

Аномальное поведение атомов серебра при интеркалировании под двумерную графитовую пленку

Н. Р. Галль¹⁾, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде

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

Поступила в редакцию 29 ноября 2001 г.

Показано, что атомы серебра, единственные из многих ранее изученных атомов (Si, C, Mo, Pt, Cu, Ir, Ni, Au, Cs, K, Na, Ba, ...), не интеркалируют, то есть не проникают под двумерную графитовую пленку (ДГП) на металле ни при прямом напылении в интервале температур 300–2000 К, ни при отжиге ранее напыленной пленки серебра. Интеркалирование стало возможным, если серебро напылить на ДГП с ранее интеркалированным цезием, при этом при нагреве до 1100 К атомы серебра вытесняют атомы Cs из-под ДГП.

PACS: 61.46.+w, 68.35.Bs

Интеркалирование под двумерные графитовые пленки на металлах (ДГП) было обнаружено нами в 1981 г. [1] и подробно описано в [2, 3]. Оказалось, что ДГП на металлах ведет себя как двумерный кристалл, который слабо, силами Ван-дер-Ваальса [4], связан с поверхностью металла и имеет такое же строение, как и один слой в монокристалле графита [5–7]. Интеркалирование в данном случае – это самопроизвольное проникновение чужеродных частиц (атомов [1–3] либо молекул фуллеренов C₆₀ [8]), адсорбированных на ДГП под пленку. Сама пленка при этом лишь отодвигается от поверхности металла, оставаясь практически неизменной, подобно тому, как раздвигаются графитовые слои при интеркалировании монокристалла графита [9].

Как оказалось, закономерности интеркалирования практически не зависят от природы металлической подложки, на которой образована ДГП (Ir, Re, Pt, ...), но определяющим образом зависят от природы интеркалированных частиц [2, 3]. Так, атомы с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Na, ...) интеркалируют ДГП при комнатной температуре с эффективностью ~ 0.5 , то есть половина от поступивших на поверхность атомов уходит под слой, при этом интеркалирование протекает лишь после достижения определенной критической концентрации в адсорбированном слое N_c (или критической степени покрытия $\theta_c = N_c/N_m$, где N_m – монослойная концентрация), в случае Cs $\theta_c = 0.01$ [2], а предельная концентрация атомов в интеркалированной фазе не превышает монослоя.

Наоборот, атомы с большими потенциалами ионизации (Si, C, Pt, Ir, Cu, Mo ...) интеркалируют

под ДГП с эффективностью, близкой к единице (!) при $T \sim 1000$ – 1200 К. Никакого концентрационного порога для интеркалирования обнаружено не было, а под монослоем графита формируется либо толстая, многослойная пленка интеркалята, либо объемное соединение из атомов интеркалята и металлической подложки, например, силицид рения.

С целью расширения круга атомов, способных интеркалировать под ДГП на металлах, мы решили использовать в качестве интеркалята атомы серебра, имеющие потенциал ионизации $V = 7.57$ эВ, промежуточный по отношению к названным выше группам атомов.

Эксперименты проводились в оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E < 0.1\%$) с призмным энергоанализатором, описанным в [10]. Имелась возможность измерять оже-спектры непосредственно при высокой температуре подложки в интервале 300–2200 К. Для количественных оценок использовались следующие оже-пики: Ag – второй пик дуплета с $E = 356$ эВ (peak-to-peak), Ir – триплет с энергиями $E = 154, 162, 171$ эВ (от верха пика с $E = 154$ эВ до низа пика с $E = 171$ эВ), C – пик с $E = 272$ эВ (от низа пика до уровня фона), Cs – второй пик дуплета с $E = 575$ эВ (peak-to-peak).

Двумерная графитовая пленка создавалась на подложке из текстурированного поликристаллического Ir размером $(1 \cdot 40 \cdot 0.02)$ мм³ с гранью (111) на поверхности, нагреваемого прямым пропусканием тока по методике, описанной в [3]. Температура измерялась микропирометром, а в непирометрической области, линейной экстраполяцией зависимости температуры от тока накала ленты. Серебро напылялось с тонких металлических нитей однородно на

¹⁾e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

всю рабочую поверхность ленты. После тренировки источника в напыленных слоях регистрировались лишь оже-пики серебра.

