

18,08

Интеркалирование натрием графеновых пленок на Re(10 $\bar{1}0$)

© Е.В. Рутьков¹, Е.Ю. Афанасьева^{1,¶}, Н.П. Лавровская², Н.Р. Галль¹

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

² Государственный университет аэрокосмического приборостроения,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: afanaseva@ms.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 ноября 2017 г.)

Показано, что при низкотемпературном (300–500 К) интеркалировании тонких многослойных пленок графена и графита на рении атомами Na первый слой графена выступает в качестве ловушки, куда диффундируют через графитовую пленку поступающие на поверхность атомы. При концентрации атомов Na под первым слоем графена, приближающейся к максимально возможной $(2 \pm 0.5) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, активно заполняется фаза интеркаляции межслоевого пространства в объеме графита. Емкость этой фазы пропорциональна толщине пленки графита, которая в работе могла изменяться от одного слоя графена до ~ 50 атомных слоев. Оценена энергия диффузии E_d атомов Na через пленку графита $E_d \approx 1.4 \text{ eV}$.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45807.301

1. Введение

Открытый в наших работах [1,2] эффект интеркалирования графеновой пленки на металлах чужеродными атомами и молекулами, приводящий к самопроизвольному накоплению атомов (молекул) в пространстве между графеном и металлом, широко применяется в научном мире [3–6]. В частности, в настоящее время одной из важных задач является создание под пленкой графена на металле диэлектрического слоя путем интеркалирования атомов с последующим их окислением [7–11]. Закономерности интеркалирования графена на металлах атомами Cs, K, Na, Al, Cu, Ir, Si, Pt и др., а также молекулами C₆₀ представлены в нашей обобщающей работе [12], причем было показано, что именно потенциал ионизации является важнейшей характеристикой, описывающей закономерности этого процесса.

Если закономерности интеркалирования однослойного графена на металле и наоборот, объемного графита можно считать хорошо изученными [12,13], то переход от одного слоя графена к многослойным графеновым и графитовым пленкам совершенно не изучен, хотя такие пленки с толщиной в несколько слоев графена обладают рядом уникальных свойств [14–17].

В настоящей работе толщина пленки могла плавно изменяться от одного слоя графена до ~ 50 атомных слоев. Целью настоящей работы было исследование процессов интеркалирования многослойных пленок графена и графита атомами щелочного металла — натрия, обладающего высокой диффузионной подвижностью и низким потенциалом ионизации.

2. Методы и техника эксперимента

Опыты проводились в условиях сверхвысокого вакуума ($P \approx 10^{-10} \text{ Torr}$) в призмном электрон-

ном Оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \approx 0.1\%$) [18]. В приборе имелся специальный модуль для применения метода ТЭПИ: термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации зондирующих поверхность атомов и молекул CsCl — метод, разработанный нами для определения относительной площади графеновых островков на металле и качества (сплошности) таких пленок [19].

Образцами служили тонкие текстурированные рениевые ленты, имеющие размеры $50 \times 1 \times 0.02 \text{ mm}$, однородные по работе выхода с гранью (1010) на поверхности с $e\phi = 5.15 \text{ eV}$. Очистка лент от примесей и выведение грани на поверхность были стандартными [20]. По данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани (1010) по отношению к поверхности образца составляла 99.9%. Лента нагревалась пропусканием тока, ее центральная часть длиной 40 mm была однородной по температуре с точностью $\pm 5 \text{ K}$.

