

УДК 530.1:533.9

ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИМАСШТАБНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

В.Г. Кириченко, Е.С. Мельникова

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий
61108, г. Харьков, пр. Курчатова 31
E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua
Поступила в редакцию 3 ноября 2008 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований поверхности графита методом сканирующей туннельной микроскопии. Обнаружена периодическая модуляция поверхностной электронной плотности, характер которой подобен мелко-масштабной модуляции электронной плотности в пределах элементарной ячейки на поверхности графита. Наблюдается различный по направлению и масштабированию перепад высот в положении атомов углерода даже в условиях атомарно чистой поверхности графита. Увеличение этого перепада в случае наличия соседних атомов С возможно привлечь для объяснения начальной стадии процесса свертывания углеродного листа графита при образовании фуллеренов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: графит, поверхность, крупномасштабные структуры, модуляция, элементарная ячейка, флуктуации.

В процессах формирования многокомпонентных кристаллических систем, таких как кристаллизация, полиморфные и мартенситные превращения, эпитаксиальный рост монокристаллов и тонких пленок, образование гетероструктур должны выполняться фундаментальные симметричные и кристаллогеометрические соотношения. Фундаментальными требованиями являются принцип минимума свободной энергии $F = U - TS$ и выполнение условий максимально плотной упаковки атомов в кристалле.

Кристаллическая структура графита уникальна. Графит (нем. *Graphit*, от греч. grapho - пишу), минерал, гексагональная кристаллическая модификация чистого углерода, наиболее устойчивая в условиях земной коры. Хорошо образованные кристаллы редки, форма их обычно пластинчатая. Чаще природный графит представлен листочками без кристаллографических очертаний и их агрегатами. Кристаллическая решётка графита - слоистого типа. В слоях, в плоскости (0001), атомы С расположены в узлах гексагональных ячеек слоя. Каждый атом С окружён тремя соседними с расстоянием 1,42 Å. Слои располагаются параллельно на расстоянии 3,55 Å, с симметричной повторяемостью через один, т. к. они взаимно смещены. Связь между атомами С в одном слое прочная, ковалентного типа; между слоями - слабая, остаточно-металлического типа. Особенности структуры графита и наличие разного типа связей обуславливают анизотропию ряда физических свойств. Так, остаточно-металлическая связь даёт непрозрачность, металлический блеск и высокую электропроводность. От слабой связи между атомными слоями зависит также характерная спайность по одному направлению. Элементарная кристаллическая ячейка графита гексагональная ($a = 0,24612$ нм, $c = 0,67079$ нм, $z = 4$, пространственная группа C_6/mmc , теоретическая плотность 2,267 г/см³). Исследование взаимодействия атомарного водорода с поверхностью графита методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) выявило существенные изменения морфологии экспонированных поверхностей [1]. Исходно атомарно гладкие, они становятся холмистыми после экспозиции в атомарном водороде, что связано с проникновением водорода в приповерхностные слои графита в процессе сорбции. Атомы водорода, проникая под поверхность графита, по-видимому, рекомбинируют в молекулы, создающие избыточное давление, приводящее к "вспучиванию" поверхности, которое является обратимым и пропадает после удаления водорода из графита. Термодинамический подход может успешно объяснить наблюдаемое поведение образования ступенек и складок на атомарно-чистой кристаллической поверхности при термическом воздействии [2].

Целью настоящей работы является анализ формирования регулярных структур на поверхности графита в условиях отсутствия внешнего воздействия и изучение реальной атомной поверхности высоко ориентированного графита с применением растровой электронной микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ поверхности образцов природного графита низкой ориентации производили с помощью микроскопа JEOL JSM-840. На рис. 1, 2 приведены микрофотографии отдельных участков графита низкой чистоты и низкой ориентации.

Микрофотографии демонстрируют значительные доли включений и пор, поэтому далее в качестве объекта исследования использовался высоко ориентированный кристалл природного графита, приготовленный лабораторным путём. Очистка поверхности графита, являющаяся одновременно процессом образования реальной атомной поверхности кристалла слоистого типа, производилась скалыванием верхнего слоя кристалла непосредственно перед измерением.

