

Интеркалирование молекул фуллерена C₆₀ под однослойный графен на карбиде молибдена

© Е.В. Рутков, Н.Р. Галль

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

E-mail: rutkov@ms.ioffe.ru, Gall@ms.ioffe.ru

(Получена 22 января 2018 г. Принята к печати 31 января 2018 г.)

Показано, что прогрев пленки фуллерита толщиной в несколько мономолекулярных слоев, напыленной на однослойный графен, образованный на подложке из карбида молибдена Mo₂C, при температуре $T = 700\text{--}800\text{ К}$ приводит к интеркалированию молекул C₆₀ под графеновый слой. Прямое напыление молекул C₆₀ при $T = 650\text{ К}$ также приводит к интеркалированию молекул C₆₀ под графен; максимальное количество фуллерена, накопленного под графеном, составляет один монослой.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46157.8824

1. Введение

В наших работах [1,2] обнаружен и исследован эффект интеркалирования графеновых пленок на металлах чужеродными атомами. В дальнейшем этот эффект был детально изучен применительно к многим атомам (Na, K, Cs, Si, C, Mo, Al, Ag, Ba, Ir, Cu, Pt) для графена на разных металлических подложках: Re (1010), Rh (111), Ni (111), Ir (111) [2,3]. Предложен механизм интеркалирования через дефекты графенового слоя [2].

В работах [4,5] показана возможность интеркалирования графена на Ir (111) и Re (1010) молекулами C₆₀, что представляет большой практический интерес, так как позволяет изолировать графен от металлической подложки. В частности, попытка изолировать графен от металла предпринималась во многих работах с помощью интеркалирования кислорода под графен с целью создания диэлектрического окисного слоя [6–8].

Число публикаций, связанных с интеркалированием графена, постоянно растет, где в качестве подложки используется не только металл, но и карбид кремния [9–14]. В связи с этим важным представляется вопрос о влиянии подложки на процесс интеркалирования, в частности вопрос о том, в какой мере обнаруженные ранее закономерности справедливы при использовании карбида металла вместо самого металла.

В данной работе изучается интеркалирование молекулами C₆₀ графена на карбиде молибдена Mo₂C.

2. Методы эксперимента

Опыты проводили в сверхвысоковакуумном (остаточное давление $P \sim 10^{-10}$ Торр) оже-спектрометре высокого разрешения (энергетическое разрешение $\Delta E/E \sim 0.1\%$) с призмным энергоанализатором, в котором поверхностные слои изучали методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Имелась возможность записывать оже-спектры непосредственно с нагретых образцов в интервале температур 300–2000 К, что в ряде случаев имело принципиальное значение, поскольку состояние углеродной пленки существенно зависит от температуры [2].

В установке имелся модуль, позволяющий реализовать комбинированный метод термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации [3]. В частности, был использован метод зондирования поверхности потоком молекул CsCl, который крайне чувствителен к качеству (дефектности) графенового слоя [2,3].

Образцами служили прямонакальные молибденовые ленты размерами $0.02 \times 1 \times 40$ мм, которые очищались и характеризовались по стандартной процедуре [15]. Ленты текстурировались, и на поверхность выходила грань (100) с работой выхода $e\phi = 4.4$ эВ, поверхность была однородной по работе выхода. Данные электронно-микроскопических исследований дали средний размер зерен ~ 15 мкм.

Фуллерены чистотой 99.5% напылялись на всю поверхность ленты из кнудсеновской ячейки. Плотность потока $\nu_{C_{60}}$ была абсолютно калибрована. В качестве оже-эталоны использовали слой графена на Ir (111), содержащий атомов углерода $N_{CM} = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (1 монослой). При этом иридиевая лента располагалась рядом с молибденовой, а напыляемые на иридий при 300 К молекулы фуллерена C₆₀ с малой степенью покрытия разлагались при $T \approx 900$ К, а полученный углеродный слой графитизировался при $T = 1500$ К, сравнивались интенсивность оже-сигналов углерода от сплошного слоя графена на Ir (111) и от слоя графена, полученного в результате графитизации пленки фуллерита [15].

