

Роль краевых атомов графеновых островков на металлах в процессах их зарождения, роста и интеркалирования щелочными металлами

© Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 8 августа 2008 г.
В окончательной редакции 2 декабря 2008 г.)

Проанализировано влияние краевых атомов углерода в островках графена на поверхности металла на кинетику зарождения, роста и разрушения этих островков, а также многослойной графитовой пленки. Показано, что роль краевых атомов необходимо учитывать и при описании равновесных процессов в многофазных системах углерод–металл. Предложен единый механизм интеркалирования графеновых островков на металлах атомами щелочных металлов и выхода этих атомов из-под слоя при изменении температуры.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“, подпрограмма „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект 2-13 и П.28).

PACS: 61.46.+w, 68.35.Bs

1. Введение

Графеновые слои — монослойные углеродные пленки графитовой структуры на поверхности металлов — замечательные объекты, по сути, реально существующие двумерные кристаллы. Известно, что графен образуется на многих металлах: Ni(111) [1], Pd(100) [2], Pd(111) [2], Mo(110) [3], Re(1010) [4], Ir(111) [5], Pt(111) [6] и их карбидах [7–9], т.е. на подложках с разной кристаллогеометрией поверхности. С помощью разнообразных методов — сканирующей туннельной микроскопии [8], определения энергетических потерь электронов при скользящем падении с преобразованием Фурье (SEELFS) [9], дифракции медленных электронов (ДМЭ) [10] — было показано, что образующиеся слои действительно имеют графеновую структуру. Кроме того, многие свойства пленки графена, образованного на существенно различных подложках, такие как работа выхода, каталитические и адсорбционные свойства и др., совпадают или очень близки к соответствующим свойствам для монокристалла графита [7]. Природа связи между графеновой пленкой и металлом оригинально рассмотрена в [7], где проведен анализ экспериментальных результатов работ [9,10], в которых методами SEELFS и ДМЭ изучена система графен на Ni(111) и на Pt(111). Найденные расстояния L между центрами углеродных атомов графенового слоя и центрами поверхностных атомов составили: для Ni(111) — 2.80 Å [9], для Pt(111) — 2.45 Å [10]. Эти результаты позволили автору работы сделать вывод о том, что валентно-насыщенный слой графена связывается с поверхностью металла лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса, поскольку для сильной химической связи

характерны гораздо меньшие значения L . Пленка графена „не замечает“ структуру поверхности металла, она как бы „приподнята“ над поверхностью подложки. Слабая связь графен–металл позволяет чужеродным атомам легко проникать под графеновую пленку [11] (см. раздел 7).

Таким образом, графен на металле можно рассматривать, видимо, как двумерный кристалл: в графеновой сетке имеются прочные ковалентные силы связи между атомами углерода, в то время как сама „сетка“ связана с поверхностью металла слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Однако краевые атомы графеновых островков входят в валентно-насыщенную сетку лишь частично и обладают оборванными связями, которые способны замкнуться на металл и образовать с ним сильные хемосорбционные связи. Именно через эти атомы графеновые островки контактируют с подложкой, именно через них осуществляется обмен атомами С между графеновой и хемосорбированной фазами поверхностного углерода. Настоящая работа направлена на выявление роли краевых атомов углерода в графеновых островках во многих физико-химических процессах, протекающих в системах Me–С в широком интервале температур.

2. Эксперимент

Исследования проводились в сверхвысоковакуумном ($p \sim 10^{-10}$ Torr) Оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [12]. В качестве образцов использовались поликристаллические иридиевые и родиевые ленты размером $1 \times 0.02 \times 40$ mm, прогреваемые переменным током. Ленты очищались попеременным прогревом в