В работе применялся метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) в варианте, когда регистрируются слетающие с поверхности ионы Na⁺, полученные путем поверхностной ионизации [21], что существенно повышало чувствительность регистрации по отношению к регистрации десорбирующихся нейтральных атомов с последующей их ионизацией, например электронным ударом. Абсолютная калибровка потоков атомов Na требует полного сбора десорбирующихся ионов Na⁺ и знания работы выхода поверхности, что имело место в данной работе. Ток ионов Na⁺, десорбирующихся с поверхности, определяется формулой Саха–Ленгмюра [21]:

$$I_{\text{Na}^+} = \frac{e\nu s}{1 + A \exp\left(\frac{e(V-\phi)}{kT}\right)},$$

где e — заряд электрона, ν — плотность потока частиц ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), s — площадь эмиттирующей поверхности (в данной работе $s = 5 \text{ mm}^2$), A — отношение статсумм

атомного и ионного состояний ионизирующихся атомов, V — потенциал ионизации натрия ($V = 5.21 \text{ eV}$), $e\varphi$ — работа выхода поверхности.

Взаимодействию углерода с рением посвящено много работ [19,20,22]. Для образования графеновой пленки на рении использовали крекинг паров бензола на нагретом до T_p металле. При $T_p = 1650\text{--}1750 \text{ K}$ и $P(C_6H_6) \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ рениевый ленточный образец насыщался углеродом в течение 20–30 min. После достижения концентрации углерода в объеме, соответствующей предельной, на поверхности происходил двумерный фазовый переход с образованием островков графена, которые росли по площади, сливались, и на поверхности формировался только один сплошной слой графена. Данный факт подтверждался нашими многочисленными опытами, в том числе с применением метода ЭОС и метода СТМ [23,24]. На графене диссоциация бензола прекращалась и рост пленки по толщине сверх одного слоя не происходил. Средняя температура науглероживания $T_p = 1650\text{--}1750 \text{ K}$ позволяла сохранять один слой графена длительное время при снижении температуры вплоть до комнатной из-за относительно малой концентрации растворенных в объеме рения атомов углерода и из-за затрудненной диффузии атомов углерода в объеме образца. По той же причине крайне затруднительно науглеродить рений при $T_p < 1600 \text{ K}$ [19].

Для образования многослойных графеновых (графитовых) пленок температуру науглероживания повышали до $T_p = 1900\text{--}2000 \text{ K}$, что существенно увеличивало концентрацию растворенных в рении атомов углерода и их подвижность в объеме металла. Процесс науглероживания и в этом случае заканчивался образованием только одного слоя графена, но снижение температуры до $T = 1300\text{--}1700 \text{ K}$ приводило теперь к росту многослойных графеновых пленок.

Кинетика и механизм роста таких пленок рассмотрен в нашей работе [25]. Рост тонких графитовых пленок можно легко остановить снижая температуру до $T \leq 1200 \text{ K}$. При таких температурах можно считать, что процессы диффузии атомов углерода по объему рения заморожены.

В работе [25] показано, что время образования m -ого слоя графена на рении связано со временем t_1 роста первого слоя простым соотношением $t = t_1 m^2$ — лимитирующим фактором в кинетике роста пленки является доставка атомов углерода из объема к поверхности образца. Например, если первый слой графена при $T = 1600 \text{ K}$ вырастает быстро (секунды), то для образования ~ 50 слоев при той же температуре требуется время более трех часов.

Таким образом, система рений–углерод позволяет контролируемо образовывать графеновые пленки толщиной от одного слоя до ~ 50 слоев, при этом толщина пленки остается неизменной в диапазоне температур 300–1200 K. Кроме того, данные пленки легко полностью очистить от напыляемых веществ простым прогревом до $T \geq T_p + 100 \text{ K}$. При этом графеновая

пленка разрушается, углерод растворяется в объеме подложки, а напыленные примесные атомы термически десорбируются. Для образования новой, чистой пленки графена требуется простое снижение температуры до $T = T_p$ (один слой графена) или $T < T_p$ (многослойная пленка).

