

УДК 530.1:533.9

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОАТОМНЫХ СЛОЕВ 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 30 мая 2009 г.

Представлены результаты исследования и моделирования процессов формирования моноатомных слоев графита на основе данных сканирующей туннельной электронной микроскопии поверхности графита. Обнаружена периодическая модуляция электронной плотности по поверхности моноатомного слоя при моделировании ячеек 7×7 . Распределение электронной плотности по обе стороны моноатомного слоя различается и коррелирует с меньшим значением параметра гексагональной решетки. Наблюдаемые различия по направлению и масштабированию моноатомного слоя на атомарно чистой поверхности графита необходимо учитывать при анализе процессов образования и получения графена и графана.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: графит, поверхность, графен, структура, моноатомный слой, модуляция.

THE FEATURES OF FORMATION AND SIMULATION OF GRAPHITE MONOATOMIC LAYERS

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 simulation of graphite's monatomic layer formation process by data of scanning tunneling microscopy are presented. The periodic modulation of monatomic layer electron density on modeling cells is founded. Distribution to electronic density on both sides monatomic layer differs and correlates with smaller importance of the parameter hexagonal lattices. The observed differences on direction and scaling monatomic layer on atomic clean surface of the graphite are necessary to take into account at analysis of the processes of the graphene's and graphane's formation and receptions.

KEY WORDS: graphite, surface, graphene, structures, monatomic layer, modulation.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ І МОДЕЛЮВАННЯ МОНОАТОМНИХ ШАРІВ ГРАФІТУ

В.Г. Кіриченко, Е.С. Мельнікова

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високіх технологій

61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31

Представлено результати експериментальних досліджень моделювання процесів формування моноатомного шару графіту на основі даних сканувальної тунельної мікроскопії. Виявлено періодичну модуляцію електронної щільності по поверхні моноатомного шару при моделюванні ґратки 7×7 . Розподілення електронної щільності по обидві сторони моноатомного шару відрізняється та корелює з малим значенням параметра гексагональної ґратки. Спостережені розрізнення по напрямленню і масштабуванню моноатомного шару на атомарно чистій поверхні графіту необхідно враховувати при аналізі процесів утворення та отримання графену і графану.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: графіт, поверхня, поверхня, структура, моноатомний шар, модуляція.

Первоначально практический интерес к графиту и его производным был вызван острой необходимостью его использования в ядерных установках, в том числе энергетических [1]. К настоящему времени этот интерес значительно расширился вследствие разработки процессов интеркалирования графита, открытия фуллеренов и нанотрубок, создания моноатомных слоёв графена [2, 3], и их контроля с помощью СТЭМ [4]. Графен является химически активным (в отличие от родственного материала графита) и представляет собой "лист", состоящий из одного слоя атомов углерода, которые располагаются в вершинах двумерной гексагональной сетки. После предсказания существования графана, который образуется при добавлении атомов водорода к графену, он был недавно получен путем помещения в газообразный водород и пропускания через газ электрического тока [5]. Атомы водорода присоединяются к атомам углерода поочередно: один сверху "листа", другой снизу, немного деформируя плоскую структуру исходного материала. Открытие графана может найти применение в нанoeлектронике и в водородной энергетике, так как нагрев графана приводит к выделению, запасенного при его образовании, атомарного водорода.

Электронная структура атомов углерода формируется при последовательном заполнении $1s^2 2s^2 2p^2$ оболочек (рис. 1, 2) [6, 7]. В невозбужденном атоме углерода ($s^2 p^2$) электроны занимают два разных состояния $p_x = p_y$, что отвечает максимальному удалению гантельного типа орбиталей по двум взаимно перпендикулярным осям координат. Сложение p_x и p_y состояний двух электронов никак не ведёт к сферической симметрии p -электронов. В xy -плоскости могут образовываться потенциальные ямы с 4-мя вершинами над p_x и p_y орбиталями и с глубокими ямами вдоль xu направлений. Таким образом, в плоскости xu для состояний p^2 могут участвовать две связи p_x и p_y и седла вдоль биссектрис $xu < 110 >$. Это приводит к формированию 3-х связей в углеродной сетке на поверхности графита (рис. 3). Кристаллическая структура углерода в форме графита имеет

следующие хорошо известные особенности.

