

УДК:538.971:546.26-162

*Абдуллаев Р.М, к.ф-м.н.
Доцент кафедры общей физики
Национальный университет Узбекистана*

*Камилов Ш.Х, к.ф-м.н.
Доцент кафедры общей физики
Национальный университет Узбекистана*

*Юнусов А.Х, к.ф-м.н.
Доцент кафедры общей физики
Национальный университет Узбекистана*

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА МЕЖДУ ГРАФЕНОВОЙ ПЛЕНКОЙ И ПОВЕРХНОСТЬЮ ПАЛЛАДИЯ

Аннотация

В работе применяя масс-спектроскопическую технику методом поверхностной ионизации молекул CsCl изучены начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности палладия, получаемые путем диффузии из объема образца перенасыщенного атомами углерода. Выяснен процесс интеркаляции атомов углерода между графеновой пленкой и поверхностью палладия, который отличается от механизма роста углеродной пленки получаемой путем адсорбции.

***Ключевые слова:** углеродная пленка, начальная стадия роста, поверхность металла, поверхностная ионизация, диссоциация молекул, графитовая пленка, десорбция.*

***R.M. Abdullayev** Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor Department of General Physics
National University of Uzbekistan*

***Sh.Kh. Kamilov** Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor Department of General Physics
National University of Uzbekistan*

***A.Kh. Yunusov** Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor Department of General Physics
National University of Uzbekistan*

INTERCALATION OF CARBON ATOMS BETWEEN A GRAPHENE FILM AND A PALLADIUM SURFACE

Abstract: *In this study, we used CsCl surface ionization mass spectrometry to study the initial stages of carbon film growth on a palladium surface, achieved through diffusion from a sample bulk supersaturated with carbon atoms. The process of carbon atom intercalation between the graphene film and the palladium surface was elucidated, which differs from the growth mechanism of carbon films produced by adsorption.*

Keywords: *carbon film, initial growth stage, metal surface, surface ionization, molecular dissociation, graphite film, desorption.*

Данная работа посвящена изучению интеркаляции атомов углерода под двумерной графеновой пленкой, которая получена на поверхности палладия путем диффузии её из объёма перенасыщенного атомами углерода. В работе использован метод исследования активности гетерогенных катализаторов реакции диссоциации, основанный на сравнении поверхностной ионизации молекул щелочных солей и атомов соответствующих щелочных металлов.

Впервые метод ПИ молекул щелочно-галогидных солей в комбинации с методом ТЭПИ (метод термоэлектронной эмиссии и поверхностной ионизации) был применён при изучении поверхностных свойств систем металл-углерод в работах А.Я. Тонтегоде и его учениками, часть результатов которых изложены в его докторской диссертации [1].

Из обзора литературных данных, изложенных в [1] вытекало, что адсорбционные свойства Pt по отношению к молекулам щелочно-галогидных солей существенно отличаются от свойств тугоплавких металлов W, Re, Mo, Ta.

В работе [1] было выдвинуто предположение, что особые свойства платины, могли быть вызваны загрязнением поверхности. Поэтому были приняты меры к получению эмиттеров с чистой поверхностью. Кроме платины, сравнительные опыты по ПИ атомов щелочных металлов и молекул щелочно-галогидных солей производились ими и при использовании иридия-металла платиновой группы. Выбор иридия в качестве эмиттера объяснялся

двумя причинами. Во-первых, было важно выяснить, будут ли наблюдаться аномалии при ионизации молекул щелочно-галогидных солей на других кроме платины металлах платиновой группы. Во-вторых, иридий имеет значительно более высокую, чем платина, температуру плавления и если есть аномалии в поверхности, то иридий значительно легче очистить от примесей путём высокотемпературной тепловой обработкой в вакууме.

Схема опытов по влиянию различных газов на ПИ молекул CsCl на иридии была следующей. Сначала иридиевые нити очищались прогревом до $T = 2200$ К. Поверхность иридия считалось чистой, если совпадали пороговые температуры Cs и CsCl. Лишь после этого в прибор напускали пары или газы.

Напуск в прибор H_2 , CO_2 , H_2O и O_2 не изменял пороги ионизации атомов Cs и молекул CsCl. Напуск паров бензола практически не изменял температурный порог ионизации атомов Cs, а порог ионизации молекул CsCl увеличивалось более, чем на 900 К. Такой же эффект наблюдался и при напылении углерода на поверхность иридия с пирографитовых лент. Все результаты при этом качественно повторялись [1].

Опыты показали, что практическое отсутствие ионизации молекул щелочно-галогидных солей на металлах платиновой группы вызывается адсорбцией углерода и наблюдается тогда, когда вся поверхность эмиттера покрывается монослоем углерода. Ионизация молекул CsCl на монослое углерода на поверхности иридия идёт минимальным коэффициентом ионизации, который зависит от степени покрытия атомами углерода на поверхности [1].

