Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 6, с. 375 – 379 © 2013 г. 25 сентября

Физическая неоднозначность понятия предельной растворимости на примере определения ее с помощью образования графена на поверхности в системе Re–C

Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль[1)]

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

Поступила в редакцию 25 июня 2013 г.
После переработки 7 августа 2013 г.

Рассмотрены результаты, получающиеся при определении предельной растворимости углерода в металле, основанном на регистрации момента зарождения новой фазы – графена. Графен легко регистрируется поверхностно-чувствительными методами термоэлектронной эмиссии и электронной оже-спектроскопии. Показано, что в качестве момента фазового перехода можно в зависимости от чувствительности метода взять как зарождение самых первых графеновых островков, так и образование монослоя графена, покрывающего всю поверхность, и даже многослойной графитовой пленки на ней. В зависимости от метода определения предельные растворимости разнятся в разы. Это указывает на физическую неопределенность данной фундаментальной характеристики двойных систем, аналогичной по физическому смыслу давлению насыщенного пара для фазовых переходов в однокомпонентных системах.

DOI: 10.7868/S0370274X13180069

Предельная растворимость углерода в металлах n_c рассматривается как фундаментальная однозначная характеристика систем металл–углерод, описывающая условия фазовых переходов в системе и необходимая для предсказания последствий термообработки металлов [1, 2]. По своей термодинамической сути она эквивалентна упругости пара для фазовых переходов типа конденсации [3]. В металлургических справочниках, в частности относящихся к двойным и тройным системам, предельная растворимость и ее температурная зависимость являются важнейшей характеристикой системы и в обязательном порядке приводятся на фазовых диаграммах [4].

Учет роли поверхности, в частности в описании фазовых переходов первого рода в твердых телах, поставил под некоторое сомнение однозначность определения этой характеристики [5, 6]. Вместе с тем до настоящего времени не было адекватного экспериментального подхода, позволяющего прояснить этот вопрос. Обычно предельную растворимость определяют микроструктурным, рентгеновским, микрорентгеноспектральным, термическим анализами, а также путем изучения температурной и концентрационной зависимостей электросопротивления и твердости [7–11]. Однако эти методы недостаточно тонки, чтобы учесть роль поверхности.

Подходящим методом, по нашему мнению, является исследование роста графеновой пленки на поверхности металла, резко меняющего ее физико-химические характеристики [12]. Графен обладает целым рядом выдающихся физико-химических свойств, за изучение которых была присвоена Нобелевская премия 2010 года [13, 14].

Ранее мы использовали образование графена, чтобы определить предельную растворимость углерода в родии [15] и платине [16]. Однако лавинообразное выделение углерода на родии [17] и малая растворимость углерода в платине затрудняют использование этих металлов для целей настоящей работы. Поэтому мы использовали рений. Углерод в рении обладает относительно малой скоростью диффузионных процессов и довольно значительной растворимостью, а рений не образует объемных карбидов [18, 19]. В [19] нами были подробно изучены процессы на поверхности рения с участием графена.

В данной работе опыты проводились в сверхвысоковакуумном ($p < 1 \cdot 10^{-9}$ Торр) оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) [13], позволяющем записывать оже-спектры непосредственно с нагретых образцов вплоть до $T \sim 2200$ K. В оже-спектрометре имелся специальный коллекторный узел для измерения термоэлектронной эмиссии с нагретых металлических образцов и тока положительных ионов (Cs^+) при зондировании поверхности

[1)]e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

потоком молекул CsCl. Данный метод позволяет не только зафиксировать образование графеновых островков на поверхности, но и определить долю поверхности, покрытую графеном [20, 21].

Образцами служили тонкие рениевые ленты с размерами $50 \times 1 \times 0.02$ мм^3. После прокалки переменным током при $T = 1800$ K в течение нескольких часов текстура прокатки сменялась текстурой рекристаллизации и на поверхность выходила грань (10–10) с работой выхода $e\varphi = 5.15 \pm 0.05$ эВ. При соблюдении процедуры эта величина хорошо воспроизводится от образца к образцу. Ленты были однородными по работе выхода с той же точностью. Степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляла $\sim 99.8\%$. Средний размер зерна в плоскости поверхности по данным растровой электронной микроскопии составлял ~ 50 мкм.

