

# Роль приповерхностной области объема подложки в двумерном фазовом переходе, приводящем к росту однослойного графена: система Pt–C

Е. В. Рутков<sup>1)</sup>, Н. Р. Галль

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

Поступила в редакцию 10 марта 2021 г.

После переработки 30 марта 2021 г.

Принята к публикации 1 апреля 2021 г.

Предложен и экспериментально проверен новый подход к росту и разрушению графена за счет двумерного фазового перехода 1-го рода типа конденсации на металлах, растворяющих углерод. Показано, что этот процесс невозможно корректно описать, учитывая только собственно поверхностные фазы: графен и хемосорбированный углерод, как это было предложено ранее для иридия – единственного металла, не растворяющего атомы С в объеме. Однако описание становится корректным, если учитывать как атомы углерода на поверхности, так и атомы С, растворенные в объеме металла и находящиеся с поверхностным углеродом в состоянии равновесия. На примере системы “графен–Pt (111)” показана тесная взаимозависимость критической концентрации углерода на поверхности  $N_{s\text{ cr}}$  и в объеме  $N_{b\text{ cr}}$  при фазовом переходе с образованием островков графена. Впервые определены зависимости  $N_{s\text{ cr}}$  и  $N_{b\text{ cr}}$  в широкой области температур; например, при  $T = 1770\text{ K}$   $N_{s\text{ cr}} = 3.0 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}$ , а  $N_{b\text{ cr}} = 3.5 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ .

DOI: 10.31857/S1234567821090056

Процессы на поверхности конденсированных сред играют огромную роль в физической химии, материаловедении и физике твердого тела, так как только через поверхность тела контактируют друг с другом и с окружающей средой. Именно свойства поверхности и тонкого приповерхностного слоя определяют процессы роста и разрушения кристаллов, адсорбционные и адгезионные свойства, коррозионную стойкость и способность к катализу [1, 2]. Особую важность поверхность имеет в наноразмерных системах и в отношении свойств сверхчистых материалов, при росте островков на поверхности [3, 4].

Система металл–углерод интенсивно изучается мировым сообществом с целью создания качественных графеновых пленок, в первую очередь большой площади и на технологически доступных подложках [5–8]. Кроме того, в последнее время активно изучаются процессы интеркалирования графена на металле различными атомами и молекулами с целью управления электрофизическими свойствами создаваемого сэндвича [9–12].

В то же время нет полной ясности с тем, как именно протекает фазовый переход, приводящий к образованию графена на поверхности металлов. Этот двумерный фазовый переход типа конденса-

ции в хемосорбированном на поверхности углеродном слое был открыт в работе [12] для системы Ir (111)–углерод и затем подробно изучен [13]. Стабильность графенового островка на металле определяется равновесием потоков атомов С из хемосорбированной фазы на края островков и обратно, с краев графеновых островков в хемосорбированную фазу. В этих процессах ключевую роль играют два фактора: критическая концентрация углерода в хемосорбированной фазе и суммарный периметр островков [14]. Впервые критическая концентрация углерода на поверхности  $N_{s\text{ cr}}$  определена в системе Ir–углерод [13]. Атомы углерода практически не растворяются в объеме иридия даже при высоких температурах  $T \approx 2200\text{ K}$  [13], что сильно упрощает эксперимент и интерпретацию полученных результатов.

Для других металлов, растворяющих в объеме углерод, в отличие от иридия, физическая картина фазового перехода понята недостаточно, несмотря на интенсивное изучение [14–19]. Определение  $N_{s\text{ cr}}(T)$  затрудняется прежде всего тем фактом, что атомы углерода активно растворяются в объеме нагретого металла. В работах [13–15], посвященных физике фазового перехода, предполагалось, что только углерод, располагающийся на поверхности в виде хемосорбированного слоя, участвует в создании потока атомов С на края графеновых островков.

<sup>1)</sup>e-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

В настоящей работе использована Pt (111) для изучения двумерного фазового перехода, приводящего к росту или растворению графена. Для платины характерны низкая предельная растворимость углерода, низкая концентрация атомов С в поверхностной хемосорбированной фазе и высокая диффузионная подвижность [13] в сравнении с другими изученными ранее подложками (Rh, Re, Ni...). На первый взгляд кажется, что крайне низкая концентрация углерода на поверхности платины не позволит образовываться графеновым островкам, хотя в эксперименте такие островки наблюдаются даже при очень высоких  $T \sim 1800$  К. Целью настоящей работы является расширение физической картины фазового перехода и определение величины критического покрытия  $N_{s_{cr}}$  с учетом роли растворенного в объеме углерода.

