

УДК 530.1:533.9

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОМЕТРИЧЕСКИХ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ГРАФИТА****В.Г. Кириченко, Е.С. Мельникова***Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Институт высоких технологий
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31
E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua
Поступила в редакцию 20 ноября 2009 г.*

Представлены результаты исследования поверхности графита с помощью сканирующей туннельной электронной микроскопии и компьютерного моделирования структуры ячеек моноатомных поверхностных слоев. Моделирование проведено на основе разработанной техники секционирования полученных экспериментальных значений поверхностной электронной плотности. Обнаружены структурные особенности в поверхностных ячейках графита, связанные с влиянием вторых и третьих ближайших соседей атомов углерода.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: графит, поверхность, графен, мультимасштабные структуры, графан.

THE FEATURES OF STRUCTURE OF NANOMETRIC GRAPHITE SURFACE LAYERS**V.G. Kirichenko, E.S. Melnikova***Kharkov National Karazin University, High Technology Institute
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine*

The results of research of graphite surface by scanning tunneling electron microscopy and by computer simulation of cell structure of monoatomic surface layers are presented. Simulation was carried on the base of created sectioning technique of experimental values of surface electron density. The structure features in graphite surface cells which connected with influence of second and third neighbors carbon atoms was found.

KEY WORDS: graphite, surface, graphene, multiscale structures, graphane.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ НАНОМЕТРИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ГРАФІТН**В.Г. Кіріченко, О.С. Мельникова***Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій
61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31*

Представлені результати дослідження поверхні графіту за допомогою скануючої тунельної електронної мікроскопії та комп'ютерного моделювання моно атомних поверхневих шарів. Моделювання проведено на основі розробленої техніки секціонування отриманих експериментальних даних поверхневої електронної щільності. Знайдені структурні особливості в поверхневих ґратках графіту, які пов'язані з впливом других та третіх сусідів атомів вуглецю.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: графіт, поверхня, графен, мультимасштабні структури, графан.

Графен – недавно открытая форма углерода, состоящая из одного графитового монослоя, обладает рядом необычных свойств, хорошей электропроводностью, прозрачностью, высокими механическими свойствами, высокой подвижностью носителей заряда при комнатной температуре, возможностью квантовой проводимости и эпитаксиального наслаивания, которые делают графен перспективным материалом для наноэлектроники [1]. Графены представляют собой двумерные фрагменты гексагональной графитовой поверхности. Идеальную двумерную плёнку в свободном состоянии нельзя получить из-за термодинамической нестабильности. Но при наличии в плёнке дефектов или её деформации в третьем измерении плёнка может существовать без контакта с подложкой. Поэтому свободные плёнки графена существуют и образуют поверхность сложной волнистой формы, с латеральными размерами пространственных неоднородностей около 5-10 нм и высотой 1 нм. Однако одной из основных проблем остается массовое производство высококачественных образцов графена. Возможным решением поставленной задачи может стать реализация синтеза графен-оксида (ГО). При окислении графит расщепляется на отдельные слои, которые и формируют ГО. Непосредственно графен можно в дальнейшем получить в результате термического расширения. Поскольку длина C — O связи не превышает 0,3 нм, наблюдаемый размер шероховатости (0,6 нм) указывает на искажение плоской структуры графена в результате окисления. Обработка экспериментальных данных показывает, что 15% атомов углерода, входящих в состав исследованных плёнок, характеризуется графитоподобным состоянием, в то время как состояние остальных 85% атомов соответствует атомарному углероду. Расстояние между слоями графенов в таком материале составляет 0,386 нм, что несколько превышает соответствующую величину для графита (0,335 нм) [2]. Таким образом, полученные графеновые листы обладают наследственной «памятью» об исходной структуре графита. Возможно, волнистость листов графена с указанными выше латеральными размерами пространственных неоднородностей объясняется не только наличием дефектов, но и наследованием крупномасштабных неоднородностей на поверхности высокоориентированного графита, обнаруженных нами ранее [4-6].

