

11;12

## Интеркалирование атомами и молекулами двумерной графитовой пленки на металлах

© Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.)

Рассматриваются общие закономерности нового физического явления — самопроизвольного проникновения частиц (атомов, молекул  $C_{60}$ ), адсорбированных на двумерной пленке графика (ДПГ) на металлах (Ir, Re, Pt, Mo, . . .) под графитовый слой (интеркалирование). Показано, что атомы с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Na) интеркалируют ДПГ на иридии при  $T = 300\text{--}400$  К с эффективностью  $\kappa \approx 0.5$ , накапливаясь под пленкой до концентрации, не превышающей монослойную. Атомы с большими потенциалами ионизации (Si, Pt, Ni, C, Mo и др.) интеркалируют ДПГ на иридии при  $T \approx 1000$  К с эффективностью  $\kappa \approx 1$ , формируя под пленкой толстый слой интеркалята, который сильно химически связан с металлической подложкой, но слабо, вероятно, силами Ван-дер-Ваальса с монослоем графита. Наличие графитовой "крыши", препятствующей слету атомов из интеркалированного состояния вплоть до рекордно больших  $T \sim 2000$  К, приводит к суперэффективной диффузии (с эффективностью, близкой к единице) ряда атомов (Cs, K) в объем подложки (Re, Ir).

Двумерные пленки графита (ДПГ) на поверхности металлов — часто встречающийся объект в различных областях науки и техники. Они представляют собой углеродную сетку из сильно связанных между собой атомов углерода, структурно эквивалентную одному слою в монокристалле графита [1]. В настоящее время установлено, что такая пленка, образующаяся на многих металлах (Ir, Re, Pt, Ni, Rh, Ru, Mo, Pd), разной природы и кристаллогеометрии, крайне реакционно пассивна и связана с поверхностью металла лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса [2–4]. Ее работа выхода составляет  $e_\varphi = 4.45$  eV и не зависит от природы и кристаллогеометрии подложки [4].

Формирование ДПГ на металлах приводит к ряду поразительных эффектов. Например, ДПГ полностью отравляет металлические катализаторы в диссоциативном гетерогенном катализе [2]. С такой поверхности даже при комнатной температуре легко десорбируются молекулы различных газов ( $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) и даже многовалентные атомы переходных металлов (Au, Cu, Pt, Ni) [2–4].

Таким образом, ДПГ обладает уникальной адсорбционной, химической и каталитической пассивностью при весьма высокой термостабильности. Так, на (111) Ir, ДПГ разрушается при  $T \geq 1900$  К [5], на (1010) Re — при  $T = 1600\text{--}1900$  К в зависимости от условий формирования [4].

В данной работе рассматриваются закономерности еще одного очень интересного физического эффекта, являющегося следствием слабой, Ван-дер-Ваальсовой связи графитовой пленки с поверхностью металла — это интеркалирование, т.е. самопроизвольное проникновение адсорбированных на ДПГ частиц под графитовый слой. Эффект интеркалирования обнаружен в работах нашей группы в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [6,7] и далее фундаментально изучен [2–4].

### Методика эксперимента

В работе применялась комбинация ряда взаимодополняющих методов диагностики поверхности: электронная оже-спектроскопия высокого разрешения ( $\Delta E/E \sim 0.1\%$ ), термодесорбционная спектроскопия, измерение работы выхода с помощью поверхностной ионизации и термоэлектронной эмиссии, зондирование поверхности молекулярными пучками. Образцами служили тонкие металлические ленты (Ir, Re, Mo, Pt и др.) размером  $40 \times 1 \times 0.02$  mm, которые текстурировались и очищались от примесей по стандартной методике [5]. В результате на поверхность лент выходила практически одна соответствующая грань: (111) Ir, (1010) Re, (100) Mo, (111) Pt. Оже-спектрометр с призмным энергоанализатором позволял записывать оже-спектры непосредственно у сильно нагретых металлических лент ( $T \leq 2500$  К).

ДПГ на поверхности металлов создавали путем выдержки нагретых лент в парах бензола [4]. Двумерность пленок и их сплошность получались "автоматически", так как на графитовых островках бензол не диссоциирует (молекулы  $C_6H_6$  десорбируются), а на активной поверхности металла идет полный развал молекул с накоплением углерода в адслое и десорбцией водорода.

