

## Влияние атомов цезия на термическое разрушение графеновых пленок на (10-10)Re

© Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Обнаружен резкий рост температуры разрушения графенового слоя, образованного на поверхности Re(10-10), при интеркалировании под него атомов цезия. Температура разрушения пленок возрастает почти на 500 К и достигает рекордной для графена величины 2200 К.

Наноразмерные углеродные объекты — фуллерены, нанотрубки, графеновые слои (ГС) — широко изучаются в настоящее время в связи с уникальными электронными и физико-химическими свойствами [1–3]. В последние годы особенно велик интерес к графеновым пленкам в связи с успехами в их получении и измерении их электрофизических свойств, носящих весьма необычный характер [1,2]. На сегодня накоплено уже немало научной информации, касающейся графеновых пленок на различных подложках [4–12] и близких к ним нанотрубок [13], однако природа их термической стабильности и влияние на нее легирующих примесей все еще изучены очень слабо.

ГС — это двумерные валентно-насыщенные кристаллы, образующиеся на многих подложках (Ir, Pt, Rh, Ni, Re, Mo, Ru и др.) без кристаллогеометрического согласия между графеновым слоем и поверхностью металла [3,5,6,14,15]. ГС слабо связан с поверхностью металла в основном силами Ван-дер-Ваальса [9] и сохраняет как структуру [15], так и все основные физико-химические свойства, присущие базисной грани (0001) кристалла графита: работу выхода, химическую и каталитическую пассивность, низкую способность к адсорбции одиночных атомов и др. На металлической поверхности ГС не является хемосорбированными и отстоит от металла на расстояние, близкое к радиусу действия межмолекулярных сил [7], как и слои графита друг относительно друга. Между ГС и поверхностью металла могут самопроизвольно проникать и накапливаться там различные чужеродные атомы (Cs, K, Na, Ba, Pt, C, Si, Mo, Ag, Au и др.) [3,11,16] и даже молекулы C<sub>60</sub> [9]. Это явление полностью эквивалентно процессу интеркалирования чужеродных примесей в трехмерный графитовый кристалл, где графеновые слои сохраняются неизменными, но увеличивается расстояние между ними за счет внедрения туда интеркалирующих частиц [17]. В случае графена на поверхности металла ситуация аналогичная: графеновый слой также остается неизменным, но лишь отходит от поверхности, давая место интеркалирующим частицам [16].

ГС на поверхности рения образовывали при высокотемпературном ( $T = 1600$  К) науглероживании подложек химическим разложением углеродсодержащих мо-

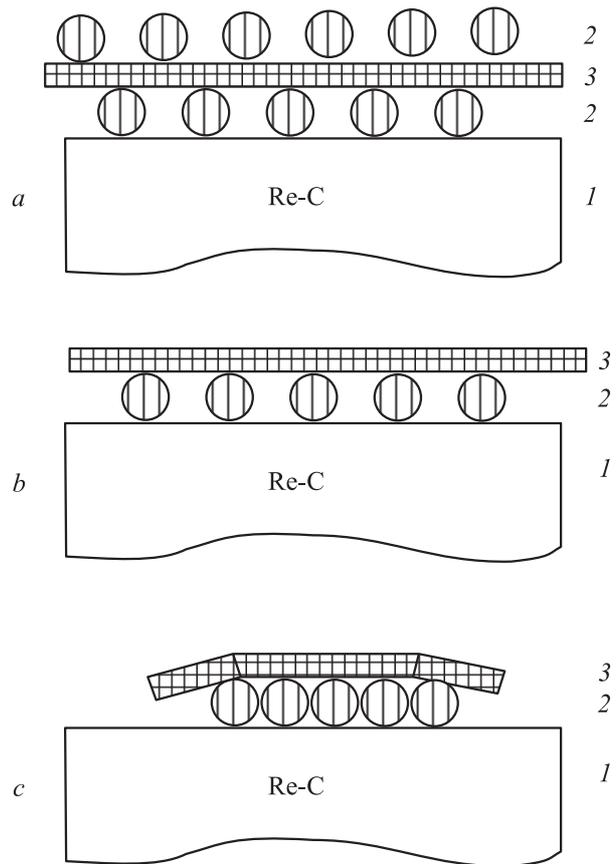
лекул бензола ( $P_{C_6H_6} = 10^{-6}$  Торр). При этом вследствие каталитического действия металла молекулы распадаются, водород десорбируется, а атомы С растворяются в объеме подложки, что сопровождается изменением электрофизических и оптических характеристик образца [18]. При достижении предельной растворимости в объеме (для образца описанных ниже размеров процесс науглероживания занимает 20–30 min) на поверхности образуется слой графена, после чего процесс науглероживания останавливается, так как молекулы C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> больше не разваливаются на сформировавшейся валентно-насыщенной поверхности графена. Непосредственным механизмом образования ГС является фазовый переход первого рода в адсорбционном слое — хемосорбированные атомы углерода конденсируются и строят графеновые островки, которые потом сливаются в сплошную пленку [19,20]. Термическое разрушение графеновых островков на рении происходит путем перехода атомов С из края островка в хемосорбированное состояние с последующим растворением в объеме подложки [3].

