

12,11,13

Структурная стабильность ступенчатых поверхностей никеля

© Д.Ю. Усачёв¹, А.М. Доброворский¹, А.Ю. Варыхалов², А.Г. Рыбкин¹, В.К. Адамчук¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Electronenspeicherring BESSY II,
Berlin, Germany

E-mail: usatchevd@bk.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2010 г.)

Методами сканирующей туннельной микроскопии и дифракции медленных электронов исследована структурная стабильность ступенчатых поверхностей Ni(755) и Ni(771) в диапазоне температур 20–500°C, а также при адсорбции кислорода и различных форм углерода. На чистой поверхности Ni(755) наблюдается фазовый переход от структуры с двойными ступенями при комнатной температуре к структуре с одинарными ступенями при температуре выше 350°C. Этот переход исчезает после адсорбции кислорода при температуре выше 350°C. При этом у Ni(755) стабилизируется структура с одинарными ступенями в отличие от Ni(771), имеющего тенденцию к фасетированию при адсорбции кислорода. Показано, что фуллерены C₆₀ при адсорбции на поверхность Ni(755) образуют массив одномерных цепочек на верхних краях ступеней подложки.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ (№ 10-08-00580 и 08-03-00410).

1. Введение

Ступенчатые поверхности монокристаллов, являющиеся срезами кристалла под небольшим углом к плотноупакованной грани, могут служить идеальными шаблонами для формирования упорядоченных периодических массивов наноструктур посредством самоорганизации при осаждении тонкого слоя адсорбата [1,2]. Наиболее широко такой подход используется для получения нанопроволок, толщина которых может составлять один или несколько атомов [3]. При этом исключительно важно контролировать структурную стабильность поверхности подложки, так как при определенных условиях возможна реконструкция поверхности, сопровождаемая значительным изменением рельефа. В результате такого фасетирования структура ступенчатой поверхности будет отличаться от структуры мысленного среза объемного кристалла, характеризуемого ступенями моноатомной высоты [4]. Структура ступенчатой поверхности, как правило, определяется температурой и углом среза кристалла. При изменении этих параметров на поверхности могут наблюдаться фазовые переходы, сопровождаемые изменением высоты и ширины ступеней [5]. Наряду с фасетированием чистой ступенчатой поверхности [6,7] возможно также фасетирование вследствие адсорбции чужеродных атомов [8,9]. Ступени фасетированной поверхности могут быть как периодическими, так и непериодическими. Периодически фасетированные поверхности, так же как и нефасетированные, представляют большой интерес для формирования поверхностных наноструктур [2]. С другой стороны, множество ступенчатых граней монокристаллов можно считать моделью поверхности поликристаллического материала, используемого в производстве, поверхность которого

образована различными гранями с многочисленными ступенями. Исследования механизмов работы никелевых катализаторов показывают, что дефекты поверхности, в том числе атомные ступени, могут являться наиболее каталитически активными центрами [10,11]. В частности, важным прикладным аспектом изучения взаимодействия углеродных слоев со ступенчатыми поверхностями металлов является поиск способов подавления коксообразования в змеевиках технологических печей нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Особое значение эта проблема имеет для реакционных печей пиролиза углеводородов, высокотемпературные змеевики которых изготавливаются из жаростойких сплавов с высоким содержанием никеля [12,13]. Это определяет необходимость исследования различных систем на основе ступенчатых поверхностей. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению структурной стабильности ступенчатых поверхностей никеля при различных температурах, а также при взаимодействии с адсорбатом.

