

Фазовый переход графен-графит на поверхности науглероженного металла

Е. В. Рутьков, А. В. Кузьмичев, Н. Р. Галль¹⁾

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

Поступила в редакцию 22 декабря 2010 г.

На атомном уровне в сверхвысоковакуумных условиях экспериментально изучены закономерности фазового перехода, приводящего к трансформации графенового слоя в многослойную графитовую пленку на поверхности науглероженного металла. Показано, что этот процесс определяется динамическим равновесием между краевыми атомами графеновых островков и хемосорбированной фазой углерода – двумерным углеродным “газом” и наблюдается в области температур 1000–1800 К. Закономерности фазового перехода на поверхности Ni(111), Rh(111) и Re(10-10) оказались схожи, хотя конкретные кинетические характеристики процесса зависят от свойств подложки. Показано, что изменение излучательной способности поверхности при образовании на ней многослойной графитовой пленки ускоряет фазовый переход и является причиной температурного гистерезиса.

Уникальные электронные и физико-химические свойства графена уже много десятилетий привлекают к нему пристальное внимание исследователей [1–15], в 2010 г. за работы в области создания графеновых слоев была присуждена Нобелевская премия. Графен легко образуется на поверхности металлов как в результате каталитического разложения углеродсодержащих молекул, так и при выделении атомов углерода, растворенных в объеме металла [1]. Графен является элементарной строительной ячейкой графитового кристалла, но отличается от него по физико-химическим и электронным свойствам [16–18]. Механизм конденсации многослойных графитовых пленок из графена на сегодня изучен очень слабо, хотя имеет большое научное и практическое значение, и рост графитовых слоев на поверхности наблюдался многократно [1–4, 19–21].

В наших работах [1–3] ранее был детально изучен двумерный фазовый переход в углеродном слое на металлах, приводящий к образованию островков графена и сплошного графенового слоя. Двумерность островков и их графеновая структура были подтверждены прямыми опытами с применением сканирующей туннельной микроскопии [22, 23]. Островки графена образуются при достижении на поверхности металла определенной критической степени покрытия θ_k углеродом в фазе хемосорбированного “газа”. Зависимость $\theta_k = f(T)$ была определена нами для системы Ir(111)-углерод в работе [3]. Изучены определенные физико-химические свойства графеновых островков на металлах: их каталитические свойства в реакциях диссоциации различных солей [1], эмиссионные

свойства [2], адсорбционно-десорбционные свойства [2, 24].

Опыты проводили в условиях высокого вакуума ($p \sim 10^{-10}$ торр), в призменном оже-спектрометре высокого разрешения $\Delta E/E \sim 0.1\%$ [25]. В камере прибора был собран узел для измерения термоэлектронной эмиссии с нагретых образцов. Оже-спектры могли сниматься прямо с образцов, нагретых вплоть до 2000 К, что в ряде случаев имело принципиальное значение. Использовались однородные по работе выхода металлические ленты (Rh, Re и Ni) размерами $(40 \times 0.02 \times 1)$ мм³, которые текстурировались прогревом переменным током и очищались от примесей выдержкой нагретых лент в атмосфере кислорода [2]. После очистки никаких примесей на поверхности подложек не наблюдалось. Образцы науглероживались по стандартной процедуре – выдержкой нагретых лент в атмосфере паров бензола [26, 27].

На рис.1а представлена зависимость интенсивности оже-сигнала углерода от температуры подложки для трех науглероженных металлов – Ni(111), Rh(111) и Re(10-10). В этих опытах температура образцов поднималась до максимально возможных значений, а затем ступенчато понижалась, при этом оже-спектры углерода записывались при данной температуре после достижения равновесных условий, когда интенсивность оже-сигнала углерода не менялась во времени. Во всех трех системах можно выделить несколько характерных участков. На участке “a-b” на поверхности имелся только двумерный хемосорбированный углеродный “газ”, концентрация которого существенно зависела от выбранного металла. Если на Rh(111) хемосорбированный углерод фиксируется на уровне шумов прибора, то в случае Ni(111)

