

06

Интеркалированный самарий как агент, обеспечивающий возможность интеркалирования кислорода под монослойную графеновую пленку на иридии

© Е.Ю. Афанасьева¹, Е.В. Рутьков¹, Н.Р. Галль^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

E-mail: afanaseva@ms.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2016 г.

С помощью времяпролетной термодесорбционной масс-спектрометрии и термоэлектронных методов показано, что кислород не интеркалирует под корректно выращенный графеновый монослой на иридии, по крайней мере при температуре $T = 300\text{--}400\text{ K}$ и экспозициях ниже $12\,000\text{ L}$. Однако в случае предварительного интеркалирования атомами Sm пленки графена на иридии (степень покрытия $\theta_{\text{Sm}} = 0.2\text{--}0.45$) наблюдается проникновение атомов кислорода под пленку графена. В интеркалированном состоянии атомы кислорода химически связаны с атомами самария и удерживаются под графеном до высоких температур ($\sim 2150\text{ K}$).

Вопрос о возможности и механизмах интеркалирования кислорода под графен широко обсуждается в научной литературе. Такой процесс представляет огромный практический интерес, так как открывает один из наиболее прямых путей для выращивания под графеном диэлектрического окисного слоя с целью его изоляции от металла. В отношении объемного графита интеркалирование кислорода не наблюдалось [1], и имела устойчивая точка зрения, что оно невозможно и в отношении монослойного графена. Так, многомесячная выдержка графена при комнатной температуре в атмосферных условиях не приводила к накоплению кислорода ни на его поверхности, ни в интеркалированном состоянии, а щелочные металлы (Cs, K), интеркалированные под графен, оставались неокисленными при таких экспозициях [2,3].

Однако описанная точка зрения была поколеблена рядом недавних работ [4–6], в которых авторы утверждают, что интеркалирование кислорода наблюдали для пленок графена со степенью покрытия $\theta = 0.5–1.0$ в интервале температур 350–600 К. Однако вопрос окончательно прояснен не был, и литературные данные носят существенно противоречивый характер. Так, авторы [5] утверждают, что при давлении кислорода $P \sim 10^{-3}–10^{-5}$ Torr и вплоть до температуры подложки $T = 700$ К сплошная пленка графена на Ir (111) непроницаема для кислорода. Наоборот, в работе [6] приводятся данные в пользу того, что при давлении $P \sim 3.75 \cdot 10^{-3}$ Torr и $T \sim 470–520$ К кислород можно интеркалировать под графен до покрытий кислородом $\theta \approx 0.6$. Механизм интеркалирования, по утверждению авторов [6], заключается в проникновении молекул O_2 через точечные дефекты и границы доменов с последующей диссоциацией на иридии. В то же время монослойный графен, описанный в [6], был выращен при температуре ниже 1500 К на поверхности монокристалла, причем никаких данных об однородности нагрева, о качестве графеновой пленки и о скорости закалки образца авторы не представляют. Учитывая огромные технические сложности с обеспечением однородного высокотемпературного нагрева монокристаллов и высоких скоростей поверхностной миграции углерода, есть все основания считать, что использованный там графен был далек от идеальности и видимо представлял собой ансамбль наноостровков с большим числом дефектов. Возможно, именно значительное число дефектов и стало причиной наблюдаемого авторами „интеркалирования кислорода“.

Задачей данной работы является выяснение возможности проникновения кислорода под сплошную графеновую пленку, выращенную на Ir (111), а также влияния на этот процесс предварительно интеркалированных атомов самария.

Для изучения этого вопроса нами было проведено специальное исследование с помощью термодесорбционной времяпролетной масс-спектрометрии, способной измерять следовые концентрации кислорода, и группы термоэмиссионных методов, обеспечивающих возможность *in situ* характеристики графенового слоя. Экспериментальная установка и методика измерений описаны ранее [7]. В качестве подложек использовались текстурированные иридиевые ленты с выходом на поверхность грани (111), имеющие размеры $0.02 \times 1 \times 40$ mm³ и работу выхода $e\phi = 5.75$ eV, выход грани составлял 99.5%. Очистка лент от примесей проводилась путем последовательного отжига в кислороде

($P \sim 10^{-6}$ Torr) и в сверхвысоком вакууме при $T = 1500\text{--}2000$ К. Температура ленты измерялась оптическим микропирометром, однородность температуры в центральной области шириной ~ 20 мм составляла ± 5 К. В области низких температур осуществлялась линейная экстраполяция зависимости температуры от тока накала ленты к комнатной температуре. В процессе нагрева ленты с постоянной скоростью можно было регистрировать как термодесорбционные спектры, так и термоэлектронный ток.

