

Структурные свойства монослойной графитовой пленки на поверхности (111) Ir

© И.В. Макаренко, А.Н. Титков, Z. Waqar*, Ph. Dumas**, Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Department of Chemistry, University of Toronto,
Ontario, Canada

** Département de Physique, Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanoscience,
Marseille, France

E-mail: igor.makarenko@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 апреля 2006 г.)

Исследованы структурные свойства монослойной графитовой пленки, получаемой на поверхности (111) Ir термическим разложением молекул бензола. Исследования проводились в сверхвысоком вакууме методом сканирующей туннельной микроскопии, позволяющим наблюдать атомную структуру пленки. Показано, что на протяженных гладких участках поверхности Ir формируется сплошная пленка графита с правильным расположением атомов углерода в планарной гексагональной решетке. Ориентация зигзагообразных цепочек атомов углерода совпадала с направлениями $\langle 110 \rangle$ на поверхности Ir. В пленке обнаружены структурные дефекты конфигурации (5,7). Сопоставление топографии пленки и поверхности (111) Ir показывает, что слой графита плавно (без разрывов) обтекает имеющиеся на поверхности Ir субнанометровые топографические особенности, при этом расстояние между графитом и металлом может достигать 1 нм.

Работа выполнена при поддержке Роснауки (госконтракт № 02.434.11.2027).

PACS: 68.37.-d, 68.37.Ef, 68.55.Jk

1. Введение

Получение монослойных двумерных графитовых пленок с регулярным расположением атомов углерода в плоской гексагональной решетке весьма интересно с точки зрения изучения двумерной проводимости в экстремально тонких проводящих кристаллических слоях [1]. Интерес к электрическим, а также структурным свойствам монослойных пленок графита вызывается еще и тем, что такие пленки являются строительным материалом наноразмерных углеродных объектов, в первую очередь стенок углеродных нанотрубок. Локальные исследования свойств стенок нанотрубок в нанометровом масштабе в значительной степени затруднены их малым диаметром и выраженной кривизной. В этой связи представляется перспективным исследование интересующих нас свойств на планарных („развернутых“) монослоях графита. Отдельные монослои графита в принципе можно получить путем их отслаивания от объемных кристаллов графита [1]. Однако это способ требует преодоления определенных трудностей механического характера.

Более удобным способом получения монослойной графитовой пленки является формирование углеродной пленки на различных подложках. В работе [2] сообщалось о возможности получения монослоев графита на поверхностях различных металлов при экспозиции нагретых образцов в парах углеводородов. Однако как в этой (обзорной), так и в других (оригинальных) работах тех же авторов получаемые монослои графита непосредственно не наблюдались. Цель настоящей работы

состоит в визуализации атомной структуры двумерной графитовой пленки на поверхности металла (иридия) и изучении ее структурных и механических свойств. Выбор иридия в качестве подложки определялся тем, что углерод в иридии не растворяется вплоть до 2100 К [3] и можно было ожидать получение резкого интерфейса углерод–иридий. Исследовались графитовые пленки, непосредственно выращенные на поверхности (111) иридия, а также пленки с последующей интеркаляцией под них атомов цезия. Интеркаляция цезия применялась в целях ослабления взаимодействия между пленкой графита и поверхностью иридия. Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме с помощью прямого метода наблюдения атомной структуры поверхности — метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

2. Подготовка образцов

Двумерные графитовые пленки выращивались в сверхвысоковакуумной камере ($\sim 10^{-8}$ Pa) Оже-спектрометра, описанного в [3]. В качестве подложек использовались поликристаллические иридиевые ленты размером $0.02 \times 1 \times 40$ mm. Их очистка осуществлялась многочасовым, последовательным прогревом при $T = 2200$ K в кислороде ($\sim 10^{-5}$ Pa) и в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-8}$ Pa) прямым пропусканием переменного тока, после чего в Оже-спектре поверхности регистрировались только пики иридия. Поверхность была однородной по работе выхода ($e\phi = 5.75$ eV), что соответствует

грани (111) иридия [4]. Степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляла 99.5%.