Ступенчатые (вицинальные) поверхности никеля представляют интерес не только с точки зрения возможности синтеза наноструктур, таких как наноленты [14], нанокластеры определенных размеров [15], но и при изучении физических свойств самих ступенчатых поверхностей как низкоразмерных систем [11,16–18]. Исследования структурной стабильности ступенчатых поверхностей никеля показали возможность фасетирования как при изменении температурных условий [19–21], так и при взаимодействии с различными адсорбатами [22,23]. Однако эти исследования немногочисленны и не позволяют сформировать общую картину поведения ступенчатых поверхностей никеля в различных условиях. Целью настоящей работы является эксперименталь-

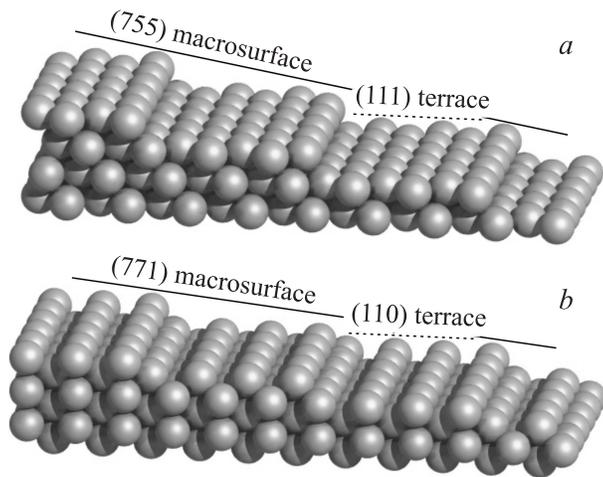


Рис. 1. Модели ступенчатых поверхностей Ni(755) (a) и Ni(771) (b).

ное исследование и сравнительный анализ vicинальных поверхностей никеля с различной структурой.

В качестве объекта исследования были выбраны ступенчатые поверхности Ni(755) и Ni(771). На рис. 1 показаны модели этих поверхностей, представляющие мысленные срезы объемного кристалла. Реальная поверхность Ni(755) получена срезанием монокристалла никеля под углом 9.45° по отношению к наиболее плотноупакованной грани Ni(111) в зоне $[01\bar{1}]$ стереографического треугольника [24], а поверхность Ni(771) — под углом 5.77° относительно грани Ni(110) в зоне $[\bar{1}10]$. Террасы, расположенные между ступенями, имеют структуру, характерную для базовых поверхностей Ni(111) и Ni(110) соответственно. Периодичность ступеней на рис. 1, определяемая базовой плоскостью и углом среза, составляет 12.4 \AA для обеих поверхностей Ni(755) и Ni(771).

2. Экспериментальные условия

Чистые поверхности монокристаллов Ni(755) и Ni(771) были приготовлены с помощью последовательности циклов травления ионами Ag^+ с кинетической энергией 1500–2000 eV и кратковременного отжига при температуре 600°C . Для удаления с поверхностей атомов углерода проводился отжиг в атмосфере кислорода при парциальном давлении $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ и температуре образца 500°C с последующим прогревом образцов до температуры 600°C . Исследование геометрии поверхности проводилось при комнатной температуре с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) „Omicron VT SPM“ при давлении в вакуумной камере ниже $2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Все приводимые СТМ-изображения записаны в токовом канале. Светлые участки изображений соответствуют большим значениям туннельного тока. Анализ кристаллической структуры поверхностей

проводился также с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ) в диапазоне температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Чистые поверхности Ni(771) и Ni(755). Результаты исследования методом СТМ чистой поверхности Ni(755), представленные на рис. 2, a, показывают, что при комнатной температуре она образована регулярными ступенями с шириной террасы около 25 \AA , что вдвое больше, чем в модели, изображенной на рис. 1, a. СТМ-изображение поверхности Ni(771) (рис. 2, b) сви-