Углерод наносили на поверхность с помощью CVD (Chemical Vapor Deposition) при использовании молекул бензола. На нагретом металле бензол диссоциирует, водород десорбируется, а углерод остается на поверхности или растворяется в объеме рения [19]. Имелась возможность определения абсолютной концентрации атомов C на поверхности рения по методике, описанной нами в [19] и основанной на использовании оже-спектроскопии в комбинации с нанесением атомов C на поверхности рения и иридия при различных температурах. Сверхвысоковакуумные условия опытов исключали потери углерода в рении из-за возможной реакции с остаточными газами в приборе. Термическая десорбция углерода наблюдалась лишь при $T > 2100$ K, так что систему Re–C при более низких температурах можно было считать квазизамкнутой.

Взаимодействие углерода с рением детально описано в работах [12, 19]. Так, в нашей работе [19] методами электронной оже-спектроскопии, термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации зондирующими атомными пучками подробно изучены поверхностные химические состояния и транспорт углерода между поверхностью и объемом рения. Показано, что при $T > 1600$ K углерод активно растворяется в объеме рения. После достижения его предельной концентрации, характерной для данной температуры науглероживания T_{C}, на поверхности зарождается новая фаза углерода – графеновые островки. Они растут по площади, сливаются и образуют сплошную пленку графена. При использовании для науглероживания паров бензола толщина пленки не растет сверх одного слоя, т.к. на графене прекращается реакция диссоциации молекул бензола [12]. Если в этот момент откачать пары бензола и увеличить температуру науглероженного образца до $T \geq T_{\mathrm{C}} + 100\,^\circ$C, то графеновая пленка разрушится и атомы углерода будут дополнительно растворяться в объеме металла. В результате на поверхности останется только хемосорбированная "поверхностная фаза" с $N_{\mathrm{C}} \sim (1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{15}$ ат./см^2 [19]. Возврат к $T = T_{\mathrm{C}}$ приведет к быстрому восстановлению слоя графена за счет выделения углерода из объема пересыщенного твердого раствора Re–C.

Таким образом, в каждой температурной точке (при $T > 1700$ K) при использовании тонких металлических лент за счет активной диффузии атомов углерода по объему образца быстро (за времена $< 30{-}40$ с) достигается динамическое равновесие между атомами углерода, находящимися на поверхности металла, и атомами углерода, растворенными в объеме. Образование графеновых островков происходит благодаря двумерному фазовому переходу на поверхности, приводящего к росту графена за счет атомов углерода, выделяющихся из объема металла, видимо, по схеме углерод в виде твердого раствора в объеме подложки $\rightarrow$ углерод, хемосорбированный на поверхности, $\rightarrow$ углерод в форме графена. Термическая стабильность графеновых островков обусловлена динамическим равновесием между ними и атомами углерода, как хемосорбированными на поверхности, так и находящимися в объеме. При науглероживании образцов при высоких ($T \geq 1800$ K) температурах и последующем снижении температуры количество "лишних" атомов углерода становится заметным. В результате многослойная пленка графита растет за счет выделения атомов углерода из пересыщенного твердого раствора Re–C [19].

Для абсолютной калибровки потока углерода, поступающего на поверхность рения из бензола, применялись два независимых метода, основанных на сравнении роста графена с ростом углеродных пленок на W и Ir, хорошо изученных ранее [20, 21]. Точность калибровки составляла $\sim 15\%$. Такая калибровка подробно описана в [22].

Необходимым условием для правильного определения концентрации углерода, соответствующей предельной растворимости, служило наличие равномерного распределения растворенного углерода в объеме рения. В работе [19] в специальных экспериментах было показано, что при 1800–2200 K равновесие в наших образцах достигается за несколько десятков секунд.

Предельную растворимость углерода в рении находили путем выдержки нагретого металла в парах бензола. Соответствующая методика подробно обсуждалась в наших работах [15–16]. Критерием достижения предельной растворимости служило образование на поверхности рения новой фазы углерода – графена. Однако это не одномоментный процесс. При растворении углерода на поверхности вначале зарождаются островки графена. Затем они сливаются, образуя графеновый монослой. Если в этот момент остановить процесс науглероживания, скачать пары бензола и понизить температуру образца на ~ 100 K, то начнется выделение многослойного графита.

