

18,11

## Объемные и поверхностные эффекты при образовании и разрушении графена на родии

© Е.В. Рутков<sup>1</sup>, Е.Ю. Афанасьева<sup>1</sup>, Н.П. Лавровская<sup>2</sup>, Н.Р. Галль<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2021 г.

Принята к публикации 7 мая 2021 г.

Изучено образование и разрушение графеновых островков на родии при одновременном учете процессов на поверхности и в объеме металла. Показано, что в равновесии атомы углерода распределены между тремя фазами: графеном, твердым раствором в металле и хемосорбированным углеродом, причем увеличение площади островков требует одновременного увеличения концентрации атомов С и в хемосорбированной, и в растворенной фазах. Определены абсолютные концентрации атомов углерода во всех трех фазах на разных стадиях роста и разрушения графена. Определена энергия активации отрыва атома С от периметра графенового островка на родии, составляющая  $E_{\text{det}} = 2.7 \text{ eV}$ . Оценено количество островков графена, которое составляет порядка  $10^{10}$  на  $\text{cm}^2$ .

**Ключевые слова:** графен, фазовый переход, хемосорбированные атомы углерода, родий, твердый раствор.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51428.101

### 1. Введение

Графен обладает уникальными электронными и физико-химическими свойствами, что привлекает к нему внимание многих исследователей [1–13]. Он легко образуется на поверхности металлов как в результате каталитического разложения углеродсодержащих молекул, так и при выделении атомов углерода, растворенных в объеме металла [7,8]. Несмотря на научный интерес к графену на металлах, имеется считанное число работ, где такое взаимодействие изучали в сверхвысоковакуумных условиях с помощью современных методов диагностики поверхности. Наиболее часто в качестве подложек используют платиновые металлы, так как они не образуют химических соединений с углеродом — карбидов [14,15], что существенно упрощает анализ физико-химических процессов в системах металл-углерод.

В наших работах [6–8] ранее был детально изучен двумерный фазовый переход в углеродном слое на иридии, приводящий к образованию островков графена и сплошного слоя графена. Иридий единственный металл практически не растворяющийся в объеме углерод. Для остальных металлов, например, рения, родия, никеля, платины условия фазового перехода существенно усложняются из-за активного участия в процессе роста островков графена атомов углерода, растворенных в объеме металла [7].

Можно считать, что настоящая работа в некотором смысле завершает цикл работ посвященных фундаментальному исследованию системы родий-углерод [16–21] и посвящена изучению термостойкости графеновых островков и равновесным процессам с их участием.

### 2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном оже-спектрометре высокого разрешения ( $\Delta E/E \leq 0.1\%$ ) с регистрацией Оже-спектров непосредственно при высоких температурах [7,8]. В приборе имелся специальный модуль для применения метода термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации (ТЭПИ) [9,22]. Образцами служили тонкие родиевые ленты размерами  $50 \times 1 \times 0.02 \text{ mm}$  с гранью (111) на поверхности и работой выхода  $e_{\phi} = 5.0 \text{ eV}$  [8]. Температура ленты измерялась оптическим микропирометром (1100–1800 К), а при более низких температурах — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты к комнатной температуре. Однородность температуры в средней части ленты ( $\sim 40 \text{ mm}$ ) была не хуже  $\pm 5 \text{ K}$ . Анализируемый участок ленты в ее середине составлял  $\sim 5 \text{ mm}$ . Для абсолютной калибровки интенсивности оже-сигнала углерода рядом с рабочей родиевой лентой помещали иридиевую ленту с одним слоем графена с  $N_{\text{Cm}} = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [9].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

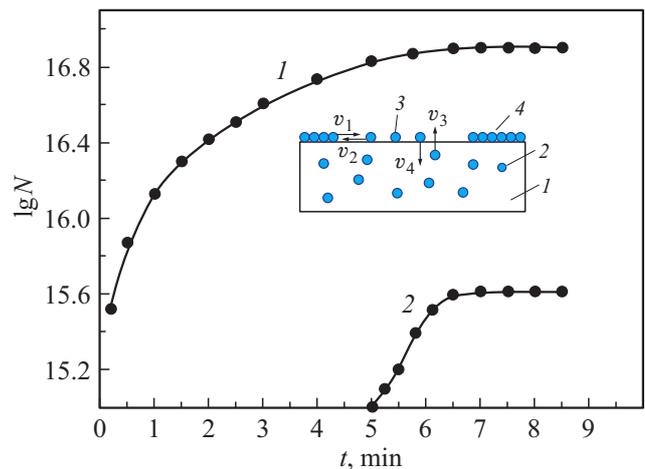
#### 3.1. Образование графена на родии: одновременный учет роли поверхности и объема

