

УДК 539.234 : 546.93 : 546.26 : 51 : 537.585 : 537.581

© 1990

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДАТОМОВ Ba, Sr С МОНОСЛОЕМ ГРАФИТА НА МЕТАЛЛЕ

Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде

Методами термоэмиссии и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) исследованы рост и растворение двумерных островков бария и стронция на монослое графита на иридии. Предложен новый тип связи адатомов Ba и Sr с монослоем графита на металле, основанный на электронном обмене между адатомом и поверхностью металла (видимо, через центры бензольных колец графитового слоя). Предложен механизм, объясняющий прекращение роста двумерных островков (Ba и Sr) на монослое графита на иридии при  $T \leq 1000$  К уменьшением амплитуды тепловых колебаний графитового слоя, которое препятствует его сближению с металлом, необходимому для образования электронной связи адатом—металл.

При изучении адсорбции бария на монослое графита на иридии методами термоэмиссии и температурной вспышки были обнаружены интересные особенности [1-4]. Так, при адсорбции бария в области  $1000 < T < 1500$  К на монослое графита образуются двумерные бариевые островки. Неожиданной оказалась большая энергия связи адатома Ba с островком, равная 3.4 эВ [1, 3] и значительно превосходящая энергию сублимации бария 1.8 эВ [5] и теплоту десорбции одиночного атома бария с монослоя графита на иридии, равную 1.9 эВ [6]. Другая интересная особенность — колоколообразная зависимость скорости роста островков бария от температуры подложки: при  $T = 1250$  К скорость роста островков была максимальной, а при  $T < 1000$  и  $T > 1500$  К двумерные островки бария не росли [2, 4]. Эту особенность роста островков бария удалось объяснить, введя формальное предположение о существовании на границе острова потенциального барьера для присоединения мигрирующих к нему адатомов бария при большой длине миграции  $\lambda$  (когда  $\lambda > R$ ,  $R$  — радиус островка) [7]. Потенциальный барьер позволяет, в частности, объяснить уменьшение скорости роста островков с уменьшением  $T$  в области  $T < 1250$  К; условие  $\lambda > R$  объясняло форму колоколообразной зависимости скорости роста островков бария от температуры подложки.

Целью настоящей работы является установление физических причин большой энергии связи (3.4 эВ) адатомов Ba в островке, а также природы активационного барьера для присоединения адатомов Ba к островку.

В работе исследовали рост и растворение двумерных островков Ba и Sr в широком интервале изменения температуры подложки (300–1600 К) и плотностей поступающих на поверхность потоков атомов (Ba, Sr); кроме того, исследовали разные подложки: монослой графита на иридии; два и более слоев графита на иридии; монослой графита на иридии, интеркалированный чужеродными атомами. Опыты проводили в двух сверхвысоковакуумных установках: в масс-спектрометрической с набором термоэмиссионных методов анализа поверхности [8, 9] и в призмном оже-спектрометре высокого разрешения ( $\Delta E/E \approx 0.1\%$ ) [9, 10].

В работе [8] показано, что валентно-насыщенный монослой графита на иридии связан с металлом слабыми силами Ван-дер-Ваальса и, вероятно, отстоит от поверхности иридия на расстоянии, равном радиусу

Ван-дер-Ваальса  $R_{В-В} = 3.35 \text{ \AA} / 2 = 1.68 \text{ \AA}$ , как это имело место для моно-слоя графита на (111) Ni в работе [11] (рис. 1, а).