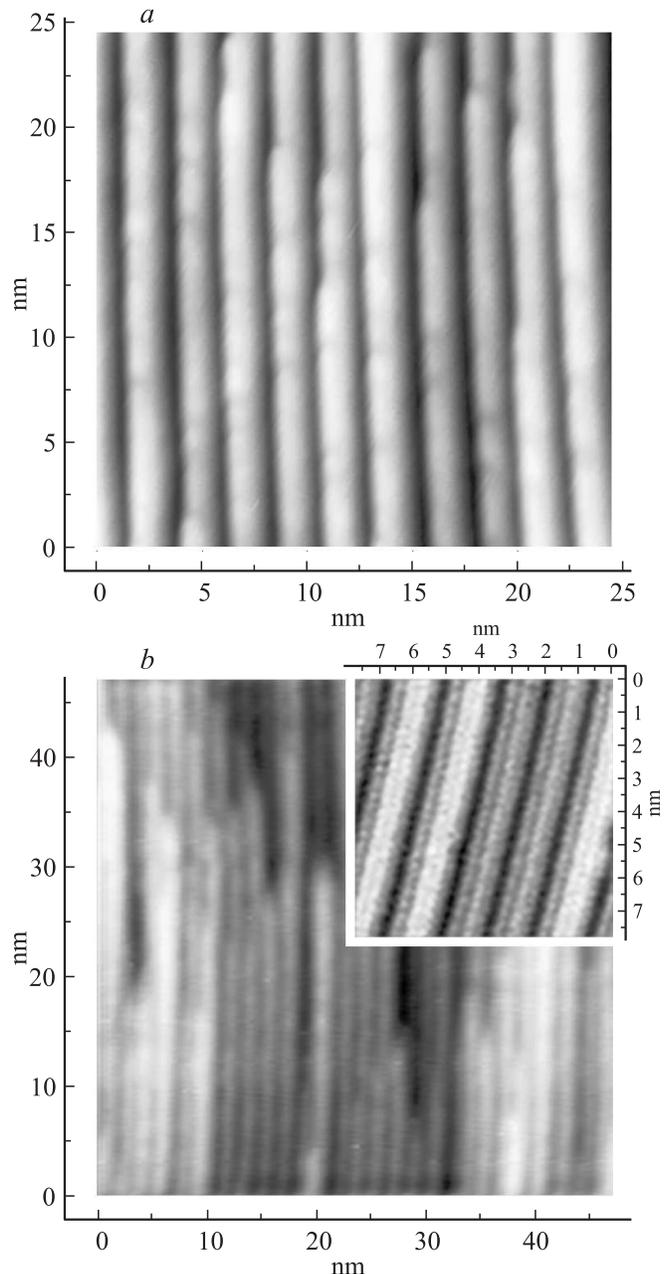


Рис. 2. СТМ-изображения чистых ступенчатых поверхностей Ni(755) (a) и Ni(771) (b).

детельствует о том, что эта поверхность образована преимущественно ступенями шириной 12.4 \AA в соответствии с моделью на рис. 1, *b*, однако ступени менее

регулярны, чем в случае Ni(755), и их ширина может варьироваться. При большом увеличении (см. вставку на рис. 2, *b*) прослеживаются ряды атомов плоскости (110), формирующие террасы ступеней.

На рис. 3 представлены картины ДМЭ исследуемых поверхностей никеля, полученные при различных температурах. Характерной особенностью картин ДМЭ ступенчатых поверхностей является расщепление основных рефлексов, соответствующих плоскости террасы ступеней. Величина расщепления определяется обратной шириной террасы. Периоды ступеней, определенные по данным ДМЭ при комнатной температуре, согласуются с результатами СТМ-исследований. Это позволяет утверждать, что СТМ-изображения на рис. 2 характерны для всей поверхности образцов. Изучение температурной зависимости картины ДМЭ поверхности Ni(755) показало, что при нагреве образца до температуры $300\text{--}350^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход, сопровождаемый изменением периодичности ступеней. Картина ДМЭ, зарегистрированная при температуре выше 350°C (рис. 3, *b*), имеет вдвое большую величину расщепления рефлексов, что свидетельствует о переходе от двойной периодичности к одинарной, соответствующей рис. 1, *a*. Температура перехода близка к температурам фазовых переходов, обнаруженных ранее на других вицинальных гранях никеля с базовой плоскостью также (111), но срезанных в зоне $[1\bar{1}0]$ [19–21]. На этом основании можно было бы предположить, что наличие фазового перехода является общим для всех вицинальных граней никеля, смежных с (111), но имеются указания на то, что для некоторых граней в зоне $[01\bar{1}]$ переход не наблюдается [20].

