

Температурный гистерезис при фазовом переходе, соответствующем росту и разрушению графеновых островков на рении

Е. В. Рутьков, Н. Р. Галль¹⁾

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

Поступила в редакцию 25 сентября 2019 г.

После переработки 14 октября 2019 г.

Принята к публикации 14 октября 2019 г.

Показано, что в условиях равновесного роста и разрушения графеновых островков на металле, растворяющем углерод в объеме, имеют место значительные различия в площади, занимаемой графеном на поверхности, при одинаковой температуре и концентрации углерода в объеме. Так, на рении, науглероженном при 1830 К, в равновесии графен занимает 40 % площади поверхности при 1875 К в условиях роста островков и 80 % при их разрушении. Показано, что этот эффект объясняется в рамках развитой ранее трехфазной модели фазового перехода, с учетом того, что в равновесии находятся лишь краевые атомы графеновых островков, т.е. их периметр.

DOI: 10.1134/S0370274X19220089

Графеновые островки на поверхности металла образуются в результате фазового перехода первого рода за счет двумерной конденсации отдельных хемосорбированных атомов – “двумерного углеродного газа”. Он был впервые обнаружен в 1970-х гг. на грани (111) Ir – металла, не растворяющего углерод [1]. Его физическая картина представлена в работе [2] на основе статистической теории решеточного газа и подробно обсуждена в работах [3–6]. В результате фазового перехода на поверхности иридия образуются двумерные графеновые островки, находящиеся в динамическом равновесии с хемосорбированным углеродным “газом”, концентрация которого зависит только от температуры, и является аналогом критического давления паров, наблюдаемого в трехмерных фазовых переходах. В момент перехода поверхность становится эмиссионно неоднородной: работа выхода островков графена на иридии $e\varphi = 4.45$ эВ, а участки поверхности с углеродным “газом” имеют работу выхода $e\varphi = 6.1$ эВ [3, 4]. По мере поступления углеродного материала островки графена растут по площади, сливаются и на конечной стадии образуется однородный по работе выхода сплошной слой графена [3]. Однако края слившихся островков дефектны – видимо, именно через эти дефекты происходит интеркалирование графенового слоя многими атомами и молекулами C_{60} [6–10]. Можно сказать, что сплошной слой графена сохраняет память о своем островковом происхождении.

Для металлов, растворяющих углерод в объеме, фазовый переход протекает по схожей схеме, однако в процессе принимает участие еще одна фаза: углерод, растворенный в объеме подложки [5, 6, 11]. При достаточно высоких температурах и тонких образцах, когда диффузионная длина для растворенного углерода становятся существенно больше, чем толщина образца, вся система является равновесной, и в фазовом переходе принимают участие три фазы: графен, углеродный газ на поверхности и углерод, растворенный в объеме. Это не противоречит правилу фаз Гиббса, так как в системе с поверхностью имеется дополнительный интенсивный термодинамический параметр в добавление к давлению и температуре – поверхностное натяжение [12].

Образование графена за счет фазового перехода в адсорбционном слое углерода на металлах в настоящее время общепринято. Однако имеется ряд экспериментальных результатов, которые не в полной мере описываются принятой моделью. Настоящая статья посвящена одному из них – температурному гистерезису в отношении площади графеновых островков на металле, растворяющем углерод в объеме – рении. Базовые представления о росте и разрушении графена на поверхности рения изложены в работе [5].

