

Синтез графена через фазу карбидизации Gd на пиролитическом графите

© В.О. Шевелев¹, Е.В. Жижин^{1,2}, Д.А. Пудиков^{1,2}, И.И. Климовских¹, А.Г. Рыбкин^{1,2}, В.Ю. Ворошнин¹, А.Е. Петухов^{1,2}, Г.Г. Владимиров¹, А.М. Шикин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Ресурсный центр Санкт-Петербургского государственного университета „Физические методы исследования поверхности“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victorshevelev@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2015 г.)

Методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследован процесс формирования графена на поверхности пленки Gd на подложке высокоориентированного пиролитического графита. Показано, что формирование графена проходит через фазу карбидизации гадолиния, которая трансформируется с повышением температуры отжига. Установлено, что карбид гадолиния со стехиометрией Gd_2C_3 при температуре 1300 К переходит в карбид со стехиометрией GdC_2 . Проводится анализ всех переходных фазовых процессов исходя из тонкой структуры фотоэлектронных линий, а также дисперсии электронных состояний. Показано, что сохраняется дираковский конус электронных состояний графена.

Работа выполнена в рамках НИР № 15.61.202.2015 и 11.38.271.2014.

1. Введение

В последние годы наблюдается повышенный интерес к изучению систем на основе графена ввиду многообразия их уникальных свойств. Линейная дисперсионная зависимость вблизи точки K зоны Бриллюэна, аномально высокая подвижность зарядов, аномальный эффект Холла и ряд других особенностей физико-химических свойств [1–6] делают графен перспективным материалом для использования его в электронике и спинтронике [4–9]. К настоящему времени разработан ряд методов создания графена на различных подложках. К наиболее распространенным относят механическое отшелушивание от монокристалла графита [1,2,5], крекинг углеродсодержащих газов на поверхности монокристаллов и тонких пленок d -металлов (Ni, Co, Pt и др. [10–13]) или карбидов переходных металлов (Ti, Ta [14,15]), а также метод термической графитизации поверхности монокристалла SiC(0001) [16–19]. Перечисленные методы обладают рядом недостатков. При механическом отшелушивании толщина графеновой пленки имеет случайный характер, а сам метод является невоспроизводимым и подходит только для научных исследований. Пленки, полученные методом крекинга углеродсодержащих газов, достаточно однородны и в основном характеризуются монослойной толщиной, однако их формирование возможно только на поверхностях ограниченного набора d -металлов. При этом для дальнейшего использования требуется сложная процедура по удалению подложки и переносу синтезированного графена на нужную поверхность. Альтернативным методом синтеза может стать декарбидизация поверхности карбидных соединений при высокотемпературном отжиге. Метод графитизации по-

верхности карбида кремния при термическом прогреве является его разновидностью. С другой стороны, данный метод может быть осуществлен и при использовании высокотемпературного разложения карбидов d -металлов (например, Hf, Ti, Zr, Ta) [20,21] или карбидов редкоземельных металлов при их формировании на поверхности графита (La, Gd, Dy и др.) [21–25]. Если в первом случае графен формируется при высокотемпературном отжиге (более 1800–2000 К) уже существующего карбида, то во втором случае образование графена происходит в два этапа. Сначала (при прогреве осажденного слоя металла) образуется карбид, который впоследствии трансформируется в графеновый монослой. Данный метод является перспективным, так как позволяет варьировать используемые металлы с различными особенностями электронной и спиновой структуры. При этом в графене формируются особенности с различной электронной структурой.

В работах последних лет [26–39] было показано, что гибридизация состояний графена и тяжелых немагнитных металлов может приводить к модификации спиновой структуры графена и появлению аномально высокого спин-орбитального расщепления π -состояний графена. Более того, при контакте графена и магнитных металлов ожидается появление у графена магнитных свойств. Недавно в работе [31] авторы экспериментально подтвердили наличие поляризованных по спину электронных состояний, образующих дираковский конус в системе графен/Co. При этом спиновая поляризация электронных состояний также вызывается сильной гибридизацией π -состояний графена и d -состояний магнитного металла, например Co [13].

