

Изучение топографии двумерной графитовой пленки на (1010)-рении методом сканирующей туннельной микроскопии

© Л.Н. Болотов, З. Вакар, Н.Р. Галль, И.В. Макаренко, Е.В. Рутьков, А.Н. Титков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 19 января 1998 г.)

Двумерная графитовая пленка (ДГП) на поверхности (10 $\bar{1}$ 0)-рениа создавалась в сверхвысоком вакууме путем адсорбции паров бензола на нагретом до $T = 1800$ К металле. С помощью Оже-спектроскопии высокого разрешения было показано, что пленка действительно имеет графитовое строение и монослойную толщину. Топография поверхности исследовалась на воздухе с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Подтверждена монослойная толщина пленки и показано, что ДГП имеет сложную топографию в виде многочисленных холмов с линейными размерами ~ 3000 Å и перепадом высот ~ 300 Å, но на атомном уровне сохраняет графитовую структуру. Обнаруженная непланарность ДГП при комнатной температуре связывается с ее деформацией при остывании от температуры образования до 300 К за счет различий в коэффициентах теплового расширения графитовой пленки и рениа.

Двумерные графитовые пленки (ДГП) на металлах — замечательные объекты из-за особенностей химических связей являющиеся двумерными кристаллами [1]. По своим физико-химическим свойствам ДГП подобны двумерным слоям, из которых состоит слоистый монокристалл графита. Вследствие валентного насыщения ДГП связаны с поверхностью металла лишь силами Ван-дер-Ваальса, без электронного обмена [2], и при образовании не требуют кристаллогеометрического соответствия с поверхностью подложки, что радикально отличает их от пленок, хемосорбированных на поверхности (например, металлических, полупроводниковых, алмазных и т.д.) [1].

ДГП легко формируются на поверхности многих металлов (Ir, Re, Mo, Ni, Pt . . .) и при образовании кардинально меняют поверхностные свойства материалов [1]. Учет влияния таких пленок существен во многих областях науки и техники: гетерогенном катализе, физическом материаловедении, физике поверхности, вакуумной технике. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о топографии ДГП на поверхности металлов. В настоящей работе исследовалась топография ДГП на (10 $\bar{1}$ 0)Re методом сканирующей туннельной микроскопии (STM).

1. Техника и методы эксперимента

В качестве подложек использовались текстурированные рениевые ленты размером $50 \times 1.5 \times 0.02$ mm с гранью (10 $\bar{1}$ 0) на поверхности, однородные по работе выхода с $e\phi = 5.15$ eV. Очистка лент от примесей и выведение грани на поверхность были стандартными [3]. По данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани (10 $\bar{1}$ 0) по отношению к поверхности образца составляла 99.9% [4].

ДГП создавалась в сверхвысоком вакууме путем адсорбции паров бензола на нагретом металле по опи-

санной в [2] методике. Контроль за ростом пленки осуществлялся термоэмиссионными методами и методом электронной Оже-спектроскопии [3].

После образования графитовой пленки рениевый образец извлекался из вакуумной камеры, и топография его поверхности изучалась в комнатных условиях методом STM. Крайне высокая адсорбционная пассивность ДГП позволяет выносить образцы на атмосферу без их повреждения [1]. В работе использовался STM собственной конструкции, обеспечивающий атомное разрешение при исследовании графитовых поверхностей. Ранее атомное разрешение было реализовано при изучении поверхностей дихалькогенидов переходных металлов [5], и близкое к атомному — при изучении топографии пассивированной водородом поверхности монокристалла кремния [6].

