



Общероссийский математический портал

Е. В. Рутьков, Е. Ю. Афанасьева, В. Н. Петров, Н. Р. Галль, Получение графеновых и графитовых пленок на поверхности Ni (111), *ЖТФ*, 2016, том 86, выпуск 11, 121–124

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.138.143.25

9 января 2025 г., 13:12:06



Получение графеновых и графитовых пленок на поверхности Ni (111)

© Е.В. Рутков,¹ Е.Ю. Афанасьева,¹ В.Н. Петров,¹ Н.Р. Галль^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rutkov@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 9 февраля 2016 г.)

Изучен рост графеновых и графитовых пленок на поверхности никеля в условиях его сверхвысоковакуумного науглероживания и последующего отжига в широком интервале толщин пленки от монослойной до ~ 1000 слоев. Показано, что охлаждение науглероженного при температуре 900–1500 К никеля приводит к росту на поверхности металла графеновых и тонких графитовых пленок, толщина которых зависит от температуры науглероживания и меньшей температуры, при которой происходит рост графитовых пленок. Растворение никеля с графитовой пленкой в разбавленной серной кислоте отделяет пленку от образца. При температурах науглероживания и роста 1500 К и 1100 К толщина пленки графита достигает величины $\sim 0.4 \mu\text{m}$.

Введение

Возможности применения графена, обладающего выдающимися физико-химическими свойствами [1–4], определяются, прежде всего с методами его получения. В настоящее время наиболее распространенными методами синтеза графена являются следующие: механическое отделение от графита, крекинг углеродсодержащих молекул на поверхности переходных металлов, метод термической графитизации поверхности монокристалла карбида кремния [1–3, 5–9].

Благодаря своей простоте широкое применение получил метод каталитической реакции диссоциации (крекинга) углеродсодержащих молекул, например бензола (C_6H_6), пропилена (C_3H_6) на поверхности таких металлов, как Ni (111), Ir (111), Rh (111), Re (1010), Pt (111), Mo (100) [10–15]. В частности, использование Ni (111) связано прежде всего с хорошей согласованностью параметров кристаллической решетки графена и грани (111) никеля, что приводит к формированию эпитаксиальной, хорошо упорядоченной графеновой пленки [5–11, 16, 17]. Одним из преимуществ данного метода является автоматическое ограничение толщины графенового слоя, поскольку на поверхности графена прекращается диссоциация углеродсодержащих молекул [13]. Тем не менее имеется возможность варьировать толщину пленки графита (число графеновых слоев) простым способом, изменяя температуру науглероживания никеля T_n и температуру роста пленок $T_p < T_n$, при которой путем сегрегации растворенного в объеме подложки углерода происходит его накопление на поверхности Ni (111) и пленка растет по толщине [13–15].

Условия образования графена и графита на никеле известны из литературы [13–15, 18, 19]. Данная подложка используется для роста графена и тонких слоев графита с последующим травлением и переносом пленки на непроводящую поверхность, на которой графен и проявляет свои необычные свойства. Однако представленные

исследования не позволяют создать более или менее цельной физической картины протекающих процессов.

Целью настоящей работы является исследование условий образования графеновых и графитовых пленок на поверхности Ni (111) за счет сегрегации атомов углерода, предварительно накопленных в объеме подложки путем крекинга молекул бензола (C_6H_6) в широком интервале толщин пленок. Другой задачей работы является отделение полученных пленок от никелевой матрицы.

Методы эксперимента

Науглероживание никеля, рост пленок и измерения проводили в сверхвысоком вакууме в электронном оже-спектрометре (метод ЭОС) высокого разрешения ($\Delta E/E \approx 0.1\%$), в котором имелся специальный модуль для применения метода ТЭПИ — термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации зондирующих поверхность молекул CsCl — метод, разработанный нами для определения относительной площади графеновых островков на металле [14].