Графит представляет результат образования трех σ -связей длиной 1,418 Å с тремя гибридными орбиталями sp^3 каждого атома, что приводит к образованию монослоев в виде гексагональных сеток. Четвертые sp^3 -орбитали атомов углерода образуют двухэлектронные π -связи, резонирующие по гексагональным кольцам, как в бензольном кольце с полуторными связями ($\sigma + 1/2\pi$). Межатомные связи в монослое графита оказываются полуторными ($\sigma + \pi/2$), более короткими (1,418 Å), чем в алмазе (1,5445 Å), и более сильными ($E = 145,8$ ккал/моль). Простейший подход Бравэ к спайности реализуется именно в случае графита. Тем не менее видно, что скол графита приводит к модуляции спайности. Такая модуляция (гофрировка) проявляется при геометрическом построении соседних слоев (рис. 4). Модуляция (гофрировка) поверхности графита обнаружена при экспериментальном исследовании графита с помощью сканирующей туннельной микроскопии [8-10].

Между слоями, которые удалены друг от друга на большое расстояние ($c/2 = 3,354$ Å), действуют очень слабые силы Ван дер Ваальса. Слои чередуются в последовательности АВАВ (гексагональная форма) и АВСАВС (ромбоэдрическая). Слои графита легко скользят по плоскостям базиса (001). С другой стороны, гибридизация $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ приводит к образованию четырех орбиталей, направленных к вершинам тетраэдра. Именно вследствие sp^3 -гибридизации и возникновения четырех валентных σ -связей образуется ковалентная структура алмаза. Расположение атомов по двум кристаллографическим направлениям в графите и алмазе представлено на рис. 3. Если рассматривать проекции пространственных решеток графита и алмаза в направлениях [0001] и [111], соответственно, то видно их геометрическое сходство. Модуляция (гофрировка) плоских углеродных слоев графита дает структуру алмаза. Поэтому наноструктура поверхности и монослоев графита имеет определяющее значение при полиморфных и структурных превращениях.

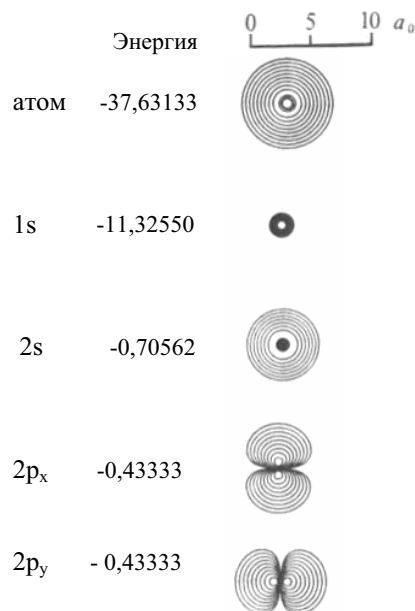


Рис. 1. Распределение электронной плотности в атоме углерода. Изолиния максимальной плотности $-1e/a_0^3$, каждая следующая изолиния соответствует уменьшению плотности вдвое, последняя изолиния $-4,9 \cdot 10^{-4} e/a_0^3$. Энергия атома и энергия орбитали указана в атомных единицах энергии ($1 \text{ а.е.э.} = 27,7$ эв) и [6].

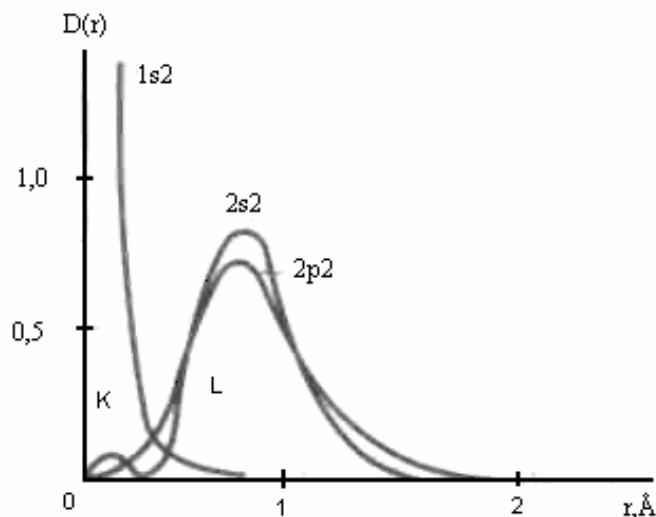


Рис. 2. Радиальные функции $D(r)$ для электронных оболочек атомов углерода. Оболочки $1s^2$ отвечают К-уровню. Электроны на 2s-оболочке вследствие отталкивания от электронов на 1s-оболочке движутся во взаимно ортонормированных плоскостях. На кривой распределения плотности вероятности нахождения электрона имеются 2 максимума. Каждую из оболочек можно характеризовать радиусом, соответствующим максимуму ее радиальной функции (орбитальный радиус для атомов С $r_0 = 0,620$ Å).