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном (10^{-10} Торр) Оже-спектрометре с призмным энергоанализатором, позволяющем измерять Оже-спектры при высоких температурах вплоть до 2200 К [5]. Оже-спектрометр был оборудован специальным узлом для измерения эмиссионных характеристик поверхности, в частности ее работы выхода,

¹⁾e-mail: Gall@ms.ioffe.ru

и измерений доли площади, покрытой графеном, с помощью каталитической диссоциации молекул CsCl [3–5]. Опыт показал, что на пассивной поверхности графена диссоциация молекул CsCl практически полностью прекращается, в то же время на участках поверхности свободной от графена, диссоциация происходит со 100 % эффективностью: $\text{CsCl} \rightarrow \text{Cs} + \text{Cl}$. Для цезия, имеющего низкий потенциал ионизации, справедливо условие “легкой поверхностной ионизации”, когда каждый атом Cs слетает в виде иона как с графена, так и с металла [3]. Но атомы Cs образуются только на поверхности, свободной от графена, и с нее десорбируются, поэтому измеряемый ток I^+ ионов Cs^+ дает информацию о доле поверхности, свободной от графеновых островков. Долю s_0 поверхности, занятую островками, легко найти из соотношения $s_0 = (1 - \text{I}^+/\text{I}_0^+)$, где I_0^+ – ток ионов Cs^+ с чистой поверхности образца.

Образцами служили тонкие прямонакальные рениевые ленты размером $40 \times 2 \times 0.02$ мм, которые очищали по методике, описанной в [13]. После очистки на поверхности присутствовали только Оже-пики рения, она была выражена гранью (10 $\bar{1}$ 0) с работой выхода 5.15 эВ в результате рекристаллизационного текстурирования. Карбонизация проводилась в парах бензола при $T_C = 1830$ К по стандартной методике, описанной в [13].

На рисунке 1 представлены равновесные кривые для науглероженного рениевого образца в области

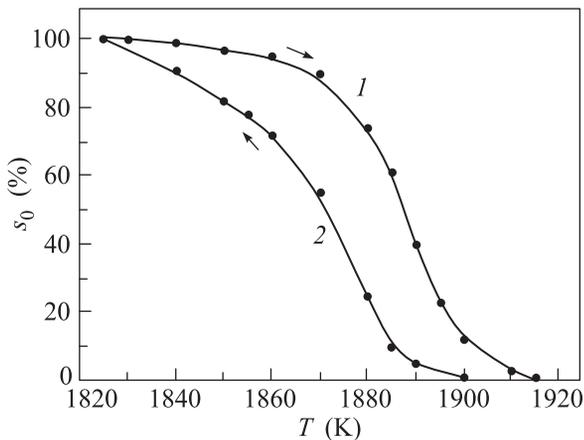


Рис. 1. Зависимость равновесной относительной площади s_0 островков графена от температуры науглероженного при $T_C = 1830$ К рения при увеличении температуры (1) и последующем ее понижении (2) – температурный гистерезис

выше T_C , когда она частично покрыта графеновыми островками. При увеличении температуры (кривая 1) монослой графена на поверхности начинает

растворяться, и доля поверхности, покрытая графеном, уменьшается. При $T = 1920$ К на поверхности графена нет, и имеется только двумерная хемосорбированная фаза углерода – поверхностный карбид [13].

Отметим, что каждая из температурных точек, представленных на графике, стационарна: если систему оставить при данной T неограниченно долго в сверхвысоком вакууме, то количество графена на поверхности будет неизменным. Видимо, каждая из точек отражает истинное равновесие между всеми углеродными фазами, присутствующими в системе, а сама система может рассматриваться как замкнутая, по крайней мере, в отношении углерода.

Однако, если после разрушения графена температуру начать уменьшать, то при понижении температуры ниже $T < 1920$ К на поверхности происходит фазовый переход первого рода и зарождаются островки графена [3, 5]. Но теперь система пойдет по кривой 2, т.е. при каждой выбранной температуре количество равновесного графена на поверхности будет существенно меньше, чем в предыдущем случае. Опять, каждая из точек кривой 2 – стационарная, т.е. соответствующая концентрация углерода сохранится на поверхности неограниченно долго, если температуру оставить неизменной.

Мы получили достаточно удивительный результат: равновесное количество графена на поверхности не является однозначной функцией температуры. На наш взгляд, для объяснения этих результатов необходимо расширить модель фазового перехода, включив в нее представления о главенствующей роли периметра островков графена в процессах их роста, растворения и термодинамического равновесия.