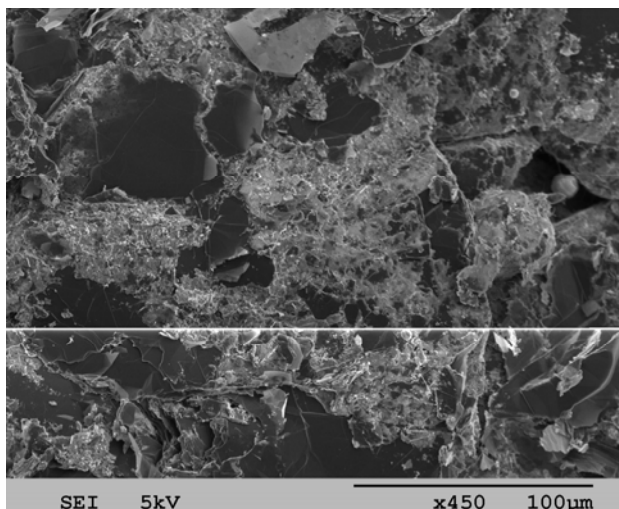


Рис. 1. Участок поверхности скола низко ориентированного графита с небольшим увеличением, демонстрирующий наличие значительной доли включений и пор.

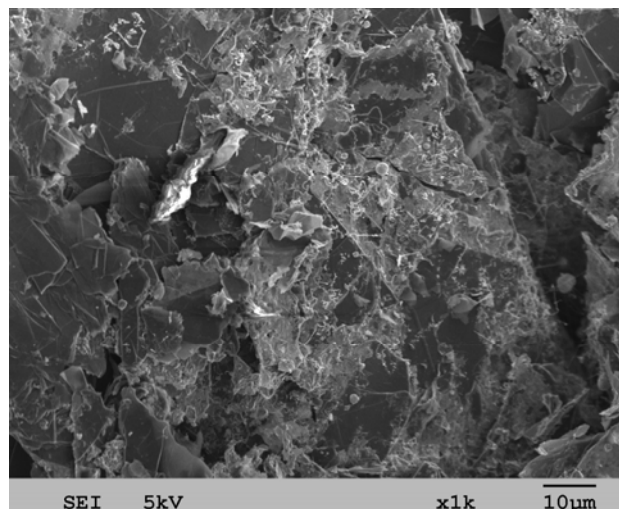


Рис. 2. Участок поверхности скола низко ориентированного графита с увеличением в 2 раза больше, чем на рис. 1, демонстрирующий наличие плоских участков (в левой части снимка).

Экспериментальные исследования поверхности графита методом сканирующей туннельной микроскопии проводили в воздушной среде при нормальных условиях на сканирующем туннельном микроскопе СТМ - 1[3, 4]. Разрешение в горизонтальной плоскости x_y меньше $1,4 \text{ \AA}$, а по вертикали – $0,7 \text{ \AA}$. в качестве зонда использовались иглы, приготовленные способом электрохимического травления с вытяжкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

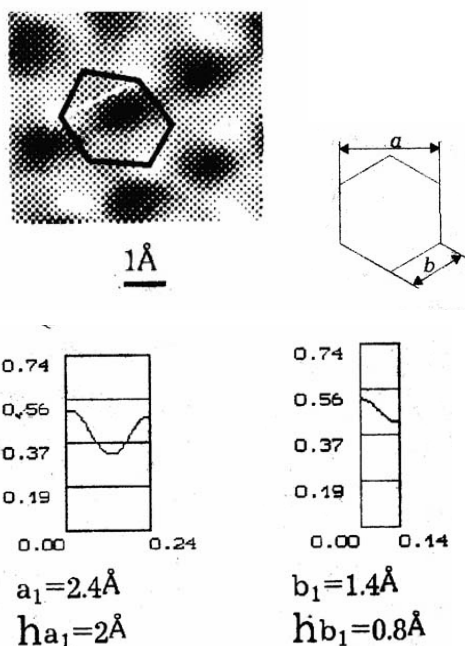


Рис. 3. Топографическое изображение участка высоко ориентированного графита.