сверхвысоком вакууме при температуре 2200 К для иридия и 1700 К для родия и в атмосфере кислорода ($p_{O_2} \sim 10^{-6}$ Torr); после очистки на поверхности ленты наблюдались лишь Оже-пики соответствующего металла. Одновременно с очисткой ленты текстурировались, и на поверхность выходила плотноупакованная грань (111) с работой выхода $e\phi = 5.75$ eV для иридия (величина, типичная для этой грани [12–14]) или $e\phi = 4.95$ eV для родия. По данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани по отношению к поверхности составляла 99.9%, измерения с помощью сканирующей туннельной микроскопии показали, что средний размер блоков составляет ~ 20 – 30 μm . Температура ленты измерялась микропирометром, точность измерения абсолютной температуры составляла ~ 10 К, а однородность температуры вдоль ленты — лучше чем ± 5 К. В непирометрической области температура оценивалась линейной экстраполяцией пирометрической кривой. Двумерный графеновый слой на поверхности иридия создавался по методике, описанной в [12]: углерод на поверхность иридия наносился адсорбцией молекул бензола на нагретой до ~ 1700 К поверхности металла. Молекулы бензола, поступающие на поверхность металлического образца при $T = 1600$ – 1800 К, разлагаются, водород десорбируется, а углерод остается в адслое. В объеме иридия атомы С не растворяются и строят на поверхности двумерные графитовые островки, которые при слиянии дают сплошную графитовую пленку строго монослойной толщины. В этом случае двумерность пленки обеспечивается автоматически: на пассивном графитовом слое молекулы C_6H_6 не адсорбируются и не разваливаются, тем самым поступление углерода в адслой прекращается. После завершения науглероживания пары бензола откачивают и все дальнейшие измерения проводят в сверхвысоком вакууме.

В случае родия углерод, поступающий на поверхность при $T = 1200$ – 1500 К, вначале проникает в объем металла, где находится в форме твердого раствора. По достижении предельной растворимости на поверхности образуется графеновый слой, который препятствует распаду молекул бензола, а следовательно, и дальнейшему поступлению углерода в систему. После откачки паров бензола распределение углерода между объемом и поверхностью определяется равновесными или кинетическими процессами сегрегации и растворения в зависимости от температуры и условий науглероживания (см. разделы 5 и 6).

Цезий напылялся однородно на всю поверхность ленты из специального протяженного источника. После тренировки источника в напыленных слоях не регистрировалось никаких Оже-пиков, кроме пиков цезия. Использовался Оже-пик родия с $E = 302$ eV, для иридия — триплет Оже-пиков с $E = 154, 162, 171$ eV, а для цезия — пик с $E = 563$ eV; за интенсивность Оже-сигналов во всех случаях принимался полный размах пиков от нижнего до верхнего выброса (peak-to-peak). Доля

площади поверхности, занятая графеновыми островками, определялась методом каталитической диссоциации молекул CsCl, детали эксперимента описаны в нашей работе [5].

3. Зарождение и рост графеновых островков

В работе [14] был открыт фазовый переход первого рода в углеродном слое на Ir(111), в результате которого двумерный хемосорбированный „газ“ на поверхности иридия образует графеновые островки. При достаточно высоких температурах (1650–1950 К) графеновые островки находятся в динамическом равновесии с углеродным „газом“ на поверхности (в объеме иридия углерод практически не растворяется). При поступлении извне нового углеродного материала островки растут по площади, затем сливаются и образуют сплошной графеновый слой.

В дальнейшем показано, что фазовый переход в углеродном слое — типичная ситуация для многих систем Me–C. Однако в литературе практически полностью отсутствует рассмотрение самых начальных стадий роста графеновых островков: их образование должно сопровождаться формированием углеродных кластеров неграфитовой структуры — двойки, тройки и т.д. Разумно ожидать, что для образования графенового островка потребуется заметное количество атомов углерода. В теоретической работе [13] дана оценка количества атомов углерода в островке, когда его уже можно в какой-то мере считать графеновым — это несколько десятков атомов углерода. Очевидно также, что краевые атомы углерода в графеновом островке могут химически связываться с атомами металла-подложки, и их нельзя отнести к графеновой фазе углерода — связь отдельного атома углерода с иридием составляет очень большую величину ~ 6 eV [12]. Это можно проиллюстрировать рис. 1, где схематично показано количественное изменение структуры углеродного слоя при переходе от отдельных атомов к графеновым островкам. За более

