

18,11

## Определяющее влияние периметра островков на фазовые равновесия в системе графен–металл с растворенным в объеме углеродом

© Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль

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

E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2019 г.

В окончательной редакции 24 октября 2019 г.

Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

Установлено, что незначительное увеличение концентрации атомов углерода в объеме металла ( $\sim 2\text{--}3\%$ ) приводит к значительному, в 3–4 раза увеличению общей равновесной относительной площади островков графена на поверхности металла. Эффект наблюдается при высоких температурах 1800–1900 К в условиях диффузионного равновесия между объемом и поверхностью образца. Данный эффект связан с решающей ролью периметра двумерных островков графена, который и определяет равновесные межфазные потоки углерода. За счет коалесценции на поверхности могут оказаться островки с существенно различающимися площадями но близкими суммарными периметрами. Этим же фактором объясняется и температурный гистерезис в термодинамических равновесных процессах в системах металл–островки графена.

**Ключевые слова:** графен, металл, фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49020.615

### 1. Введение

Графеновые островки на поверхности металла образуются в результате фазового перехода первого рода типа двумерной конденсации, когда отдельные хемосорбированные атомы углерода — „двумерный углеродный газ“, превращаются в графен. Известно, что во многих пленках на поверхности твердых тел происходят фазовые переходы первого рода, в том числе в системах металл–углерод с образованием графена. При фазовом переходе однородный слой адсорбата становится неоднородным: появляются островки графена с существенно более высокой концентрацией атомов С, со своей структурой и со своими физико-химическими и эмиссионными свойствами, резко отличными от таковых для металлической поверхности с „двумерным углеродным газом“.

Фазовый переход в слое углерода был впервые обнаружен в начале 70-х годов прошлого века на грани (111) Ir — единственного металла, не растворяющего углерод в объеме [1]. Физическая картина процессов протекающих при этом переходе описана в работе [2] на основе статистической теории решеточного газа и подробно обсуждена в работах [3,4]. В результате такого фазового перехода на поверхности иридия образуются двумерные графеновые островки, находящиеся в динамическом равновесии с хемосорбированными углеродными атомами, „двумерным газом“, концентрация которого зависит только от температуры, и является аналогом критического давления паров, наблюдаемого в трехмерных переходах. Гладкость грани (111) ГЦК металла (иридия) обеспечивает отсутствие выраженных

адсорбционных мест для хемосорбированных атомов С и их высокую диффузионную подвижность.

В момент перехода поверхность теряет эмиссионную однородность: работа выхода островков графена на иридии имеет величину  $e\phi = 4.45\text{ eV}$ , а участки поверхности с углеродным „газом“ имеют существенно большую работу выхода  $e\phi = 6.1\text{ eV}$  [5]. По мере поступления углерода на поверхность островки графена растут по площади, сливаются и на конечной стадии образует сплошной слой графена, однородный по работе выхода [5]. Однако края слившихся островков сохраняют свою дефектную природу вплоть до максимально высоких температур образования, 1900 К. Видимо, именно через эти дефекты происходит проникновение многих атомов и даже молекул  $C_{60}$  под графеновый слой [6–9]. Таким образом, сплошной слой графена сохраняет память о своем островковом происхождении.

Для металлов, способных растворять углерод в объеме (Re, Rh, Pt, . . .), фазовый переход протекает схожим образом, однако в процессе принимает участие еще одна фаза: углерод, растворенный в объеме подложки [10]. До начала фазового перехода объем образца должен быть науглерожен до предельной растворимости. Если температура достаточно высока и образцы тонкие, то диффузионные длины для атомов С в объеме превышают толщину образца, и вся система находится в равновесии. При этом в фазовом переходе принимают участие все три имеющиеся фазы: графен, углеродный газ на поверхности и углерод, растворенный в объеме. Это не противоречит правилу фаз Гиббса, так как в системе с поверхностью имеется еще один интенсивный термоди-

намический параметр, кроме давления и температуры — поверхностное натяжение [11].