Графен на родии образовывали стандартным способом — разложением паров бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$ , напускаемых

в рабочую камеру до давления  $P(\text{C}_6\text{H}_6) \approx 1 \cdot 10^{-5}$  Торр, на нагретом образце [16–21]. При этом водород десорбируется и откачивается из камеры, а углерод растворяется в объеме металла и накапливается на поверхности и в объеме образца. На рис. 1 представлена зависимость количества  $N_b$  углерода, поступающего на  $1 \text{ cm}^2$  поверхности и растворяющегося в объеме металла (1), и концентрация  $N_0$  углерода, остающегося на поверхности в фазе графеновых островков (2), от времени науглероживания образца при  $T_C = 1360 \text{ K}$  и потоке углерода  $\nu_C = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , поступающего на каждую сторону ленточного образца. Концентрация углерода в фазе хемосорбированного „газа“ находится на уровне  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  и на графике не отражена. Концентрацию  $N_0$  находили методом зондирования поверхности потоком молекул CsCl, позволяющим определять относительную площадь  $s_0$  графеновых островков с точностью  $\sim 1\%$  непосредственно в процессе науглероживания, в этом случае  $N_0 = s_0 \cdot N_{\text{Cm}}$ , где  $N_{\text{Cm}} = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  — концентрация углерода в графене [9].

Из рис. 1 видно, что вначале вплоть до  $t = 5 \text{ min}$  накопление углерода идет в основном в объеме ленты, при этом  $N_b = \nu_C t$ . При  $t \geq 5 \text{ min}$  происходит фазовый переход первого рода типа конденсации и на поверхности зарождаются и растут островки графена — кривая 2 на рис. 1. При  $t \geq 6.5 \text{ min}$  процесс науглероживания заканчивается, на поверхности образовывается сплошной слой графена, на котором диссоциация как молекул бензола, так и молекул CsCl прекращается. Для времени  $5 \text{ min} \leq t \leq 6.5 \text{ min}$  учтено, что на островках графена диссоциация молекул бензола не происходит, что уменьшает эффективный поток атомов углерода:  $N_b = \nu_C(1 - s_0(t))t - N_{\text{Cm}}s_0(t)$ . Отметим, что за счет быстрой диффузии атомов углерода в объеме родия при  $T_C = 1360 \text{ K}$ , зависимость  $N_0 = f(t)$  равновесная, т.е. если прекратить науглероживание, скажем, в момент времени  $t = 5.5 \text{ min}$ , то  $s_0$  или  $N_0$  не изменяются — на рис. 1 для этого времени  $N_0 = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  или  $s_0 = 0.4$ . Иначе говоря, при равновесии поток  $\nu_1$  атомов углерода с островков графена равен потоку  $\nu_2$  атомов углерода из хемосорбированной фазы углерода на островки, а поток растворения  $\nu_3$  равен потоку углерода  $\nu_4$  из объема на поверхность (см. вставку на рис. 1).

Самостоятельный интерес представляет распределение углерода между поверхностью и объемом образца на заключительной стадии науглероживания родия, когда на поверхности появляются графеновые островки — время от  $t_{\text{min}} = 5$  до  $t_{\text{min}} = 6.5$  на рис. 1. За это время  $\Delta t = 6.5 - 5 = 1.5 \text{ min}$  на образец поступил углерод в количестве  $N_C = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  — учитывали уменьшение потока за счет роста островков по площади (см. выше). Отметим, что все расчеты в статье сделаны для толщины ленты равной половине реальной величины, поскольку углерод из бензола поступал симметрично с двух сторон ленточного образца.