Метод ТЭПИ показало, что пленочный эмиттер Ir - C до некоторой степени покрытия Θ_k углерода остаётся однородным по работе выхода. При $\Theta_k < \Theta < 1$ эмиттер неоднородный по ϕ , он вновь становится однородным лишь при $\Theta = 1$.

Возникновение при $\Theta_k < \theta$ и существование в области $\Theta_k < \theta < 1$ на поверхности пленочного эмиттера Ir - C областей с различной работой выхода связывается с двумерным фазовым переходом первого рода в адсорбированный углерод приводящим к образованию на поверхности участков двух типов – участков с двумерным углеродным газом с $\Theta_k < \theta$ и с работой выхода - 6 эВ и участков с двумерной конденсированной фазой с $\theta = 1$ и работой выхода – 4,8 эВ.

При исследовании системы Ir – C обнаружено, что имеется скрытый период в действии углеродного яда, во время которого происходит накопление углерода на поверхности, но катализатор не отравляется.

В это время углерод находится в фазе двумерного газа и может иметь значительную концентрацию ($\theta \leq \Theta_k = 0,36$ при $T=1685$ К). Отравление катализатора начинается лишь тогда, когда в результате фазового перехода первого рода в двумерном газе образуются двумерные островки углерода со структурой графита. Поэтому отравляющее действие углерода не пропорционально его общему количеству на поверхности. Если степень диссоциации γ исследуемых молекул на металлических катализаторах порядка единицы, то на островках углерода она уменьшается в $10^3 \div 10^5$ раз. Таким образом на примере системы Ir – C было показано, что отравляющее действие одного и того же яда сильно зависит структуры образуемого им на катализаторе слоя углерода.

Утверждается, что двумерные островки и монослой углерода на поверхности иридия грани (111) имеет структуру базисной плоскости графита. Это подтверждается опытами по ОЭС в которых показано, что пленка углерода на поверхности (111) иридия, а также на поверхности других низкоиндексных гранях платиновых металлов находится в форме графена [2]. В теоретической части по кинетике роста углеродной плёнки, предполагается, что все атомы углерода поступающие на поверхности металла, свободную от графитовых островов прилипает к ней [1]. В противоположность металлу, плёнка графита валентна – насыщена и связь с атомами углерода ослаблена.

Имеется два возможных стока для атомов углерода, попадающих во второй слой на графитовые островки: скатывание в адслой и присоединение к краю островка; миграция по поверхности островка с последующей десорбцией с него.

Надо отметить то, что в работе [1] развиты методы поверхностной ионизации атомов и молекул солей щелочных металлов с помощью которых изучен комплекс процессов на поверхности и в объёме плёночных систем металл-углерод, играющих существенную роль при использовании этих систем в эмиссионной электронике, физической химии, электрохимии, гетерогенном катализе. Он базировался на том, что молекулы не диссоциируют на валентно насыщенной поверхности слоя графита, но диссоциируют у отдельных атомов содержащих свободные валентности. Атомы цезия имеют наименьший потенциал ионизации среди металлов, поэтому использование в качестве модельных молекул CsCl позволяет получить высокую эффективность ионообразования (100% ную) и поэтому обеспечивает высокую чувствительность метода.

Молекула CsCl это простейшая двухатомная молекула имеющая всего один канал распада. Благодаря этому использование молекул CsCl позволяет применить оригинальную чувствительную методику изучения активности катализаторов реакцией диссоциации, которая основывается на регистрации ионной компоненты при десорбции с поверхности продуктов диссоциации. Во время опытов, каждый атом цезия десорбируется с поверхности в виде ионов, что существенно упрощает детектирование продуктов диссоциации.

При направлении потока с плотностью ν молекул цезий-хлор на поверхность на нем протекает два последовательных процесса:

- 1) каталитическая диссоциация $\text{CsCl} \rightarrow \text{Cs} + \text{Cl}$;
- 2) поверхностная ионизация атома цезия.

С поверхности нагретого образца в общем случае десорбируются как молекулы цезий хлор с плотностью ν_{CsCl} так и продукты их диссоциации. Так

как потенциал ионизации атома цезия меньше работы выхода подложки, то практически все атомы цезия десорбируются с поверхности в виде положительных ионов. При 100% ной ионизации плотность тока ионов цезия, десорбирующихся с поверхности равна $j = ev\gamma$, где $\gamma = (v - v_{CsCl}) / v$ - степень диссоциации молекул на поверхности. Опыты показали, что для молекул CsCl практически на всех тугоплавких металлах $\gamma = 1$ [1], т.е. поверхность металлов являются активным катализатором реакции диссоциации. Нахождение γ для изучаемой поверхности (системы металл-углерод) сводилось к измерению двух ионных токов цезия: I_1 при ПИ молекул CsCl на чистой поверхности палладия $\gamma = 1$ и I_2 при ПИ того же потока молекул на изучаемой поверхности (Pd – C), причем $\gamma = I_2 / I_1$.

