

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_{60} [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_6H_6 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 ~ 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,

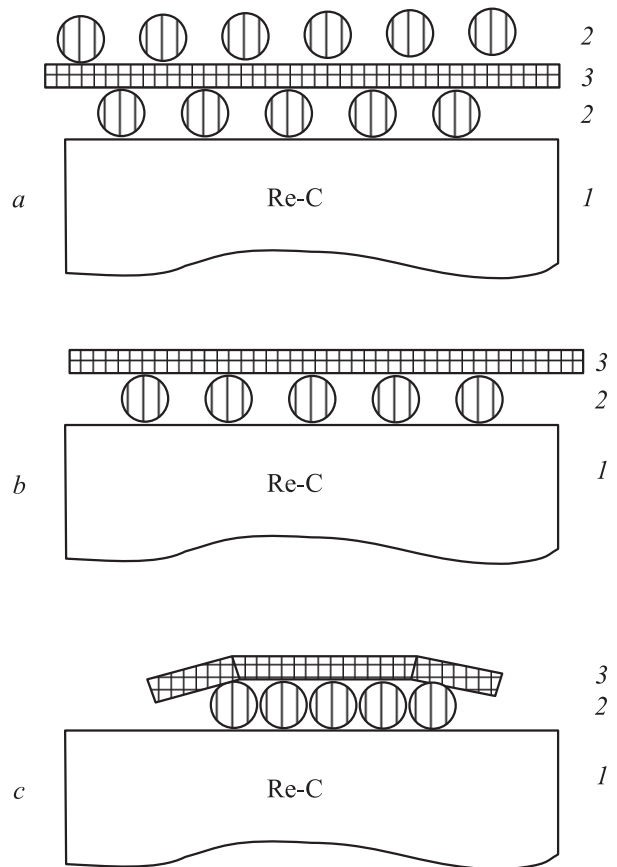


Рис. 2. Схемы строения адсорбционной системы Cs–графен–Re после отжига при различных температурах: *a* — при 300 К после нанесения атомов Cs до насыщения, *b* — после отжига при 800 К, *c* — после отжига при 1700 К и частичном разрушении графена (*1* — Re подложка, *2* — атомы Cs, *3* — графеновый слой).

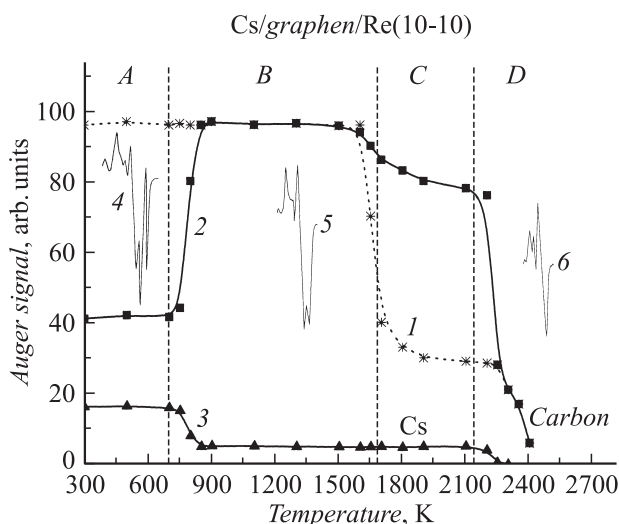


Рис. 1. Изменение оже-сигналов углерода (кривые 1 и 2) и цезия (3) при ступенчатом отжиге ГС на (10-10)Re (*1*) и ГС на (10-10)Re с интеркалированным до насыщения Cs (2 и 3). 4–6 — форма C_{KVV} оже-линии углерода в соответствующих состояниях. Спектры записывались непосредственно при высоких температурах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

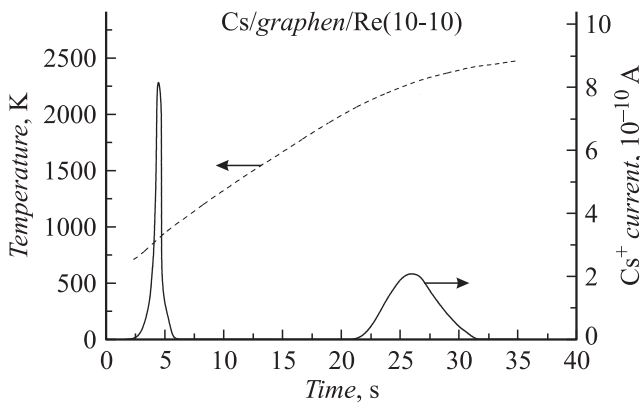


Рис. 3. Термодесорбционный спектр ионов Cs⁺, десорбирующихся с поверхности ГС на (10-10)Re с нанесенным на нее до насыщения Cs при 300 К.

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 ~ 2 раза (кривая 2 на рис. 1), а в спектре ТДС появляется низкотемпературный пик Cs (α -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⁺ (γ -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 ν_{gs} и ν_{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_{edge} — концентрации углерода в хемосорбированной фазе и на краях графеновых островков, $C_{\text{gs}}, C_{\text{sg}}$ — предэкспоненциальные множители, а E_{gs} и E_{sg} — энергия активации перехода атомов углерода из графена в хемосорбированное состояние и обратно. Величина E_{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 интеркаливании 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.