

УДК 621.315.592

Проникновение атомов меди (интеркалирование) под графеновый слой на иридии (111)

© Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль[¶]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 марта 2009 г. Принята к печати 6 апреля 2009 г.)

Исследованы закономерности интеркалирования графенового слоя (двумерной графитовой пленки) на металле (иридии, грань (111)) атомами меди. Показано, что в достаточно узком интервале температур 1100–1200 К тонкая пленка меди, нанесенная на поверхность графена при комнатной температуре, полностью разрушается, а атомы переходят в интеркалированное состояние, т.е. располагаются между графеновым слоем и подложкой. Рассмотрена природа асимметрии интеркалирования и обратного выхода атомов с большими потенциалами ионизации, в результате чего графеновый слой играет роль ловушки для таких частиц.

PACS: 61.46+w, 68.35.Bs

1. Введение

В настоящее время наблюдается рост интереса к изучению различных свойств графенов [1–3]. Он в значительной степени вызван тем, что графен по сути представляет собой квазидвумерный кристалл, сохраняющий практически все необычные свойства базисной грани графита [4,5]. Кроме того, в графене электроны ведут себя как релятивистские частицы с нулевой эффективной массой, что делает этот материал перспективным в области нанoeлектроники [2]. В 2006 г. на графеновой основе был сконструирован первый полевой транзистор, работающий при комнатной температуре [6]. Получение отдельных графеновых пленок путем их отслаивания от объемных кристаллов графита и последующего переноса на другую подложку требует преодоления больших трудностей механического характера [1].

В наших работах [4,5] мы научились получать графеновые пленки на различных металлах — Ir, Mo, Ni, Re, Rh, Pt — весьма простым способом, выдерживая нагретые образцы в парах бензола. При этом образуется сплошная графеновая пленка независимо от кристаллогеометрии поверхности металлической подложки. В работах [5,7–9] подробно изучены эмиссионно-адсорбционные, каталитические, структурные и др. свойства графеновых пленок на металлах. В настоящее время можно уверенно сказать, что даже на валентно активной поверхности металла графеновая пленка представляет собой действительно квазидвумерный кристалл. Одним из подтверждений этому является интеркалирование чужеродных атомов под графеновые пленки на металле, когда поступающие на поверхность атомы самопроизвольно накапливаются между слоем графена и поверхностью подложки в значительных количествах [7].

Несмотря на то что описываемое явление интересно в научном и важно в практическом планах, полная физическая картина протекающих процессов пока не создана. В связи с этим представляется важным расширение круга потенциальных интеркалятов и экспериментальное изучение процессов интеркалирования. В настоящей работе изучаются закономерности интеркалирования пленки графена на иридии атомами меди.

2. Методика эксперимента

Опыты проводились в сверхвысоком вакууме (СВВ) ($p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ Торр) в оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E < 0.1\%$) с призмным энергоанализатором, описанным в [10]. В качестве образцов использовались тонкие иридиевые ленты размером $1 \times 0.02 \times 40$ мм, которые тщательно очищались от возможных примесей последовательным прогревом в атмосфере кислорода ($p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ Торр) при $T = 1500$ К и в СВВ условиях при $T = 2200$ К. Текстура лент на более чем 99.5% была выражена гранью (111), поверхность была однородна по работе выхода и имела $e\phi = 5.75$ эВ [11]. Поток атомов меди получали сублимацией с медных нитей путем их резистивного нагрева до необходимых температур пропускаемым через них током.

Графеновую пленку на поверхность иридия наносили стандартным способом, выдерживая ленту при $T = 1700$ К в парах бензола ($p_{C_6H_6} \approx 1 \cdot 10^{-7}$ Торр) [5]. Бензол активно диссоциирует на нагретой поверхности металла, водород десорбируется, а углерод образует сплошной графеновый слой. Результаты исследования полученного слоя многими методами (ТЭПИ, электронная оже-спектроскопия, сканирующая туннельная микроскопия) показали, что при такой процедуре на поверхности иридия формируется достаточно совершенная,