2. Образование и характеристика ДГП

Взаимодействие углерода с поверхностью (10 $\bar{1}$ 0)Re детально изучено в работах [3,4]. Для образования ДГП вначале необходимо насытить объем рениа углеродом. Для этого нагретый до $T_C = 1800$ К рений выдерживался при давлении паров бензола $1 \cdot 10^{-5}$ Torr, при этом на нагретом металле молекулы бензола разлагаются, водород десорбируется и откачивается из камеры, а атомы углерода растворяются в объеме образца, образуя твердый раствор Re-C. На поверхности при этом имеется хемосорбированный углеродный "газ" с концентрацией $N_C = 1.4 \cdot 10^{15}$ at/cm². Высокие температуры способствовали быстрой диффузии углерода в металл, тонкие ленты позволяли за ~ 30 min насытить углеродом весь объем образца. На конечной стадии науглероживания увеличивается поверхностная концентрация углерода, и при $N_C = 2 \cdot 10^{15}$ at/cm² зарождаются двумерные графитовые островки. По мере поступления углеродного материала островки растут по площади, сливаются и образуют

сплошную, однородную по работе выхода двумерную графитовую пленку.

В работе [3] приводится много экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что полученная углеродная пленка действительно двумерна и имеет графитовое строение. Здесь приведем три из них.

1) Форма углеродного Оже-спектра, полученная с хорошим разрешением, имеет типичный "графитовый" вид [4], отличный от других химических форм поверхностного углерода (поверхностные и объемные карбиды, алмаз, аморфный углерод и т.д.).

2) Экспериментальное ослабление Оже-пика рения с $E = 176 \text{ eV}$ в 1.6 раза за счет полученной пленки хорошо совпадает с расчетным ослаблением в 1.8 раза [3,4].

3) ДГП однородна по работе выхода и имеет $e\phi = 4.45 \text{ eV}$, с точностью до 0.05 eV совпадающую с работой выхода базисной плоскости монокристалла графита.

В [3,4] показано, что одновременная реализация условий 2) и 3) однозначно указывает на монослойную толщину и однородность графитовой пленки. Важно отметить, что и способ образования ДГП по своей физической сущности приводит к автоматическому получению только лишь одного слоя графита, так как на валентно-насыщенном слое графита молекулы бензола не разлагаются, а десорбируются. Дальнейшего накопления углерода не происходит, и пленка больше чем в один слой толщиной не растет.

Зондирование ДГП молекулами CsCl, эффективно диссоциирующими на участках поверхности, заполненных неграфитовым углеродом, или на участках чистого металла показывает, что общая доля площадей дефектов поверхности мала ($\leq 10^{-2}\%$). Ее можно связать с фоновой диссоциацией молекул CsCl на дефектах, образованных на краях слившихся при формировании монослойной пленки графитовых островков (на самих островках диссоциация молекул CsCl отсутствует [2]).

3. Поведение ДГП при изменении температуры образца

На тугоплавких металлах ДГП образуются при средних и высоких температурах 900–1800 К в зависимости от природы металла. Увеличение температуры науглероженного при $T_c = 1800 \text{ K}$ рения до 1900 К приводит к полному разрушению графитового слоя, и на поверхности остается только хемосорбированный "газ". Переход от 1900 к 1800 К быстро восстанавливает ДГП, а дальнейшее понижение температуры в область 1700–1100 К приводит к росту толстой (в десятки слоев) графитовой пленки за счет углерода, выделяющегося из пересыщенного твердого раствора Re–C [3,4]. При $T < 1000 \text{ K}$ процессы объемной диффузии заморожены. ДГП, образованную при высоких температурах, легко сохранить быстрым уменьшением температуры образца до комнатной простым выключением тока накала ленты.

Неизменность ДГП при резком охлаждении подтверждается постоянством интенсивности Оже-сигнала углерода и степени экранировки Оже-сигнала рения в 1.6 раза.

4. Топография поверхности ДГП

На рис. 1, *a* показано типичное STM-изображение поверхности ДГП на рении, записанное в режиме поддержания туннельного тока постоянным. Довольно неожиданно, что пленка не является плоской: топография ее поверхности имеет явно выраженный холмистый характер. Данная картина не является отражением неоднородностей металлической подложки: по данным STM сама поверхность металла весьма гладкая с характерной величиной неоднородностей $\sim 15 \text{ \AA}$.

