

Интеркалирование графена на иридии атомами натрия

© Е.В. Рутьков¹, Н.Р. Галль^{1–3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2014 г.)

В окончательной редакции 13 декабря 2014 г.)

Показано, что атомы натрия, поступающие извне на поверхность графена на иридии при $T \leq 850$ К диффундируют под слой графена в интеркалированное состояние и там накапливаются в значительных концентрациях $\sim (2-3) \cdot 10^{14}$ ат/см². Выход из-под „графенового“ ковра происходит при разрушении слоя при $T \geq 1800$ К. Обсуждена физическая природа различий в выходе из-под графена атомов различных щелочных металлов.

1. Введение

В нашей работе [1] был впервые обнаружен эффект интеркалирования графеновых пленок на поверхности металла (иридия) атомами калия, состоящий в проникновении (диффузии) этих атомов в пространство между поверхностью металла и графеновой пленкой. В дальнейшем закономерности интеркалирования графеновых пленок на различных подложках (Pt, Rh, Re, Mo) были изучены для многих атомов (Cs, Si, Ir, C, Al, Ni, Ba, Pt, Ag, Cu), а также для молекул фуллеренов C₆₀ [2,3]. В последние годы эта тематика подхвачена многими научными группами, рассмотревшими интеркалирование графенового слоя на Ir(111) атомами Si [4], Cu [5], Hf [6], а также атомами Li в отношении графена на подложке из карбида кремния [7]. В отношении объемных соединений данный эффект обычно наблюдается у слоистых твердых тел (графит, MoS₂), когда некоторые атомы и молекулы внедряются в межслоевое пространство [8–11]. Например, при выдержке нагретого кристалла графита в парах цезия цезий самопроизвольно проникает между слоями графита, образуя интеркалированное соединение C₈Cs, в котором чередуются слой графита с концентрацией $N_C = 3.86 \cdot 10^{15}$ см⁻² и слой цезия с $N_{Cs} = 5 \cdot 10^{14}$ см⁻², а расстояние между соседними слоями графита увеличивается от 3.35 Å в монокристалле графита до 5.94 Å в C₈Cs [8]. Интересно и важно отметить, что при интеркалировании сохраняются строение и постоянная решетки графитового слоя, а следовательно, и его индивидуальность. Интересно, что из всех щелочных металлов именно Na создает наименее стабильные интеркалированные соединения [9,10].

В наших работах детально изучены закономерности интеркалирования однослойных пленок графена на Ir(111) и Re(10–10) как атомами некоторых щелочных металлов (Cs, K), так и многовалентными атомами с

большими потенциалами ионизации — Pt, Si, C, Ag, Al, Ir, Mo, Cu, Ba, а также молекулами фуллеренов C₆₀ [12–17]. В этих работах показано, что именно потенциал ионизации внедряющегося атома eV является тем фактором, который разделяет два качественно различных варианта интеркалирования: „монослойное“, присущее атомам с низким eV , и „полислойное“, характерное для многовалентных атомов. Аналогичное полислойное интеркалирование наблюдали при адсорбции золота на слой графена на Ni(111) [18] и при интеркалировании графеновых слоев в графите [19]. Целью настоящей работы является изучение процесса интеркалирования графена с использованием атомов натрия, имеющих потенциал ионизации $eV_{Na} = 5.14$ eV — наибольший по отношению к цезию и калию: $eV_{Cs} = 3.89$ eV, $eV_K = 4.34$ eV, но существенно меньший атомный и ионный радиусы [20].

2. Методы эксперимента

Опыты проводили в двух сверхвысоковакуумных установках: Оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) с призмным энергоанализатором, в котором поверхностные слои изучали методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), поверхностной ионизации и термоэлектронной эмиссии — метод ТЭПИ [21], а также в магнитном масс-спектрометре, в котором был реализован метод ТЭПИ с дополнительной возможностью регистрации десорбирующихся нейтральных атомов за счет их ионизации электронным ударом [22]. Использовали прямонакальные иридиевые ленты размером $50 \times 1 \times 0.02$ mm, которые текстурировали переменным током. На поверхность выходила грань (111) с работой выхода $e\phi = 5.75$ eV и поверхность была однородной по $e\phi$. Степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляла 99.8%.