Отметим значительные периодические отклонения в высоте изображения не только двух соседних атомов (точнее – положений локальных максимумов электронной плотности) на расстояниях значительно превышающих характерный размер элементарной ячейки, но и пропорциональное увеличению коэффициента подобия при переходе к поверхностным структурам с крупномасштабной модуляцией увеличение перепада высот при сканировании таких структур. Возможно, этот эффект обусловлен механизмом получения поверхности графита с помощью скола и формированием реконструированной крупномасштабной трехслойной ромбоэдрической модификации поверхностного слоя графита.

На рис. 3 представлены топографическое изображение участка высоко ориентированного графита при максимальном увеличении, полученное сканированием в режиме стабилизации туннельного тока. Время сканирования участка – 10 - 20 сек. Наблюдаются упорядоченные ряды гексагональной структуры графита: шестиугольник состоит из атомов с разным уровнем локальной плотности состояний. Отметим, что параметры элементарной ячейки согласуются с данными, представленными в работах других авторов.

На отдельном участке образца обнаружена периодическая модуляция поверхностной электронной плотности (крупномасштабная гофрировка), характер которой подобен мелкомасштабной модуляции электронной плотности в пределах элементарной ячейки на поверхности графита (см. рис. 3).

Важным в полученных экспериментальных данных является не только факт наличия вертикальной составляющей модуляции, а скорее, несомненное подобие первичной структуры – элементарной ячейки и вторичной структуры – модуляции поверхности электронной плотности.

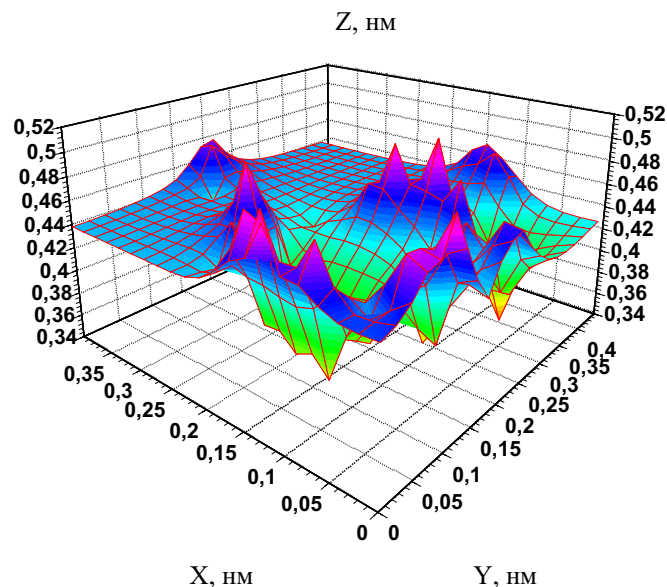


Рис. 4. Наномасштабная структура высокоориентированного графита на X-Y шкале 0,4х0,45 нм.

Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм с помощью программы Harvard Chart XL 2,0, отражающих строение первого поверхностного слоя графита и связь его со вторым поверхностным слоем (рис. 4).

Обращает на себя внимание то, что в результате анализа топографического изображения, приведенного на рис. 3 и характерного для элементарной ячейки графита, z-компонента в направлении свободного полупространства имеет отклонения, т.е. перепад высот 0,04 нм. В нижнем полупространстве, т.е. в направлении второго верхнего слоя графита полученный перепад высот увеличивается до 0,1 нм, что обусловлено наличием межслойных связей (рис. 4).

При увеличении масштабирования в плоскости x-y (рис. 5) перепад высот в верхнем полупространстве составляет около 0,2 нм, а в нижнем полупространстве по соседству со вторым слоем гексагональной сетки графита доходит до значений 0,4-0,5 нм.

