Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 9, с. 595 – 599

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

Е. В. Рутьков[1)], *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 C в объеме. Однако описание становится корректным, если учитывать как атомы углерода на поверхности, так и атомы C, 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 $N_{s\,\mathrm{cr}}$ и в объеме $N_{b\,\mathrm{cr}}$ при фазовом переходе с образованием островков графена. Впервые определены зависимости $N_{s\,\mathrm{cr}}$ и $N_{b\,\mathrm{cr}}$ в широкой области температур; например, при $T = 1770$ K $N_{s\,\mathrm{cr}} = 3.0 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$, а $N_{b\,\mathrm{cr}} = 3.5 \cdot 10^{19}$ 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 конденсации 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 C 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 $N_{s\,\mathrm{cr}}$ определена в системе Ir-углерод [13]. Атомы углерода практически не растворяются в объеме иридия даже при высоких температурах $T \approx 2200$ 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 $N_{s\,\mathrm{cr}}(T)$ 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 C на края графеновых островков.

[1)]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 $T \sim 1800$ K. Целью настоящей работы является расширение физической картины фазового перехода и определение величины критического покрытия $N_{s\,\mathrm{cr}}$ с учетом роли растворенного в объеме углерода.

Экспериментальное определение критического покрытия $N_{s\,\mathrm{cr}}$ 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 $n_\mathrm{C}(T)$ [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 призменным энергоанализатором, что позволило регистрировать оже-сигналы углерода непосредственно с нагретых вплоть до 1900 K 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 50×1 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 $N_{s\,\mathrm{cr}}$ 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 1a показано изменение термоэлектронного тока I^- и относительной площади s_0 островков графена с изменением температуры образца. Предварительно платину насыщали углеродом при $T = 1770$ K, затем температуру поднимали до $T = 1850$ K и затем понижали. В области 1850–1780 K 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 $T = 1770$ K фиксируется фазовый переход в слое углерода: резко растет термоэлектронная эмиссия (рис. 1a, 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. 1a, кривая *2*) – точность определения площади островков данным методом $\sim 1\,\%$ (рис. 1b). Дальнейшее понижение температуры приводит к росту островков по площади и при $T = 1730$ K 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, $N_\mathrm{Cm} = 3.86 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ [13].

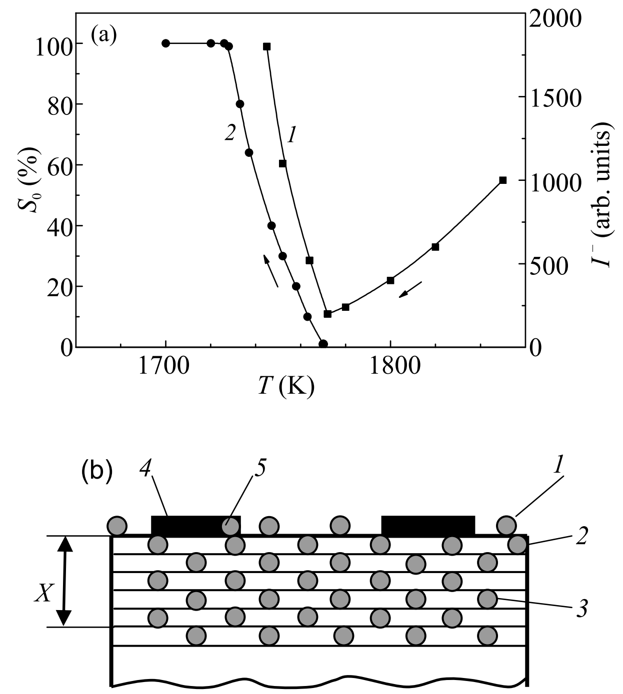

Рис. 1. (a) – Зависимость термоэлектронного тока I^- (*1*) и относительной площади s_0 (*2*) графеновых островков от температуры платины, науглероженной при $T = 1770$ K. Начальная точка $T = 1850$ K. (b) – Упрощенная физическая картина фазовых равновесий в системе Pt(111) – углерод: *1* – хемосорбированный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

Отметим важный момент – все точки на графиках рис. 1a равновесные. При $T > 1770$ K в равновесии находится хемосорбированный углеродный "газ" и атомы углерода, растворенные в объеме платины. При $T \leq 1770$ K 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. 1b). Отметим, что островки графена обмениваются атомами C с хемосорбированной фазой через края островков: "работает" периметр островков [13, 14, 19].