На рис. 1, *b* показано поперечное сечение STM-изображения, приведенного на рис. 1, *a*, выполненное перпендикулярно поверхности образца. Видно, что средний размер холмов по основанию составляет $\sim 2500\text{--}3500 \text{ \AA}$, а их высоты — $\sim 250\text{--}350 \text{ \AA}$. Увеличение STM-разрешения за счет уменьшения поля сканирования показало, что поверхность каждого холма в свою очередь также гофрирована со средним перепадом по высоте 20–30 \AA .

Для изучения топографии вершин отдельных холмов использовался режим работы STM с сохранением постоянного туннельного зазора, обеспечивающий лучшее пространственное разрешение. Как оказалось, поверхность холмов имеет четко выраженную графитовую структуру (рис. 1, *c*). В STM-картине наблюдаются четкие шестиугольники, соответствующие гексагональному расположению атомов углерода в кристаллической решетке графитового слоя, что отличает наблюдаемую картину от "эталонной", получаемой с поверхности монокристалла графита. На наш взгляд, это следствие эквивалентности всех атомов углерода в ДГП (в монокристалле графита вследствие влияния подповерхностного слоя подобной эквивалентности нет). Указанный результат является прямым доказательством монослойности образованной на поверхности ДГП.

5. Обсуждение результатов

Опираясь на результаты работ [1,2], можно утверждать, что двумерный графитовый слой связан с поверхностью металла, и в том числе с рением, лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса, в то время как внутри слоя между атомами углерода имеется сильная ковалентная связь: для удаления одного атома углерода из графитовой сетки требуется энергия $\sim 9 \text{ eV}$ [2]. Края же графитовых островков валентно активны и образуют прочную связь с атомами металла [2]. Таким образом, ДГП ведет себя как самостоятельный двумерный кристалл графита, адсорбированный на поверхности металла.

Сложную топографию графитовой пленки, представленную на рис. 1, *a*, мы связываем с последствиями охлаждения ДГП, созданной на металле при высокой