**Рис. 1.** Зависимости от времени количества углерода  $N_b$ , поступившего на  $1 \text{ cm}^2$  поверхности родия и растворившегося в объеме металла (1) и концентрации углерода на поверхности родия в фазе графеновых островков  $N_0$  (2). На вставке — упрощенная картина процессов в системе Rh-углерод: 1 — металлическая подложка (родий), 2 — атомы углерода, растворенные в его объеме; 3 — атомы углерода на поверхности в хемосорбированной фазе; 4 — атомы C в составе островков графена;  $\nu_1$  — поток атомов углерода с краев графеновых островков;  $\nu_2$  — поток атомов углерода на края островков; 3 — поток углерода из объема металла на его поверхность; 4 — поток растворения атомов углерода с поверхности в объем металла.

Из поступившего на поверхность углерода за время  $\Delta t = 1.5 \text{ min}$  на рост графена ушло  $N_0 = N_{\text{Cm}} = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , следовательно, за это время в объеме дополнительно растворился углерод в количестве  $\Delta N_b = \nu_C(1 - s_0(t))t - N_{\text{Cm}} = 5.1 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Это составляет  $\sim 7\%$  от концентрации уже растворенных атомов в нашем образце. Этот опыт показывает, что для роста островков графена по площади при  $T = \text{const}$ , требуется дополнительное растворение атомов углерода в объеме образца. Это не удивительно, так как в условиях равновесия, когда  $\nu_1 = \nu_2$  и  $\nu_3 = \nu_4$  (см. вставку на рис. 1), увеличение одного потока  $\nu_1$  за счет роста островков графена по площади (растет периметр островков) должно приводить к изменению потоков  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ .

В условиях равновесия потоки атомов углерода с поверхности в объем и обратно равны и пропорциональные концентрациями этих атомов в соответствующей фазе. Поэтому, увеличение общего количества углерода в объеме ленты при росте островков графена на 7%, должно приводить к такому же увеличению количества углерода в фазе хемосорбированного „газа“, что экспериментально зарегистрировать крайне сложно.

Таким образом, с ростом островков по площади растет общий периметр островков, т.е. растет общий поток  $\nu_1$  атомов углерода с краев островков. Поэтому для дальнейшего роста островков требуется увеличение кон-

центрации поверхностного углеродного покрытия, что возможно при дополнительном растворении углерода в объеме ленты, что и наблюдается экспериментально. Отметим, что при росте островков графена по площади  $s_0$  неизбежен эффект их коалесценции, т. е. в нашем случае изменяется как общий периметр  $L$ , так и концентрация островков графена  $m$  и между ними нет простой связи:  $L = f(s_0, m)$ .

### 3.2. Кинетика и энергетика разрушения графеновых островков на родии

На рис. 2 показана кинетика разрушения слоя графена на родии для разных температур, при этом следили за изменением относительной площади островков. Начальное состояние — сплошной слой графена ( $s_0 = 100\%$ ), образованный при  $T_C = 1150$  К, при этом объем родия практически свободен от углерода. Видно, что для каждой  $T = \text{const}$  площадь островков резко уменьшается и затем стабилизируется на некотором равновесном уровне  $s_{\text{eq}}$ . Например, для  $T = 1230$  К (кривая 1)  $s_{\text{eq}} = 35\%$ , а для  $T = 1280$  К (кривая 3)  $s_{\text{eq}} = 7\%$ .

Зависимость  $s_{\text{eq}} = f(T)$  наблюдается во многих системах *Me*-графен [7,8] и определяется динамическим равновесием, когда поток атомов углерода с краев островков  $v_1$  равен потоку атомов  $v_2$  из „газовой“ хемосорбированной фазы углерода на края островков. Отметим, что минимальная температура начала заметного разрушения графеновых островков  $T \geq 1150$  К позволяет оценить энергию связи  $E_{\text{det}}$  краевого атома углерода с островком. Действительно известно, что время жизни  $\tau$  частицы на поверхности (на краю островка) связано с энергией отрыва  $E_{\text{det}}$  соотношением  $\tau = \tau_0 \exp(E_{\text{det}}/kT)$  [22]. Если положить  $\tau_0 \approx 10^{13}$  с [22], то для  $T = 1150$  К и  $\tau \approx 1$  с получим  $E_{\text{det}} \approx 3$  eV.