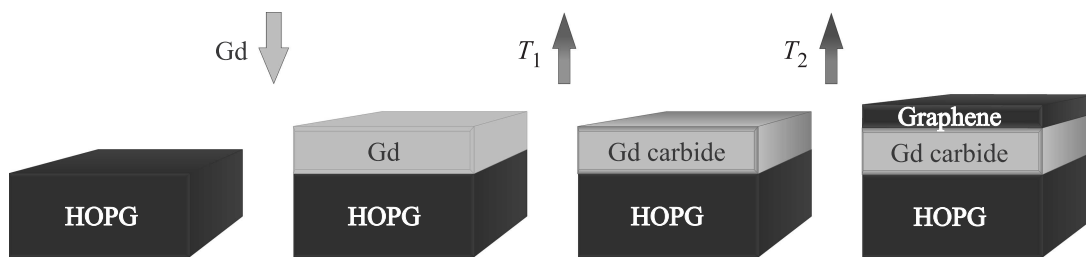


Рис. 1. Модельное представление методики синтеза графена через фазу карбидизации.

В связи с этим очень интересными оказываются системы, использующие контакт синтезированного графена с магнитными редкоземельными $4f$ -металлами. При этом взаимодействие электронных состояний графена и металла должно сопровождаться гибридизацией π -состояний графена и $4f$ -состояний металла, которые также являются спин-поляризованными, что должно приводить к соответствующей сильной модификации спиновой и электронной структуры графена [31,32]. Все это открывает широкие возможности для применения графена в области спинтроники.

Целью настоящей работы является анализ возможности формирования графена через фазу карбида редкоземельного металла на подложке высокоориентированного пиролитического графита (HOPG). В качестве редкоземельного металла для анализа возможности создания графеносодержащей системы с индуцированным обменным (магнитным) взаимодействием был выбран магнитный металл (Gd). Синтез графена непосредственно на поверхности магнитных d - и f -металлов приводит к разрушению дираковского конуса π -состояний графена [10–13,26–29]. Поэтому представляло интерес установить возможность формирования такой системы с сохраненным дираковским конусом электронных состояний графена.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились на российско-германском канале и канале UE56/2-PGM-2 вывода синхротронного излучения BESSY II (Гельмгольц-центр, Берлин), а также в ресурсном центре „Физические методы исследования поверхности“. Получение чистой поверхности HOPG происходило в два этапа: 1) предварительное отшелушивание поверхности с последующим скалыванием в условиях сверхвысокого вакуума при $\sim 4 \cdot 10^{-10}$ mbar; 2) обезгаживание при температуре 1600–1700 К до давления лучше чем $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Контроль чистоты поверхности осуществлялся путем измерения фотоэмиссионных спектров с энергией фотонов 630 eV. Различные стадии формирования системы показаны на рис. 1. После очистки на поверхность HOPG осаждалась пленка гадолиния толщиной 15 монослоев со скоростью $\sim 1 \text{ \AA}/\text{min}$. Толщина пленки оценивалась с помощью кварцевых

микровесов. Качество осажденной пленки также оценивалось с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Температура измерялась инфракрасным оптическим пирометром. Погрешность определения температуры составляла ± 20 К. Система Gd/HOPG отжигалась при различных температурах (800, 1000, 1300 К, 1400 К) в течение 30 min. Фотоэлектронные спектры на различных стадиях формирования системы измерялись при энергии фотонов 360 eV. Энергетическое разрешение составляло ~ 100 meV. Запись фотоэлектронных спектров валентной зоны осуществлялась при энергии фотонов 64 eV.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены изменения интегральной интенсивности остовных линий C $1s$ и Gd $4d$ в процессе синтеза графена. У исходного спектра подложки энергия связи линии C $1s$ расположена при 284.5 eV, что свойственно графиту (рис. 2, *a*).