В настоящее время является общепринятым, что образование графена на металлах происходит за счет фазового перехода в адсорбционном слое углерода с участием атомов С, находящихся в объеме в виде твердого раствора. Однако в эксперименте на металле, растворяющем углерод в объеме — рении наблюдается ряд результатов, которые на первый взгляд выходят за описанную выше модель. Настоящая статья посвящена их описанию, а также обсуждению возможных механизмов фазового перехода. Базовые данные и представления о росте и разрушении графена на поверхности рения изложены в работах [5,10,12]

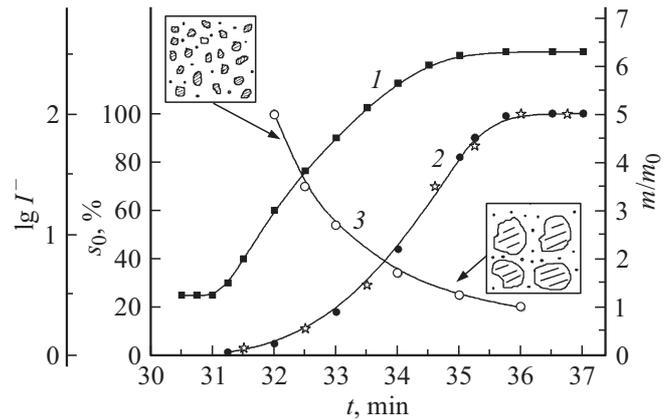
## 2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном (СВВ) оже-спектрометре ( $10^{-10}$  Torr) с призмным энергоанализатором, позволяющем измерять оже-спектры при высоких температурах вплоть до 2200 К [13]. В оже-спектрометре имелся специальный узел для измерения эмиссионных характеристик поверхности, в частности ее работы выхода, и измерений доли площади, покрытой графеном, с помощью каталитической диссоциации молекул CsCl [4,5]. Образцами были тонкие рениевые ленты размером  $40 \times 2 \times 0.02$  mm, нагреваемые прямым пропусканием электрического тока. Ленты очищали последовательным прогревом в кислороде при  $T = 1600$  К и давлении  $10^{-6}$  Torr и в сверхвысоком вакууме при  $T = 2300$  К в течение нескольких часов. После очистки на поверхности присутствовали только Оже-пики рения. Одновременно с очисткой текстура проката ленты сменяется текстурой рекристаллизации и на поверхность выходит грань (1010) с работой выхода  $5.15 \pm 0.05$  eV. Степень однородности нагрева ленты в пирометрической области  $\pm 5$  К.

Науглероживание проводилось в парах бензола при  $T_C = 1830$  К и давлении  $P = 1 \cdot 10^{-5}$  Torr по стандартной методике, описанной в [12]. Молекулы бензола распадаются на поверхности нагретого рения, водород десорбируется, а углерод растворяется в объеме ленты. При достижении предельной растворимости на поверхности начинается рост графенового слоя. Этот процесс обратим: если пары бензола откачать, а ленту нагреть выше  $T_C$ , то графен разрушается и на поверхности остается только хемосорбированная фаза углерода; при понижении температуры, наоборот, начинается рост графена и при  $T = T_C$  на поверхности воссоздается монослой графена; при дальнейшем понижении  $T$  образуется толстая графеновая, а затем графитовая пленка.

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1. представлены данные относящиеся к конечной стадии науглероживания рениевого образца в



**Рис. 1.** Зависимость термоэлектронного тока  $\lg I^-$  (1) и относительной площади  $s_0$  островков графена (2) на заключительной стадии науглероживания рения при  $T_C = 1830$  К и  $P(C_6H_6) \sim 1 \cdot 10^{-5}$  Torr (точки — расчет по  $I^-$ , звездочки — расчет по CsCl). (3) — расчетная кривая зависимости изменения относительной концентрации островков графена  $m/m_0$ ;  $m_0$  — концентрация островков для одного слоя графена. На вставках представлены упрощенные иллюстрации изменения числа островков графена при науглероживании рения (коалесценция).

парах бензола при  $T_C = 1830$  К, когда часть поверхности покрыта графеновыми островками. Для измерения доли площади, занятой графеном, использовались два метода. Во-первых, поверхность зондировалась потоком молекул CsCl, которые каталитически распадаются на металле, свободном от графена. При этом цезий десорбируется в виде иона  $Cs^+$ , ток которого регистрируется специальным коллектором. На поверхности графена молекулы CsCl не распадаются, так что ток ионов цезия оказывается пропорционален доле площади поверхности, свободной от графена (кривая 2 на рис. 1).