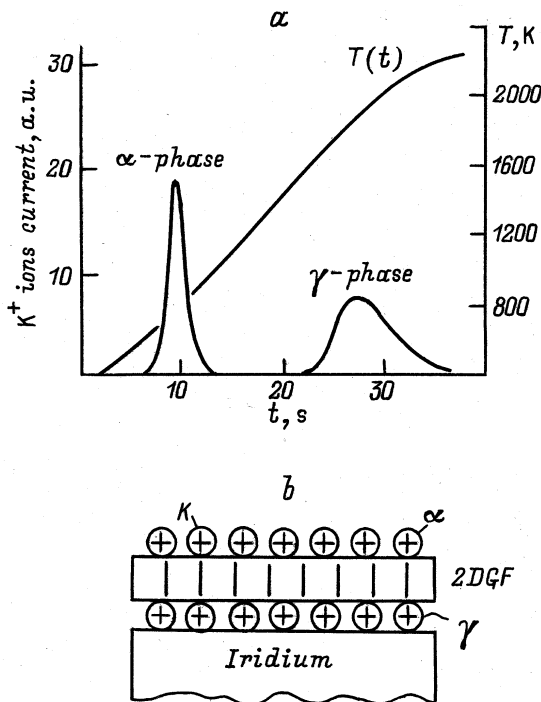
Имеется ряд экспериментальных доказательств того, что получаемые таким способом графитовые пленки действительно двумерны, сплошны и однородны по работе выхода [8,9]. Реально графитовый монослой состоит из набора слившихся двумерных графитовых островков. Их концентрация при монослойном покрытии на (111) иридии оценивается как  $\sim 5 \cdot 10^7$  на  $cm^{-2}$ , а средний радиус островка —  $\sim 10^4$  Å [3].

Разумно ожидать, что края графитовых островков представляют собой дефект поверхности. Их относительная площадь оказалась крайне малой и составляет долю  $\sim 0.1\%$  от всей поверхности [9].

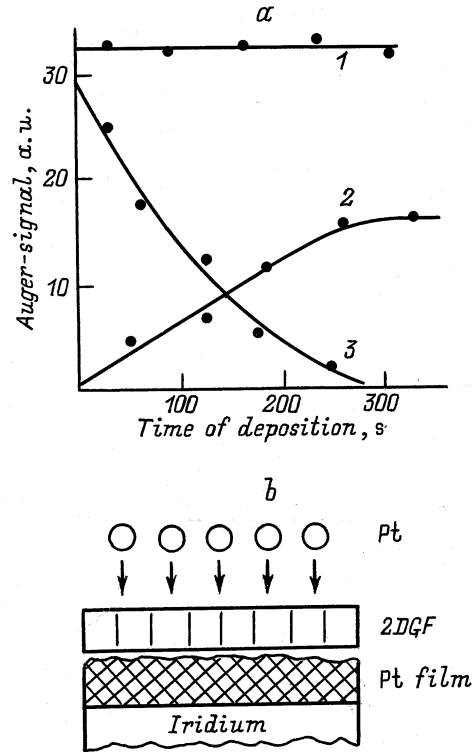
### Результаты и их обсуждение

1. Интеркалирование атомами с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Na) [3,4]. Интеркалирование ДПГ на металлах атомами щелочных металлов наблюдается при  $T \leq 700$  К с максимальной эффективностью ухода  $\sim 50\%$  под графитовый слой при напылении этих атомов в температурном диапазоне 300–400 К. Решающую роль в закономерностях интеркалирования таких атомов, которые на монослое графита положительно заряжены и сильно связаны с ним силами зеркального изображения, играет кулоновское расталкивание адатомов [10].

Если адсорбировать атомы щелочного металла (например, K) на ДПГ на (111) Ir при  $T = 300$  К до насыщения и произвести температурную вспышку, то наблюдаются две фазы десорбции (рис. 1, *a*). Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза ( $T \sim 800$  К) соответствует десорбции адатомов калия с поверхности графита (рис. 1, *a, b*). Вторая, совершенно необычная,  $\gamma$ -фаза соответствует калию, который десорбируется при рекордно высоких  $T \geq 1900$  К.