Картина ДМЭ поверхности Ni(771) показана на рис. 3, *c*. Она соответствует одинарной периодичности ступеней. Эта структура остается постоянной во всем исследованном диапазоне температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$. Вероятной причиной того, что эта поверхность не фазетируется, является более рыхлая структура базовой грани (110), благодаря которой силы притяжения между соседними ступенями оказываются слабее, чем в случае Ni(755).

3.2. Адсорбция кислорода на ступенчатых поверхностях никеля. На рис. 4 показаны СТМ-изображение и картина ДМЭ поверхности Ni(755) с насыщенным слоем кислорода, адсорбированным при температуре 350°C и давлении кислорода $4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ в течение 11 min. Полученные данные указывают на то, что поверхность образована одинарными ступенями со структурой кислорода $p(2 \times 2)$ на террасах ступеней в соответствии с известной сверхструктурой на плоской грани Ni(111) [25]. В процессе адсорбции кислорода поверхность никеля была образована одинарными ступенями, поскольку температура была выше температуры поверхностного фазового перехода. Эта же структура сохранилась при остывании образца до комнатной температуры. Исчезновение обратного перехода к двойным ступеням, вероятно, связано с тем, что

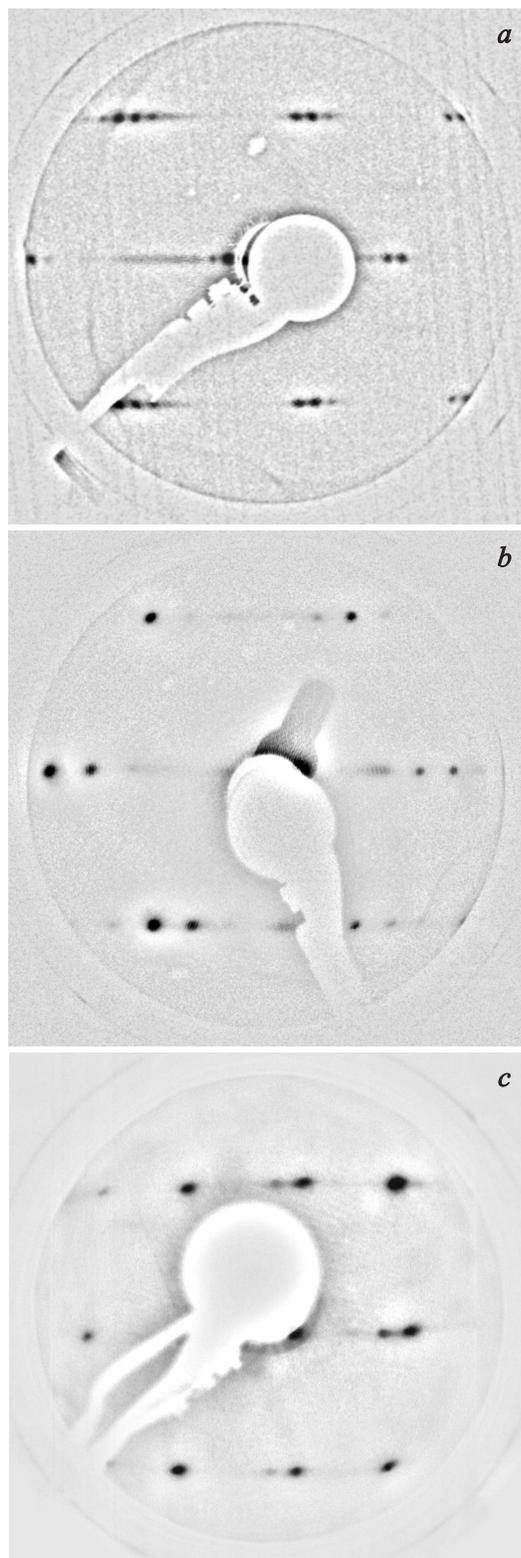


Рис. 3. ДМЭ чистых ступенчатых поверхностей Ni(755) при 20°C (*a*) и 350°C (*b*) и Ni(771) при 20°C (*c*).