Монослойная пленка графита формировалась при термическом разложении молекул бензола C_6H_6 ($\sim 10^{-5}$ Pa) на поверхности ленты, нагретой до температуры 1600 К. При этой температуре достигающие поверхность молекулы бензола распадаются до атомов, водород десорбируется, а атомы углерода мигрируют вдоль поверхности и объединяются в растущие графитовые островки, постепенно закрывающие поверхность ленты. Получение на поверхности графитовой пленки именно монослойной толщины определяется тем обстоятельством, что на поверхности графита диссоциация молекул бензола происходить не может. В результате после формирования на поверхности монослойного графитового покрытия дальнейшее поступление углерода на поверхность автоматически прекращается. Получение монослойной пленки графита подтверждается данными электронной Оже-спектроскопии. Оже-линии высокого разрешения C_{KVV} , полученные от поверхности приготовленных образцов и от базисной плоскости монокристалла графита, имела одинаковую форму, а сама пленка графита уменьшала Оже-сигнал подложки Ir в 1.6 раза — величина, характерная для экранирования монослоем графита. Величина работы выхода для поверхности приготовленных нами образцов составляла 4.45 eV, что совпадает с работой выхода для базисной плоскости (0001) графита [5]. Подробно процедура получения в Оже-характеризации двумерных графитовых пленок описана в [6].

Для части образцов после формирования на поверхности иридия пленки графита проводилось интеркалирование под пленку атомов цезия. Интеркалирование осуществлялось в сверхвысоковакуумной камере ($\sim 10^{-8}$ Pa) при 300 К, поток цезия поступал на поверхность из кнудсеновской ячейки. В насыщении монослои цезия формировались как под пленкой графита, так и непосредственно на ней. Для удаления цезия с поверхности пленки проводился кратковременный (2–3 s) отжиг образца при 800 К. При отжиге частично удалялся и интеркалированный цезий, но большая часть его (более 90%) сохранялась под пленкой графита. Удаление этой фазы цезия было возможно только при температурах выше 2000 К, когда уже начиналось разрушение графитового слоя. Наличие цезия на поверхности и под пленкой графита контролировалось по данным Оже-спектроскопии.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Характер топографии поверхности иридиевой ленты представлен на АСМ- и СТМ-изображениях (АСМ — атомная силовая микроскопия), — приведенных на рис. 1, *a, b* соответственно. На АСМ-изображениях большого участка поверхности отчетливо видны зернистая