Средний размер зерна в плоскости поверхности по данным растровой электронной микроскопии составлял $\sim 50 \mu\text{m}$.

Для создания пленки графена на иридии использовали пары бензола, напускаемые в установку из специальной системы напуска. На нагретом иридии ($T = 1700\text{--}1900 \text{ K}$) бензол диссоциирует, водород десорбируется, а углерод остается на поверхности, образует на ней графеновые островки, которые растут по площади, сливаются и образуют двумерный углеродный слой графитовой структуры — графен. Процесс образования графена нами детально изучен в работах [17,18,21]. Применение метода сканирующей туннельной микроскопии подтвердило образование сплошной графеновой пленки [23–24]. Отметим, что графеновая пленка на Ir(111) активно разрушается в области температур $1800\text{--}1900 \text{ K}$; при $T > 2000 \text{ K}$ углерод десорбируется с поверхности [25].

Поток атомов натрия поступал на поверхность из кнудсеновской ячейки, плотность потока определялась в специальных опытах с использованием метода поверхностной ионизации для случая, когда $e\varphi \gg eV_{\text{Na}}$: так, в случае ионизации атомов натрия на чистой поверхности иридия имела место 100% ионизация атомов натрия [26]. В опытах осуществлялся полный сбор ионов натрия с центральной части ленты, и измеряемый ток этих ионов I_{Na}^+ определялся соотношением:

$$I_{\text{Na}}^+ = e\nu_{\text{Na}}S.$$

Это позволяло определить плотность потока напыляемого натрия, $\nu_{\text{Na}} = I_{\text{Na}}^+/e \cdot S$, где e — заряд электрона, а S — площадь отбора ионов натрия; в наших опытах $S = 5 \text{ mm}^2$.

3. Результаты и их обсуждение

На слой графена на иридии (система Ir–C) при 300 K адсорбировали атомы натрия, а затем производили температурную вспышку. В термодесорбционном спектре наблюдались две фазы десорбции (рис. 1, *a*). Первая α -фаза (1 на рис. 1, *a*) связана с десорбцией при $T \sim 800 \text{ K}$ атомов Na с поверхности графена (4 на рис. 1, *b*): температура десорбции хорошо согласуется с временем жизни адатомов Na на графене [27]. Вторая высокотемпературная γ -фаза связана с освобождением атомов натрия, находящихся под слоем графена (3 на рис. 1, *b*), и отвечает температуре $T \geq 1750 \text{ K}$ (2 на рис. 1, *a*). Качественно аналогичные фазы десорбции наблюдали при интеркаливании графена на Ir(111), Re(10–10), Rh(111) атомами Cs и K [13], однако область выхода частиц из-под слоя (γ -фаза) для этих частиц сдвинута в область высоких температур по сравнению с натрием.

На рис. 2 показана кинетика заполнения натрием γ -фазы при $T = 300 \text{ K}$. Видно, что при $t = 6 \text{ min}$ количество натрия в γ -фазе достигает насыщения, соот-

ветствующего $N_{\text{Na}} \sim (2\text{--}3) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (1 на рис. 1, *a*). Кривая 2 показывает зависимость общего количества атомов натрия, „упавших“ на поверхность, т.е. напыленной дозы $N_{\text{Na}} = \nu_{\text{Na}} \cdot t$. Таким образом, натрий, как

