

11;12

## Термическое разрушение двумерных графитовых островков на тугоплавких металлах (Ir, Re, Ni, Pt)

© Н.Р. Галль, Н.П. Лавровская, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: gall@ms.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 10 июля 2003 г.)

Изучено термическое разрушение двумерных графитовых пленок (ДГП) на четырех подложках: Ni(111), Re(10–10), Ir(111), Pt(111). Показано, что во всех случаях лимитирующей стадией процесса является отрыв краевого атома углерода от островка. Оценена энергия активации этого процесса — она изменяется от 2.5 eV на никеле до 4.5 eV на иридии. Природа этих изменений связана с большей или меньшей способностью поверхности металла устанавливать сильные хемосорбционные связи с валентно активными краями графитовых островков, ослабляющих C–C связи в графите.

Двумерные графитовые пленки (ДГП) на твердых телах — интереснейший в научном плане объект, который можно отнести к двумерным кристаллам. Они образуются на многих металлах (Ir, Pt, Rh, Ni, Re, Mo, Ru) без кристаллогеометрического согласия между графитовым слоем и поверхностью металла, за исключением грани (111)Ni [1,2]. Графитовая сетка хорошо „видна“ при исследовании монослоя графита на (111)Ir и (10–10)Re методом сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии [3,4]. Аналогичные результаты получены и методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) [5,6], SEXAFS [7] и неупругого отражения электронов [8,9]. Обладая валентным насыщением, двумерный слой графита связан с поверхностью металла лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса [1]. Этот факт позволяет ДГП сохранить все физико-химические свойства, присущие поверхности базисной грани монокристалла графита: работу выхода, химическую и каталитическую пассивность, адсорбционные свойства и др. [2].

Ранее нами были подробно изучены условия образования и роста графитовых пленок на различных тугоплавких металлах, их физико-химические свойства [2]. В данной работе рассматриваются другие важнейшие вопросы, характеризующие физико-химические свойства ДГП — механизмы, а также кинетика и энергетика термического разрушения двумерных островков графита на четырех металлах (111)Pt, (10–10)Re, (111)Ni и (111)Ir.

### Методы и техника эксперимента

Применена масс-спектрометрическая техника, главные элементы которой приведены в [10]. Также использовался сверхвысоковакуумный призмный электронный оже-спектрометр высокого разрешения, описанный в [11], позволяющий по форме и энергетическому положению  $C_{KVV}$  оже-спектра отличить углерод, находящийся на поверхности в разных химических состояниях, например, в форме адсорбированного углеродного „га-

за“, поверхностного карбида, графита, алмаза или фуллерита [12]. Форма оже-спектра от графитовых островков повторяет форму оже-спектра от базисной плоскости монокристалла графита. В качестве образцов использовались тонкие текстурированные металлические ленты размером  $1 \times 0.02 \times 40$  mm, которые прогревались прямым пропусканием переменного тока и очищались от возможных примесей высокотемпературным последовательным прогревом в атмосфере кислорода и в условиях сверхвысокого вакуума по методике, описанной в [2]. Текстура лент была выражена гранью (111) в случае Ni, Ir и Pt и гранью (10–10) для Re. Поверхности лент были однородны по работе выхода. Температура лент измерялась микропирометром, а в непирометрической области — линейной экстраполяцией зависимости температуры от тока накала. Температурная неоднородность образцов в пирометрической области не превышала  $\Delta T = 5$  K.

Существует несколько способов получения графитовой пленки на металлах. Один из них — напыление потоком атомов углерода на подогретую поверхность металла из специального, разработанного нами абсолютно калиброванного источника [13]. Другой способ — крекинг молекул углеводородов (чаще всего это бензол  $C_6H_6$ ) на нагретом металле, при этом молекула разлагается на атомы, водород десорбируется, а на поверхности остается углерод. И тот и другой способы приводят к росту на поверхности островков графита и требуют знания температурной области  $\Delta T$  их образования [2]. Сливаясь, островки графита образуют сплошную графитовую пленку.