**Рис. 1.** *a* — термодесорбционные спектры ионов калия после адсорбции калия: поток  $\nu_k = 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  в течение 40 с,  $\alpha$  и  $\gamma$ -фазы десорбции; *b* — схема строения интеркалированной пленки в случае адсорбции щелочных металлов на ДПГ на иридии до насыщения:  $K^+$  — положительно заряженный адатом щелочного металла; 2DGF — двумерная пленка графита.



**Рис. 2.** *a* — зависимость интенсивностей оже-пиков углерода (1), платины (2) и иридия (3) от времени напыления атомов Pt на ДПГ на (111) иридии при  $T = 1200$  К потоком  $\nu_{Pt} = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; *b* — схема строения интеркалированной пленки в случае адсорбции атомов Pt на ДПГ на иридии: Pt — атом платины, Pt film — толстая пленка платины.

Высокотемпературная  $\gamma$ -фаза формируется калием, расположенным под ДПГ в интеркалированном состоянии (рис. 1, *b*). Выход интеркалированного калия (а также натрия, цезия) происходит лишь при разрушении с краев графитовых островков, для (111) Ir это  $\sim 1800\text{--}1900$  К. Отметим, что максимальные концентрации адатомов щелочных металлов в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах примерно равны и соответствуют концентрации, близкой к монослойной: например, в случае адсорбции цезия на ДПГ на (111) Ir  $N_\alpha \approx N_\gamma \approx 3\text{--}4 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$  [11].

2. Интеркалирование атомами с большими потенциалами ионизации (Pt, Ni, C, Mo, Si и др.) [3,4]. Для атомов с большими потенциалами ионизации, которые на поверхности графита не заряжены и слабо связаны с ним силами Ван-дер-Ваальса поляризационной природы, температурная область эффективного интеркалирования смещена в средние и высокие температуры ( $T \geq 900\text{--}1500$  К). При более низких  $T < 900$  К многовалентные атомы охотно образуют на графитовой пленке двух- или трехмерные островки, что препятствует проникновению поступающих атомов под графитовый слой, островки адсорбата играют роль ловушек.

В качестве примера рассмотрим адсорбцию атомов Pt на ДПГ на (111)Ir (рис. 2, *a, b*) [12]. При  $T = 1000$  К эффективность ухода поступающих на поверхность атомов Pt под ДПГ  $\kappa \approx 1$ . Это значит, что при этих температурах каждый падающий на монослой графита атом проникает под него в интеркалированное состояние. При  $T > 1000$  К часть адатомов Pt десорбируется с ДПГ, эффективность интеркалирования падает ( $\kappa < 1$ ) и при  $T = 1500$  К составляет  $\kappa \approx 0.1$ .

Условие  $\kappa = 1$  означает, что адатом Pt за время жизни по отношению к десорбции успевает промигрировать из центра графитового островка до его края, где и происходит акт перехода его в интеркалированное состояние.

Чрезвычайно интересно, что в отличие от атомов щелочных металлов, которые образуют в интеркалированном состоянии лишь монослойную пленку, атомы с большими потенциалами ионизации формируют под ДПГ толстую пленку, которая сильно связана с металлической подложкой; другая сторона пленки связана с монослоем графита слабо, вероятно, силами Ван-дер-Ваальса (рис. 2, *b*). Наличие толстой пленки адсорбата подтверждается методом электронной спектроскопии: в рассмотренном выше примере интенсивность оже-сигнала иридиевой подложки падает до уровня шумов вследствие экранировки его растущей платиновой пленкой, а интенсивность оже-сигнала углерода остается неизменной (рис. 2, *a*).

Экспериментально установлено, что не все многовалентные атомы образуют под ДПГ свою "чистую" толстую пленку интеркалята. В случае, например, адсорбции атомов Si под ДПГ при  $T \approx 900-1300$  К формируются объемные силициды металлов, на поверхности которых сохраняется графитовый монослой [12].

