

Интеркаляция благородных металлов под монослой графита на поверхности Ni(111)

© А.Г. Стародубов, М.А. Медвецкий, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, В.К. Адамчук

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

Проведена интеркаляция атомов благородных металлов под монослой графита, сформированный на поверхности (111) монокристалла никеля. Методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением изучена электронная структура валентной зоны полученных систем. Показано, что интеркаляция атомов благородных металлов ослабляет связь атомов углерода с подложкой.

Работа выполнена в рамках направления "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98052).

Гексагоны, построенные из атомов углерода, являются структурной ячейкой очень многих молекул и твердых тел. Типичными примерами таких соединений могут служить графит и целый класс фуллеренов. Свойства этих гексагонов во многом определяют свойства соединений на их основе и уже потому сами по себе представляют большой интерес.

Экспериментально выделить и анализировать одну такую ячейку довольно трудно, однако первым шагом на этом пути можно считать эксперименты по формированию монослоя графита (МГ) на поверхности переходных металлов. Здесь мы уже имеем дело с отдельным более или менее упорядоченным графитовым слоем, расположенным на металлической подложке. В качестве такой подложки может выступать поверхность грани Ni(111). Расхождение между постоянной решетки для этой грани и параметрами ячейки графена составляет менее 2% [1]. В этой ситуации удается получить монослой с преимущественной ориентацией графитовых гексагонов. Полученный таким способом МГ тем не менее, как показано в [2], испытывает сильное влияние со стороны подложки. В настоящей работе мы рассматриваем интеркаляцию как способ ослабить это влияние с тем, чтобы по возможности свести его к минимуму, получив, таким образом, систему, практически изолированную от влияния подложки и вместе с тем демонстрирующую электронные свойства, присущие графиту.

В данной работе степень взаимодействия МГ с подложкой исследовалась с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). При этом анализировалось энергетическое положение π -состояний, ответственных за взаимодействие в направлении нормали к поверхности. Помимо высокой поверхностной чувствительности ФЭСУР обладает тем преимуществом, что является чуть ли не единственной экспериментальной методикой, позволяющей получать информацию, специфическую для отдельных точек зоны Бриллюэна, т. е. получать дисперсию энергетических зон. ФЭ-спектры с угловым разрешением были получены с помощью серийного фотоэлектронного спектрометра ADES-4000 фирмы VG Scientific. В качестве источника излучения использовались резонансные линии He-I и He-II с энергией фотонов 21.2 и 40.8 eV. Глубина

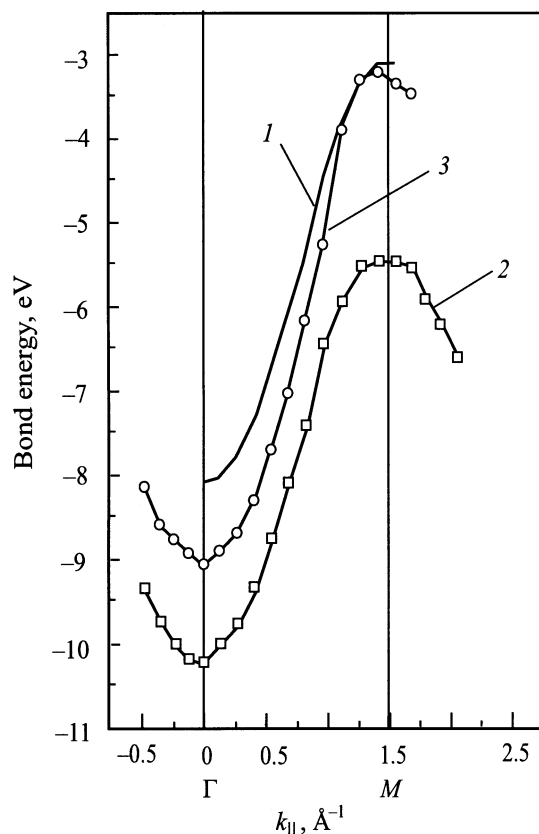
зондирования при этом составляла примерно 10 и 5 Å соответственно. Это означает, что ФЭ-спектры отражали электронные состояния атомов тонкого приповерхностного слоя, образованного МГ и первым слоем атомов подложки.