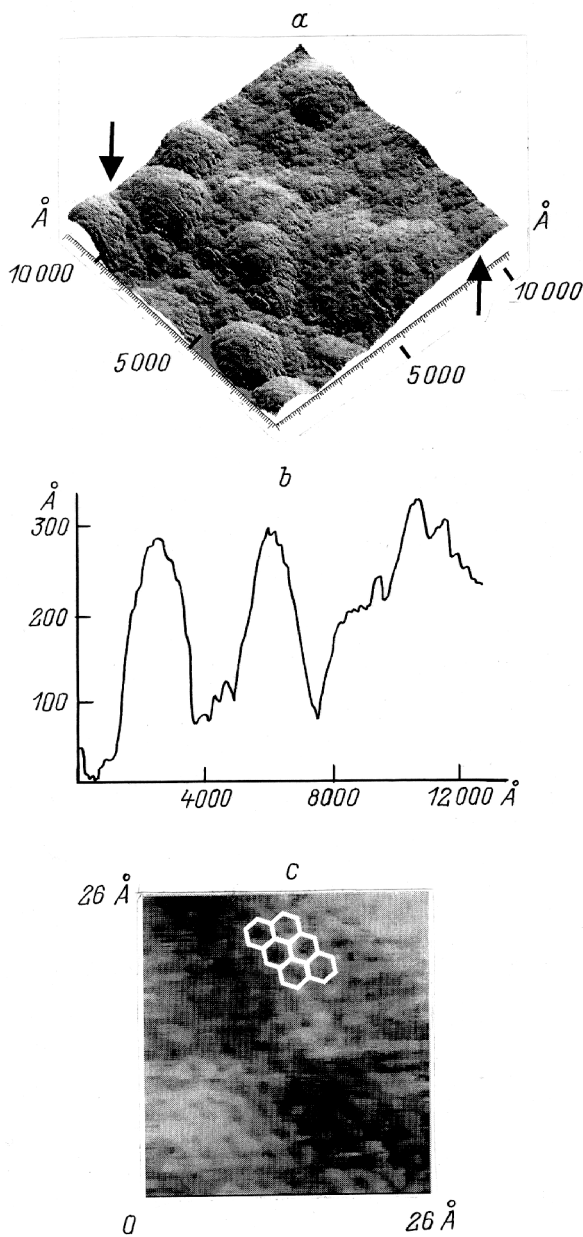


Рис. 1. *a)* STM-изображение топографии графитовой пленки на рениевой подложке. Напряжение на острие $U_t = -100$ мВ, туннельный ток $I_t = 40$ пА. *b)* Профиль сечения плоскостью, проходящей через две метки, отмеченные стрелками, на рис. 1, *a*. *c)* STM-изображение участка поверхности размером 20×26 Å на вершине одного из холмов. Переход от светлого к темному тону соответствует перепаду высот ~ 2 Å. Белые шестигранники схематически отображают кристаллическую решетку графитового слоя.

температуре. В самом деле, коэффициенты термического расширения (КТР) графита и металлической подложки отличаются весьма сильно, а температурный перепад велик: температура образования ДГП — 1800 К, в то время как температура анализа поверхности методом STM — 300 К.

При охлаждении подложки из-за различий в КТР металл сжимается сильнее, чем графитовый слой. При этом слабые ван-дер-ваальсовские связи способны разорваться, в то время как хемосорбционные по-прежнему привязывают края островков к поверхности металла. Сам же графитовый слой, состоящий из сильно связанных между собой атомов углерода, видимо, не способен разрушиться и сохраняет свою структуру. Однако он деформируется и изгибается, и наблюдаемая нами картина является следствием такой деформации. Как видно, изгиб весьма значителен: приведенное на рис. 1, *b* поперечное сечение пленки показывает, что ее подъем над поверхностью металла составляет сотни ангстрем.

Оценим, какой может быть величина ожидаемого эффекта. На рис. 2 представлена схема строения графитового островка на поверхности металла. Островок был сформирован при $T_c = 1800$ К (рис. 2, *a*) и охлажден до $T = 300$ К (рис. 2, *b*). Коэффициент термического расширения графита в плоскости, перпендикулярной оси c , т.е. в плоскости графитового слоя, изменяется в пределах от $\sim 1.22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T = 300$ К до $-0.02 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T = 650$ К и $-1.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T = 1800$ К [7], что примерно на порядок меньше теплового расширения металлов (и в том числе рения) в том же температурном интервале. Поэтому при расчете мы пренебрежем расширением графитового слоя.

У рениевой подложки на поверхность выходит грань $(10\bar{1}0)$, параллельная оси c его гексагональной кристаллической решетки. По справочным данным имеется существенная анизотропия КТР: его величины в направлениях $[0001]$ и $(12\bar{1}0)$ (параллельно и перпендикулярно оси c) различаются в 2.5 раза [7]. Поскольку на нашей грани представлены оба направления, в качестве КТР мы взяли усредненную величину, как это предложено в [8], и с учетом роста α при высоких температурах считали, что $\alpha_{Re} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