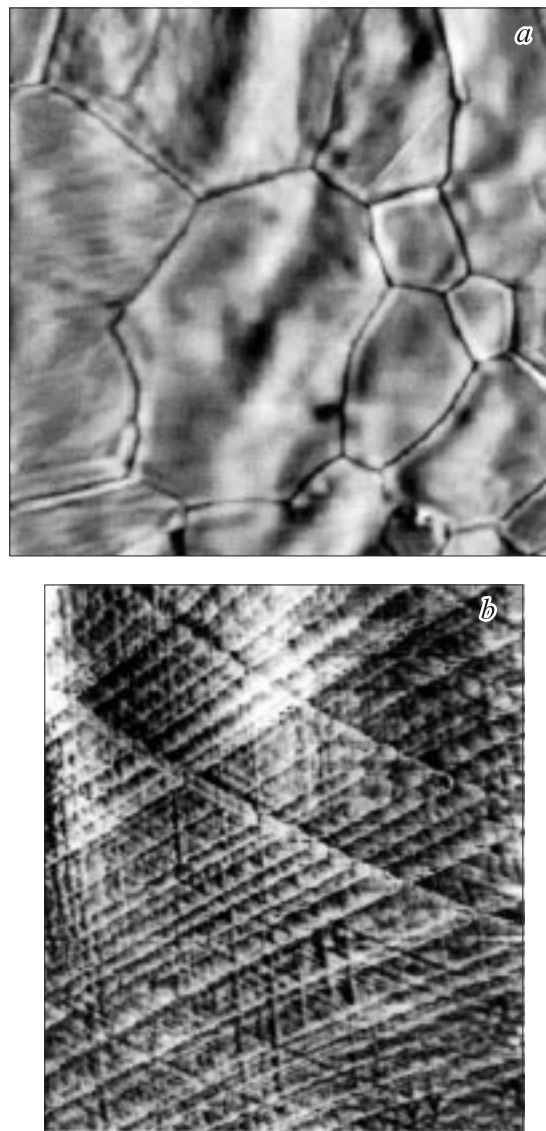


Рис. 1. Топография поверхности иридиевой ленты. *a* — АСМ-изображение (поле $99 \times 99 \mu\text{m}$), *b* — СТМ-изображение (поле $1.75 \times 2.0 \mu\text{m}$). Топографии представлены в тоновом изображении с максимальными перепадами высот (от черного до белого) 575.8 (*a*) и 48 nm (*b*). СТМ-изображение получено при установке туннельного тока $I_t = 30$ pA и напряжения $U_t = 50$ mV.

структура ленты и волнистый рельеф поверхности отдельных зерен. Структурированность поверхности треугольной сетью террас с различными высотами нанометрового диапазона, пересекающимися под углами 60 и 120°, выявляется из более детального СТМ-изображения центральной части зерен. Наблюдаемая структура согласуется с отмечавшейся выше преимущественной (111) ориентацией поверхности зерен иридия, обладающих гранецентрированной решеткой.

После того как на поверхности иридия была сформирована пленка графита, ее топография и атомная структура регистрировались с помощью СТМ. Был ис-

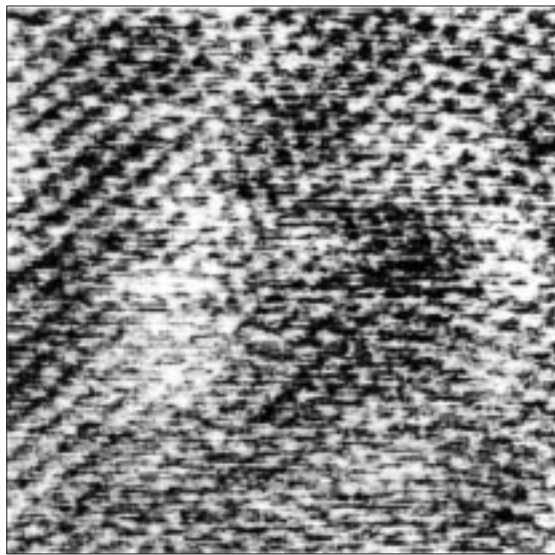


Рис. 2. СТМ-изображение атомной структуры участка монослойной графитовой пленки размером 6.1×6.1 nm на поверхности (111) Ir. Интеркаляция атомов цезия под пленку не проводилась.

пользован режим сканирования, при котором обратная связь компенсировала только медленно меняющуюся компоненту туннельного тока между зондом СТМ и поверхностью графитовой пленки, что позволяло сохранить расстояние между зондом и поверхностью постоянным и таким образом отслеживать топографический рельеф поверхности. Высокочастотные изменения величины туннельного тока при сканировании, вызванные периодическим изменением плотности поверхностных электронных состояний над атомами углерода и в промежутках между ними, обратная связь отслеживать не успевала. Регистрация высокочастотных изменений туннельного тока при сканировании и была использована для выявления атомной структуры поверхности. Такое токовое изображение поверхности графитовой пленки до интеркаляции под нее атомов цезия приведено на рис. 2, где более светлому тону изображения отвечает большая величина тока. На изображении хорошо видны атомные ряды, аналогичные атомным рядам на поверхности пиролитического графита [7].

Более контрастные изображения атомной структуры графитовой пленки были получены в СТМ после интеркаляции под пленку атомов цезия. На рис. 3, *a, b* отчетливо проявляется атомная структура пленки графита — упорядоченная сетка шестигранных ячеек с атомами углерода в вершинах. Ряды ячеек распространяются под углом 60° друг к другу. Видно также, что поверхность иридия, на которой была сформирована пленка, не является атомно-гладкой. Тем не менее пленка графита является сплошной и плавно, без разрывов, обтекает субнанометровый рельеф поверхности Ir (в частности, атомной высоты угловую террасу в правой верхней

части изображения). Это наблюдение показывает, что требования к планарности поверхности металла при получении монослойных пленок графита не являются сверхстрогими.