МГ на поверхности Ni(111) формировался путем крекинга пропилена (C_3H_6) при температуре подложки 500°C и давлении газа $1 \cdot 10^{-6}$ Torr в течение 5 min, что соответствует экспозиции 300 L. Аналогичная технология получения МГ на Ni(111) использовалась авторами работы [3]. Термически активированная диссоциация молекул пропилена приводит к формированию сплошного графитового покрытия, которое, как указывалось в [2], существенным образом снижает реагентную способность поверхности, препятствуя образованию последующих слоев. Анализ качества кристаллического покрытия графитовой пленки осуществлялся с помощью дифракции медленных электронов. Для напыления атомов благородных металлов мы использовали источники, выполненные в виде спирали из W с навеской из металла [4]. Контроль за количеством адсорбированного материала осуществлялся с помощью кварцевых весов.

Отсутствие сдвигов графитоподобных состояний в ФЭ-спектрах сразу после напыления адсорбата указывает на то, что атомы благородных металлов, находясь на поверхности МГ/Ni(111), практически не оказывают влияния на взаимодействие МГ-подложка. Дальнейший прогрев системы привел к сдвигу π -состояний МГ, который мы связываем с началом термически активированного процесса интеркаляции.

Измеряя ФЭ-спектры в зависимости от угла выхода электронов в главных направлениях симметрии, выбранных с помощью метода дифракции медленных электронов, мы получили набор спектров, на основе которых были построены дисперсионные соотношения основных состояний валентной зоны. Среди них нас прежде всего интересовали π -состояния, величину энергетического сдвига которых мы рассматривали как индикатор изменения взаимодействия МГ с подложкой.

На рисунке приведена дисперсия π -постоянной системы МГ/Ag/Ni(111) в направлении Γ -M поверхностной зоны Бриллюэна. Здесь же для сравнения приведены аналогичные зависимости для системы МГ/Ni(111) и



Дисперсия π -состояний графита в направлении Γ – M поверхностной зоны Бриллюэна для объемного графита (1), монослоя графита на поверхности грани Ni(111) (2) и системы МГ/Ag/Ni(111) (3). Вертикальными линиями на графике обозначены границы области Γ – M . Исходные угловые зависимости фотоэлектронных спектров были получены при работе с гелиевой лампой в стандартном режиме He-II, что соответствует энергии фотонов $h\nu = 40.8 \text{ eV}$. По горизонтальной оси отложена величина составляющей волнового вектора $k_{||}$ в направлении, параллельном поверхности образца.

монокристалла графита [5]. Из рисунка видно, что ветвь π -состояний системы МГ/Ag/Ni(111) оказывается смещенной по сравнению с системой МГ/Ni(111) в направлении уровня Ферми в область, характерную для значений монокристаллического графита, связь между слоями которого, как известно, описывается слабым вандер-ваальсовым взаимодействием. Наблюдаемый сдвиг в сторону характерных для монокристалла графита энергий связи, величина которого в точке Γ составляет примерно 1 eV, мы считаем результатом интеркаляции атомов серебра. Внедрение атомов серебра приводит к блокировке гибридных π – d -связей и как следствие к ослаблению взаимодействия между графитовым слоем и подложкой.

Аналогичная ситуация имеет место в том случае, когда в качестве интеркалянта выступают атомы других благородных металлов (Au, Cu), причем этот эффект еще более ощутим. В частности, интеркаляция атомов меди также приводит к сдвигу π -состояний в область

значений, характерных для монокристаллического графита. Более того, в окрестности точки M величина энергии связи достигает значений, которые несколько меньше аналогичных значений для объемного графита. Таким образом, посредством интеркаляции системы МГ/Ni(111) атомами благородных металлов мы получаем графитовый слой, свойства которого в предельном случае воспроизводят свойства изолированного от влияния подложки МГ.

Список литературы

- [1] R. Rosei, S. Modesti, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia, P. Perfetti. Phys. Rev. **B29**, 3416 (1984).
- [2] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima. Phys. Rev. **B50**, 17487 (1994).
- [3] D. Farias, A.M. Shikin, K.-H. Rieder, Yu.S. Dedkov. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 8453 (1999).
- [4] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder. Phys. Rev. **B62**, 13202 (2000).
- [5] R.C. Tartar, S. Rabii. Phys. Rev. **B25**, 4126 (1982).