Образующиеся островки графита двумерные. Подробное доказательство их двумерности можно найти в наших обзорах [1,2]. Отметим, что использование напуска бензола приводит к образованию однородного монослоя графита автоматически, так как на пассивной поверхности графита молекулы бензола не диссоциируют и роста пленки сверх одного слоя не происходит [1]. Образование ДГП, их сплошность и толщину охарактеризовывали с помощью оже-электронной спектроскопии высокого разрешения [11].

В данной работе относительную площадь островков графита  $\Delta S/S$  определяли простым и хорошо отработанным способом — зондированием поверхности малым по плотности потоком молекул CsCl. Данный метод детально описан в [1]. Суть его в том, что на валентно-пассивных островках графита практически не происходит диссоциация CsCl. В то же время на участках поверхности, не занятых островками графита, а это может быть чистый металл, металл с хемосорбированным углеродным „газом“, участки поверхности с карбидом металла, диссоциация молекул при  $T > 800$  К идет со 100%-ной вероятностью  $\text{CsCl} \rightarrow \text{Cs} + \text{Cl}$ . При  $T \geq 800$  К один из продуктов реакции диссоциации — цезий десорбируется с поверхности в виде иона  $\text{Cs}^+$ , образованного путем поверхностной ионизации [14]. Для всех использованных в данной работе металлов и пленочных систем потенциал ионизации цезия ( $V_{\text{Cs}} = 3.89$  eV) был всегда меньше работы выхода участков, свободных от островков графита, т. е. имела место 100%-ная десорбция цезия в виде иона  $\text{Cs}^+$  [14]. Поэтому, измеряя ток ионов цезия  $I^+$ , получали информацию об относительной доле поверхности, свободной от графитовых островков  $I^+ = e\nu \cdot (S_{\text{tot}} - S)$ , где  $\nu$  — плотность потока молекул CsCl, поступающих на поверхность;  $S$  — площадь, занятая островками;  $S_{\text{tot}}$  — полная площадь образца. Если в начале опытов измерить ток ионов цезия  $I_0^+$  с чистой поверхности металла ( $I_0^+ = e\nu \cdot S_{\text{tot}}$ ), то

$$\frac{I^+}{I_0^+} = \frac{S_{\text{tot}} - S}{S_{\text{tot}}} = 1 - \frac{S}{S_{\text{tot}}} \quad \text{или} \quad S/S_{\text{tot}} = 1 - \frac{I^+}{I_0^+},$$

т. е. относительная доля поверхности, занятая островками графита, сводится к простому измерению двух токов ионов цезия:  $I_0^+$  и  $I^+ = f(S)$ . Очевидно, что измеренный в любой момент времени ток  $I^+$  будет нести информацию о доле площади, занятой графитовыми островками. В работе использовались малые по плотности потоки молекул CsCl:  $\nu_{\text{CsCl}} = 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Имелась возможность быстро перекрывать поток молекул к поверхности образца. Таким образом, зависимость  $I^+ = f(t)$  отражает кинетику роста или разрушения графитовых островков.

## Результаты

Образовав на поверхности металла графитовые островки при температуре  $T$ , можно ожидать, что найдется такая более высокая температура  $T_d > T$ , при которой островки начнут разрушаться. Опыты показали, что для всех четырех исследованных металлов температурная область разрушения графитовых островков  $\Delta T_d$  значительно ниже, чем температура механического разрушения подложки и температура начала заметной десорбции  $T_{\text{des}}$  атомов углерода с поверхности тугоплавких металлов (обычно  $T_{\text{des}} \geq 2000$  К). На платине, никеле и рении разрушение графитовых островков приводит к уменьшению общего количества углерода на поверхности. Видимо, это связано с растворением оторвавшихся

от края графитового островка атомов углерода в объеме металла. Исключение составляет лишь иридий, в котором углерод при  $T \leq 2000$  К практически не растворяется и углеродный материал при разрушении островков остается на поверхности в фазе хемосорбированного углеродного „газа“ [10].

