

18,13

Рост графена при пиролизе бензола на кристалле иридия

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

E-mail: vpavlov@ms.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2015 г.)

Методами полевой десорбционной и полевой электронной микроскопии исследуется зависимость механизмов образования графена при пиролизе углеродсодержащих молекул на иридии от кристаллической структуры и кривизны поверхности. Изучены структура и форма получающихся углеродных образований, диффузия, десорбция и интеркаляция атомов щелочных металлов.

1. Введение

Углеродные материалы и покрытия являются перспективными объектами для эмиссионной электроники и других приложений. При адсорбции на металлах молекул, содержащих углерод, при определенных условиях образуется двумерная пленка графена или двумерные островки графена [1,2]. Под слой графена могут проникать атомы и молекулы различных веществ, в частности атомы щелочных металлов, и удерживаться там до температуры разрушения двумерной графитовой структуры [3,4].

В предыдущих работах исследовались интегральные характеристики поверхности металла с графеном на ней [1–4]. В качестве подложек использовались плотноупакованные кристаллические плоскости или образцы с преимущественным выходом на поверхность одной из таких плоскостей. Из интегральных характеристик получались сведения о средних размерах графеновых островков, их термической стабильности, интеркалировании различных веществ графеном и другие данные о графеновых покрытиях. Для многих приложений необходимы сведения о механизмах образования и свойствах графеновых пленок на других поверхностях, в том числе неплоских и с различной кристаллографической структурой. Например, в медицине введенные в организм металлические наночастицы используются для диагностики и лечения. Одним из способов лечения онкологических заболеваний является метод локальной гипотермии высокочастотным нагревом введенных в опухоль частиц [5]. Для предотвращения химического взаимодействия металла с тканями организма можно использовать известное свойство пассивации металла графеновым покрытием [6–8]. Для использования этого приема нужно знать способы покрытия и свойства графеновой пленки на всей поверхности наночастицы. Существуют и другие перспективные применения графеновых пленок на поверхности с неплотно упакованными плоскостями и искривленными участками. Возможность изучения таких поверхностей предоставляет метод полевой эмиссионной микроскопии.

В методе полевой эмиссионной микроскопии поверхность образца в виде острия содержит набор различных кристаллографических плоскостей, их ступеней и переходных между ними скругленных областей. Полевая эмиссионная микроскопия предоставляет возможность изучать процессы образования графена и других углеродных форм на участках поверхности с различной структурой. Кроме того, можно исследовать структуру, форму и другие свойства индивидуальных графеновых островков.

Задачей настоящей работы является изучение зависимости образования углеродных покрытий от кристаллографической структуры и кривизны поверхности кристалла иридия, а также определение мест формирования графена, устойчивости графеновых покрытий в электрическом поле и особенностей интеркалирования и полевой десорбции интеркалированных атомов щелочных металлов.

2. Экспериментальная методика

Для изучения поверхности в нанометровом масштабе использовался полевой электронный и десорбционный микроскоп. Применялись методики полевой электронной микроскопии, измерения характеристик полевой электронной эмиссии и полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия [9]. С помощью данного метода можно изучать структуру и состав поверхности образца и адсорбата, динамику полевой десорбции, измерять величину десорбирующего поля, следить за изменениями работы выхода поверхности, а также проводить оценку масс десорбируемых частиц. Изменения работы выхода поверхности вычислялись из характеристик Фаулера–Нордгейма для токов полевой электронной эмиссии.

Иридиевые острия изготавливались из иридиевой проволоки путем электрохимического травления в щелочном растворе. Полученное острие отжигалось в вакууме при $T = 2500$ К, в результате чего на вершине острия формировался монокристалл равновесной формы с радиусом закругления порядка 500–1000 nm. Получение углеродных покрытий на иридии осуществлялось

пиролизом бензола, т.е. выдержкой нагретого иридия ($T = 1200\text{--}1900\text{ K}$) в парах бензола (при давлении $10^{-8}\text{--}10^{-5}\text{ Torr}$) [10]. Использование этой методики позволяет получать монослойную графеновую пленку на плоских монокристаллических поверхностях металлов, в том числе на иридии.

3. Результаты экспериментов

Поверхность чистого иридиевого острия состоит из плоских кристаллических граней (111) и (100), окружающих их ступеней моноатомной высоты и уменьшающейся по мере удаления от грани ширины. Полевая электронная эмиссия идет преимущественно с переходных областей между гранями, практически отсутствует эмиссия с плоских граней, что связано с более

слабым электрическим полем на плоской поверхности и более высокой работой выхода плотноупакованных плоскостей. На рис. 1 приведены изображения острия после нанесения углеродного покрытия методом пиролиза бензола. Нанесение углерода изменило распределение полевой электронной эмиссии по поверхности (рис. 1, *a*): области эмиссии ограничиваются узкими зонами вокруг плоских граней. Локализация электронной эмиссии на этих местах связана с усилением локального электрического поля. Это подтверждается полевыми десорбционными изображениями (рис. 1, *b*), поскольку эмиссия ионов при полевой десорбции слабо зависит от работы выхода и ее интенсивность зависит в основном от локальной напряженности электрического поля.

Напыление на поверхность иридия с углеродным покрытием атомов щелочных металлов (Na, K, Cs) приводит к изменению полевых электронных изображений. Работа выхода поверхности образца после напыления атомов щелочных металлов понижается. Электронная эмиссия в условиях наблюдения полевых электронных изображений идет с плотноупакованных граней иридия (100) и (111), и практически отсутствует эмиссия с остальной поверхности острия. После прогрева острия, приводящего к удалению атомов щелочного металла с поверхности, полевые электронные изображения возвращаются к изображениям острия с углеродным покрытием. Измеренная работа выхода оказывается на $0.1\text{--}0.3\text{ eV}$ ниже, чем до нанесения щелочного металла.

Полевая десорбция атомов калия и цезия начинается с отдельных точек на поверхности в переходных областях между плоскими гранями. При повышении десорбирующего напряжения область эмиссии ионов расширяется и охватывает всю скругленную поверхность. При дальнейшем увеличении напряженности электрического поля происходят вспышки эмиссии ионов с граней иридия (100) и (111). Удаление щелочного металла с поверхности прогревом острия не приводит к прекращению полевой десорбции. В этом случае происходит десорбция с контуров вокруг граней (111) и (100) с последующими вспышками с этих граней.

4. Обсуждение результатов

При сравнении полевых электронных и десорбционных изображений, а также с использованием характеристик полевой электронной эмиссии можно определить форму и структуру получающихся углеродных образований и объяснить процессы их формирования. Пленка графена образуется только на плотно упакованных плоскостях (111) и (100). Наличие графена подтверждается интеркаляцией атомов щелочных металлов. Интеркаляция проявляется в том, что после удаления щелочного металла с поверхности происходит полевая десорбция с краев плоскостей, т.е. при достаточно большой напряженности десорбирующего поля атомы щелочного

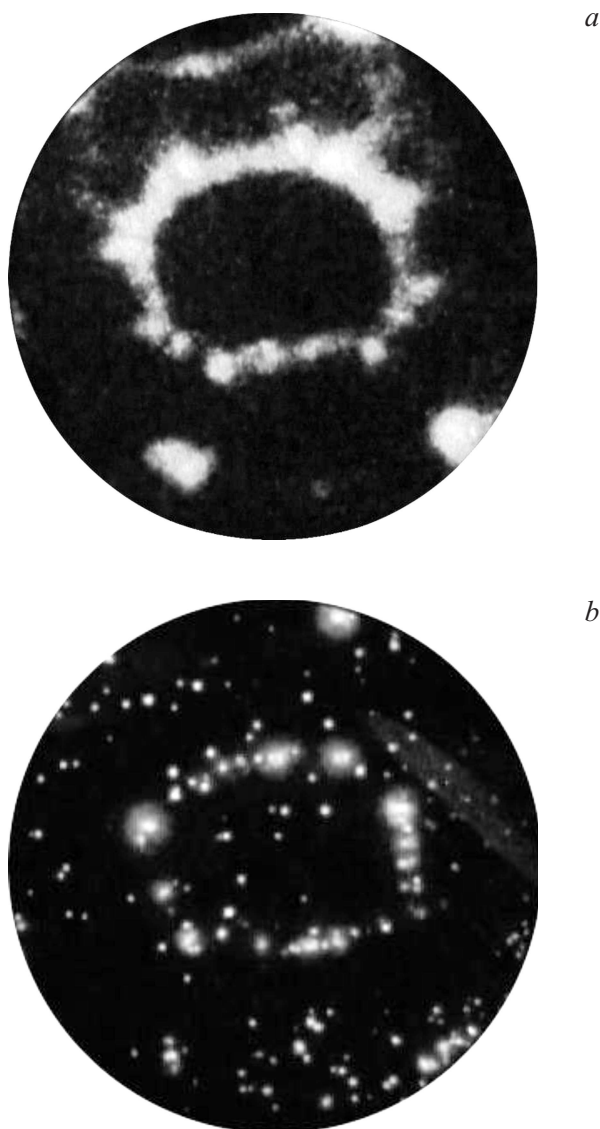


Рис. 1. Полевое электронное (*a*) и полевое десорбционное (*b*) изображения иридиевого острия с углеродным покрытием.

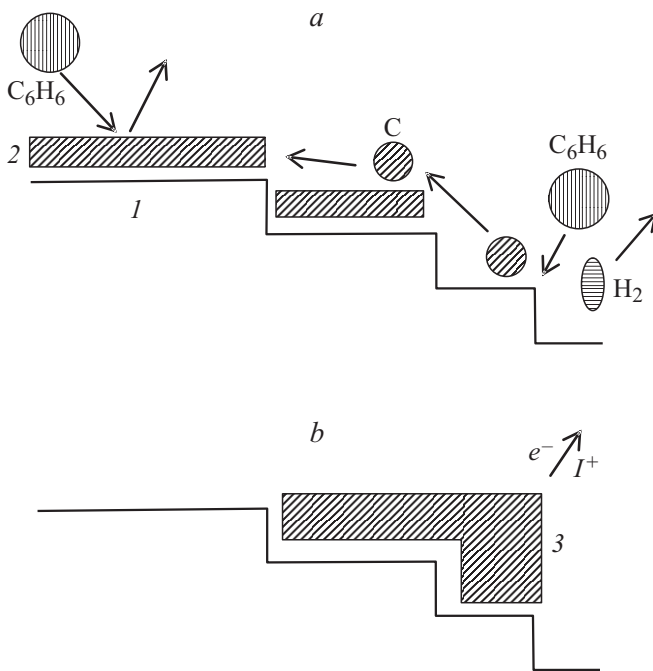


Рис. 2. Схемы роста углеродного покрытия. 1 — кристалл иридия, 2 — пленка графена, 3 — кристалл графита.

металла выходят из-под пленки графена через ее края и десорбируются полем в виде ионов.

На скругленных ступенчатых участках поверхности графен не образуется. После удаления щелочного металла с поверхности полевой десорбции с этих участков нет. При наличии щелочного металла на поверхности полевая десорбция при низких напряженностях поля происходит с отдельных точек, а при повышении напряженности — со всей скругленной поверхности острия. Это свидетельствует о том, что на этой поверхности углерод находится в виде отдельных атомов или их небольших (наноразмерных) скоплений. Вероятно, существуют и участки чистой поверхности иридия.

Для объяснения наблюдаемых процессов можно предложить следующую модель. На рис. 2 представлены схемы, поясняющие исследуемые формы и процессы. В исследованиях, в которых углеродное покрытие создавалось методом пиролиза углеродсодержащих молекул на плоской поверхности металла, на поверхности образовывалась моноатомная пленка графена [1,7,11,13]. Образование углеродного покрытия происходит вследствие каталитической диссоциации молекул на поверхности металла, термической десорбции летучих продуктов диссоциации и формирования углеродной (графитовой, графеновой) пленки. На графене диссоциации практически нет. Когда графеновая пленка покрывает всю поверхность, диссоциация прекращается, и соответственно прекращается рост углеродного покрытия.

В нашем случае кроме плоских участков на поверхности имеются ступени и искривленные участки, которые

составляют значительную часть площади. На плоских гранях образуется моноатомная пленка графена, и диссоциация бензола останавливается. Образование графеновой пленки подтверждается опытами с интеркаляцией щелочных металлов и их полевой десорбцией [13,14]. В то же время на скругленных участках поверхности, т.е. состоящих из моноатомных по высоте ступеней шириной порядка или меньше 1 nm, образование графеновой пленки не происходит, и остаются отдельные хемосорбированные атомы углерода, их ассоциации и чистая поверхность иридия. На таких поверхностях диссоциация бензола происходит достаточно интенсивно [7,15].

Освобождающиеся при диссоциации атомы углерода могут перемещаться по поверхности и достраивать графеновый слой на плоскости и на широких ступенях (рис. 2, a). В результате на прилегающих к плоскости ступенях образуется несколько слоев графена (слой графита) с острой кромкой (рис. 2, b). Усиление электрического поля на краю графитового нароста вызывает усиленную эмиссию электронов и ионов (при соответствующей полярности). На экране полевого эмиссионного микроскопа появляются изображения в форме узкого контура, окружающего плоскую грань (рис. 1).

Образования многослойной пленки на самих гранях в наших экспериментах не наблюдалось. При полевой десорбции всегда происходили однократные импульсы ионного тока с каждой плотноупакованной плоскости за счет выхода атомов щелочного металла из-под пленки. Если бы на плоскости была многослойная пленка, то, вероятно, должно было бы наблюдаться несколько импульсов при выходе щелочного металла из-под каждого слоя. Для роста каждого слоя на плоскости необходимо образование зародыша. По всей видимости, в наших экспериментах условия на поверхности графена (температура, поверхностная концентрация атомов углерода) не обеспечивали возможности образования критического зародыша нового слоя. На ступенях нет необходимости в зародыше. Эту роль выполняет край вышележащей ступени. Поэтому на ступенях достаточной для роста графена ширины происходит рост нескольких слоев графена (кристалла графита). Растущие слои захватывают образующиеся при диссоциации атомы углерода, и с этим может быть связано отсутствие на плоскости необходимой для роста концентрации атомов.

5. Заключение

На поверхности иридия, имеющей плоские и скругленные участки, монослойная пленка графена при пиролизе бензола в отличие от плоской поверхности образуется только на плотноупакованных гранях. На ступенях, окружающих грани, формируется многослойная пленка графена (графит). На остальной поверхности углерод остается в виде отдельных атомов или их скоплений.

Список литературы

- [1] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. In: Physics and applications of graphene — experiments / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publ., Rijeca (2011). Ch. 11. P. 209.
- [2] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **7**, 1122 (1981).
- [3] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. УФН **163**, 57 (1993).
- [4] Е.В. Рут'ков, Н.Р. Галль. ФТТ **57**, 1225 (2015).
- [5] P. Cherukuri, E.S. Glazer, S.A. Curley. Adv. Drug Deliv. Rev. **62**, 339 (2010).
- [6] Э.Я. Зандберг, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **40**, 626 (1970).
- [7] А.Я. Тонтегоде. Progr. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
- [8] Н.Р. Галль, Е.В. Рут'ков. Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел. Изд-во Политехн. ун-та, СПб. (2013). С. 58.
- [9] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 713 (2009).
- [10] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci. **161**, 373 (1985).
- [11] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. In: Physics and applications of graphene — experiments / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publ., Rijeca (2011). Ch. 12. P. 293.
- [12] 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).
- [13] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ **38**, 21, 7 (2012).
- [14] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ **41**, 15, 40 (2015).
- [15] Э.Я. Зандберг, А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов. ЖТФ **41**, 2420 (1971).