¹⁾ e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

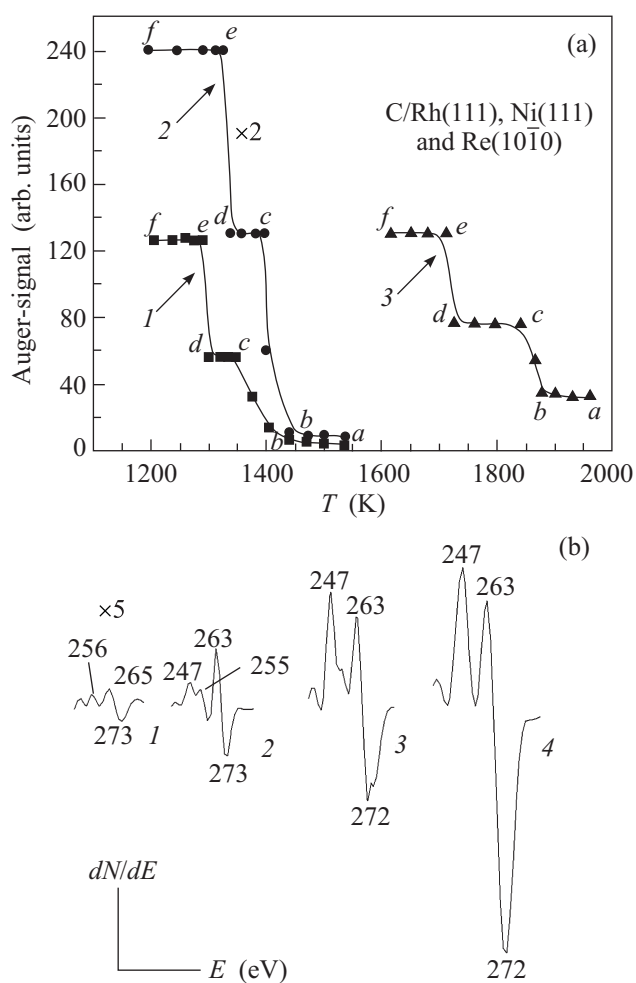


Рис.1. Изменение оже-сигнала углерода при образовании графена и графита на поверхности металлов: (а) – изменение интенсивности C_{KVV} оже-сигнала при выделении углерода из объема насыщенного углеродом металла при снижении температуры: 1 – Rh(111)-C; 2 – Ni(111)-C; 3 – Re(10-10)-C. Температура науглероживания металлов T , К: 1 – 1350; 2 – 1400; 3 – 1850. (б) – Оже-спектры углерода из различных адсорбционных состояний: 1 – хемосорбированный углеродный “газ” на никеле при $T = 1450$ К; 2 – хемосорбированный углеродный “газ” на рении при $T = 1900$ К; 3 – пленка графена на рении; 4 – толстая пленка графита на рении, никеле и рении

уже имеется заметный углеродный пик с концентрацией $N_c \sim (2 \div 3) \cdot 10^{14}$ ат/см². Форма линии карбидная (спектр 1 на рис.1б), характеризующая сильную связь углерод-металл. В случае Re(10-10) на поверхности имеется “густой” углеродный “газ” с концентрацией $N_c = 2 \cdot 10^{15}$ ат/см² (спектр 2 на рис.1б).

На участках “b-c” (рис.1а) происходит двумерный фазовый переход с образованием островков графена. Начало этого перехода легко и четко фиксируется по

резкому росту тока термоэлектронной эмиссии, так как работа выхода островков графена ниже, чем у металлов: так, в случае Rh(111) – углеродный “газ” имеет $\varphi = 5.0$ эВ, а для островков графена на рении $\varphi = 4.35$ эВ [28].

Очень интересный и физически важный участок “c-d” на рис.1а – полочка, которая соответствует образованию и поддержанию сплошной пленки графена. В этом случае C_{KVV} оже-спектр углерода приобретает характерный “графеновый” вид (спектр 3 на рис.1б), практически одинаковый для всех изученных подложек.

При достижении точки “d”, то есть снижения температуры на $50 \div 70^\circ$ от начала полочки, происходит резкий рост интенсивности оже-сигнала углерода, а C_{KVV} оже-спектр приобретает классический “графитовый” вид (спектр 4 на рис.1б), не зависящий от материала подложки и в точности соответствующий монокристаллу графита [29]. При этом оже-сигнал подложки теряется в шумах прибора, что говорит об образовании многослойной пленки графита. Таким образом, на участке “d-e” происходит объемный фазовый переход “графен-графит”, при том, что сам участок имеет ширину, не превышающую $\Delta T = 5$ К. Новая полочка “e-f” соответствует многослойной пленке графита: оже-спектроскопия “чувствует” только 5 ÷ 6 верхних атомных слоев и при дальнейшем росте пленки по толщине интенсивность оже-сигнала практически не меняется.

