

Графеновые ловушки для атомов Cs

Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль¹⁾

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 94021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 30 июня 2008 г.

После переработки 7 июля 2008 г.

Обнаружен эффект существенного увеличения поверхностной концентрации атомов цезия, интеркалированных под графеновые островки на Rh, при отжиге адсорбционного слоя в сверхвысоком вакууме. Нагрев приводит к уменьшению площади островков графена за счет растворения атомов углерода в объеме металла; в то же время краевые атомы углерода в островках, связанные с поверхностью хемосорбционными силами, не позволяют щелочному металлу вытекать из-под островков, что приводит к существенному сжатию цезия и росту его поверхностной концентрации под островками почти на порядок. Десорбция цезия наблюдается лишь при полном термическом разрушении графеновых островков.

PACS: 61.46+w, 68.35.Bs

Пленки углерода графитовой структуры на поверхности металлов – графеновые пленки – замечательные объекты, по сути, реально существующие двумерные кристаллы. В настоящее время графен, из-за его электронных и каталитических свойств [1–3], рассматривается как наиболее перспективный материал для будущей микроэлектроники.

Из-за сильного валентного насыщения графеновые пленки связываются с поверхностью металла лишь силами Ван-дер-Ваальса, без электронного обмена [4]. По этой причине такие пленки имеют строение, точно совпадающее со строением слоя углерода в монокристалле графита [4], и они формируются на многих металлах (Ir, Re, Mo, Ni, Pt, Rh, Pd, ...) без кристаллогеометрического соответствия с подложкой – исключение составляет лишь поверхность (III) Ni [5–9].

Слабой связью между графеновой пленкой и поверхностью металла объясняется и чрезвычайно интересный эффект интеркалирования, при котором адсорбированные на пленке графена атомы самопроизвольно проникают под нее [10]. Оказалось, что многие атомы (Cs, K, Na, Pt, Si, C, Al) [10] и даже молекулы C₆₀ [11] проникают под слой графена с высокой эффективностью и в значительных количествах.

Интеркалирование электроположительных атомов под графеновые слои, аналогично тому, как это имеет место в объемном графите, является перспективным направлением целенаправленной модификации электронных свойств графена [12]. Между тем, в механизмах такого интеркалирования

по-прежнему имеется много неясного, особенно в области высоких температур.

В данной работе сделана попытка проследить за “судьбой” атомов Cs, оказавшихся под островками графена на Rh(III). В одном опыте определяли относительную площадь графеновых островков и концентрацию атомов Cs под ними при нагреве образца.

Опыты проводились в оже-спектрометре в условиях сверхвысокого вакуума ($p \sim 10^{-10}$ Торр) [9]. Образцами служили текстурированные родиевые ленты размерами (50 × 0.03 × 1) мм, однородные по работе выхода φ , имеющие $\varphi = 4.95$ эВ. Очистка родия производилась в атмосфере кислорода ($p_{O_2} \sim 10^{-5}$ Торр) при $T = 1500$ К в течение десятков минут. Метод электронной оже-спектроскопии показывал после этого наличие только оже-пиков подложки. В данном приборе на отдельном фланце был смонтирован коллекторный узел (аналогичный примененному в работе [10]), позволяющий измерять термоэлектронный ток с нагретого образца, напылять на родий различные вещества (CsCl, Cs) и измерять ионный ток, получаемый путем поверхностной ионизации атомов [11].

Количество атомов цезия, находящегося под графитовыми островками, определяли методом термодесорбционной спектроскопии (температурная “вспышка”), как это было сделано в работе [7]. Коллекторная система позволяла осуществлять практически полный сбор ионов Cs⁺ и тем самым абсолютно откалибровать плотность потока ν атомов Cs (или CsCl): $\nu = I^+ / e \cdot S$, где I^+ – измеряемый ток ионов Cs⁺ (в нашем случае 100%-ная ионизация атомов [11]), e – заряд электрона, S – площадь рабочей поверхности образца – в наших опытах 5 мм².

¹⁾e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

Графеновую пленку на поверхности родия создавали путем выдержки нагретого образца в парах бензола C_6H_6 , напускаемых в установку из специальной камеры до $p_{C_6H_6} \sim 5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Как и на других металлах, бензол разваливается на родии, углерод поступает в объем металла, а водород десорбируется и откачивается насосом (рис.1А). Температура

Возвращение к температуре $T_H = 1140$ К быстро восстанавливает слой графена на родии – это говорит о быстром миграционном перемещении атомов углерода в объеме родия при этих температурах (рис.1В).