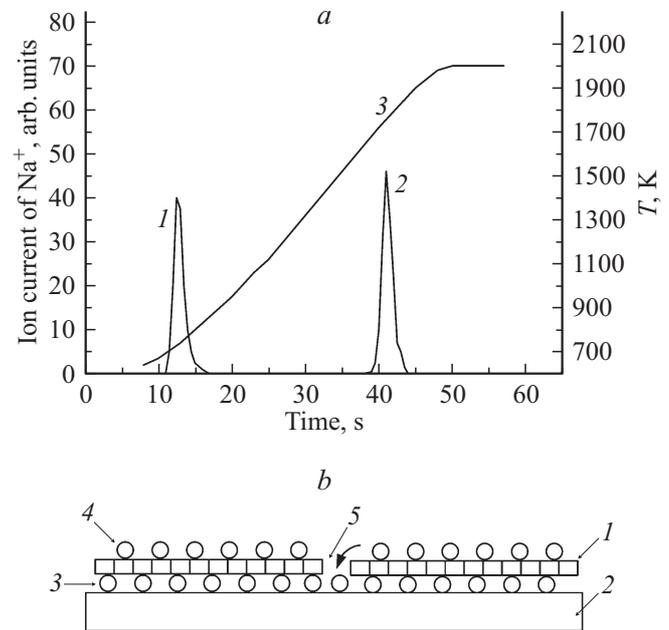


Рис. 1. Выход атомов натрия из интеркалированного состояния под графеном на иридии. *a* — термодесорбционные спектры ионов натрия при нагреве ленты от комнатной температуры: 1 и 2 — фазы десорбции; 3 — зависимость температуры от времени $T(t)$. Покрытие создано напылением натрия при $T = 300 \text{ K}$ на графене на иридии потоком $\nu_{\text{Na}} = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ в течение 60 s. *b* — модельное представление графенового слоя (2) с интеркалированными (3) и адсорбированными (4) атомами натрия; 5 — дефект графенового слоя.

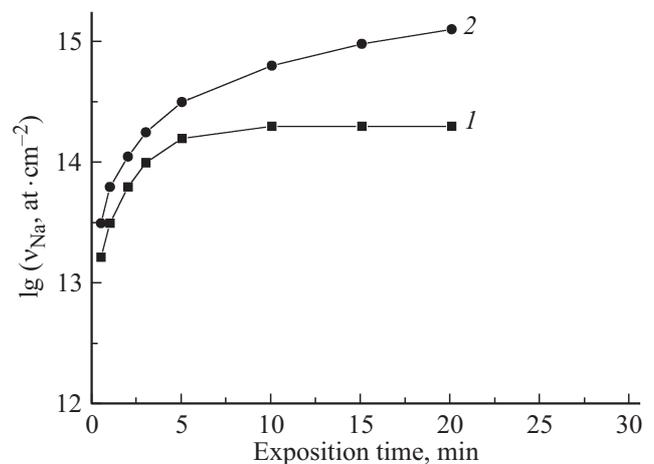


Рис. 2. Зависимость логарифма $\lg N_{\text{Na}}$ концентрации атомов натрия в γ -фазе от времени экспозиции системы Ir-графен при $T = 300 \text{ K}$ в потоке атомов натрия $\nu_{\text{Na}} = 1 \cdot 10^{12} \text{ at/cm}^2 \cdot \text{s}$ (1) и зависимость напыленной дозы натрия $\lg N_{\text{Na}}$, где $N_{\text{Na}} = \nu_{\text{Na}} \cdot t$ от времени экспозиции (2).

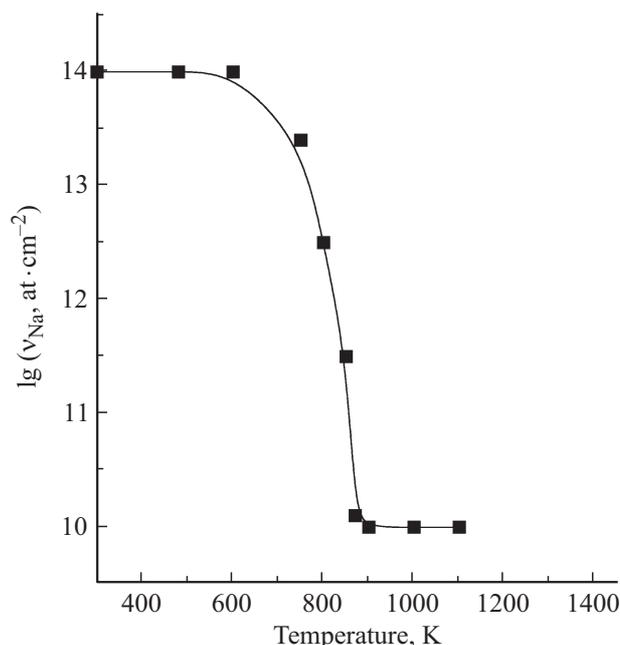


Рис. 3. Зависимость концентрации атомов натрия $\lg N_{\text{Na}}$ под слоем графена на иридии от температуры подложки при экспозиции образца в потоке $\nu_{\text{Na}} = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ в течение трех min. Каждая точка — отдельный опыт.