Для того чтобы разобрать физическую картину перехода “графен-графит”, рассмотрим сперва образование графена из растворенного и хемосорбированного углерода, то есть природу областей “b-c” и “c-d” на рис.1а. На участке “b-c” имеется динамическое равновесие между островками графена и хемосорбированным углеродным “газом”, расположенным как на свободной поверхности металла, так и под слоем графена (рис.2а). В точке “c” островки графена слились в сплошную пленку, края которых контактируют с металлом и являются ее дефектами [24]; теперь динамическое равновесие имеет место между сплошным слоем графена и хемосорбированным углеродным “газом”, расположенным под ним, на поверхности металла [1, 2]. Этот “газ” в свою очередь находится в равновесии с углеродом, растворенным в объеме металла. Таким образом, весь углеродный “газ” на поверхности под графеном задействован для динамического поддержания графеновых островков первого слоя: атомы углерода из дефектов слоя (краев островков) непрерывно переходят в фазу хемосорбированного “газа” и обратно. Если мысленно убрать углеродный “газ” с поверхности подложки, то островки

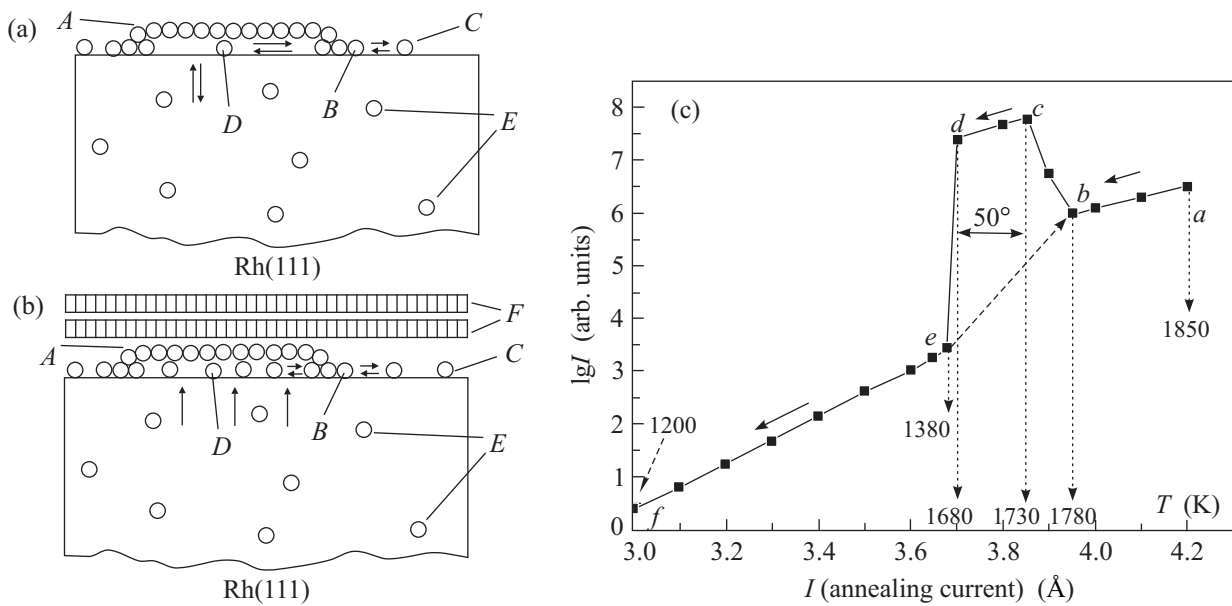


Рис.2. Физические процессы при уменьшении тока накала науглероженной родиевой ленты, $T_{\text{carb}} = 1730$ К: (а) – схема процессов при образовании графена; (б) – схема процессов при фазовом переходе “графен – графит”: А – островок графена; В – края графеновых островков химически связанных с металлом; С – хемосорбированный углеродный “газ”; D – хемосорбированный углеродный “газ” под островками графена; E – атомы углерода, растворенные в объеме металла, F – слой графита; (с) – зависимость термоэлектронного тока $\lg I^-$ от температуры науглероженного при $T_{\text{carb}} = 1730$ К родия

графена при $T \sim 1600 \div 1700$ К мгновенно разрушатся [30].

Для зарождения второго слоя графена необходимо наличие избыточных атомов углерода на поверхности металла. При снижении температуры насыщенного твердого раствора Me-C понижается предельная растворимость углерода в объеме подложки, и “лишние” атомы углерода выходят на поверхность, увеличивая концентрацию атомов углерода в хемосорбированной фазе. В какой-то момент достигается новое критическое покрытие θ_k , необходимое для того, чтобы начал расти следующий слой графена.

