

# Необычные оптические свойства графена на поверхности Rh

Е. В. Рутьков<sup>+</sup>, Н. Р. Галль<sup>+\*×1)</sup>

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, 190103 Санкт-Петербург, Россия

<sup>×</sup> С.-Петербургский государственный политехнический университет, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 7 октября 2014 г.

При изучении одно- и многослойных графеновых пленок, образующихся на поверхности ряда металлов (Rh, Pt, Ir, Re) при термическом разложении молекул бензола, обнаружен неожиданный факт: вплоть до толщин порядка 15 слоев эти пленки не поглощают излучаемое поверхностью электромагнитное излучение в видимой области и не влияют ни на яркостную, ни на истинную температуру поверхности, в противоречии с фундаментальными результатами А. Гейма и К. Новоселова. При больших толщинах поглощение имеет место в соответствии с общепринятыми представлениями.

DOI: 10.7868/S0370274X14220056

**Введение.** Удивительные оптические свойства графена явились предметом детального изучения в течение последнего десятилетия, а за их открытие А. Гейму и К. Новоселову была присуждена Нобелевская премия. Как показано в целом ряде работ [1, 2], монослойная графеновая пленка хорошо поглощает видимый свет, причем степень поглощения однослойного графена определяется только комбинацией фундаментальных констант и составляет порядка 2.3% [3–6]. С учетом слабой межслоевой связи можно предположить, что каждый из слоев в полислойной пленке поглощает свет независимо, поэтому коэффициент оптического поглощения такой системы может быть рассчитан просто на основании закона Ламберта.

Образование графена и графита на поверхности металлов изучалось нами и другими группами исследователей в течение последних 40 лет [7, 8]. Недавно нами был обнаружен и описан фазовый переход, приводящий к образованию трехмерной графитовой пленки из двумерной графеновой на поверхности науглероженного металла (Rh) [9]. Детальное рассмотрение его кинетики, в которой изменение яркостной температуры поверхности играет решающую роль, заставило предпринять детальные исследования данного вопроса, т.к. создалось ощущение, что реальные системы на поверхности металла ведут себя отлично от предсказаний на основании указанных выше представлений.

**Экспериментальная часть.** Опыты проводились в условиях высокого вакуума ( $p \sim 10^{-10}$  Торр) в оже-спектрометре с разрешением  $\Delta E/E \sim 0.1\%$  [10]. Образцами служили Rh металлические ленты размерами  $40 \times 0.02 \times 1$  мм<sup>3</sup>, которые текстурировались прямым прогревом переменным током и очищались от примесей выдержкой нагретых лент в атмосфере кислорода и в сверхвысоком вакууме. После очистки ориентация поверхности ленты в направлении (111) составляла 99.8%. Средний размер зерен равнялся 40–50 мкм. Поверхность была однородной по работе выхода с точностью 0.05 эВ. В камере прибора был собран узел для измерения термоэлектронной эмиссии с нагретых образцов. Оже-спектры могли сниматься прямо с нагретых вплоть до 2000 К образцов.

Образцы науглероживались по стандартной процедуре – выдержкой нагретых лент в изотермическом режиме в атмосфере бензола до достижения момента, когда углерод насыщал объем образца до предельной растворимости, а на поверхности образовывался монослой графена. Детально процедура науглероживания для родия обсуждается в работе [11], а для других металлов (Re, Pt, Ni, Ir и т.д.) – в работе [8]. Малая толщина ленты обеспечивала быстроту диффузионных процессов и достижение реального термодинамического равновесия в области температур выше 1100–1200 К за времена порядка единиц секунд. После этого пары бензола откачивались, а на поверхности металла оставался строго моноатомный слой графена.

