьма подходящим объектом для изучения закономерностей интеркалирования чужеродными атомами.

Источником иридия служила тщательно очищенная от примесей вторая напылительная иридиевая лента, которую нагревали до температуры ~ 2400 К. Ожидаемый поток сублимирующихся атомов Ir с ленты составлял $\sim 10^{15}$ см $^{-2}$ · с $^{-1}$ [24], что было достаточно для образования за разумные времена на поверхности графена нескольких слоев из атомов иридия.

Трудность эксперимента состояла в том, что с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) необходимо было „отличить“ Ir, напыленный извне, от иридиевой подложки. Для этого, перед тем как образовать графеновую пленку, на иридий напыляли атомы молибдена до концентрации ~ 0.1 от моноатомной (молибден отлично „чувствуется“ методом ЭОС). Источником молибдена служили очищенные молибденовые ленты, которые нагревали до высоких температур. Таким образом, после образования графена, метод ЭОС позволял „увидеть“ углерод в форме графена ($E = 272$ eV), молибден ($E = 221$ eV) и иридий ($E = 176$ eV) (рис. 1, а). При этом интенсивность Оже-сигнала

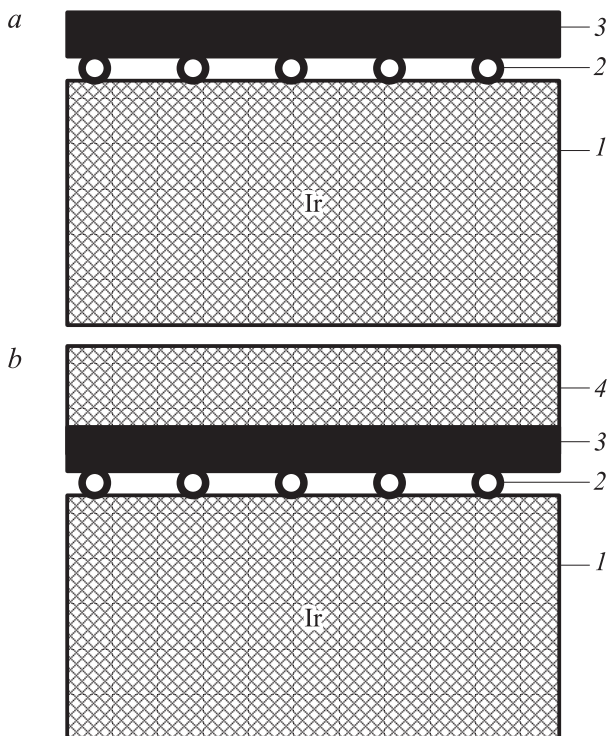


Рис. 1. Модель процессов в адсорбционной системе Ir/graphene/Ir(111) с атомами Mo в качестве внутреннего стандарта: *a* — иридиевая подложка (1) с атомами Mo (2) в количестве 0.1 монослоя, расположенными под пленкой графена (3); *b* — та же система с пленкой иридия толщиной ~ 2 монослоя (4), напыленной при $T = 300$ К; *c* — последствия отжига системы *B* при $T = 1200$ К.

молибдена и иридия уменьшалась \sim в 1.6 раза, что характерно для экранировки слоем графена [17,22]. Затем на графен при 300 К напыляли 2–3 слоя иридия — интенсивность Оже-сигнала углерода и молибдена уменьшалась \sim в 3 раза (рис. 1, *b*).

Результаты отжига пленки иридия на графене, снятые методом ЭОС, представлены на рис. 2. Оказалось, что при $T = 1100$ К интенсивность

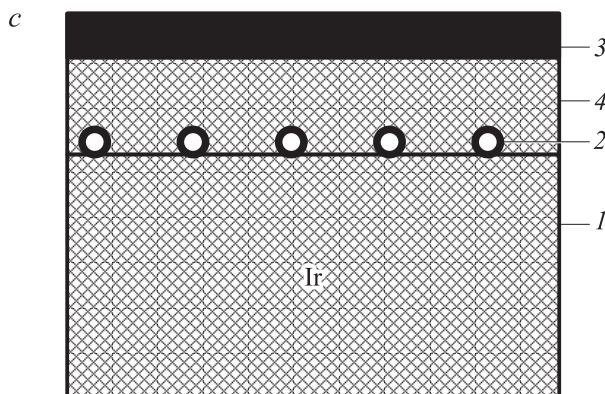


Рис. 1 (продолжение).

Оже-сигнала углерода восстанавливается до первоначальной величины, соответствующей чистой поверхности графена. В то же время интенсивность Оже-сигнала молибдена не изменилась. Этот факт легко объяснить, если обратиться к рис. 1, с. Напыленный иридий при нагреве образца продифундировал под графен — поверхность графена очистилась от адсорбата и интенсивность Оже-сигнала углерода возросла до первоначальной величины (рис. 2). В то же время пленка иридия под слоем графена по-прежнему экранирует слой атомов молибдена, и интенсивность его Оже-сигнала остается неизменной (рис. 1, с). Уменьшение интенсивности Оже-сигнала иридия, очевидно, связано с переходом атомов Ir в интеркалированное состояние и экранировкой слоем графена (рис. 2).