Открытый недавно графен (*Graphene*) – это монослой атомов углерода, соединённых посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку [2, 11-13]. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. Основной из существующих в настоящее время способов получения графена основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоёв графита. Он позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. С помощью атомно-силового микроскопа определяют реальную толщину плёнки (она может варьироваться в пределах 1 нм для графена при горизонтальных размерах плёнок около 10 мкм). Кусочки графена получают при воздействии на высоко ориентированный графит. Перспективной областью применения графена является его использование в суперконденсаторах для перезаряжаемых источников тока с высокой удельной энергоёмкостью [14]. Создание таких необычных монослоевых углеродных структур вызывает необходимость исследования новых

свойств моноатомных слоёв графита и их связи с особенностями электронного строения атомов углерода в модификации графита. Целью настоящей работы является исследование формирования моноатомных поверхностных слоёв графита и моделирование процессов отщепления моноатомных слоёв от поверхности графита.

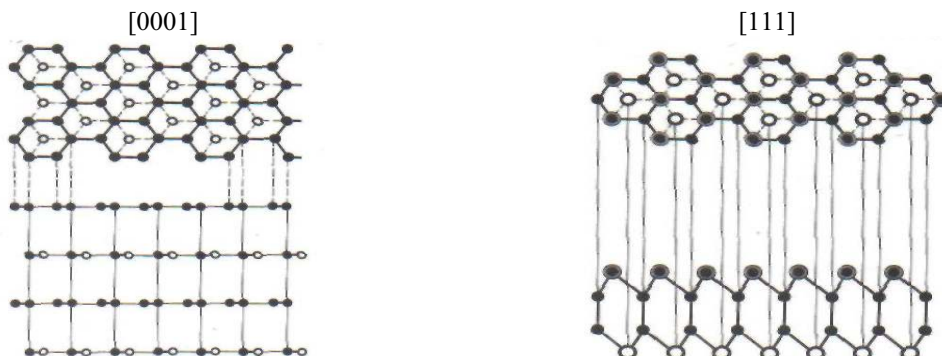


Рис. 3. Расположение атомов в графите (слева) и алмазе (справа). Различное обозначение углеродных атомов (два – для графита и три - для алмаза типа кругов) на нижней проекции показывает их разное положение в пространстве

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОАТОМНЫХ СЛОЕВ ГРАФИТА

В качестве объекта исследования использовался высокоориентированный кристалл графита. Очистку поверхности графита и одновременно образование реальной атомной поверхности кристалла слоистого типа производили скалыванием верхнего слоя кристалла непосредственно перед измерением. Исследование поверхности графита методом сканирующей туннельной микроскопии проводили при нормальных условиях на сканирующем туннельном микроскопе СТМ – 1.

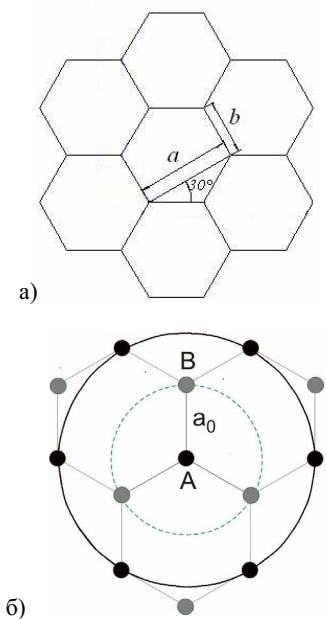


Рис. 4. а) структура графита характеризуется валентными ($\sigma+\pi/2$)-связями и параметрами a и b ; б) ближайшие атомы в окружении узла (А) решётки, сплошная окружность соответствует ближайшим соседям из этой же подрешётки кристалла (А), пунктирная окружность соответствует атомам из второй подрешётки (В)