Топография графитовых пленок наблюдалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Образцами служили тонкие никелевые ленты, имеющие размеры $50 \times 1 \times 0.05 \text{ mm}$, однородные по работе выхода, с гранью (111) на поверхности с $e\phi = 4.95 \text{ eV}$. Лента нагревалась пропусканием тока, ее центральная часть длиной 20 mm была однородна по температуре с точностью $\pm 5 \text{ K}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

а. Науглероживание никеля. Науглероживание никеля производили традиционным способом — выдержкой в парах бензола ($P(\text{C}_6\text{H}_6) \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$) при температуре подложки 900–1450 К [13–15]. На рис. 1 показано

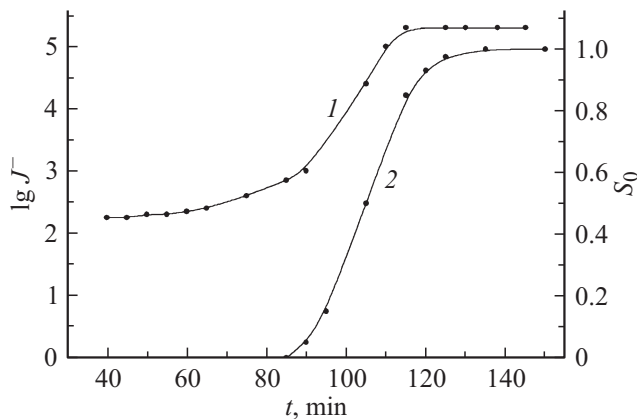


Рис. 1. Изменение термоэлектронного тока $\lg J^-$ (1) и относительной площади s_0 островков графена (2) от времени науглероживания никелевой ленты при $T_n = 1430$ К и $P(C_6H_6) \approx 1 \cdot 10^{-5}$ Торр.

изменение термоэлектронного тока (1) и относительной площади островков графена (2) при науглероживании никеля при $T_n = 1430$ К и давлении паров бензола в камере $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Торр с течением времени науглероживания t . Видно, что длительное время (~ 70 min) термоэлектронная эмиссия не изменяется, а ее величина соответствует работе выхода грани (111) никеля $e\phi = 4.95$ eV. Метод ЭОС фиксирует только слабый сигнал от хемосорбированного углерода малой концентрации. На рис. 2 представлены оже-спектры Ni (1) и C (2) для этого состояния. Однако сопротивление ленты растет: идет интенсивное растворение атомов углерода в объеме металла. При $t > 70$ min этот эффект начинает сказываться на термоэлектронной эмиссии, которая подрастает за счет увеличения сопротивления науглероженного никеля. В самом деле, в наших опытах ток накала $J = \text{const}$, напряжение увеличивается, растет подводимая к образцу мощность, что приводит в результате к росту температуры образца на $\sim 50^\circ$.

При $t > 90$ min резко падает ионный ток Cs^+ при зондировании поверхности молекулами $CsCl$ — метод крайне чувствителен к наличию графеновых островков [12], на поверхности которых молекулы $CsCl$ не диссоциируют. Образовались островки графена, которые растут по площади, сливаются и образуют сплошную пленку графена (рис. 1, кривая 2). В это же время резко вырастает и ток термоэлектронной эмиссии (рис. 1, кривая 1), что связано с уменьшением работы выхода $e\phi$ поверхности от 4.95 eV (никель) до 4.2 eV (островки графена). При $t > 130$ min процесс науглероживания заканчивается, так как вся поверхность оказывается покрыта графеном и на его пассивной поверхности молекулы бензола не диссоциируют. Оже-спектр углерода приобретает типичный „графеновый“ вид (рис. 1, спектр 4; 3 — оже-спектр Ni под графеном) [13].