Мы предполагаем, что элементарным актом разрушения графитового островка является отрыв одиночного атома углерода от края графитового островка и переход его в хемосорбированное состояние на поверхности металла. Заменяем реальную картину упрощенной и будем считать, что графитовые островки имеют форму дисков одинаковой площади  $S_1$ . Тогда количество  $n_1$  атомов углерода в отдельном островке при подъеме температуры до некоторой  $T > T_d$  будет уменьшаться со временем по закону

$$-\frac{dn_1(t)}{dt} = n_b(t) \cdot W = n_b(t) C \exp[-E_{\text{sep}}/kT], \quad (1)$$

где  $n_b(t)$  — число атомов углерода в граничном слое островка в момент  $t$ ;  $W$  — вероятность двумерной сублимации;  $C$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_{\text{sep}}$  — энергия активации двумерной сублимации, или, иначе говоря, энергия, требуемая для отрыва краевого атома углерода от островка.

Для простоты будем также считать, что упаковка атомов углерода в островках такая же, как и в базисной плоскости графита и не зависит от размера островка; тогда  $S_1 \approx a^* n_1$ , где  $a$  — площадь, приходящаяся на один атом углерода. Считая  $n_b = 2\pi r/d$ , где  $r$  — радиус углеродного островка-диска,  $d$  — эффективный диаметр атома углерода в графитовой сетке,  $d = \sqrt{4a/\pi}$ , и учитывая, что

$$r = \sqrt{\frac{n_1 a}{\pi}} = \sqrt{\frac{a N}{\pi m}},$$

где  $N$  — полное количество атомов углерода во всех островках на  $1 \text{ cm}^2$ ,  $m$  — концентрация островков, находим

$$n_b = \frac{\pi}{\sqrt{m}} \sqrt{N(t)}.$$

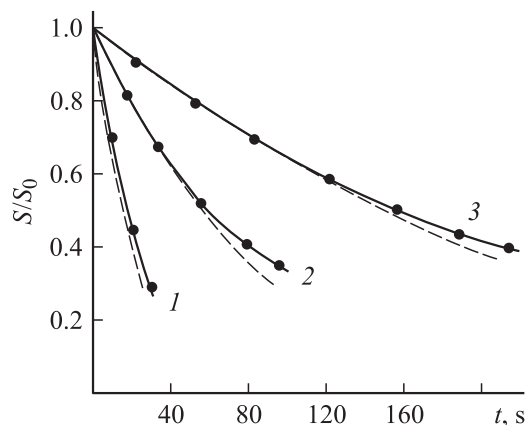
Тогда из (1) находим

$$\frac{dN}{\sqrt{N}} = -\pi \sqrt{m} C \exp[-E_{\text{sep}}/kT] dt. \quad (2)$$

Решение уравнения (2) для произвольного  $t$  с учетом начального условия  $N = N_0$  при  $t = 0$  имеет вид

$$1 - \sqrt{\frac{N}{N_0}} = -\frac{\pi \sqrt{m} C \exp\left[-\frac{E_{\text{sep}}}{kT}\right]}{2\sqrt{N_0}} \cdot t. \quad (3)$$

Отношение  $N(t)/N_0 = S(t)/S_0$ , где  $S_0$  — площадь, занятая островками при  $t = 0$ , определяется экспериментально методом диссоциации молекул CsCl, описанным выше. Имея набор кривых  $(1 - \sqrt{S(t)/S_0}) = f(t)$ , из зависимости  $\ln t = f(1/kT)$  при каждом значении



**Рис. 1.** Уменьшение относительной площади, занимаемой графитовыми островками на (10–10)Re при изотермическом отжиге при различных температурах  $T$ , К: 1 — 1280, 2 — 1240, 3 — 1215. Начальное состояние во всех случаях  $S/S_{\text{tot}} = 0.3$ .

$S = \text{const}$  находили энергию отрыва атома углерода от графитового островка. Зная  $E_{\text{sep}}$ , из уравнения (3) можно найти и величину  $\sqrt{mC}$ .