На рис.1 представлены результаты отжига пленки серебра толщиной ~ 1.5 –2 монослоя, напыленной при

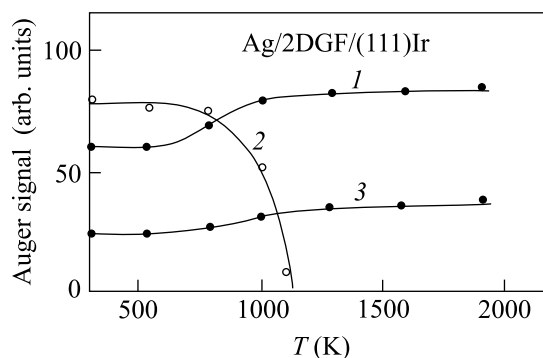


Рис.1. Изменения оже-сигналов углерода (1), серебра (2) и иридия (3) при ступенчатом, через 100 К, отжиге пленки серебра, напыленной на ДГП при комнатной температуре. Отжиг при каждой температуре – 30 с

комнатной температуре на поверхность ДГП на иридии. Как видно, оже-сигнал серебра слабо изменяется вплоть до температур ~ 900 К, а при $T > 900$ К резко падает до нуля. На наш взгляд, это означает, что серебро, находящееся на поверхности графита, видимо в виде трехмерных островков [9], полностью десорбируется с поверхности при данной температуре. При этом атомы Ag не проникают под графитовую пленку в интеркалированное состояние, так как в противном случае оже-сигнал серебра, хоть и экранированный графитом, несомненно, был бы четко различим. Кроме того, графитовый слой препятствовал бы десорбции, позволяя серебру сохраниться на поверхности до более высоких температур (см. ниже), как ранее наблюдалось для Cs, K и Ba [2]. Прямое напыление серебра при температурах выше 900 К также не приводит ни к появлению его оже-сигнала, ни к изменению интенсивностей оже-сигналов от графитовой пленки и металлической подложки.

Такое поведение присуще только атомам серебра. Все остальные изученные нами атомы в подобных условиях интеркалировали под ДГП на металле и накапливались под ней в значительных концентрациях. На настоящий момент атомы серебра – *единственные* из многих изученных нами атомов, не проникающих самопроизвольно под монослой графита на металле.

Несмотря на то, что атомы серебра прямо не интеркалируют монослой графита на иридии, представлялось чрезвычайно интересным все-таки реализовать такое интеркалирование. Мы нашли необходи-

мые для этого условия: как оказалось, это возможно, если серебро напыляется на графитовую пленку, предварительно интеркалированную Cs до предела, то есть содержащую интеркалированные (находящиеся под пленкой) и адсорбированные (лежащие на ней) атомы Cs в примерно равных концентрациях $N_{Cs} = (3-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

На рис.2 представлены результаты отжига такой адсорбционной системы. При комнатной температуре оже-сигнал подложки экранирован

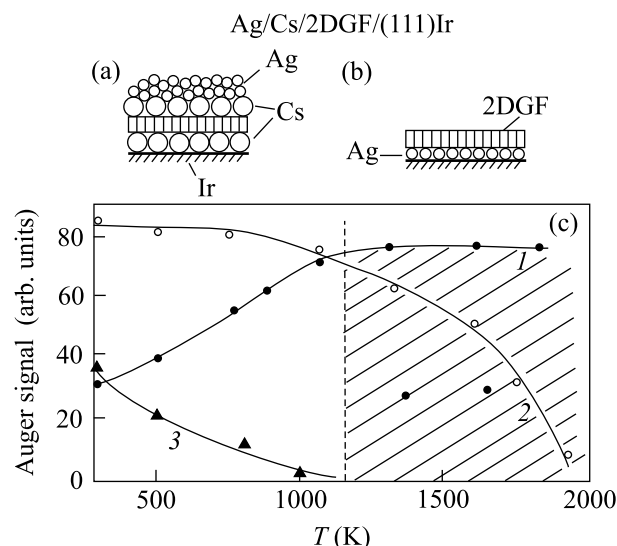


Рис.2. Трансформация пленки серебра (2–3 монослоя), напыленной при 300 К на ДГП, с интеркалированным до насыщения цезием. (а) и (б) – строение адсорбента до (а) и после (б) прогрева, (с) – изменения оже-сигналов углерода (1), серебра (2) и цезия (3) при ступенчатом прогреве. Отжиг при каждой температуре – 30 с