Во-вторых, использовалось измерение термоэлектронного тока. Работа выхода графена на рении составляет 4.3 eV, что намного меньше работы выхода металла, покрытого хемосорбированной фазой углерода,  $e\phi = 5.25$  eV [5]. Поэтому, например, при  $T = 1900$  К термоэлектронная эмиссия с островков в  $\sim 200$  раз больше, чем с поверхности металла при равной относительной площади, т.е. когда, например, площадь островков графена  $s_0 = 0.5$ . Это означает, что термоэлектронный ток с хорошей точностью пропорционален доле поверхности, занятой графеновой фазой (кривая 1 на рис. 1).

Измерения обоими методами проводились независимо, в повторяющихся опытах. В обоих случаях измерения шли непосредственно в процессе науглероживания.

Видно, что вплоть до времени науглероживания  $t = 31$  min на поверхности не регистрируется наличие графена ни первым, ни вторым методами. При больших временах начинает резко расти термоэлектронная эмиссия (кривая 1), вследствие зарождения островков

графена. При  $t = 35 \text{ min}$  образуется сплошной графеновый слой и процесс науглероживания заканчивается, т.к. молекулы бензола перестают диссоциировать на поверхности, целиком блокированной графеном. На кривой 2 показано изменение относительной площади островков, определенной двумя способами: по диссоциации молекул CsCl и по термоэлектронной эмиссии, предполагая, что измеряемый термоэлектронный ток пропорционален площади островков. Как видно, оба метода дают очень хорошее совпадение результатов.

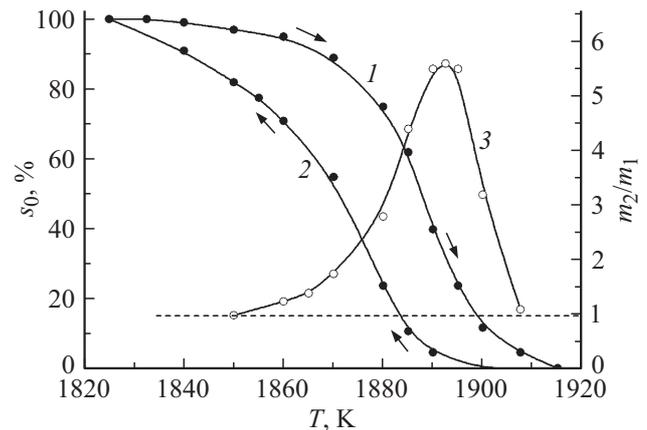
Каждая точка на кривых 1 и 2 является стационарной: если остановить науглероживание, откачав пары бензола, скажем, при  $t = 33 \text{ min}$ , и выдерживать образец при постоянной температуре в сверхвысоком вакууме, то относительная площадь островков  $s_0 = 16\%$  останется неизменной. То же самое можно сказать и в отношении каждой из температурных точек, представленных на рис. 1. Эта стационарность для закрытой системы, а именно таковой является науглероживаемый образец в сверхвысоком вакууме, означает ее равновесность. В самом деле, если бы углерод при карбонизации накапливался предпочтительно в приповерхностной области объема, то прогрев в СВВ привел бы к его диффузионному разбеганию, что неизбежно сказалось бы и на условиях на поверхности, а этого не происходит.

Равновесие можно нарушить либо добавив в систему углерод, который как-то распределится между объемом и поверхностью металла, либо изменив температуру образца. Удивляет следующий факт — малая добавка углерода в систему приводит к существенному увеличению площади островков графена. Например, переход от  $t_1 = 32 \text{ min}$  к  $t_2 = 33 \text{ min}$  (рис. 1) увеличивает площадь островков графена в  $\sim 4$  раза.

Оценим на сколько увеличится концентрация углерода в системе  $\Delta N$  после его дополнительного науглероживания в течение одной минуты от  $t_1 = 32 \text{ min}$  до  $t_2 = 33 \text{ min}$  (рис. 1). Нетрудно оценить, что  $\Delta N = N/32 \approx 0.03N$  ( $\sim 3\%$ ), где  $N$  количество углерода, захваченного образцом за  $t_1 = 32 \text{ min}$  и в основном растворенного в объеме образца. В этой оценке мы пренебрегли уменьшением доли молекул  $C_6H_6$ , диссоциирующих на поверхности металла, поскольку часть поверхности покрывается пассивным графеном. Учет этого обстоятельства еще снизит сделанную оценку.