В процессе науглероживания атомы С проникают в объем ленты и, вообще говоря, могут изменить

<sup>1)</sup> e-mail: gall@ms.ioffe.ru

ее электрическое сопротивление, а тем самым при постоянном токе накала и выделяемую в ней мощность. Однако за счет низкой предельной растворимости атомов С в Rh этот эффект лежит за пределами точности измерений. Так, в интервале температур науглероживания 1200–1800 К прирост мощности за счет изменения сопротивления составил менее 0.5 %, а яркостная температура ленты оставалась постоянной с точностью, которую обеспечивает оптический пирометр ( $\sim 4\text{--}5$  К). Теплопроводность держателей ленты выбиралась по возможности малой. При этом в пирометрической области ее средняя часть длиной  $\sim 35$  мм однородна по температуре с той же точностью.

**Кинетика роста графеновых и графитовых слоев.** Если температуру скачком понизить ниже температуры науглероживания  $T_C$ , то твердый раствор углерода в металле становится пересыщенным и избыточный углерод выходит на поверхность, образуя графеновые и графитовые слои. На таких металлах, как Re [10], Pt [12] и Ni [13], ранее наблюдался послойный рост графитовой пленки. Как при монослойной, так и при полислойной толщине пленка имеет графеновую (графитовую) структуру, что подтверждается измерениями с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и рамановского рассеяния света.

Толщина (число слоев  $f$ ) в графеновой или графитовой пленке, образующейся на поверхности при понижении температуры, определяется разностью предельных растворимостей С в Rh при температуре науглероживания ( $n_C(T_C)$ ) и при температуре роста пленки ( $n_C(T)$ ):

$$f = [n_C(T_C) - n_C(T)]N_{Rh}/2N_{CML}, \quad (1)$$

где  $N_{Rh}$  – количество атомов родия в образце объемом  $V = Sh = 1\text{ см}^2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}\text{ см} = 2 \cdot 10^{-3}\text{ см}^3$ ;  $N_{CML} = 3.86 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup> – концентрация атомов С в монослое графена; коэффициент 1/2 связан с выделением углерода одновременно на обеих сторонах ленточного образца. Величина  $n_C(T)$  приводится в [14, 15] и была тщательно промерена нами в работе [16]. Выполненные расчеты хорошо согласуются с данными оже-спектроскопии при росте пленки малой толщины ( $f < 6$ ). (Большие толщины оже-спектроскопия не чувствует.)

Кинетика изменения оже-сигналов пленки ( $E = 272$  эВ) и подложки ( $E = 302$  эВ) при выделении углерода из объема на поверхность родия, науглероживаемого при  $T_C = 1340$  К и выдерживаемого при  $T = 1260$  К, представлена на рис. 1. Оже-сигнал углерода растет и выходит на плато при толщине плен-

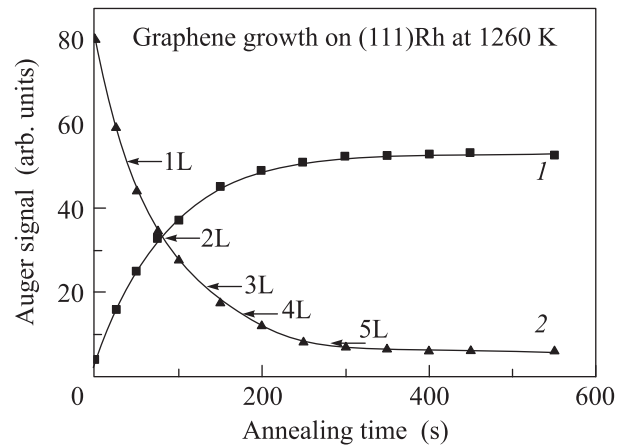


Рис. 1. Зависимость оже-сигналов углерода (1) и Rh (2) от времени прогрева при 1260 К для родиевой ленты, науглероживаемой при  $T_C = 1360$  К. Стрелки отмечают время образования следующего графенового слоя

ки, в несколько раз превышающей длину свободного пробега  $j$ -электронов данной энергии ( $\lambda \sim 5$  Å) [17]. При этом одновременно перестает регистрироваться сигнал подложки из-за его экранирования углеродом.