3. **И н т е р к а л и р о в а н и е м о л е к у л а м и  $C_{60}$ .** Опыты показали, что ДПГ на металлах эффективно интеркалируют не только многие атомы, но и молекулы фуллеренов  $C_{60}$ . Переход под графитовый слой происходит при отжиге ( $t \sim 800-900$  К) толстой пленки (3-4 монослоя) из молекул  $C_{60}$ , напыленной при  $T \sim 300$  К на ДПГ на (111) иридии [13]. При меньших концентрациях изначально напыленных молекул фуллеренов интеркалирования не происходит. Предельная концентрация молекул  $C_{60}$ , наблюдавшаяся в интеркалированном состоянии, близка к монослойной ( $N_{C_{60}} \sim 2 \cdot 10^{14}$  mol/cm<sup>2</sup>).

4. **С у п е р э ф ф е к т и в н а я д и ф ф у з и я.** Наличие графитовой "крыши", препятствующей слету атомов из интеркалированного состояния, приводит к еще одному чрезвычайно интересному эффекту. Для атомов интеркалята, длительное время находящегося в тесном контакте с металлической подложкой при высоких  $T$ , открывается возможность суперэффективной диффузии внутрь металла. Можно добиться условий, когда, например, такие атомы, как К и Cs, с 30%-ной эффективностью диффундируют в объем рения и иридия [14,15]. Без

графитовой "крыши" эффективность диффузии для таких атомов падает  $\sim$  на 10 порядков и их проникновение в металл является недостижимой задачей.

5. **М е х а н и з м и н т е р к а л и р о в а н и я Д П Г.** В работе [16] для объяснения эффекта интеркалирования атомами ДПГ на металле был предложен механизм тепловых "пузырей". Если облучать графитовый островок на металле частицами, то они мигрируют по вершине островка и адсорбируются на его краю в стартовой позиции для интеркалирования. Интеркалирование начинается тогда, когда в этом месте графитового островка формируется "пузырь". Его образование базируется на учете хаотического теплового движения атомов, когда каждый атом графитового островка, участвуя в тепловом движении, может в какой-то момент времени накопить на связи с металлической подложкой достаточно большую кинетическую энергию, чтобы, двигаясь от поверхности металла, разорвать свою связь и связи ряда соседних с ним атомов углерода. В результате в этом месте графитового островка формируется "пузырь". "Пузыри" рождаются в любой точке островка, живут некоторое время и гибнут. Разумно сравнить поверхность графитового слоя с поверхностью моря в штормовую погоду. Подчеркнем, что транспорт интеркалированных частиц сводится к их миграции внутри "пузырей" по металлу и по двумерной графитовой пленке.

## Выводы

Двумерные графитовые пленки на металлах ведут себя как анизотропные избирательные диффузионные барьеры, пропускающие или не пропускающие, в зависимости от условий напыления и последующей термической обработки те или иные атомные частицы сквозь себя. Весьма вероятно, что двумерные графитовые пленки на металлах, интеркалированные атомами и молекулами, могут оказаться интереснейшими нанометрическими объектами для устройств современной микро- и оптоэлектроники.

Работа поддержана Государственной программой РФ "Физика твердотельных наноструктур", проект № 2-025/4.

## Список литературы

- [1] *Ubbelohde A.R., Lewis F.A.* Graphite and Crystal Compounds, Oxford: Clarendon, 1960. P. 264.
- [2] *Tontegode A.Ya.* // Progress in Surface Science. 1991. Vol. 38. P. 201.
- [3] *Tontegode A.Ya., Rut'kov E.V.* // УФН. 1993. Т. 163. N 11. С. 57.
- [4] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // International Journal of Modern Physics B, 1007, Vol. 11. P. 1865.
- [5] *Галль Н.Р., Кобрин М.С., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Поверхность. 1984. N 9. С. 21.

- [6] Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. Вып. 18. С. 1122.
- [7] Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 5. С. 921.
- [8] Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surface Science. 1984. Vol. 139. P. 155.
- [9] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surface Science. 1985. Vol. 161. P. 373.
- [10] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surface Science. 1990. Vol. 276. P. 381.
- [11] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Synthetic Metals. 1989. Vol. 34. P. 447.
- [12] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тондегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 6. С. 527.
- [13] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 758.
- [14] Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. // ФГТ. 1993. Т. 35. Вып. 8. С. 987.
- [15] Tontegode A.Ya., Yusifov F.K. // Appl. Surf. Sci. 1995. Vol. 90. P. 185.
- [16] Тонтегоде А.Я. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 7. С. 57.