

Интеркаляция атомов серебра под монослой графита на поверхности Ni(111)

© А.Г. Стародубов, М.А. Медвецкий, А.М. Шикин, В.К. Адамчук

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: arkstar@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 октября 2003 г.)

Представлены результаты исследования процесса интеркаляции серебра под монослой графита (MG), выращенный на поверхности грани (111) монокристалла никеля — MG/Ni(111). Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума. Формирование систем осуществлялось *in situ* в объеме рабочей камеры при непосредственном мониторинге каждой стадии получаемых систем методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и дифракции медленных электронов. Исследована возможность интеркаляции серебра в системе MG/Ni(111) в процессе нанесения различных количеств металла на заданный объект с последующей температурной обработкой. Было установлено, что процесс наилучшим образом протекает в условиях циклического чередования операций нанесения адсорбата (Ag) на поверхность MG/Ni(111) и последующего отжига системы. Отмечено наличие двух фаз состояния MG на Ni(111) на промежуточных этапах формирования объекта MG/Ag/Ni(111). Получено подтверждение интеркаляции Ag под монослой графита на Ni(111) при комнатной температуре.

Работа выполнена в лаборатории физической электроники Научно-исследовательского института физики Санкт-Петербургского государственного университета в рамках программы НТП „Фуллерены и атомные кластеры“ и проекта INTAS-2001-2136.

1. Введение

Многослойные системы, сформированные на основе графита путем интеркаляции в межслоевое пространство различных материалов, привлекают в последнее время большое внимание вследствие уникальности своих свойств и возможности использования в современной технике [1,2]. Однако ряд элементов, таких как золото, серебро и медь, не могут быть интеркалированы в объемный графит по стандартным технологиям [1]. Только использование одиночного монослоя графита на поверхности *d*-металлов или их карбидов делает возможным формирование интеркалятоподобных систем на основе благородных металлов с целью получения объектов нового типа и их исследования [2–18].

Созданные посредством интеркаляции под монослой графита тонкие пленки благородных металлов (в частности, Au и Cu), толщина которых может варьироваться, ограничены с одной стороны монослоем графита, а с другой — плоскостью поверхности подложки. Благодаря этому данные системы проявляют ярко выраженные двумерные свойства. Кроме того, как было показано в [19], монослой графита дополнительно играет роль пассиватора, предохраняя металл от взаимодействия с активными компонентами атмосферы.

В наших работах [12–16] были проведены исследования интеркаляции атомов золота и меди под монослой графита (MG). Методами фотоэлектронной спектроскопии, низкоэнергетической спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и сканирующей

туннельной микроскопии была показана возможность внедрения атомов благородных металлов под MG на Ni(111), исследована электронная структура и структура спектров фононных возбуждений сформированных интеркалятоподобных систем.

Серебро также относится к группе благородных металлов, однако, как отмечалось в работах, выполненных в группе А.Я. Тонтегоде [4–7], система с атомами серебра, интеркалированными под MG, является уникальной по своим свойствам и особенностям процесса интеркаляции. Авторам работ [4–7] не удалось напрямую ввести серебро под MG, сформированный на текстурированной Ir-фольге, а лишь путем замещения атомами серебра ранее интеркалированных атомов щелочного металла. Предельная концентрация проникших под MG атомов Ag в этом случае составила 1 монослой (ML) в отличие от исследованных ранее систем — MG/Au/Ni(111) и MG/Cu/Ni(111) с толщиной слоя интеркалянта более 1–2 ML.

Данная работа посвящена сравнительному исследованию возможностей интеркаляции различных количеств серебра, предварительно нанесенных на поверхность MG/Ni(111) (от монослойных покрытий и до десятка монослоев Ag). Получены прямые доказательства интеркаляции металла под MG. Проведены эксперименты, которые позволили сравнить возможности пошаговой интеркаляции при стандартной ($T = 375^\circ\text{C}$) и комнатной температурах. Исследована электронная структура сформированных интеркалятоподобных систем, а также проведен анализ механизмов взаимодействия серебра с системой MG/Ni(111).

2. Экспериментальные условия

Для проведения эксперимента использовался коммерческий фотоэлектронный спектрометр с угловым разрешением ADES-400, разработанный фирмой VG Scientific.¹ Оборудование включало в себя 150-градусный секторный анализатор (разрешение по углу — 2°), газоразрядную УФ гелиевую лампу (UVS-10/35), ионную пушку и систему напуска газов. Энергетическое разрешение анализатора составляло 50 meV. Излучение УФ лампы направлялось под углом 55° по отношению к нормали поверхности образца. В качестве источника фотонов использовались резонансные линии He-I и He-II с энергией 21.2 и 40.8 eV соответственно. Ориентация образца и периодичность поверхностных структур определялись методом дифракции медленных электронов. Изображение дифракционных картин формировалось при помощи четырехсетевого энергоанализатора с задерживающим полем. На основании данных картин выставлялись основные азимутальные направления (**ГМ** и **ГК**) поверхностной зоны Бриллюэна, после чего проводились фотоэлектронные измерения с угловым разрешением (в диапазоне полярных углов от -20 до 45° по отношению к нормали образца, 0° — нормальная эмиссия). Контроль температуры образца осуществлялся с помощью Ni-Ni/Cr термпары. Источник напыляемого металла был выполнен в виде W-Re спирали с навеской из серебра. Контроль количества наносимого вещества (Θ) осуществлялся с помощью кварцевых микровесов. Эксперимент проходил в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ). Давление остаточных газов в камере на момент записи спектров не превышало $1 \cdot 10^{-10}$ Торг.

Стадия подготовки поверхности монокристалла никеля состояла в повторении циклов ионного травления с последующим отжигом в атмосфере кислорода и водорода, до тех пор, пока фотоэлектронные спектры не приобрели форму, типичную для чистой грани Ni(111) [14,15]. Наблюдаемая картина дифракции после проделанной процедуры, как и ожидалось, демонстрировала гексагональную симметрию, свидетельствуя о хорошем качестве кристаллической структуры.