[¶] E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

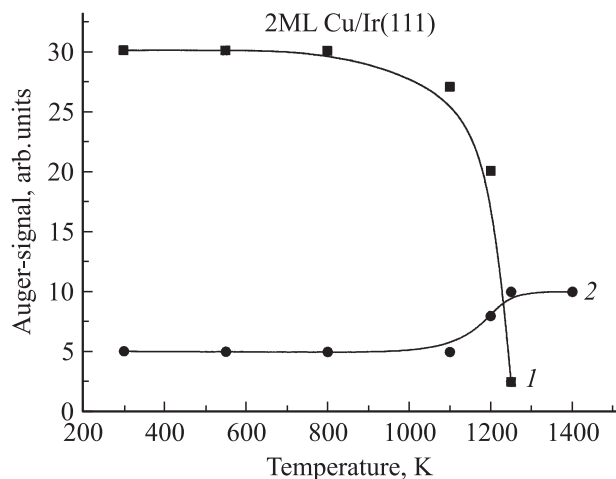


Рис. 1. Изменение интенсивности оже-сигнала меди (1) и иридия (2) при ступенчатом подъеме температуры иридиевого образца с пленкой меди. Время отжига в каждой точке 20 с.

неразрывная, монослойная пленка графена [12]. Пленка графена однородна по работе выхода $e\phi = 4.45$ эВ [5].

3. Напыление меди

3.1. Напыление и отжиг пленки меди на иридии

Атомы меди напыляли на поверхность иридия при 300 К до тех пор, пока интенсивность оже-сигнала подложки не уменьшилась в 2 раза, что, по нашим оценкам, соответствовало ее концентрации порядка двух монослоев. При ступенчатом отжиге такой пленки основные события происходят при $T \approx 1100$ К (рис. 1): в узком интервале температур порядка 50 К оже-сигнал меди резко уменьшается и становится меньше шумов прибора, а интенсивность оже-сигнала иридия восстанавливается до первоначальной величины, соответствующей чистой поверхности. Наиболее вероятным механизмом очистки поверхности представляется десорбция меди с поверхности иридия. Исходя из данного опыта полностью исключить возможность растворения меди в объеме подложки нельзя, однако последующие опыты с графеном (см. далее — обсуждение рис. 3) делают такое предположение маловероятным.

3.2. Напыление и отжиг пленки меди на графене, образованной на иридии

На поверхность графена также при 300 К напыляли атомы меди в количестве ~ 2 монослоев (рис. 2, *a*), после чего систему ступенчато отжигали при разных температурах. Изменения интенсивности оже-сигналов иридиевой подложки ($E = 176$ эВ), меди ($E = 60$ эВ) и углерода ($E = 272$ эВ) представлены на рис. 3. Видно, что при переходе от температуры 1100 до 1200 К

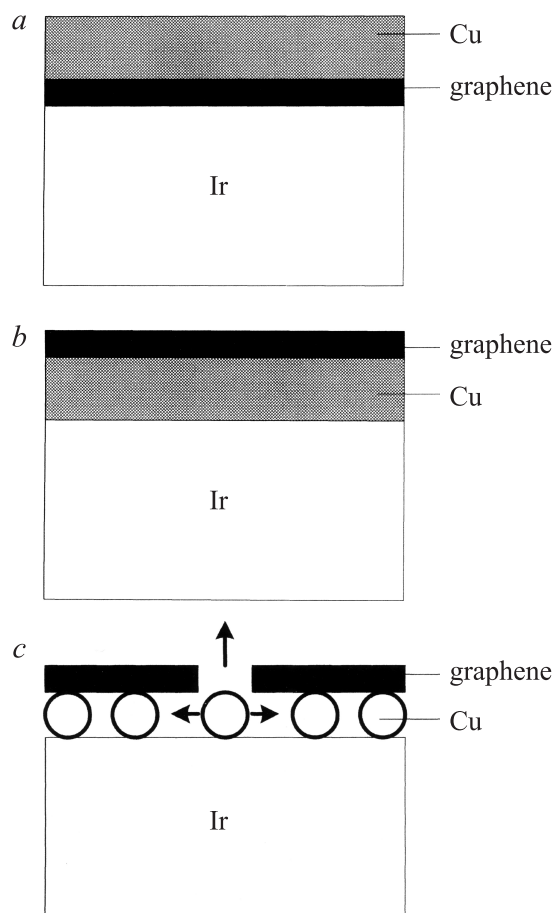


Рис. 2. Модельные представления системы Иг–графен–медь: *a* — пленка меди толщиной ~ 2 слоя на графене, образованном на иридии ($T = 300$ К). *b* — та же пленка меди после отжига образца при $T = 1200$ К. *c* — иллюстрация к процессам десорбции атомов меди, находящихся под слоем графена.