Осаждение пленки Gd и дальнейший отжиг системы при температуре 800 К приводят к значительным изменениям в структуре линии C $1s$ (рис. 2, *b*). В спектре появляется интенсивный пик, расположенный при энергии связи 281.0 eV. Амплитуда этого пика всего в 20 раз отличается от амплитуды, наблюдаемой для исходного массивного графита, что свидетельствует о высокой скорости диффузии атомов углерода через слой редкоземельного металла при данной температуре. При этом положение пика смещено в сторону уменьшения энергии связи на 3.5 eV по сравнению с исходным спектром подложки, что свидетельствует об образовании химической связи между атомами C и Gd. Как известно, гадолиний образует с углеродом ряд химических соединений, среди которых наиболее устойчивыми являются полуторный карбид (Gd_2C_3) и дикарбид (GdC_2) гадолиния [33]. Можно полагать, что пик при энергии связи 281.0 eV обусловлен первым из них (как более обогащенным гадолинием). Линия Gd $4d$ (рис. 2, *b*) также смещается в сторону уменьшения энергии за счет формирования карбидных связей между гадолинием и углеродом. Следует отметить, что при отжиге системы исчезает тонкая структура линии Gd $4d$, свойственная металлическому Gd.

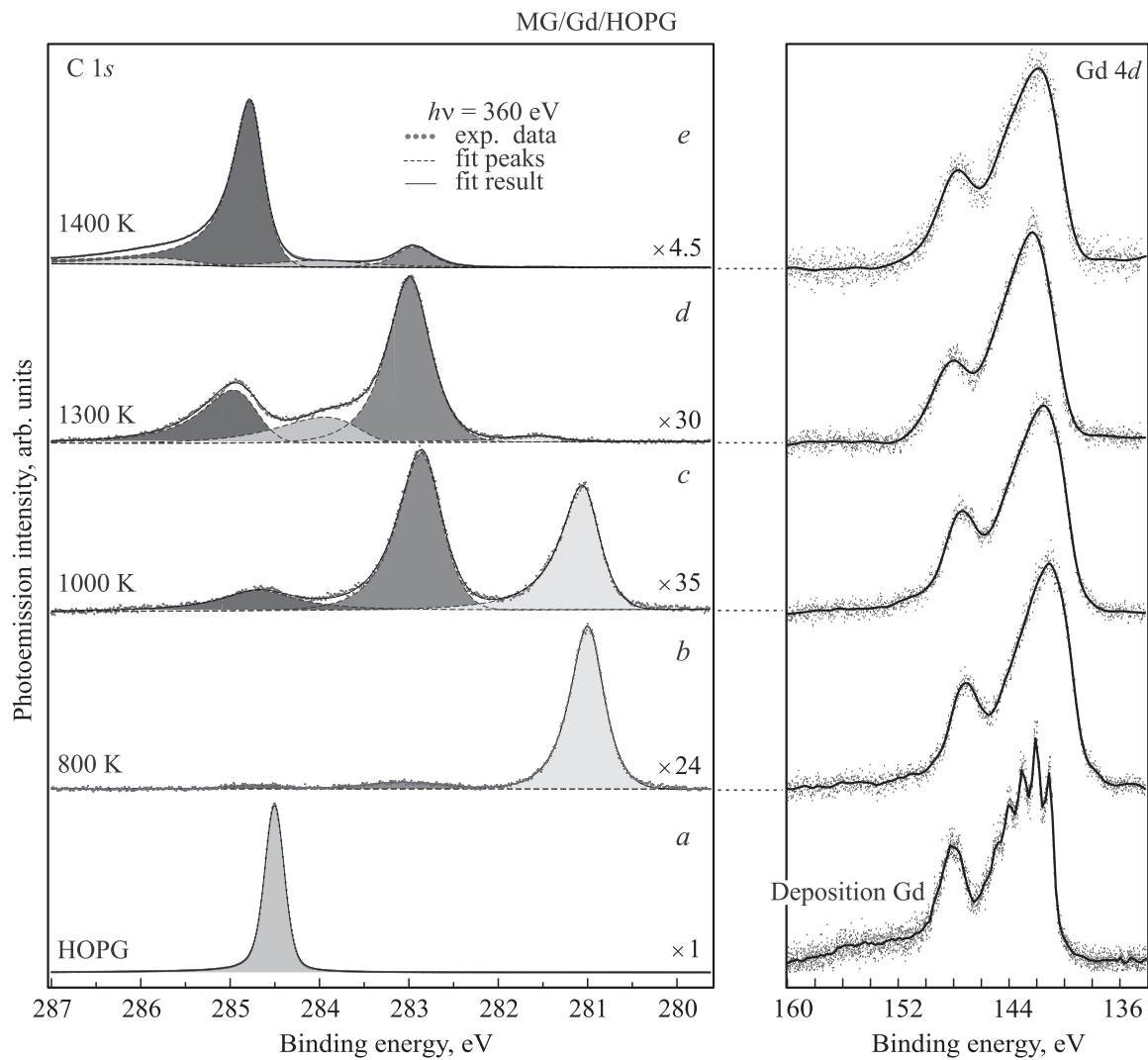


Рис. 2. Спектры РФЭС, записанные на различных стадиях формирования исследуемой системы MG/Gd/HOPG (MG — monolayer graphene). Слева — в области C 1s, справа — в области Gd 4d. Пояснения см. в тексте.

Наличие отмеченной выше компоненты в структуре C 1s линии также наблюдалось для систем с графеном на поверхности карбидов *d*-металлов [14,15]. В указанных работах появление этой компоненты связывалось с формированием карбидных фаз различного состава.