Все три состояния – начало роста графена, образование графенового монослоя и рост многослойного графита – с более или менее равным правом могут претендовать на критерий достижения предельной растворимости. В частности, в отсутствие поверхностно-чувствительных методов исследователь может диагностировать только образование многослойной графитовой пленки.

При изотермическом науглероживании многослойный графит не образуется. Поэтому рассмотрим сперва две первые возможности. На рис. 1 представлены изменения тока термоэлектронов и

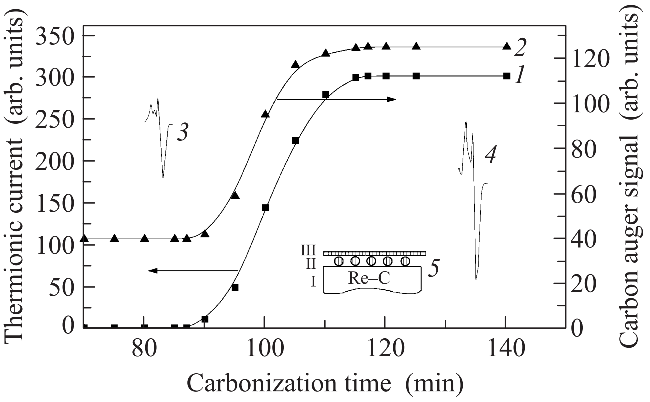

Рис. 1. Изменение термоэлектронного тока (*1*) и оже-сигнала углерода (*2*) при термическом разложении молекул бензола на поверхности (10-10) Re при 1860 K. Форма KVV оже-сигнала углерода для хемосорбированной фазы (*3*) и графеновой пленки (*4*). Схема строения графенового слоя на металле с учетом хемосорбированной фазы углерода под ней (*5*)

оже-сигнала углерода при таком науглероживании. Как видно, вплоть до некоторого момента (83 мин на данном графике) термоэлектронный ток остается практически неизменным. Затем начинается его значительный рост, который занимает 27 мин. После этого ток снова стабилизируется на уровне примерно в 170 раз выше и в дальнейшем остается неизменным. Этот момент сопровождается изменением масс-спектра остаточных газов. Из него исчезает пик молекулярного водорода. Остается только бензол.

Рассмотрим кривую *2*, представляющую изменение оже-сигнала углерода при том же процессе (детально этот вопрос изучен в нашей работе [19]). В начальный период, когда термоэлектронный ток остается малым, графен на поверхности отсутствует. На ней имеется только хемосорбированная фаза углерода с общей концентрацией $N_{\mathrm{C}} \sim 2 \cdot 10^{15}$ ат./см^2. Форма оже-линии высокого разрешения – типично карбидная, характерная для сильных химических связей C–Me (рис. 1, кривая *3*). Работа выхода такой поверхности составляет $e\varphi = 5.25$ эВ, т.е. на 0.1 эВ выше, чем у чистой поверхности рения.

Одновременно с ростом термоэлектронного тока начинается и рост оже-сигнала углерода. Он соответствует нуклеации и росту графеновых островков. Поверхность перестает быть однородной по работе выхода. Ее зондирование молекулами CsCl показывает наличие графеновой фазы.

На конечной стадии оже-сигнал углерода достигает насыщения. Это соответствует тому, что графен покрыл всю поверхность моноатомным слоем. Степень каталитической диссоциации молекул CsCl падает на 3 порядка по сравнению с начальным состоянием и более не изменяется. Форма оже-линии углерода становится близкой к графеновой. Вместе с тем под графеном располагается хемосорбированная фаза с довольно значительной концентрацией атомов C, что несколько искажает форму спектра (кривая *4* на рис. 1). В целом фазовое состояние поверхностного углерода отображается схемой *5*, представленной на рис. 1, где I – металлическая подложка, II – хемосорбированные атомы углерода, расположенные на поверхности металла под графеновыми островками, III – графеновый слой. Данная схема является общепринятой и, видимо, справедлива для всех подложек, хотя конкретная структура хемосорбированной фазы может сильно отличаться от поверхности к поверхности [12].