Для получения монослойного покрытия графита на поверхности никеля использовалась технология крекинга пропилена, описанная в [12–16]. Образец экспонировался в атмосфере пропилена (C_3H_6) в течение 5 минут при давлении газа $1 \cdot 10^{-6}$ Торг и температуре подложки $500^\circ C$.

Как отмечалось в работах [3,4], после формирования первого монослоя рост последующих графитовых слоев практически прекращается, что является следствием снижения реагентной способности поверхности. Существенные отличия в скорости роста позволяют с большой точностью контролировать толщину графитового покрытия. Так, например, если для формирова-

ния 1 ML графита достаточно экспозиции в несколько сотен лэнгмюр, то значение экспозиции, необходимое для создания второго слоя, достигает десятков тысяч лэнгмюр [20]. Это обстоятельство позволяет выбрать условия, когда на поверхности Ni(111) формируется только один монослой графита.

Для идентификации электронной и кристаллической структуры полученной системы использовались методы ДМЭ и фотоэлектронной спектроскопии. После образования MG дифракционная картина не претерпела существенных изменений, по-прежнему демонстрируя яркие рефлексы в вершинах шестиугольника. С учетом небольшого расхождения (менее 2%) между постоянными решетки граней (0001) графита и Ni(111) такой результат может указывать на образование структуры, когерентной со структурой подложки. Присутствие в фотоэлектронных спектрах особенностей, соответствующих графиту, как будет показано далее, и общий характер дисперсии этих особенностей свидетельствуют в пользу того, что отправной точкой наших исследований был объект с хорошо определенными свойствами — монослой графита на Ni(111).

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена серия фотоэлектронных спектров ($h\nu = 40.8$ eV) с угловым разрешением, полученная для системы MG/Ni(111). Спектры измерялись для фотоэлектронов, выходящих в направлении **ГМ** двумерной зоны Бриллюэна графита для различных полярных углов, отсчитанных от нормали к поверхности.

Полученные экспериментальные зависимости характеризуются явно выраженными пиками, соответствующими возбуждению электронов из d -состояний Ni и π -состояний графита, расположенными в области энергий связи 0–2.5 и 4–10 eV соответственно. Некоторые спектры содержат также слабые особенности в области энергий связи 4–6 eV (нормальная эмиссия), которые можно отнести на счет $\sigma_{2,3}$ -состояний графита. Решающую роль в механизме взаимодействия между графитовой подложкой и MG играют π -состояния графита [2], дисперсия которых изучалась в настоящей работе до и после интеркаляции. К сожалению, из-за конструктивных особенностей манипулятора при проведении угловых измерений положение образца по мере вращения анализатора оказывалось несколько смещенным относительно оси его поворота. Как следствие, мы получали набегающую ошибку и в результате несколько сжатую по углу ветвь π -состояний. Относя это сжатие исключительно на счет экспериментальных условий, мы провели калибровку установки по уже опубликованным результатам для MG/Ni(111) [14,15]. С учетом этой калибровки построенные зависимости (рис. 2) соответствуют дисперсии электронных состояний в валентной зоне MG/Ni(111) вдоль направления **ГМ**. Штриховой линией на рис. 2 изображены экспериментальные данные

¹ Авторы благодарны проф. Г. Кайндлю из Свободного Университета Берлина за предоставленную возможность работы с данным оборудованием.

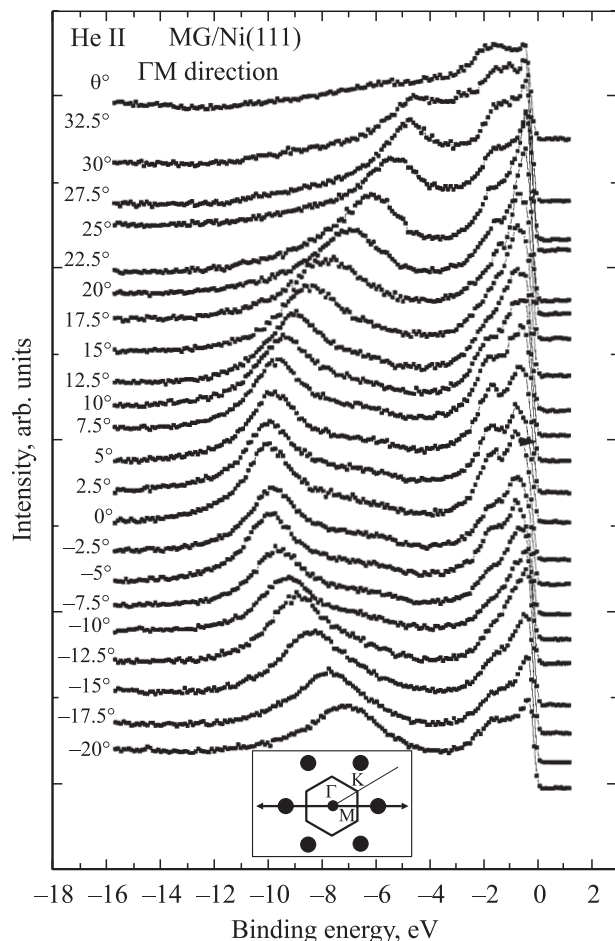


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$), полученные для системы $\text{MG}/\text{Ni}(111)$, при изменении полярного угла θ в плоскости, отвечающей направлению ΓM поверхностной зоны Бриллюэна графита. 0° соответствует нормальной эмиссии. Внизу приведена поверхностная зона Бриллюэна графита и указаны направления, в которых изучалась угловая зависимость. Темными кружками отмечены рефлексы картины ДМЭ.

для монокристалла графита, взятые из [14]. Сравнение с данными для объемного графита показывает, что ветвь π -состояний системы $\text{MG}/\text{Ni}(111)$ смещена в сторону увеличения энергий связи (ЭС) примерно на 2.0 eV . Необходимо отметить „непараллельный“ характер этого сдвига: достигая своего максимального значения в точке Γ , он уменьшается по мере приближения к границе зоны Бриллюэна. Указанный сдвиг, как было установлено в [2], обусловлен гибридизацией π -состояний графита и d -состояний Ni .