В рамках трехфазной модели фазового перехода, описанной нами в работах [5,10], представляется не очень понятным, почему столь незначительный рост общего количества углерода в системе должен вызвать такое значительное изменение графена на поверхности. Видимо, имеется еще какой-то неучтенный фактор, который желательно в модель ввести.

Рассмотрим еще один результат. На рис. 2 представлены равновесные кривые описывающие долю поверхности, покрытую графеновыми островками для науглероживаемого рениевого образца в области выше  $T_C$ . При увеличении температуры (кривая 1) монослой графена



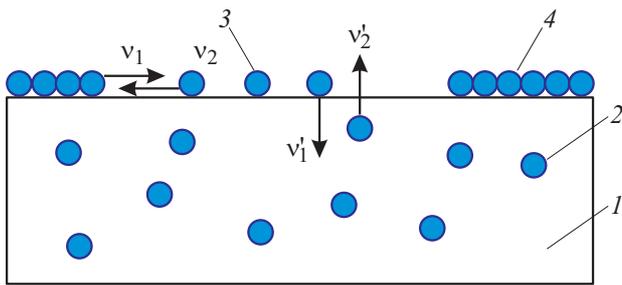
**Рис. 2.** Зависимость равновесной относительной площади  $s_0$  островков графена от температуры науглероживаемого при  $T_C = 1830 \text{ K}$  рения. Кривая (1) — увеличение температуры, (2) — понижение температуры. (3) — расчетная кривая относительного изменения концентрации островков графена  $m_2/m_1$ :  $m_2$  соответствует кривой (1),  $m_1$  соответствует кривой (2).

на поверхности начинает растворяться, и доля поверхности, покрытая графеном, уменьшается. При  $T = 1920 \text{ K}$  на поверхности графена нет, и имеется только двумерная хемосорбированная фаза углерода.

Еще раз отметим, что каждая из температурных точек, представленных на графике, стационарна: если систему оставить при данной  $T$  неограниченно долго в сверхвысоком вакууме, то количество графена на поверхности будет неизменным. Видимо, каждая из точек отражает истинное равновесие между всеми углеродными фазами, присутствующими в системе, а сама система может рассматриваться как замкнутая, по крайней мере, в отношении углерода.

Однако, если теперь температуру начать уменьшать, то при понижении температуры ниже  $T < 1920 \text{ K}$  на поверхности происходит фазовый переход первого рода и зарождаются островки графена. Но теперь система пойдет по кривой 2, т.е. при каждой выбранной температуре количество графена на поверхности будет существенно меньше, чем в предыдущем случае. Опять, каждая из точек кривой 2 — стационарная, т.е. соответствующая концентрация углерода сохранится на поверхности неограниченно долго, если температуру оставить неизменной.

Таким образом мы получили еще один удивительный, на первый взгляд, результат: равновесное количество графена на поверхности не является однозначной функцией температуры при постоянном общем количестве углерода в системе. На наш взгляд, для объяснения этих результатов необходимо расширить модель фазового перехода, включив в нее представления о главенствующей роли периметра двумерных островков графена в процессах их роста, растворения и термодинамического равновесия.



**Рис. 3.** Упрощенная схема процессов в системе островки графена на поверхности науглероженного металла: 1 — металлическая подложка (рений), 2 — атомы углерода, растворенные в его объеме; 3 — атомы углерода на поверхности в хемосорбированной фазе; 4 — атомы С в составе островков графена;  $v_1$  — поток атомов углерода с краев графеновых островков;  $v_2$  — поток атомов углерода на края островков;  $v'_1$  — поток растворения атомов углерода с поверхности в объем металла;  $v'_2$  — поток углерода из объема металла на его поверхность.