Формирование структуры графита обусловлено строением атомов углерода. Электронные орбитали атома

углерода имеют три основных геометрии, зависящие от степени гибридизации орбиталей. Тетраэдрическая геометрия образуется при смещении состояний одного s – и трех p – электронов (sp^3 -гибридизация). Атом углерода связан четырьмя эквивалентными σ -связями с атомами углерода в вершинах тетраэдра. Такой геометрии соответствуют аллотропные модификации углерода – алмаз и лонсдейлит. Тригональная геометрия образуется при смешивании одной s - и двух p -электронных орбиталей (sp^2 -гибридизация). В этом случае атом углерода имеет три равноценные σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Не участвующая в гибридизации p -орбиталь, расположенная перпендикулярно плоскости σ -связей, используется для образования π -связи с другими атомами. Такая геометрия характерна для графита. В графите прочные ковалентные связи между атомами в плоской сетке гибридизованы, они на одну треть – двойные, расстояние $C-C$ равно $1,420 \text{ \AA}$. На поверхности тонких графитовых плёнок толщиной от 100 до 1 атомных слоёв углерода наблюдаются топологические особенности: линейные выступы, периодические структуры нанометрического масштаба, спонтанное расщепление плёнок. В моноатомных слоях наблюдается переход от 2D- к 3D-графиту.

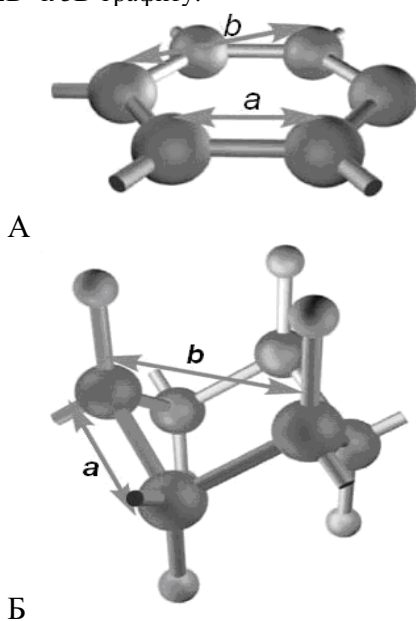


Рис. 1 Кристаллическая структура графена (А) и графана (Б)

Электронная структура быстро развивается с увеличением количества слоев, приближаясь к свойствам 3D уже при 10 слоях. Более того, только графен и, в хорошем приближении, его двойной слой имеют простой электронный спектр – оба являются бесщелевыми полупроводниками с одним типом электронов и одним типом дырок. Для трех и более слоев спектр значительно усложняется – появляется несколько типов носителей заряда, и зона проводимости значительно перекрывается с валентной зоной. Это позволяет считать однослойный, двухслойный и 3–9-слойный графен различными типами 2D-кристаллов. Более многослойные структуры должны рассматриваться как тонкие пленки графита. В результате химической реакции графена с водородом образуется совершенно новое вещество – графан, которое при очень низких температурах ведёт себя как изолятор. Графан тоже обладает двумерной гексагональной кристаллической структурой, но с более малым параметром решётки, чем у графена (рис. 1). Большими шарами показаны атомы углерода, маленькими – атомы водорода, a – длина связи между атомами углерода, b – постоянная кристаллической решётки. Значения для графана: $a = 1,42 \text{ \AA}$, $b = 2,42 \text{ \AA}$, что практически не отличается от аналогичных параметров для графена ($a = 1,42 \text{ \AA}$, $b = 2,46 \text{ \AA}$). Теоретические расчёты предсказывают для графана такие значения: $a = 1,53 \text{ \AA}$ (несогласие с теорией) и $b = 2,42 \text{ \AA}$ (согласие с теорией).