Воспользуемся, тем не менее, математическим формализмом развитым нами в работе [23] для описания

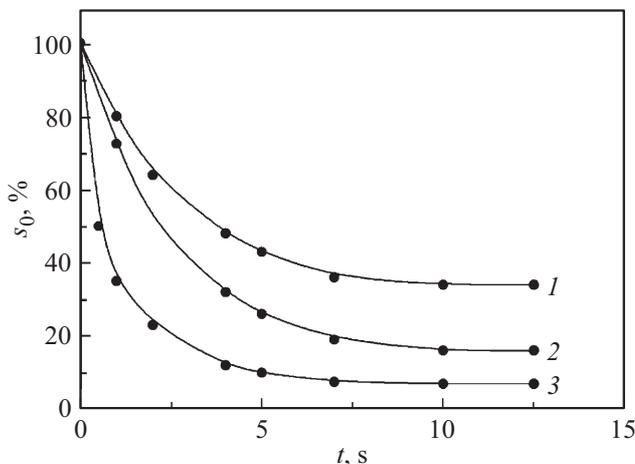


Рис. 2. Зависимость относительной площади  $s_0$  островков графена на родии от времени при их разрушении (начальное состояние — сплошной слой графена). Температура образца  $T$ , К: 1 — 1205, 2 — 1230, 3 — 1280.

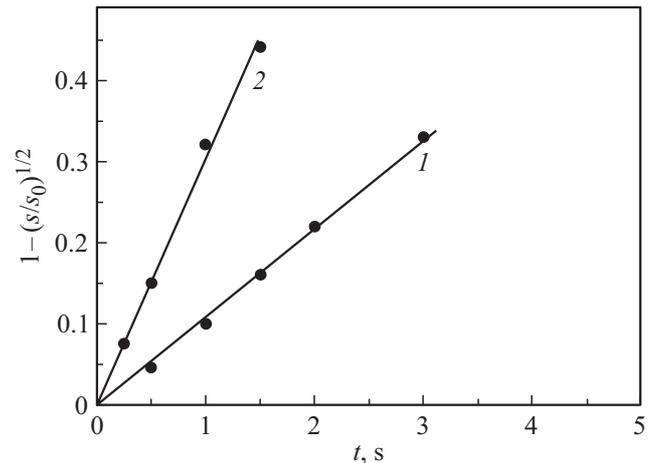


Рис. 3. Зависимость  $1 - (s/s_0)^{1/2} = f(t)$  — обработка начальных участков кривых на рис. 2 для  $T = 1205$  К (1) и  $T = 1280$  К (2).

разрушения двумерных бариевых островков на графене. Обрабатываем только начальные участки кинетики разрушения островков графена в предположении, что обратным потоком  $v_2$  на островки в этом случае можно пренебречь (рис. 2). Примем упрощенную модель, когда все островки графена это диски одинакового радиуса  $R$ . В этом случае количество частиц в отдельном островке уменьшается со временем при подъеме температуры согласно уравнению [23]:

$$-dN/dt = n(t)F \exp(-E_{\text{det}}/kT), \quad (1)$$

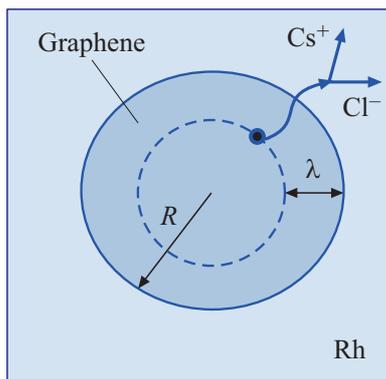
где  $n$  — число атомов углерода на периметре островка,  $F$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_{\text{det}}$  — энергия активации отрыва краевого атома углерода от графенового островка. Уравнение (1) легко преобразовать к виду [23]:

$$1 - (N/N_0)^{1/2} = - [\pi m^{1/2} F \exp(-E_{\text{det}}/kT)] t / 2N_0^{1/2}, \quad (2)$$

где  $m$  — концентрация островков на поверхности,  $N_0 = N_{\text{cm}}$ . Величина  $N/N_0 = s/s_0$  и находится экспериментально (рис. 2).

На рис. 3 показаны типичные графики экспериментально полученных зависимостей  $1 - (N/N_0)^{1/2} = f(t)$ . Видно, что они соответствуют формуле (2).