Для оже-анализа использовались пики углерода (энергия $E = 269\text{--}272$ эВ) и молибдена ($E = 221$ эВ). Интенсивный оже-пик молибдена оказался весьма информативным для анализа процессов в поверхностных углеродных слоях по степени изменения его интенсивности [15].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Образование графена на карбиде молибдена

Для образования графена использовался традиционный для нас способ — крекинг на нагретом до тем-

пературы $T_C = 1700$ К образце напускаемых в прибор молекул C_6H_6 . В работах [2,3] подробно описана методика образования слоя графена, его свойства и характеристика, в том числе приводятся доказательства, что образуется только один сплошной слой графена. На нагревом до $T_C = 1700$ К молибдене молекулы бензола диссоциируют, водород десорбируется, а атомы углерода растворяются в объеме металла. Процесс науглероживания проходит следующие фазы: формирование на поверхности карбида MoC, формирование в приповерхностной области объемного карбида Mo_2C и его прорастание по всей толщине, завершающая стадия — образование на поверхности сплошной пленки графена. На пассивной поверхности графена диссоциация молекул бензола прекращается, и толщина пленки в один слой сохраняется. Отметим, что разработанный нами метод зондирования графена молекулами CsCl, крайне чувствительный к дефектности слоя, указывает на наличие дефектов на уровне $\sim 0.01\%$ от всей площади образца: диссоциация молекул CsCl происходит

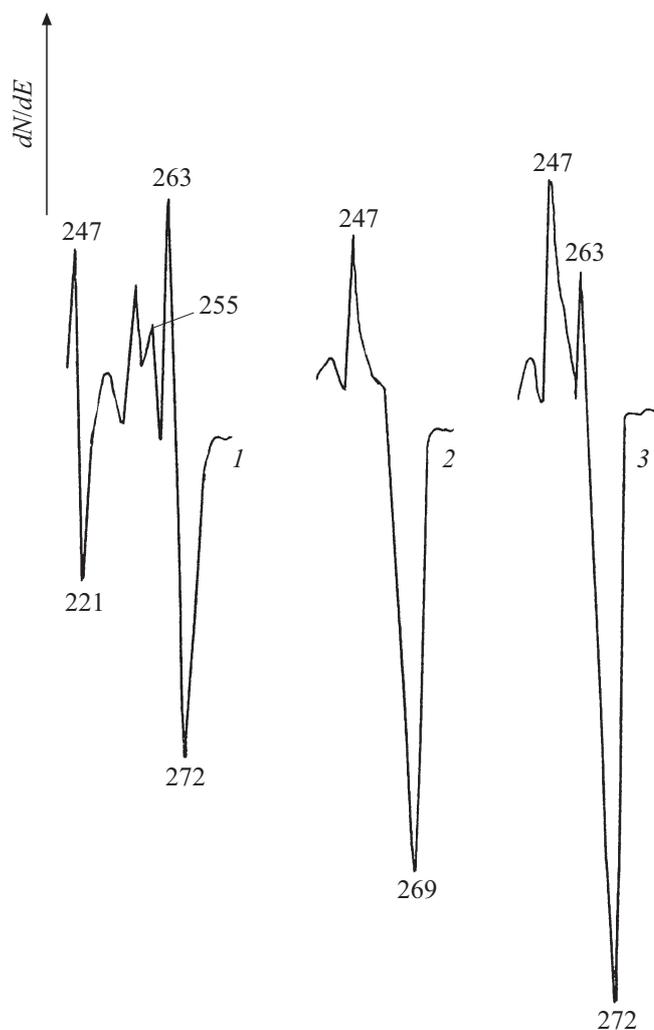


Рис. 1. Оже-спектры углерода от одного слоя графена на молибдене (1), от пленки фуллерита (2), от толстой пленки графита на молибдене (3). Указаны энергии пиков в эВ.

только на дефектах слоя, один из продуктов диссоциации десорбируется в виде ионов Cs^+ и легко регистрируется. Поскольку на металлах графеновая пленка растет путем образования островков графена [15], разумно ожидать, что дефектами являются края слившихся островков графена, через которые и происходит интеркалирование графена атомами [2].

Полученный слой графена на карбиде молибдена обладает адсорбционными, эмиссионными, каталитическими и интеркаляционными свойствами, близкими к свойствам графена на других металлах (Ir, Rh, Re, Ni), на которых получено в сканирующем туннельном микроскопе изображение атомной структуры пленки графена и показана ее сплошность [16, 17].