Расчет по формуле (1) дает значение  $f \sim 5\text{--}6$  слоев. Известно, что монослой графена уменьшает оже-сигнал подложки в 1.6 раза при энергии электронов 150–300 эВ [17]. Из рис. 1 видно, что оже-сигнал родия уменьшается в  $\sim 16$  раз, что соответствует указанной толщине пленки. При  $T_C > 1400$  К и  $T = 1260$  К образуется пленка толщиной более 8 слоев и оже-сигнал подложки не регистрируется. Форма оже-сигнала углерода – типично “графитовая”.

Из рис. 1 видно, что время уменьшения сигнала подложки в 1.6 раза практически одинаково на всей кривой. Это указывает на рост графитовой пленки слой за слоем, как это ранее наблюдалось для системы Ni–C [13]. Постоянство времени роста каждого слоя показывает, что диффузионные процессы в объеме достаточно быстры, а рост лимитируется выходом атомов С на поверхность и нуклеацией нового слоя графена [8].

**Измерение оптических свойств.** На рис. 2 представлено изменение яркостной и истинной температур образца при росте графена и графита. Из-за лавинообразного процесса выделения углерода при понижении температуры, описанного нами в работе [9], эти кривые не могут быть сняты в прямом опыте.

Для снятия этих кривых опыт ставился следующим образом. Образец последовательно науглероживался при все более высоких температурах в интер-

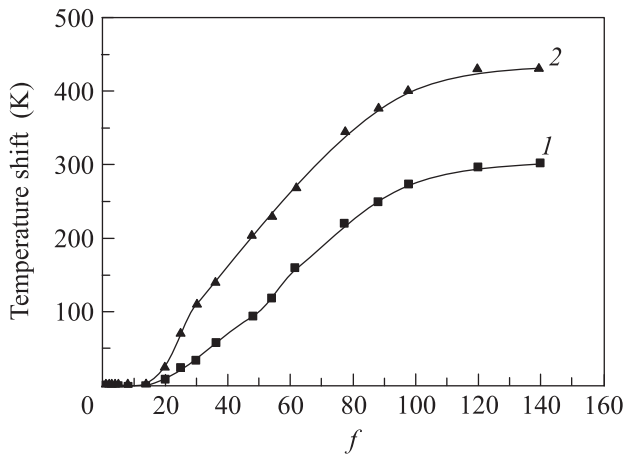


Рис. 2. Изменение яркостной (1) и истинной (2) температур графеновой пленки различной толщины, выращенной на поверхности Rh(111)

вале 1260–1800 К. После каждого цикла науглероживания пары бензола откачивались, а протекающий через образец ток скачком понижался до величины, соответствующей образованию пленки необходимой толщины, рассчитываемой по формуле (1). (При более высокой  $T_C$  толщина выросшей пленки оказывалась большей.) После достижения стационарного состояния измеренные температуры наносились на график. Отметим, что электрическая мощность, выделяющаяся в образце после роста пленки, каждый раз совпадала с рассеивающейся при том же токе накала в ненауглероженной ленте.

Яркостная температура измерялась цветовым пирометром Рigo на длине волны 580 нм. Как видно из рис. 2, при росте графитовой пленки толщиной до 15 слоев она остается неизменной. При времени, отвечающем 20 слоям, она начинает незначительно уменьшаться. При 120 слоях такое уменьшение соответствует примерно 300 градусам. Далее кривая стабилизируется, и при дальнейшем росте толщины пленки сдвиг температуры остается неизменным.