в. Графеновые и графитовые пленки на никеле. Если $T_n = 900$ – 1100 К, то простое выключение тока накала ленты приведет к закалке: на поверхности

сохранится монослой графена, так как растворенные атомы углерода не успевают продиффундировать из объема к поверхности и дать рост последующим слоям. При $T_n = 1300$ – 1500 К снижение температуры до $T_p = 1100$ – 1200 К приводит к очень быстрому росту многослойной графитовой пленки на поверхности никеля. Например, при $T_n = 1430$ К и $T_p = 1100$ К весь „лишний“ углерод выделяется на поверхности и строит графитовые слои за время ~ 2 min. Механизм роста графитовых пленок рассмотрен нами в работах [13,14]. Анализ методом электронной оже-спектроскопии показывает типичную форму оже-спектра углерода, характерную для графита [14,15] (рис. 2, спектр 5). При этом интенсивность оже-сигнала никеля падает до уровня шумов прибора.

Рост графита по толщине приводит к уменьшению как яркостной, так и истинной температуры образца, как это наблюдалось и в других системах, например, Rh — графит [20–22], Re — графит [23–26]. Этот эффект связан с существенным ростом излучательной способности (коэффициента серости) ϵ образца при переходе от металла ($\epsilon = 0.4$) к графиту ($\epsilon = 0.8$ – 0.9). Изменение истинной температуры учитывалось в настоящей работе с помощью формулы Ричардсона [27] для термоэлектронного тока для двух температур T_1 и T_2 :

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{T_1^2}{T_2^2} \exp\left(-e\phi\left(\frac{1}{KT_1} - \frac{1}{KT_2}\right)\right), \quad (1)$$

где $e\phi = 4.75$ eV — работа выхода графита [9]. Таким образом, формула (1) позволяет связать падение

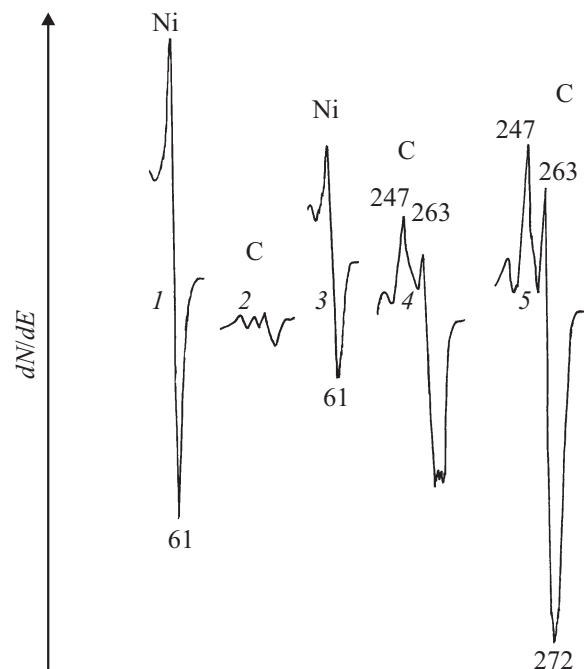


Рис. 2. Оже-спектры Ni (1, 3) и C (2, 4, 5) для различных времен науглероживания никелевой ленты (рис. 1): 1, 2 — $t \leq 80$ min; 3, 4 — $t \geq 120$ min (монослой графена); 5 — оже-спектр углерода после снижения температуры науглероженного никеля до $T = 1200$ К (толстая пленка графита).

термоэлектронной эмиссии с уменьшением истинной температуры.

Отметим, что при толщине графитовой пленки ~ 100 атомных слоев термоэлектронная эмиссия уменьшается более чем на два порядка, а это значит, что температура образца уменьшилась почти на 200° по сравнению с никелем, покрытым монослоем графена, при неизменной подводимой мощности. Этот эффект наблюдался и на других металлах. Например, в случае системы Rh–графит изменение коэффициента серости $\Delta\varepsilon$ больше, чем у никеля, и истинная температура уменьшается при той же толщине пленки на $\sim 400^\circ$ (!) [20,21].