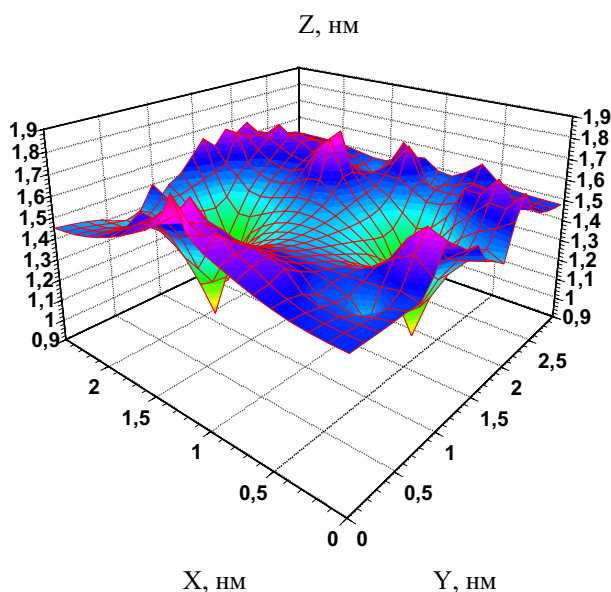


Рис. 5. Структура высокоориентированного графита на X-Y шкале 2,5х3 нм.

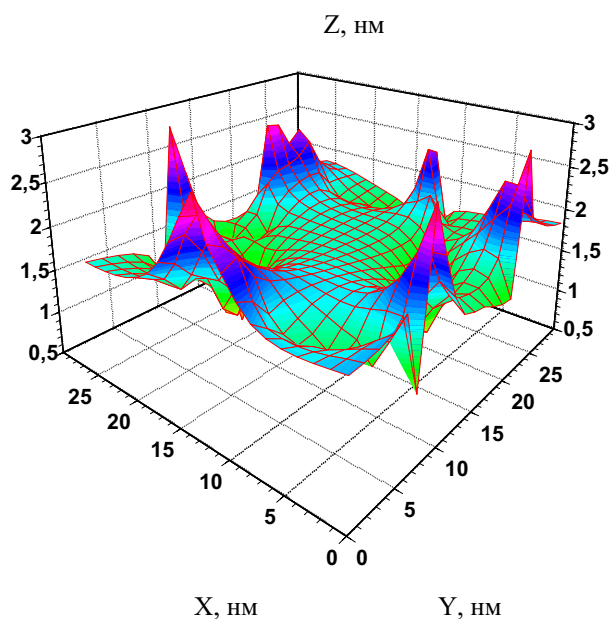


Рис. 6. Крупномасштабная структура высокоориентированного графита на X-Y шкале 25х25 нм.

При дальнейшем увеличении масштабирования в плоскости x-y до 25х25 нм (рис. 6) перепад высот в верхнем полупространстве составляет около 0,8–1 нм, а в нижнем полупространстве по соседству со вторым слоем гексагональной сетки графита доходит до значений 1-1,1 нм.

Несоответствие масштабов первичной структуры (периода решетки) в плоскостях, касательных к поверхности каждого из кристаллических слоев, приводит к появлению нормальных к этой поверхности напряжений вблизи границы кристалла. Эти силы, действующие как в вертикальном, так и в горизонтальном (то есть, параллельно макроскопической поверхности образца) направлениях могут при относительно низком уровне флуктуаций реализовать некоторое равновесное состояние [4-6].

Это равновесное состояние должно иметь определенную глубину вертикальной модуляции поверхности кристалла, чтобы совместить масштабы на поверхности и в объеме. Очевидно, формирование пространственной модуляции поверхностного слоя происходит в условиях воздействия более слабого физического механизма, поэтому роль флуктуаций, сопровождающих этот процесс, может оказаться существенной. В некоторых

случаях флуктуации могут сорвать вторичную неустойчивость, и глубокая вертикальная модуляция поверхности может и не реализоваться.