Целью данной работы является исследование структурных особенностей поверхностного нанометрического (моноатомного) слоя графита по данным сканирующей электронной микроскопии для выяснения причин латеральных (медиальных) отклонений в моноатомных углеродных листах с учетом атомного окружения углерода в слое графита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали атомную реальную поверхность высоко ориентированного кристалла графита слоистого типа, образованную и очищенную скалыванием верхнего слоя кристалла непосредственно перед измерением. Поверхность графита исследовали методом сканирующей туннельной микроскопии при нормальных условиях с помощью сканирующего туннельного микроскопа СТМ – 1. На рис. 2 представлены топографическое изображение участка высоко ориентированного графита при максимальном увеличении, полученное сканированием в режиме стабилизации туннельного тока. Время сканирования участка – 10 сек. Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм для ячеек с помощью программы Harvard Chart XL 2,0. Полученные диаграммы отражают строение моноатомного поверхностного слоя графита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлено топографическое изображение участка поверхности графита полученное с максимальным увеличением. Наблюдаются упорядоченные ряды гексагональной структуры графита, шестиугольник (рис. 2б) состоит из атомов с разным уровнем локальной плотности состояний. Наблюдаются значительные периодические отклонения в высоте изображения двух соседних атомов (точнее – положений локальных максимумов электронной плотности) на расстояниях характерных для размера элементарной ячейки (рис. 2в, г) в направлениях a и b . Кроме того, обращает на себя внимание при дальнейшем увеличении топографического изображения (рис. 2а) отклонение от формы окружности проекции атома углерода (рис. 3) на

поверхности. На основе данных рис. 3 невозможно получить более точные сведения о симметрии атомов углерода на поверхности графита. Поэтому была разработана техника секционирования экспериментальных данных, приведенных на рис. 2в, г и заключающаяся в построении с помощью программы Harvard Chart XL 2,0 полученных значений во всех возможных направлениях a и b (рис. 4). Выберем топограммы верхнего моноатомного слоя поверхности графита (рис. 2 в, г). Для секционирования экспериментальных данных использовали гексагональную плоскую сетку (рис. 4). Техника секционирования и использование программы Harvard Chart XL 2,0 позволяют представлять в виде трехмерных диаграмм различные варианты возможных структур и типов ячеек.

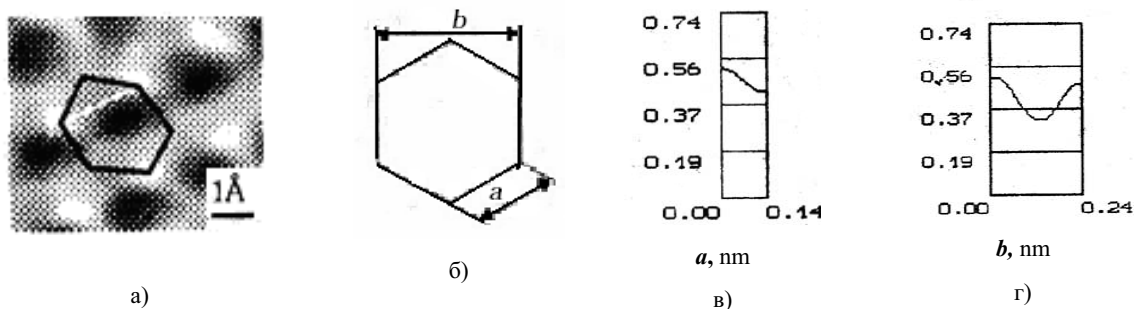


Рис. 2. Топографическое изображение поверхностной ячейки графита (а), параметры ячейки (б), используемые в схеме секционирования экспериментальных данных вдоль направлений a и b (в, г)

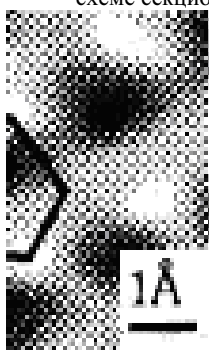


Рис. 3. Увеличенное изображение участка рис. 2а, демонстрирующее возможное искажение проекции атома углерода

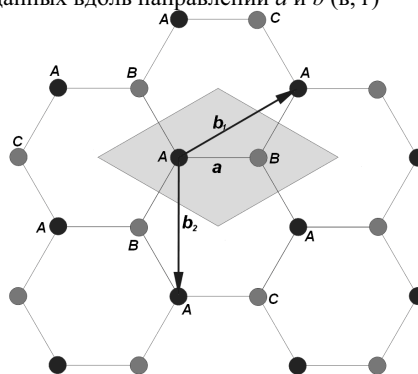


Рис. 4. Ближайшие атомы углерода в окружении центрального узла (А) решётки. Первые ближайшие соседи атомы В, вторые соседи за атомами В обозначены как (А), а третьи соседи как атомы С. Секционирование экспериментальных данных (рис. 2 в, г) проводилось во всех возможных направлениях a и b

К таким поверхностным структурам относятся следующие: ячейка с тригональной симметрией с учетом только трех первых ближайших соседей (рис. 5); ячейка с учетом только шести вторых ближайших соседей (рис. 6); ячейка с учетом трех первых и шести вторых ближайших соседей (рис. 7); и, наконец, ячейка (точнее три ячейки) с учетом трех первых, шести вторых и трех третьих ближайших соседей (рис. 8).