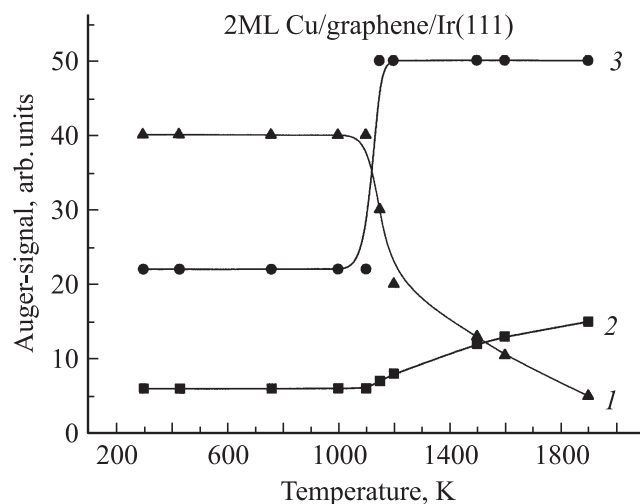


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-сигнала меди (1), иридия (2) и углерода (3) при отжиге пленки меди, образованной на графене при $T = 300$ К. Время отжига 30 с в каждой точке.

оже-сигнал углерода резко возрос и стал соответствовать сигналу от чистой поверхности графена. При этом по-прежнему наблюдается существенный по величине оже-сигнал меди, а поскольку интенсивность оже-сигнала подложки существенно ниже, чем для начальной, без меди, системы „графен на иридии“, то единственным разумным объяснением наблюдаемой картины будет уход атомов меди с поверхности под слой графена в интеркалированное состояние (рис. 2, *b*). Уменьшение оже-сигнала меди ($E = 60 \text{ эВ}$) в ~ 2 раза за счет слоя графена говорит о том, что практически все атомы меди, вначале адсорбированные поверх графена, оказались под ним [13]. Дальнейший отжиг привел к еще одному интересному факту: оже-сигнал меди теперь наблюдается при отжиге до высоких температур $\sim 1700 \text{ К}$, т.е. на 500 К (!) более высокой температуре, чем в слое чистой поверхности иридия (ср. рис. 1 и 3).

Этот факт говорит о том, что атомы меди с чистой поверхности иридия в первом опыте в основном десорбировались; теперь, во втором опыте, графеновая „крыша“ препятствует этому процессу, и атомы меди удерживаются на поверхности до высоких температур. Очевидно, что канал растворения меди в объеме металла (если таковой имеется) остается открытым и в случае образования графеновой пленки, и более того, графеновая „крыша“, удерживающая атомы Cu при высоких температурах ($\geq 1700 \text{ К}$), увеличивает вероятность растворения адатомов в объеме металла-подложки, как это наблюдалось в работе [14] для интеркалированных атомов цезия в той же системе иридий–графен.

4. Обсуждение результатов

Таким образом, графен на поверхности иридия играет роль ловушки для интеркалированных атомов меди, существенно повышая температуру полной очистки образца. Аналогичную ситуацию мы наблюдали в случае интеркалирования графена на $\text{Ir}(111)$ и $\text{Re}(10\bar{1}0)$ другими многовалентными атомами и атомами благородных металлов, например Ag и Al [15,16]. Графен выступает в роли ловушки и в случае атомов с малыми потенциалами ионизации, например Cs , K , Na [7,17]. Но эти два типа систем принципиально отличаются друг от друга. Во-первых, атомы щелочных металлов активно интеркалируют графен только при низких температурах $T \leq 700 \text{ К}$. Во-вторых, полное удаление таких атомов из-под графена происходит только при полном разрушении островков графена при нагреве, а это могут быть весьма высокие температуры, например, удаление интеркалированного цезия из-под островков графена на $\text{Re}(10\bar{1}0)$ происходит при $T \approx 2200 \text{ К}$ (!) [18].

В случае многовалентных атомов и атомов с большими потенциалами ионизации вовсе не требуется разрушения графенового слоя — интеркалят может выйти из-под сплошного слоя графена через те же дефекты, через которые, видимо, он туда и попал (рис. 2, *c*).

Постараемся ответить на вопрос — почему атомы меди или другие многовалентные атомы с высокими потенциалами ионизации легко и быстро диффундируют под слой графена на металле при $T \approx 1100\text{--}1200 \text{ К}$, в то время как для их полного удаления из интеркалированного состояния требуются существенно более высокие температуры. Кажется удивительным, что графеновый слой ведет себя анизотропно: он является легко проницаемым, когда атомы переходят из адсорбированного состояния в интеркалированное, т.е. с внешней поверхности внутрь, но значительно затрудняет обратный выход.