Все эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме ( $10^{-10}$  Торр) на атомно-чистой поверхности рения (10-10), приготовленной как описано в [18]. Образец представлял собой ленту размером  $40 \times 1 \times 0.02$  mm, прогреваемую прямым пропусканием тока. В пирометрической области (1000–2500 К) центральная часть образца длиной  $\sim 20$  mm однородна по температуре с точностью  $\Delta T = 5$  К. Для измерения состава адсорбционного слоя использовалась оже-электронная спектроскопия высокого разрешения ( $\Delta E/E \approx 0.1\%$ ) на базе призматического анализатора, позволяющего за счет специальной входной иммерсионной линзы записывать спектры непосредственно при высоких температурах вплоть до 2500 К [3]; для регистрации продуктов термодесорбции использовалась статическая масс-спектрометрия, причем образец выступал как ионизатор в поверхностно-ионизационном источнике. Атомы Cs наносились на выращенные ГС *in situ* при 300 К.

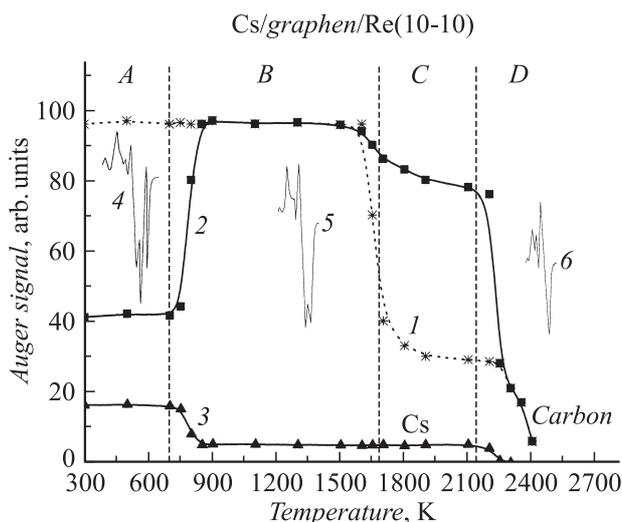
Разрушение ГС на рении без интеркалирования подобно изучено нами ранее и описано в [18]. Там показано, что при повышении температуры увеличивается предельная растворимость углерода в подложке, при этом графеновая или графитовая пленка разрушается и

углерод растворяется в металле. С увеличением концентрации атомов углерода, растворенных в объеме подложки, температура разрушения графенового слоя увеличивается. Этот процесс носит обратимый характер и протекает при нагревании подложки выше температуры науглероживания  $T_C$  (в настоящей работе  $T_C = 1600$  К). После растворения ГС на поверхности остается только хемосорбированная фаза углерода. При обратном охлаждении до  $1200 \text{ К} < T < T_C$  (при  $T < 1200$  К процесс объемной диффузии углерода замораживается) ГС быстро восстанавливается снова. Резкое охлаждение образца, например выключением тока накала ленты, позволяет сохранить ГС на поверхности в неизменном виде. Детально процесс растворения ГС описан в нашей работе [18]. Обратимое изменение оже-сигнала углерода при таком процессе иллюстрируется кривой 1 на рис. 1.