В структуре линии C 1s помимо отмеченной особенности можно выделить еще две компоненты. Первая из них расположена при энергии связи 284.7 eV. С одной стороны, появление этой компоненты может быть связано с эмиссией электронов от подложки, а с другой — может соответствовать атомам углерода, растворенным в осажденном слое или на поверхности, не образовавшим химическую связь с гадолинием. Вторая компонента расположена при энергии связи 282.9 eV. Наличие данной особенности связано с образованием карбида с более высоким содержанием углерода со стехиометрией GdC₂.

Отжиг при температуре 1000 K приводит к повышению концентрации атомов углерода в поверхностной

области (рис. 2, c). В структуре линии C 1s наблюдается перераспределение интенсивностей компонент, отвечающих двум карбидным фазам с энергией связи 281.0 и 282.9 eV соответственно. Интенсивность компоненты, относящейся к карбидной фазе GdC₂ (282.9 eV), существенно увеличивается (рис. 3).

Формирование в структуре линии C 1s компоненты при энергии связи 284.7 eV вызвано началом накопления атомов углерода на поверхности системы, связанным с началом декарбидизации поверхностного слоя карбида и формирования графена на поверхности. Небольшое смещение положения компоненты относительно энергии связи чистого углерода может происходить из-за влияния подложки.

Последующий отжиг системы при температуре 1300 K приводит к дальнейшему перераспределению интенсивностей между карбидными фазами (рис. 2, d). Компонента при энергии 281.0 eV практически исчезает. Этот факт свидетельствует о том, что карбид гадолиния Gd₂C₃

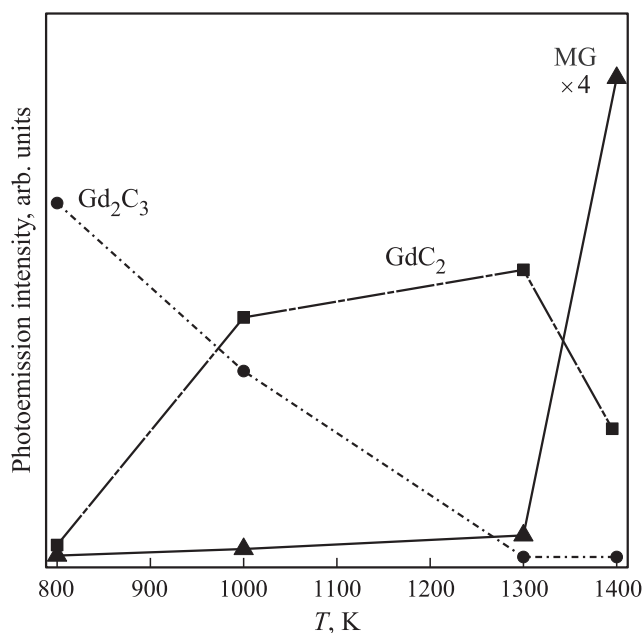


Рис. 3. Соотношение интенсивностей компонент линии C 1s в зависимости от температуры отжига системы.