На рис. 3, *a* представлены фотоэлектронные спектры (нормальная эмиссия): кривая 1 — для чистой поверхности $\text{Ni}(111)$, 2 — для поверхности с монослоем графита, 3 — для $\text{MG}/\text{Ni}(111)$ со слоем серебра с поверхностной концентрацией $\Theta = 11 \text{ ML}$, 4 — для той же системы, что и 3, но прогретой до температуры 375°C . Фотоэлектронный спектр для чистой поверхности $\text{Ni}(111)$, кривая 1 характеризуется пиками d -состояний Ni с

энергиями связи 0.5 и 1.5 eV . Формирование монослоя графита на поверхности $\text{Ni}(111)$ (кривая 2) сопровождается появлением в фотоэлектронных спектрах пика π -состояний графита, локализованных в области энергий 10.2 eV , и ослаблением d -состояний никеля. Нанесение 11 монослоев Ag на эту систему (кривая 3) приводит практически к полному исчезновению пиков графита и никеля (т. е. к полному подавлению сигналов от системы $\text{MG}/\text{Ni}(111)$ серебром) и появлению в области энергий связи $4\text{--}8 \text{ eV}$ структуры, характерной для d -состояний серебра. Отжиг системы при $T = 375^\circ\text{C}$ приводит к восстановлению пика π -состояний графита, но сдвинутого в область меньших энергий связи до величины $\sim 9.0 \text{ eV}$, а также пиков d -состояний Ni с существенно меньшей интенсивностью (кривая 4).

Серия фотоэлектронных спектров с угловой зависимостью (рис. 4) относится к системе $\text{MG}/\text{Ag}/\text{Ni}(111)$ с толщиной циклически добавляемого и отжигаемого (375°C) слоя Ag около $\sim 5 \text{ ML}$ (направление ΓM двумерной зоны Бриллюэна графита). Общая тенденция для всей серии — дисперсия π -состояний графита и почти бездисперсионное поведение $4d$ -состояний валентной зоны серебра. Особенности, отвечающие π -состояниям,

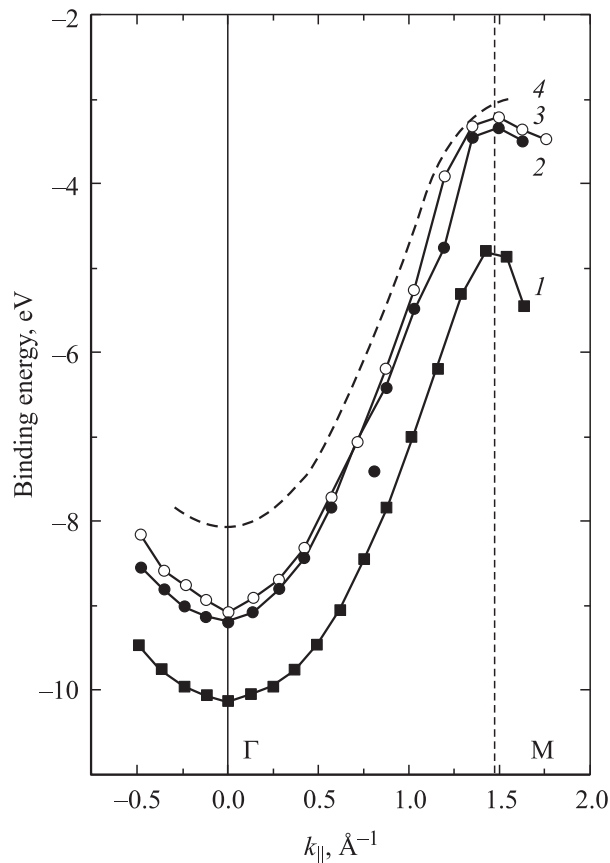


Рис. 2. Дисперсия зон в направлении ΓM поверхностной зоны Бриллюэна графита для систем: 1 — $\text{MG}/\text{Ni}(111)$; 2, 3 — $\text{MG}/\text{Ag}/\text{Ni}(111)$ для концентрации напыленного серебра 3.0 и 4.7 ML соответственно; 4 — (штриховая линия) объемный графит.