Потоки термодесорбирующихся атомов Sm и молекул (O_2 , CO, CO_2) регистрировались импульсным времяпролетным масс-спектрометром по токам соответствующих ионов. Термоэлектронный ток собирался коллектором в виде такой же иридиевой ленты, расположенной в непосредственной близости (5 мм) от рабочей ленты. На коллектор подавалось напряжение +500 В. Давление остаточных газов в установке не превышало 10^{-10} Torr.

Для образования графеновой пленки на нагретую до $T = 1750$ К иридиевую ленту направлялся поток молекул C_{60} . Молекулы фуллеренов распадались на поверхности Ir с образованием графена [2]. Процесс распада молекул заканчивался в момент образования сплошной графеновой пленки, что регистрировалось по выходу тока термоэлектронной эмиссии в насыщение. За счет активной поверхностной миграции и на обратной (незапыляемой) стороне ленты образовывался слой графена. По данным оже-спектроскопии никаких примесей на поверхности не наблюдалось, форма S_{KVV} оже-линии была графеновая [3]. Имелась возможность многократно создавать и разрушать графеновый слой без развакуумирования установки.

Выдержка так приготовленного графена в атмосфере кислорода в интервале давлений $10^{-6}\text{--}10^{-5}$ Torr в течение 20 min (экспозиционная доза 12 000 L) не приводила к какому-либо накоплению кислорода на поверхности: при нагреве вплоть до $T = 2150$ К не наблюдалась десорбция ни O_2 , ни CO или CO_2 . Таким образом, можно утверждать, что кислород не проникает под хорошо выращенный графен, по крайней мере в описанных выше условиях.

Мы предположили, что использование интеркалированных атомов, обладающих одновременно и высоким сродством к кислороду, и значительной энергией связи с иридиевой подложкой, может создать искусственные дефекты, облегчающие интеркалирование кислорода под графен. В качестве такого интеркалянта использовался Sm.

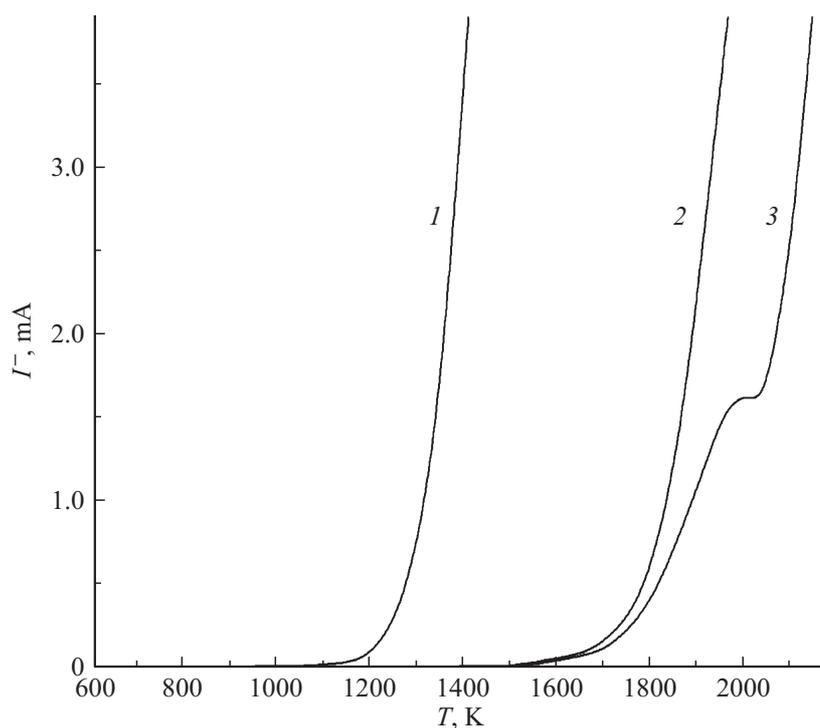


Рис. 1. Зависимости тока термоэлектронной эмиссии с иридиевой ленты от температуры в процессе ее нагрева: 1 — после напыления Sm на Ir до $\theta_{Sm} = 0.75$, 2 — после напыления Sm на монослойную пленку графена на Ir до $\theta_{Sm} = 0.75$, 3 — с пленки графена на иридии. Температура адсорбции самария $T = 300$ К. Скорость нагрева 200 К \cdot с $^{-1}$.