Наблюдение находящейся под пленкой графита угловой террасы на поверхности (111) Ir с внутренним углом 120° позволяет определить ориентацию графитовой пленки относительно поверхности иридия. Угловая терраса образуется при слиянии двух ступенек, ориентированных вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ на поверхности (111), как это наблюдалось на рис. 1, *b*. Отсюда следует, что ряды шестигранных ячеек в пленке графита на рис. 3, *a* также ориентированы вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Рассмотрим возможную причину такого

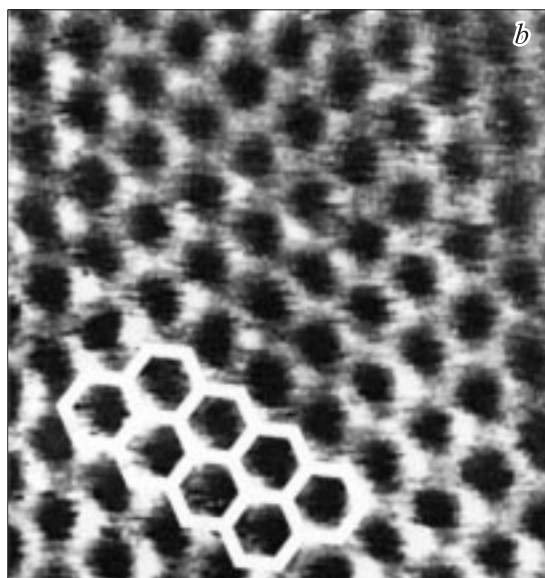


Рис. 3. СТМ-изображение атомной структуры монослойной графитовой пленки после интеркаляции под пленку атомов цезия, *a* — поле 10×10 nm, *b* — поле 2.3×2.3 nm. Отчетливо видна ячеистая планарная решетка графитового слоя (несколько ячеек выделено), в узлах которой находятся атомы углерода.

совпадения. Здесь важно отметить, что решетки Ir и пленки графита существенно различаются по величине постоянных решеток (0.271 и 0.246 nm соответственно). Поэтому трудно предположить, что наблюдаемая ориентация пленки графита задается непосредственно атомной структурой поверхности Ir. Скорее, следует учитывать, что рост пленки графита происходил на поверхности с развитой структурой террас, края которых являются местами эффективной фиксации осаждаемых на поверхность атомов. В связи с этим можно предположить, что рост графитовой пленки начинался вдоль границ террас, направление которых и задавало ориентацию пленки.

Механизм повышения контраста СТМ-изображений атомной структуры пленки графита на поверхности иридия после интеркаляции атомов цезия пока не ясен и требует дальнейших исследований. Однако естественно считать, что определяющим фактором здесь является изменение характера взаимодействия пленки с подложкой при введении между ними интеркалянта. Связь графитовой пленки с чистой поверхностью (111) переходных металлов осуществляется путем гибридизации, т.е. смешиванием π - и d -орбиталей, принадлежащих соответственно графиту и металлу [8]. Различие решеток соответственно графиту и металлу [8]. Различие решеток иридия и пленки графита может вызывать пространственную нерегулярность электронных связей, возмущающую электронную структуру графитовой пленки и снижающую контраст СТМ-изображений. При интеркаляции под графитовую пленку атомов цезия расстояние пленки до поверхности иридия увеличивается. При этом связь пленки графита с лежащей ниже поверхностью становится более ионной [8]. Отмеченное обстоятельство, на наш взгляд, может служить причиной повышения контраста СТМ-изображений атомной структуры пленки графита после интеркаляции под нее цезия.