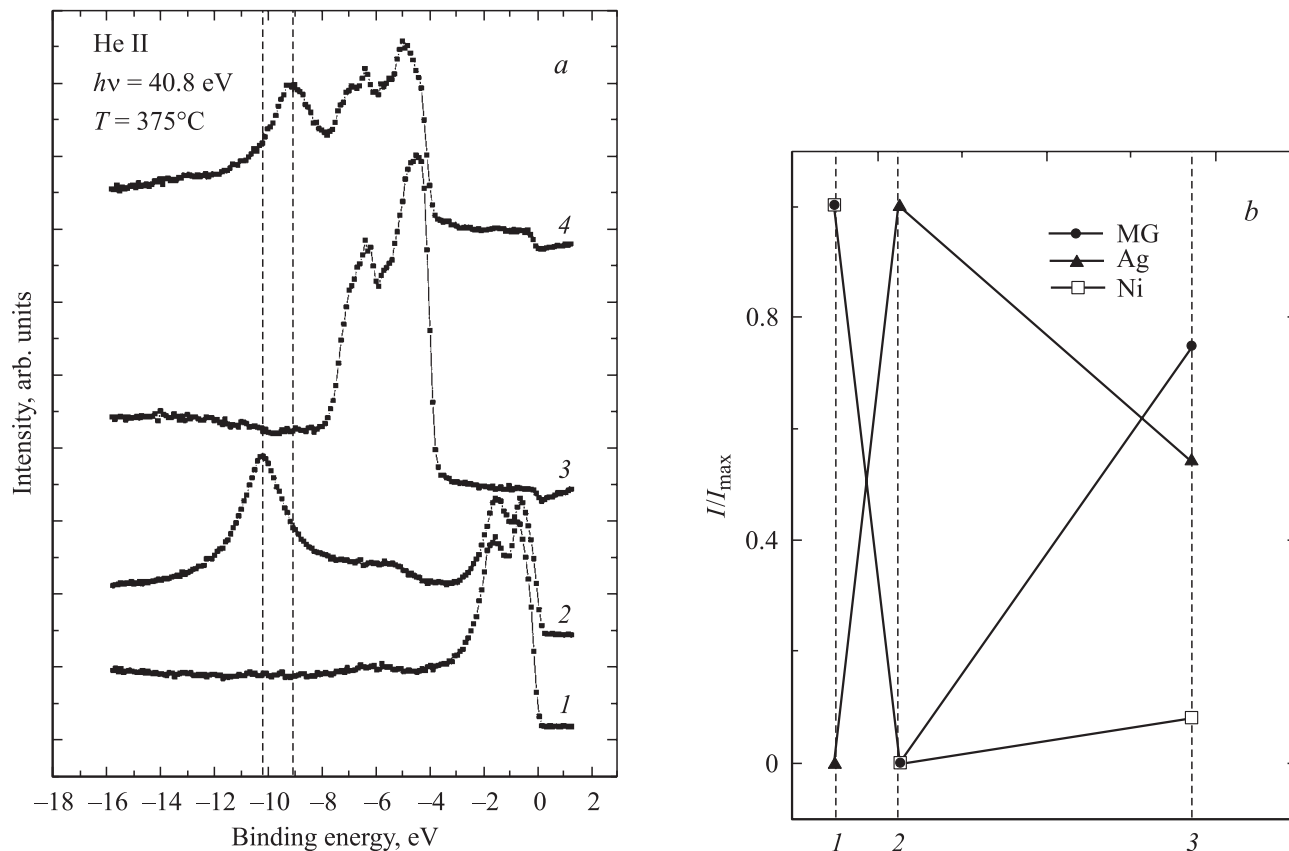


Рис. 3. *a*) Фотоэлектронные спектры ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$), измеренные при нормальной эмиссии фотоэлектронов. 1 — чистый Ni(111); 2 — монослой графита на Ni(111); 3 — отвечает случаю, когда на поверхность MG/Ni(111) нанесено серебро в количестве 11 ML; 4 — система, соответствующая (3), прогрета до температуры 375°C . *b*) Нормированные интенсивности пиков π -состояний графита, $4d$ -состояний Ag и $3d$ -состояний Ni. 1 — для чистого MG/Ni(111); 2 — то же, что и 1, но с 11 монослоями Ag поверх MG/Ni(111), нанесенными при комнатной температуре; 3 — то же, что и 2, но после отжига системы до 375°C . Нормировка проведена по отношению к максимальному значению сигнала каждого из состояний.

помечены вертикальными стрелками. Они служат основой для приведенной на рис. 2 дисперсии, представленной кривой 3. Сравнение с системой MG/Ni(111) показывает, что ветвь π -состояний системы MG/Ag/Ni(111) оказывается смещенной на 1–1.5 eV в область энергий, характерных для монокристаллического графита.

4. Обсуждение результатов

Рассмотрим более детально механизмы взаимодействия в исследуемой трехкомпонентной системе MG/Ni(111) + Ag и обсудим основные изменения, которые происходят с образцом. Одна из особенностей структуры зон системы, проявляющаяся после напыления серебра на поверхность MG/Ni(111) и термического отжига, — заметный сдвиг π -состояний графита на величину $\sim 1\text{--}1.5 \text{ eV}$ в сторону уменьшения энергии связи (рис. 3, *a*). В работах [15,16] данное смещение связывалось с внедрением интеркалянта под MG и блокированием его сильных ковалентных связей с подложкой Ni(111). Для систем с золотом и медью

(MG/Au/Ni(111), MG/Cu/Ni(111)) похожие изменения в спектрах связывались с проникновением атомов Au, Cu под монослой графита. В нашем случае термический отжиг проходил в той же области температур ($350\text{--}400^\circ\text{C}$), которая необходима для интеркаляции Au, Cu под MG на поверхности Ni(111) [12–16]. Те же значения температур использовались в исследованиях взаимодействия серебра с MG методами низкоэнергетичной спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [17,18]. Однотипность условий и наблюдаемый сдвиг энергии связи π -состояний графита свидетельствуют в пользу того, что и в нашем случае серебро ведет себя аналогичным образом, т. е. можно говорить об интеркаляции Ag под MG. Оценим пространственное положение серебра по анализу интенсивностей пиков Ag, C и Ni на каждом этапе формирования системы (чистая подложка MG/Ni(111)–напыление серебра–температурная обработка). На рис. 3, *b* представлены относительные изменения интенсивности пиков графита, никеля и серебра, измеренные при нормальной эмиссии и отражающие трансформацию системы по мере напыления Ag и отжига системы: состояние 1 — для системы

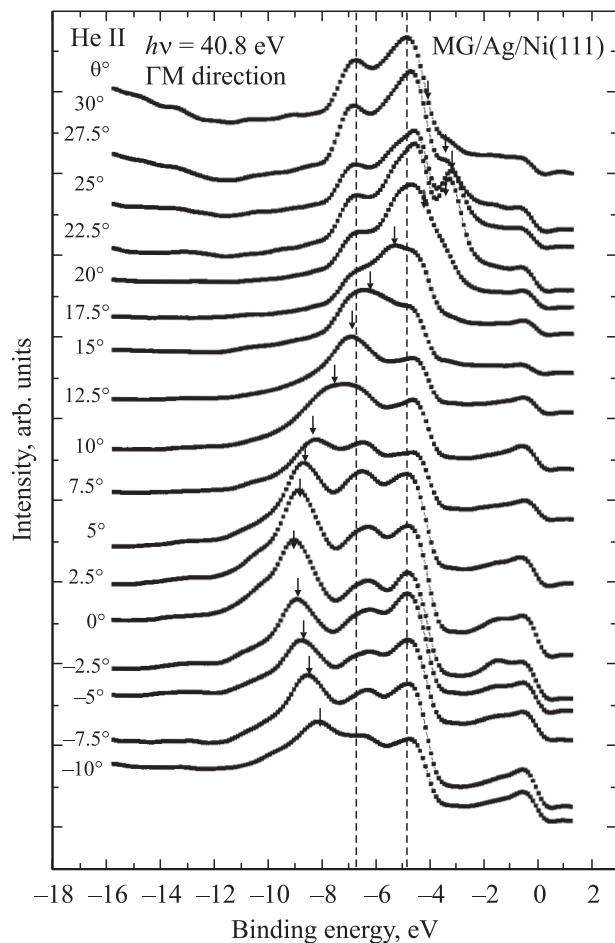


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры ($h\nu = 40.8$ eV), полученные для системы MG/Ag/Ni(111), при изменении полярного угла θ в плоскости, отвечающей направлению ГМ поверхностной зоны Бриллюэна графита. Стрелками отмечены положения пика π -состояний графита, которые служили основой для построения дисперсионной зависимости (рис. 2). Штриховыми линиями отмечено положение пиков $4d$ -состояний Ag.