3. Результаты и их обсуждение

В наших работах [2,12] показано, что атомы щелочных металлов (Na, K, Cs) в области температур $T = 300\text{--}600 \text{ K}$ интеркалируют графеновые пленки на разных металлах: Ir(111), Ni(111), Rh(111), Mo(100), $Re(10\bar{1}0)$ — до субмонослойных покрытий. При этом в спектрах термодесорбции всегда наблюдаются две фазы десорбции, разделенные по температуре: низкотемпературная фаза ($\sim 700\text{--}800 \text{ K}$), связанная с десорбцией атомов с поверхности графена, и более высокотемпературная фаза, связанная с выходом интеркалята из-под графеновой пленки с последующей десорбцией. Отметим, что если для удаления „больших“ атомов Cs, находящихся под слоем графена на $Re(10\bar{1}0)$, требуется температура $T > 2000 \text{ K}$ и полное разрушение графена, то „меньшие“ атомы K десорбируются из-под графена до его разрушения. Размер атомов Na существенно меньше атомов K, и тем более у Cs, и можно ожидать выхода атомов натрия из-под графена при гораздо более низких температурах. Интересно отметить, что если интеркалированные атомы Cs дополнительно увеличивают межплоскостное расстояние в графите на 2.59 \AA , калий — на 2.0 \AA , то Na увеличивает это расстояние на 1.2 \AA [13].

На рис. 1, *a* представлен спектр термодесорбции после адсорбции атомов Na при $T = 500 \text{ K}$ на пленку графита толщиной $m \approx 50$ слоев, при этом температурная „вспышка“ производилась сразу же после напыления. Первая фаза с температурным максимумом $\sim 1000 \text{ K}$, связывается нами с выходом интеркалированных атомов Na из объема графитовой пленки — как следует из дальнейших опытов адсорбционная емкость этой фазы растет практически неограниченно — зависит от толщины (объема) графитовой пленки.

Вторая фаза полностью совпадает с фазой, соответствующей интеркалированным атомам Na для случая одного слоя графена. На первый взгляд немного удивительно — откуда берется эта фаза при напылении атомов Na поверх графитовой пленки с $m \approx 50$ слоев. Можно предположить, что при $T = 500 \text{ K}$ атомы Na начинают интеркалировать объем графита уже во время напыления адсорбата. Подъем температуры приводит к разделению интеркалированного натрия: часть адсорбата диффундирует к поверхности и затем десорбируется (фаза 1 на рис. 1, *a*), другая часть диффундирует от поверхности ко дну пленки до первого графенового слоя и уже потом при дальнейшем подъеме температуры дает фазу 2 (рис. 1, *a*). Если увеличивать концентрацию напыленного Na, но не более чем $\sim 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, то

фазы 1 и 2 подрастают почти синхронно, одинаково. Если это так, то следующий опыт подтвердит наше предположение. Выдержим образец перед температурной „вспышкой“ некоторое время t , т.е. дадим возможность интеркалированным атомам Na в графите „стечь“ до дна пленки. На рис. 1, b и c показана трансформация термодесорбционного спектра после отжига пленки графита с Na при $T = 500$ К. Видно, что с увеличением t фаза 1 существенно уменьшается и при $t > 120$ s практически исчезает. В то же время, фаза 2, наоборот, увеличивается. Таким образом, за