Экспериментальное определение критического покрытия  $N_{s_{cr}}$  для металлов, растворяющих углерод с образованием островков графена, – непростая задача, решение которой требует специальных методов диагностики поверхности и очень высокого уровня чистоты образцов.

Для исследования была выбрана платина, для которой нами ранее определена предельная растворимость  $n_C$  (ат. %) углерода. Для определения  $n_C$  использовали абсолютно калиброванный поток атомов углерода, что позволило с хорошей точностью определить температурную зависимость  $n_C(T)$  [13]. Критерием достижения  $n_C$  служил момент начала образования на поверхности новой фазы углерода – островков графена.

Экспериментальная техника подробно описана в работах [13, 19]. Отметим лишь главное: работы проводились в сверхвысоком вакууме ( $p \approx 10^{-9}$  Торр), применялся метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС) с призмным энергоанализатором, что позволило регистрировать оже-сигналы углерода непосредственно с нагретых вплоть до 1900 К платиновых образцов. Это имело принципиальное значение, так как сброс температуры до комнатной для регистрации сигнала приводил к совершенно иным концентрациям углерода на поверхности. В камере имелся специальный модуль, позволяющий измерять термоэлектронную эмиссию и поверхностную ионизацию – метод ТЭПИ [13, 20].

Зондирование поверхности потоком молекул CsCl позволяло не только фиксировать двумерный фазовый переход в углеродном слое, но и с хорошей точностью определять относительную площадь  $s_0$  островков графена [13].

Образцами служили тонкие платиновые ленты размером  $50 \times 1$  мм, толщиной 30 мкм, которые очищались многочасовым прогревом последовательно в атмосфере кислорода и сверхвысоком вакууме. Поверхность представлена гранью (111) с работой выхода  $e\varphi = 5.0$  эВ и высоким уровнем ее однородности.

В данной работе первой задачей, которую необходимо было решить, это определение критического покрытия углеродом  $N_{s_{cr}}$  в фазе хемосорбированного “газа”, при котором происходит фазовый переход и образуются островки графена. Для этого платина вначале насыщалась углеродом – для простоты эксперимента использовали выдержку образца в парах бензола, как это делалось во многих работах [13, 19]. Очистка привела к тому, что в объеме металла не было ни остаточного углерода, ни кислорода, и углероду неоткуда было туда попасть, кроме как в процессе науглероживания. Это позволяет считать систему замкнутой, а полное количество углерода в системе определяется временем экспозиции и давлением бензола.

На рисунке 1а показано изменение термоэлектронного тока  $I^-$  и относительной площади  $s_0$  островков графена с изменением температуры образца. Предварительно платину насыщали углеродом при  $T = 1770$  К, затем температуру поднимали до  $T = 1850$  К и затем понижали. В области 1850–1780 К термоэлектронная эмиссия уменьшается, работа выхода соответствует чистому металлу с  $e\varphi = 5.0$  эВ, метод ЭОС регистрирует крайне слабый сигнал углерода, соответствующий хемосорбированному углеродному “газу”, поверхность однородна по работе выхода. При  $T = 1770$  К фиксируется фазовый переход в слое углерода: резко растет термоэлектронная эмиссия (рис. 1а, кривая 1), а это значит, что образовались графеновые островки с работой выхода  $e\varphi = 4.5$  эВ [19], что значительно меньше, чем у платины. Метод зондирования поверхности потоком молекулами CsCl также фиксирует образование графеновых островков небольшой площади (рис. 1а, кривая 2) – точность определения площади островков данным методом  $\sim 1\%$  (рис. 1б). Дальнейшее понижение температуры приводит к росту островков по площади и при  $T = 1730$  К на поверхности формируется сплошной однородный по работе выхода слой графена с  $e\varphi = 4.5$  эВ. Данный опыт можно повторять многократно, все параметры хорошо воспроизводятся, потерь углерода не наблюдается. Сплошной слой графена на платине служил надежной калибровкой при использовании метода ЭОС, так как концентрация углерода в слое хорошо известна,  $N_{Cm} = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  [13].