Проникновение атомов щелочных металлов, например цезия, под ГС, во многом аналогичное интеркаливанию таких атомов в межслоевое пространство графитовых кристаллов, существенно меняет ситуацию. Физические процессы интеркалирования различных атомов под ГС на металлах подробно описаны в нашем обзоре [3]. Суть этого явления состоит в том, что атомы цезия самопроизвольно проникают под графеновый слой при комнатной температуре, причем напыленные атомы Cs частично адсорбировались на внешней стороне графенового слоя, а частично интеркалировали под слой, как это представлено схематически на рис. 2, *a*. Нанесенные атомы Cs искажали форму  $C_{KVV}$  оже-сигнала графена (спектр 4 на рис. 1) за счет перетекания заряда в его валентную зону [21,22]. Хотя цезий наносился только на рабочую сторону образца, он за счет миграции, видимо, усиленной электростатическим расталкиванием, равномерно распределялся по обеим сторонам ленты,



**Рис. 2.** Схемы строения адсорбционной системы Cs–графен–Re после отжига при различных температурах: *a* — при 300 К после нанесения атомов Cs до насыщения, *b* — после отжига при 800 К, *c* — после отжига при 1700 К и частичном разрушении графена (*1* — Re подложка, *2* — атомы Cs, *3* — графеновый слой).

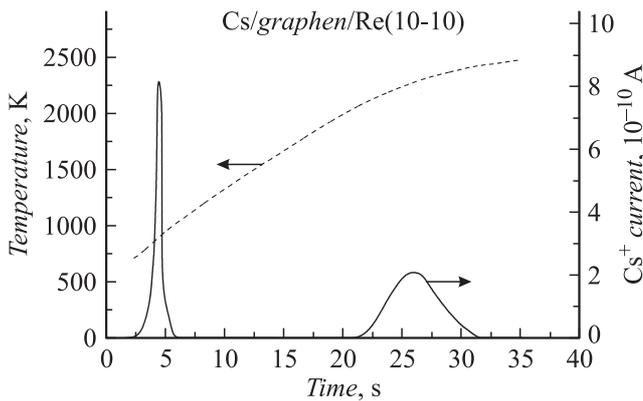


**Рис. 1.** Изменение оже-сигналов углерода (кривые 1 и 2) и цезия (3) при ступенчатом отжиге ГС на (10-10)Re (*1*) и ГС на (10-10)Re с интеркалированным до насыщения Cs (2 и 3). 4–6 — форма  $C_{KVV}$  оже-линии углерода в соответствующих состояниях. Спектры записывались непосредственно при высоких температурах указанных на графике.

как это было показано нами ранее в специальных опытах [18].

При нагреве образца атомы Cs, расположенные на внешней стороне графенового слоя, десорбируются, а интеркалированные оказываются замурованными вплоть до очень высоких температур, что подтверждается как опытами с помощью оже-спектроскопии, так и масс-спектрометрическими измерениями. Так, на рис. 3 видно, что имеют место две температурных области термической десорбции Cs, нанесенного на графен. Первая область соответствует десорбции атомов Cs с внешней поверхности графена ( $\alpha$ -фаза) и имеет место при  $\sim 800$  К; при этой температуре цезий десорбируется практически со всех металлических и пленочных подложках [20]. Вторая, высокотемпературная, область соответствует выходу атомов Cs из-под термически разрушающихся графеновых островков ( $\gamma$ -фаза). Качественно подобная последовательность наблюдается для всех металлов, на поверхности которых наблюдались графеновые слои (Ir, Re, Ni, Pt, Rh, Mo . . .) [3].