Изменение истинной температуры определялось по уменьшению термоэлектронного тока в условиях постоянства электрической мощности, выделяющейся в объеме ленты. (При росте графитовой пленки он уменьшается на 5 порядков!) Мы использовали формулу Ричардсона:

$$I^- = SAT^2 \exp[-e\varphi/kT], \quad (2)$$

где  $I^-$  – ток термоэлектронов,  $S$  – площадь сбора,  $A$  – постоянная Ричардсона для данной поверхности ( $A = 175 \text{ A}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $k$  – постоянная Больцмана,  $e\varphi = 4.7 \text{ эВ}$  – работа выхода многослойного графита, определенная нами методом прямой Ричардсона.

При условии постоянства площади сбора  $S$  и знания величины работы выхода можно измерить истинную температуру с высокой точностью.

Чтобы измерить работу выхода толстой пленки, мы брали  $f > 100$ , когда яркостная температура перестает зависеть от толщины пленки. Предполагая, что коэффициент серости  $\varepsilon = 0.8$  [18], для расчета истинной температуры мы использовали формулу [19]

$$1/T_{Br} + 1/T = 4.62 \cdot 10^{-5} \ln(1/\varepsilon). \quad (3)$$

Зная ее, можно построить график Ричардсона для многослойной пленки и с большой точностью рассчитать работу выхода ( $e\varphi = 4.7 \text{ эВ}$ ).

Кривой 2 на рис. 2 показано изменение истинной температуры образца при росте толщины графитовой пленки. Прямые экспериментальные данные удается получить только для  $f < 30$  и для  $f > 120$ . В промежуточных состояниях ток слишком мал. Отметим, что при максимальной толщине пленки истинная температура уменьшилась на  $\Delta T \sim 430 \text{ К}$ , как это ранее наблюдалось в работе [18].

Рассмотрим пример получения данных. Пусть температура науглероживания  $T_C = 1680 \text{ К}$ ,  $n_C = 0.19 \text{ ат.}\%$  и на поверхности имеется монослой графена. Понизим ток нагрева скачком с 3.5 до 3.0 А, чему соответствовала бы температура  $T_1 = 1480 \text{ К}$  в случае ненауглероженной ленты. Избыточный углерод из объема сегрегирует на поверхность, образуя многослойную графеновую пленку. Это приводит к росту коэффициента серости и радиационного потребления тепла, а значит, к уменьшению яркостной и истинной температур, а также тока термоэлектронной эмиссии. После завершения процесса мы вычисляем новую истинную температуру по формуле (2),  $T_2 = 1380 \text{ К}$ , и определяем соответствующую ей предельную растворимость,  $n_C(1380 \text{ К}) = 0.07 \text{ ат.}\%$ . Используя формулу (1), легко оценить число слоев в графеновой пленке:  $f = 33$ . При этом  $\Delta T = T_1 - T_2 = 1480 \text{ К} - 1380 \text{ К} = 100 \text{ К}$ . Чтобы получить более толстую пленку, надо взять более высокую температуру науглероживания.

Таким образом, при толщинах пленки  $> 15$  слоев ни истинная, ни яркостная температуры на Rh-подложке не меняются.

**Графен на других подложках.** Полученные результаты заставили проверить, как ведут себя графеновые пленки на других металлических подложках. Графен на Ir(111), Pt(111) и Re(10-10) выращивали, как и на родии, методом химического осаждения паров (Chemical Vapor Deposition, CVD) молекул бензола. Максимальное число слоев на иридии соста-

вило  $f = 1$ , а на платине из-за малой растворимости  $f = 10$ . На рении возможно образование многослойных пленок, но диффузионные процессы идут здесь существенно медленнее, чем в случае родия [8, 10].

Для всех изученных подложек при постоянстве выделяемой в образце электрической мощности и толщине пленок  $f < 15$  ни яркостная, ни истинная температуры не изменялись.