Изменения температуры науглероженного при T_C молибдена приводят к следующему. При $T > T_C + 70^\circ C$ графен разрушается, атомы углерода растворяются в объеме Mo_2C . При понижении температуры до $T = T_C$ на поверхности быстро восстанавливался слой графена путем выделения углерода из пересыщенного твердого раствора. При $T < T_C - 100^\circ C$ на поверхности формируется толстая графитовая пленка. При $T \leq 1000$ К выделение углерода прекращается, так как „замораживается“ диффузия атомов углерода в объеме образца. Резкое уменьшение температуры (выключение тока накала ленты) от T_C до комнатной сохраняет слой графена в диапазоне 300–1000 К.

Отметим, что форма оже-спектра графена на карбиде Mo_2C необычная и является результатом наложения оже-пиков углерода от графена, поверхностного карбида MoC и объемного карбида Mo_2C [15] (рис. 1, спектр 1).

3.2. Интеркалирование графена на карбиде Mo_2C молекулами C_{60}

Чтобы интеркалировать молекулы C_{60} под пленку графена, воспользуемся двумя способами. Первый способ мы применяли ранее лишь для системы Ir (111)–графен. Для этого на графен при 300 К наносили пленку фуллерита толщиной ~ 2 слоя, получающийся оже-спектр типичен для фуллерита (рис. 1, спектр 2). Далее систему отжигали. На рис. 2 представлена зависимость оже-сигнала углерода (кривая 1) и молибдена (кривая 2) от температуры подложки. Видно, что вначале оже-сигнал подложки полностью подавлен. Это не удивительно, так как общая концентрация атомов углерода на поверхности $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что эквивалентно ~ 7 слоям графена, а это практически предельная чувствительность оже-спектроскопии по глубине анализа. Упрощенная схема-иллюстрация опыта представлена на рис. 3. Прогрев пленки до $T \approx 700$ К приводит к следующему: большая часть молекул C_{60} десорбируется, а часть молекул ($\sim 25\%$) успевает промигрировать до дефектов слоя графена (краев островков) и перейти в интеркалированное состояние (рис. 3, b). Наблюдаемая полка на рис. 2 в интервале температур 750–950 К соответствует сказанному выше. При этом интенсивность

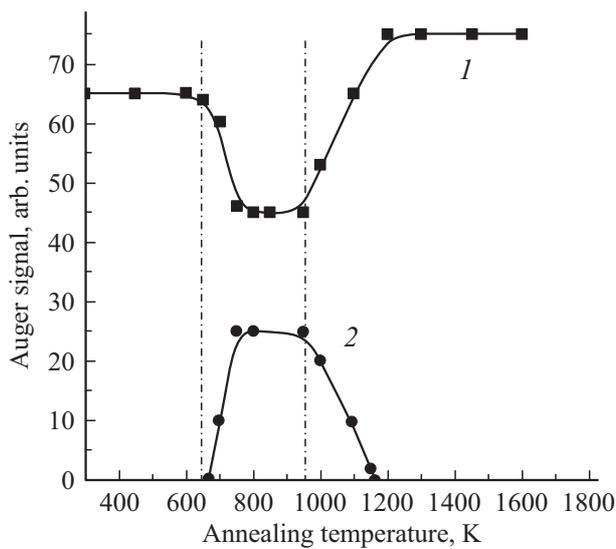


Рис. 2. Зависимости интенсивности оже-сигнала углерода (1) и молибдена (2) от температуры. Начальное состояние системы при 300 К — приблизительно два слоя из молекул фуллерена C_{60} , нанесенных на графен, образованный на молибдене.

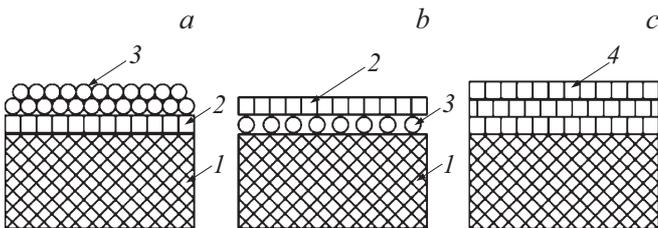


Рис. 3. Модельные представления начального состояния системы (a), после прогрева при $T = 750$ К (b), после прогрева при $T = 1200$ К (c). 1 — подложка (объемный карбид Mo_2C), 2 — графен, 3 — молекулы C_{60} , 4 — графит.

оже-сигнала молибдена дополнительно ослабляется не только графеном, но и молекулами C_{60} под слоем графена. Если опыт провести заново, но с большим количеством напыленного при 300 К фуллерена, то при отжиге до 650–750 К под слой графена перейдет и большее количество молекул C_{60} .