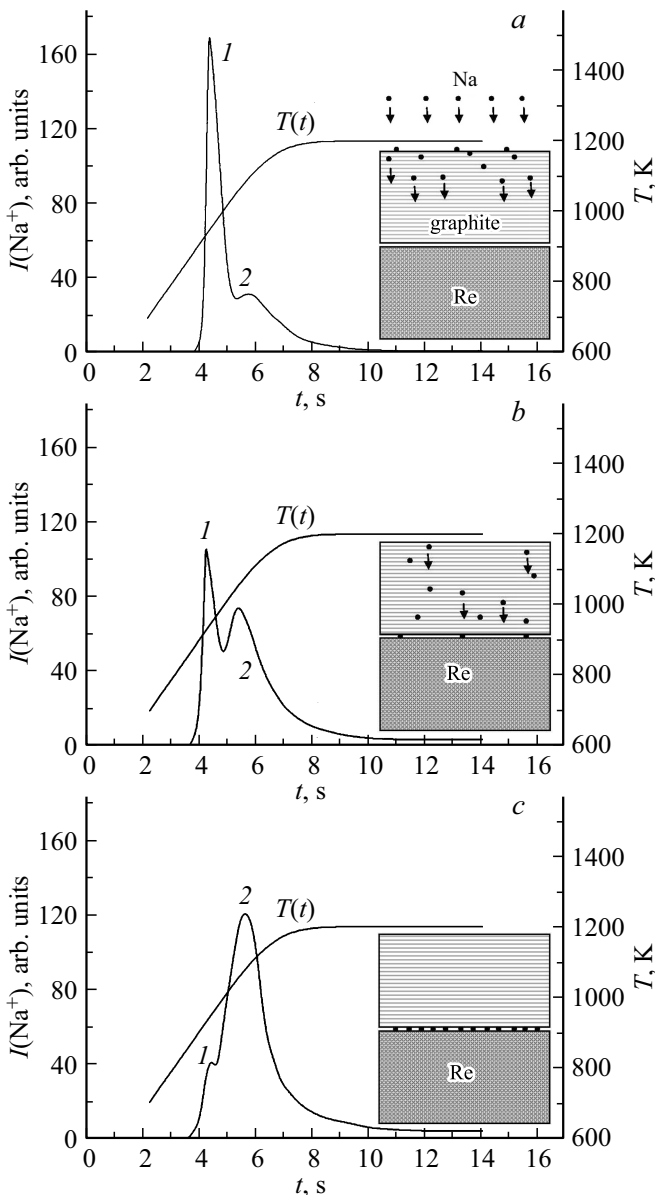


Рис. 1. Термодесорбционные спектры для Na, адсорбированного на пленку графита толщиной $m \approx 50$ слоев на Re ($10\bar{1}0$) при $T_a = 500$ К дозой $N_0 = \nu t \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ с последующим отжигом при $T = 500$ К в течение времени t , s: a — 0; b — 30; c — 120. Справа — упрощенные иллюстрации к процессу интеркалирования пленки.

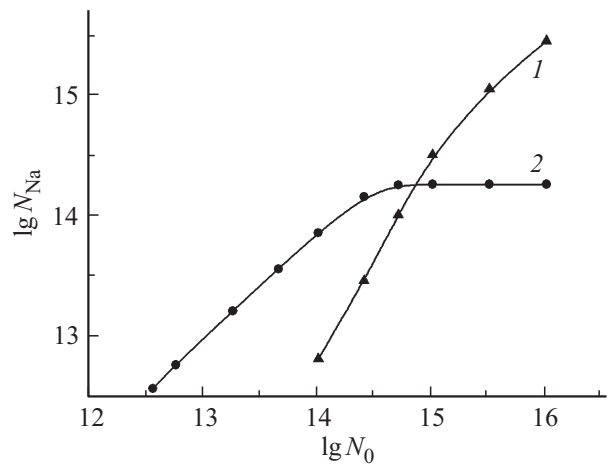


Рис. 2. Зависимость концентрации атомов Na в координатах $\lg(N_{\text{Na}})$ в объеме графитовой пленки (1) и под первым слоем графена (2) от дозы поступивших на поверхность пленки графита ($m \approx 50$) атомов Na при $T_a = 500$ К в координатах $\lg(N_0)$, где $N_0 = \nu t$, ν — плотность потока атомов.

время $t \approx 120$ s весь интеркалированный натрий „собрался“ на дно пленки, т.е. оказался между первым слоем графена и металлом (рис. 1, c). Попробуем оценить энергию диффузии атомов Na по объему графитовой пленки. Действительно, толщина пленки x равна $x = m \cdot 3.35 \text{ \AA} = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. С учетом известного выражения для объемной диффузии $x = \sqrt{2D_0 t \exp(-\frac{E}{kT})}$, где положим $D_0 \approx (10^{-1} - 10^{-2}) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [26], с учетом $T = 500$ К и $t \approx 100$ s, получим $E \approx 1.4 \text{ eV}$, что кажется весьма разумным.