В качестве примера рассмотрим процесс разрушения графитовых островков на грани (10–10) рения. Чистый рениевый образец кратковременно ( $t \sim 10\text{--}30$  с) выдерживали в парах бензола ( $P_{\text{C}_6\text{H}_6} \sim 1 \cdot 10^{-7}$  Торр) при  $T = 1050$  К. При этом на поверхности быстро образовывались островки графита, в то время как объем металла оставался практически свободным от углерода. Опыт показал, что углерод при данной температуре находится на поверхности только в графитовых островках, поскольку отдельные атомы углерода быстро растворяются в объеме металла [15]. Тем не менее для чистоты эксперимента образец отжигали несколько минут после откачки бензола при  $T = 1050$  К — островки графита при этом не разрушались, а возможное небольшое количество углерода, накопившееся в приповерхностной области, разгонялось по всему объему металла, тем самым мы уменьшали вероятность обратного потока углерода из объема на поверхность. Затем температуру рения поднимали до  $T_d \geq 1200$  К и снимали кинетику разрушения островков, т.е. определяли зависимость  $S/S_0 = f(t)$ . При этом островки разрушались полностью (рис. 1). Отметим, что кривые разрушения хорошо воспроизводились от опыта к опыту, несмотря на то что объем образца не очищался от накопленного там углерода. Это говорит о том, что при данных температурах  $\Delta T$  концентрация углерода в объеме рения далека от предельной растворимости, углерод быстро диффундирует по решетке металла и обратным потоком углерода из объема на поверхность можно пренебречь.

Обработка результата производилась следующим образом. Используя кривые на рис. 1, строились графики зависимостей  $\ln t = f(1/kT)$  для разных  $S = \text{const}$ , откуда была определена энергия отрыва атома углерода от островка  $E_{\text{sep}} = (3.0 \pm 0.2)$  eV. Отметим, что в опытах

$S/S_{\text{tot}}$  варьировалась в пределах 0.2–0.6, а  $S/S_{\text{tot}} = 1$  соответствует монослою графита с  $N_c = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Затем строилась зависимость

$$S(t)/S_0 = (1 - Bt)^2,$$

где

$$B = \frac{\pi \sqrt{mC} \exp[-E_{\text{sep}}/kT]}{2\sqrt{N_0}}. \quad (4)$$

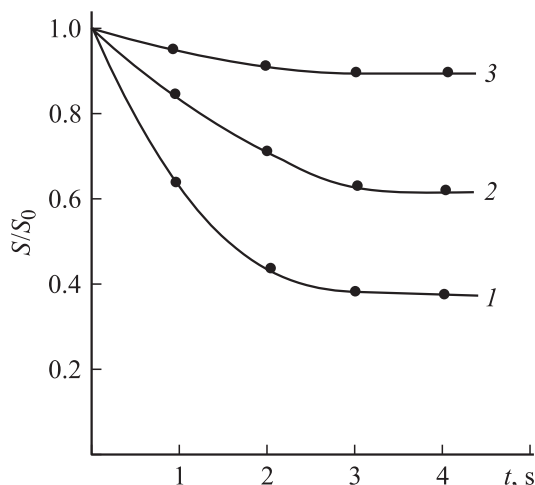
Величину  $B$  подбирали таким образом, чтобы расчетные зависимости  $S/S_0 = f(t)$  соответствовали бы полученным экспериментально (рис. 1, пунктир). Зная  $B$ , по формуле (4) определили произведение предэкспоненциального множителя на корень из числа островков  $\sqrt{mC} = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . В наших работах по изучению топографии монослоя графита на (10–10)Re методом сканирующей туннельной микроскопии можно оценить концентрацию графитовых островков при покрытиях, близких к монослойным, которая составила  $m \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [3,4]. Зная  $m$ , можно оценить и  $C \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

Аналогичным образом мы изучили разрушение графитовых островков на (111)Ni и (111)Pt. Отличие состояло в температурном интервале разрушения островков  $\Delta T_d$ . Результаты опытов представлены в таблице. Полученные величины  $\sqrt{mC}$  имели тот же порядок величины, что и в случае рениевого образца.