#### 4. Обсуждение

На рис. 3 представлена упрощенная модель фазового равновесия на поверхности металла, учитывающая атомы С, растворенные в объеме подложки (2), атомы С, включенные в состав графеновой фазы (4), и атомы С, хемосорбированные на поверхности (3). Потоки  $v_1$  и  $v_2$  — характеризуют обмен атомами С между графеном и хемосорбированной поверхностной фазой, а потоки  $v'_1$  и  $v'_2$  — обмен атомами С между поверхностной хемосорбированной фазой и углеродом, растворенным в объеме. Прямой обмен атомами С между графеном и объемной фазой невозможен: атом углерода, оторвавшийся от островка, не может мгновенно раствориться, на это требуется время, определяемое энергией активации этого процесса. Наоборот, атом С, вышедший из объема на поверхность, не может мгновенно встроиться в островок: ему по крайней мере надо промигрировать по поверхности, чтобы подойти к краю, лишь после этого атом может присоединиться к островку.

Термодинамическое равновесие определяется с одной стороны равенством двух потоков — поток атомов углерода с островков  $v_1$  равен потоку  $v_2$  атомов углерода из фазы хемосорбированного „газа“ на островок графена ( $v_1 = v_2$ ). С другой стороны в случае равновесия поток углерода с поверхности образца в объем металла  $v'_1$  должен равняться потоку атомов углерода  $v'_2$  из объема металла на его поверхность (рис. 3).

Применим эти представления к данным, представленным на рис. 1 и попробуем ответить на вопрос: почему малое увеличение количества углерода в системе (< 3%) приводит к значительному росту графена на поверхности. В самом деле, поток  $v'_2$  прямо пропорционален количеству углерода в объеме металла, и если не учитывать зависимости энергий активации процессов

от концентраций углерода в объеме и в хемосорбированной фазе, то при  $T = \text{const}$  он должен вырасти также на ~ 3%. Поток  $v_2$  определяется концентрацией углерода в хемосорбированной фазе и в тех же приближениях также должен прямо зависеть от величины потока  $v'_2$ , т.е. от той же концентрации.

Однако, здесь необходимо учесть специфику графена — двумерной конденсированной фазы углерода. Каждый атом С в решетке графена связан с тремя атомами углерода, и суммарная энергии этой связи составляет порядка 9 eV. Вследствие валентного насыщения атомы С из графеновой решетки не связаны с поверхностью металла хемосорбционными силами, и среднее расстояние между ними и металлом составляет порядка 3 Å [4,5]. Таким образом в обмене с хемосорбированной фазой участвуют не все атомы С из графенового островка, а только те, которые находятся на его краю. Они связаны с металлом силами хемосорбции и их энергия связи с другими атомами С ослаблена каталитическим действием металла. Так на рении энергия отрыва атома С от края островка составляет ~ 3.2 eV [5].

Это означает, что поток  $v_1$  идет, по сути, не от всей графеновой фазы, а только от суммарного периметра островков, и его величина определяется именно суммарной длиной периметра, а не площадью графена. Аналогично, встречный поток  $v_2$  увеличивает не площадь островков напрямую, а только их суммарный периметр.

Однако, с ростом площади островков начинается их коалесценция: островки сливаются, более мелкие островки поглощаются более крупными. За счет этого эффекта уменьшается их концентрация и теперь прежнему общему периметру островков соответствует существенно большая их площадь. При этом поток  $v_2$ , хоть и немного (~ 3% в нашем примере), вырастает с увеличением концентрации углерода в объеме. Площадь же островков будет расти до тех пор пока их общий периметр при  $T = \text{const}$  станет больше на те же 3%. Таким образом, в наших опытах в равновесии находится „периметр“ островков, который меняется очень слабо при малой добавке углерода в металл, в то же время площадь островков может существенно увеличиться за счет изменения их концентрации при коалесценции (см. ниже).

За счет коалесценции, как уже говорилось выше, должна уменьшаться концентрация  $m$  островков на поверхности металла — в идеальном случае при завершении строительства пленки графена получили бы число островков  $m = 1$ . На самом деле слияние островков не происходит идеально: остаются дефектные швы (края) через которые, например, и происходит интеркалирование графена чужеродными атомами, открытое и изученное нами в работах [6,7]. Таким образом, даже сплошной слой графена состоит из островков и по-прежнему идет интенсивный обмен атомами между углеродным „газом“ и атомами углерода на краях островков. Обмен можно заморозить, понизив температуру до  $T < 1100$  К в случае системы Re — графен [10].

