

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

Е. В. Рутков<sup>1)</sup>, 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  $\vartheta_{\text{cr}}$  углерода в фазе хемосорбированного “газа” на поверхности и равновесной степени покрытия  $\vartheta_{\text{eq}}$ . При достижении  $\vartheta_{\text{cr}}$  происходит фазовый переход, и зарождаются островки графена, а при  $\vartheta_{\text{eq}}$  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  $\text{Cs}^+$  – 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<sup>-2</sup>. 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

<sup>1)</sup>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).

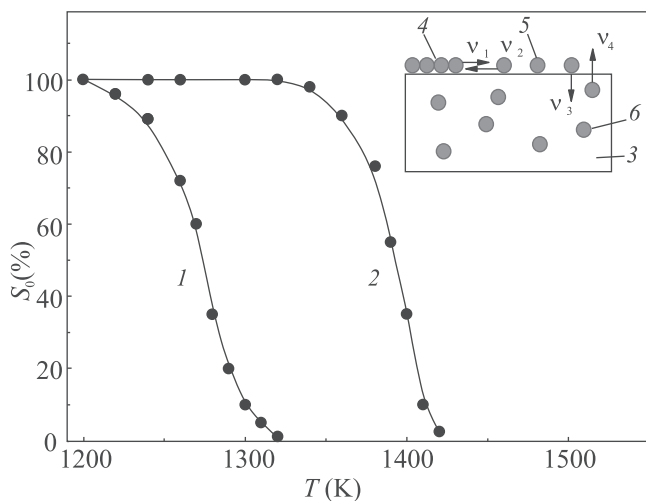


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость равновесной площади  $s_0$  графеновых островков на родии от температуры для разных температур науглероживания  $T_c$  (К): 1 – 1200, 2 – 1340. На вставке – упрощенная схема процессов на родии (3) с островками графена (4); 5 – хемосорбированные атомы углерода; 6 – 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  $T = const$  не изменяется во времени. Как показано нами ранее, эта стационарность соответствует равновесию, при этом поток атомов углерода с краев островков  $\nu_1$  равен потоку  $\nu_2$  атомов углерода из фазы хемосорбированного “газа” на края графеновых островков – обмен частицами идет только по периметру островков [12]. Кроме того, при равновесии поток растворения  $\nu_3$  углерода в объем образца равен потоку выделения углерода  $\nu_4$  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  $\vartheta_{cr}$  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

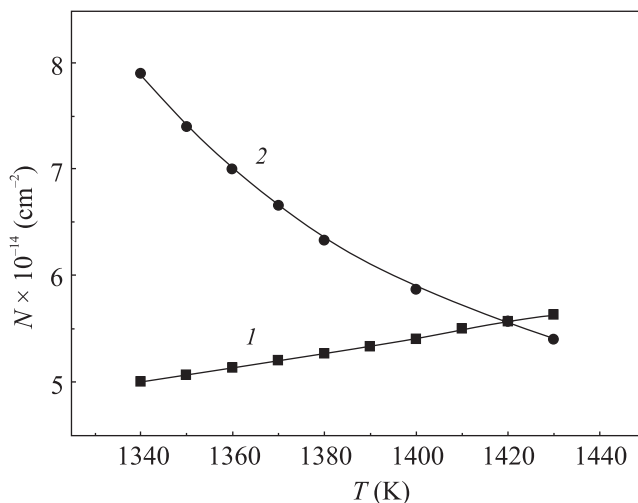


Рис. 2. Зависимость критического покрытия  $N_{cr}$  (1) и равновесного покрытия  $N_{eq}$  (2) для  $T_c = 1340$  К в системе родий–графен от температуры образца

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  $N_{\text{cr}}$  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  $N_{\text{eq}}$  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  $N_{\text{eq}}$ , 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  $N_{\text{eq}}$  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  $N_{\text{eq}}$  растет, в то время как  $N_{\text{cr}}$  понижается. Точка пересечения этих кривых,  $1420 \text{ К}$  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  $N_{\text{cr}}$  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  $\nu_1$  атомов углерода с краев этих островков (см. вставку на рис. 1). При достижении некоторого значения  $L$  требуется понизить температуру, чтобы увеличить  $N_{\text{eq}}$ , а значит и величину  $\nu_2$ . 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  $\vartheta_{cr}$ , 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  $\vartheta_{cr}$ , 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).