Оценим количество молекул C_{60} , перешедших в интеркалированное состояние, используя изменения интенсивности оже-сигнала молибдена I_{Mo} только за счет молекул C_{60} :

$$I_{Mo} = I_{Mo}^0(1 - S) + kI_{Mo}^0S, \quad (1)$$

где I_{Mo}^0 — интенсивность оже-сигнала молибдена в отсутствие молекул C_{60} , $k = 1/4.5 = 0.22$ — экспериментально найденный коэффициент, связанный с уменьшением интенсивности оже-сигнала молибдена от одного сплошного слоя молекул C_{60} , S — относительная площадь, занятая молекулами C_{60} . Из (1) найдем:

$$S = (I_{Mo}^0 - I_{Mo})/I_{Mo}^0(1 - k). \quad (2)$$

Тогда концентрация молекул C_{60} под слоем графена будет равна

$$N_{C_{60}} = N_{C_{60} \max} S, \quad (3)$$

где $N_{C_{60} \max} = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [4,5].

Максимальное количество молекул фуллерена, которые переходят в интеркалированное состояние, уменьшают интенсивность оже-сигнала молибдена в ~ 4.5 раза, что, как показано в работе [4,5], соответствует их концентрации $\sim N_{C_{60}} \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Количество молекул в интеркалированном состоянии для рис. 2 соответствует $N_{C_{60}} \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. При $T > 900$ К начинается диссоциация молекул C_{60} , контактирующих под графеном с металлом [15], а полученная углеродная пленка графитизируется, оже-спектр углерода становится типичным для графита (рис. 1, спектр 3), а оже-сигнал подложки полностью подавляется (рис. 3, c). Это показывает, что экранирующая способность углерода зависит от его химической формы и увеличивается при переходе фуллеренов в графитовую форму.

Рассмотрим второй способ интеркалирования графена на Mo_2C молекулами C_{60} — прямое напыление на графен молекул при некоторой температуре подложки, достаточной, чтобы обеспечить эффективную миграцию фуллеренов, но при этом не настолько высокой, чтобы молекулы C_{60} термически десорбировались.

На рис. 4 показано изменение оже-сигналов углерода и молибдена при напылении молекул C_{60} потоком $\nu_{C_{60}} = 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ на графен при $T = 650$ К. Отметим, что при этой температуре молекулы C_{60} способны термически десорбироваться. Видно, что при временах $t > 2$ мин получается полка, при этом оже-сигнал молибдена ослабляется в 4–5 раз, что соответствует одному слою молекул фуллеренов с $N_{C_{60}} = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (отметим, что один слой графена на металлах ослабляет интенсивность оже-сигнала

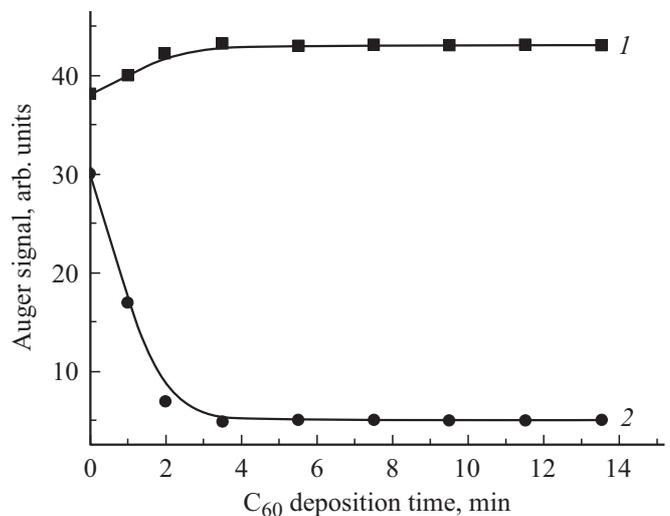


Рис. 4. Зависимости интенсивности оже-сигнала углерода (1) и молибдена (2) от времени напыления молекул C_{60} на графен при $T = 650$ К, $\nu_{C_{60}} \approx 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

подложки с $E = 150\text{--}250$ эВ в 1.6 раза [15]). Общая доза упавших на поверхность молекул C_{60} равна $N_{C_{60}} = \nu_{C_{60}} t = 7 \cdot 10^{12} \cdot 120 = 8.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Ослабление оже-сигнала подложки связано с уходом части молекул под графеновый слой, поскольку с графена, как уже говорилось выше, молекулы C_{60} полностью десорбируются. По уменьшению интенсивности оже-сигнала молибдена (см. выше) нетрудно подсчитать, что под слой графена продифундировала приблизительно каждая четвертая молекула C_{60} , остальные молекулы десорбировались. Из рис. 4 видно также, что при образовании под графеном одного слоя из молекул фуллеренов процесс интеркалирования резко теряет свою эффективность и фуллерены перестают попадать под графен.