Напыление самария на чистый иридий приводит к его адсорбции на поверхности и значительному понижению работы выхода. На рис. 1 представлена зависимость тока термоэлектронной эмиссии с иридиевой ленты от температуры $I^-(T)$ при ее нагреве с постоянной скоростью, после адсорбции на ней атомов Sm до покрытия $\theta = 0.75$ (кривая 1). За монослойную концентрацию атомов Sm ($N_m = 8.75 \cdot 10^{14}$ ат \cdot см $^{-2}$) принята концентрация атомов самария в двумерной гексагональной струк-

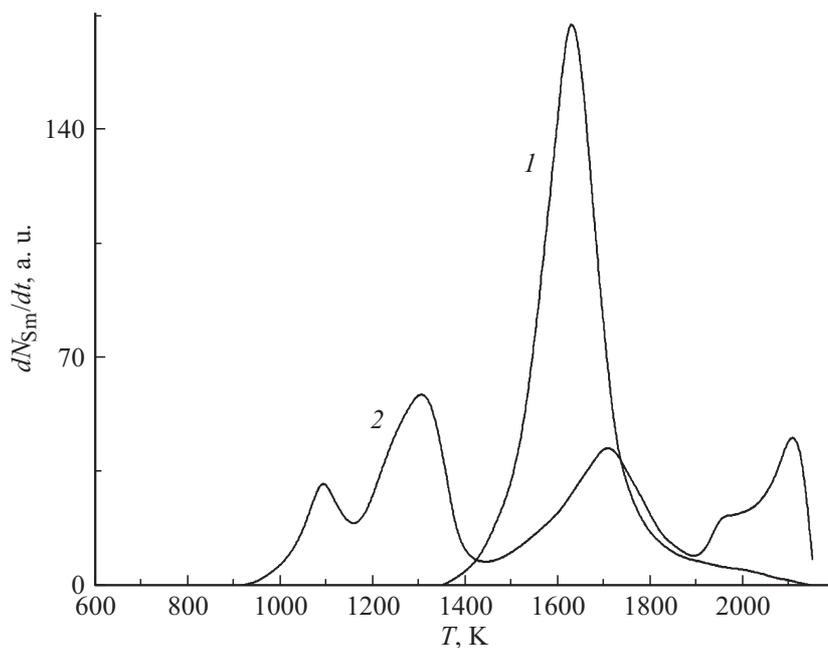


Рис. 2. Термодесорбционные спектры атомов Sm с иридиевой ленты для начальной степени покрытия $\theta_{\text{Sm}} = 0.75$: 1 — после напыление Sm на Ir, 2 — после напыление Sm на монослойную пленку графена на Ir. Температура адсорбции самария $T = 300$ K. Скорость нагрева $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

туре с параметрами, равными грани (0001) объемной решетки α -Sm [8]. Видно, что термоэлектронный ток фиксируется при $T > 1100$ K. Однако если самарий в той же дозе нанести на поверхность монослоя графена на иридии, то зависимость $I^-(T)$ сместится на ~ 500 K в область более высоких температур (кривая 2, рис. 1), причем ее начальный участок практически совпадает с аналогичной зависимостью для чистого (без самария) графена (кривая 3, рис. 1).

На рис. 2 представлены термодесорбционные спектры самария, записанные одновременно с регистрацией зависимостей $I^-(T)$ (рис. 1). Термодесорбционный пик Sm, предварительно напыленного на иридий без графена (кривая 1, рис. 2), отражает десорбцию атомов самария из

соединения с Ir, которое образуется в процессе нагрева до $T \leq 1100$ К при регистрации термодесорбционных спектров [7]. Работа выхода такой поверхности составляет ~ 2.8 eV [9] и ток термоэлектронной эмиссии с нее регистрируется при $T \geq 1100$ К (кривая 1, рис. 1).