Из наклона графиков  $\ln(1 - (s/s_0)^{1/2}) = f(1/kT)$  при каждой  $t = \text{const}$  найдено значение  $E_{\text{det}} = 2.7$  eV, а из уравнения (2) найдено значение  $m^{1/2}F = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Отметим, что ранее для системы Ir(111) — графен найдено  $E_{\text{det}} = 4.5$  eV, для системы Re(1010) — графен  $E_{\text{det}} = 3.0$  eV, для системы Ni(111) — графен  $E_{\text{det}} = 2.5$  eV [8]. Полученная в данной работе величина  $E_{\text{det}} = 2.7$  eV хорошо согласуется с температурным интервалом разрушения графеновых островков в указанном ряду подложек. Например, для иридия это 1650–1850 К, для рения 1300–1400 К, а для никеля 950–1050 К [8].



**Рис. 4.** Упрощенная иллюстрация к методу определения среднего размера графенового островка:  $R$  — радиус островка;  $\lambda$  — длина миграционного перемещения молекул CsCl за время их жизни на поверхности графена.

### 3.3. Оценка концентрации $m$ графеновых островков на родии

Для оценки применяли зондирование поверхности потоком молекул CsCl. Ранее мы показали, что на графене длина миграции  $\lambda$  молекул CsCl за время их жизни на поверхности определяется уравнением  $\lambda$  (Å) =  $10 \exp(0.13/kT)$  [6,8]. Например, для  $T = 1700$  К  $\lambda = 24$  Å, т.е. крайне мала и может служить своего рода „линейкой“ для определения размера островков. Действительно, в области высоких температур 1000–1700 К  $s_0 \neq f(T)$ , т.к. радиус островков  $R \gg \lambda$ . Эксперимент показывает, что при  $T \leq 1000$  К измеренная площадь островков графена  $s_0$  начинает уменьшаться, т.к. длина миграции  $\lambda$  становится соизмеримой с размером островка и заметная часть молекул CsCl промигрирует с островка на металл и там продиссоциирует, что приведет к росту измеренного тока ионов Cs<sup>+</sup> и, соответственно, приведет к уменьшению измеренной площади островка (рис. 4).

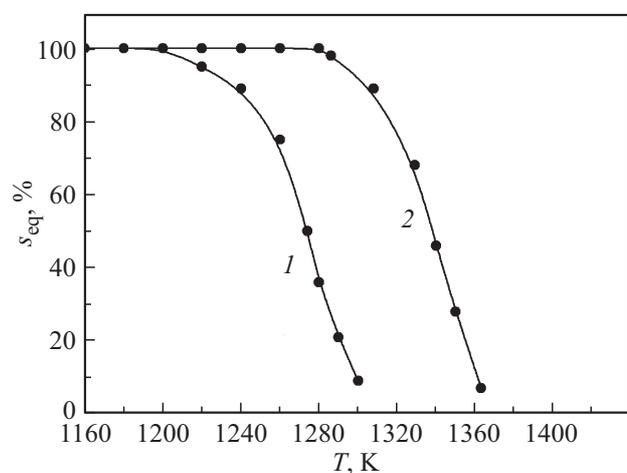
Разумно положить, что экспериментально регистрируется уменьшение площади  $s_0$  когда  $\lambda \leq 0.1R$ , где  $R$  — радиус островка. Пусть  $s_0 = 50\%$  или  $s_0 = 0.5 \text{ cm}^{-2}$ , тогда для случая  $T = 1000$  К длина миграции молекулы CsCl по графену будет равна  $\lambda = 45$  Å и значит  $R = 450$  Å. В этом случае  $s_0 = m\pi R^2$ , откуда  $m \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , что кажется разумным. Например, на Ir(111) концентрация островков, определенная методом термодесорбционной спектроскопии при взаимодействии молекул кислорода с краевыми атомами углерода равнялась  $m \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  для  $s_0 = 0.4\text{--}0.6$  [24].

Выше мы определили величину  $m^{1/2}F = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  для системы Rh — графен. Если положить  $m \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , то  $F \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , что кажется также разумным для кинетических процессов 1-го порядка (адсорбция, десорбция, миграция) для атомов на поверхности твердых тел [22].