Мы предполагаем, что аномально большая энергия связи адатома бария в островке вызывается образованием электронных связей этих адатомов бария с металлической подложкой через центры бензольных колец,

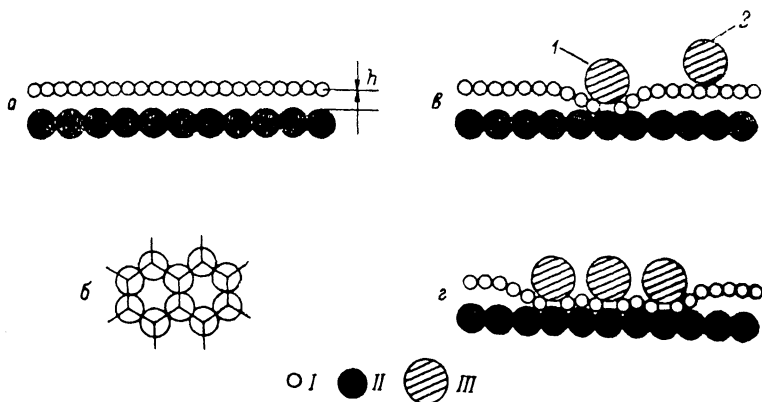


Рис. 1. Схема монослоя графита, физадсорбированного на поверхности иридия (а); бензольных колец — структурных элементов графитового слоя (б); монослоя графита на иридии с сильно (1) и слабо (2) связанными с поверхностью адатомами бария (в); двумерного острова бария на монослое графита на иридии (г).

I — атом углерода, II — атом иридия, III — адатом бария.

составляющих монослой графита за счет сближения слоя графита с металлом под островком (рис. 1, б, г). В пользу этого говорит сильная химическая связь, которая устанавливается при адсорбции атомов бария на иридии: теплота десорбции атома бария с иридия составляет 5.7 эВ [12]. Ка-

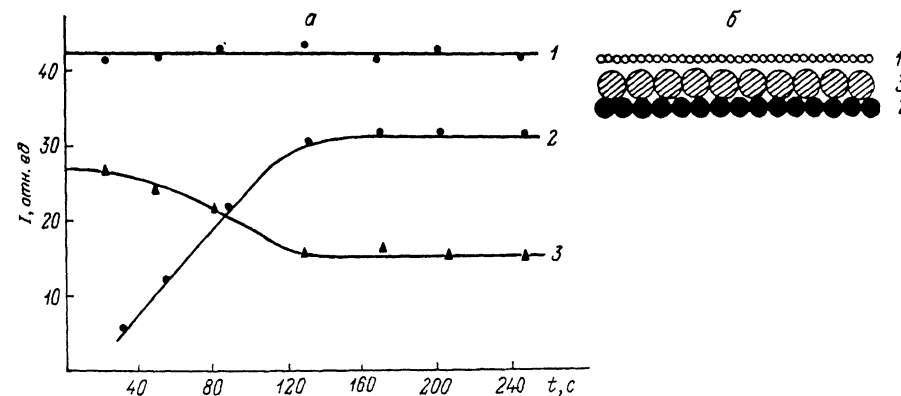


Рис. 2. Адсорбция бария на монослой графита на иридии при 880 К.  $\nu_{В_1} \approx (1 \div 2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

а — изменение интенсивности оже-пиков углерода (1), бария (2) и иридия (3); б — схема монослоя графита (1) на иридии (2) с интеркалированным барием (3) для  $t > 120 \text{ с}$ .  $\nu_{В_1} \approx (4 \div 5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

жется правдоподобным, что даже при перекрывании лишь части электронных облаков адатома бария и поверхностных атомов иридия можно ожидать значительного усиления связи между ними по сравнению со связью адатома бария с монослоем графита (теплота десорбции атома бария 1.9 эВ).

Приведем экспериментальные результаты, подтверждающие эту картину. При образовании на поверхности иридия графитовой пленки с толщиной два монослоя и более двумерные бариевые островки не растут. Наличие второго слоя графита препятствует образованию электронного

обмена между атомом бария и металлической подложкой. Аналогичный результат можно было получить и другим путем — диффузией различных атомов (K, Cs, Ba) под слой графита, которую наблюдали в [8, 9, 13].