Отметим, что все состояния, отображаемые точками на рис. 1 – равновесные. В самом деле, если остановить науглероживание, не дожидаясь образования сплошного графенового слоя, например скачав пары бензола, то система будет неограниченно долго демонстрировать термоэлектронный ток и интенсивность оже-сигнала углерода, представленные на графике.

Объемные концентрации углерода, соответствующие самому началу образования графеновых островков и моменту завершения строительства монослоя графена, представлены кривыми *1* и *2* на рис. 2.

Как видно, эти кривые значительно (на 30–40%) раз-

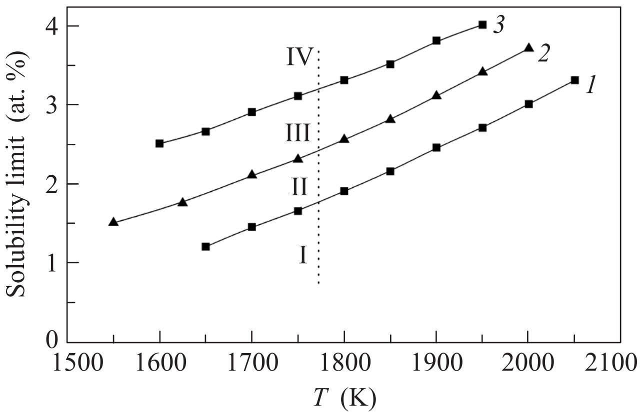

Рис. 2. Изменение предельной растворимости углерода в рении, определенное тремя различными методами: по началу образования графеновых островков (*1*), по моменту формирования монослоя графена на поверхности (*2*) и по моменту образования многослойной пленки графита (*3*). В зоне I на поверхности имеется только хемосорбированная фаза углерода, в зоне II – островки графена, в зоне III – монослой графена, в зоне IV – многослойная графитовая пленка

личаются между собой во всем температурном интервале. Область объемных концентраций, расположенная между ними, отвечает равновесному существованию островков графена на поверхности. Кривая *1* может быть аппроксимирована соотношением $\lg(n_{\lim}[\text{ат.\%}]) = 2.48 - 4000/T$, где $n_{\lim}[\text{ат.\%}]$ – концентрация растворенного углерода, соответствующая предельной растворимости, T – абсолютная температура.

Для образования многослойной графитовой пленки необходимо откачать пары бензола и понизить температуру образца на ~ 100 К. Объемные концентрации углерода, отвечающие началу роста многослойной пленки, представлены кривой *3* на рис. 2. Она идет еще выше двух первых кривых, т.е. соответствует концентрациям, еще на 25–30% большим.

Если мы мысленно рассечем приведенный график вертикальной прямой (I II III IV на рис. 2) и двинемся вдоль нее снизу вверх, то мы пройдем различные фазовые состояния поверхностного углерода на рении. В области I–II на поверхности присутствует только хемосорбированная фаза углерода, в области II–III – графеновые островки, в области III–IV – графеновый монослой, а выше точки IV – многослойные графитовые пленки.

Все три кривые, приведенные на рис. 2, могут претендовать на то, чтобы называться предельной растворимостью углерода в рении. В то же время образование всех этих кривых невозможно объяснить исходя только из объемных свойств твердого раствора C-Me. Необходимо рассматривать сложные многофазные процессы на поверхности, термодинамические свойства которых частично обсуждались в нашей работе [22]. На наш взгляд, наиболее адекватной является кривая *1*, несмотря на все трудности с ее измерением. Так, расчет максимальной толщины выделившейся при снижении температуры образца многослойной графитовой пленки, выполненный с использованием кривой *1*, дает правильные результаты, подтверждаемые экспериментально.

Традиционно под предельной растворимостью понимают такую концентрацию растворенных атомов, при превышении которой начинается рост новой фазы и система переходит из однофазного состояния в двухфазное. Именно в этом смысле используется термин "предельная растворимость" при построении фазовых диаграмм [4].

В то же время интуитивно хочется придать предельной растворимости другой смысл: это такая концентрация, после достижения которой прекращается диффузия атомов примеси в объем металла. Очевидно, что эти определения существенно различны. Второе из них задается в первую очередь свойствами объема металла, в то время как первое во многом зависит от свойств поверхности, межзеренных границ, зон Гинье и других двумерных дефектов, на которых зарождается и растет новая фаза.

