

## МЕХАНИЗМ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТОВЫХ ОСТРОВКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

А.Я. Т о н т е г о д е

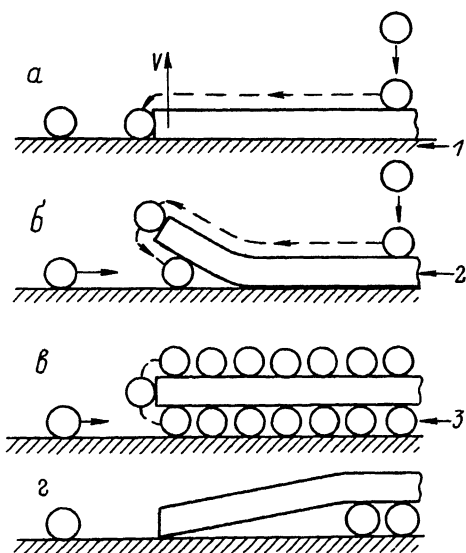
В работах [1, 2] впервые обнаружен эффект интеркалирования графитовых островков на поверхности металла, состоящий в проникновении под графитовые островки адсорбированных на островках атомов. Интеркалирование указывает на слабую связь графитовых островков с поверхностью металла и объясняется валентным насыщением графитового слоя. Интеркалирование обычно наблюдается у слоистых твердых тел (графит,  $MoS_2$ ), в межслоевое пространство которых внедряются некоторые атомы и молекулы. Так, при выдержке нагретого кристалла графита в парах цезия, цезий самопроизвольно проникает между слоями графита, образуя интеркалированное соединение  $C_8Cs$ , в котором чередуются слои графита с концентрацией  $N_c = 3.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и слои цезия с  $N_{Cs} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , а расстояние между соседними слоями графита увеличивается от  $3.35 \text{ \AA}$  в монокристалле графита до  $5.94 \text{ \AA}$  в  $C_8Cs$  [3]. Интересно, что при интеркалировании сохраняются строение и постоянная решетки графитового слоя, а следовательно, и его индивидуальность.

Обсудим свойства графитового слоя. Из-за слабой связи между слоями, вызываемой силами Ван-дер-Ваальса, слои легко скользят, делая графит замечательной смазкой. Так как сжатие кристалла графита требует значительных усилий, то двумерный графитовый слой проявляет себя достаточно жесткой „пластиной“ с толщиной  $h = 2 \cdot R_{B-B} = 3.35 \text{ \AA}$ . Это подтверждают и опыты, где изучали расположение монослоя графита относительно поверхности металла [4], и опыты с интеркалированным графитом. Так, методом SEELFS в [4] найдено расстояние  $L_1 = 2.80 \text{ \AA}$  между центрами атомов в поверхностном слое грани (Ш)  $Ni$  и центрами атомов С из монослоя графита, адсорбированного на поверхности никеля. Так как  $L_1$  оказалось близким к сумме атомного радиуса никеля  $R_{Ni}$  и радиуса Ван-дер-Ваальса  $R_{B-B}$  графита  $L_2 = R_{Ni} + R_{B-B} = 1.24 + 1.68 = 2.92 \text{ \AA}$ , то при взаимодействии с атомами никеля графитовая „пластина“ практически сохраняет свою толщину. Оценим толщину графитовой пластины в соединении  $C_8Cs$  разумно полагая, что из-за малости потенциала ионизации атома  $Cs$  ( $V_{Cs} = 3.89 \text{ эВ}$ ) по сравнению с работой выхода графита ( $\varphi = 4.5 \text{ эВ}$ ) цезий находится между слоями графита в виде ионов  $Cs^+$  с  $R_{Cs^+} = 1.65 \text{ \AA}$ . Тогда половинная толщина графитовой пластины будет  $\frac{5.94 \text{ \AA}}{2} - 1.65 \text{ \AA} = 1.32 \text{ \AA}$ , что несколько меньше, чем  $R_{B-B} = 1.68 \text{ \AA}$ , но значительно больше, чем атомный радиус углерода  $R_C = 0.71 \text{ \AA}$ . Более существенное уменьшение толщины графитовой пластины при контакте с ионами  $Cs^+$ , чем с атомами  $Ni$ , можно объяснить

тем, что ионы  $Cs^+$  за счет сил зеркального изображения (хемосорбция с ионным характером связи) сильнее „вдавливаются” в графитовую пластину, чем физадсорбированные атомы  $Ni$ . Следовательно, при контакте с атомами двумерный графитовый слой действительно ведет себя, как твердая пластина значительной толщины ( $\leq 2 \times R_{B-B}$  при физадсорбции и  $\leq 2 \cdot R_{B-B} - \Delta$  при хемосорбции, для  $C_8Cs$   $\Delta = 0.7 \text{ \AA}$ ). Опыты показали, что монослойная графитовая пластина прижата (слабыми силами Ван-дер-Ваальса) к атомам поверхностного слоя твердого тела (для (Ш)  $Ni$  [4], для (Ш)  $Pt$  [5]).