На рис. 2 представлены графики зависимости концентрации атомов Na в фазах 1 и 2 ($\lg(N_1)$ и $\lg(N_2)$ соответственно) от дозы поступивших на поверхность пленки графита при $T = 500$ К атомов натрия в координатах $\lg(N_0)$, где $N_0 = \nu t$, а ν — плотность потока атомов Na. Перед температурной „вспышкой“ образец выдерживали $t = 120$ s при $T = 500$ К. Видно, что сначала адсорбат накапливается в фазе 2 (кривая 2), соответствующей первому слою графена. При приближении концентрации в этой фазе к максимально возможной $N_2 = (2 \pm 0.5) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ начинает заполняться фаза 1 (кривая 1), т.е. натрий накапливается в интеркалированном состоянии в объеме графита. Как уже говорилось выше, адсорбционная емкость этой фазы определяется толщиной (объемом) графитовой пленки.

Из опытов по стеканию и существенному накоплению атомов Na под первым слоем графена следует, что энергия E_1 активации перехода атомов из первого слоя во второй гораздо больше, чем внутренние переходы атомов Na из слоя в слой в объемном графите: $E_2 \approx 1.4 \text{ eV}$. Попробуем оценить разность равновесных концентраций атомов Na под первым слоем графена N_1 и, например, во втором слое графена N_2 . Используя известные выражения для равновесных пото-

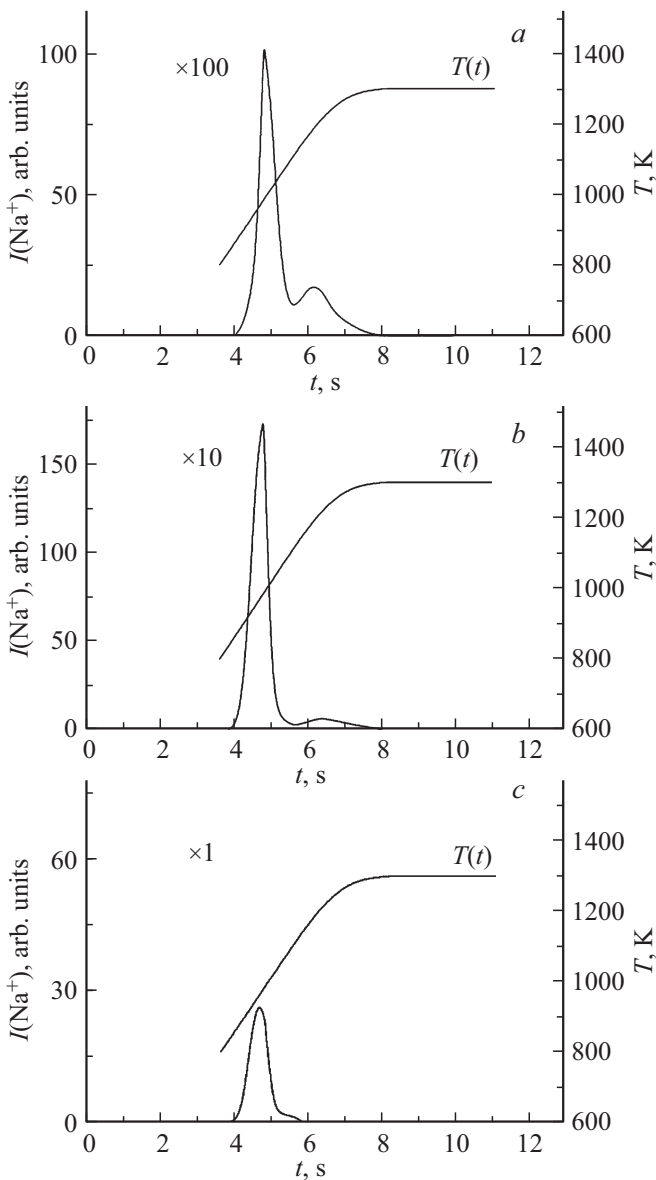


Рис. 3. Термодесорбционные спектры для Na, адсорбированного на пленку графита ($m \approx 20$) при $T_a = 500$ К в случае больших доз $N_0 = \nu t, \text{cm}^{-2}$: *a* — $2.7 \cdot 10^{15}$; *b* — $4 \cdot 10^{16}$; *c* — $6.4 \cdot 10^{16}$.