На рисунке 2 представлена упрощенная схема процессов, протекающих при фазовом переходе, приводящем к росту или растворению графена. Специфика графена как двумерной конденсированной фазы состоит в том, что атомы углерода, находящиеся внутри островка, практически не контактируют с металлом, так как графен расположен на некотором расстоянии от его поверхности, составляющем порядка 3 \AA [3, 5]. Эти атомы химически взаимодействуют только с соседними углеродными атомами. Единственными атомами углерода из графеновых островков, взаимодействующими с поверхностью металла, являются атомы на периферии островка [4]. Но атомы углерода с границы островка не могут непосредственно перейти в объем металла, в растворенное состояние и наоборот, атомы углерода из объема металла не могут сразу встроиться в пери-

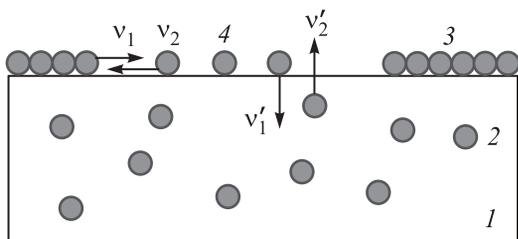


Рис. 2. (Цветной онлайн) Упрощенная схема процессов в системе островков графена на поверхности науглероженого металла: 1 – рений с растворенными в его объеме атомами углерода – 2; 3 – островки графена; 4 – атомы углерода на поверхности в фазе хемосорбированного газа; ν_1 – поток атомов углерода с краев графеновых островков; ν_2 – поток атомов углерода на края островков; ν'_1 – поток растворения атомов углерода с поверхности в объем металла; ν'_2 – поток углерода из объема металла на его поверхность

ферию графенового островка. Атомы С и из графена, и из объема подложки переходят на поверхность, в фазу хемосорбированного углерода, и эти процессы описываются потоками ν_1 и ν'_2 . Таким образом, в системе при каждой температуре имеет место трехфазное равновесие, как это показано в работе [5].

Однако на самом деле ситуация еще более сложная. Атомы С отрываются только от периметра графенового островка, но никогда не выходят из его середины. Дело в том, что атом углерода в сетке графена связан с тремя соседями, и суммарная энергия его отрыва составляет ~ 9 эВ. Атом же на периметре связан с одним или двумя соседями, и сила этой связи ослаблена за счет каталитического действия поверхности металла: так, на рении энергия отрыва атома С от края островка составляет 3.2 эВ [5, 6]. Таким образом, потоки ν_1 и ν_2 – это не потоки между графеном и хемосорбированной фазой, но потоки между периметром островков и этой фазой.

Для любой $T = \text{const}$ на кривых 1 и 2 (рис. 1) концентрация углерода в объеме образца практически одинакова, так как общее количество углерода, депонированное внутри Re ленты толщиной 20 мкм, более, чем в 100 раз превышает суммарное количество углерода в монослое графена. В то же время относительная площадь s_0 островков при одной и той же T , т.е. количество углерода в графеновой фазе, сильно различается. Например, для $T = 1875$ К в первом случае $s_{01} = 80\%$, а во втором $s_{02} = 40\%$. На наш взгляд, полученные расхождения можно объяснить различием в концентрации островков. В настоящее время отсутствуют экспериментальные методы, позволяющие напрямую измерить эту концентрацию при высокой температуре, соответствующей равнове-

сию. Также отсутствуют методы, позволяющие определить суммарный периметр без понижения T , которое неизбежно исказит полученный результат за счет эффектов слияния островков (коалесценции).

В упрощенной модели, где островки графена – диски равного радиуса, нетрудно найти связь относительной площади s_0 островков, их концентрации m и общего периметра L : $s_0(t) = L^2(4\pi m(t))^{-1}$. Используя данные рис. 1 при условии, что равновесное значение L для каждой $T = \text{const}$ не зависит от истории островков графена (рост или разрушение), можно найти изменение концентрации островков графена, а значит и их относительной площади, за счет коалесценции, что характерно для любого ансамбля капель или островков. В нашем случае, например, максимальное отличие в концентрации достигает шести раз для $T = 1895$ К; этому соответствует различие в относительной площади в 7.5 раз (рис. 1).