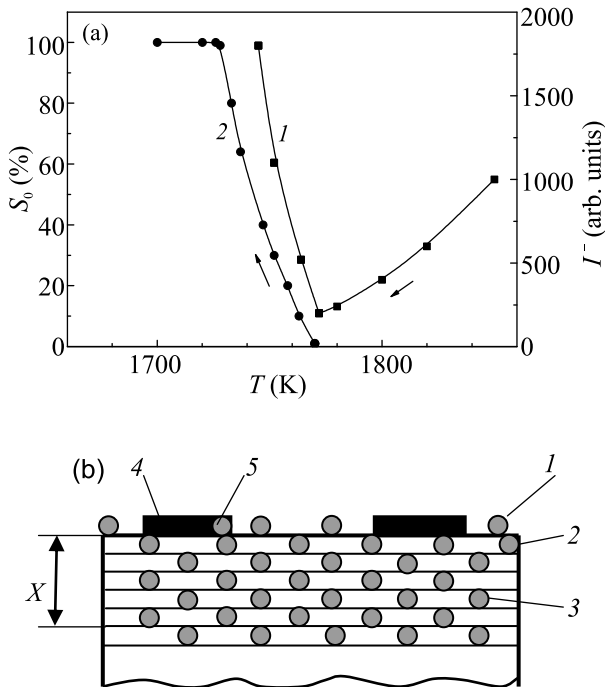


Рис. 1. (а) – Зависимость термоэлектронного тока  $I^-$  (1) и относительной площади  $s_0$  (2) графеновых островков от температуры платины, науглероженной при  $T = 1770$  К. Начальная точка  $T = 1850$  К. (б) – Упрощенная физическая картина фазовых равновесий в системе Pt(111) – углерод: 1 – хемосорбированный углеродный “газ”; 2 – атомы углерода в первом приповерхностном слое; 3 – атомы углерода, растворенные в объеме металла; 4 – островки графена; 5 – крайовой атом углерода в островке

Отметим важный момент – все точки на графиках рис. 1а равновесные. При  $T > 1770$  К в равновесии находится хемосорбированный углеродный “газ” и атомы углерода, растворенные в объеме платины. При  $T \leq 1770$  К равновесие более сложное: атомы углерода в островках, атомы углерода на поверхности и атомы углерода, растворенные в объеме металла – эти три фазы находятся в равновесии (рис. 1б). Отметим, что островки графена обмениваются атомами С с хемосорбированной фазой через края островков: “работает” периметр островков [13, 14, 19].

Метод ЭОС позволил непосредственно перед фазовым переходом определить концентрацию  $N_{s,cr}$  атомов углерода в фазе хемосорбированного “газа”. Например, при  $T = 1770$  К  $N_{s,cr} = 3.0 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ . Науглероживая платину при других высоких температурах, определяли новое значение  $N_{s,cr}$ . На рисунке 2 сплошной линией представлена экспериментально измеренная зависимость  $N_{s,cr} = f(T)$  в области 1800–1900 К. К сожалению, при  $T < 1770$  К поверх-

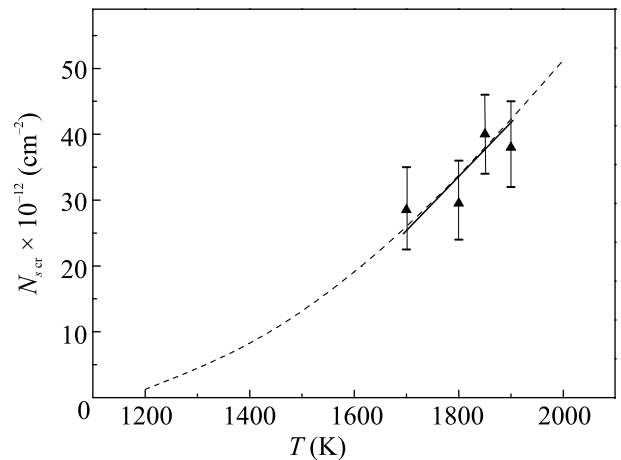


Рис. 2. Критическая концентрация  $N_{s,cr}$  углерода на поверхности платины, соответствующая двумерному фазовому переходу с образованием островков графена, в зависимости от температуры образца: сплошная линия – эксперимент, пунктир – расчет

ностное покрытие углеродом становится столь малым, что уже не регистрируется методом ЭОС.

Воспользуемся математическим формализмом, развитым в работах [12, 13] для равновесных транспортных процессов с участием атомов углерода между поверхностью и объемом металла. В равновесии поток частиц  $\nu_1$  в объем металла с поверхности прежде всего определяется концентрацией  $N_s$  и энергией активации растворения  $E_{s1}$ , а поток из объема на поверхность  $\nu_2$  концентрацией углерода в первом приповерхностном слое  $N_1$  и энергией активации выхода на поверхность  $E_{1s}$ . Зная размеры ленты и предельную растворимость  $n_C$  углерода в платине, несложно определить  $N_1$  для фазового перехода при любой температуре. Например, при  $T = 1770$  К  $N_1 = 4 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$ , а  $N_s \approx 3 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ . Разность в концентрации на два порядка связана с отличием энергий  $E_{s1}$  и  $E_{1s}$ . Если предположить близость предэкспоненциальных множителей, то из равенства потоков  $\nu_1 = \nu_2$  можно найти  $\Delta E = E_{s1} - E_{1s} = 0.7$  эВ [13]. Эта разность и определяет большое отличие поверхностной концентрации  $N_s$  от концентрации в приповерхностной области  $N_1$ . Зная  $\Delta E = 0.7$  эВ и зависимость  $N_1(T)$ , можно рассчитать критическую концентрацию углерода на поверхности при любой температуре – пунктирная линия на рис. 2. Данный результат типичен для систем металл-углерод.