**Обсуждение результатов.** Обсудим полученные результаты. В рассматриваемой нами высокотемпературной области можно смело пренебречь уходом тепла на держатели. Это гарантируется температурной однородностью центральной части образца. Поэтому выделяющаяся в ленте электрическая мощность полностью излучается с поверхности, откуда

$$IU = \varepsilon\sigma T^4, \quad (4)$$

где  $I$  и  $U$  – ток, протекающий через ленту, и падающее на ней напряжение,  $\varepsilon$  – коэффициент серости в области максимума излучения ( $\sim 580$  нм),  $\sigma$  – постоянна Стефана–Больцмана, а  $T$  – истинная температура. В эксперименте левая часть равенства (выделяющаяся мощность) поддерживалась постоянной. По мере роста графита коэффициент черноты менялся от величины  $\varepsilon = 0.24$  [19], соответствующей чистому металлу, до  $\varepsilon = 0.8$  [19], соответствующей графиту. Одновременно менялась и яркостная температура  $T_{Br}$ , связанная с истинной температурой  $T$  соотношением (3).

Удивительным представляется то, что на начальном этапе роста графена и графита их появление на поверхности никак не сказывается ни на яркостной, ни на истинной температуре. В рамках простейшей равновесной модели можно было бы ожидать, что образующиеся на поверхности слои графена, имеющие ту же температуру, что и подложка, будут поглощать свет, излучаемый металлом, с коэффициентом  $\varepsilon = 0.2$ – $0.3$  и переизлучать его с  $\varepsilon = 0.8$ . Эта модель неплохо описывает эффекты при значительных толщинах пленки. Однако она совершенно неприменима при ее малых толщинах, когда и яркостная, и истинная температуры остаются неизменными.

Это возможно, если предположить, что по какой-то причине графен на поверхности металла не поглощает оптическое излучение и многослойная пленка остается оптически прозрачной вплоть до достижения некоторой толщины, после чего она начинает поглощать и излучать свет. Видимо, данное явление

носит достаточно общий характер. Вероятно, оно связано с изменением электронных свойств графена за счет взаимодействия с металлической подложкой. В настоящее время авторы не готовы предложить какую-либо модель для описания наблюдаемого явления.

1. A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
2. M. M. Orlita, C. M. Faugeras, P. M. Plochocka, P. K. Neugebauer, G. M. Martinez, D. K. Maude, A. M. Barra, M. A. Sprinkle, C. M. Berger, W. A. de Heer, and M. M. Potemski, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267601 (2009).
3. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
4. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 117401 (2008).
5. V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Phys. Rev. B* **81**, 155413 (2010).
6. X. Zhao, C. M. Wei, L. Yang, and M. Y. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 186802 (2009).
7. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Int. J. Mod. Phys.* **11**, 1865 (1997).
8. E. V. Rut'kov and N. R. Gall, in *Physics and Applications of Graphene – Experiments*, ed. by S. Mikhailov, In Tech, Rijeka, Croatia (2011).
9. E. V. Rut'kov, A. V. Kuz'michev, and N. R. Gall, *JETP Lett.* **93**(3), 151 (2011).
10. N. R. Gall, S. N. Mikhailov, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Surf. Sci.* **191**, 185 (1987).
11. E. V. Rut'kov, A. V. Kuz'michev, and N. R. Gall, *Phys. Sol. State* **53**, 1092 (2011).
12. E. V. Rut'kov and A. Ya. Tontegode, *Phys. Sol. State* **38**, 351 (1996).
13. E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usufov, *Izvestia RAN, ser. Fizicheskaya* **58**, 102 (1994).
14. E. Fromm and E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin (1976).
15. Y. J. Bhatt, R. Venkataramani, and S. P. Garc, *J. Less. Comm. Met.* **132**(2), L21-4 (1987).
16. E. V. Rut'kov and N. R. Gall, *Appl. Surf. Sci.* **300**, 1087 (2014).
17. J. P. Biberian and G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* **2**, 352 (1979).
18. A. Ya. Tontegode, *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
19. L. Michalski, *Temperature Measurement*, 2th ed., Wiley (2001), p. 162.