Этот момент соответствует объемному фазовому переходу, так как образующиеся слои графена, входящие в состав графитовой пленки, уже потеряли контакт с нагретым металлом и не принимают участия в равновесии с хемосорбированной фазой углерода (рис.2б). Связь краевого атома углерода в объемном графите $E \approx 6$ эВ [1], и требуются высокие температуры для его термического разрушения ($T > 2000$ К). В то же время для атомов углерода на краях графеновых островков или дефектов первого слоя, контактирующих с металлом, энергия E связи краевого атома углерода с островком резко уменьшается из-за каталитического действия подложки. Так, для подложки из никеля $E = 2.5$ эВ, а для рения $E = 3.0$ эВ [31]. Важно отметить, что для дальней-

шего образования и роста третьего и последующих слоев графена уже не требуется дополнительного увеличения углеродного покрытия в фазе хемосорбированного “газа”.

Равновесная толщина графитовой пленки, образующейся на участке “e-f” (рис.1а) определяется величиной и зависимостью от температуры предельной растворимости n_c углерода в металле. В случае никеля, имеющего большую величину n_c , например, для $T_{\text{carb}} = 1365$ К $n_c \approx 2$ ат. % [32], при $T = 900$ К вырастает графитовая пленка в сотни атомных слоев.

На самом деле объемный фазовый переход “графен-графит” носит несколько более сложный характер, что наблюдается при изучении тока термоэлектронной эмиссии I^- с нагретых науглероженных образцов. На рис.2с для системы Rh(111) – углерод приведена зависимость $\lg I^- = f(T)$, когда температура науглероживания родия равнялась $T_{\text{carb}} = 1730$ К. График соответствует снижению температуры от $T = 1850$ К, по оси ординат отложены равновесные значения I^- . Видно несколько характерных участков на графике, соответствующих данным рис.1а. Участок “a-b” отвечает практически чистой поверхности родия – редкий хемосорбированный углеродный “газ” не изменяет работу выхода металла $\varphi = 5.0$ эВ, а весь углерод находится в объеме в фазе твердого раствора.

На участке “*b-c*” резкий рост тока I^- соответствует двумерному фазовому переходу, при котором образуются островки графена, которые растут по площади при снижении температуры. Точка “*c*” на рис.2с соответствует образованию сплошной пленки графена, работа выхода которой $\varphi = 4.35$ эВ.

Участок “*c-d*” на рис.2с полностью коррелирует с “полочкой” “*c-d*” на рис.1а – работа выхода остается неизменной, а незначительное падение I^- объясняется просто уменьшением температуры в соответствии с формулой Ричардсона [33]. Однако если температуру в точке “*d*” понизить всего на $3 \div 5^\circ$, то наблюдается резкое, на 4 порядка (!), уменьшение термоэлектронной эмиссии. Это является следствием объемного фазового перехода, то есть связано с образованием многослойной пленки графита.

Работа выхода графита составляет $\varphi = 4.65$ эВ, она на $\Delta\varphi = 0.3$ эВ больше, чем для графена; однако это повышение способно объяснить падение термоэлектронного тока максимум в несколько раз, но никак не на $3 \div 4$ порядка. Более важная причина состоит в том, что образовавшаяся многослойная пленка графита существенно меняет коэффициент черноты поверхности от $\varepsilon = 0.24$ для родия со слоем графена до $\varepsilon = 0.8$ для многослойного графита [34]. Это приводит к значительному повышению радиационного уноса тепла и, как следствие, к уменьшению яркостной температуры образца на $\Delta T \sim 300$ К (!). Одновременно падает и истинная температура подложки, что и приводит к наблюдаемому резкому уменьшению тока I^- , а также одновременно к дополнительному выделению углерода на поверхность металла. По нашим оценкам, при толщине графитовой пленки $\sim 40 \div 50$ слоев излучательная способность системы стабилизируется и определяется только графитом. Если на участке “*e-f*” произвести пирометрирование ленты с учетом нового значения $\varepsilon = 0.8$, то можно построить график Ричардсона и определить работу выхода многослойной пленки графита, которая действительно оказалось равной $\varepsilon = 4.65$ эВ.