### 3.4. Равновесные процессы в системе родий-графеновые островки

На рис. 5 представлены зависимости относительной площади графеновых островков  $s_{\text{eq}}$  от температуры образца. Каждая точка на кривых равновесная — поток атомов углерода с краев островков равен потоку углерода на края островков из „газовой“ хемосорбированной фазы (вставка на рис. 1). Параметром кривых являются разные температуры науглероживания образца. В этом случае при переходе от кривой 1 к кривой 2 растет концентрация углерода в объеме металла. В работах [6–9] подробно изучен фазовый переход в углеродном слое на поверхности Ir(111) и впервые определено равновесное углеродное покрытие  $\vartheta_{\text{eq}} = N_s/N_{\text{Cm}} = f(T)$  при котором островки графена находятся в равновесии с углеродным „газом“ на поверхности. Иридий практически не растворяет в объеме углерод, поэтому увеличение температуры приводит к уменьшению площади островков графена и увеличению  $\vartheta_{\text{eq}}$  углерода на поверхности. При определенной температуре все островки разрушаются и на поверхности находится только хемосорбированный углеродный „газ“ [7]. В системе Rh-графен ситуация похожая, но более сложная поскольку атомы углерода активно растворяются в объеме металла. Подъем температуры уменьшает равновесную площадь островков, при этом атомы углерода пополняют не только поверхностную концентрацию  $N_s$  углерода, но и растворяются в объеме металла, увеличивая объемную концентрацию углерода  $N_b$ .

Оценим в какой пропорции  $N_b/N_s$  находятся в равновесии углеродный „газ“ на поверхности и углерод в объеме нашего образца с известными геометрическими параметрами: площадь ленты —  $1 \text{ cm}^2$ , а толщина —  $15 \mu\text{m}$  (половина реальной толщины ленты). Рассмотрим кривую 2 на рис. 5. Для  $T_c = 1370$  К  $N_b = 3.5 \cdot 10^{16}$  атомов в нашей ленте, а на поверхности только хе-



**Рис. 5.** Зависимость равновесной относительной площади  $s_{\text{eq}}$  островков графена на родии от температуры. Концентрация углерода в объеме родия (at.%): 1 — 0.05; 2 — 0.069.

мосорбированный углеродный „газ“ с концентрацией  $N_s \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Таким образом, в условиях равновесия  $N_b/N_s \approx 70$ .

При подъеме температуры, например, от  $T_1 = 1290 \text{ К}$  до  $T_2 = 1340 \text{ К}$  для кривой 2 на рис. 5 относительная равновесная площадь островков графена уменьшается от 100 до 50%. Дополнительный углерод за счет разрушения графена в количестве  $\Delta N = 0.5 \cdot N_{\text{См}} = 1.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  поделится между объемом и поверхностью в соотношении 1 : 70, т.е. поверхностная концентрация увеличится на  $\Delta N/70 = 2.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , т.е. примерно на 5%.

Новое равновесное покрытие позволяет получить новое равновесное состояние для островков графена при повышении температуры, но с меньшей относительной площадью и, возможно, с меньшим общим периметром островков. если  $m = \text{const}$  (рис. 5). В любом случае система „автоподстраивается“ к новым равновесным условиям, где может меняться  $s_0$ ,  $L$ ,  $m$ , при этом  $L = f(m)$  в условиях коалесценции [25]. Малое увеличение равновесной степени покрытия  $\vartheta_{\text{eq}}$  с ростом температуры согласуется с очень слабой зависимостью  $\vartheta_{\text{eq}} = f(T)$  определенной нами ранее для системы Rh-графен [6, 8].

Рассмотрим сечение двух кривых (1 и 2) для температуры  $T = 1300 \text{ К}$  на рис. 5 и учтем тот факт, что общее количество углерода в объеме ленты много больше количества углерода на поверхности. Для кривой 1 в равновесии находятся островки графена площадью  $s_1 = 10\%$ , а для кривой 2  $s_2 = 95\%$ . Казалось бы, если  $T = \text{const}$ , то равновесное покрытие  $\vartheta_{\text{eq}}$  должно сохраняться постоянным независимо от относительной площади островков, как показано в нашей работе для системы Ir-графен [7]. В нашем случае концентрация растворенных атомов углерода при переходе от кривой 1 к кривой 2 увеличилось в 1.5 раза [8] и, следовательно, равновесное покрытие  $\vartheta_{\text{eq}}$  также должно вырасти в 1.5 раза при переходе от кривой 1 к кривой 2. Отметим, что измерить равновесное покрытие  $\vartheta_{\text{eq}}$  напрямую невозможно, т.к. метод ЭОС не позволяет количественно разделить углеродные фазы на поверхности. На наш взгляд ключевую роль в равновесных процессах играет общий периметр  $L$  двумерных графеновых островков. В нашем примере, чем больше  $N_b$ , тем больше  $\vartheta_{\text{eq}}$ , тем больший периметр островков  $L$  может находиться в „равновесии“ с углеродным „газом“, тем больше равновесная площадь островков графена.