при данной температуре уже практически полностью трансформировался в фазу с большим содержанием углерода, характеризующуюся стехиометрией GdC_2 . Помимо этого в спектрах появляется пик при энергии связи 284.9 eV, который свидетельствует о начале формирования графена на поверхности системы. Энергия данной компоненты соответствует монослою графена, формируемому на поверхности пленок, монокристаллов *d*-металлов (Ni, Co) [10–13] и карбидов *d*-металлов (TiC, TaC) [14,15]. Увеличение энергии связи компоненты C 1s для графена на поверхности *d*-металлов и их карбидов по сравнению с графитом обусловлено сильной связью (гибридизацией) π -состояния графена с *d*-состояниями металла. Наличие именно данной компоненты в структуре линии C 1s является свидетельством формирования графенового монослоя на поверхности системы. При прогреве до температур 1000 K на поверхности начинают формироваться только фрагменты связей в графене (димерные и тримерные образования между атомами углерода, углеродные цепочки, осколки углеродных колец и т.п.). Поэтому энергия связи, свойственная данным углеродным образованиям (284.7 eV), несколько отличается от энергии связи, характерной для сплошного графенового монослоя или графенового островка. При отжиге при температуре 1300 K начинают уже формироваться графеновые островки, которые при дальнейшем повышении температуры отжига трансформируются в сплошной графеновый монослой. Промежуточная фаза — полуразрушенный аморфизированный карбид с остатками различных углеродных радикалов — проявляется в спектре в виде компоненты при энергии связи 284.0 eV.

После заключительного отжига системы при температуре 1400 K становится доминирующей компонента при

энергии связи 284.9 eV (рис. 2, e), что свидетельствует о значительном росте площади поверхности, покрываемой графеновым монослоем, т.е. об интенсивном росте графенового монослоя.

Одновременно с ростом интенсивности компоненты при энергии 284.9 eV в структуре линии C 1s заметно снижается интенсивность компоненты, соответствующей карбидной фазе со стехиометрией GdC_2 (рис. 3). Этот факт свидетельствует о процессах преобразования поверхностного карбида в графеновый монослой на поверхности системы при прогреве при данной температуре. При этом монослой располагается на поверхности карбида гадолиния, о чем свидетельствует наличие ослабленного пика карбида в спектрах C 1s. Помимо указанных выше компонент в структуре линии C 1s также можно выделить две слабовидимые компоненты при 284.0 и 286.0 eV, отвечающие различным углеродсодержащим структурам, образовавшимся при разложении карбида.

Наиболее убедительным свидетельством наличия графенового слоя на поверхности является линейный характер дисперсионной зависимости π -состояния графена в области точки K зоны Бриллюэна, которой соответствует $k_{\parallel} = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$. Методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением была измерена дисперсия в направлении ГК зоны Бриллюэна. Полученный результат для лучшей визуализации представлен в виде второй производной по энергии (рис. 4). На представленной дисперсионной зависимости можно явным образом выделить ветвь π -состояния графена, которая имеет энергию связи 8.5 eV в точке Г и пересекает уровень Ферми в точке K зоны Бриллюэна графена. Также можно выделить ветви σ -состояний графена,