На иридии графитовые островки начинают разрушаться при  $T_d \geq 1600$  К, что говорит о существенно более сильной энергии связи краевого атома углерода с островком по отношению к выше рассмотренным подложкам. Так как оторвавшиеся от островка атомы углерода не растворяются в объеме иридия и не десорбируются, то общая концентрация углерода на поверхности не изменяется и по мере уменьшения площади графитовых островков при их термическом разрушении растет концентрация атомов углерода в фазе хемосорбированного углеродного „газа“. Это в свою очередь ведет к увеличению потока атомов углерода переходящих из фазы хемосорбированного „газа“ в графитовые островки. Поэтому конечным результатом разрушения для данной  $T_d = \text{const}$  является установление динамического равновесия, когда поток двумерной сублимации сравнивается с потоком углерода на островки из хемосорбированной „газовой“ фазы. При этом площадь островков перестает изменяться (рис. 2) и стабилизируется на некотором, зависящем от  $T$  уровне. Если уменьшить

Энергии активации отрыва краевого атома от графитового островка  $E_{\text{sep}}$  и температурные интервалы  $\Delta T_d$  разрушения графитовых островков на различных подложках

Me	$E_{\text{sep}}$ , eV	$\Delta T_d$ , К
(111)Ni	2.5	950–1050
(1010)Re	3.0	1200–1300
(111)Pt	3.2	1300–1400
(111)Ir	4.5	1650–1850



**Рис. 2.** Уменьшение относительной площади, занимаемой графитовыми островками на (111)Ir при изотермическом отжиге при различных температурах  $T$ , К: 1 — 1940, 2 — 1840, 3 — 1715. Начальное состояние во всех случаях  $S/S_{\text{tot}} = 0.5$

температуру до  $T < 1600$  К, то площадь островков восстановится до прежних размеров  $S = S_0$  — весь углеродный „газ“ снова перейдет в графитовые островки. Чтобы пренебречь обратным потоком углерода из фазы хемосорбированного „газа“, обрабатывались только самые начальные участки зависимостей  $S/S_0 = f(t)$ . Результаты опытов также представлены в таблице.

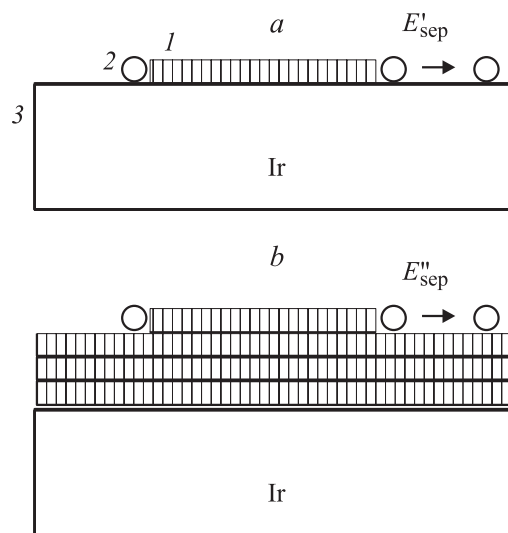
## Обсуждение

Из данных таблицы видно, что в отличие от объемного графита, для которого отрыв краевого атома углерода в слое  $\sim 6$  eV ( $T_d > 2300$  К) [1], в случае графитовых островков, адсорбированных на металлических поверхностях, энергия отрыва может быть значительно меньше. Разумно предположить, что валентно-активные края графитовых островков образуют сильную хемосорбционную связь с атомами металлической подложки, что ослабляет С–С связи краевого атома углерода с соседями и в свою очередь сильно уменьшает температуру разрушения графитовых островков на металле (см. таблицу; рис. 3, *a*). Эксперимент показывает, что легче всего разрушить графитовые островки на поверхности никеля: это хорошо коррелирует с тем фактом, что из всех изученных подложек никель — единственный карбидообразующий металл. Наиболее термостойкими оказались графитовые островки на иридии, иридий не образует карбидов, практически не растворяет углерод в своем объеме и, видимо, в наименьшей степени способен к образованию химических связей С–Me. Интересно отметить, что если, например, на (111)Ir образовать пленку графита толщиной в несколько атомных слоев путем напыления атомарным потоком при  $T \approx 1700$  К [2] (рис. 3, *b*), то температура разрушения графитового слоя и соответственно удаления углерода