ков $\nu_1 = N_1 C \exp(-E_1/kT)$ и $\nu_2 = N_2 D \exp(-E_2/kT)$ [27] и считая в первом приближении равенство предэкспоненциальных множителей $C \approx D$, получим, что $N_1/N_2 = \exp((E_2 - E_1)/kT) = \exp(\Delta E/kT)$. В наших опытах $T = 500$ К, $E_2 = 1.4$ эВ и, если E_1 близка к энергии связи атомов Na с металлом $E_1 \approx 3$ эВ [19], то $N_1/N_2 \approx 10^{13}$.

Нетрудно подсчитать, что даже небольшое отличие между E_1 и E_2 , например на 20%, дает разность между N_1 и N_2 на четыре порядка величины. Поэтому первый слой графена на металле и выступает в качестве адсорбционной (интеркаляционной) ловушки для поступающих на поверхность тонких графеновых пленок чужеродных

атомов. По мере накопления атомов Na под первым слоем уменьшается энергия связи их с металлом, и в предельном случае концентрации атомов Na в любом слое графита становятся соизмеримыми с таковой для первого слоя графена [13]. Для атомов с большими потенциалами ионизации, а таких большинство, можно ожидать, что $E_1 \gg E_2$. Действительно, если атомы Cu и Au, например, лишь физадсорбируются на графите, то с тугоплавкими металлами их связь составляет несколько электрон-вольт [28].

На рис. 3 показаны термодесорбционные спектры для атомов Na при больших напыленных дозах $N_0 = \nu t > 2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Видно, что теперь рост первой фазы заметно опережает рост второй фазы, которая имеет ограничения по адсорбционной емкости. При $N_0 > 4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ практически наблюдается только первая фаза десорбции, так как $N_1 \gg N_2$ (рис. 3, *c*).

Отметим также, что небольшая доля интеркалированных атомов Na под первым слоем графена при нагреве подложки растворяется в объеме рения, хотя без графена растворить атомы Na прямым напылением не удастся ни при таких температурах — атом Na предпочитает десорбироваться нежели диффундировать в объем металла. При многократных повторных опытах, описанных выше, количество растворенных в металле атомов Na растет, и для полной очистки образца от натрия необходим прогрев ленты до $T \geq 2200$ К. Эффект принудительного растворения в металле интеркалированных атомов за счет графеновой „крыши“ наблюдался неоднократно для разных систем металл–графен и связан, прежде всего, с существенным температурным сдвигом начала десорбции интеркалированных атомов, „запертых“ под слоем графена. Например, в случае Cs на графене на $Re(10\bar{1}0)$ этот сдвиг составляет более 1000 К, что открывает канал растворения в металле атомов Cs [12].

4. Заключение

Таким образом, первый слой графена в графитовой пленке на рении выступает в качестве ловушки (накопителя) для поступающих на поверхность атомов Na, поскольку у атомов химическая связь с металлом гораздо сильнее, чем с поверхностью графенового слоя в объеме графита. Можно ожидать, что представленные результаты демонстрируют общую закономерность, характерную и для других атомов при интеркаливании тонких многослойных графитовых пленок на металлах: способность первого слоя графена, прилегающего к металлу, проявить себя как накопителя интеркалирующих атомов. Графеновая „крыша“ первого слоя, удерживая интеркалированные атомы между металлом и графеном, открывает при нагреве системы канал растворения этих атомов в объеме металла, отсутствующий в случае свободной поверхности.