На рис. 2, а показаны результаты адсорбции атомов Ba на монослой графита на иридии, поддерживаемом при 880 К, полученные с помощью ЭОС. Неизменность Оже-пика углерода и уменьшение Оже-пика иридия

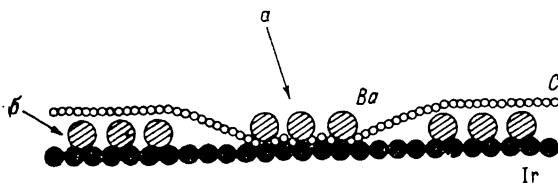


Рис. 3. Схема монослоя графита на иридии с двумерными островками бария (а) и интеркалированным барием (б).

указывают на то, что барий накапливается только под монослоем графита в интеркалированном состоянии. Максимальная концентрация бария в интеркалированном состоянии  $(4 \div 5) \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup>, что близко к монослойной его концентрации. На рис. 2, б схематически изображен монослой графита на иридии с интеркалированным барием. Если систему в таком состоянии нагреть до высоких  $T \sim 1600$  К, то примерно половина бария уходит из интеркалированного состояния путем десорбции, а оставшийся под слоем графита барий с концентрацией  $\sim 2 \cdot 10^{14}$  ат./см<sup>2</sup> удаляется из системы лишь при разрушении графитовых островков, происходящем при  $T \geq 1900$  К.

Если на монослой графита на иридии, содержащий интеркалированный барий с концентрацией  $\sim 2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>, начать снова адсорбировать барий в области температур  $1000 < T < 1500$  К эффективного роста двумерных бариевых островков, то островки не растут. Наличие бария в интеркалированном состоянии, так же как и второй слой графита

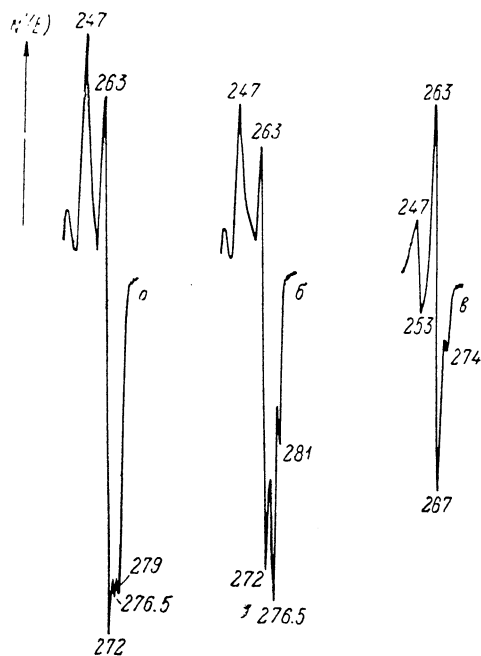


Рис. 4. KVV Оже-спектры углерода.

а — монослоя графита на иридии; б — монослоя графита на иридии с двумерными островками бария, образованными при 1300 К; в — карбида бария.

в опытах, описанных выше, препятствует установлению электронного обмена между атомом бария и металлической подложкой. В рамках этой картины можно было ожидать роста двумерных островков бария, если уменьшить концентрацию бария в интеркалированном состоянии. Опыты подтвердили это. Так, если на монослой графита на иридии, поддерживаемом при 1200 К и содержащем барий в интеркалированном состоянии с концентрацией  $5 \cdot 10^{13}$  ат./см<sup>2</sup>, адсорбировать барий, то двумерные бариевые островки растут, но они занимают лишь часть поверхности графитового слоя. Эту ситуацию поясняет рис. 3. Отметим, что с уменьшением концентрации бария в интеркалированном состоянии растет доля площади, занимаемая островками бария.