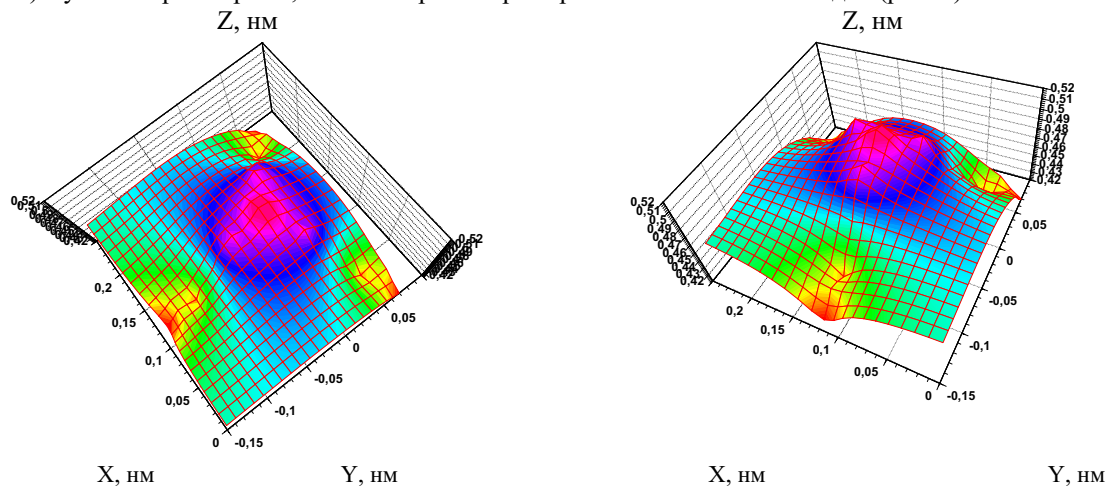


Рис. 5. Топография ячейки тригональной симметрии с учетом только трех первых ближайших соседей (слева- вид сверху, справа - вид вдоль плоскости $(x-y)$)

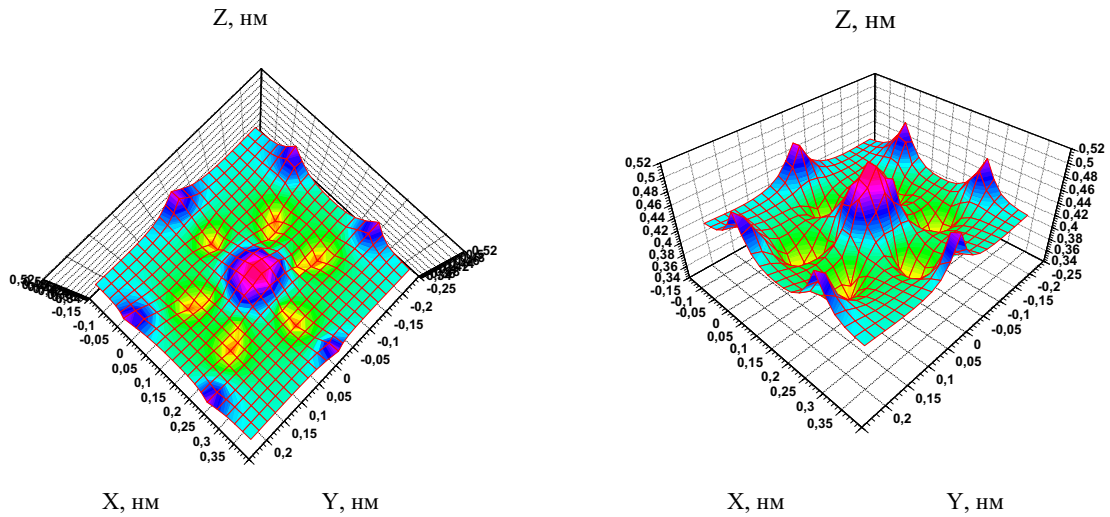


Рис. 6. Топографія ячейки з урахуванням тільки шести вторих ближніх сусідів атома вуглецю (слева - вид сверху, справа - вид вдоль плоскости $(x-y)$)