Однако оказалось, что на рении процессы протекают более сложным образом. Если интеркалировать цезий



**Рис. 3.** Термодесорбционный спектр ионов Cs<sup>+</sup>, десорбирующихся с поверхности ГС на (10-10)Re с нанесенным на нее до насыщения Cs при 300 К.

под графеновый слой, то закономерности растворения углерода резко меняются (рис. 1, кривая 2). При 300–800 К оже-сигнал углерода „заэкранирован“ атомами Cs с концентрацией  $N_{Cs} \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , расположенными поверх графена, в адсорбированном состоянии (см. схему на рис. 2, а), а „графитовая“ форма оже-линии  $S_{KVV}$  существенно искажена передачей Cs части заряда в графеновый слой [21,22]. При  $T = 800 \text{ K}$  атомы Cs из адсорбированного состояния десорбируются, при этом оже-сигнал углерода возрастает в  $\sim 2$  раза (кривая 2 на рис. 1), а в спектре ТДС появляется низкотемпературный пик Cs ( $\alpha$ -фаза на рис. 3). Затем вплоть до температуры науглероживания (1600 К) интенсивность оже-сигнала углерода остается неизменной, свидетельствуя о постоянстве его поверхностной концентрации. Расщепления в высокоэнергетической части  $S_{KVV}$  оже-линии практически исчезают (спектр 5 на рис. 1), и форма оже-линии становится характерной для чистого графена, так как количество Cs в интеркалированной фазе мало:  $N_{Cs} \approx 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , что слабо влияет на форму оже-спектра углерода. Эта форма неизменна во всей рассматриваемой температурной области, так что можно заключить, что графеновый слой присутствует на поверхности и остается неизменным; структура адсорбционного слоя, по-нашему мнению, соответствует схеме на рис. 2, б.

При  $T > 1650 \text{ K}$  происходит резкое уменьшение оже-сигнала углерода; при этом оже-сигнал подложки несколько возрастает, а сигнал цезия остается практически неизменным. Если бы цезия не было, то при этой  $T$  весь графеновый слой растворился бы в объеме подложки. Однако в нашем случае растворяется лишь его часть (приблизительно 60%), а остальная часть ( $\sim 40\%$ ), содержащая весь интерлированный цезий, остается на поверхности (схема на рис. 2, с). В термодесорбционном спектре при этой температуре выброса цезия не наблюдается.

Указанное состояние адсорбционной системы остается стабильным вплоть до 2200 К, когда происходит

новое резкое изменение интенсивности оже-сигнала углерода: он уменьшается почти в 2 раза, а его форма становится чисто карбидной (спектр 6 на рис. 1). Оже-сигнал цезия при этом падает до нуля и теряется в шумах, а в спектре ТДС появляется мощная фаза десорбирующихся ионов Cs<sup>+</sup> ( $\gamma$ -фаза на рис. 3).

Обсудим указанные результаты. Отметим еще раз, что сам по себе факт задержки термодесорбции цезия из-под графена более чем на 1000 К по сравнению с его десорбцией с открытой поверхности металла или с графена известен, наблюдался ранее на многих подложках (Ir, Pt) и многократно описан и обсужден нами [3,16]. Новым и неожиданным оказывается другое — резкое увеличение термостойкости самих графеновых островков. В самом деле, сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 1, легко видеть, что интеркалированный цезий препятствует разрушению островков графена, повышая их термическую стабильность почти на 500 К. При этом температура разрушения графенового слоя достигает рекордной величины — 2200 К, существенно более высокой, чем на всех других подложках [3].