с. Оценка толщины графитовой пленки на никеле. Оценим толщину графитовой пленки на одной стороне никелевой ленты, используя известные данные по предельной растворимости n_c углерода в никеле [28], предполагая, что весь углерод, „избыточный“ по сравнению с его предельной растворимостью при данной температуре, идет на строительство графеновых слоев

$$h = \frac{1}{2} \cdot \frac{N_{\text{Ni}}[n_c(T_{\text{H}}) - n_c(T_p)]}{N_{\text{cm}} \cdot 100\%} \cdot a, \quad (2)$$

где N_{cm} — концентрация атомов углерода в графене $3.86 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$; N_{Ni} — концентрация атомов Ni в 1 cm^2 нашей ленты толщиной $50 \mu\text{m}$; $n_c(T_{\text{H}})$ и $n_c(T_p)$ — предельная растворимость углерода в никеле (at.%) при температуре науглероживания T_{H} и температуре роста графита $T_p < T_{\text{H}}$; a — расстояние между слоями графита, равное 3.35 \AA .

В наших опытах $T_{\text{H}} = 1430 \text{ K}$, $n_c(T_{\text{H}}) = 1.8 \text{ at.}\%$, $T_p = 1100 \text{ K}$, $n_c(T_p) = 0.8 \text{ at.}\%$, а $N_{\text{Ni}} = 4.6 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 cm^2 ленты толщиной $50 \mu\text{m}$. Тогда, используя формулу (2), получим $h \approx 0.3 \mu\text{m}$ или в пересчете на число слоев графита $f \approx 1000$ слоев с каждой стороны ленты.

d. Отделение графита от никелевого образца. После образования пленки графита на никеле (см. пункт **b**), отрезалась центральная часть образца длиной $6\text{--}7 \text{ mm}$ и погружалась в 65% раствор серной кислоты. Через $t \approx 2 \text{ h}$ никель растворялся и в кислоте наблюдалась только графитовая „шкурка“. Интересно отметить, что факт растворения никеля легко проверяется с помощью магнита. Если вначале имелся ярко выраженный эффект действия магнита — образец „носился“ по раствору при движении магнита, то после растворения никеля эффект полностью пропал. На рис. 3 показана фотография двух кусочков графитовой пленки с двух сторон ленты, что подобно раскрытой книге, где удалены все „никелевые“ страницы и осталась только „графитовая“ обложка.

После растворения никеля графитовый образец перенесли из раствора на кремниевую подложку и методом АСМ оценили среднюю толщину h такой пленки относительно кремниевой подложки. Оказалось, что $h = (0.4 \pm 0.2) \mu\text{m}$, что неплохо согласуется с расчетной величиной, указанной выше.

Проводились опыты и с менее науглероженными никелевыми образцами. После растворения никелевой матрицы также наблюдались отделившиеся графитовые пленки, но меньшей толщины.

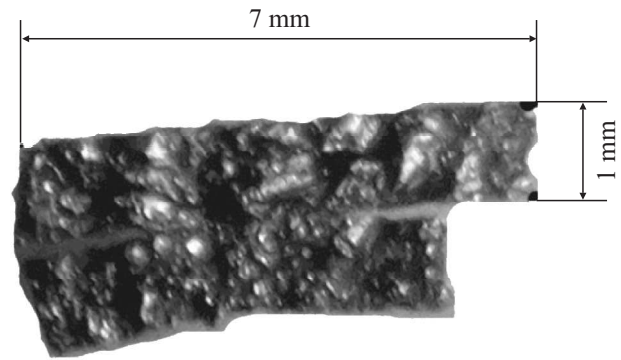


Рис. 3. Фотография графитовой пленки, выращенной на Ni(111), после удаления никелевой матрицы.