MG/Ni(111), 2 — после напыления Ag на поверхность MG/Ni(111) и 3 — после температурного отжига. Видно, что после напыления серебра интенсивность пиков π -состояний графита и d -состояний Ni падает практически до нуля, и доминируют только особенности серебра. После отжига (состояние 3) амплитуда пика π -состояний графита увеличивается. При этом интенсивность пиков серебра после прогрева падает примерно наполовину, а особенности никеля едва прослеживаются на уровне широкого плато, примыкающего к уровню Ферми. Такое соотношение сигналов говорит о том, что атомы серебра располагаются над металлической Ni-подложкой, а атомы углерода — на поверхности системы. Это служит прямым доказательством интеркаляции Ag под MG.

Однако, амплитуда сигнала π -состояний графита хотя и увеличивается после прогрева, но не достигает уровня, соответствующего MG/Ni(111) (состояние 3 на

рис. 3, b). Это объясняется тем, что перераспределение атомов серебра, вызванное возрастанием температуры образца, сопровождается несколькими процессами. В начальный момент после нанесения большого (~ 11 ML) количества Ag на поверхность MG/Ni образованная пленка адсорбата полностью подавляет сигнал от графита и никеля (спектр 3 на рис. 3, a). Затем по мере нагревания системы часть атомов переходит под монослой графита, а часть стремится покинуть рабочую поверхность и мигрировать на края образца или коалесцировать в более крупные (по сравнению с атомными размерами) образования. Преимущественно процесс коалесценции и накопление материала Ag будут происходить на границах островков графита, которые можно рассматривать как дефекты в структуре MG. Подобное поведение атомов серебра отражается на перераспределении интенсивностей сигналов для всех трех элементов: C, Ag, Ni (состояние 3 на рис. 3, b). Повышение температуры образца до 375°C приводит к тому, что амплитуда пика π -состояний графита восстанавливается не полностью. В результате его ослабление по отношению к системе MG/Ni(111) составляет около 25%. Логично предположить, что причиной этого является серебро, оставшееся на поверхности MG и захваченное адсорбционными центрами, расположенными вдоль границ графитовых островков. Таким образом, на долю свободной поверхности MG в данном конкретном случае приходится примерно 75% площади поверхности. Поэтому сигнал Ag обусловлен двумя состояниями серебра: тем серебром, которое осталось на поверхности графита, и серебром, которое проникло под MG.

Из экспериментов по адсорбции Ag на поверхности графита хорошо известно, что слой серебра на начальных стадиях роста имеет островковую структуру [21]. Аналогичного поведения следовало бы ожидать на поверхности MG/Ni(111). И действительно, даже при толщине предварительно нанесенного покрытия порядка 5–7 ML в фотоэлектронных спектрах можно различить особенности в районе уровня Ферми, отвечающие сигналу подложки. Этот факт указывает на то, что рост пленки серебра на поверхностях объемного графита и MG/Ni(111) имеет близкий к островковому характер. Исследования процессов нанесения Cu на MG на Ni(111) и интеркаляции Cu под MG на Ni(111), проведенные методом сканирующей туннельной микроскопии [15], также показали островковый характер роста предварительно напыленного слоя Cu, близкого по электронным свойствам к Ag.

Измеренные угловые энергетические распределения вышедших электронов (рис. 4) и рассчитанная дисперсионная зависимость валентных состояний (рис. 2) показывают, что новая система сохранила свой квазидвумерный графитоподобный характер. Из этого можно сделать вывод, что MG на поверхности сохраняет свои электронные и геометрические характеристики.

Более подробный анализ промежуточных этапов интеркаляции можно провести, если рассмотреть спектры

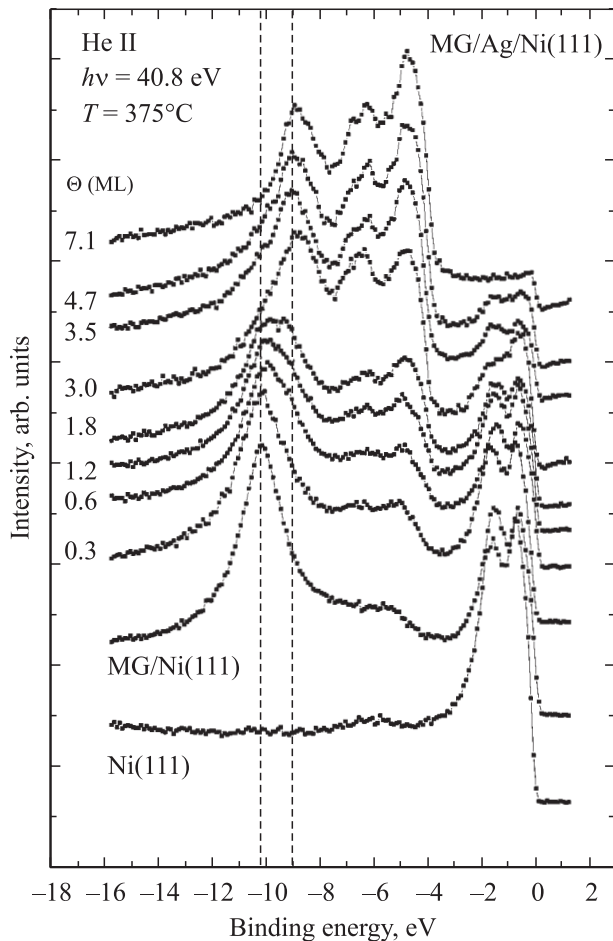


Рис. 5. Изменения фотоэлектронных спектров ($h\nu = 40.8$ eV, нормальная эмиссия) системы MG/Ni(111) при интеркаляции Ag по мере увеличения суммарной концентрации Θ (отжиг до $T = 375^\circ\text{C}$).