Геометрический размер иона бария (а тем более атома) не позволяет разместить в двух соседних бензолных кольцах, составляющих монослой графита, два адатома бария, осуществляющих электронный обмен через бензолное кольцо с металлической подложкой. Поэтому можно ожидать, что островки бария не будут плотноупакованными. Опыты с использованием ЭОС подтвердили это. Так, если адсорбировать барий на  $\text{Ir-C}$  при 1200 К и заполнить двумерными островками бария практически всю поверхность, то из сравнения амплитуды Оже-пика бария от островков с калиброванной амплитудой для монослоя бария следует, что концентрация бария в островках  $\leq 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Эту величину подтверждает и слабое уменьшение (в  $\sim 1.4$  раза) Оже-пика углерода за счет экранировки барием (монослой бария уменьшает Оже-пик углерода в  $\sim 1.9$  раза). Факт, что сильно связанные с подложкой адатомы образуют двумерные островки, а не находятся в виде отдельных адатомов, хаотически расположенных на поверхности, видимо, указывает на то, что у края островка облегчаются условия для образования контакта адатома бария с иридием, так как слой графита в этой области более приближен к поверхности (рис. 1, з).

Встает вопрос, не образовывалось ли в наших опытах химического соединения бария с углеродом типа карбида бария, который и ответствен за сильную связь бария с подложкой. Имеется ряд экспериментальных свидетельств того, что карбид бария в наших опытах не образовывался. Спомощью ЭОС высокого разрешения были сняты  $KVV$  Оже-спектры углерода из карбида бария, специально созданного напылением потока атомов углерода на пленку бария на иридии, которые кардинально отличались от  $S_{KVV}$  Оже-спектра графита не только по форме, но и по энергетическому положению пика (химический сдвиг на  $\sim 5 \text{ эВ}$ ) — рис. 4, а, б. На рис. 4, б показан Оже-спектр от монослоя графита на иридии при образовании двумерных островков бария. Видно, что форма Оже-пика «графитовая», но в высокоэнергетической части пика появляется особенность [9], связанная с перетеканием валентных электронов адатомов в валентную зону графита. Эта особенность наблюдается только в случае, когда адсорбированная углеродная пленка имеет графитовое строение. Наличие этой особенности на Оже-спектрах при образовании бариевых островков показывает, что образование островков не приводит к разрушению графитового слоя. Отметим, что после высокотемпературного растворения бариевых островков и десорбции бария графитовый слой полностью восстанавливается.

Обсудим теперь вопрос о природе активационного барьера, препятствующего росту двумерных бариевых островков на монослое графита на иридии. Мы полагаем, что электронный обмен между адатомом бария и металлической подложкой через слой графита возможен лишь при повышенных температурах ( $> 1000 \text{ К}$ ), когда усиливаются тепловые колебания графитового слоя и амплитуда этих колебаний может обеспечить необходимое для образования электронной связи сближение адатома бария с металлической подложкой. Этим, на наш взгляд, объясняется прекращение роста двумерных островков бария при  $T > 1000 \text{ К}$ .

Аналогичные результаты были получены и при адсорбции стронция на монослое графита на иридии [14].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. № 16. С. 741—744.
- [2] Зандберг Э. Я., Потехина Н. Д., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. № 17. С. 805—810.
- [3] Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1976. Т. 46, № 12. С. 2610—2616.
- [4] Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я., Потехина Н. Д. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 6. С. 1665—1670.
- [5] Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М., 1961. С. 159.
- [6] Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1975. Т. 45. № 9. С. 1884—1891.
- [7] Потехина Н. Д., Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2078—2086.

- [8] Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1982. Т. 52. № 5. С. 921—928.
- [9] Kholin N. A., Rut'kov E. V., Tontegode A. Ya. // Surf. Sci. 1984. N 139. P. 155—172.
- [10] Ageev V. N., Rutykov E. V., Tontegode A. Ya., Kholin N. A. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 2248—2254.
- [11] Rosei R., Crescenzi M., Sette F., Quaresima C., Savoia A., Perfetti P. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 2. P. 1161—1164.
- [12] Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // ЖТФ. 1974. Т. 44. № 2. С. 419—423.
- [13] Галль Н. Р., Михайлов С. Н., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Поверхность. 1986. № 12. С. 14—20.
- [14] Зандберг Э. Я., Рутьков Е. В., Тонтегоде А. Я. // Тез. докл. XVII Всес. конф. по эмиссионной электронике. Л., ЛИЯФ АН СССР, 1978. С. 95—96.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
10 марта 1990 г.