„Развернутое“ состояние монослойной пленки графита создает удобные условия для изучения ее структурных дефектов с атомным разрешением. Экспериментальные исследования подобных дефектов на стенках графитовых нанотрубок существенно затруднены ввиду малого радиуса и заметной кривизны стенок трубок и практически отсутствуют. В то же время можно отметить довольно большое число теоретических рассмотрений [9–12]. Например, в работах [9,10] детально моделируется проявление различных структурных дефектов в СТМ-изображениях стенок углеродных нанотрубок, но экспериментальные СТМ-наблюдения в этих работах не приводятся. Характерный тип структурных дефектов в монослойной пленке графита представляют дефекты, образующиеся путем перемещения одного или более атомов углерода между соседними ячейками. В случае перемещения только одного атома говорят о дефекте конфигурации (5,7). Схема такого дефекта показана на рис. 4, *a*. Для дефекта характерно присутствие дополнительной полуцепочки атомов углерода, начинающейся от трансформированных ячеек графитовой пленки. Нам удалось найти только одно упоминание о наблюдении на

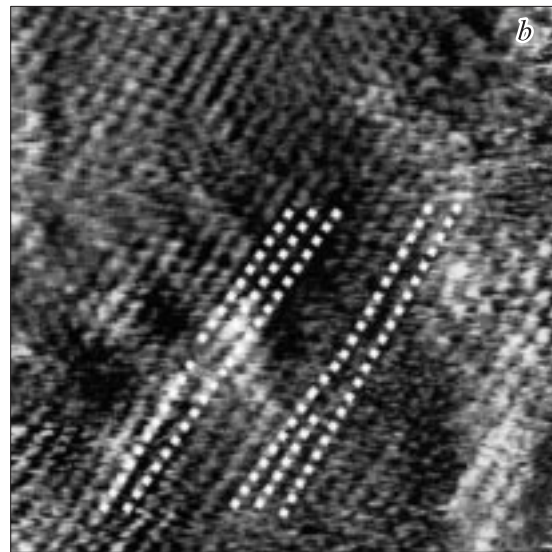
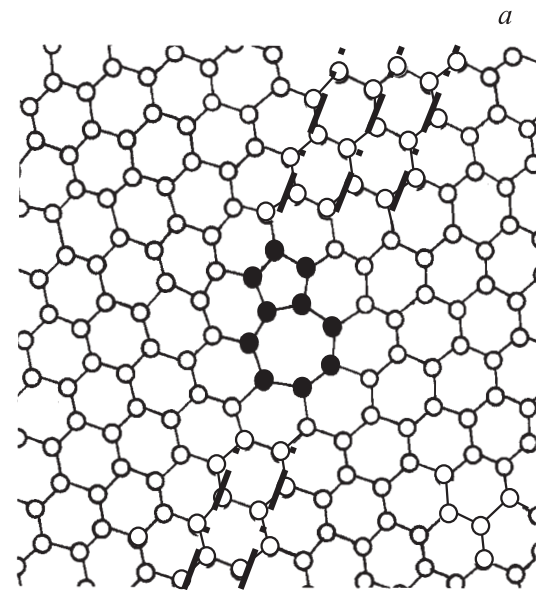


Рис. 4. Структурный дефект конфигурации (5,7) в монослойной пленке графита. *a* — модельная схема, на которой атомы углерода обозначены светлыми кружками, а формирующие (5,7) дефект атомы — темными кружками, в окрестности дефекта жирными штрихпунктирными линиями выделены ближайшие зигзагообразные ряды атомов углерода, между которыми наблюдается дополнительный полуряд; *b* — СТМ-токовое изображение участка монослойной графитовой пленки на иридии размером 7.7×7.7 nm, светлыми точками выделены ряды атомов углерода, окружающие дефекты конфигурации (5,7).