на рис. 5. Здесь представлены фотоэлектронные спектры, отражающие эволюцию системы MG/Ni(111) по мере пошагового напыления на ее поверхность слоев серебра различной суммарной толщины (начиная с 0.3 до 7.1 ML) с последующим прогревом до 375°C после каждого напыления. Нижний спектр описывает исходное состояние системы и характеризуется d -состояниями Ni, а также π -состояниями графита, локализованными в области 10.2 eV. В спектрах до 1.8 ML напыленного серебра на фоне затухания пиков графита и никеля, относящихся к системе MG/Ni(111), наблюдается появление особенностей, характерных для d -состояний серебра. Здесь следует отметить некоторое уширение пика π -состояний графита и одновременно его смещение в сторону меньших энергий связи. При достижении суммарной толщины 3.5 ML фотоэлектронные спектры демонстрируют уже значительный сдвиг π -состояний в сторону меньших энергий связи, величина которого составляет 1.2 eV. Дальнейшее напыление серебра и отжиг системы не приводят к существенным изменениям энергии этой особенности, наблюдается лишь посте-

пенное ослабление сигнала от подложки. В результате характерный для d -состояний Ni двугорбый пик вырождается в почти плоскую ступеньку, на которой тем не менее можно проследить едва различимые особенности с энергиями связи 0.5 и 1.5 eV. Столбик цифр слева на рис. 5 соответствует толщине напыленного слоя. Цифры эти имеют относительный характер и отражают лишь суммарное количество Ag, нанесенного на поверхность MG в ходе эксперимента. Как отмечалось выше, только некоторая доля интеркалянта проникает под MG, и каждый прогрев системы сопровождается помимо внедрения миграцией атомов серебра по поверхности, в результате чего некоторая их часть уходит в зону, недоступную для анализа.

Разумно предположить, что на начальных стадиях, когда концентрация атомов серебра не столь велика, чтобы насытить межслоевое пространство MG-подложки (по всей площади образца), имеет место некоторое промежуточное состояние. В этом случае часть атомов Ag уже проникла под MG, а часть графитового слоя еще пребывает в исходном состоянии, т.е. имеются различные участки поверхности системы — с интеркалированными атомами серебра и без них. В частности, нижние спектры на рис. 5, соответствующие суммарной толщине напыленной пленки вплоть до 1.8 ML, должны отражать именно такую ситуацию. Форма пика π -состояний на этой ранней стадии уширена, и центр тяжести данной особенности смещается в сторону меньших ЭС. При этом существенный сдвиг наблюдается в случае достаточно толстых покрытий (верхние спектры на рис. 5). Начиная с концентрации более 3.0 ML и по мере дальнейшего увеличения количества адсорбированного вещества положение максимума пика π -состояний графита остается неизменным. Таким образом, имеются исходное состояние системы — монослой графита на Ni(111) и конечное состояние — система с насыщенным слоем интеркалированного серебра, которые характеризуются энергиями связи пиков π -состояний 10.2 и 9.0 eV соответственно. Если предположить, что все промежуточные спектры могут быть представлены как сумма двух сигналов, приписанных каждому из названных состояний, взятых с определенным весом, то можно попытаться аппроксимировать экспериментальную кривую суммой двух таких компонент. Для этого после предварительного вычитания фона выполнялось разложение пика π -состояний на две составляющие гауссовой формы, где в качестве свободного параметра выступала их полувысота. Результат таких преобразований представлен на рис. 6. Штриховыми линиями изображены вклады каждой из компонент; сплошной линией — их сумма, которая, как видно, в большинстве случаев дает очень хорошее согласие с экспериментом. Разложения, при которых выбираются другие положения максимумов (отличные от 10.2 и 9.0), не дают согласия с экспериментом и тем самым подтверждают справедливость высказанных предположений.

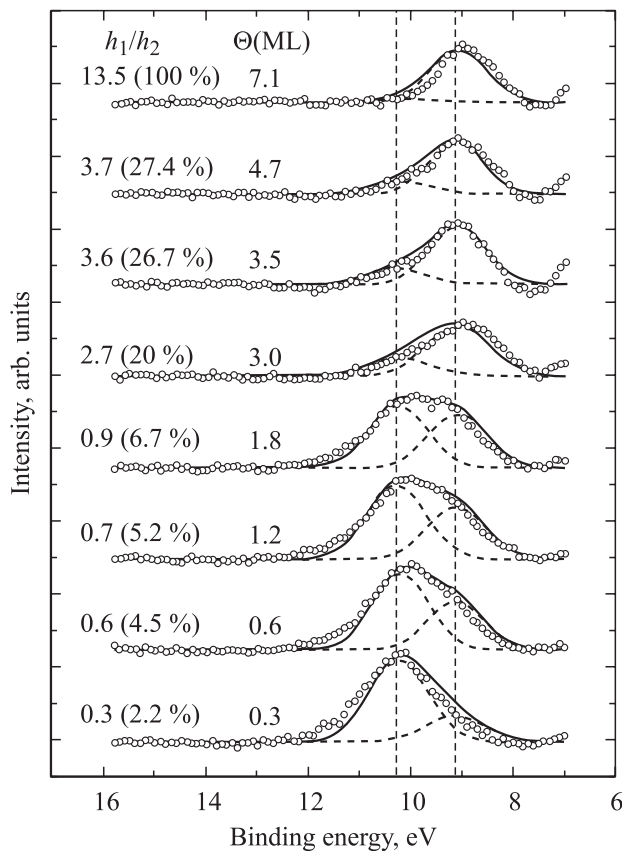


Рис. 6. Разложение спектра в области π -состояний MG на Ni(111) после интеркаляции серебра для разной суммарной поверхностной концентрации Ag. h_1/h_2 — отношение интенсивностей компонент интеркалированного (h_1) и неинтеркалированного (h_2) состояний MG на Ni(111).