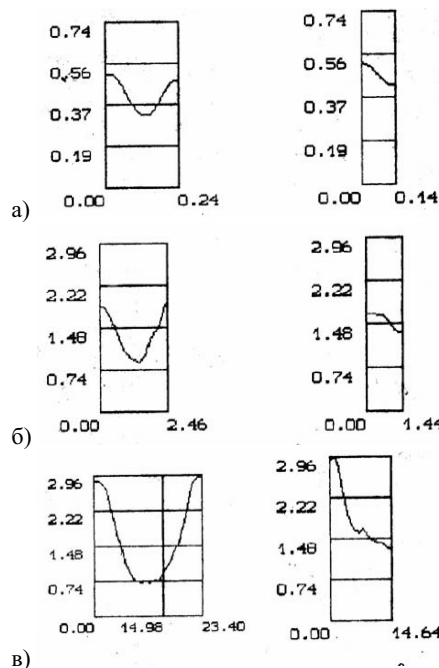


Рис. 5. Распределение электронной поверхности на поверхности графита для различных по масштабу структур: а) $a_1=2,4\text{\AA}$, $b_1=1,4\text{\AA}$; б) $a_2=24,6\text{\AA}$, $b_2=7\text{\AA}$; в) $a_3=234\text{\AA}$, $b_3=146\text{\AA}$

Направления сканирования выбирались соответственно в направлениях a и b (рис. 4 а), так как структура графита сложнее, чем требует правило ($K=8-N$) (где K -координационное число, N - номер группы). Это свидетельствует о значительной роли молекулярной связи. Значение координационного числа $K=3$ не может дать замкнутый координационный многогранник, поэтому необходим учет атомов в смежных слоях и разделение их на атомы двух сортов. В трехмерном случае один сорт атомов (1) будет иметь $K=5$ ($3+2$) с расстояниями $1,42$ и $3,39 \text{\AA}$, а второй $K=15$ ($3+12$). В двумерном случае ситуация значительно проще (рис. 4б).

На рис. 5 приведены профили распределения электронной плотности для различных по масштабу изображений участка высоко ориентированного графита в выбранных выше направлениях (рис. 4 а). Профили получены сканированием в режиме стабилизации туннельного тока при максимальном увеличении. Наблюдались упорядоченные ряды гексагональной структуры графита: шестиугольник состоит из атомов с разным уровнем локальной плотности состояний. Отметим значительные периодические отклонения в высоте положений локальных максимумов электронной плотности не только двух соседних атомов. Такие отклонения наблюдаются и на расстояниях значительно превышающих характерный размер элементарной ячейки. При этом наблюдается увеличение перепада высот при сканировании таких структур. Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм для ячеек 7×7 с помощью программы Harvard Chart XL 2,0. Полученные диаграммы отражают строение моноатомного поверхностного слоя графита.

Выберем с помощью программы верхний моноатомный слой поверхности графита. Для представления экспериментальных данных использовалась гексагональная плоская сетка (рис. 4 а). Выбирались данные по радиальной электронной плотности (рис. 5) в направлениях a и b гексагональной плоской ячейки для ячеек 7×7 . В реальном моноатомном слое кристалла графита наблюдаются отклонения атомов от равновесной электронной плотности, представленной относительно некоторой средневзвешенной плоскости, причём три ближайших соседа центрального атомов углерода отклоняются в противоположную сторону. Ближайшее окружение атомов углерода на поверхности реального кристалла графита на X-Y-шкале $0,8 \times 0,8$ нм (рис. 6) качественно совпадает с приведенными ранее данными для графена (рис. 4 б). В данном случае ячейки 7×7 отклонение пропорционально увеличению коэффициента подобия при переходе к поверхностным структурам с крупномасштабной модуляцией, как и в случае ячейки 1×1 [10].

Для элементарной ячейки графита z-компонента в направлении свободного полупространства имеет отклонение ($0,04$ нм), которые в нижнем полупространстве, т.е. в направлении второго верхнего слоя графита увеличиваются до $0,1$ нм, что обусловлено межслойными связями.

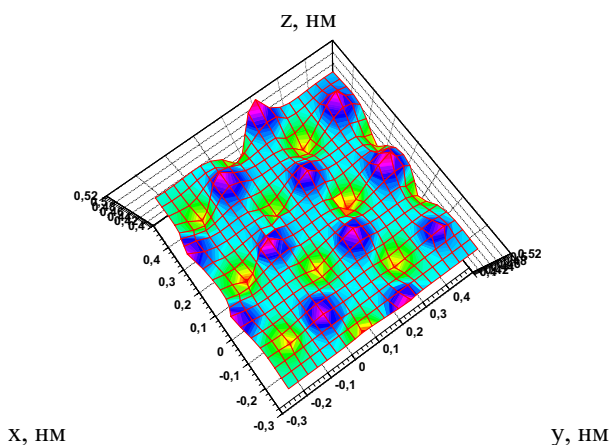


Рис. 6. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7×7 на X-Y шкале $0,8 \times 0,8$ нм. Вид сверху