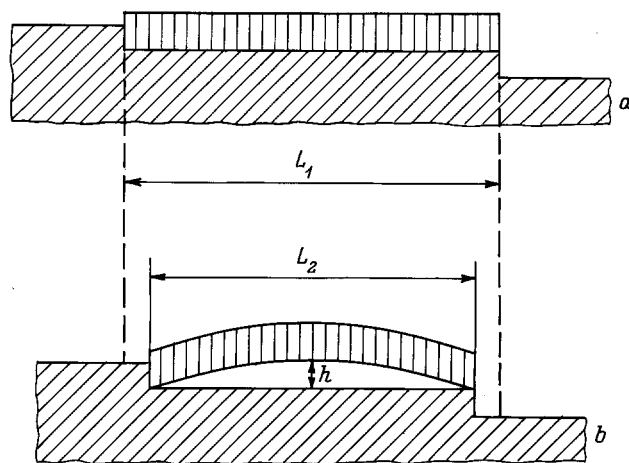


Рис. 2. Схема деформации графитового островка, сформированного на атомной ступени рениевой поверхности при изменении температуры образца от 1800 (*a*) до 300 К (*b*). Вертикальная штриховка — двумерная графитовая пленка, наклонная штриховка — Re-подложка с атомной ступенью.

Пусть L_1 — длина участка подложки, на котором размещается графитовый островок при температуре своего образования, как это показано на рис. 2, *a*. Края островка связаны с подложкой сильными хемосорбционными связями и, видимо, привязаны к дефектам на поверхности (атомным ступеням, выходам дислокаций, границам субзерен и т.д.). При охлаждении на величину ΔT длина графитового островка в первом приближении остается той же самой, а длина участка подложки уменьшится до величины

$$L_2 = L_1(1 + \alpha_{\text{Re}}\Delta T)^{-1}.$$

Полагая $\Delta T = 1500$ К, а $\alpha_{\text{Re}} = 7 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$, легко вычислить относительное удлинение графитового островка по сравнению с подложкой. Оно составляет

$$(L_1 - L_2)/L_1 = \alpha_{\text{Re}}\Delta T \sim 10^{-2} = 1\%.$$

Оценим, насколько при этом островок поднимется над подложкой. Рассчитаем высоту подъема по теореме Пифагора, считая половину длины графитового островка гипотенузой, а половину длины подложки — катетом соответствующего треугольника. Характерный экспериментальный диаметр островка, как следует из рис. 1, *b*, составляет ~ 2500 – 3500 Å. Тогда высота подъема с учетом укорочения подложки на 1% составит $h = 350$ – 500 Å. Экспериментально измеренные высоты (рис. 1, *b*) лежат в интервале 250 – 350 Å, что хорошо согласуется с приведенной оценкой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ДГП, образованные на рении при высоких температурах и охлажденные до комнатной температуры, имеют существенно непланарную, холмистую структуру поверхности и строго монослойную толщину. Причиной деформации пленки являются напряжения, связанные со значительными различиями в КТР графитового слоя и металлической подложки. Сильная связь атомов углерода внутри графитового слоя и очень слабая связь (силы Ван-дер-Ваальса) с поверхностью металла способствуют деформации графитового слоя без его разрушения. Разумно предположить, что для металлов с низкими температурами образования ДГП (например, для Ni $T_C = 850$ К [9]) эффект деформации слоя будет существенно меньше.

Работа выполнена при поддержке Государственной российской программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 2-025/4).

Список литературы

- [1] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Int. J. Mod. Phys.* **B11**, 16, 1865 (1997).
- [2] A.Ya. Tontegode. *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
- [3] N.R. Gall, S.N. Michailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf. Sci.* **191**, 185 (1987).
- [4] Н.Р. Галль, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *Поверхность*, **8**, 58 (1986).

- [5] Л.Н. Болотов, Б.Е. Деркач, Л.Ф. Иванцев, И.В. Макаренко, П.Б. Плеханов, В.И. Сафаров. *ФТТ* **32**, 5, 1523 (1990).
- [6] Л.Н. Болотов, И.В. Макаренко, А.Н. Титков, М.И. Векслер, И.В. Грехов, А.Ф. Шулекин. *ФТТ* **38**, 3, 889 (1996).
- [7] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М. (1974). 378 с.
- [8] *Таблицы физических величин*. Справочник. Наука, М. (1986). 867 с.
- [9] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **58**, 10, 102 (1994).