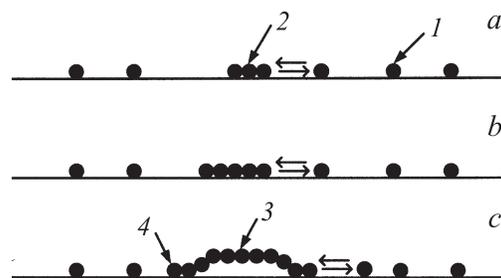


Рис. 1. Модельное представление зарождения графенового островка на иридии с ростом концентрации углерода на поверхности (от *a* к *c*). 1 — хемосорбированный углеродный „газ“, 2 — кластеры углерода, 3 — графитовая фаза, 4 — краевые атомы углерода в островке графена.

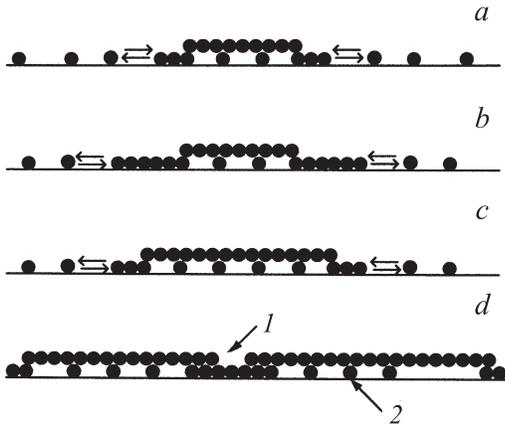


Рис. 2. Модельное представление роста графеновых островков при увеличении общего количества углерода на поверхности за счет его напыления или за счет выделения из объема металла. *a–b* — увеличение количества „неграфитовых“ атомов углерода на краю островка, *b–c* — переход части краевых атомов углерода в графитовую фазу (островок вырос по площади), *c–d* — графеновый слой с „неграфитовыми“ атомами на краях слившихся островков (1) и хемосорбированный углеродный „газ“ под слоем графена (2).

подробным рассмотрением отсылаем читателя к работам [15–24].

По мере роста островков графена по площади за счет поступления на поверхность новых атомов углерода происходит увеличение потока углеродных атомов на периметр графеновых островков; это ведет к встраиванию краевых атомов углерода в графеновую сетку и росту площади островка (рис. 2). Увеличение площади графеновых островков принципиально не отличается от схемы зарождения самих островков, показанной на рис. 1, — по сути, это типичный фазовый переход первого рода.

Указанное выше можно подкрепить экспериментом. В наших работах [15,16] были измерены с высоким разрешением Оже-спектры углерода при его напылении на грани (100) и (111) иридия. Отметим, что форма Оже-спектра углерода крайне чувствительна к его химическому состоянию и в целом ряде работ используется как удобный индикатор, позволяющий легко отличить, например, карбид от графита или адсорбированных фуллеренов [25]. Оже-спектры измерялись при понижении температуры образца до комнатной, поэтому концентрацией хемосорбированного углеродного „газа“ на иридии можно было пренебречь по сравнению с общим количеством углерода в островках. Оказалось, что на начальных стадиях до степени покрытия $\theta \sim 0.3$ ($\theta = 1$ — это сплошной слой графена) форма Оже-спектра непрерывно меняется с ростом θ и при $\theta > 0.3$ уже становится типичной для графита [15,16]. Поэтому когда островки графена еще маленькие, количество „неграфитовых“ атомов углерода на краях островков соизмеримо с количеством атомов углерода, которые можно отнести

к фазе графена, а в ряде случаев может превышать эту величину. В этом случае форма Оже-спектра углерода является суперпозицией от атомов углерода в разных его химических состояниях. По мере роста островков роль краевых атомов в формировании Оже-спектров ослабевает, и форма Оже-линии становится „графеновой“ или „графитовой“.