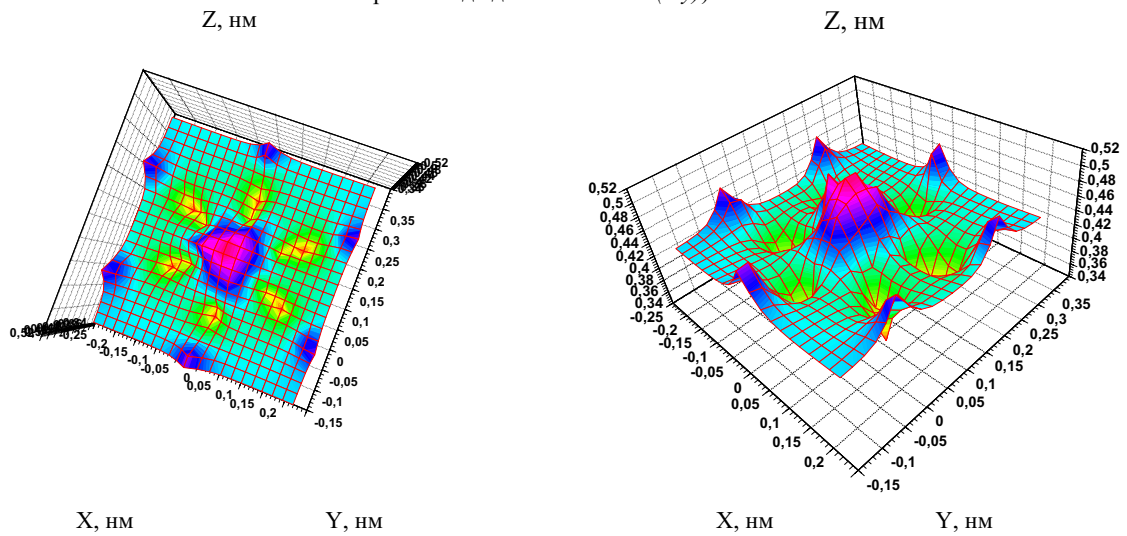


Рис. 7. Топографія ячейки з урахуванням трьох перших шести вторих ближніх сусідів (слева - вид сверху, справа - вид вдоль плоскости $(x-y)$)

