

Различия в равновесной и критической степени покрытия при фазовом переходе в слое углерода на металле при образовании графена

Е. В. Рутков¹⁾, Е. Ю. Афанасьева, Н. Р. Галль

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

Поступила в редакцию 6 марта 2020 г.

После переработки 18 марта 2020 г.

Принята к публикации 19 марта 2020 г.

Изучены равновесные процессы в системе родий–графеновые островки. Показано принципиальное отличие критической степени покрытия ϑ_{cr} углерода в фазе хемосорбированного “газа” на поверхности и равновесной степени покрытия ϑ_{eq} . При достижении ϑ_{cr} происходит фазовый переход, и зарождаются островки графена, а при ϑ_{eq} островки графена разной относительной площади находятся в равновесии с хемосорбированным углеродным “газом”, при этом $\vartheta_{\text{eq}} > \vartheta_{\text{cr}}$. Этот эффект имеет место для металлов, растворяющих в объеме углерод. Он объясняется доминирующей ролью периметра островков, через который и происходит обмен атомами между островками и углеродным “газом”.

DOI: 10.31857/S1234567820080078

После обнаружения уникальных электронных свойств графена [1, 2], он стал широко исследоваться различными научными группами. Графен на металлах сразу привлек научный интерес, так как на них он легко образуется методом CVD [3–5]. Однако во многих случаях, незнание механизмов фазового перехода и упрощение технологии выращивания графена приводят к получению некачественных слоев и противоречивым результатам [6, 7].

В наших недавних работах [8–10] дано довольно подробное описание основных процессов, протекающих при росте и разрушении графена на металле, растворяющем углерод в объеме. Показано, что равновесие носит трехфазный характер, включающий две объемные (графен и углерод, в виде твердого раствора) и одну поверхностную фазу (углерод, хемосорбированный на поверхности). Дополнительной “хитростью” фазового перехода является то, что хемосорбированные атомы С находятся в равновесии не с углеродом внутри графенового островка, а только с атомами С на его периметре.

Задачей данной работы является выявление физических причин, объясняющих значительный температурный интервал ($\Delta T \approx 100$ К) существования островков графена разной относительной площади в условиях равновесия при неизменной концентрации растворенных в объеме металла атомов углерода.

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном оже-спектрометре, имеющем специальный модуль для применения методов термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации (ТЭПИ) [8–10]. В качестве подложки использовали текстурированные родиевые ленты с выходом на поверхность грани (111) с размерами $0.02 \times 1 \times 40$ мм и с работой выхода $e\varphi = 5.0$ эВ; выход грани составлял 99.5%.

Очистка лент от примесей проводилась путем последовательного отжига в кислороде и в сверхвысоком вакууме при $T = 1500$ – 1800 К. Относительную площадь островков графена определяли разработанным нами способом при зондировании поверхности потоком молекул CsCl [8]. С поверхности островков графена молекулы десорбируются в виде CsCl, а на участках поверхности, свободных от островков, происходит 100% диссоциация молекул, при этом цезий десорбируется только в виде ионов Cs^+ – случай легкой ионизации. Измеряемый ток I^+ позволяет определить относительную площадь островков $s_0 = 1 - (I^+/I_0^+)$, где I_0^+ – ток ионов цезия в отсутствие островков [11]. Для калибровки оже-сигнала углерода с родия рядом помещали иридиевую ленту с одним слоем графена с концентрацией атомов углерода $N_{\text{Cm}} = 3.86 \cdot 10^{15}$ см⁻². Эта концентрация соответствует степени покрытия $\vartheta_{\text{Cm}} = 1$.

На рисунке 1 представлены равновесные кривые зависимости относительной площади графеновых островков s_0 от температуры науглероженного родиевого образца. Параметром кривых является

¹⁾e-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

ся разная температура науглероживания родия: кривая 1 соответствует $T_c = 1200$ К, а кривая 2 – $T_c = 1340$ К – в обоих случаях науглероживание заканчивалось образованием сплошного монослоя графена [8, 9]. Однако условия образования сплошного слоя и начала фазового перехода различаются: для кривой 2 требуется существенно большее количество углерода в системе. Метод диссоциации молекул CsCl, крайне чувствительный к дефектности слоя, показывает наличие дефектов в монослое графена на уровне $\sim 0.1\%$ от общей площади графена – видимо, это края слившихся островков.