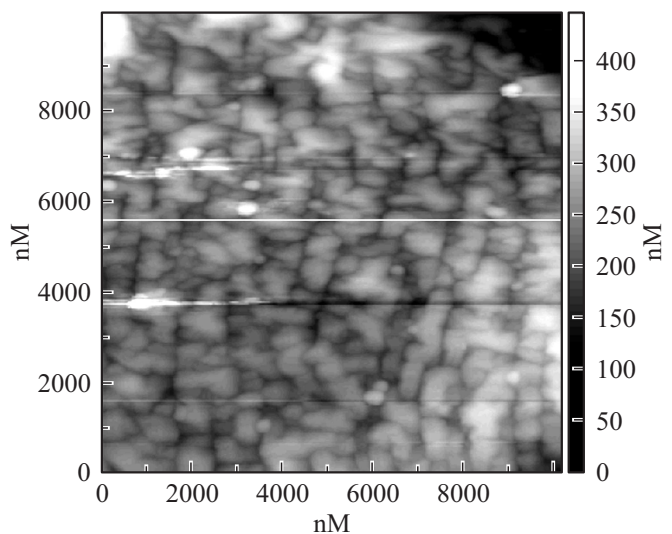


Рис. 4. АСМ-изображение участка графитовой пленки, выращенной на Ni(111).

е. Структура графитовой пленки. На рис. 4 показана структура пленки графита, определенная методом АСМ. Видно, что имеется островковая (доменная) структура со средним размером $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Это ожидаемый результат, поскольку на всех исследованных нами подложках Ir(111), Ir(100), Rh(111), Mo(100), Re(1010) рост графена идет через стадию образования островков, их слияния и образования сплошного, но дефектного слоя графена [12–15]. Дефектами являются швы слившихся островков графена, через которые, например, и происходит интеркалирование графена чужеродными атомами и молекулами — эффект обнаружен и исследован в наших работах [29–31].

Видимо, при росте графита островковость (доменность) сохраняется, хотя дефектность поверхности уменьшается в $10\text{--}100$ раз [12–14]. Зная средний размер доменов графита, несложно оценить их концентрацию m на поверхности никеля: $m \sim 10^{10}\text{--}10^{11} \text{ cm}^{-2}$, что неплохо согласуется с концентрацией островков графена на металлах [14].

Заключение

Таким образом, из описанных выше опытов можно сделать следующие выводы. Во-первых, на никеле можно выращивать управляемо пленки графита с толщиной от одного монослоя (графена) до более чем 1000 атомных слоев. По мере увеличения толщины никелевой подложки будет расти количество углеродного материала в объеме, а следовательно, и толщина графитовой пленки. Быстрота диффузии углерода в никеле делает этот материал удобным для выращивания пленок большой толщины; в то же время он может использоваться и для получения строго монослойных пленок.

Во-вторых, при $900 \leq T_n \leq 1100$ К простой „сброс“ температуры ленты выключением тока накала позволяет сохранить только один слой графена при $T = 300$ К. При $T_n \geq 1200$ К процессы диффузии углерода в никеле очень быстры и при выключении тока накала ленты часть атомов углерода успевает „выскочить“ на поверхность и образовать многослойную пленку.

В-третьих, рост графита на металле сопровождается значительным уменьшением температуры образца, и это всегда надо учитывать. На никеле данный эффект менее выражен, чем, скажем, на родии, за счет довольно значительной величины коэффициента серости чистого никеля.

В-четвертых, как известно, пленки графена и графита на металлах имеют островковый характер. Концентрацией островков графена можно управлять, нанося на поверхность чужеродные атомы, например атомы кремния, которые являются центрами зародышеобразования [14]. При слиянии островков всегда получается дефектный шов. Из всех исследованных нами металлов (Pt, Rh, Ni, Mo, Re) наиболее качественный слой графена получается на грани (111) иридия.