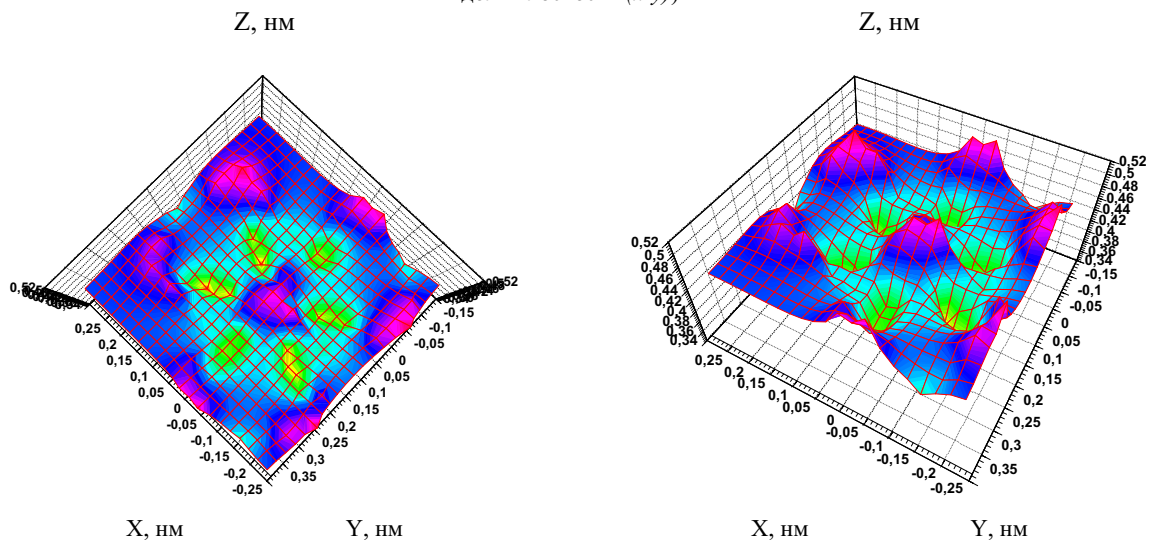


Рис. 8. Топографія ячейки з урахуванням трьох перших, шести вторих і трьох третіх ближніх сусідів (слева - вид сверху, справа - вид вдоль плоскости $(x-y)$)

Обращает на себя внимание то, что в результате анализа диаграмм, приведенных на рис.5 - 8 с характерными размерами и симметрией элементарной ячейки графита, обнаруживаются и проявляются,

начиная с построения диаграмм с одновременным учетом первых и вторых соседей (рис. 7) тетрагональные структурные особенности симметрии центральных атомов построенных ячеек. Все 12 атомов - ближайших соседей можно разбить на 4 группы по 3 атома, образующих друг с другом конфигурации, определяемые построенной равнодействующей и образующие углы между ними от 90 до 110 градусов. Как хорошо известно, углерод имеет внешнюю $2s^2 2p^2$ -конфигурацию и вследствие гибридизации sp^3 образует с водородом и галогенами простые молекулы CH_4, CF_4, CCl_4 и т.д., имеющие форму правильного тетраэдра с валентными углами $109^\circ 30'$. Молекулы с разными лигандами - $CH_3F, CHCl_3, CHI_3, CH_3OH$ и т.п. - имеют почти правильное тетраэдрическое строение с валентными углами, лежащими в пределах от 107 до 113° . Взаимное отталкивание четырех связей друг от друга в этих случаях всегда приводит к тетраэдрической форме молекулы. Таким образом, внешняя электронная конфигурация углерода полностью определяет геометрию образуемых им молекул. Такую тенденцию к тетраэдричности в трехмерном случае оказывается можно наблюдать в двумерном случае. Это проявляется в тенденции к тетрагональности окружения атома углерода в плоской гексагональной структуре ячейки на поверхности графита при учете вторых и третьих соседей выбранного произвольно атома углерода (рис. 8, 9), что соответствует реальной структуре поверхности графита (рис. 2а, 3).