Если исходить из того, что концентрация серебра, проникшего под MG на поверхности Ni(111), для конечного состояния равна 1 ML и серебро равномерно распределено под монослоем графита, то относительный вклад второй (низкоэнергетической) компоненты π -состояний в общий спектр отражает долю MG, связанного с подложкой Ni(111) через атомы Ag. На основании этого можно предположить, что для эффективного внедрения ~ 1 ML Ag под MG при данной методике формирования необходимо $\sim 3-4$ ML предварительно напыленного слоя серебра на поверхность системы MG/Ni(111). Предположение о монослойной концентрации Ag под MG является вполне разумным. Действительно, после „насыщения“ второй компоненты π -состояний (при предварительных покрытиях $\sim 3-4$ ML) структура пика, его интенсивность и энергия практически не меняются с увеличением Θ . Хотя дальнейшее уменьшение интенсивности пиков Ni(d) состояний при увеличении толщины предварительно напыленного слоя Ag до 11 ML может свидетельствовать о повышении толщины интеркалированного серебра.

Таким образом, представленные экспериментальные данные и проведенный анализ могут рассматриваться в

качестве дополнительного доказательства интеркаляции серебра под MG на поверхности Ni(111). Кроме того, приведенные рассуждения наглядно показывают, что процесс интеркаляции действительно сопровождается сложным поведением металла, нанесенного на поверхность MG/Ni(111) — интеркалированием вещества, его коалесценцией и миграцией. В то же время нужно подчеркнуть, что сам монослой графита в данной системе является достаточно устойчивым образованием и сохраняет свои геометрические и электронные свойства во время протекающих процессов.

Для установления температурной зависимости процесса интеркаляции была сделана попытка обнаружить интеркаляцию Ag при комнатной температуре. Для этого проводилось последовательное напыление малых порций серебра на поверхность MG/Ni(111) без промежуточного прогрева (суммарное количество нане-

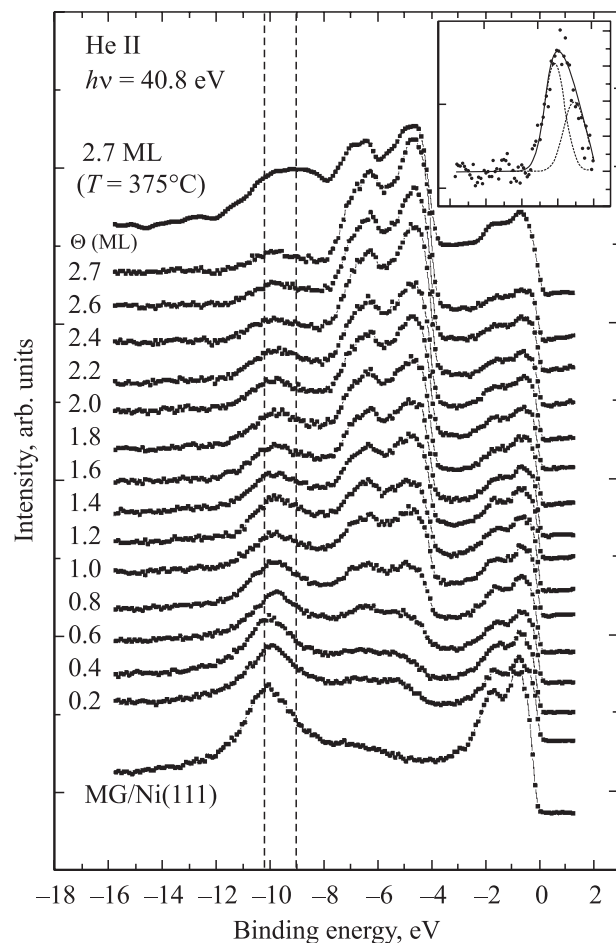


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры (нормальная эмиссия), полученные в процессе напыления Ag на MG/Ni(111) при комнатной температуре. Верхний спектр соответствует системе с $\Theta = 2.7$ ML, прогретой до $T = 375^\circ\text{C}$. Штриховые линии соответствуют максимумам двух составляющих пика π -состояний графита. На вставке — разложение пика π -состояний графита на две компоненты, отвечающие интеркалированному и неинтеркалированному состояниям MG на Ni(111), для концентрации серебра 1.8 ML.

сенного вещества составляло $\Theta = 2.7 \text{ ML}$). Результаты представлены на рис. 7. Нижний спектр отражает состояние исходной системы MG/Ni(111), а последующие — изменения по мере напыления серебра. Как и в случае с промежуточным прогревом системы, в этом эксперименте также наблюдаются уширение пика и одновременное его смещение в сторону меньших энергий связи. И хотя увеличение ширины и сдвиг π -состояний графита менее очевидны, соответствующая обработка результатов позволяет выявить возможность разложения пика π -состояний графита на две составляющие с теми же энергиями связи, которые были описаны ранее. Это означает, что характер протекающих процессов остался прежним. Вставка на рис. 7 демонстрирует пример такой обработки. Разложение пика π -состояний графита на составляющие, выполненное для отдельно взятого спектра, соответствующего суммарной толщине покрытия 1.8 ML, показывает наличие смещенного пика π -состояний, который говорит о присутствии серебра под MG. Данные, которые относятся к системе, полученной путем напыления серебра на образец без прогрева, позволяют говорить о том, что температурный фактор играет важную роль в процессе интеркаляции, но сам процесс интеркаляции не имеет активационного характера, т.е. внедрение отдельных атомов серебра под MG происходит уже при комнатной температуре. Отжиг системы только интенсифицирует процесс интеркаляции (верхний спектр на рис. 7).

Совокупность полученных данных свидетельствует также и о том, что интеркаляция одного атома серебра изменяет электронную структуру только ближайшего, расположенного над ним гексагона углеродных атомов графитового слоя (или ближайшего окружения), в то время как другие остаются сильно связанными с поверхностью Ni. Это означает, что атомы Ag, проникая под монослой по границам графитовых островков, не влияют на всю площадь поверхности подложки, распространяясь в пространстве между MG и Ni(111) поверхностью. Скорее всего, они формируют плотные образования вблизи границ графитовых доменов, создавая отдельную интеркалированную „фазу“ графитового покрытия и „фазу“ графитового слоя, пребывающего в исходном состоянии. Подобное поведение отражается на спектрах в виде двух составляющих пика π -состояний графита на промежуточных стадиях интеркаляции. Таким образом, разложение пика π -состояний графита и оценка соотношений смещенной и несмещенной составляющих, как это сделано на рис. 6, определяют долю поверхности графитового монослоя, под которую внедрилось серебро.