Список литературы

- [1] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. // *Nature*. 2005. Vol. 438. P. 197–200.
- [2] Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nature Mater.* 2007. Vol. 6. P. 183–191.
- [3] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. P. 109–162.
- [4] Geim A.K., MacDonald A.H. // *Phys. Today*. 2007. Vol. 60. P. 35–41.
- [5] Shikin A.M., Prudnikova G.V., Adamchuk V.K., Moresco F., Rieder K.-H. // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. P. 13 202–13 208.
- [6] Dedkov Yu.S., Shikin A.M., Adamchuk V.K., Molodtsov S.L., Laubschat C., Bauer A., Kaindl G. // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64. P. 035 405 (1–6).
- [7] Попова А.А., Шикин А.М., Рыбкин А.Г., Марченко Д.Е., Вилков О.Ю., Макарова А.А., Варыхалов А.Ю., Радер О. // *ФТТ*. 2011. Т. 53. С. 2409–2413.
- [8] Shikin A.M., Rybkin A.G., Marchenko D., Rybkina A.A., Scholz M.R., Rader O., Varykhalov A. // *New J. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 013016 (1–18).
- [9] Varykhalov A., Scholz M.R., Kim T.K., Rader O. // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 121 101.
- [10] Шикин А.М., Адамчук В.К., Радер К.Х. // *ФТТ*. 2009. Т. 51. С. 2251–2260.
- [11] Varykhalov A., Sánchez-Barriga J., Shikin A.M., Biswas C., Vecsvo E., Rybkin A., Marchenko D., Rader O. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 157 601 (1–4).
- [12] Tontegode A.Ya. // *Progr. Surf. Sci.* 1991. Vol. 38. P. 201–429.
- [13] Gall N.R., Rut'kov E.V. *Physics and Applications of Graphene — Experiments* / Ed. by S. Mikhailov. Rijeca–L.: Intech Open Access Publisher, 2011. P. 209–292.
- [14] Галль Н.Р., Рутьков Е.В. *Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел. учеб. пособие*. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2013. 160 с.
- [15] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // *Mod. Phys. B*. 1997. Vol. 11. P. 1865–1911.
- [16] Usachov D., Fedorov A., Vilkov O., Senkovskiy B., Adamchuk V.K., Yashina L.V., Volykhov A., Farjam M., Verbitskiy N.I., Grueneis A., Laubschat C., Vyalykh D.V. // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. P. 4982–4988.
- [17] Усачёв Д.Ю., Фёдоров А.В., Вилков О.Ю., Ерофеевская А.В., Вопилов А.С., Адамчук В.К., Вялых Д.В. // *ФТТ*. 2015. Т. 57. С. 1024–1030.
- [18] Odahara G., Otani S., Oshima C., Suzuki M., Yasue T., Koshikawa T. // *Surf. Sci.* 2011. Vol. 605. P. 1095–1098.
- [19] Lahiri J., Miller T., Adamska L., Oleynik I.I., Batzill M. // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 518–522.
- [20] Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. // *ЖТФ*. 1973. Т. 43. С. 1106–1113.
- [21] Рутьков Е.В., Кузьмичев А.В., Галль Н.Р. // *Письма в ЖЭТФ*. 2011. Т. 93. Вып. 3. С. 166–170.
- [22] Рутьков Е.В., Галль Н.Р. // *Письма в ЖЭТФ*. 2014. Т. 100. Вып. 10. С. 708–711.
- [23] Тонтегоде А.Я., Абдуллаев Р.М., Юсифов Ф.К. // *ЖТФ*. 1975. Т. 45. С. 1904–1914.
- [24] Оруджов А.К., Даидемиров А.О., Нуруллаев Ю.Г. // *Вестник Бакинского гос. ун-та. Серия физ.-мат. наук*. 2005. Т. 3. С. 140–148.
- [25] Rut'kov E.V., Gall N.R. // *Surf. Sci.* 2016. Vol. 645. P. 63–66.
- [26] Рутьков Е.В., Галль Н.Р., Потехина Н.Д. // *ФТТ*. 2014. Т. 56. С. 1645–1650.
- [27] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. *Эмиссионная электроника*. М.: Наука, 1969. 564 с.
- [28] Самсонов Г.В., Виницкий И.М. *Тугоплавкие соединения*. М.: Металлургия, 1976. 558 с.
- [29] Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // *Письма в ЖТФ*. 1981. Т. 7. С. 1122–1124.
- [30] Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // *УФН*. 1993. Т. 163. С. 57–74.
- [31] Gall N.R., E.V. Rut'kov E.V. *Physics and Applications of Graphene — Experiments* / Ed. by S. Mikhailov. Rijeca–L.: Intech Open Access Publisher, 2011. P. 293–326.