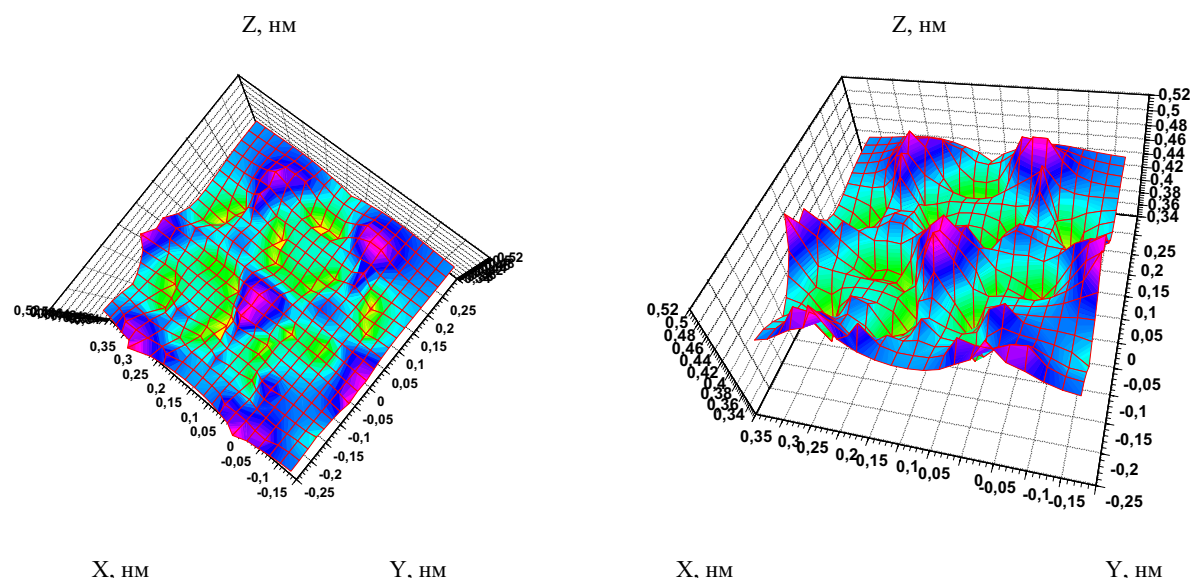


Рис. 9. Топография реальной ячейки с учетом трех первых, вторых и третьих соседей со связями между ними (слева - вид сверху, справа - вид вдоль плоскости $(x-y)$)

Такие тетрагональные особенности атомов углерода отмечались нами ранее при обнаружении крупномасштабных структур на поверхности графита [6]. Далее, в дополнение к наблюдаемым [6] крупномасштабным осцилляциям на поверхности, в результате исследований [7] влияния ориентированной Ag - подложки на поведения углеродных нанотрубок (УНТ) было обнаружено, что нанотрубки при нанесении на подложку $\langle 100 \rangle$ Ag в сверхвысоком вакууме принимают волнообразную форму. При этом, по данным зондовой микроскопии, высота такой волны составляет до 0,01 нм, однако этого достаточно для того, чтобы изменилась зонная структура нанотрубки. Такую волнообразную форму могут принимать далеко не все УНТ, а лишь нанотрубки с малым диаметром, при этом эпитаксия является ключевым фактором при формировании волнообразной структуры нанотрубки [7]. В случае поверхности графита и эпитаксия и нанометрические размеры выполняются.

Для анализа этих эффектов как и ранее [6, 8] целесообразно ввести треугольные ячейки, имеющие различные ближайшие соседи, как на рис. 4. Для анализа полученных данных можно ввести такие параметры: Z^+ - вертикальное смещение атомов вверх; Z^- - вертикальное смещение атомов вниз; x - смещение атомов в плоскости xy (рис. 8). Полученные значения Z^+ и Z^- для близких значений x таковы: в случае ячейки с тригональной симметрией с учетом только трех первых ближайших соседей 0,05 и 0,05 нм (рис. 5); для ячейки с учетом только шести вторых ближайших соседей 0,08 и 0,09 нм (рис. 6); ячейка с учетом трех первых и шести вторых ближайших соседей 0,09 и 0,08 нм (рис. 7); и, наконец, ячейка (точнее три ячейки) с учетом трех первых, шести вторых и трех третьих ближайших соседей 0,07 и 0,1 нм (рис. 8). Практически эти значения очень близки друг к другу, хотя, можно отметить тенденцию к превышению Z^- над Z^+ при росте числа ближних соседей.

Эти факты согласуются с объяснением сосуществования теоретически предсказанной нестабильности двумерных кристаллов с фактом получения графена. Такой дуализм объясняют тем, что 2D-кристаллы остаются в метастабильном состоянии потому, что после извлечения из 3D-материалов их малые линейные размеры (< 1 мкм) и сильные межатомные связи препятствуют образованию дислокаций или других дефектов

кристаллической решетки вследствие тепловых флуктуаций даже при повышенной температуре. Дополнительным аргументом служит тот факт, что извлеченные 2D-кристаллы становятся практически стабильными вследствие мягкого сжатия в третьем измерении. Это ведет к увеличению энергии упругой деформации, но подавляет тепловые колебания и приводит к образованию волнообразной структуры поверхности графена. Расчет суммарных заселенностей валентных s - и p -орбиталей для плоской грани в соответствии с sp^2 -гибридизацией дает равные заселенности орбиталей p_x и p_y . Деформация плоского углеродного листа приводит к отклонению от sp^2 -гибридизации, а изменения заселенности на различных участках поверхности (на атомах ребра и террасы) ведут себя неодинаково. Так, заселенность s -состояний на атомах террасы незначительно уменьшается, а заселенность s -состояний на атомах ребра растет. Практически одинаково ведет себя заселенность p_x -состояний для атомов ребра и террасы - монотонно уменьшается. Одинаково ведут себя и значения заселенности p_z -орбиталей - монотонно увеличиваются. Для атомов террасы p_z -состояние является самой заселенной орбиталью, а для атомов ребра лишь немного уступает самым заселенным в этом случае s -состояниям. Заселенность p_y -состояний, направленных вдоль ребер листа, остается практически неизменной на атомах террасы, на атомах же ребер уменьшается с увеличением угла деформации. Это означает, что sp^2 -гибридизация при деформации нарушается [9]. Так, при расчете электронной структуры изолированной молекулы фуллерена C_{60} на основе адиабатических приближений и учёте «перескоков» π -электронов между атомами C , образование «длинных» и «коротких» связей между атомами C на поверхности молекул C_{60} может быть обусловлено электронно-фононным взаимодействием. Предполагается, что σ -электроны не оказывают прямого влияния на оптические и механические свойства, но обеспечивают связи между атомами C на поверхности C_{60} , определяя энергию упругой деформации связей [10].