Каталитическая пассивность островков графена позволила применить простой и оригинальный способ определения их относительной площади, описанный в работе [12]. Для этого на нагретую выше 1000 К поверхность родия с островками графена направляли зондирующий поток молекул CsCl. С островков молекулы десорбируются целиком в виде CsCl, в то время как на поверхности между островками молекулы полностью диссоциируют, и один из продуктов реакции – атомы цезия – десорбируется в виде ионов Cs^+ (случай 100%-ной ионизации [11]). Ионы цезия регистрируются коллекторной системой. Таким образом, относительную площадь S_0 островков графена можно определить из уравнения $S_0 = (1 - I^+/I_0^+)$, где I_0^+ – ток ионов Cs^+ с чистой поверхности металла, а I^+ – ток ионов Cs^+ с поверхности, содержащей островки графена. Использование небольшого по плотности потока молекул CsCl ($\sim 10^9$ ат/см² · с) с возможностью механического перекрытия потока не влияет на процессы, происходящие в системе Rh – углерод.

Интеркалирование слоя графена на родии атомами Cs проводили при комнатной температуре – при этом цезий накапливается как на поверхности, так и под слоем графена, как это наблюдалось ранее в системе Ir – графен [13]. Поднимая температуру образца до ~ 900 К, гарантированно удаляли цезий с поверхности графена [13]. Атомы цезия под слоем графена оказываются в “ловушке” – их удаление наблюдается только при полном разрушении графеновых островков. Можно представить себе островок графена как “перевернутое блюдце” (рис.1Е), края которого химически связаны с поверхностью – между краями графеновых островков и хемосорбированным углеродным “газом” при $T > 1100$ К идет непрерывный обмен атомами. Опыт показал, что увеличение температуры науглероживания T_H родия увеличивает концентрацию растворенного в объеме углерода, это приводит к увеличению температуры разрушения островков графена, растёт, соответственно, и температура десорбции атомов цезия, “запертых” под островками.

Удалось проследить за площадью островков графена с атомами цезия под ними при их разрушении. Для этого интеркалировали слой графена на родии при 300 К атомами цезия. Затем сгоняли цезий при ~ 900 К с поверхности, после чего температуру поднимали до некоторой $T_1 > 1250$ К и определяли отно-

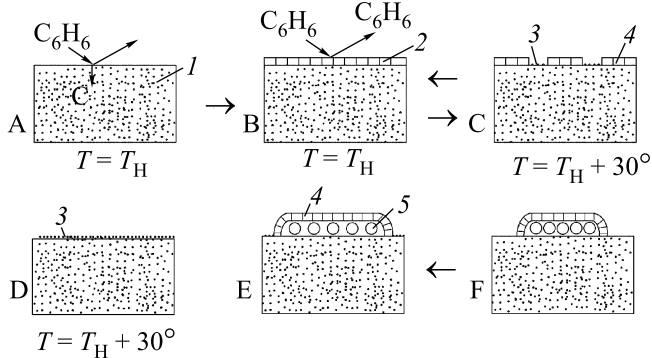


Рис.1. Модельные представления о системе Rh – углерод: А – науглероживание образца; В – образование слоя графена; С – островки графена, находящиеся в равновесии с атомами углерода на поверхности и в объеме образца; D – полное разрушение островков графена, E – островки графена с интеркалированными атомами Cs с последующим увеличением температуры образца – F. 1 – объем родия с растворенными атомами углерода, 2 – сплошной слой графена, 3 – хемосорбированный углеродный “газ”, 4 – островки графена, 5 – интеркалированные атомы цезия

науглероживания T_H подбирается такой, чтобы при ее уменьшении за разумные времена не росла толстая пленка графита за счет углерода, растворенного в объеме металла. В наших опытах $T_H = 1140$ К. Процесс науглероживания заканчивается формированием на поверхности сплошного слоя графена. После этого бензол перестает разваливаться на пассивной поверхности графена, и дальнейшая выдержка в парах бензола теряет смысл (рис.1В). Уменьшение температуры образца до комнатной сохраняет толщину слоя графена. Отметим, что уменьшение оже-сигнала родиевой подложки за счет графена в ~ 1.6 раза является “классической” величиной для многих систем металл – графен, имеющих близкие к родию энергии оже-пиков [2–4].

Нагрев науглероженого образца в диапазоне $T_H \div (T_H + 50^\circ)$ приводит к разрушению слоя графена – при этом образуются графеновые островки, находящиеся в равновесии с углеродными атомами на поверхности и в объеме образца (рис.1С). При еще более высокой температуре на поверхности остается только хемосорбированный углеродный “газ” (рис.1D).