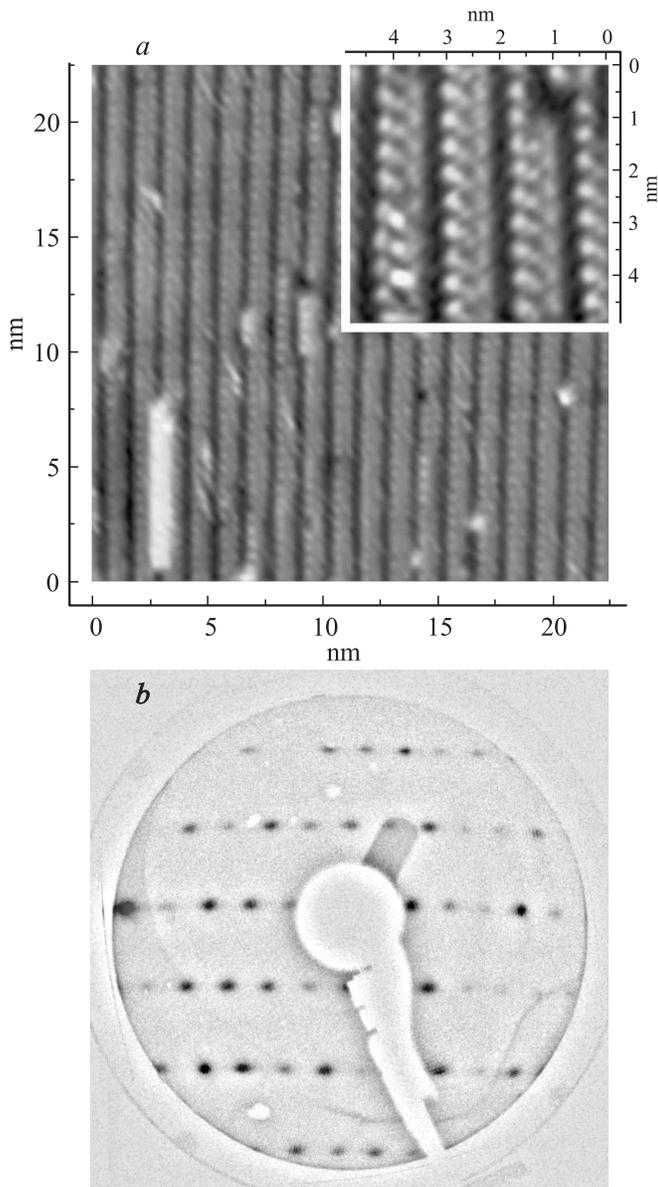


Рис. 4. Поверхность Ni(755) со слоем адсорбированного кислорода. *a* — СТМ-изображение, *b* — картина ДМЭ.

электроотрицательный кислород уменьшает притяжение между ступенями подложки, стабилизируя нефасетированную поверхность. Адсорбция кислорода на Ni(755) при комнатной температуре не приводит к перестройке поверхности, вероятно вследствие малой подвижности атомов поверхности.

В случае адсорбции на поверхность Ni(771) ситуация радикально отличается [11]. Адсорбция при температуре до 200°C приводит к формированию двойных ступеней. При более высоких температурах адсорбция приводит к фасетированию поверхности с образованием больших террас (110) со структурой кислорода $p(2 \times 1)$. Выяснение причин такого радикального отличия в поведении поверхностей Ni(755) и Ni(771) по отношению к

адсорбции кислорода требует более детальных исследований.

3.3. Адсорбция углерода на ступенчатых поверхностях никеля. Углерод может быть адсорбирован на поверхности никеля в различных формах. При этом возможны фазовые превращения одних форм углерода в другие при изменении температурных условий, например переход графена в карбидоподобную фазу [26].

При адсорбции углерода в форме графена на ступенчатые поверхности Ni(755) и Ni(771), обычно проводимой при температуре 450–650°C, происходит сильное фасетирование поверхности с образованием неперiodических фасеток, достигающих в размерах сотен нанометров [22,23,27,28]. В этом случае происходит образование химической связи посредством гибридизации π -состояний графена с $3d$ -состояниями никеля. Понижение энергии системы адсорбат–подложка приблизительно прямо пропорционально числу таких связей, т.е. поверхностной концентрации атомов никеля [22], поэтому выход плотноупакованных граней (фасетирование) оказывается энергетически выгодным. СТМ-исследование структуры графена на вицинальных поверхностях никеля показало, что графен способен покрывать дефекты поверхности и ступени неразрывным слоем [27]. Благодаря этому возможен синтез графена даже на поверхностях поликристаллов [29].