Предельная растворимость n_C углерода в родии нами определена ранее именно по моменту зарождения на поверхности новой фазы – островков графена [8]. При этом для кривой 1 $T_{ph.tr} = 1320$ К и n_C (ат. %) = $5.1 \cdot 10^{-2}$, а для кривой 2 $T_{ph.tr} = 1420$ К и n_C (ат. %) = $9.1 \cdot 10^{-2}$, где $T_{ph.tr}$ – температура, при которой происходит фазовый переход (рис. 1).

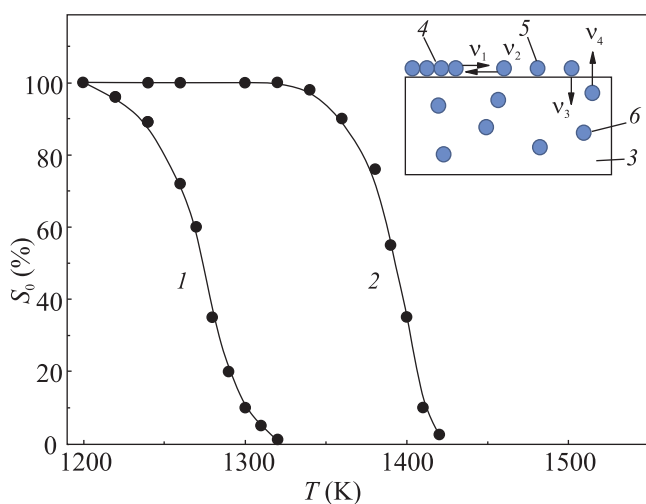


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость равновесной площади s_0 графеновых островков на родии от температуры для разных температур науглероживания T_c (К): 1 – 1200, 2 – 1340. На вставке – упрощенная схема процессов на родии (3) с островками графена (4); 5 – хемосорбированные атомы углерода; 6 – атомы углерода в объеме металла

Каждая точка на графиках рис. 1 стационарна: если после завершения процесса науглероживания повышать температуру, то сплошной слой графена ($s_0 = 100\%$) разрушается в течение нескольких секунд и на поверхности остаются островки графена с меньшей относительной площадью, которая не изменяется во времени. Дальнейшее повышение температуры приводит к дальнейшему уменьшению площади островков (рис. 1). Таким образом, площадь ост-

ровков для каждой $T = \text{const}$ не изменяется во времени. Как показано нами ранее, эта стационарность соответствует равновесию, при этом поток атомов углерода с краев островков ν_1 равен потоку ν_2 атомов углерода из фазы хемосорбированного “газа” на края графеновых островков – обмен частицами идет только по периметру островков [12]. Кроме того, при равновесии поток растворения ν_3 углерода в объем образца равен потоку выделения углерода ν_4 из объема на поверхность (см. вставку на рис. 1).

С повышением температуры науглероживания T_c , происходит увеличение концентрации углерода в объеме ленты, и равновесная кривая образования графена смещается в область более высоких температур (рис. 1). На первый взгляд, ход равновесных кривых не вызывает удивления и легко объясняется равенством потоков $\nu_1 = \nu_2$ и $\nu_3 = \nu_4$. Рассмотрим процесс более детально на примере кривой 2 на рис. 1. При $T_{ph.tr} = 1420$ К происходит фазовый переход первого рода типа конденсации [8, 9], на поверхности достигается критическая степень покрытия ϑ_{cr} в фазе хемосорбированного “газа” и зарождаются островки графена. Об этом, например, свидетельствует резкий, на несколько порядков, рост тока термоэлектронной эмиссии, так как работа выхода островков графена $e\varphi = 4.3$ эВ, а родия с хемосорбированным “газом” $e\varphi = 5.0$ эВ [8].