Отметим, что поверхностная концентрация хемосорбированных атомов С на платине очень мала: меньше, чем на родии, рении или тем более иридии. Хемосорбированные атомы С при используемых тем-

пературах находятся в динамическом равновесии с атомами углерода, растворенными в объеме. Возникает закономерный вопрос: правильно ли мы оцениваем количество хемосорбированных атомов, создающих поток на край графенового островка, опираясь на электронно-спектроскопические измерения.

На наш взгляд, в равновесных условиях необходим учет роли атомов углерода, растворенных в приповерхностной области объема. Эти атомы не только создают “резервуар”, компенсирующий убыль поверхностного хемосорбированного углерода, при его встраивании в графен, как предполагалось ранее [12–14], но и участвуют в создании потока углерода на край островка.

Дело в том, что время жизни хемосорбированного атома С на поверхности платины мало  $\tau = 10^{-13} \exp(E_{s1}/kT) \approx 10^{-6}$  с для  $T = 1770$  К [13, 19] – он успевает совершить малое количество диффузионных скачков по поверхности и снова уходит в объем. Это означает, что мгновенная концентрация хемосорбированных атомов вблизи островка, которые создают поток углерода на его край, выше, чем средняя концентрация по поверхности, фиксируемая методом электронной спектроскопии. Атомы С, располагающиеся в приповерхностной области объема, тоже участвуют в фазовом переходе, но они “невидимы” для поверхностно-чувствительных методов, в частности оже-спектроскопии.

Вклад растворенных атомов С в поток на края островков определяется скоростью их диффузионной доставки из объема образца. Действительно, для  $T = 1770$  К время жизни атома углерода на краю островка  $\tau = 10^{-13} \exp(E_{det}/kT) \approx 10^{-4}$  с [19]. За это время атом углерода за счет диффузии сумеет выйти на поверхность из глубины  $x = (2D_0 \exp(-E_M/kT) \cdot \tau)^{1/2}$  [21, 22]. Если использовать величины, типичные для систем платиновые металлы-углерод  $D_0 \approx 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E_M \approx 1.5$  эВ [22], то  $x \approx 10^{-5}$  см при  $T = 1770$  К (рис. 1b).

Зная предельную растворимость углерода в платине, нетрудно подсчитать, что за время жизни краевого атома углерода в островке графена при  $T = 1770$  К продиффундируют на  $1 \text{ см}^2$  поверхности из объема атомы углерода в количестве  $N \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , т.е. существенно больше их количества в хемосорбированной фазе, наблюдаемой экспериментально. Эти оценки показывают, что в обменных процессах с краевыми атомами углерода в островках графена участвуют атомы, растворенные в объеме металла через фазу хемосорбированного на поверхности углерода.

В какой-то мере можно сказать, что в равновесии находятся две фазы углерода: атомы углерода на краях островков (фаза двумерных островков) и отдельные атомы углерода (углеродный “газ”), которые могут находиться как на поверхности, так и в объеме металла.

На рисунке 3 представлена зависимость  $N_{b,cr}$  концентрации атомов углерода в объеме образца от тем-

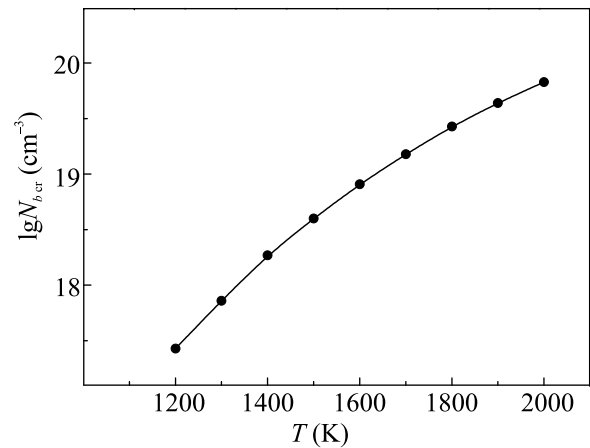


Рис. 3. Температурная зависимость критической концентрации углерода в объеме платины  $N_{b,cr}$ , при которой на поверхности платины образуются островки графена

пературы, соответствующая двумерному фазовому переходу с образованием графеновых островков в пересчете на  $1 \text{ см}^3$  объема подложки с учетом известной величины  $n_C(T)$ .