Иная ситуация возникает при адсорбции углерода в карбидоподобной фазе, которая может быть сформирована кратковременным отжигом графена при температуре выше 650°C. В этом случае поверхностная концентрация атомов углерода относительно мала, поэтому число связей углерод–никель не ограничивает

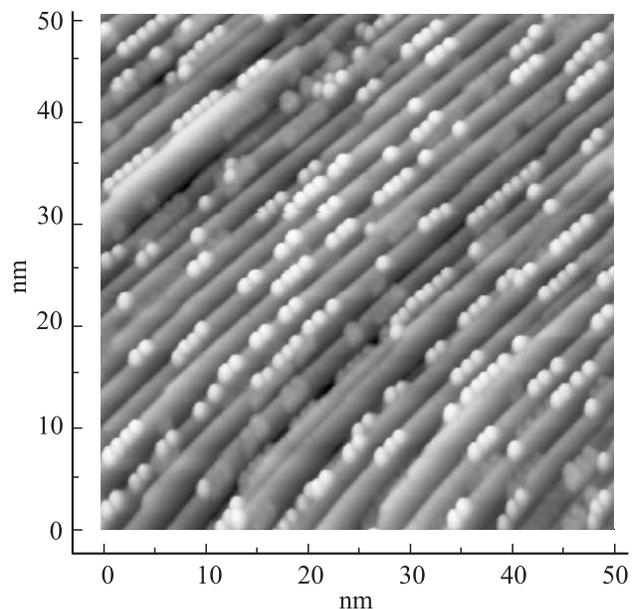


Рис. 5. СТМ-изображение субмонослойного покрытия фуллеренов C_{60} на поверхности Ni(755).

ся количеством поверхностных атомов никеля, что не способствует фасетированию. Это показано на примере поверхностного карбида Ni(771) [28]. Поверхность этой системы образована одинарными ступенями никеля, так же как чистая поверхность Ni(771).

Для изучения адсорбции других форм углерода было проведено осаждение субмонослойного покрытия фуллеренов C₆₀ на поверхность Ni(755). На рис. 5 представлено СТМ-изображение такой системы, сформированной при комнатной температуре. Видно, что фуллерены имеют тенденцию к самоорганизации и формированию одномерных цепочек. Вследствие периодического фасетирования поверхности Ni(755) ширина ступени заметно превышает диаметр фуллерена, что позволяет определить места адсорбции молекул относительно ступени. Цепочки формируются преимущественно на верхних краях ступеней. По мере увеличения степени покрытия поверхности происходит достраивание цепочек, сопровождаемое также адсорбцией части фуллеренов в произвольных местах поверхности вследствие уменьшения площади незанятых краев ступеней. Увеличение покрытия не приводит к перестройке поверхности подложки. Образование цепочек свидетельствует о значительном потенциале использования поверхности Ni(755) в качестве шаблона для формирования одномерных низкоразмерных структур путем самоорганизации молекул.

4. Заключение

Показано, что ступенчатая поверхность Ni(755) в диапазоне температур 20–300°C является периодически фасетированной и имеет потенциал для синтеза одномерных периодических наноструктур, таких как цепочки фуллеренов C₆₀, формирующиеся на верхних краях ступеней. Чистая поверхность Ni(755) характеризуется наличием фазового перехода от структуры с двойными ступенями при комнатной температуре к структуре с одинарными ступенями при температуре выше 350°C. Поверхность Ni(771), напротив, не подвержена фасетированию в исследованном диапазоне температур 20–500°C, что, вероятно, обусловлено более слабым притяжением между более рыхлыми террасами ступеней (110). Показано, что по отношению к адсорбции кислорода поведение поверхностей Ni(755) и Ni(771) радикально различается. Если в системе O/Ni(755) кислород стабилизирует структуру с одинарными ступенями, то в системе O/Ni(771) стабильными оказываются ступени двойной ширины и более. Выяснение природы такого различия требует более детальных исследований.