В нашей работе [12] определена температурная зависимость $\vartheta_{cr} = f(T)$ для родия. На рис. 2 (кривая 1) для удобства эта зависимость представлена

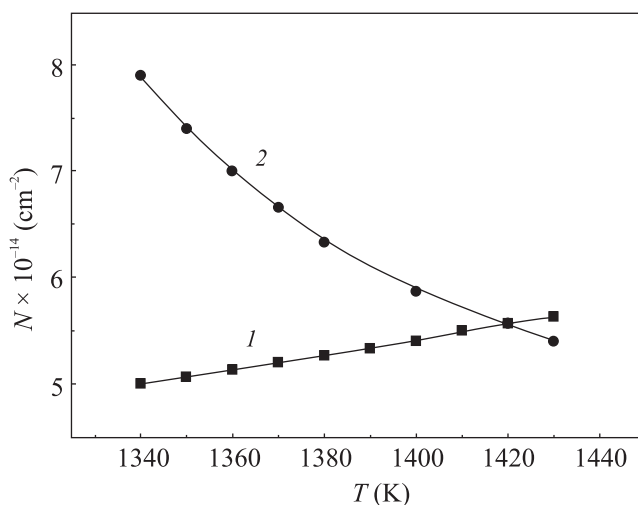


Рис. 2. Зависимость критического покрытия N_{cr} (1) и равновесного покрытия N_{eq} (2) для $T_c = 1340$ К в системе родий–графен от температуры образца

в координатах абсолютной концентрации N_{cr} хемосорбированного углерода, где $\vartheta = 1$ соответствует

$N_{\text{См}} = 3.86 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Как и ожидалось, с понижением температуры критическое покрытие N_{cr} уменьшается, что полностью соответствует данным рис. 1. Определена разность энергий активации растворения атомов углерода с поверхности в объем родия и энергии активации выделения $\Delta E = 0.7 \text{ эВ}$. Эти данные позволяют вычислить температурную зависимость равновесного покрытия N_{eq} углерода на поверхности в фазе хемосорбированного “газа”. Действительно, при равновесии $\nu_3 = \nu_4$ и $N_{\text{eq}}/N_1 = D/C \exp(\Delta E/kT)$, где N_1 – концентрация диффундирующих атомов углерода в примыкающей к поверхности плоскости междоузлий, D и C – соответствующие предэкспоненциальные множители, причем $D \approx C$.

Полное количество углерода в объеме ленты $N_b \gg N_{\text{eq}}$, и можно считать, что температурное изменение поверхностного покрытия N_{eq} , находящегося на уровне $\sim 10^{14} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-2}$, никак не влияет на N_b , т.е. $N_b = \text{const}$. В свою очередь, из-за высоких скоростей диффузии углерода в родии и сохранения свойств тугоплавкого металла неизменными вплоть до самого ближнего к поверхности слоя N_1 и N_b не зависят от изменения температуры. При фазовом переходе в адсорбционном слое углерода $N_{\text{cr}} = N_{\text{eq}}$.

На рисунке 2 (кривая 2) представлена расчетная зависимость равновесного покрытия углеродом N_{eq} от температуры для случая $T_{\text{ph.tr}} = 1420 \text{ К}$. Отметим, что в области $T > T_{\text{ph.tr}}$ расчет и эксперимент отлично согласуются [12], при $T < T_{\text{ph.tr}}$ после образования островков графена нет экспериментальной возможности измерить концентрацию углерода только в хемосорбированной фазе, например, методом электронной спектроскопии. Видно, что с понижением температуры N_{eq} растет, в то время как N_{cr} понижается. Точка пересечения этих кривых, 1420 К на рис. 2, соответствует началу фазового перехода, т.е. образованию первых островков графена.

В области температур, где $N_{\text{eq}} > N_{\text{cr}}$, казалось бы, нет причин для ограничения роста островков графена по площади для каждой $T = \text{const}$, т.к. уход атомов углерода из фазы хемосорбированного “газа” в островки графена тут же восполняется выходом углерода из объема на поверхность, т.е. объем ленты выступает как “бездонный” резервуар. Казалось бы, это должно приводить к непрерывному росту островков и слоев графена, пока объем не истощится, и фазовый переход должен происходить при одной строго определенной T , соответствующей его началу. Однако этого не происходит: в реальности же при каждой T из температурной области равновесных процессов ($T < T_{\text{ph.tr}}$) на поверхности имеется четко определен-

ная концентрация графена (см. рис. 1). Рассмотрим физические причины, которые приводят к такой ситуации.

В более простом случае, например, для иридия, не растворяющего в своем объеме углерод, после фазового перехода на поверхности образуются островки графена, находящиеся в равновесии с хемосорбированным углеродным “газом”. Понижение температуры приводит к росту островков по площади за счет уменьшения концентрации N_{cr} углерода в фазе хемосорбированного “газа”. В этом случае $N_{\text{cr}} = N_{\text{eq}}$ [8].