Метод ЭОС позволил непосредственно перед фазовым переходом определить концентрацию $N_{s\,\mathrm{cr}}$ атомов углерода в фазе хемосорбированного "газа". Например, при $T = 1770$ K $N_{s\,\mathrm{cr}} = 3.0 \cdot 10^{13}\,\text{см}^{-2}$. Науглероживая платину при других высоких температурах, определяли новое значение $N_{s\,\mathrm{cr}}$. На рисунке 2 сплошной линией представлена экспериментально измеренная зависимость $N_{s\,\mathrm{cr}} = f(T)$ в области 1800–1900 K. К сожалению, при $T < 1770$ K поверхностное покрытие углеродом становится столь малым, что уже не регистрируется методом ЭОС.

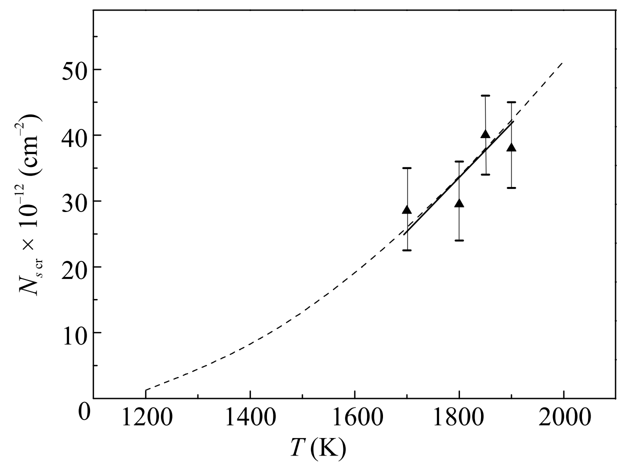

Рис. 2. Критическая концентрация $N_{s\,\mathrm{cr}}$ углерода на поверхности платины, соответствующая двумерному фазовому переходу с образованием островков графена, в зависимости от температуры образца: сплошная линия – эксперимент, пунктир – расчет

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 ν_1 в объем металла с поверхности прежде всего определяется концентрацией N_s и энергией активации растворения E_{s1}, а поток из объема на поверхность ν_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 $T = 1770$ K $N_1 = 4 \cdot 10^{11}\,\text{см}^{-2}$, а $N_s \approx 3 \cdot 10^{13}\,\text{см}^{-2}$. 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 C на платине очень мала: меньше, чем на родии, рении или тем более иридии. Хемосорбированные атомы C при используемых температурах 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 C на поверхности платины мало $\tau = 10^{-13}\exp(E_{s1}/kT) \approx 10^{-6}$ с для $T = 1770$ K [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 C, располагающиеся в приповерхностной области объема, тоже участвуют в фазовом переходе, но они "невидимы" для поверхностно-чувствительных методов, в частности оже-спектроскопии.

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

Зная предельную растворимость углерода в платине, нетрудно подсчитать, что за время жизни краевого атома углерода в островке графена при $T = 1770$ K продиффундируют на 1 см^2 поверхности из объема атомы углерода в количестве $N \approx \approx 3\cdot 10^{14}$ 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 $N_{b\,\rm cr}$ концентрации атомов углерода в объеме образца от температуры, соответствующая двумерному фазовому переходу с образованием графеновых островков в пересчете на 1 см^3 объема подложки с учетом известной величины $n_{\rm C}(T)$.

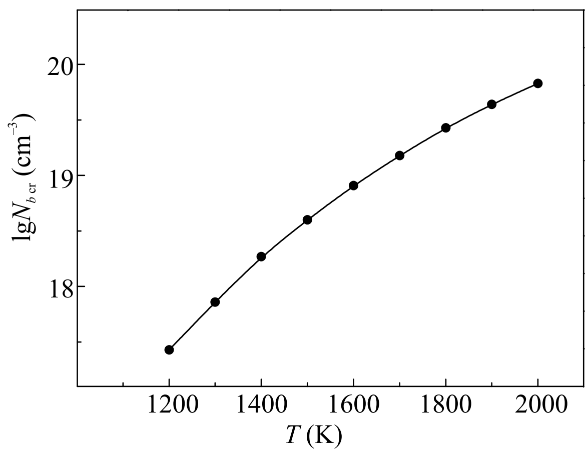

Рис. 3. Температурная зависимость критической концентрации углерода в объеме платины $N_{b\,\rm cr}$, при которой на поверхности платины образуются островки графена

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 C за среднее время жизни углеродного атома на краю графенового островка. Ориентировочно, эта критическая величина составит порядка 100–200 нм при $T = 1700-1800$ K.

Таким образом, показано, что образование графеновых островков на металлах возможно не только за счет хемосорбированных атомов C (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 $N_{s\,\rm cr}$ [см$^{-2}$] фазы хемосорбированного углерода и критическая концентрация углерода растворенного в объеме металла $N_{b\,\mathrm{cr}}$ [см$^{-3}$] на глубине порядка диффузионной длины при данной T за время жизни атомов C 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. A.Ya. Tontegode, 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)].