и другие щелочные металлы, накапливается под графеном в концентрации не более чем один моноатомный слой, и еще один слой оказывается адсорбированным на его внешней поверхности. Напомним, что атомы с большими потенциалами ионизации, например атомы Pt, наоборот, интеркалируют под графен на Ir(111) в неограниченном количестве при $T = 1100\text{--}1200 \text{ K}$ — при этом сам графен остается свободным от адсорбата [13].

На рис. 3 показана зависимость количества атомов натрия под слоем графена, которые накапливаются за одинаковое время $t = 3 \text{ min}$ и при постоянстве напыляемого потока, но при разных температурах подложки. В эксперименте каждая точка на кривой получалась путем проведения нового опыта: прежний натрий удалялся вспышкой, заново выращивался слой графена и устанавливалась новая температура. Видно, что заметный уход атомов натрия под графеновый „ковер“ наблюдается лишь при $T \leq 850 \text{ K}$, аналогично и другим исследованным щелочным металлам (Cs и K) [2,13]. Вероятно, данный эффект носит общий характер и связан с электростатическим расталкиванием заряженных адатомов щелочных металлов, что способствует их уходу через дефекты графенового слоя в интеркалированное состояние [13]. Чтобы „заработала“ электростатика, требуется заметная концентрация адсорбата на поверхности графена, а для этого необходимо снижать температуру: при $T > 900 \text{ K}$ равновесная концентрация щелочных атомов на поверхности графена крайне мала [27].

Малое количество атомов Na, которое накапливается под графеном при $T > 900 \text{ K}$, $\sim 0.01\%$ от общего

количества поступивших на поверхность атомов, можно отнести к прямому попаданию атомов в дефект графенового слоя с последующей диффузией под слой (5 на рис. 1, b). Необходимо также отметить, что по мере поступления адсорбата на поверхность растут по адсорбционной емкости обе фазы, наблюдаемые в термической десорбции, как связанная с выходами из-под слоя, так и возникающая вследствие десорбции с его внешней поверхности, что носит общий характер для всех щелочных металлов.

Атомы всех щелочных металлов в интеркалированном состоянии влияют на работу выхода графена, уменьшая ее на несколько десятых электрон-вольта, однако в случае Cs $\Delta\varphi \sim 0.3 \text{ eV}$, а в случае Na $\Delta\varphi \sim 0.08 \text{ eV}$ для одинакового количества адсорбата под графеном $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. То же количество адсорбата на поверхности графена уменьшает работу выхода на $\sim 1.5\text{--}2 \text{ eV}$. Модель для объяснения причины легкого „входа“ адатомов щелочных металлов под графен ($T < 800 \text{ K}$) и трудного „выхода“ из-под него ($T \gg 800 \text{ K}$) рассмотрена в нашей работе [13] и связана с электростатическим расталкиванием положительно заряженных адатомов на и под графеном.

Обобщим закономерности интеркалирования графена на металлах щелочными атомами Na, K и Cs, указав общие черты и наблюдаемые различия:

1. При $N \geq 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ начинается заполнение γ -фазы, т.е. адатомы диффундируют под графеновый „ковер“, причем процесс протекает при комнатной температуре. Видимо, с ростом концентрации адсорбата, находящегося на поверхности в ионизированном состоянии, активизируется поверхностная миграция адатомов, стимулированная кулоновским расталкиванием, которое и обеспечивает экспериментально наблюдаемый миграционный уход адатомов на обратную незапыляемую сторону ленты. Поэтому эффективность интеркалирования снижается с повышением температуры и практически не наблюдается при $T > 700\text{--}800 \text{ K}$, при которых покрытие щелочными атомами становится исчезающе малым.

2. Графеновый „ковер“ удерживает интеркалированные атомы, что смещает температурный порог удаления адсорбата более чем на 1000 K по сравнению с чистой поверхностью металла. При этом температура выхода интеркалята из-под графена на поверхности иридия увеличивается в ряду $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Cs}$.

3. Щелочные металлы в интеркалированном состоянии уменьшают работу выхода графена, причем их влияние усиливается в ряду $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Cs}$.

Отметим также, что в случае интеркалированного цезия, имел место эффект увеличения термостойкости графенового слоя, состоящий в смещении температуры разрушения графена примерно на $100\text{--}200$ градусов в более высокие температуры. Механизм этого явления рассмотрен в нашей работе [17]. Для натрия и калия такого эффекта не наблюдалось.

4. Выводы

Механизм интеркалирования, т. е. проникновения под слой графена для Na, K и Cs одинаков и основан на электростатическом расталкивании отдельных атомов адсорбата на внешней поверхности графена, что находится в хорошем согласии с имеющимися представлениями об интеркалировании объемного графита щелочными атомами [10]. Наоборот, выход атомов из интеркалированного состояния отражает специфику их взаимодействия не только с графеном, но и с поверхностью металла.

Наблюдаемые различия, в первую очередь более ранний выход натрия из-под графена при нагреве, видимо, связаны, во-первых, с меньшими радиусами натрия, что позволяет им более свободно мигрировать под графеном, и, во-вторых, возможно, с меньшим эффективным зарядом этих атомов в интеркалированном состоянии, что уменьшает роль коллективных процессов, создающих затруднения для миграции. Указанные выше причины, возможно, приводят также к более слабому влиянию натрия по сравнению с цезием на работу выхода графенового слоя, под которым эти атомы находятся.

Список литературы

- [1] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **7**, 1122 (1981).
- [2] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. УФН **163**, 57 (1993).
- [3] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Mod. Phys. B **11**, 1865 (1997).
- [4] I. Meng, R. Wa, H. Zhou, G. Lis, Yi Zhang, L. Li, Y. Wang, H.J. Gao. Appl. Phys. Lett., **100**, 083 101 (2012).
- [5] M. Sicot, Y. Fagot-revurt, B. Kierren, G. Vasseur, D. Malterre. Appl. Phys. **105**, 191 603 (2014).
- [6] L. Li, Y. Wang, I. Meng, R. Wa, H.J. Gao. Appl. Phys. Lett., **102**, 093 196 (2013).
- [7] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A. Zakharov, L. Johansson. Phys. Rev B **82**, 205 402 (2010).
- [8] H. Zabel, S.A. Solin. Graphite Intercalation Compounds I, Structure and Dynamics. In: Springer Series in Materials Science, 14. Springer-Verlag, Berlin (1990). 465 p.
- [9] J.E. Fisher. Physics B+C **99**, 383 (1980).
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Adv. Phys. **30** 139 (1981).
- [11] M.T. John, H.U. Stranberg. Solid State Commun. **57**, 545 (1986).
- [12] N.A. Kholin, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **139**, 155 (1984).
- [13] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **14**, 527 (1988).
- [14] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Synthetic Met. **34**, 447 (1989).
- [15] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **226**, 381 (1990).
- [16] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov, Yu.S. Grushko, Mol. Mater. **4**, 217 (1994).
- [17] N.R. Gall, E.V. Rut'kov. In: Physics and Applications of Graphene — Experiments / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publisher, Rijeca—L. (2011). P. 293.
- [18] А.М. Шикин. Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов. ВВМ, СПб. (2011). 430 с.
- [19] M. Fauchard, S. Cohen, P. Lagrange, J.F. Mareche. Carbon **65**, 236 (2013).
- [20] Свойства элементов: Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. Металлургия, М. (1985). 671 с.
- [21] А.Я. Tontegode. Progr. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
- [22] Э.Я. Зандберг, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **46**, 2610 (1976).
- [23] Z. Waqar, I.V. Makarenko, A.N. Titkov, N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. J. Mater. Res. (JMR) **19**, 1058 (2004).
- [24] Z. Kluzek, W. Kozlowski, Z. Waqar, S. Patta, J.S. Buenell-Gray, I.V. Makarenko, N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, A.N. Titkov. Appl. Surf. Sci. **252**, 1221 (2005).
- [25] Н.Р. Галль, М.С. Кобрин, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **9**, 21 (1984).
- [26] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с.
- [27] N.R. Gall, E.V. Rut'kov. In: Physics and Applications of Graphene — Experiments / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publisher, Rijeca—L. (2011). P. 209.