Природа предельной растворимости на атомном уровне широко обсуждалась в работах [1, 2, 4, 5, 9] и последующих обзорах и монографиях, в первую очередь с позиций возникновения механических напряжений в объеме металла и с позиций изменения электронной структуры металла при внедрении атомов с другой валентностью. Между тем с экспериментальной точки зрения момент достижения предельной растворимости всегда определяется не по прекращению диффузии, а по началу нуклеации и роста новой фазы [8–11]. Следовательно, условия для хемосорбции атомов углерода и их диффузионной подвижности на той границе раздела или поверхности, на которой эта новая фаза возникает, неизбежно должны приниматься во внимание. В неявном виде последнее напрямую вытекает из теоретических представлений, развитых, например, в работах [5, 6, 20]. Однако обычно экспериментаторами это во внимание не принимается.

Развиваемые в данной работе соображения, видимо, справедливы для любых подложек, на которых может образовываться графен, а в более широком плане – и в отношении широкого класса двойных систем. Однако в настоящее время критерий, который позволял бы оценивать относительную роль поверхности и объема пока не выработан. Также не вполне ясно, как можно было бы методически проводить соответствующие измерения. Все это должно стать предметом будущих исследований.

Таким образом, использование в наших опытах абсолютно калиброванных потоков атомов углерода и учет количественного баланса атомов углерода в образце позволили экспериментально показать сложности с определением понятия предельной растворимости, когда приходится учитывать роль поверхности. Проведено рассмотрение физической природы понятия "предельная растворимость". Показано, что определяющее влияние на нее оказывают условия зарождения новой фазы и экспериментальные методы определения этого момента. Наиболее физически корректным оказывается подход, основанный на использовании атомно-чистых поверхностей металла, выдерживаемого и науглероживаемого в сверхвысоковакуумных условиях.

---

1. T. B. Massalski, *Structure of Solid Solutions*, in *Physical Metallurgy* (ed. by W. Cahn), Amsterdam, North-Holland Publ., 1965.
2. Y. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*, Amsterdam: North-Holland Publ., 1960.
3. Р. Фаулер, Э. Гугенгейм, *Статистическая термодинамика*, М.: Иностранная литература, 1949, 612 с.
4. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, Д. 44 *Справочник*, в 3 т., т. 1 (под ред. Н. П. Лякишева), М.: Машиностроение, 1996, 992 с.
5. M. Guttmann and D. McLean, in *Interfacial Segregation* (ed. by W. C. Johnson and J. M. Blakely), American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1979, p. 261.
6. Н. Р. Галль, Письма в ЖТФ **27**(7), 589 (2001).
7. Н. Б. Горина, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, *Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем*, М.: Наука, 1973, с. 176.
8. Y. J. Bhatt, R. Venkataramani, and S. P. Garg, J. Less-Common Met. **132**(2), 121 (1987).
9. E. Fromm and E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, 1976, p. 340.
10. M. R. Nadler and C. P. Kempter, J. Phys. Chem. **64**(10), 1468 (1960).
11. Б. П. Бурылев, Изв. вузов. Цветная металлургия **5**, 112 (1969).
12. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Inter. Journal of Modern Physics B **11**(6), 1865 (1997).
13. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko et al., Science **320**, 1308 (2008).
14. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, Phys. Rev. Lett. **100**, 117401 (2008).
15. E. V. Rut'kov, A. V. Kuz'michev, and N. R. Gall, Physics of the Solid State **53**(5), 1092 (2011).
16. E. V. Rut'kov and A. Ya. Tontegode, Phys. Solid. State **38**(2), 351 (1996).
17. Е. В. Рутьков, А. В. Кузьмичев, Н. Р. Галль, Письма в ЖЭТФ **93**(3), 166 (2011).
18. Х. Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения*, М.: Мир, 1981, т. 1, с. 87.
19. N. R. Gall, S. N. Mikhailov, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Surface Science **191**, 185 (1987).
20. K. J. Rawlings, S. D. Foulias, and B. J. Hopkins, Surf. Sci. **109**, 513 (1981).
21. N. A. Kholin, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Surf. Sci. **139**, 155 (1984).
22. Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль, Изв. РАН, сер. физическая **73**(5), 707 (2009).