сительную площадь островков S_{01} . Затем производили температурную вспышку и определяли количество цезия N_1 под островками площадью S_{01} . Опыт повторяли заново, но теперь температуру поднимали до $T_2 > T_1$, находили $S_{02} < S_{01}$ и определяли N_2 . Результаты представлены на рис.2, на котором каждая точка – это, по сути, новый эксперимент.

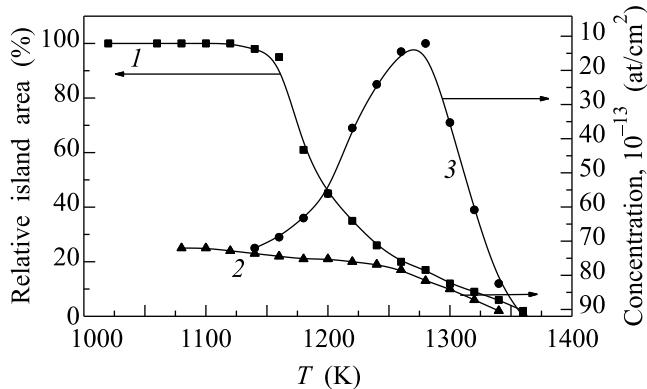


Рис.2. Изменение относительной площади островков графена (1); общего количества цезия, отнесенного ко всей поверхности образца, (2), (3) – расчетная кривая концентрации атомов цезия под островками графена

Видно, что уменьшение относительной площади островков от 100% (сплошной слой) до ~20% (кривая 1 на рис.2) не приводит к заметному уменьшению общего количества атомов цезия на поверхности (кривая 2 на рис.2). Это означает, что островки, заметно уменьшаясь по площади, не “отпускают” замурованные под ними атомы цезия (рис.1Е,Ф). Очевидно также, что хотя количество атомов цезия под островками неизменно, растет их концентрация за счет уменьшения островков по площади (рис.2, кривая 3).

Отметим также, что при $T > 1300$ К островки графена становятся маленькими и, возможно, уже не в состоянии удерживать “запертые” под ними атомы цезия – из-за этого средняя концентрация цезия под островками начинает падать. Если воспользоваться известным выражением для времен жизни частиц на поверхности $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ [11] (τ_0 – предэкспонента, E – энергия десорбции – в нашем случае $E \sim 2$ эВ [14]), то нетрудно оценить, что графеновые ловушки увеличили время жизни адатомов цезия на поверхности родия в $\sim 10^6$ раз.

Таким образом, выявлен новый эффект, присутствующий интеркалированию щелочного металла под двумерные графеновые пленки, состоящий в существен-

ном увеличении его концентрации в интеркалированном состоянии при нагреве адсорбированного слоя. При отжиге площадь графеновых островков уменьшается, но краевые атомы, связанные с металлом хемосорбционными силами, не позволяют цезию вытекать из-под графена – это ведет к сжатию цезия, то есть к существенному увеличению его поверхностной концентрации именно под островками.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-03 “Квантовая макрофизика”, подпрограмма “Влияние атомно-кристаллической и электронной структур на свойства конденсированных сред”, проект 2-13.

1. Richard Van Noorden, *Nature* **442**, 228 (2006).
2. F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov et al., *Nature Materials* **6**, 652 (2007).
3. K.S. Novoselov, S.V. Morozov, T.M.G. Mohinddin et al., *Phys. St. Sol., B* **244**, 4106 (2007).
4. A. Ya. Tontegode, *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
5. N. A. Kholin, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Surf. Sci.* **139**, 155 (1984).
6. N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Surf. Sci.* **191**, 18 (1987).
7. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, *ЖТФ* **62**, 148 (1992).
8. J. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **43**, 493 (1974).
9. J. C. Hamilton and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **91**, 199 (1980).
10. А. Я. Тонтегоде, Е. В. Рут'ков, *УФН (сер. физ.)* **163**, 57 (1993).
11. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. E. Fischer, and M. J. Moran, *Intercalated Graphite*, *Material research Society*, North-Holland, NY, 1982, p. 1.
12. E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, M. M. Usufov, and Yu. S. Grushko, *Mol. Mat.* **4**, 217 (1994).
13. В. Н. Агеев, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, Н. А. Холлин, *ФТТ* **24**, 148 (1982).
14. Э. Я. Зандберг, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, *ЖТФ* **46**, 2610 (1976).
15. Н. И. Ионов, Э. Я. Зандберг, *Поверхностная ионизация*, М.: Наука, 1969, с. 432.
16. Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, *ЖТФ* **52**, 921 (1982).
17. N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Surf. Sci.* **220**, 381 (1990).
18. Э. Я. Зандберг, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, *ЖТФ* **45**, 1884 (1975).