Рассмотрим мысленный этюд: при одной и той же температуре и том же самом количестве углерода в системе на поверхности могут находиться, например, четыре островка ( $m_1 = 4$ ) площадью  $s_1 = 400$  ед. и периметром  $L_1 = 160$  ед., либо сорок островков ( $m_2 = 40$ ) с тем же периметром  $L_2 = 160$  ед., но с площадью  $s_2 = 40$  ед., либо 80 островков ( $m_3 = 80$ ) с общей площадью  $s_3 = 20$  ед. с тем же периметром  $L_3 = 160$  ед. и т.д. Избыточный углерод перейдет при этом в объем образца, но он очень слабо повлияет на величины потоков  $v'_2$  и  $v_2$ .

Чтобы получить количественные оценки, рассмотрим упрощенную модель. Пусть островки — это диски равного размера с площадью  $s_0$  и периметром  $L$

$$s_0 = m\pi R^2, \quad L = m2\pi R, \quad (1)$$

где  $m$  — концентрация островков,  $R$  — их радиус.

Из (1) получаем

$$s_0(t) = L^2[4\pi m(t)]^{-1}. \quad (2)$$

Используя данные рис. 1, из соотношения (2) при условии, что изменение  $L$  незначительно, можно определить относительное изменение концентрации островков графена за счет коалесценции  $m/m_0 = f(t)$ , где  $m_0$  — концентрация островков для  $s_0 \approx 100\%$ ; эти данные представлены на кривой 3 на рис. 1. Видно, что концентрация островков при переходе от  $t_1 = 32$  min до  $t_2 = 36$  min уменьшается в пять раз. Вставки на рис. 1 упрощенно иллюстрируют изменения числа островков графена при науглероживании рения для  $t > 32$  min.

Имеет ли место коалесценция на самом деле? Вообще говоря, она характерна для любого ансамбля капель или островков. Изменение концентрации графеновых островков при их росте напрямую удалось наблюдать только на иридии, где отсутствует фаза углерода, растворенного в объеме подложки, и она подтверждается следующими опытами. Идея опыта основана на адсорбции атомов калия при  $T = 300$  K на иридиевую поверхность с островками графена до насыщения. Если теперь произвести температурную вспышку, то сначала десорбируются атомы калия из центральной части островков ( $\sim 700$  K), затем с участков металла ( $\sim 800$  K) и потом уже при сравнительно высоких температурах с краев графеновых островков (1100 K) — более подробно результаты этих экспериментов изложены в работе [7]. Высокотемпературная фаза десорбции калия связана с декорированием краев графеновых островков атомами калия. Ее адсорбционная емкость напрямую связана с общим периметром островков ( $L$ ), относительная площадь  $s_0$  которых легко определяется зондированием поверхности потоком молекул CsCl. Знание  $L(t)$  и  $s_0(t)$  позволяет определить изменение концентрации островков графена  $m(t)$  при их росте. Так, оказалось, что переход, например, от  $s_0 = 0.4$  к  $s_0 = 0.8$  уменьшает концентрацию островков графена на иридии в 6 раз, что разумно согласуется и с расчетом описанным выше.

Обсудим теперь рис. 2. Для  $T = \text{const}$  и для кривой 1, и для кривой 2 концентрация углерода в объеме образца

одинакова. В то же время относительная площадь  $s_0$  островков сильно отличается. Например, для  $T = 1875$  K в первом случае  $s_{01} = 80\%$ , а во втором  $s_{02} = 40\%$ . Полученные расхождения можно объяснить различием в концентрации островков. Действительно, равновесие определяется периметром островков, а для кривых 1 и 2 при одинаковой  $T$  периметр  $L$  одинаков ( $L = \text{const}$ ), т.к. практически одинакова концентрация углерода в объеме. Значит, в случае кривой 1 концентрация  $m_1$  островков меньше: идет разрушение сплошного слоя графена и островки имеют крупный размер. В случае кривой 2 в условиях уменьшения температуры происходит зарождение островков, они мелкие и их концентрация  $m_2$  для той же температуры больше, чем  $m_1$ . При этом суммарный периметр островков одинаков для кривой 1 и кривой 2 для каждой  $T = \text{const}$ . Используя соотношение (2) можно найти  $m_2/m_1 = f(T)$ ; эти данные представлены на кривой 3 на рис. 2. Видно, что в нашем примере для  $T = 1875$  K · м<sup>2</sup> в два раза больше, чем  $m_1$ .