Как говорилось выше, углеродный пик в этих опытах слабо информативен, так как является суперпозицией оже-сигналов углерода от поверхности карбида MoC, объемного карбида Mo_2C , графена и от слоя молекул фуллерена под графеном.

4. Обсуждение результатов

Аналогично системам Ir(111)–графен и Re(1010)–графен молекулы C_{60} могут быть интеркалированы под графен на карбиде молибдена в количестве, соответствующем приблизительно одному слою. Опыты показали, что при $T = 650$ К только $\sim (20\text{--}25)\%$ молекул C_{60} уходят под слой графена, а большая их часть десорбируется. Сказанное выше, вероятно, связано с тем, что за время жизни на поверхности графена молекулы должны успеть промигрировать до дефекта графенового слоя, скорее всего до краев графеновых островков. Наличие краев графеновых островков неизбежно связано с самой природой образования слоя графена на металле. На поверхности нагретого металла в углеродном слое происходит фазовый переход первого рода типа конденсации и зарождаются двумерные графеновые островки [3]. При дальнейшем поступлении углеродного материала островки растут по площади, сливаются и образуют сплошную пленку графена с дефектами на краях слившихся островков [2,3].

Вероятный механизм интеркалирования графена чужеродными атомами описан в наших работах [1–3] и связан с термическим возбуждением краев островков. Вследствие термических флуктуаций происходит разрыв слабых межмолекулярных связей между валентно-насыщенным графеном и подложкой в некоторой части периметра островка. Это приводит к тому, что графеновый слой деформируется и край островка приподнимается, на некоторое время отдаляясь от подложки. Это в свою очередь позволяет большой молекуле C_{60} проникнуть под слой графена.

Эксперимент показывает, что молекулы фуллерена в интеркалированном состоянии занимают всю площадь под графеном, т.е. они способны к активной миграции в пространстве между графеном и подложкой. Как мы

предполагаем, возбуждаться может любая часть островка графена, а не только его край. При этом возникает графеновый „пузырь“ (холм), расстояние графен–металл в этом месте увеличивается, что обеспечивает возможность продвижению молекул C_{60} под графеновой „крышей“, так как „пузыри“ все время рождаются и исчезают в любой точке пленки случайным образом даже при $T = 300$ К.

Отметим, что интеркалируются чужеродными атомами не только сплошные пленки графена, но и островки графена любой площади [2].

Графеновая „крыша“ удерживает интеркалированные молекулы C_{60} , не давая им десорбироваться в характерной для них области температур, так же, как она удерживает интеркалированные атомы. Например, в случае системы Re(1010)–графен интеркалированный цезий десорбируется при крайне высокой температуре, $T > 2200$ К (!), при полном разрушении графенового слоя, хотя характерная область его десорбции как с металла, так и с внешней поверхности графена $\sim (700\text{--}800)$ К [2]. Судьба молекул C_{60} под слоем графена предreshена их диссоциацией на металле при $T \approx 900$ К и графитизацией полученного углеродного слоя с дальнейшим ростом температуры.

Обратимся еще раз к рассмотрению механизма интеркалирования. Наши опыты с молекулами C_{60} , а также с атомами, имеющими большие потенциалы ионизации (Al, Ag, C, Cu, Si, Ba) показывают, что эффективное интеркалирование происходит только в некотором интервале температур $T_1 < T < T_2$. При $T > T_2$ атомы или молекулы C_{60} эффективно десорбируются и не успевают промигрировать по поверхности графена до дефекта слоя. Напротив, при $T < T_1$ адсорбируемые атомы и молекулы C_{60} эффективно образуют на графене двумерные и трехмерные островки, являющиеся ловушками для поверхностной миграции. Для большинства указанных выше атомов интервал температур для эффективного интеркалирования составляет 900–1200 К, а для молекул C_{60} этот интервал узок, 650–700 К.

Просуммируем некоторые количественные данные, важные для методов электронной спектроскопии графена и фуллеренов.