Механизм этого процесса пока не полностью ясен. Тем не менее попробуем предложить физическую модель, объясняющую полученные результаты. Рассмотрим процесс на атомном уровне. При  $T > 1200 \text{ K}$  имеет место динамическое равновесие между углеродом, растворенным в объеме металла и хемосорбированным на его поверхности с одной стороны, так и между хемосорбированной фазой углерода и графеновыми островками с другой стороны, аналогично тому, как это наблюдалось ранее на иридии [23] и на никеле [3]. Условием равновесия является равенство химических потенциалов обеих фаз

$$\mu_{\text{chem}} = \mu_{\text{gr}}, \tag{1}$$

которое, исходя из принципа детального равновесия, можно заменить равенством потоков атомов углерода  $\nu_{\text{gs}}$  и  $\nu_{\text{sg}}$  с краев графеновых островков в хемосорбированную фазу и обратно

$$\nu_{\text{gs}} = \nu_{\text{sg}}, \tag{2}$$

или в аррениусовском приближении

$$N_s C_{\text{sg}} \exp[-E_{\text{sg}}/kT] = N_{\text{edge}} C_{\text{gs}} \exp[-E_{\text{gs}}/kT], \tag{3}$$

где  $N_s, N_{\text{edge}}$  — концентрации углерода в хемосорбированной фазе и на краях графеновых островков,  $C_{\text{gs}}, C_{\text{sg}}$  — предэкспоненциальные множители, а  $E_{\text{gs}}$  и  $E_{\text{sg}}$  — энергия активации перехода атомов углерода из графена в хемосорбированное состояние и обратно. Величина  $E_{\text{gs}}$ , энергия активации растворения островков, определена нами ранее и составляет  $\sim 3.2 \text{ eV}$  [24]. Когда температура становится выше температуры науглероживания, твердый раствор рений-углерод делается насыщенным, избыточный хемосорбированный углерод с поверхности уходит в объем подложки, и  $N_s$  падает. Это

нарушает условие (3), и графеновые островки начинают растворяться.

Интеркалированный цезий может влиять на энергию активации растворения островков. Действительно, интеркалированные атомы цезия заряжены положительно, а углерод, хемосорбированный на рении, несет отрицательный заряд. С другой стороны, отрыв атома С от края графенового слоя в монокристалле графита составляет  $E \approx 6 \text{ eV}$  [8], а измеренная на рении существенно более низкая величина связана с ослаблением С–С-связей из-за химического взаимодействия между валентно-ненасыщенными краями графеновых островков и поверхностью металла. Когда интеркалированный цезий, ранее „размазанный“ на всей поверхности, собирается под графеновыми островками, занимающими теперь лишь около 40% площади (см. выше), он, видимо, способен оторвать края этих островков от металла, создавая сэндвичевую структуру „Re-Cs-графен“. При этом ослабляющее влияние подложки на край графенового островка резко уменьшается, и для отрыва атома С требуется энергия  $\sim 6 \text{ eV}$ , что соответствует экспериментально наблюдаемой величине.

Другой возможной причиной увеличения термостабильности графеновых островков является понижение за счет цезия активационного энергетического барьера для выхода атомов углерода из объема на поверхность, что в свою очередь увеличивает величины поверхностной концентрации углерода в хемосорбированной фазе. Тем самым увеличивается поток атомов углерода на края графеновых островков, что повышает их термическую стабильность.

Известно, что поверхностные примеси способны активно воздействовать на процессы выделения [25]. В частности, нами было показано, что хемосорбция атомов Si и S на поверхности рения способна существенно замедлить или ускорить выделение растворенного в объеме углерода [26]. Можно ожидать, что такое же влияние окажет и хемосорбированный цезий, находящийся в интеркалированном положении между графеном и поверхностью металла. Отметим, что в обычных условиях изучить этот эффект затруднительно, вплоть до полной невозможности, так как цезий вне интеркалированной фазы термически десорбируется с любой поверхности в интервале 800–900 К. Разумно предположить, что наличие интеркалированного цезия увеличивает время жизни хемосорбированного атома С на поверхности, что приводит к росту потока таких атомов на край островка. Это в свою очередь затрудняет его разрушение и тем самым повышает термическую стабильность. В пользу этого предположения говорит и разнонаправленность зарядов цезия, хемосорбирующегося в виде положительных ионов и атомов С, которые, видимо, несут небольшой отрицательный заряд, так как повышают работу выхода грани (10-10)Re на 0.1 eV [18].