В итоге, как для систем, полученных в процессе одновременного напыления больших порций серебра, так и для систем, полученных в процессе чередования циклов напыление–отжиг, а также полученных в результате интеркаляции при комнатной температуре, было отмечено наличие двух „фаз“ существования графитового слоя на различных этапах их формирования. Эти две „фазы“ соответствуют расположению гексагонов графитового

слоя либо над внедренными атомами серебра, либо гексагонам, по-прежнему связанным с подложкой Ni(111) напрямую.

Здесь необходимо отметить, что прогрев системы, полученной пошаговым напылением серебра при комнатной температуре, до температуры $T = 375^\circ\text{C}$ не приводит к формированию спектра ярко выраженного интелекта (рис. 7). Пик π -состояний графита остается „размазанным“, т.е. при данных концентрациях ($\Theta = 2.7 \text{ ML}$) предварительно напыленного при комнатной температуре серебра существенный вклад при прогреве системы вносит процесс аккумуляции атомов серебра в островки на поверхности MG, что затрудняет „полную“ интеркаляцию системы. При этом, если увеличить Ag-покрытие до поверхностных концентраций порядка 7–10 ML (т.е. серебро практически покрывает всю поверхность), спектр после отжига системы становится подобным спектрам, представленным на рис. 3 и 4. В итоге, можно сказать, что при малых концентрациях напыленного серебра вклад процессов, приводящих к коалесценции серебра в островки, весьма велик, что существенно затрудняет процесс интеркаляции, который требует определенного количества атомов серебра вблизи границ графитовых доменов. При больших покрытиях, концентрация серебра (несмотря на конкурирующий процесс коалесценции) становится достаточной для эффективной интеркаляции.

5. Заключение

Результаты проведенных исследований сводятся к следующему.

1) Получено прямое доказательство интеркаляции серебра под MG, сформированный на поверхности Ni(111). Атомы серебра внедряются в межслоевое пространство между MG и Ni(111), что приводит к блокировке (существенному уменьшению) сильных ковалентных связей между MG и подложкой. В результате электронная структура валентной зоны сформированной системы MG/Ag/Ni(111) характеризуется общим сдвигом пика π -состояний графита в сторону меньших энергий связи на величину 1.0–1.5 eV в зависимости от положения в зоне Бриллюэна. При этом графитоподобный характер дисперсии π -зоны сохраняется. Установлено пространственное расположение слоев элементов, составляющих систему C, Ag, Ni. Дано описание сформированной системы в целом как набора слоев графита, серебра и поверхности никелевой подложки с одновременным присутствием металла на границах графитовых доменов в виде островков.

2) Показано, что на начальных стадиях интеркаляции серебра под MG сохраняются различные участки поверхности системы: с интеркалированными атомами серебра и без интеркаляции, характеризующиеся различием в электронной структуре валентной зоны. Было установлено, что изменения спектров в области π -состояний графита можно представить как результат

наложения двух компонент, отвечающих чистому и насыщенному состояниям системы со своими характерными энергиями связи. Полученные экспериментальные данные позволили проследить трансформацию электронной структуры системы в зависимости от концентрации серебра под МГ.

3) Установлено, что интеркаляция серебра под МГ на Ni(111) подчиняется одним и тем же закономерностям как в условиях формирования системы путем повторения циклов напыление–отжиг, так и в условиях нанесения серебра при комнатной температуре. Повышение температуры лишь интенсифицирует процесс проникновения адсорбата в межслоевое пространство.

4) Показано, что МГ в данной системе является достаточно устойчивым образованием и сохраняет свои основные геометрические и электронные свойства в процессе интеркаляции.

Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
- [2] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima. *Phys. Rev. B* **50**, 17 487 (1994).
- [3] A. Nagashima, K. Nuka, K. Sato, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani. *Surf. Sci.* **287**, 609 (1993).
- [4] A.Ya. Tontegode. *Progr. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
- [5] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode. *Surf. Sci.* **226**, 381 (1990).
- [6] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 1865 (1997).
- [7] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков. *УФН* **163**, 57 (1993).
- [8] A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **51**, 13 586 (1995).
- [9] A.M. Shikin, S.L. Molodtsov, A.G. Vyatkin, V.K. Adamchuk, N. Franko, M. Martin, M.C. Asensio. *Surf. Sci.* **429**, 287 (1999).
- [10] A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S. Sicbentritt, K.-H. Rieder, S.L. Molodtsov, C. Laubschat. *Phys. Rev. B* **61**, 1 (2000).
- [11] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. B* **49**, 17 413 (1994).
- [12] A.M. Shikin, D. Farias, K.-H. Rieder. *Europhys. Lett.* **44**, 44 (1998).
- [13] A.M. Shikin, D. Farias, V.K. Adamchuk, K.-H. Rieder. *Surf. Sci.* **424**, 155 (1999).
- [14] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresko, K.-H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13 202 (2000).
- [15] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035 405 (2001).
- [16] A.M. Shikin, Yu.S. Dedkov, V.K. Adamchuk, D. Farias, K.-H. Rieder. *Surf. Sci.* **1**, 1 (2000).
- [17] D. Farias, A.M. Shikin, K.-H. Rieder, Yu.S. Dedkov. *J. Phys. C Condens. Matter* **11**, 8453 (1999).
- [18] D. Farias, K.-H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C. Oshima. *Surf. Sci.* **454–456**, 437 (2000).
- [19] V.A. Mozhayskiy, A.Yu. Varykhalov, A.G. Starodubov, A.M. Shikin, S.I. Fedoseenko, V.K. Adamchuk. *Phys. Low-Dim. Struct.* **1/2**, 105 (2003).
- [20] A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani. *Phys. Rev. B* **50**, 4756 (1994).
- [21] F. Pattney, W.D. Schneider. *Phys. Rev. B* **50**, 17 560 (1994).