Таким образом, наличие „неграфенового углерода“ в островках графена является неотъемлемой частью таких островков. Даже когда островки сливаются, образуемый шов, видимо, никогда не будет идеальным: там будет присутствовать „неграфитовый“ углерод. Скорее всего, именно через этот шов (дефект слоя) и проникают чужеродные атомы под графитовую пленку при интеркарировании; этот дефект играет, видимо, очень важную роль в процессах роста многослойных пленок графита (см. раздел 6).

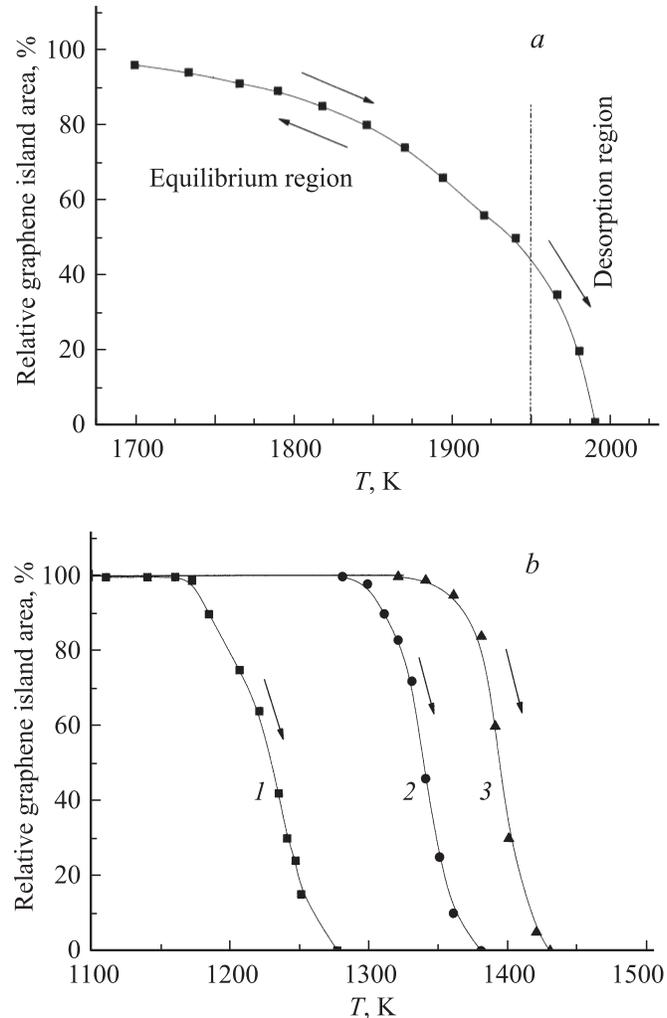


Рис. 3. Температурная зависимость равновесной относительной площади S_0 . *a* — для пленки графена на Ir(111); *b* — для пленки графена на Rh(111), концентрация растворенных атомов углерода в объеме металла, at.%: 1 — 0.005, 2 — 0.008, 3 — 0.025.

4. Равновесие двух фаз: графитовые островки—хемосорбированный углеродный „газ“

Во всех изученных нами системах Me—C всегда имелся диапазон температур $\Delta T \sim 423\text{--}573\text{ K}$, в котором на поверхности наблюдалось динамическое равновесие островков графена с углеродным „газом“, т.е. с двумерной хемосорбированной фазой углерода. В случае иридиевой подложки из-за исчезающе малой растворимости углерода в объеме металла можно рассматривать только эти две фазы; для всех остальных металлов следует учитывать еще и роль атомов C, растворенных в объеме подложки. На рис. 3, *a* и *b* приведены равновесные кривые $S_0 = f(T)$, где S_0 — относительная площадь графеновых островков для систем Ir(111)—C и Rh(111)—C. В случае иридия равновесие наблюдается в диапазоне температур 1650—1950 K (при $T > 1950\text{ K}$ углерод начинает активно десорбироваться с поверхности [12]). В случае родия равновесие наблюдается при более низких температурах, при этом положение экспериментальной кривой $S_0 = f(T)$ существенно зависит от концентрации растворенного в объеме родия углерода (рис. 3, *b*). Зависимость $S_0 = f(T)$ для системы Pt—C можно найти в работе [6].