#### 4. Заключение

Таким образом, определены абсолютные концентрации атомов углерода при его распределении между поверхностью и объемом родия в условиях равновесного роста островков графена. Найдена энергия связи краевого атома углерода с графеновым островком  $E_{\text{det}} = 2.7 \text{ eV}$ . Оценена концентрация  $m$  островков графена на родии,  $m \approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Показано, что в условиях равновесия для

$T = \text{const}$  увеличение островков по площади требует дополнительного увеличения концентрации углерода как на поверхности, так и растворенного в объеме металла, поскольку в равновесии концентрация углерода в фазе хемосорбированного „газа“ зависит от общего суммарного периметра  $L$  островков, который в свою очередь зависит от площади  $s_0$  островков ( $L \propto (s_0)^{1/2}$ ) и от их концентрации  $m(L \propto m)$ .

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] К.С. Новоселов. УФН **81**, 12, 1299 (2011).
- [2] А.К. Гейм. УФН **81**, 12, 1284 (2011).
- [3] W. Zhao, F. Duan. Tribology Lett. **68**, 32 (2020).
- [4] S. Xu, Lipeng Zhang, B. Wang, R.S. Ruoff. Cell Rep. Phys. Sci. **2**, 3, 100372 (2021).
- [5] X. Zhang, S. Wang. RSC Adv. **9**, 32712 (2019).
- [6] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. Physics and Applications of Graphene—Experiments / Ed. S. Mikhailov. In Tech, Rijeka, Croatia (2011). С. 209.
- [7] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Int. J. Mod. Phys. **11**, 1865 (1997).
- [8] Н.Р. Галль, Е.В. Рут'ков. Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел. Изд-во Политех. ун-та, СПб (2013). 160 с.
- [9] A.Ya. Tontegode. Prog. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
- [10] J. Winterlin, M.-L. Bosquet. Surf. Sci. **603**, 1841 (2009).
- [11] S.M. Kozlov, F. Vifies, A. Görling. J. Phys. Chem. C **116**, 13, 7360 (2012).
- [12] J. Wouter, F. Craes, C. Busse. Phys. Rev. B **91**, 115419 (2015). DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.115419
- [13] E.N. Voloshina, Yu.S. Dedkov. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 13502 (2012).
- [14] Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. Металлургия, М. (1980). 711 с.
- [15] Г.В. Самсонов. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1963). 398 с.
- [16] Е.В. Рут'ков, Е.Ю. Афанасьева, Н.Р. Галль. ФТП **54**, 6, 552 (2020).
- [17] Е.В. Рут'ков, Н.П. Лавровская, Е.С. Шешеня, Н.Р. Галль. ФТП **51**, 4, 517 (2017).
- [18] Е.В. Рут'ков, Н.Р. Галль. Письма ЖЭТФ **100**, 10, 708 (2014).
- [19] Е.В. Рут'ков, А.В. Кузмичев, Н.Р. Галль. Письма ЖЭТФ **93**, 3, 166 (2011).
- [20] Е.В. Рут'ков, Н.Р. Галль. ФТП **52**, 9, 111 (2018).
- [21] Е.В. Рут'ков, А.В. Кузмичев, Н.Р. Галль. ФТП **53**, 5, 1026 (2011).
- [22] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с.
- [23] Э.Я. Зандберг, Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде, Н.Д. Потехина. ФТП **9**, 1665 (1977).
- [24] В.Н. Агеев, С.М. Соловьев, А.Я. Тонтегоде. ФТП **23**, 2280 (1981).
- [25] Е.В. Рут'ков, Н.Р. Галль. ФТП **62**, 3, 508 (2020).

Редактор К.В. Емцев