

## СОВМЕСТНОЕ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ ДВУМЕРНОЙ ГРАФИТОВОЙ ПЛЕНКИ НА (111)Iг АТОМАМИ ЦЕЗИЯ И КАЛИЯ

Н.Р.Галль<sup>1)</sup>, Е.В.Рутьков, А.Я.Тонтегоде, Ю.Н.Царев

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

Поступила в редакцию 25 апреля 2000 г.

Изучен процесс совместного интеркалирования двумерной графитовой пленки на металле атомами различной природы – цезием и калием. Показано, что при их одновременной адсорбции при комнатной температуре атомы обоих сортов самопроизвольно проникают между графитовой пленкой и поверхностью металла в примерно равных концентрациях и при нагреве остаются там вплоть до температур разрушения графитового слоя ( $\sim 2000$  К). При термическом разрушении слоя первыми выходят атомы калия, затем атомы цезия. Развита физическая картина протекающих процессов.

PACS: 61.46.+w, 68.35.Bs

В последние годы имеется значительный интерес к строению и свойствам углеродных одностенных нанотрубок [1–3], обладающих интересными и перспективными механическими и электронными свойствами. Строение двумерных графитовых пленок (ДГП) на поверхности металлов во многом близко к строению этих замечательных объектов. В самом деле, ДГП представляет собой боковую поверхность одностенной нанотрубки, но такая пленка заметно доступнее в изучении.

Интеркалирование двумерных графитовых пленок на металлах было обнаружено нами в 1981 г. [4] и подробно описано в наших обзорах [5, 6]. Оказалось, что ДГП формируются как на поверхности многих металлов, не образующих объемных карбидов (Pt, Ni, Re, Ir, Ru, Rh, Pd), так и на объемных карбидах *d*-металлов (Mo, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf) без кристаллогеометрического согласия с подложкой, которое имеется лишь в случае грани Ni(111). Эти результаты объясняются чрезвычайно сильной адсорбционной и химической пассивностью графитового слоя, который связывается с подложкой лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса и ведет себя как двумерный кристалл [7]. Однако внутри слоя атомы углерода связаны очень прочно и сама пленка имеет такую же атомную структуру, как и слой в монокристалле графита. Интеркалирование в данном случае – это самопроизвольное проникновение чужеродных частиц (атомов [4–6], либо молекул фуллеренов C<sub>60</sub> [8]), адсорбированных на ДГП, под пленку. Сама пленка при этом лишь отодвигается от поверхности металла, оставаясь практически неизменной, подобно тому, как раздвигаются графитовые слои при интеркаливании объемного графита [9].

В случае объемных интеркалированных соединений целый ряд интереснейших свойств (например, сверхпроводимость и др.) проявляются лишь тогда, когда в межслоевые пространства графита внедряются атомы различной природы [10]. Представлялось интересным понять, возможно ли такое совместное интеркалирование и в случае двумерных графитовых пленок на металлах.

Опыты проводились в сверхвысоковакуумном (СВВ) ( $P < 10^{-10}$  торр) электронном оже-спектрометре высокого разрешения с призмным энергоанализатором [11]

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

в СВВ статическом масс-спектрометре [12]. Использовались электронная оже-спектроскопия (ЭОС) высокого разрешения ( $\Delta E/E < 0.1\%$ ), позволяющая определить химическое состояние поверхностного углерода (поверхностный или объемный карбид, графит, аморфный слой, алмаз и др.), термодесорбционная спектроскопия в варианте "ионной вспышки" [4, 12] и измерения работы выхода.

В качестве образцов использовали иридиевые ленты размером ( $40 \times 1 \times 0.02$ ) мм, прогреваемые переменным током. Очистка производилась многочасовым отжигом при  $T = 2200$  К в СВВ, после этого на поверхности наблюдались лишь оже-пики иридия. Текстура поверхности лент на более чем 99,5% выражена гранью (111), поверхность однородна по работе выхода. Температуру образцов измеряли микропирометром, температурная однородность лент была лучше, чем  $\Delta T \sim 10$  К.

Для создания ДГП использовали отжиг нагретой до 1700 К ленты в парах бензола ( $P_{C_6H_6} \sim 10^{-7}$  торр). Молекулы  $C_6H_6$  разваливались на нагретой поверхности иридия, водород десорбировался, а углерод встраивался в двумерные графитовые островки, которые росли, сливались и образовывали сплошную пленку [6]. Двумерность пленки получалась автоматически, так как на валентно насыщенной поверхности графита молекулы бензола не диссоциировали, и поступление углерода в адслой прекращалось. Поверхность ДГП имела работу выхода 4.45 эВ, характерную для базисной плоскости графита [13], и была однородна по работе выхода.