Попробуем провести другую оценку, воспользовавшись косвенными соображениями и имеющимися экспериментальными данными. Равновесие определяется всеми четырьмя потоками, представленными на рис. 2. Потоки ν'_2 для точек на кривых 1 и 2 рис. 1 практически равны между собой, так как в первом приближении определяются концентрациями углерода, находящегося в объеме в форме твердого раствора, а эти концентрации практически одинаковы (см. выше). Концентрацию углерода в хемосорбированной фазе трудно измерить точно, так как измерения надо проводить непосредственно при $T \sim 1900$ К, а Оже-пики хемосорбированного углерода и углерода в графене перекрываются. Выполненные нами измерения показывают, что эти концентрации также близки, по крайней мере, с точностью $\pm 20\%$. Это, в свою очередь, означает, что практически равны и потоки ν_2 , а значит и суммарные периметры графеновых островков очень близки. Это возможно только за счет размера островков, а значит и их концентрации.

В самом деле, в случае кривой 2 при уменьшении температуры (см. рис. 1) происходит зарождение островков; их концентрация при этом относительно велика, а сами они мелкие. Наоборот, в случае кривой 1 при росте температуры происходит разрушение графенового монослоя, составленного крупными островками, уже прошедшими ранее стадию коалесценции. Если для простоты считать все островки круглыми и имеющими одинаковый радиус, то несложно оценить, что при $T = 1875$ К площадь графена на кривой 1 действительно будет в ~ 2 раза выше, чем на кривой 2 для одинакового общего периметра островков.

Таким образом, показано, что имеет место температурный гистерезис в отношении площади графеновых островков при их росте и растворении в области высоких температур. Он объяснен исходя из развитой ранее модели трехфазного равновесия, имеющего место на металлах, растворяющих углерод в объеме с учетом определяющей роли периметра островков. Температурный гистерезис наблюдался нами и в других системах, например, в системе Rh (111) – углерод и Mo (100) – углерод. Видимо, указанные представления справедливы для образования графена на всех металлах.

1. Э.Я. Зандберг, А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов, ЖТФ **41**, 2420 (1971) [E. Ya. Zandberg, A. Ya. Tontegode, and F. K. Yusifov, Sov. Phys. Tech. Phys. **16**, 1920 (1971)].
2. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, University Press, Cambridge (1939).
3. A. Ya. Tontegode, Prog. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
4. A. Ya. Tontegode and E. V. Rut'kov, Surf. Sci. **161**, 373 (1985).
5. E. V. Rut'kov and N. R. Gall, *Physics and Applications of Graphene – Experiments*, ed. by S. Mikhailov, InTech, Rijeka, Croatia (2011), p. 209.
6. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Int. J. Mod. Phys. **11**, 1865 (1997).
7. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, Письма в ЖЭТФ **71**, 671 (2000).
8. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, Письма в ЖЭТФ **75**, 28 (2002).
9. E. Granäs, M. Andersen, M. A. Arman, T. Gerber, B. Hammer, J. Schnadt, J. N. Andersen, T. Michely, and J. Knudsen, J. Phys. Chem. C **117**, 16438 (2013).
10. I. I. Klimovskikh, O. Vilkov, D. Yu. Usachov, A. G. Rybkin, S. S. Tsirkin, M. V. Filianina, K. Bokai, E. V. Chulkov, and A. M. Shikin, Phys. Rev. B **92**, 165402 (2015).
11. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, Письма в ЖЭТФ **73**, 756 (2001).
12. E. Fromm and E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin (1976).
13. N. R. Gall, S. N. Mikhailov, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Surf. Sci. **191**, 185 (1987).