Список литературы

- [1] A. Mugarza, F. Schiller, J. Kuntze, J. Cordón, M. Ruiz-Osés, J.E. Ortega. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, S27 (2006).
 [2] V.A. Shchukin, D. Bimberg. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).

- [3] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone. *Nature* **416**, 301 (2002).
 [4] H.-C. Jeong, E.D. Williams. *Surf. Sci. Rep.* **34**, 171 (1999).
 [5] Mirang Yoon, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, G.M. Watson, D. Gibbs. *Phys. Rev. B* **49**, 16 702 (1994).
 [6] M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreateau, F. Raouafi. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056 104 (2002).
 [7] S. Kiriukhin, L. Sutcu, E.H. Conrad. *Phys. Rev. B* **59**, 6736 (1999).
 [8] A. Coati, J. Creuze, Y. Garreau. *Phys. Rev. B* **72**, 115 424 (2005).
 [9] D.A. Walko, I.K. Robinson. *Phys. Rev. B* **64**, 045 412 (2001).
 [10] H.S. Bengaard, J.K. Nørskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen. *Catal.* **209**, 365 (2002).
 [11] R. Koch, O. Haase, M. Borbonus, K.-H. Rieder. *Phys. Rev. B* **45**, 1525 (1992).
 [12] Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш. *Пироллиз углеводородного сырья. Химия, М.* (1987). 240 с.
 [13] И.В. Павлова, В.К. Половняк, А.Ф. Хабибрахманов, А.К. Старков, М.Е. Чуклова. *Вестн. Казан. технол. ун-та I*, 73 (2009).
 [14] A.M. Shikin, S.A. Gorovikov, V.K. Adamchuk, W. Gudat, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 256 803 (2003).
 [15] А.Г. Рыбкин, Д.Ю. Усачев, А.Ю. Варыхалов, В.К. Адамчук. *ФТТ* **49**, 933 (2007).
 [16] G. Witte, J.P. Toennies. *Phys. Rev. B* **55**, 1395 (1997).
 [17] E.J. Mele, M.V. Pykhtin. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3878 (1995).
 [18] H. Namba, K. Yamamoto, T. Ohta, H. Kuroda. *J. Electron Spectrosc.* **88–91**, 707 (1998).
 [19] Q. Chen, J.P. Chang, G. Navrotsky, J.M. Blakely. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 451 (1990).
 [20] J.C. Hamilton, T. Yach. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 745 (1981).
 [21] H.V. Thapliyal, J.M. Blakely. *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 600 (1978).
 [22] Д.Ю. Усачёв, А.М. Шишкин, В.К. Адамчук, А.Ю. Варыхалов, О. Rader. *ФТТ* **49**, 899 (2007).
 [23] E. Rokuta, Y. Hasegawa, A. Itoh, K. Yamashita, T. Tanaka, S. Otani, C. Oshima. *Surf. Sci.* **427–428**, 97 (1999).
 [24] R.I. Masel. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces.* Wiley, N.Y. (1996). 818 p.
 [25] M. Pedio, L. Becker, B. Hillert, S. D'Addato, J. Haase. *Phys. Rev. B* **41**, 7462 (1990).
 [26] Д.Ю. Усачёв, В.К. Адамчук, А.М. Добротворский, А.М. Шишкин, А.Ю. Варыхалов, О. Rader. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 30 (2010).
 [27] D. Usachov, A.M. Dobrotvorskii, A. Varykhalov, O. Rader, W. Gudat, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk. *Phys. Rev. B* **78**, 085 403 (2008).
 [28] Д.Ю. Усачёв, А.М. Добротворский, А.М. Шишкин, В.К. Адамчук, А.Ю. Варыхалов, О. Rader, W. Gudat. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 719 (2009).
 [29] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong. *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).