Если теперь повысить ток накала ленты, то на графике $\lg I^- = f(T)$ наблюдается Гистерезис – график “пойдет” по пунктирной линии “*e-b*”, поскольку при той же продукции тепла его радиационный унос значительно выше за счет наличия на поверхности многослойной графитовой пленки. При этом истинная температура в точке “*e*” на несколько сотен градусов ниже, чем была бы, если бы на поверхности присутствовал лишь один слой графена. В какой-то момент дальнейший нагрев разрушает графитовый слой, углерод растворяется в объеме родия, и систе-

ма полностью восстанавливается (см. участок “*b-a*” на рис.2с).

Таким образом, система родий – углерод оказалась очень удобной для исследования объемного фазового перехода с образованием слоя графита, что связано с заметной предельной растворимостью углерода в родии и большой подвижностью атомов углерода в объеме металла при средних температурах $T = 1000 \div 1500$ К. Удалось экспериментально разделить фазовый переход, приводящий к образованию первого слоя графена на поверхности, и переход графен – графит, приводящий к росту многослойной графитовой пленки. Оба перехода обратимы и в сверхвысоковакуумных условиях могут быть многократно воспроизведены. Аналогичные фазовые переходы наблюдались также на поверхности рения и никеля.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Квантовая физика конденсированных сред”, проект 10.15.

1. A. Ya. Tontegode, Progress in Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
2. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Inter. Journal of Modern Physics B **11**, 1865 (1997).
3. E. V. Rut'kov and A. Ya. Tontegode, Surf. Sci. **161**, 373 (1985).
4. M. Eizenberg and J. M. Blakely, Surf. Sci. **82**, 228 (1979).
5. Hu Zi-Pu, D. F. Ogletree, M. A. Van-Hove, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **180**, 433 (1987).
6. A. R. Ubbelohde and F. A. Lewis, *Graphite and its Crystal compounds*, Oxford, Clarendon Press, 1960.
7. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A **327**, 289 (1972).
8. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Adv. Phys. **30**, 139 (1981).
9. E. Fromm and E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
10. H. P. Boehm, R. Setton, and E. Stumpp, Pure and Appl. Chem. **66**, 1894 (1994).
11. Eduardo V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov et al., J. Physics: Condensed Matter **22**, 175503 (2010).
12. K. S. Novoselov, ECS Transactions **19**(5), 3 (2009).
13. A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Materials **6**, 183 (2007).
14. С. В. Морозов, К. С. Новоселов, А. К. Гейм, УФН **178**, 776 (2008).
15. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al., PNAS **102**, 10451 (2005).
16. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al., Reviews of Modern Physics **81**, 109 (2009).
17. K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohinddin et al., Physica Status Solidi B **244**, 4106 (2007).

18. K. S. Novoselov, P. Blake, and M. I. Katsnelson, *Graphene: Electronic Properties*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Ltd, 2008, p.1-6.
19. Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, ФТТ **29**, 1306 (1987).
20. E. Y. Gillet, *Less-Common. Met.* **71**, 277 (1980).
21. G. Panzner and W. Piekmann, *Surf. Sci.* **160**, 253 (1985).
22. Z. Waqar, I. V. Makarenko, A. N. Titkov et al., *J. of Material Research (JMR)* **19**, 1058 (2004).
23. И. В. Макаренко, А. Н. Титков, Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль, *Известия РАН, сер. физ.* **71**, 57 (2007).
24. А. Я. Тонтегоде, Е. В. Рутьков, *УФН* **163**, 57 (1993).
25. В. Н. Агеев, А. Я. Тонтегоде, Е. В. Рутьков, Н. А. Холлин, ФТТ **23**, 2248 (1981).
26. N. R. Gall, S. N. Mikhailov, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Surf. Sci.* **191**, 185 (1987).
27. Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, Н. Р. Галль, *ЖТФ* **62**, 148 (1992).
28. Е. В. Рутьков, А. В. Кузьмичев, Н. Р. Галль, *Международный симпозиум Физика низкоразмерных систем (LDS 2)*, 2010, с. 153.
29. Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, Ю. С. Грушко, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 712 (1993).
30. Е. В. Рутьков, А. В. Кузьмичев, Н. Р. Галль, ФТТ №11 (2011), в печати.
31. Н. Р. Галль, Н. П. Лавровская, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, *ЖТФ* **74**, 105 (2004).
32. Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий, *Тугоплавкие соединения*, М.: Металлургия, 1976.
33. Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника*, М.: Наука, 1966.
34. Л. З. Криксунов, *Справочник по основам инфракрасной техники*, М.: Советское Радио, 1978.