двумя слоями цезия и слоем серебра, а оже-сигнал углерода – монослоем цезия и напыленным серебром. Как видно, при ~ 1100 К оже-сигнал углерода полностью восстанавливается до своего первоначального значения и остается неизменным вплоть до $T = 1900$ К. Это свидетельствует, что при $T > 1100$ К никаких адсорбатов поверх графитовой пленки в системе нет. При тех же температурах оже-сигнал цезия исчезает, а сигнал серебра существенно уменьшается, однако сохраняется на вполне измеримом уровне вплоть до температур 1900 К! Отметим для сравнения, что с чистого иридия в отсутствие графитовой пленки серебро полностью десорбируется при $T = 1100$ К за времена порядка 10 с.

Для обсуждения физической картины процесса отметим, что в отсутствие серебра пленка цезия на ДГП ведет себя следующим образом: нагрев до

$T = 700\text{--}800\text{ К}$ приводит к полной десорбции атомов Cs, расположенных на графитовой пленке и к уменьшению их концентрации под такой пленкой до величины $N_{Cs} = 1 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Оставшиеся под пленкой интеркалированные атомы Cs оказываются замурованными там и сохраняются вплоть до температур 2000 К, при которых десорбируются одновременно с термическим разрушением графитовой пленки. Указанная физическая картина была многократно подтверждена нами ранее с помощью методов оже-электронной спектроскопии, термодесорбционной спектроскопии и каталитической диссоциации молекул CsCl [2–4].

Рассмотрим теперь физическую картину процессов, идущих при отжиге пленки серебра, напыленной на ДГП, интеркалированной цезием – соответствующая схема представлена на рис.2а и 2б. Адсорбция цезия при комнатной температуре приводит как к его интеркаливанию под ДГП, где он находится с концентрацией $\sim (3\text{--}4) \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$, так и к его накоплению в адсорбированном слое поверх графитовой пленки с примерно той же концентрацией [2]. Напыленное серебро располагается поверх графитовой пленки и, возможно, химически реагирует с цезием (рис.2а). При температурах $\sim 800\text{--}900\text{ К}$ весь адсорбированный цезий скорее всего уже покинул поверхность [2] и серебро оказывается адсорбировано непосредственно на поверхности графита, видимо, в виде капель [11–12]. В процессе отжига наличие цезия открывает атомам серебра путь в интеркалированное состояние, где они и накапливаются, “выдавливая” при этом цезий на поверхность, откуда он быстро десорбируется (рис.2б). При $T > 1100\text{ К}$ с поверхности графита десорбируются все примесные атомы (как Cs, так и Ag), а попавшие в интеркалированное состояние атомы серебра остаются там замурованными и “живут” до очень высоких температур, так как графитовый слой препятствует их десорбции.

Таким образом, обнаружены три новых интересных явления: 1) отсутствие интеркалирования ДГП на (111)Ir атомами серебра; 2) наличие такого интеркалирования при совместной адсорбции серебра и цезия на ДГП на (111)Ir; 3) вытеснение цезия из интеркалированного состояния атомами серебра на поверхность графитовой пленки. Можно предположить, что и для других атомов с промежуточными значениями потенциала ионизации (например, редких земель) следует ожидать аналогичных закономерностей интеркалирования.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы “Физика твердотельных наноструктур”, проект # 99-2039.

1. Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, Письма в ЖТФ **7**, 1122 (1981).
2. А. Я. Тонтегоде, Е. В. Рутьков, УФН **163**, 57 (1993) [Sov. Phys. Usp. **36**, 1053 (1993)].
3. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Intern. J. of Modern Physics **B11**, 1765 (1997).
4. A. Ya. Tontegode, Progr. in Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
5. M. Eizenberg and J. M. Blakely, Surf. Sci. **82**, 228 (1979).
6. Hu Zi-Pu, D. F. Ogletree, M. A. Van-Hove, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **180**, 433 (1987).
7. R. Rossei, M. De Crescenzi, F. Sette et al., Phys. Rev. **B28**, 1161 (1983).
8. E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usufov, Phys. Rev. Lett. **74**, 758 (1995).
9. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Adv. Phys. **30**, 139 (1981).
10. N. R. Gall, S. N. Mikhailov, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Surf. Sci. **191**, 185 (1987).
11. E. Ganz and K. Settler, Surf. Sci. **219**, 33 (1989).
12. C. Park, Surf. Sci. **203**, 395 (1988).