Нами показано, что при раздельном интеркалировании атомы с малыми потенциалами ионизации (Cs, K, Na,...) интеркалируют ДГП практически одинаково: при комнатной температуре поток адсорбирующихся атомов делится на две примерно равные части. Половина атомов проникает под слой и накапливается там в интеркалированном состоянии ( $\gamma$ -фаза термодесорбции), а вторая половина остается адсорбированной на внешней поверхности пленки ( $\alpha$ -фаза). Предельные концентрации электроположительных атомов в обоих фазах составляют величину порядка монослоя:  $\sim 4 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  и для Cs, и для K. Нагрев такой системы приводит к последовательной термодесорбции атомов: атомы из  $\alpha$ -фазы полностью покидают поверхность при  $T \sim 700 - 800$  К. Наоборот, интеркалированные атомы ( $\gamma$ -фаза) оказываются замурованными под графитовым слоем, препятствующим термодесорбции, и живут под ним до рекордно высоких температур,  $\sim 2000$  К и выше [2, 3], десорбируясь лишь при термическом разрушении графитовых островков, происходящим с их краев.

В эксперименте на двумерную графитовую пленку на иридии при 300 К одновременно напыляли атомы цезия и калия постоянными и равными потоками  $\sim 4 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$  с $^{-1}$  в течение 100 с, а затем производили ионную вспышку, то есть регистрировали десорбирующиеся ионы  $K^+$  и  $Cs^+$ . В наших опытах оба эти вещества десорбировались только в виде положительных ионов, образующихся по механизму поверхностной ионизации [14]. При этом температуру ленты скачком поднимали до 2100 К и регистрировали только  $\gamma$ -фазу, то есть атомы, находящиеся между графитовым слоем и поверхностью металла. Опыт последовательно повторяли два раза, масс-спектрометрически регистрируя в первом случае калий, а во втором – цезий (рис.1).

Как видно, оба элемента присутствуют в термодесорбционном спектре примерно в равных количествах –  $N_K \sim N_{Cs} \sim 1 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ , что свидетельствует о том, что произошло совместное интеркалирование ДГП атомами калия и цезия. Обращает на

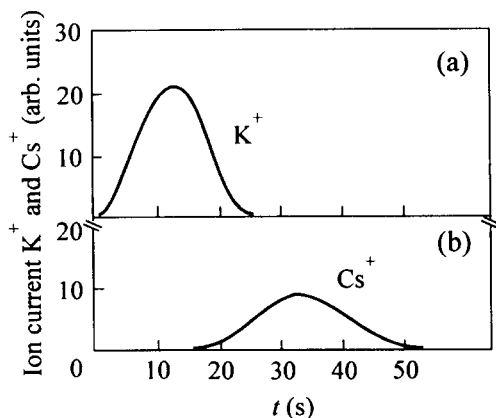


Рис.1. Термодесорбционные спектры ( $\gamma$ -фаза) ионов калия (а) и цезия (б) после их совместно-го напыления на ДГП на иридии при 300 К равными потоками  $\sim 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в течение 100 с. Спектры записывались в изотермическом режиме после того, как температуру скачком поднимали до 2100 К

себя также внимание задержка выхода цезия по сравнению с началом выхода калия при разрушении графитового слоя.

Накопление калия и цезия в интеркалированном состоянии в почти равных концентрациях является, на наш взгляд, следствием отсутствия конкуренции между этими атомами в процессе интеркалирования. Это не должно вызывать удивления, учитывая близость химических и адсорбционных свойств обоих элементов.

Более интересным является запаздывание десорбции цезия по сравнению с калием (рис.1). По всей вероятности, основную роль в наблюдаемом эффекте играет размер частиц в интеркалированном состоянии. И калий, и цезий, видимо, находятся на поверхности в ионизованном виде, так что надо сравнить их ионные диаметры. Известно, что  $d_{\text{Cs}^+} > d_{\text{K}^+}$ , и интеркалированную ДГП при высоких температурах можно представить себе как жесткую моноатомную углеродную пластину с графитовой структурой, “лежащую” на атомах большего размера, то есть на Cs. Поэтому выход из-под графитового слоя для K и Cs неравнозначен – более маленькие атомы выходят легче. В рамках такой картины совместного интеркалирования ДГП процесс термического удаления калия и цезия можно схематически изобразить так, как показано на рис.2.