с поверхности увеличивается до  $T_d > 2300$  К, что соответствует  $E_{\text{sep}} \sim 6$  eV — величине, характеризующей термическое разрушение объемного графита. В самом деле, в этом случае исключается контакт краевого атома верхнего графитового слоя с металлом и, следовательно, нет оснований ожидать, что действие хемосорбционных связей С–Me уменьшит энергию активации отрыва краевого атома от островка графита.

## Краткое содержание и выводы

В работе предложен механизм разрушения графитовых островков на металле и определена энергия связи краевых атомов углерода с графитовым островком, ответственная за процесс их термического разрушения на разных подложках — Ni(111), Re(10–10), Ir(111), Pt(111). Наиболее термостабильными оказались графитовые островки на некарбидообразующем иридии — энергия связи краевого атома углерода с островком в этом случае достигает величины 4.5 eV ( $T_d > 1600$  К). Показаны уникальные возможности нетрадиционного метода анализа поверхности, содержащей графитовые островки — метод диссоциации молекул CsCl. Этот простой метод, чувствительный только к графитовой фазе поверхностного углерода, позволяет „следить“ за кинетикой роста и разрушения графитовых островков при любых температурах выше 850 К, что не под силу многим традиционным методам диагностики поверхности, видимо, может быть использован и для изучения свойств других валентно-насыщенных пленок.



**Рис. 3.** Схема термического разрушения двумерных графитовых островков. *a* — на поверхности иридия,  $E'_{\text{sep}}$  — энергия активации отрыва контактирующего с металлом краевого атома углерода; *b* — на многослойной графитовой пленке или на монокристалле графита,  $E''_{\text{sep}}$  — энергия активации отрыва краевого атома от графитового слоя. 1 — графитовый островок, 2 — краевой атом углерода в графитовой сетке, 3 — иридиевая подложка.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы РФ „Физика твердотельных наноструктур“ (проект 8Г158).

## Список литературы

- [1] *Tontegode A.Ya.* // Progress in Surface Sciencs. 1991. Vol. 38. P. 201–376.
- [2] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // International Journal Modern Phys. B. 1997. Vol. 11. N 16. P. 1865–1911.
- [3] *Макаренко И.В., Тутков А.Н., Вакар В., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М.* // ФТТ. 1998. Т. 40 (8). С. 1570–1578.
- [4] *Макаренко И.В., Тутков А.Н., Вакар В., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М.* // Поверхность. 1999. № 7. С. 39–51.
- [5] *Eizenberg M., Blakely J.M.* // Surf. Sci. 1979. Vol. 82. P. 228–237.
- [6] *Zi-Pu Hu, Ogletree D.F., Van-Hove M.A., Somorjai G.A.* // Surf. Sci. 1987. Vol. 180. P. 433–440.
- [7] *Rossei R., De Crescenzi M., Sette F., Quaresima C., Savoia A., Perfetti P.* // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. P. 1161–1167.
- [8] *Aizawa T., Souda R.R., Otani S., Ishizawa Y., Oshima C.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. P. 1469–1474.
- [9] *Aizawa T., Hwang Y., Hayami W., Souda R., Otani S.* // Surf. Sci. 1990. Vol. 260. P. 311–328.
- [10] *Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1984. Vol. 139. P. 155–168.
- [11] *Агеев В.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Холин Н.А.* // ФТТ. 1981. Т. 23б. Вып. 8. С. 2248–2259.
- [12] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 758–764.
- [13] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Kuznetsov P.B., Gall R.N.* // J. Chemical Vapor Deposition. 1997. Vol. 6. N 1. P. 72–76.
- [14] *Zandberg E.Ya., Ionov N.I.* Surface Ionization. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1971. 376 p.
- [15] *Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surf. Sci. 1987. Vol. 191. P. 185–203.