Как видно из спектра термодесорбции самария с графена на иридии (кривая 2, рис. 2), при $T = 1150$ К на поверхности остается значительное количество самария — десорбировалось $\sim 10\%$ от первоначального покрытия ($\theta = 0.75$). Термоэлектронная эмиссия с такой поверхности (кривая 2, рис. 1) начинается в той же температурной области, что и с пленки графена на иридии без самария (кривая 3, рис. 1). Таким образом, можно утверждать, что самарий, нанесенный на поверхность графена, проникает под него и после нагрева до $T = 1100$ – 1200 К остается только в интеркалированном состоянии, практически не меняя работу выхода графена.

Кислород адсорбируется при комнатной температуре на поверхности чистого иридия вплоть до покрытий порядка $\theta = 0.5$ [10]; его количество не зависит от экспозиции при дозе, превышающей 1000 L. Выдержка графеновой пленки в кислороде при $T = 300$ – 400 К вплоть до доз 12 000 L (20 min, $P \sim 10^{-5}$ Torr) не приводит к появлению его в адсорбционном слое: десорбция молекул O_2 в процессе последующего нагрева не происходит, также не наблюдается десорбция молекул CO или CO_2 . Видимо, высококачественная графеновая пленка пассивна по отношению к адсорбции молекулярного кислорода, либо давление кислорода в нашей работе ($\sim 10^{-5}$ Torr) недостаточно для его интеркалирования. Ситуация меняется, если перед экспозицией в кислороде интеркалировать под графен атомы Sm. Самарий интеркалировался двумя способами: 1) напылением Sm при комнатной температуре до $\theta_{Sm} = 0.45$ с последующим отжигом при $T = 1100$ К, 2) напылением Sm при $T = 1100$ К до $\theta_{Sm} = 0.2$. Затем пленку выдерживали в кислороде при $T = 300$ К (доза 12 000 L).

О наличии кислорода на поверхности судили по термодесорбции молекул CO, так как не наблюдалось заметной десорбции O_2 и CO_2 . На рис. 3 приведены термодесорбционные спектры CO после экспозиции в кислороде системы самарий–графен–иридий, с $\theta_{Sm} = 0.45$ (кривая 2) и с $\theta_{Sm} = 0.2$ (кривая 3). Видно, что в отличие от системы графен–иридий кислород присутствует в адсорбционном слое. О количестве атомов кислорода на поверхности можно судить, сравнивая площади под термодесорбционной кривой O_2 с чистого Ir, на котором он адсорбируется

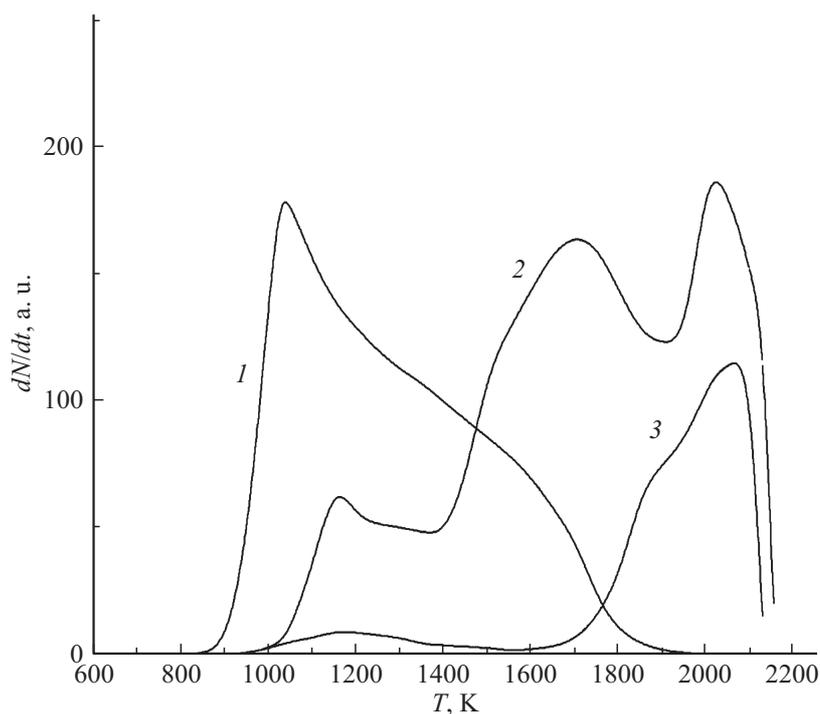


Рис. 3. Термодесорбционные спектры молекул O_2 (1) и CO (2, 3) после экспозиции в атмосфере кислорода ($12\,000\text{ L}$, $T = 300\text{ K}$): 1 — чистой Ig ленты; 2, 3 — Ig ленты с монослоем графена, интеркалированным атомами самария (2 — до $\theta_{Sm} = 0.45$ напылением Sm при $T = 300\text{ K}$ с последующим нагревом до 1100 K ; 3 — до $\theta_{Sm} = 0.2$ напылением Sm при $T = 1100\text{ K}$). Скорость нагрева $200\text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