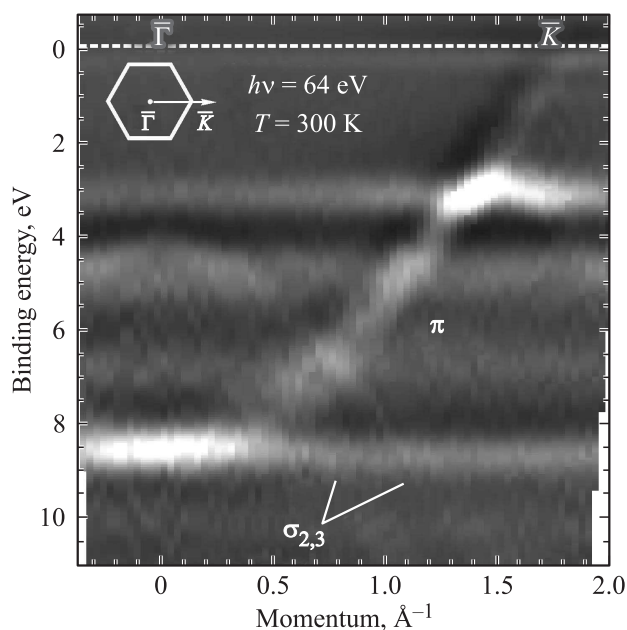


Рис. 4. Дисперсия электронных состояний графена, сформированного на поверхности Gd/HOPG, измеренная в направлении ГК зоны Бриллюэна.

локализованных в области энергий связи более 4 eV и диспергирующих в сторону увеличения энергии связи. Видны также бездисперсионные ветви карбида гадолиния, локализованные при энергиях связи 3.0, 4.6, 6.8 и 8.0 eV. Бездисперсионный характер состояний в валентной зоне для карбидов редкоземельных металлов, образующихся при взаимодействии редкоземельных металлов и графита, отмечается также в работах [21–25]. При анализе отчетливо просматривается параболическая зависимость π -состояния графена около точки Г. В области точки К дисперсионная зависимость π -состояния близка к линейной, т. е. на поверхности системы действительно формируется графен с квазилинейной дисперсией π -состояния в области точки К зоны Бриллюэна.

В местах, где π -состояние пересекается с ветвями d -состояний карбида гадолиния, видна модификация электронной структуры, а также искажение формы ветвей дисперсионных зависимостей. Явным образом можно выделить модификацию дисперсионной зависимости π -состояния графена при пересечении с $5d$ -состояниями гадолиния в карбиде с формированием локальных разрывов в местах пересечений. Этот факт свидетельствует о наличии гибридизации данных состояний. В соответствии с результатами работ [26–30] в том случае, если имеет место гибридизация π -состояния графена с d -состояниями металла с ярко выраженной спиновой структурой, это должно сопровождаться изменением спиновой структуры графеновых состояний. В связи с этим интересным является загиб дисперсионной зависимости π -состояния графена в области уровня Ферми при пересечении с ветвями $4f$ -состояний гадолиния в фазе карбида, локализованный в области энергий связи 0.5–1.0 eV. Данная модификация электронной структуры свидетельствует о гибридизации π -состояния графена с $4f$ -состояниями гадолиния, которые в реальности являются спин-поляризованными вследствие магнитных свойств гадолиния. Это предполагает, что графен, сформированный на поверхности карбида гадолиния, должен характеризоваться помимо линейности дисперсионных зависимостей π -состояния в области точки К зоны Бриллюэна и особой спиновой структурой вблизи уровня Ферми, что очень важно для разработки спиновых электронных устройств.

4. Заключение

Осаждение пленки гадолиния на поверхность HOPG с последующим отжигом при температуре 800 К приводит к формированию карбида гадолиния со стехиометрией, близкой к Gd_2C_3 . Отжиг при температуре 1000 К формирует карбид гадолиния со стехиометрией, близкой к GdC_2 , за счет повышения концентрации атомов углерода в поверхностной области. Данные карбидные фазы характеризуются энергиями связи 281.0 и 282.9 eV соответственно. Повышение температуры отжига приводит к преобладанию карбида, более обогащенного углеродом,