Прямые опыты с напылением атомов Ir на графен при средних температурах 1100–1300 К показывают накопление иридия под слоем графена — уменьшается интенсивность Оже-сигнала молибдена, в то время как поверхность графена остается свободной от адсорбата. При $T \geq 1300$ К существенную роль начинают играть процессы десорбции атомов иридия с нагретой пассивной поверхности графена, и накопление атомов Ir в интеркалированном состоянии резко уменьшается.

Опыты с интеркалированием графена атомами иридия подтвердили общую картину этого процесса для многовалентных атомов: интенсив-

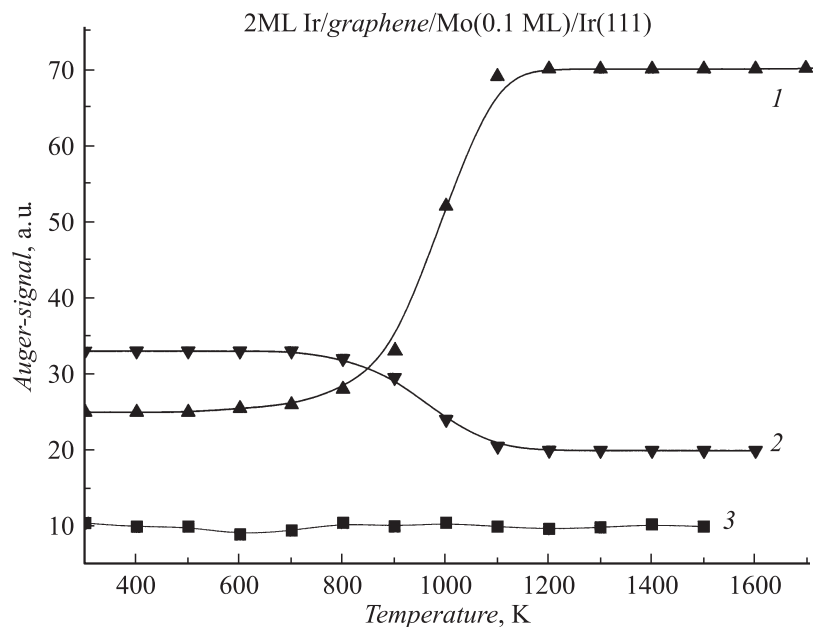


Рис. 2. Зависимость интенсивности Оже-сигналов углерода (1), иридия (2) и молибдена (3) при ступенчатом, через 100 градусов, отжиге системы, показанной на рис. 1, *b*.

ный уход адсорбата под слой графена наблюдается в области средних и высоких температур (1000–1500 К). Напомним, что атомы с малыми потенциалами ионизации (щелочные металлы) интеркалируют графен при низких температурах $T \leq 700$ К, причем чем ниже температура, тем более эффективно идет процесс диффузии адатомов под графеновый слой.

Рассмотрим физическую картину протекающих процессов. В настоящее время можно выделить два момента. Во-первых, если интеркалирование щелочными металлами — это коллективный эффект, обусловленный расталкиванием заряженных адатомов [25], то диффузия многовалентных атомов, видимо, процесс индивидуальный, т.е. каждый атом проникает под слой независимо от других. В самом деле, можно интеркалировать графен на металле прямым напылени-

ем таких атомов при высоких температурах, т.е. при очень малых поверхностных покрытиях [14]. Во-вторых, отсутствие диффузии под слой графена при низких температурах ($T < 900$ К), скорее всего, связано с образованием конденсированной фазы адсорбата (островков) на пассивной поверхности графена, как это наблюдалось во многих работах для разных многовалентных адсорбатов на графите и графене, например в работах [26,27]. Образующиеся островки адсорбата на графене являются ловушками для вновь поступающих на поверхность многовалентных атомов, и встраивание в эти островки при низких температурах препятствует интеркалированию.