Таким образом, наблюдалось резкое увеличение термической стабильности графеновой пленки на рении при интеркаляции под нее атомов Cs. Температура

разрушения пленки повысилась с 1700 до 2200 К и стала близка к температуре сублимации графита. Предложена физическая модель, объясняющая указанные явления.

## Список литературы

- [1] Гейм А.К. // УФН. 2011. Т. 181. № 12. С. 1284–1298.
- [2] Новоселов К.С. // УФН. 2011. Т. 181. № 12. С. 1299–1309.
- [3] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Intern. J. Mod. Phys. B. 1997. Vol. 11. N 16. P. 1865–1911.
- [4] Shelton J.C., Patil H.R., Blakely J.M. // Surf. Sci. 1974. Vol. 43. P. 493–505.
- [5] Eizenberg M., Blakely J.M. // Surf. Sci. 1979. Vol. 82. P. 228–236.
- [6] Hu Zi-Pu, Ogletree D.F., Van-Hove M.A., Somorjai G.A. // Surf. Sci. 1987. Vol. 180. P. 433–459.
- [7] Rossei R., De Crescenzi M., Sette F., Quaresima C., Savoia A., Perfetti P. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. P. 1161–1164.
- [8] Tontegode A.Ya. // Prog. Surf. Sci. 1991. Vol. 38. P. 1–201.
- [9] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usuf'ov M.M. // Phys. Rev. B. Lett. 1995. Vol. 74. N 5. P. 758–760.
- [10] Tilley B., Aizava T., Souda R., Hayami W., Otani S., Ishizawa Y. // Sol. Stat. Commun. 1995. Vol. 94. P. 685–693.
- [11] Nagashima A., Itoh H., Ichinokava T., Oshima C., Otani S. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 4756.
- [12] Usachov P., DObrovtorskii A.M., Varykhalov A., Rader O., Gudat W., Shikin A.M., Adamchuk V.K. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 085403.
- [13] Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Chuvilin V.L. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 235401 (1–7).
- [14] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 663–667.
- [15] Waqar Z., Makarenko I.V., Titkov A.N., Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Dumas Ph. // JMR. 2004. Vol. 19. N 4. P. 1058–1061.
- [16] Тонтегоде А.Я., Рутьков Е.В. // УФН. 1993. Т. 163. № 11. С. 57–74.
- [17] Graphite Intercalation Compounds / Ed. by H. Zabel, S.A. Solin. Springer. Ser. Mater. Sci. 1990. Vol. 14. 1992. Vol. 18.
- [18] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 185–202.
- [19] Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1984. Vol. 139. P. 155–172.
- [20] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1985. Vol. 161. P. 373–389.
- [21] Pfluger P., Oelhafen P., Kunzi N.H., Leker R., Hauser E., Ackerman K.P., Muller M., Guntherodt H.J. // Physica B + C. 1980. Vol. 32. P. 885–893.
- [22] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surf. Sci. 1990. Vol. 226. P. 381–388.
- [23] Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1983. № 10. С. 58–66.
- [24] Галль Н.Р., Лавровская Н.П., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖФТ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 105–109.
- [25] Guttman M., McLean D. Grain Boundary Segregation in Multicomponent System / In: Interfacial Segregation / Ed. by W.C. Johnson, J.M. Blakely. American Society for Metals. Metal Park. Ohio. 1979. P. 261–347.
- [26] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Thin Sol. Films. 1995. Vol. 226. P. 229–233.