На наш взгляд, фактором, определяющим наблюдаемый характер фазового перехода, является то, что обмен углеродом между графеновым островком и хемосорбированной фазой идет только через периметр островка [13], и именно суммарный периметр L островков находится в равновесии с хемосорбированной фазой углерода. С ростом площади островков растет и их общий периметр, а значит и величина потока ν_1 атомов углерода с краев этих островков (см. вставку на рис. 1). При достижении некоторого значения L требуется понизить температуру, чтобы увеличить N_{eq} , а значит и величину ν_2 . При этом снова достигается равновесие $\nu_1 = \nu_2$ уже при большем значении площади островков.

По сути, отношение $N_{\text{eq}}/N_{\text{cr}}$ напрямую связано с относительным изменением общего периметра островков L/L_0 , где L_0 – периметр островков в самом начале фазового перехода.

Даже при $s_0 = 100\%$ пленка графена “помнит” свое островковое происхождение – края слившихся островков являются теми дефектами, через которые происходит интеркалирование графена чужеродными атомами и молекулами [14, 15].

Кроме того, важным обстоятельством в рассмотренных выше экспериментах является тот факт, что при понижении температуры $T < T_{\text{ph.tr}}$ концентрация углерода на поверхности в фазе хемосорбированного “газа” $N_{\text{eq}} > N_{\text{cr}}$, что может способствовать непрерывному зарождению новых островков графена – в этом случае растет концентрация островков и, соответственно, их общий периметр L . Косвенным подтверждением этому является тот факт, что для графена на родии остаточная диссоциация молекул CsCl, происходящая на краях (периметре) слившихся островков, в десятки раз выше, чем для слоя графена на иридии [8–10]. Иначе говоря, на родии число островков графена значительно больше, чем на иридии, и слой графена получается менее качественным.

Таким образом показано, что для металлов, растворяющих в объеме углерод, надо четко разделять

критическую степень покрытия ϑ_{cr} , при которой происходит фазовый переход в углеродном слое и зарождаются островки графена, и равновесную степень покрытия $\vartheta_{eq} > \vartheta_{cr}$, связанную с равновесием графеновых островков с разной относительной площадью и, соответственно, с разным общим периметром островков при изменении температуры образца.

Для металлов, не растворяющих в своем объеме углерод (иридий), при фазовом переходе (при $T < T_{ph.tr}$) после достижения критической степени покрытия ϑ_{cr} , дальнейшее понижение температуры приводит к росту островков графена по площади только за счет уменьшения критической степени покрытия $\vartheta_{cr} = f(T)$, что подтверждается экспериментально [8], т.е. в этом случае при каждой постоянной температуре $T = const$ выполняется условие $\vartheta_{eq} = \vartheta_{cr}$.

1. К. С. Новоселов, УФН **81**, 1299 (2011).
2. А. К. Гейм, УФН **81**, 1284 (2011).
3. А. М. Шикин, В. К. Адамчук, К. Х. Радер, ФТТ **51**, 2251 (2009).
4. М. Losurdo, М. М. Giangregorio, and G. Bruno, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 20836 (2011).
5. X. Chen, L. Zhang, and S. Chen, Synth. Met. **210**, 95 (2015).
6. E. Grånäs, J. Knudsen, U. A. Schröder, T. Gerber, C. Busse, M. A. Arman, K. Schulte, J. N. Andersen, and T. Michely, ASC Nano **6**, 9951 (2012).
7. R. Larciprete, S. Ulstrup, P. Lacovig, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, L. Hornekær, F. Orlando, A. Baraldi, P. Hofmann, and S. Lizzit, ASC Nano **6**, 9551 (2012).
8. E. V. Rut'kov and N. R. Gall, *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, ed. by S. Mikhailov, In Tech, Rijeka, Croatia (2011).
9. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Int. J. Mod. Phys. **11**, 1865 (1997).
10. A. Ya. Tontegode, Prog. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
11. Э. Я. Зандберг, Н. И. Ионов, *Поверхностная ионизация*, Наука, М. (1969).
12. Е. В. Рут'ков, Е. Ю. Афанасьева, Н. Р. Галль, ФТП **54**, 552 (2020).
13. Е. В. Рут'ков, Н. Р. Галль, Письма в ЖЭТФ **110**, 683 (2019).
14. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, Ю. Н. Царев, Письма в ЖЭТФ **71**, 671 (2000).
15. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, Письма в ЖЭТФ **88**, 308 (2008).