Рассмотрим еще одну точку на рис. 2, соответствующую  $T = 1885$  K. Видно, что для кривой 2 это температура зарождения островков графена — их размер мал, но концентрация островков в 5–6 раз больше, чем для кривой 1 для той же температуры, а относительная площадь отличается в  $\sim 8$  раз. Иначе говоря, снова в случае кривой 2 островки маленькие, но их много. В случае кривой 1 островки крупнее, но их концентрация меньше. Поскольку имеется термодинамическое равновесие островков, то для обеих кривых общий периметр остается одинаковым. Температурный гистерезис наблюдался нами и для других систем, например, в системе Rh(111)–углерод, Mo(100)–углерод.

Таким образом оказывается, что при рассмотрении фазового равновесия „графен–хемосорбированная фаза–растворенный углерод“ мы получаем существенно неоднозначную ситуацию, которая и наблюдается в эксперименте. Это близко к представлениям о фазовых переходах „управляемым хаосом“, которые рассматривались в теоретических работах Пригожина [14] и Кадомцева [15]. Если рассмотреть периметр графеновых островков как „фазу“, то равновесия становятся однозначными, однако в этой ситуации полное количество углерода не определяется суммой его количеств в „фазах“: ведь атомы C накаливаются ни на периметре, а в площади островков. Видимо, здесь мы имеем дело с неким сложным типом фазового перехода, в котором участвуют 4 фазы, но две из них оказываются связанными между собой неявной связью. В упрощенной жесткой модели (островки как одинаковые диски) эта связь описывается соотношениями 1 и 2.

## 5. Заключение

Таким образом, для правильного фундаментального описания различных процессов в системе металл–островка графена (зарождение, рост, термодинамическое

равновесие) необходимо учитывать изменение концентрации островков в этих процессах при изменении температуры и историю их образования. В случае термодинамически равновесных процессов равновесие определяется общим периметром островков  $L = f(s_0, m)$ , который остается постоянным для  $T = \text{const}$ , хотя общая площадь  $s_0$  островков и их концентрация  $m$  может существенно меняться в зависимости от условий опыта.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Э.Я. Зандберг, А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов. ЖТФ **41**, 2420 (1971).
- [2] Р. Фаулер, Э. Гугенгейм. Статистическая термодинамика. ИЛ, М. (1949). 612 с.
- [3] Н.Д. Потехина, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ **42**, 162 (1972).
- [4] А.Я. Tontegode. Prog. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
- [5] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. Physics and Applications of Graphene—Experiments / Ed. S. Mikhailov. In Tech, Rijeka, Croatia (2011). С. 209.
- [6] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. Physics and Applications of Graphene—Experiments / Ed. S. Mikhailov. In Tech, Rijeka, Croatia (2011). С. 293.
- [7] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. УФН **163**, 57 (1993).
- [8] E. Grånäs, M. Andersen, M.A. Arman, T. Gerber, B. Hammer, J. Schnadt, J.N. Andersen, T. Michely, J. Knudsen. J. Phys. Chem. C **117**, 16438 (2013).
- [9] I.I. Klimovskikh, O. Vilkov, D.Yu. Usachov, A.G. Rybkin, S.S. Tsirkin, M.V. Filianina, K. Bokai, E.V. Chulkov, A.M. Shikin. Phys. Rev. B **92**, 165402 (2015).
- [10] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Я. Tontegode. Int. J. Mod. Phys. **11**, 1865 (1997).
- [11] Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. Металлургия, М. (1980). 711 с.
- [12] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Я. Tontegode. Surf. Sci. **191**, 185 (1987).
- [13] В.Н. Агеев, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Н.А. Холин. ФТТ **23**, 2248 (1981).
- [14] И. Пригожин, И. Стенгерс. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой. Прогресс, М. (1986). 432 с.
- [15] Б.Б. Кадомцев. УФН **164**, 449 (1994).

Редактор К.В. Емцев