Обратимся к рис. 2, *c*. Как показали прямые опыты по изучению миграции адатомов Si на $\text{Ir}(111)$, адатомы кремния одинаково активно мигрируют как по чистой поверхности иридия, перебегая с одной стороны ленты на другую (незапыляемую) сторону в интервале температур $1200\text{--}1500 \text{ К}$, так и по иридию при образовании графенового слоя [19], т.е. графен не мешает адатомам перемещаться по поверхности металла. Такие же результаты можно ожидать и в случае других многовалентных атомов (Pt , Cu , Al ...) — они легко и равномерно разбегаются под слоем графена на металле в области температур $1100\text{--}1200 \text{ К}$.

Каким же способом интеркалированный атом может покинуть адсорбционную систему? Шанс десорбироваться у адатомов меди в интеркалированном состоянии появляется, когда совпадут два события. Первое — адатом окажется в области дефекта графенового слоя, т.е. как бы на открытой поверхности без графеновой крыши (рис. 2, *c*). Второе — именно в этот момент адатом получит тепловой импульс от подложки, достаточный, чтобы десорбироваться или перейти на графеновый слой с последующей десорбцией. В противном случае адатом продолжит свой миграционный путь дальше под графеновую пленку и, даже получив тепловой импульс от подложки, достаточный для разрыва адсорбционной связи, не покинет систему, так как отразится от графенового слоя и вернется обратно. Очевидно, что в данном случае процесс десорбции оказывается сильно затрудненным, и атомы меди, находящиеся под слоем графена, остаются в системе вплоть до очень высоких температур.

Поведение адатомов с низкими потенциалами ионизации (Cs , K , Na) совершенно иное. Диффузия под слой графена, миграция под графеном и выход из-под слоя графена являются сугубо коллективными эффектами, связанными с электростатическим расталкиванием заряженных адатомов [17]. Можно уверенно сказать, что миграция отдельных адатомов щелочных металлов под слоем графена крайне затруднена [20].

Таким образом, для интеркалированных атомов меди и, видимо, для других многовалентных атомов с высокими потенциалами ионизации графеновая „крыша“ существенно, на многие порядки, уменьшает вероятность десорбции адатомов с поверхности по сравнению с десорбцией с открытой поверхности металла.

Работа поддержана программой президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] M.I. Katsnelson. *Materials Today*. Jan.–Feb., **10** (1–2), 20 (2007).
- [2] A.C. Neto, Fr. Guinea, N.M. Peres. *Phys. World*. Nov. (2006).
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. *Science*, **306** (5696), 666 (2004).
- [4] A.Ya. Tontegode. *Progr. Surf. Sci.*, **38**, 201 (1991).
- [5] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *J. Modern Phys. B*, **11** (16), 1865 (1997).
- [6] *Нанотехнологии*, под ред. Р. Третьякова (М., Физматлит, 2008) с. 53.
- [7] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков. *УФН*, **163** (11), 57 (1993).
- [8] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма ЖТФ*, **7**, 1122 (1981).
- [9] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ЖТФ*, **52**, 921 (1982).
- [10] N.R. Gall, S.M. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf. Sci.*, **191**, 185 (1987).
- [11] Э.Я. Зандберг, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ЖТФ*, **45** (9), 1884 (1975).
- [12] И.В. Макаренко, А.Н. Титков, Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. *Изв. РАН*, **71** (1), 57 (2007).
- [13] В.Н. Агеев, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Н.А. Холин. *ФТТ*, **24** (3), 780 (1982).
- [14] А.Я. Tontegode, F.K. Yusifov. *Appl. Surf. Sci.*, **90**, 185 (1995).
- [15] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТТ*, **46** (2), 360 (2004).
- [16] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТП*, **36** (3), 295 (2002).
- [17] Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. *ФТТ*, **51** (8), 1639 (2009).
- [18] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТТ*, **27** (8), 2351 (1985).
- [19] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Письма ЖТФ*, **14** (6), 527 (1988).
- [20] М.В. Кнатько, В.И. Палесев, Н.Д. Потехина. *ЖТФ*, **59** (1), 154 (1989).

Редактор Л.В. Беляков

Atomic Cu penetration (intercalation) under a graphene layer on Ir(111)

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

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper concerns details of Cu intercalation under a graphene layer (a two-dimensional graphite film) on (111) face of iridium. A thin Cu film deposited onto graphene at room temperature has been show to be broken up at a wide temperature range 1100–1200 K; Cu atoms to come into the intercalated state, i.e. between the graphene layer and the substrate surface. The nature of asymmetry has been discussed between intercalation and reversed coming out of atoms with rather high ionization potentials, so a graphene layer acts as a trap for sush atoms.