стенках углеродной нанотрубки структурного дефекта конфигурации (5,7). Это наблюдение было получено методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии [13], и возникновение дефекта представлялось как результат облучения одностенной трубки высокоэнергетическими электронами. Данная трактовка появления дефекта (5,7), однако, не объясняет, на наш

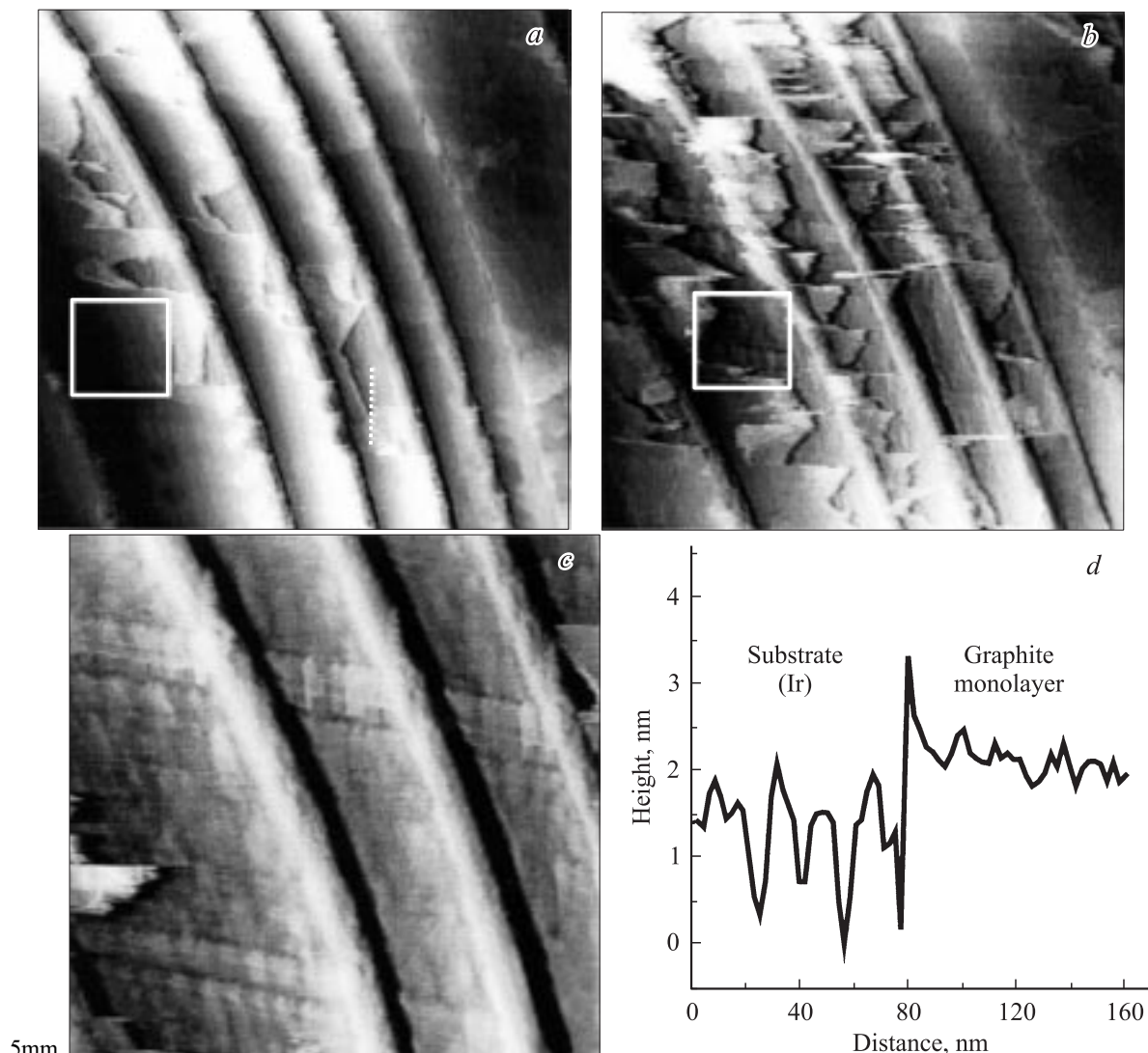


Рис. 5. СТМ-изображения трех последовательных сканов одного и того же участка поверхности иридия, первоначально покрытого монослойной графитовой пленкой. Первые два скана (*a, b*) имеют размер $1.05 \times 1.05 \mu\text{m}$, третий скан (*c*) размером $0.63 \times 0.63 \mu\text{m}$ получен в центральной части первых двух. Наблюдаются разрывы и последовательное удаление участков графитовой пленки при сканировании. Светлыми квадратами (*a, b*) выделены места последовательных измерений шероховатости пленки графита и открывшейся после сканирования подложки иридия. Профиль *d* измерен вдоль пунктирной линии, показанной на части *a*.

взгляд, как перемещение одного атома углерода в соседнюю ячейку за счет соударения с высокоэнергетическими электронами может привести к образованию дефекта, характеризующегося еще и появлением дополнительной полупечочки атомов углерода. Более естественно считать, что такие дефекты могут формироваться в ходе выращивания нанотрубок.

В настоящей работе в сформированной на подложке иридия пленке графита наблюдались дефекты конфигурации (5,7), возникшие в процессе роста пленки. На рис. 4, *b* обнаруживаются два таких дефекта на участке графитового слоя довольно большого размера ($7.7 \times 7.7 \text{ nm}$). Отчетливо видно появление в таких дефектах дополнительной полупечочки атомов углерода. Увеличенное по сравнению с нанотрубкой поле наблю-

дения позволило не только рассмотреть дефекты, но и заметить корреляцию в их расположении. Центры дефектов находятся на расстоянии до 2 nm, при этом они развернуты относительно друг друга на 180° . Естественно полагать, что данная геометрия расположения дефектов способствует наиболее эффективной компенсации связанных с ними деформаций в пленке.

Отметим устойчивость графитовой пленки по отношению к повторным сканированиям достаточно протяженных участков поверхности с локальными перепадами высот в нанометровом диапазоне и получение при этом повторяющихся СТМ-изображений. Однако при попадании в поле сканирования террас с высотой ступенек в десятки нанометров сканирование через ступеньки вызывает разрыв пленки графита на краю ступеньки

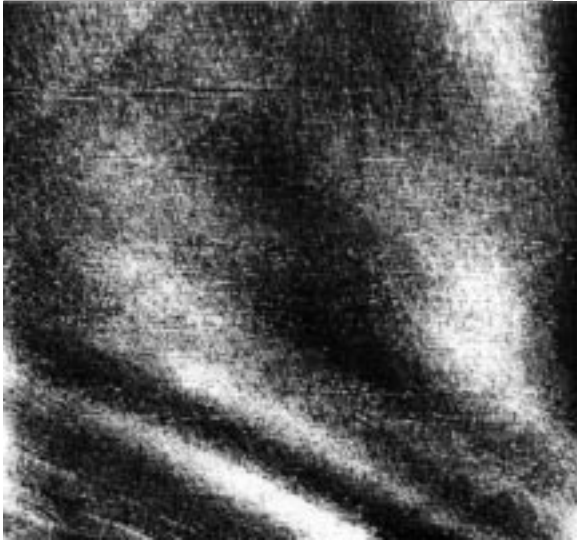


Рис. 6. СТМ-изображение пленки графита на гладком участке поверхности иридия размером $2 \times 2 \mu\text{m}$ после интеркаляции цезия. Перепад высот по полю сканирования составляет 6.2 nm.

и последующее удаление оторванных участков пленки, что показано на рис. 5. Первоначальное присутствие графитовой пленки на террасах было проверено путем регистрации ее атомной структуры на малых участках. Образование разрывов позволяет провести несколько важных наблюдений. Прежде всего, можно сравнить шероховатости графитовой пленки и металлической подложки и заметить, что для графитовой пленки шероховатость значительно меньше. Например, на рис. 5 на выделенном квадрате участке шероховатость графитовой пленки составляла $Rq = 0.1 \text{ nm}$, а шероховатость подложки под ней, наблюдаемая после удаления пленки, оказалась в несколько раз больше: $Rq = 0.68 \text{ nm}$. Для наглядности на рис. 5, *d* приведен профиль поверхности для соприкасающихся участков открытой поверхности иридия и пленки графита. Видно существенное различие шероховатостей поверхности иридия и пленки графита. Отсюда следует вывод, что расстояние от графитовой пленки до подложки не может быть постоянным и должно меняться от места к месту. Анализ перепада высот на краях разрывов графитовой пленки и сравнение шероховатостей участков поверхности, как покрытых пленкой графита, так и без нее, показывают, что расстояние между пленкой и поверхностью может изменяться в пределах 1 nm.