Эти данные можно попытаться привлечь для объяснения природы образования фуллеренов - сфероидальных молекул из атомов углерода. Гигантский фуллерен был заснят на видео исследователями из Rice University где, собственно, фуллерены были впервые обнаружены [7]. Авторы придерживаются модели shrink-wrapping, согласно которой фуллерены образуются из нестабильных деформированных листов графита. Такие листы, содержащие несколько тысяч атомов углерода, сворачиваются в крупные замкнутые образования (hot giants), которые впоследствии распадаются на устойчивые молекулы фуллеренов - C_{60} , C_{70} и др. До сих пор такая картина формирования фуллеренов подтверждалась только компьютерными расчетами. Команде ученых из Rice University и Sandia National Laboratory удалось заснять видео, демонстрирующее, как "гигантские" фуллерены из более чем 2000 атомов постепенно уменьшаются в размерах. Видео было получено при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

Наши результаты возможно привлечь для объяснения начальной стадии процесса свертывания углеродного листа графита, за счет наблюдаемого перепада высот в положении атомов углерода даже в условиях атомарно чистой поверхности графита, и увеличения этого перепада в случае наличия соседних атомов С и вследствие этого повышенной вероятности образования связей С-С при сближении краев листа графита с последующим формированием гигантского фуллерена $C_{100-120}$.

ВЫВОДЫ

Характер периодической модуляции поверхностной электронной плотности поверхности высоко ориентированного графита подобен мелкомасштабной модуляции электронной плотности в пределах элементарной ячейки на поверхности графита. На основе экспериментальных данных сделано предположение о коллективной природе рассмотренных явлений. Наблюдается различный по направлению и масштабированию перепад высот в положении атомов углерода даже в условиях атомарно чистой поверхности графита. Увеличение этого перепада в случае наличия соседних атомов С возможно привлечь для объяснения начальной стадии процесса свертывания углеродного листа графита и вследствие этого повышенной вероятности образования связей С-С при сближении краев листа графита с последующим формированием гигантского фуллерена $C_{100-120}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакар З., Денисов Е.А., Компаниец Т.Н. и др. Морфология поверхности пиролитического графита, облученного атомами водорода // ЖТФ.-2001. - Т.71. - Вып.6. - С.133-138.
2. Torozkai, E.D. Williams. Nanoscale fluctuations at solid surfaces // Physics Today. - 1999. - P.24-28.
3. Kamensky Yu., Limansky A., Limanskaya O. Imaging of oligonucleotides and DNA by Scanning Tunneling Microscopy // "Nano-2" Second International Conference on Nanometer Scale Science and Technology, Aug. 2-6, 1993. - С.194.
4. Kirichenko V. G., Kuklin V. M. The Formation of the Multiscale Structures on the Crystal Surfaces and Conversion of Crystals Under Phase Transformations // Electron Microscopy and Multiscale Materials Modelling. - 2007. - P.177.
5. Ramstad A., Brocks G., Kelly P.J. Theoretical study of Si (100) surface reconstruction // Phys. Rev. - 1995. - Vol.51, №20. - P.1450-1457.
6. Алекперов С.Д., Васильев С.И., Леонов В.Б., Панов В.И., Семенов А.Э. Исследование асимметрии атомного изображения поверхностной решетки графита методом СТМ // Доклады АН СССР. Физика. - 1989. - Т.307, №5. - С.1104-1109.
7. www.nanometer.ru/2007/10/29/fullerene_5029.html.

MULTISCALE STRUCTURES FORMING ON THE GRAPHITE SURFACE

V.G. Kirichenko, E.S. Melnikova

Kharkov National University,
High Technology Institute, Physical and Technical Department
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine

The results of experimental investigation of graphite surface by scanning tunneling microscopy are presented. The periodic modulation of surface electron density is founded. The character of this modulation is similar to the fine-scale modulation of electron density in crystal cell on graphite surface. There is various directions and scalability's overfall of height in carbon atoms' placement even in the terms of pure graphite surface. In case there are neighboring C atoms there is possibility to use this overfall's increase for explanation of the first stag of the process of carbon graphite sheet's roll.

KEY WORDS: graphite, surface, largescale structures, modulation, elementary cell, fluctuations.