со стехиометрией GdC_2 . При дальнейшем отжиге системы до 1400 К поверхностный дикарбид трансформируется в графеновый монослой, расположенный на поверхности карбида гадолиния. Сформированный графеновый монослой сильно связан с подложкой вследствие гибридизации π -состояния графена с d -состояниями гадолиния в карбиде и характеризуется энергией связи пика линии C 1s 284.9 eV. Данная энергия связи компоненты линии C 1s свидетельствует о монослойной толщине сформированного графенового покрытия. На дисперсионной зависимости валентных состояний ветвь π -состояния в области точки К зоны Бриллюэна характеризуется линейной дисперсией с небольшим изгибом около уровня Ферми вследствие гибридизации с $4f$ -состояниями гадолиния, что может подразумевать модификацию спиновой структуры графена.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, K. Geim. *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
- [4] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [5] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [6] D.S.L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty. *Adv. Phys.* **59**, 261 (2010).
- [7] S.Y. Zhou, G.H. Gweon, A. Lanzara. *Ann. Phys.* **321**, 1730 (2006).
- [8] A.A. Rybkina, A.G. Rybkin, V.K. Adamchuk, D. Marchenko, A. Varykhalov, J. Sanchez-Berriga, A.M. Shikin. *Nanotechnology* **24**, 295 201 (2013).
- [9] A.V. Shikin, A.A. Rybkina, A.G. Rybkin, I.I. Klimovskikh, P.N. Skirdkov, K.A. Zvezdin, A.K. Zvezdin. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 042 407 (2014).
- [10] A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder. *Europhys. Lett.* **44**, 44 (1998).
- [11] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13 202 (2000).
- [12] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035 405 (2001).
- [13] A.M. Шикин, В.К. Адамчук, К.Х. Ридер. *ФТТ* **51**, 2251 (2009).
- [14] A. Nagashima, K. Nuka, K. Satoh, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani. *Surf. Sci.* **287/288**, 609 (1993).
- [15] A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani. *Surf. Sci.* **291**, 93 (1993).
- [16] A.J. Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren. *Surf. Sci.* **48**, 463 (1975).
- [17] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever. *Phys. Rev. B* **58**, 16 396 (1998).
- [18] Th. Seyler, K.V. Emtsev, K. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, A.M. Shikin. *Surf. Sci.* **600**, 3906 (2006).

- [19] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
- [20] H. Ihara, M. Hirabayashi, H. Nakagawa. *Phys. Rev. B* **14**, 1707 (1976).
- [21] A.M. Shikin, S.L. Molodtsov, A.G. Vyatkin, V.K. Adamchuk, N. Franco, M. Martin, M.C. Asensio. *Surf. Sci.* **429**, 287 (1999).
- [22] A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S. Siebentritt, K.-H. Rieder, S.L. Molodtsov, C. Laubschat. *Phys. Rev. B* **61**, 7752 (2000).
- [23] S.A. Govorikov, A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A.M. Ionov. *Surf. Sci.* **474**, 98 (2001).
- [24] S.I. Bozhko, A.N. Chaika, A.M. Ionov, U. Valbusa, *Alloys Comp.* **323–324**, 701 (2001).
- [25] S.L. Molodtsov. *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **96**, 157 (1998).
- [26] А.А. Попова, А.М. Шикин, А.Г. Рыбкин, Д.Е. Марченко, О.Ю. Вилков, А.А. Макарова, А.Ю. Варыхалов, О. Rader. *ФТТ* **53**, 2409 (2011).
- [27] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
- [28] D. Marchenko, A. Varykhalov, M.R. Scholz, G. Bihlmayer, E.I. Rashba, A. Rybkin, A.M. Shikin, O. Rader. *Nature Commun.* **3**, 1232 (2012).
- [29] A.M. Shikin, A.G. Rybkin, D. Marchenko, A.A. Rybkina, M.R. Scholz, O. Rader, A. Varykhalov. *New J. Phys.* **15**, 013016 (2013).
- [30] I.I. Klimovskikh, S.S. Tsirkin, A.G. Rybkin, A.A. Rybkina, M.V. Filianina, E.V. Zhizhin, E.V. Chulkov, A.M. Shikin. *Phys. Rev. B* **90**, 235431 (2014).
- [31] D. Usachov, A. Fedorov, M.M. Otrokov, A. Chikina, O. Vilkov, A. Petukhov, A.G. Rybkin, Y.M. Koroteev, E.V. Chulkov, V.K. Adamchuk, A. Gruneis, C. Laubschat, D.V. Vyalikh. *Nano Lett.* **15**, 2396 (2015).
- [32] E.N. Voloshina, Yu.S. Dedkov. *Z. Naturforsch.* **69a**, 297 (2014).
- [33] Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов. Наук. думка, Киев* (1974). 454 с.