диссоциативно (в насыщении $N_m = 7.8 \cdot 10^{14}\text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$) [10] (рис. 3, кривая 1) и соответствующей кривой термодесорбции CO (рис. 3, кривые 2 и 3). По нашим оценкам, количество кислорода в случае кривой 2 составляет $N \sim 6.5 \cdot 10^{14}\text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$, а случае кривой 3 — $N \sim 2 \cdot 10^{14}\text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Форма термодесорбционных пиков очень сложная: она отражает многообразие физико-химических процессов, протекающих под графе-

новой пленкой с участием кислорода, самария, углерода и иридия. Термодесорбционный пик при $T = 1000\text{--}1200\text{ K}$ на кривых 2 и 3 (рис. 3) нами связывается с травлением дефектов графеновой пленки интеркалированными атомами кислорода аналогично тому, как это наблюдалось в работе [11]. Температуры десорбции CO в остальных фазах достаточно высоки — десорбция CO наблюдается вплоть до температур термического разрушения графена [12]. Детальная расшифровка их природы требует отдельного исследования и выходит за пределы данной работы.

Следует отметить, что задача получения графеновой пленки на полуторном оксиде самария, обладающем высокой диэлектрической проницаемостью ~ 18 и запрещенной зоной $\sim 5\text{ eV}$ [13], представляет особый интерес для практических приложений в наноэлектронике на основе графена. Представленные в настоящей работе данные открывают путь для выращивания такого оксида под графеном.

Таким образом, интеркалированный самарий выступает как физико-химический агент, обеспечивающий возможность проникновения кислорода под графеновый слой. Под графеном кислород находится, скорее всего, в виде соединения с самарием, которое при высокотемпературной десорбции разрушается, обеспечивая наблюдаемый в эксперименте слет молекул CO и сложную форму термодесорбционного спектра.

Список литературы

- [1] Dresselhouse M.S., Dresselhouse G. // *Adv. Phys.* 1981. V. 30. P. 139.
- [2] Rut'kov E.V., Gall N.R. // *Physics and Application of Graphene — Experiments.* Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publisher, Rijeca-L. 2011. P. 293–326.
- [3] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // *Inter. J. Mod. Phys. B.* 1997. V. 11. P. 1865–1911.
- [4] Hui Zhang, Qiang Fu, Yi Cui, Dali Tan, *Xinhe Bao* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 8296–8301.
- [5] Grånäs E., Knudsen J., Schröder U.A., Gerber T., Busse C., Arman M.A., Schulte K., Andersen J.N., Michely T. // *ASC Nano.* 2012. V. 6. P. 9951–9963.
- [6] Larciprete R., Ulstrup S., Lacovig P., Dalmiglio M., Bianchi M., Mazzola F., Hornekar L., Orlando F., Baraldi A., Hofmann P., Lizzit S. // *ASC Nano.* 2012. V. 6. P. 9551–9558.
- [7] Афанасьева Е.Ю. // *ФТТ.* 2014. Т. 56. В. 8. С. 1588–1592.
- [8] Логинов М.В., Митцев М.А., Плешков В.А. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. В. 10. С. 3125.

- [9] *Абдуллаев Р.М., Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К.* // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 8. С. 2343–2356.
- [10] *Ivanov V.P., Borekov G.K., Savchenko V.I., Egelhoff W.F., Weinberg W.H.* // Surf. Sci. 1976. V. 61. P. 207–220.
- [11] *Агеев В.Н., Соловьев С.М., Тонтегоде А.Я.* // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 8. С. 2280–2289.
- [12] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В.* Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 160 с.
- [13] *Wen Chiao Chin, Kuan Yew Cheong, Zainuriah Hassan* // Mater. Sci. Semicond. Proces. 2010. V. 13. P. 303–314.