В этой работе в качестве эмиттера и адсорбента служила прямоугольная лента из палладия ($40 \times 0,5 \times 0,1$ мм³). Углеродное покрытие на поверхности палладия создавали путем адсорбции на поверхности паров бензола. Температуру палладия определяли с помощью платина-платинородиевой термопары. Процесс происходящий при науглероживании палладия выдерживаемого в нагретом состоянии (при науглероживании 1300K) в парах бензола (при $p = 1 \div 5 \cdot 10^{-5}$ тор) можно представить следующим образом. Молекулы бензола после адсорбции на поверхности палладия вероятно с адсорбированной молекулы бензола сначала отщепляется атомы водорода, а затем происходит разрушение более сильно связанного углеродного скелета. Освобождающиеся атомы углерода одновременно могут участвовать в двух процессах: растворении и строительстве углеродной пленки в адслое.

Опыты показывают, что пока $C_2 \ll C_{2m}$ (C_2 – концентрация углерода в ближайшем к поверхности плоскости междузлей, C_{2m} – то же при определенной растворимости), работает лишь один сток - растворение, а поверхность палладия даже значительных по плотности потока бензола остается практически свободной от углерода. Это свидетельствует о том, что

углерод при таких температурах науглероживания достаточно быстро диффундирует в объем образца. Когда C_2 сравнивается с C_{2m} растворение заканчивается и начинается накопление углерода на поверхности. Максимальная толщина углерода, имеющего графитовую структуру получаемого таким образом на поверхности палладия составляет один монослой. Это объясняется тем, что на валентно насыщенную поверхность графитового слоя молекулы бензола не диссоциируют и быстро с неё десорбируются.

В палладии содержится неизменное количество углерода, при изменении температуры происходит перераспределение углерода между поверхностью и объёмом палладия (рис.1.). При $T \ll T_k$, когда $C_2 \ll C_{2m}$ (где C_{2m} – предельная растворимость углерода при T_k), практически весь углерод находится в растворённом состоянии ($\gamma = 1$ т.е. все молекулы C_2 поступающие на поверхность диссоциируют полностью).

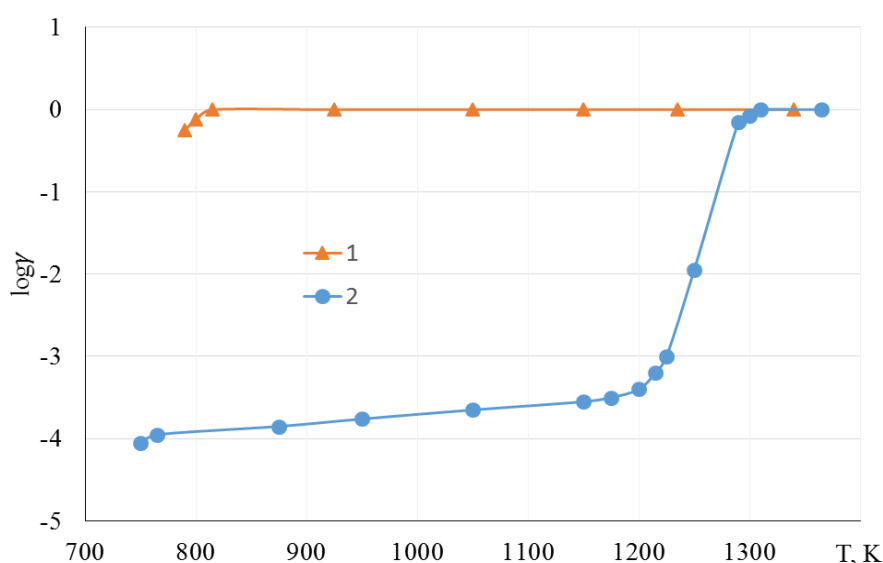


Рис.1. Зависимость коэффициента диссоциации молекул C_2Cl_2 на Pd (1) и на Pd-C (2).

При $T \ll T_k$, когда $C_2 \ll C_{2m}$ (раствор перенасыщен) избыточный углерод из объёма палладия перемещается на поверхность, к границам зёрен и дефектам решётки ($\gamma = 10^{-3} \div 10^{-5}$). Видно, что монослой графита на поверхности

палладия, как и на поверхности иридия, родия и рения [1,3,4] приводит к сильному отравлению металлического катализатора в реакции диссоциации.