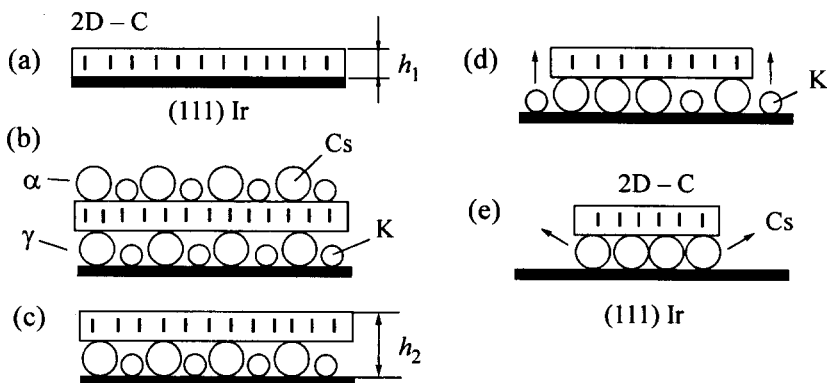


Рис.2. Упрощенная схема процессов при совместном интеркалировании ДГП на Ir(111) атомами K и Cs и их последующем термическом удалении

а) ДГП на иридии в отсутствие интеркалирования связана с металлом слабыми силами Ван-дер-Ваальса, при этом  $h_1 = 3.35 \text{ \AA}$  [7, 15, 16].

б) Совместная адсорбция калия и цезия при 300 К приводит к заполнению как  $\alpha$ -, так и  $\gamma$ -фазы.

в) Нагрев до 800 К удаляет атомы, адсорбированные поверх графитового слоя ( $\alpha$ -фаза). ДГП отстоит от поверхности металла на расстояние  $h_2 \sim 6 - 7 \text{ \AA}$ , необходимое, чтобы ионы  $\text{Cs}^+$  поместились между ней и поверхностью металла.

г) Нагрев до 2100 К приводит к началу разрушения графитовых островков и удалению калия. После десорбции калия цезий "уплотняется" под графитовыми островками.

е) Идет дальнейшее разрушение графитовых островков и десорбция атомов цезия.

Итак, показано, что атомы калия и цезия совместно интеркалируют ДГП на иридии (111), располагаясь между пленкой и поверхностью металла в примерно равных концентрациях. При термическом разрушении пленки ( $T \sim 2100 \text{ К}$ ) первым из-под пленки выходит калий, за ним цезий. Отметим, что обнаруженный в работе новый эффект совместного интеркалирования ДГП на металлах важен, так как сильно увеличивает число интеркалированных систем, позволяя создавать системы с перспективными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки Российской Федерации "Физика твердотельных наноструктур", проект 99-2039.

- 
1. *Essentials of Carbon-Carbon composites*, Ed. C.R.Thomas, Cambridge, Pub. Royal Society of Chemistry, 1993.
  2. *Physics and Chemistry of Fullerenes*, Ed. K.Prassides, New York, Kluwer Acad. Publ., 1994.
  3. S.Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
  4. E.V.Rut'kov and A.Ya.Tontegode, *Pis'ma v ZhETF* **7**, 1122 (1981).
  5. A.Ya.Tontegode and E.V.Rut'kov, *Uspehi Fiz. Nauk.* **163**, 57 (1993) (*Sov. Phys. Usp.* **36**, 1053 (1993)).
  6. N.R.Gall, E.V.Rut'kov, and A.Ya.Tontegode, *International Journ. of Modern Physics* **B11**, 1865 (1997).
  7. A.Ya.Tontegode, *Progress in Surface Sciens* **38**, 201 (1991).
  8. E.V.Rut'kov, A.Ya.Tontegode, and M.M.Usufov, *Phys. Rev. Let.* **74**, 758 (1995).
  9. M.S.Dresselhaus and G.Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
  10. *Graphite Intercalation compounds*, Eds. K.Luders and R.Schollhorn, *Proc. 5-th Int. Symp. on Graphite Intercalation compounds* Berlin, 1989 -*Synth. Metals* **34**, 68 (1989-1990).
  11. N.R.Gall, S.N.Mikhailov, E.V.Rut'kov, and A.Ya.Tontegode, *Surf Sci.* **191**, 185 (1987).
  12. E.V.Rut'kov and A.Ya.Tontegode, *Surf Sci.* **161**, 373 (1985).
  13. V.S.Fomenko, *Emissional Properties of Materials*, reference-book, Kiev: Naukova Dumka, 1981.
  14. E.Ya.Zandberg and N.I.Ionov, *Surface Ionization*, Israel programm for scientific translations, Jerusalem, 1971.
  15. Hu Zi-Pu, D.F.Ogletree, M.A.Van-Hove, and G.A.Somorjai, *Surf. Sci.* **180**, 433 (1987).
  16. R.Rossei, M.De Crescenzi, F.Sett et al., *Phys. Rev.* **B28**, 1161 (1983).