Удивительным, на первый взгляд, является факт относительно легкого разрушения тонкой иридиевой пленки, расположенной поверх графена при $T \sim 1000$ – 1100 К, хотя энтальпия образования иридия высока (6.95 eV [28]). Этому явлению, как нам кажется, есть разумное объяснение. Как уже говорилось выше, на графене многовалентные атомы образуют двумерные или трехмерные островки. Логично предположить, что за счет облегченной миграции по пассивной поверхности графена островки иридия будут быстрее расти в плоскости поверхности, чем в перпендикулярном направлении, особенно на начальных стадиях накопления. Похожую ситуацию мы наблюдали при адсорбции атомов Pt на графене [29]. В этом случае на начальной стадии роста островки Pt были двумерными до тех пор, пока относительная площадь островков S_0 не превышала 0.5 ($S_0 = 1$ соответствует монослою). Энергия связи краевого атома Pt со своим двумерным островком была намного меньше теплоты сублимации и равнялась 3.2 eV, и островки Pt полностью разрушались уже при $T \sim 1200$ К. Дальнейшее напыление платины на графен приводило к формированию трехмерной фазы адсорбата начиная с центральной части островков; при этом температура полного разрушения платиновой пленки существенно увеличивалась и лежала в диапазоне 1200 – 1600 К. Отметим также, что разрушение даже трехмерных островков путем отрыва краевого атома от поверхностных дефектов (ступеней, углов кристалла) с последующей миграцией требует гораздо меньших энергий активации, чем сублимация или десорбция с гладкой поверхности [30, 31].

Рост двумерных островков Cu на графите наблюдали в работе [26], а в работе [32] наблюдали рост двумерных островков из молекул CsCl. Аналогичная ситуация, вероятно, имеет место и в случае островков иридия на графене.

Таким образом, показано, что атомы Ir эффективно интеркалируют под графеновый слой на металле в интервале температур 1000–1200 К. Предложена физическая модель, связывающая это явление с образованием двумерных островков из иридия на поверхности графена и их легким разрушением по сравнению с трехмерным иридием.

Работа поддержана программой президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] *Boehm H.P., Setton R., Stumpp E.* // Pure and Appl. Chem. 1994. V. 66. N 9. P. 1894.
- [2] *Eizenberg M., Blakely J.M.* // Surf. Sci. 1979. V. 82. N 1. P. 228–236.
- [3] *Hu Zi-Pu, Ogletree D.F., Van-Hove M.A., Somorjai G.A.* // Surf. Sci. 1987. V. 180. N 2. P. 433–446.
- [4] *Rossei R., De Crescenzi M., Sette F., Quaresima C., Savoia A., Perfetti P.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 2. P. 1161–1164.
- [5] *Aizawa T., Souda R.R., Otani S., Ishizava Y., Oshima C.* // Phys Rev. B. 1990. V. 42. P. 1469.
- [6] *Tilley B., Aizava T., Souda R., Hayami W., Otani S., Ishizava Y.* // Solid State Communications. 1995. V. 94. P. 685.
- [7] *Nagashima A., Itoh H., Ichinokava T., Oshima C., Otani S.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 4756.
- [8] *Katsnelson M.J.* // Mater. Today. 2007. V. 10. N 1–2.
- [9] *Neto A.C., Guinea Fr., Peres N.M.* // Phys. World Nov. 2006.
- [10] *Tontegode A.Ya.* // Progr. In Surf. Sci. 1991. T. 38. C. 201.
- [11] *Тонтегоде А.Я., Рутьков Е.В.* // УФН. 1993. Т. 163. В. 11. С. 57.
- [12] *Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 7. С. 122.
- [13] *Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. С. 921.
- [14] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // J. Modern Phys. 1997. V. 11. N 16. P. 1865.
- [15] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 6. С. 527.
- [16] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ФТП. 2002. Т. 36. В. 3. С. 295.
- [17] *Агеев В.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Холин Н.А.* // ФТП. 1982. Т. 24. В. 3. С. 780.
- [18] *Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Поверхность. 1983. Т. 10. С. 58.
- [19] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1985. V. 161. P. 373.

- [20] *Gall N.R., Mikhailov S.M., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1987. V. 191. P. 185.
- [21] *Зандберг Э.Я., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 1975. Т. 45. В. 9. С. 1884.
- [22] *Агеев В.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Холин Н.А.* // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 8. С. 2248.
- [23] *Макаренко И.В., Титков А.Н., Рутьков Е.В., Галль Н.Р.* // Известия РАН. 2007. Т. 71. В. 1. С. 57.
- [24] *Коваленко В.Р.* // Теплофизические процессы и электровакуумные приборы. М.: Сов. радио, 1975. 197 с.
- [25] *Рутьков Е.В., Галль Н.Р.* // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 8. С. 1639–1644.
- [26] *Arthur J.R., Cho A.Y.* // Surf. Sci. 1973. V. 36. P. 641.
- [27] *Зандберг Э.Я., Потехина Н.Д., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 1. В. 17. С. 805.
- [28] *Термические константы веществ* / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, 1972. Т. 6. С. 342.
- [29] *Зандберг Э.Я., Насруллаев Н.М., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Поверхность. 1988. Т. 4. С. 33.
- [30] *Basset D.W.* // Surf. Sci. 1970. V. 23. P. 240.
- [31] *Basset D.W., Porsley M.J.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1970. V. 3. P. 707.
- [32] *Насруллаев Н.М., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. С. 353.