Приведенные факты свидетельствуют о том, что обнаруженная нами ранее мультимасштабная неоднородность моноатомного слоя на поверхности высокоориентированного графита носит достаточно общий характер и обязана своим происхождением следующим факторам: типу симметрии ячейки в 2D-слое, потенциалу межатомного взаимодействия атомов углерода в графите, дефектам в слое. Возможно, поверхностные крупномасштабные структуры наследственно передаются полученным из графита новым углеродным объектам.

ВЫВОДЫ

В результате исследования поверхности графита с помощью сканирующей туннельной электронной микроскопии и анализа данных компьютерного моделирования, проведенного на основе разработанной техники секционирования экспериментальных значений поверхностной электронной плотности и визуализации структуры ячеек с различной симметрией в моноатомных поверхностных слоях обнаружены тетрагональные структурные особенности в поверхностных ячейках графита, связанные с влиянием вторых и третьих ближайших соседей атомов углерода. Обнаруженная ранее мультимасштабная неоднородность моноатомного слоя на поверхности высокоориентированного графита носит достаточно общий характер и обязана своим происхождением симметрии ячейки в 2D-слое, межатомному взаимодействию атомов углерода в графите. Возможно, поверхностные крупномасштабные структуры наследственно передаются полученным из графита новым углеродным объектам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Shioyama Cleavage of graphite to graphene // *J. Mat. Sci. Lett.* - 2001. - Vol. 20 - P. 499—500.
2. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science.* - 2009. - Vol. 323. - P. 610–613.
3. Y. Zhang et al. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 86. - P. 073-104.
4. А.А. Бабаскин, Ю.В. Каменский, В.Г. Кириченко, А.В. Киричок, В.М. Куклин, А.Н. Твардовский Формирование распределенных дефектов на поверхности кристаллов // *Вісник Харківського університету, серія фізична "Ядра, частинки, поля"*. - 2000, № 496, вип. 4. - С.25-28.
5. В.Г. Кириченко, Е.С. Мельникова Формирование мультимасштабных структур на поверхности графита // *Вісник Харківського національного університету, сер. фізична "Ядра, частинки, поля"*. - 2008, № 832, вип. 4/40/. - С.67-70.
6. В.Г. Кириченко, Е.С. Мельникова Особенности формирования и моделирование моноатомных слоев графита // *Вісник Харківського національного університету, сер. фізична "Ядра, частинки, поля"*. - 2009, № 859, вип. 2/42/. - С. 95 –100.
7. Hyung-Joon Shin, Sylvain Clai, Yousoo Kim & Maki Kawai Substrate-induced array of quantum dots in a single-walled carbon nanotube // *Nature Nanotechnology.* - 2009. - Vol. 4. - P.567 – 570. Published online: 13 July 2009 | doi:10.1038/nano.2009.182
8. А.В. Кувшинов, О. П. Пчеляков Анализ моделей атомной структуры поверхности кремния (111)-(7×7) // *Поверхность. Физика, химия, механика.* - 1986. - № 10. - С. 72-78.
9. В.М. Тапилин Однослойный графитовый лист как модель ступенчатой поверхности кристалла // *Журнал структурной химии.* - 2005. - Том 46, № 1. - С. 11-17.
10. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля Наноструктурные материалы. - М.: ИЦ «Академия», 2005.-192с.