1) Интенсивность оже-сигнала углерода ($E = 272$ эВ) от толстой пленки графита в (1.3 ± 0.1) раза больше, чем от толстой пленки фуллерита.

2) Один слой графена уменьшает интенсивность оже-сигнала подложки ($E = 150\text{--}300$ эВ) в (1.6 ± 0.1) раза.

3) Один слой из молекул фуллерена уменьшает интенсивность оже-сигнала подложки ($E = 150\text{--}300$ эВ) в (4.5 ± 0.5) раза.

4) Интенсивность оже-сигнала углерода ($E = 272$ эВ) от толстой пленки графита в (2.6 ± 0.2) раза больше, чем от одного слоя графена.

5) В пересчете на один атом углерода — его „чувствительность“ для оже-спектроскопии в ~ 1.8 раза больше в слое графена, чем в одном слое фуллерита, при расположении обеих структур на открытой поверхности подложки.

5. Заключение

Таким образом, показано, что молекулы фуллере-на C_{60} способны интеркалировать под однослойный графен на карбиде молибдена. Высокая интенсивность оже-пика подложки (Mo) позволила изучить этот процесс в деталях, которые были недоступны на ранее использованных подложках. Так, достоверно показано, что концентрация молекул C_{60} в интеркалированном слое не превышает монослойной ни при одном из использованных методов интеркалирования. В настоящее время непонятно, что является причиной, затрудняющей дальнейшее проникновения молекул C_{60} в интеркалированное состояние после достижения там их монослойной концентрации. Представляется интересным в научном и важном в практическом плане провести аналогичные эксперименты на других подложках, обладающих интенсивными пиками в электронных спектрах, чтобы понять степень универсальности обнаруженного эффекта.

Список литературы

- [1] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде. УФН, **163**, 57 (1993).
- [2] N.R. Gall, E.V. Rut'kov. *Physics and Applications of Graphene — Experiments* (Intech Open Access Publisher, ISBN: 978-953-307-217-3, 2011) p. 293.
- [3] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Int. J. Mod. Phys. B, **11** (16), 1865 (1997).
- [4] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Rev. Lett., **74** (5), 758 (1995).
- [5] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Mol. Mater., **7**, 187 (1996).
- [6] Hui Zhang, Qiang Fu, Yi Cui, Dali Tan, Xinxin Bao. J. Phys. Chem. C, **113**, 8296 (2009).
- [7] E. Grånäs, J. Knudsen, U.A. Schröder, T. Gerber, C. Busse, M.A. Arman, K. Schulte, J.N. Andersen, T. Michely. ASC Nano, **6**, 9951 (2012).
- [8] R. Larciprete, S. Ulstrup, P. Lacovig, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, L. Hornekær, F. Orlando, A. Baraldi, P. Hofmann, S. Lizzit. ASC Nano, **6**, 9551 (2012).
- [9] K. Sugavara, K. Kanetani, T. Sato, T. Takahashi. AIP Advances, **1**, 022103 (2011).
- [10] M. Sicot, Y. Fugot-Revurat, B. Kierren, G. Vasseur, D. Malterre. Appl. Phys. Lett., **105**, 191603 (2014).
- [11] L. Meng, R. Wu, H. Zhou, Y. Zhang, L. Li, Y. Wang. Appl. Phys. Lett., **100**, 083101 (2012).
- [12] L. Li, Y. Wang, L. Meng, R. Wu, H.J. Gao. Appl. Phys. Lett., **102**, 093106 (2013).
- [13] P. Sutter, J.T. Sadowsky, E.A. Suter. J. Am. Chem. Soc., **132**, 8175 (2010).
- [14] А.М. Шикин. *Формирование, электронные структуры и свойства низкоразмерных структур на основе металлов* (СПб, ВВМ, 2011) с. 430.
- [15] N.R. Gall, E.V. Rut'kov. *Physics and Applications of Graphene — Experiments* (Intech Open Access Publisher, ISBN: 978-953-307-217-3, 2011) p. 209.
- [16] Z. Waqar, I.V. Makarenko, A.N. Titkov, N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. J. Mater. Res. (JMR), **19** (4), 1058 (2004).
- [17] Z. Kluzek, W. Kozłowski, 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).

Редактор Л.В. Шаронова

Intercalation of C_{60} fullerene molecules under monolayer graphene on molybdenum carbide

E.V. Rut'kov, N.R. Gall

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia