

Интеркалирование платиной графеновой пленки, образованной на карбиде молибдена Mo_2C

© Е.В. Рутков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 20 февраля 2018 г.)

Показано, что напыление атомов платины на графен на карбиде молибдена Mo_2C при $T = 1000$ К приводит к интеркалированию графена платиной. При этом под графеном растет многослойная сплошная пленка платины, что позволяет в сложном оже-спектре углерода выделить составляющие, отвечающие только графену.

DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46799.81-18

В наших работах [1,2] обнаружен и исследован эффект интеркалирования графеновых пленок чужеродными атомами Na, K, Cs, Si, C, Mo, Al, Ag, Ba, Ir, Cu, Pt на разных металлических подложках $\text{Re}(10\bar{1}0)$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{III})$, $\text{Ir}(\text{III})$ [2,3]. Предложен механизм интеркалирования через дефекты графенового слоя [2].

Графеновую пленку на металлах интеркалируют и молекулы фуллеренов C_{60} [4,5], что представляет большой практический интерес, так как позволяет изолировать графен от металлической подложки. В частности, попытка изолировать графен от металла предпринималась во многих работах с помощью интеркалирования кислорода под графен с целью создания диэлектрического окисного слоя [6–8].

Кроме металлической подложки процесс интеркаляции изучается на графене, образованном на карбиде кремния [9–11]. В связи с этим важным представляется вопрос о влиянии подложки на процесс интеркалирования, в частности вопрос о том, в какой мере обнаруженные ранее закономерности справедливы при использовании карбида металла вместо самого металла.

В настоящей работе изучается интеркалирование платиной графена на карбиде молибдена Mo_2C .

Опыты проводили в сверхвысоковакуумном ($P \sim 10^{-10}$ Торр) оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) [2]. В установке имелся модуль, позволяющий реализовать комбинированный метод термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации [3]. В частности, был использован метод зондирования поверхности потоком молекул CsCl , который крайне чувствителен к качеству (дефектности) графенового слоя [2,3].

В качестве образцов использовались прямонакальные молибденовые ленты размерами $0.02 \times 1 \times 40$ мм³. Работа выхода поверхности составляла $e\phi = 4.4$ эВ, что соответствовало грани (100).

Атомы Pt напылялись путем сублимации с платиновых лент, нагретых до $T \approx 1900$ К.

Графен образовывали традиционным для нас способом — крекингом на нагретом до $T_{\text{H}} = 1700$ К образце напускаемых в прибор молекул C_6H_6 . В работах [2,3,12,13] подробно описана методика образования слоя графена, его свойства и характеристика, в том числе приводятся доказательства, что образуется только один сплошной слой графена. Процесс науглероживания проходит следующие фазы: формирование на поверхности карбида MoC , формирование в приповерхностной области объемного карбида Mo_2C и его прорастание по всей толщине ленты и завершающая стадия — образование на поверхности сплошной пленки графена. На пассивной поверхности графена диссоциация молекул бензола прекращается, и толщина пленки в один слой сохраняется.

Изменения температуры науглероженного при T_{H} молибдена приводят к следующему. При $T > T_{\text{H}} + 70^\circ$ графен разрушается, атомы углерода растворяются в объеме Mo_2C . При понижении температуры до $T = T_{\text{H}}$ на поверхности быстро восстанавливался слой графена путем выделения углерода из пересыщенного твердого раствора. При $T < T_{\text{H}} - 100^\circ$ на поверхности формируется толстая графитовая пленка. При $T \leq 1000$ К выделение углерода прекращается, так как „замораживается“ диффузия атомов углерода в объеме образца. Резкое уменьшение температуры (выключение тока накала ленты) от T_{H} до комнатной сохраняет слой графена в диапазоне 300–1000 К.

На рис. 1 показано изменение оже-сигнала углерода 1, платины 2 и молибдена 3 при напылении атомов платины при $T = 1000$ К на графен, образованный на карбиде молибдена. Видно, что с течением времени оже-сигнал молибдена уменьшается до уровня шумов прибора, а оже-сигнал платины растет и достигает максимального значения при $t \geq 300$ с.

Как показано в работе [14], атомы Pt охотно интеркалируют графен на $\text{Ir}(111)$, накапливаясь под слоем в неограниченном количестве. Разумно ожидать, что и в данном опыте атомы Pt диффундируют под графеновой

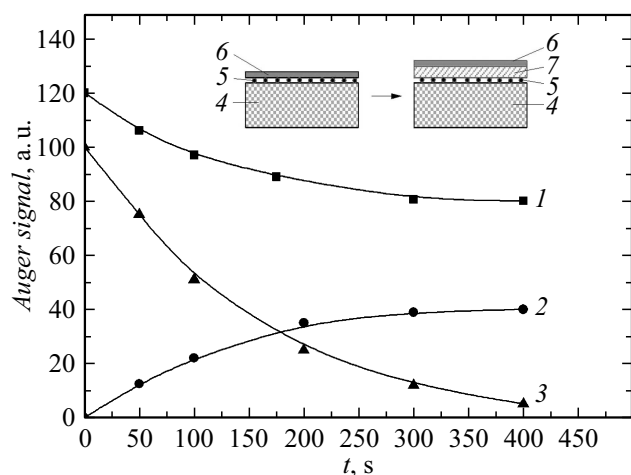


Рис. 1. Изменение интенсивности оже-сигналов углерода 1, платины 2 и молибдена 3 от времени напыления атомов платины при $T = 1000$ К на пленку графена, образованную на карбиде молибдена Mo_2C . На врезке — модельная иллюстрация: 4 — подложка (объемный карбид молибдена Mo_2C), 5 — поверхностный углерод в фазе поверхностного химического соединения MoC , 6 — слой графена, 7 — слой платины.

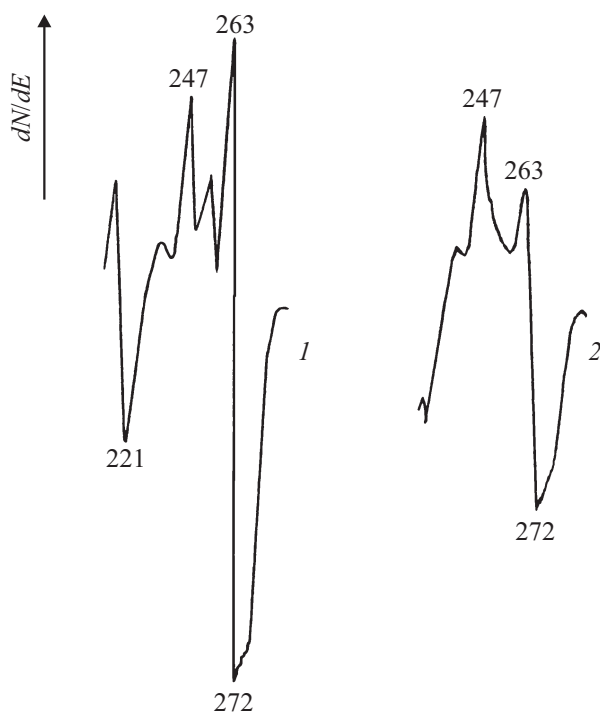


Рис. 2. Оже-спектры углерода: 1 — графен, образованный на объемном карбиде Mo_2C , на поверхности которого под графеном находится поверхностный карбид MoC ; 2 — после образования под графеном толстой пленки платины.

„ковер“. При этом уменьшение интенсивности оже-сигнала молибдена до уровня шумов говорит о том, что толщина пленки платины стала больше 6–7 слоев — предельная чувствительность для метода ЭОС [2,3], а

также о том, что растущая пленка платины сплошная, а не островковая.

В отличие от работы [14], в которой оже-сигнал углерода остается неизменным, в настоящей работе он существенно уменьшается. Это связано с тем, что оже-спектр углерода здесь является суперпозицией трех спектров — графена, поверхностного карбида MoC и объемного карбида Mo_2C (рис. 1, врезка). Поэтому форма оже-спектра необычная (рис. 2, спектр 1), не похожая на спектры графена на других подложках. Пленка платины экранирует поверхностный и объемный карбиды и оже-спектр углерода становится типичным для графена [2,3] (рис. 2, спектр 2 и рис. 1, врезка).

Таким образом, показано, что явление интеркалирования графена чужеродными атомами носит универсальный характер и не зависит от природы подложки, реализуясь и на чистых металлах (Ir, Rh, Ni, Re) или их карбидах (Mo_2C). Это еще раз подчеркивает, что графен представляет собой самостоятельную структурную единицу — двумерный кристалл. Образование многослойной пленки Pt под графеном в настоящей работе оказалось оригинальным способом выделить в оже-спектроскопии составляющую, связанную только с пленкой графена.

Факт образования многослойной пленки интеркалята (Pt) под графеном вселяет надежду, что правильный подбор температуры подложки и плотности потока адсорбата позволит использовать „неметаллические“ атомы, например кремний, для создания диэлектрической прослойки между графеном и металлом, где последний может выступать в качестве готового электрического контакта.

Список литературы

- [1] Рут'ков Е.В., Тонтегоде А.Я. // УФН. 1993. Т. 163. Вып. 11. С. 57–74. [Tontegode A.Ya., Rut'kov E.V. // Physics Uspekhi. 1993. Vol. 36. N 11. P. 1053–1067.]
- [2] Gall N.R., Rut'kov E.V. Physics and Applications of Graphene — Experiments / Ed. by S. Mikhailov. Rijeca-L.: Intech Open Access Publisher, 2011. P. 293–326.
- [3] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Int. J. Modern Phys. B. 2007. Vol. 21. N 16. P. 1865–1911.
- [4] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. N 5. P. 758–760.
- [5] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Mol. Mat. 1996. Vol. 7. P. 187–190.
- [6] Hui Zhang, Qiang Fu, Yi Cui, Dali Tan, Xinhe Bao. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. N 19. P. 8296–8301.
- [7] Granäs E., Knudsen J., Schröder U.A., Gerber T., Busse C., Arman M.A., Schulte K., Andersen J.N., Michely T. // ASC Nano. 2012. Vol. 6. N 11. P. 9951–9963.
- [8] Larciprete R., Ulstrup S., Lacovig P., Dalmiglio M., Bianchi M., Mazzola F., Horneker L., Orlando F., Baraldi A., Hofmann P., Lizzit S. // ASC Nano. 2012. Vol. 6. N 11. P. 9551–9558.
- [9] Sugavara K., Kanetani K., Sato T., Takahashi T. // Aip Advan. 2011. Vol. 1. P. 022103 (1–5).

- [10] *Sicot M., Fugot-Revurat Y., Kierren B., Vasseur G., Malterre D.* // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105. P. 191603 (1–5).
- [11] *Meng L., Wu R., Zhou H., Zhang Y., Li L., Wang Y.* // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100. P. 083101 (1–4).
- [12] *Waqar Z., Makarenko I.V., Titkov A.N., Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // J. Mater. Res. (JMR). 2004. Vol. 19. N 4. P. 1058–1061.
- [13] *Kluzek Z., Kozłowski W., Waqar Z., Patta S., Buenell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N.* // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252. N 5. P. 1221–1227.
- [14] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 6. С. 527–532.