Все равновесные кривые хорошо воспроизводятся; при переходе от одной температуры к другой новое равновесное состояние достигается за малые времена, не превышающие секунды даже на нижней границе исследованных температурных диапазонов. Это указывает на высокую миграционную подвижность атомов углерода как на поверхности, так и в объеме тонких металлических образцов в согласии с данными [26]. Очевидно, в процессе обмена атомами между графеновыми островками и двумерным углеродным газом „посредниками“ выступают краевые атомы углерода в островках (рис. 1 и 2).

5. Термическое разрушение графеновых островков

Данный вопрос был подробно рассмотрен нами в работе [17]. Основным результатом проведенных исследований состоит в том, что температура разрушения графеновых островков сильно меняется при переходе от одного металла к другому. Так, самыми термостойкими являются островки графена на иридии (температура их разрушения $T > 1650\text{ K}$); наименьшей термостойкостью они обладают на никеле, разрушаясь уже при 950 K. Полученные результаты подтверждают роль химической связи краевых атомов углерода с металлом: за счет этой связи ослабляется связь атомов углерода с графеновым островком, и величина этого ослабления зависит от природы металла. Для сравнения в случае монокристалла графита, где никакой подложки нет, отрыв краевого атома углерода требует нагрева образца до $T > 2200\text{ K}$.

Интересно отметить существенные различия в поведении интеркалированных графена и графита. Так, цезий, интеркалированный в многослойную пленку графита или в графитовый монокристалл, при экспонировании на воздухе полностью окисляется, а Cs, интеркалированный под графен, остается в металлической форме даже после многосуточного экспонирования на атмосфере при комнатной температуре. Действительно, края графитовых „сеток“ открыты и не защищают атомы Cs от контакта с кислородом воздуха, тогда как замкнутые края графеновых островков предохраняют интеркалированный цезий от окисления.

6. Механизм роста пленки графита на металлах

Известно, что углерод удивителен еще и тем, что строит толстую графитовую пленку на поверхности металлов путем выделения его из пересыщенного твердого раствора. В наших работах [18–20] подробно описан этот факт, а в работе [21] сделана попытка предложить механизм этого явления без учета краевых атомов углерода в графеновых островках. Рассмотрим более совершенный вариант этой модели. Физадсорбционная природа связи графен—металла не препятствует вновь выделяющемуся углероду из объема металла строить очередной графитовый слой. Где же зарождаются островки второго слоя графита? На рис. 2 показана ситуация завершения строительства первого слоя графена. Сам стык островков с наличием „неграфитового“ углерода (см. *1* на рис. 2) является, по всей видимости, тем дефектом (готовым зародышем), который даст рост второго слоя графита при увеличении концентрации углерода на поверхности за счет его выделения из объема металла. При этом, если мысленно убрать первый слой графена (рис. 2), то рост второго слоя пойдет по сценарию роста первого слоя (рис. 1). Отметим, что при наличии заметного количества растворенного углерода в металле ($\sim 0.5\text{--}1.0\text{ at\%}$), это характерно, например, для системы Ni—C, время строительства каждого нового слоя графита для $T = \text{const}$ одно и то же [20]. Другой важный момент — второй зарождающийся слой графена неизбежно должен занять свое законное положение, т.е. приподняться на расстояние, характерное для действия сил Ван-дер-Ваальса. Из-за этого первый слой неизбежно удаляется от поверхности еще дальше и теряет свои „родные“ краевые атомы, которые пошли на строительство второго слоя (рис. 4).

Данный механизм подтверждается опытами по выделению углерода из объема рения, описанными в работе [21], когда под первым слоем имеется заметная концентрация атомов Cs (см. раздел 7 и рис. 5). Химически связанные края графеновых островков удерживают цезий, и он десорбируется с поверхности только при разрушении островков при $T > 2000\text{ K}$! Ситуация резко меняется, если температуру такого образца, нагретого