При рассмотрении геометрии разрывов графитовой пленки обращает на себя внимание еще и то обстоятельство, что чаще всего пленка рвется по двум направлениям, изучим под углом 60° к краю террасы. Если вспомнить про установленную выше ориентацию пленки графита относительно краев террас, по получается, что разрывы происходят преимущественно вдоль рядов углеродных ячеек (рис. 4). Отсюда можно пред-

положить, что это направление является для пленки графита механически наименее прочным.

Топографические СТМ-изображения больших участков поверхности с размерами в несколько микрометров, на которых атомное разрешение уже теряется, тем не менее могут быть использованы для контроля присутствия на поверхности монослойной пленки графита и отсутствия разрывов в ней. На рис. 6 представлено СТМ-изображение участка графитовой пленки на поверхности размером $2 \times 2 \mu\text{m}$. Наличие пленки проверялось по наблюдению ее атомной структуры на малых участках поверхности. Малый перепад высот (6.2 nm) и плавность изображения позволяют уверенно судить об отсутствии разрывов или частичном удалении графитовой пленки. Последние наблюдения важны, поскольку показывают возможность получения на металлических подложках сплошных монослоев графита большой площади.

4. Заключение

Настоящая работа позволяет сделать вывод, что при высокотемпературном разложении бензола на поверхности иридия формируется достаточно совершенная неразрывная монослойная пленка графита. С помощью СТМ-метода на гладких участках поверхности наблюдалось распространение пленки графита на расстояния в несколько микрометров и более. „Развернутое“ состояние монослойной графитовой пленки создает удобные условия для изучения ее структуры с атомным разрешением, в частности для определения ориентации относительно подложки, наблюдения характерных структурных дефектов и их взаимодействия. Шероховатость интеркалированной графитовой пленки оказывается существенно меньше шероховатости находящейся под ней поверхности иридия, откуда следует, что расстояние между пленкой и поверхностью иридия меняется от места к месту в интервале примерно 1 nm. Локальные вариации данного расстояния должны вызывать случайные изменения во взаимодействии пленки с подложкой и соответственно в ее электронных свойствах. Как представляется, определенное ослабление взаимодействия пленки графита с поверхностью иридия было получено за счет интеркаляции под пленку атомов цезия. Для устранения локальных вариаций расстояние между пленкой графита и поверхностью иридия, а также снижения дефектности пленки дальнейшие исследования целесообразно провести на монослойной графитовой пленке на монокристалле иридия с атомно-гладкой поверхностью.

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] A.Ya. Tontegode. *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
- [3] А.И. Губанов, С.М. Дунаевский. *ЖТФ* **48**, 2583 (1978).

- [4] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Наук. думка, Киев (1981). 360 с.
- [5] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Rev. Lett. **74**, 758 (1995).
- [6] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Int. J. Mod. Phys. B **11**, 1865 (1997).
- [7] H.A. Mizes, Sang-il Park, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **36**, 4491 (1987).
- [8] 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).
- [9] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber, M. Yoon, D. Tomanek. Phys. Rev. B **69**, 121 413 (2004).
- [10] D. Orlikowski, M. Buorngiorno Nardelli, J. Bernholde, C. Roland. Phys. Rev. B **61**, 14 194 (2000).
- [11] A. Hansson, M. Paulsson, S. Stafström. Phys. Rev. B **62**, 7639 (2000).
- [12] C.P. Ewels, M.I. Heggie, P.R. Briddon. Chem. Phys. Lett. **351**, 178 (2002).
- [13] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima. Nature **340**, 870 (2004).