Интеркалирование монослойной графитовой пленки атомами К [1, 2],  $Cs$  [6],  $Ba$  [7],  $Pt$  [8] и  $Si$  [8] наблюдали на поверхности иридия. Разумно ожидать, что подобно монослою графита на (Ш)  $Ni$  [4] центры атомов С из монослоя графита будут отстоять от центров поверхностных атомов иридия на расстояние  $L_3 \leq R_{B-B} + R_{Ir} = 1.68 + 1.36 = 3.04 \text{ \AA}$ , а монослой графита вести себя как твердая пластина с толщиной  $\leq 2 \cdot R_{B-B}$ , соприкасающаяся с поверхностными атомами металла. В рамках такой схемы встает трудный вопрос о механизме проникновения атомов под графитовые островки, который иллюстрирует рис. 1, а В [1, 2, 6, 7] полагали, что атомы проникают под графитовый островок через его дефекты, а в [8] через дефекты, расположенные на краю островка. В [9] наблюдали усиление миграции атомов  $Cs$  под и из-под графитовых островков на поверхности иридия при ее облучении светом (или электронами), которое объяснили вынужденным светом подъемом края графитового островка над поверхностью металла. Транспорт частиц в отсутствие внешнего вынуждающего воздействия объяснили диффузией через дефекты графитового слоя. Безусловно, такой механизм требует дальнейшего развития и детализации. Отметим, что под монослой графита на иридии эффективно проникают как заряженные частицы ( $Cs$ ,  $K$ ,  $Ba$ ), так и не заряженные частицы ( $Pt$ ,  $Si$ ), имеющие большие потенциалы ионизации.

Механизм интеркалирования графитовых островков на поверхности металла мы сводим к термическому возбуждению краевого атома графитового островка, который, обладая избытком кинетической энергии и двигаясь от поверхности, может разорвать с поверхностью металла свои связи и связи нескольких соседних с ним атомов графитового слоя. При этом на краю островка образуется графитовый „пузырь”, через который адсорбированные атомы, мигрируя по поверхности графитового слоя, проникают под слой (рис. 1а, б). Используя формулу Френкеля для среднего времени жизни частиц, оценим, какую энергию  $E$  хаотического теплового движения накопит краевой атом С за заданное время наблюдения ( $\tau = \tau_0 \times \exp E/kT = 10^{-13} \cdot \exp \frac{E(\text{эВ}) \cdot 11600}{T}$ ; за время наблюдения  $\tau = 1$  с при  $T=300$  К  $E \approx 0.8$  эВ, а при  $1500$  К  $E=3.9$  эВ). Эта энергия и тратится на разрыв связей, а также на изгиб графитовой пластины. Графитовые „пузыри” должны образовываться и исчезать не только на краях, но и в центральной области графитового островка, позволяя атомам С диффундировать из объема металла на его поверхность, когда на поверхности уже находится монослой графита.



Механизм интеркалирования графитового островка на поверхности металла: 1 – металл, 2 – двумерный островок графита, 3 – атомы, участвующие в интеркалировании.

Графитовый островок имеет пассивную поверхность, но на его краях находятся валентно активные атомы С, которые активно связываются с поверхностью металла, затрудняя подъем края островка. При миграции адсорбированных частиц с поверхности под островок края островка, как области с повышенной энергией связи, должны декорироваться частицами, которые участвуют в потоке частиц под островок. Первые порции частиц, попавшие под края графитового островка, перемешаются механизмом графитовых „пузырей“ в центральную область, вызывая ее подъем над поверхностью металла. Конечная стадия адсорбции частиц на островке графита на поверхности металла представлена на рис.1 в. Графитовый островок поднят над поверхностью металла и частицы могут мигрировать между внутренней и наружной поверхностями графитовой пластины.

При быстром нагреве состояния, изображенного на рис.1 в, начнется десорбция адсорбированных частиц, подпитываемая за счет миграции из-под края графитового островка. В результате некоторая область под островком, примыкающая к его краю, освобождается от частиц и свободный край графитовой пластины опускается на поверхность металла (рис. 1, г), прекращая миграцию частиц под островок и из-под островка (для этого надо, чтобы линейный размер обедненной области превышал размер графитового „пузыря“). Этим можно объяснить, например, длительное существование при высоких

$T \leq 1800$  К интеркалята – калия под монослоем графита на иридии в [1, 2], который удалялся лишь при  $T > 2000$  К при разрушении графитовых островков.

Развитый механизм интеркалирования графитовых островков на поверхности металла может быть распространен и на интеркалирование массивных графитовых образцов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 18. С. 1122-1124.
- [2] Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. В. 5. С. 921-928.
- [3] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Advan. Phys. 1981. V. 30. P. 139.
- [4] Rosei R., De Crescenzi M., Sette F., Quaresima C., Savoia A., Perfetti P. // Phys. Rev. 1983. B 28. P. 1161.
- [5] Hu Zi-pu, Ogletree D.F., Van Hove M.A., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1987. V. 180. P. 433-459.
- [6] Kholin N.A., Rutkov E.V., Tontegode A.Я. // Surf. Sci. 1984. V. 139. P. 155.
- [7] Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1986. № 12. С. 14-20.
- [8] Галль Н.Р., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 6. С. 527-532.
- [9] Зандберг Э.Я., Кнатъко М.В., Палеев В.И. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 7. С. 388-392.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе  
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию  
8 февраля 1989 г.