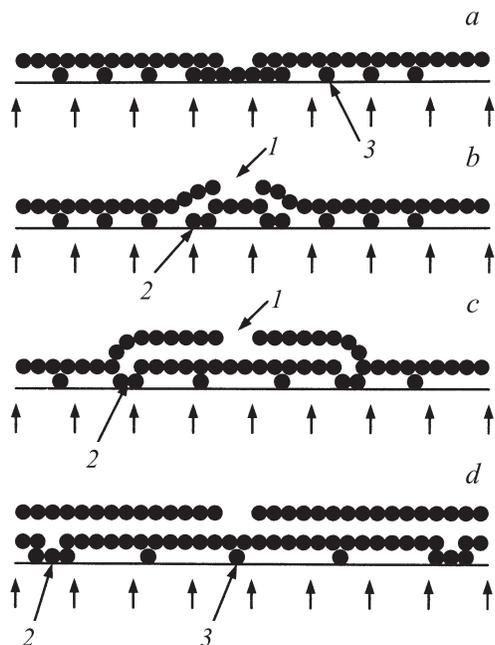


Рис. 4. Модельное представление роста толстой пленки графита на металле путем выделения углерода из объема науглероженного образца. 1 — „зазор“ между графеновыми слоями, 2 — краевые атомы углерода, которые обеспечивают рост третьего слоя графена, 3 — хемосорбированный углеродный „газ“ на металле. *a* — завершение строительства первого слоя графена, *b* — зарождение второго слоя графена и образование „зазора“ 1, через который затем происходит интеркалирование слоя, *c* — дальнейший рост второго слоя графена, *d* — образование двух слоев графита на металле.

до $T \sim 1900$ К, понизить до $T \sim 1300$ – 1500 К, когда происходит рост толстой пленки графита. В этом случае второй слой графена „размывает“ края первого слоя, и цезий десорбируется с поверхности (рис. 4, *b*). Отметим, что цезий невозможно удержать между слоями графита в монокристалле при его нагреве — там графитовые края открыты, и атомы цезия легко покидают графит при его нагреве при $T = 1000$ – 1200 К.

Представляет также интерес выяснить, как вырастить толстую пленку графита на иридии — металле, не растворяющем в своем объеме углерод? Для этого можно использовать разработанный нами источник атомарного углерода [22]. Если напылять атомы углерода на слой графена на Ir(111) при $T \geq 1000$ К, то они проникают под этот слой, и непосредственно на поверхности металла зарождается второй слой графена по тому же механизму, по которому происходит и рост первого слоя. Отличие системы Ir(111)–С от систем Me–С, где толстая пленка графена вырастает путем выделения углерода из объема пересыщенного твердого раствора, состоит в следующем. Во-первых, не удастся обеспечить равномерный во времени рост многослойной пленки графита, так как на рост последующего слоя требуется все большее время из-за конкуренции двух процессов —

термической десорбции атома С с поверхности графита и его диффузии сквозь графит до самого „дна“ растущей многослойной пленки. Во-вторых, при более низких температурах ($T < 1000$ К) атомы углерода охотно соединяются друг с другом, образуя кластеры, при этом поверх первого слоя графена растет неупорядоченная углеродная пленка [23].

7. Образование дефекта в графеновом слое, необходимого для интеркалирования пленки чужеродными атомами

Явление интеркалирования графеновых пленок на металлах было открыто в [24] для атомов калия и подробно изложено в обзоре [11] для многих атомов и молекул C_{60} . В настоящей работе остановимся только на одном вопросе: через какой дефект атомы щелочных металлов проникают под графеновую пленку. Воспользуемся рис. 4 и тем фактом, что атомы Cs и K, например, проникают под графеновую пленку только при низких температурах $T < 300$ – 600 К. В этом случае при понижении температуры углеродный „газ“ под графеновым слоем, концентрация которого при высоких температурах может быть заметной (для Ir(111) при $T \sim 1800$ К степень покрытия $\theta \sim 0.2$), даст рост второго слоя графена, и при этом образуется „зазор“ (рис. 4, *b*), через который происходит диффузия адатомов Cs под графеновую пленку (рис. 5, *a*). Наличие описанного выше дефекта позволяет ответить на давний „большой“ вопрос о несимметрии входа-выхода атомов под пленку графена: атомы Cs, например, легко уходят под слой графена на иридии при 300 К, а полностью выходят из-под слоя только при $T \geq 2000$ К. Действительно, нагрев