Интересно отметить, что развитые представления показывают, что при уменьшении толщины ленты можно прийти к размерным эффектам, при которых физические условия фазового перехода будут меняться с толщиной ленты. Эти условия возникнут, если толщина образца сравняется или станет меньше диффузионной длины для растворенных атомов С за среднее время жизни углеродного атома на краю графенового островка. Ориентировочно, эта критическая величина составит порядка 100–200 нм при  $T = 1700$ – $1800$  К.

Таким образом, показано, что образование графеновых островков на металлах возможно не только за счет хемосорбированных атомов С (как на иридии), но и за счет растворенных атомов, также дающих вклад в поток углерода, приходящий на периметр островков, что позволяет им существовать даже при очень высоких температурах. Важными являются два тесно связанных между собой параметра: критическое покрытие  $N_{s,cr}$  [см<sup>-2</sup>] фазы хемосорбированного углерода и критическая концентрация уг-

лерода растворенного в объеме металла  $N_{b, \text{сг}}$  [см<sup>-3</sup>] на глубине порядка диффузионной длины при данной  $T$  за время жизни атомов С на краю графенового островка. Эта модель, видимо, применима для всех металлов, растворяющих углерод в объеме, на поверхности которых возможно образование графена, хотя относительный вклад хемосорбированного и растворенного углерода может быть различен.

1. Г. Г. Владимиров, *Физика поверхности твердых тел*, Лань, С.-Петербург–Москва–Краснодар (2016).
2. I. Badge, A. Y. Stark, E. L. Paoloni, P. H. Niewiarowski, and A. Dhinojwala, *Sci. Rep.* **4**, 6643 (2014).
3. A. Chandrasekaran, R. W. E. van de Kruijs, J. M. Sturm, A. A. Zameshin, and F. Bijkerk, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 46311 (2019).
4. V. G. Dubrovskii, Y. Berdnikov, D. A. Olyanich, V. V. Mararov, T. V. Utas, A. V. Zotov, and A. A. Saranin, *Appl. Surf. Sci.* **407**, 117 (2017).
5. А. К. Гейм, *УФН* **81**, 1284 (2011).
6. А. К. Гейм, *УФН* **81**, 1299 (2011).
7. А. Б. Логинов, И. В. Божьев, С. Н. Бокова-Сирош, Е. Д. Образцова, Р. Р. Исмагилов, Б. А. Логинов, А. Н. Образцов, *ЖТФ* **11**, 1756 (2019).
8. Y. Wang, F. Qing, Y. Jia, Y. Duan, C. Shen, Y. Hou, Y. Niu, H. Shi, and X. Li, *Chemical Engineering Journal* **405**, 127014 (2021).
9. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, Ю. Н. Царев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 671 (2000).
10. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, *Письма в ЖЭТФ* **75**, 28 (2002).
11. L. Meng, R. Wu, H. Zhou, G. Li, Y. Zhang, L. Li, Y. Wang, and H.-J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 083101 (2012).
12. А. Я. Тонтегоде, *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
13. E. V. Rut'kov and N. R. Gall, *Physics and Applications of Graphene – Experiments*, ed. by S. Mikhailov, In Tech, Rijeka, Croatia (2011).
14. Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль, *Письма в ЖЭТФ* **110**, 683 (2019).
15. Е. В. Рутьков, Е. Ю. Афанасьева, Н. Р. Галль, *ФТП* **54**, 552 (2020).
16. А. М. Шикин, *Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов*, ВВМ, С.-Петербург (2011).
17. Y. Zhou, D. S. Fox, P. Maguire, R. O'Connell, R. Masters, C. Rodenburg, H. Wu, M. Dapor, Y. Chen, and H. Zhang, *Sci. Rep.* **6**, 21045 (2016).
18. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 756 (2001).
19. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, *Графен и графит на поверхности твердых тел*, изд-во Политехнического университета, С.-Петербург (2013).
20. Э. Я. Зандберг, Н. И. Ионов, *Поверхностная ионизация*, Наука, М. (1969).
21. M. W. Roberts and C. S. McKee, *Chemistry of the metal-gas interface*, Clarendon Press, Oxford, Oxford University Press, N.Y. (1978).
22. Е. Фромм, Е. Гебхардт, *Газы и углерод в металлах*, Металлургия, М. (1980) [E. Fromm and E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1976)].