Список литературы

- [1] Е.В. Рутъков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **7**, 1122 (1981).
- [2] Е.В. Рутъков, А.Я. Тонтегоде. УФН **163**, 57 (1993).
- [3] R. Larciprete, S. Ulstrup, P. Lacovig, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, L. Hornekar, F. Orlando, A. Baraldi, P. Hofmann, S. Lizzit. *ASC Nano* **6**, 9551 (2012).
- [4] E. Grånäs, M. Andersen, M.A. Arman, T. Gerber, B. Hammer, J. Schnadt, J.N. Andersen, T. Michely, J. Knudsen. *J. Phys. Chem. C* **117**, 16438 (2013).
- [5] I.I. Klimovskikh, O. Vilkov, D.Yu. Usachov, A.G. Rybkin, S.S. Tsirkin, M.V. Filianina, K. Bokai, E.V. Chulkov, A.M. Shikin. *Phys. Rev. B* **92**, 165402 (2015).
- [6] G.S. Grebenyuk, O.Y. Vilkov, A.G. Rybkin, M.V. Gomoynova, B.V. Senkovskiy, D.Y. Usachov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, I.I. Pronin. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 715 (2017).
- [7] E.N. Voloshina, A. Generalov, M. Weser, S. Böttcher, K. Horn, Y.S. Dedkov. *New J. Phys.* **13**, 113028 (2011).
- [8] S. Lizzit, R. Larciprete, P. Lacovig, M. Dalmiglio, F. Orlando, A. Baraldi, L. Gammelgaard, L. Barreto, M. Bianchi, E. Perkins, P. Hofmann. *Nano Lett.* **12**, 4503 (2012).
- [9] Е.Ю. Афанасьева, Е.В. Рутъков, Н.Р. Галль. Письма ЖТФ **42**, 11, 64 (2016).
- [10] A. Dahal, M. Batzill. *Sci. Rep.* **5**, 11378 (2015).
- [11] J. Park, T. Back, S.B. Fairchild, W.C. Mitchel, S. Elhamri, J. Boeckl, D. Martinotti, L. Douillard, P. Soukiassian. *Carbon* **116**, 303 (2017).
- [12] N.R. Gall, E.V. Rut'kov. In: *Physics and Applications of Graphene—Experiments* / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publ., Rijeca-L., (2011). P. 293–326.
- [13] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
- [14] К.С. Новоселов. УФН **181**, 1299 (2011).
- [15] P.H. Tan, W.P. Han, W.J. Zhao, Z.H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y.F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, A.C. Ferrari. *Nature Mater.* **11**, 294 (2012).
- [16] J. Nilsson, A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266801 (2006).
- [17] K.F. Mak, M.Y. Sfeir, J.A. Misewich, T.F. Heinz. *PNAS* **107**, 34, 14999 (2010).
- [18] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 1865 (1997).
- [19] N.R. Gall, E.V. Rut'kov. In: *Physics and Applications of Graphene—Experiments* / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publ., Rijeca-L. (2011). P. 209–292.
- [20] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf. Sci.* **191**, 185 (1987).
- [21] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. *Поверхностная ионизация*. Наука, М. (1969). 432 с.
- [22] E. Miniussi, M. Pozzo, T.O. Mendes, M.A. Niño, A. Locatelli, E. Vesselli, G. Comelli, S. Lizzit, D. Alfè, A. Baraldi. *Carbon* **73**, 389 (2014).
- [23] Z. Waqar, I.V. Makarenko, A.N. Titkov, N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *J. Mater. Res. (JMR)* **19**, 1058 (2004).
- [24] З. Вакар, Н.Р. Галль, И.В. Макаренко, Е.В. Рутъков, А.Н. Титков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. *ФТТ* **40**, 1570 (1998).
- [25] Е.В. Рутъков, Н.Р. Галль, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **56**, 1645 (2014).
- [26] Дж. Андерсон. *Структура металлических катализаторов*. Мир, М. (1978). 482 с.
- [27] A.Ya. Tontegode. *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
- [28] J.R. Arthur, A.Y. Cho. *Surf. Sci.* **36**, 642 (1973).