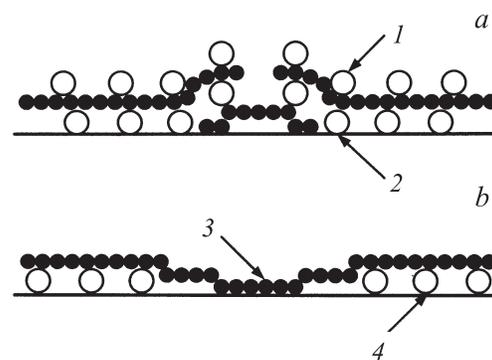


Рис. 5. Модельное представление механизма интеркалирования графенового слоя атомами щелочных металлов. *a* — при низких температурах: 1 — адатомы Cs на поверхности графена, 2 — адатомы Cs, продиффундировавшие под слой графена через дефект. *b* — после подъема температуры до $T \geq 1000$ К: 3 — краевые „неграфитовые“ атомы углерода, Cs с поверхности графена десорбировался, а часть адатомов Cs оказалась в ловушке (4), так как края графенового слоя „замкнулись“ на металл. Углеродный хемосорбированный „газ“ не показан.

образца приводит к разрушению второго слоя, и края первого слоя снова замыкаются на металл — тот цезий, который не успел выйти из-под графена, при нагреве металла окажется в ловушке и будет десорбироваться при разрушении графенового слоя (рис. 5, *b*). Детальному механизму интеркалирования графеновых пленок на Rh(111) атомами Cs и K будет посвящена отдельная работа.

Список литературы

- [1] M. Eizenberg, J.M. Blakely. Surf. Sci. **82**, 228 (1979).
- [2] J.C. Hamilton, J.M. Blakely. Surf. Sci. **91**, 199 (1980).
- [3] E.J. Gillet. Less-Common. Met. **71**, 277 (1980).
- [4] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **8**, 58 (1986).
- [5] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **52**, 921 (1982).
- [6] Е.В. Рутьков. ЖТФ **63**, 3, 122 (1993).
- [7] A. Ya Tontegode. Prog. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
- [8] Z. Klusek, W. Kozlowski, S. Patta, E.V. Rut'kov, N.R. Gall, Z. Wagur, J.S. Burnell-Gray, I.V. Makarenko, A.Ya. Tontegode, A.N. Titkov. Appl. Surf. Sci. **252**, 1221 (2005).
- [9] R. Rosei, M. De Crescezi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia, P. Perfetti. Phys. Rev. B **28**, 1161 (1983).
- [10] Zi-pu Hu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai. Surf. Sci. **180**, 433 (1987).
- [11] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков. УФН **163**, 11, 57 (1993).
- [12] Н.Р. Галль, М.С. Кобрин, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность **9**, 21 (1984).
- [13] Н.Д. Потехина. Поверхность **4**, 14 (1987).
- [14] Э.Я. Зандберг, А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов. ЖТФ **41**, 2420 (1971).
- [15] В.Н. Агеев, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Н.А. Холин. ФТТ **23**, 2248 (1981).
- [16] В.Н. Агеев, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Н.А. Холин. ФТТ **24**, 780 (1982).
- [17] Н.Р. Галль, Н.П. Лавровская, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **74**, 2, 105 (2004).
- [18] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ **27**, 2351 (1985).
- [19] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов, Н.Р. Галль. ЖТФ **62**, 10, 158 (1992).
- [20] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 10, 102 (1994).
- [21] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ **29**, 1306 (1987).
- [22] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, P.V. Kuznetsov, R.N. Gall. J. Chem. Vapor Deposition **6**, 7, 72 (1997).
- [23] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Кинетика и катализ **29**, 1196 (1988).
- [24] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **18**, 1122 (1981).
- [25] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков, Ю.С. Грушко. Письма в ЖЭТФ **57**, 712 (1993).
- [26] Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1976). 558 с.