Из рис.1 видно, что при дальнейшем понижении температуры абразца (после достижения монослоя) это должно бы привести к росту γ , т.е. если дальнейший рост углеродной пленки формировался бы сверху первого слоя, то это можно было бы обнаружить методом ПИ молекул CsCl, но данный метод отрицает этот вариант роста углеродной пленки. Подтверждением этому служат результаты работы [3], где используя высокую чувствительность молекул CsCl к атомам и кластерам, находящимся на графитовом слое изучены начальные стадии роста углеродной пленки на иридии. Показано, что при температуре T_1 (точнее узкая температурная область 50 K в районе T_1) выше которой на поверхности иридия растет лишь монослой (см.рис.2. температура адсорбции 1400 K , поток атомов углерода $\nu \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). При $T < T_1$, на поверхности иридия растет многослойное углеродное покрытие (рис.2 T_1 адсорбции 1200 K). Причем, многослойная пленка не растет по механизму послойного роста. В нем рассмотрен вопрос о топографии пленки углерода, получаемой путем вакуумной конденсации на иридии при $T < T_1$. Многослойная углеродная пленка состоит из нижней сплошной части и верхней не сплошной части толщиной в несколько атомных слоев.

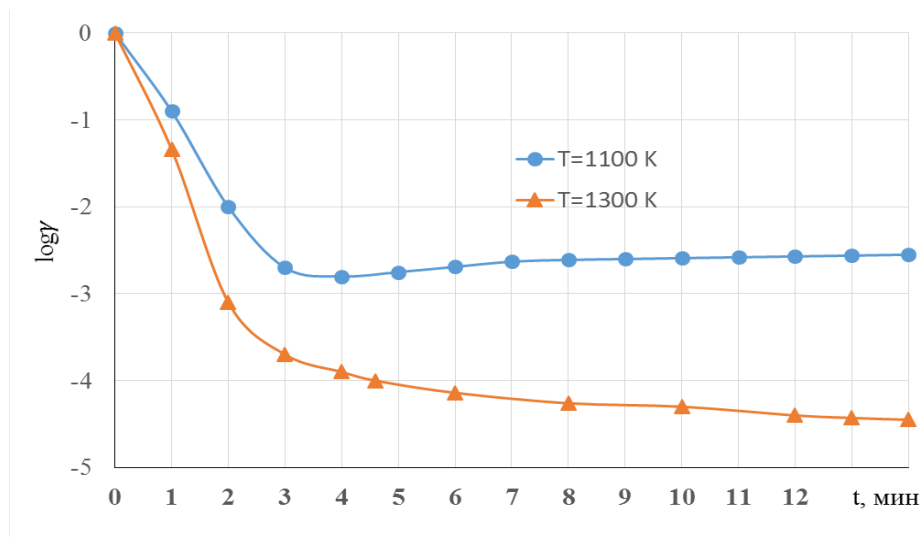


Рис.2. Зависимость коэффициента диссоциации молекул CsCl на иридии в зависимости от времени адсорбции.

Исключив выше указанный вариант, нами было выдвинуто следующее предположение, что второй слой пленки начинает формироваться снизу первого слоя, т.е. происходит интеркаляция атомов углерода между графеновой пленкой и поверхностью палладия. Для этого первый слой графита должен быть приподнят над поверхностью образца на значительное расстояние $4 \text{ \AA}$, и между ними нет электронного обмена. Такой же эффект наблюдался при анализе экспериментальных результатов полученных различными методами, где графитовые пленки приподняты над поверхностью иридия и над поверхностями других металлов не образующих объёмных карбидов, а валентно насыщенные края графитовых островков замкнуты атомами металла [1,3]. Это говорит о том, что графитовые пленки могут искривляться, что подтверждается на примере фуллеренов имеющих сферическую форму [5].

Использованные источники:

1. Тонтегоде А.Я. Поверхностная ионизация атомов и молекул и её новые применения. Дисс. на соискание уч. степ. док. физ.-мат. наук ФТИ им А.И. Иоффе, Л., 1974.

2. Тонтегоде А.Я., Холин Е.А. Высокотемпературная адсорбция углерода и бензола на гранях (111) и (100) иридия, изученная методом электронной Оже спектроскопии и термоэмиссии. Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, №1, 41-50 стр.

3. Gall N.R., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. Интеркаляция атомов никеля под двумерной графеновой плёнкой на (111) Ir . Carbon. 2000, v.38, №5, P 663-667.

4. Абдуллаев Р.М., Зохидова М.А., Гиясова З.Р. Начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения при диффузии примесного углерода из объема. УФЖ. 2021, 23, № 1, 52-56.

5. E.A. Zakhidov, M.A. Zakhidova, M.Kh. Imomov, V.O. Kuvondikov, Sh. K. Nematov, A.A. Saparbaev. Correlation of degradation of P3HT: PCBM and P3HT: ITIC Organic Solar Cells with Changes of their Optical Spectra. Journal of Applied Spectroscopy. 2020, v.87, №3. P 464-470.