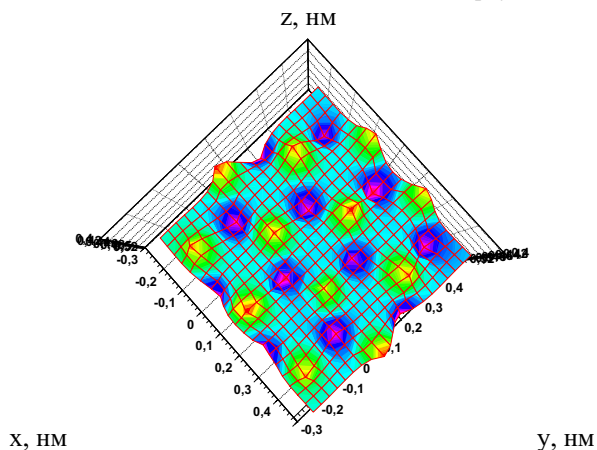


Рис. 7. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7×7 на X-Y шкале $0,8 \times 0,8$ нм. Вид снизу.

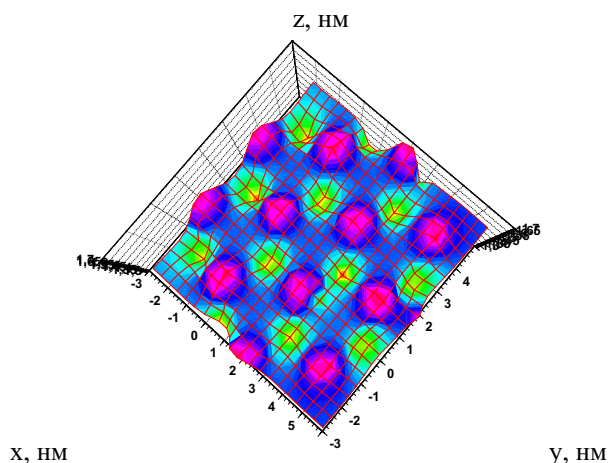


Рис. 9. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7×7 ячеек на X-Y шкале 9×9 нм. Вид сверху

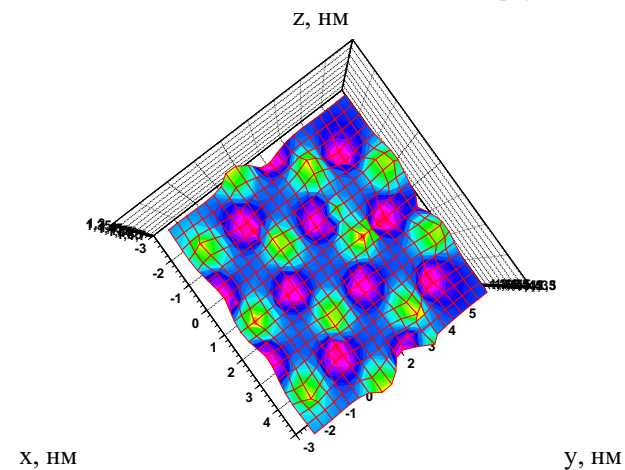


Рис. 10. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7×7 ячеек на X-Y шкале 9×9 нм. Вид снизу.

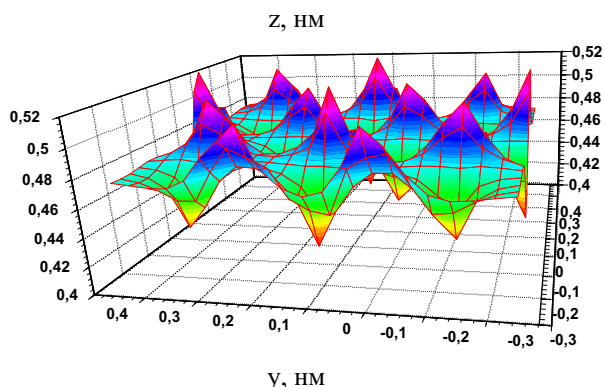


Рис. 8. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на X-Y шкале 0,8x0,8 нм. Вид сбоку в направлении оси z.

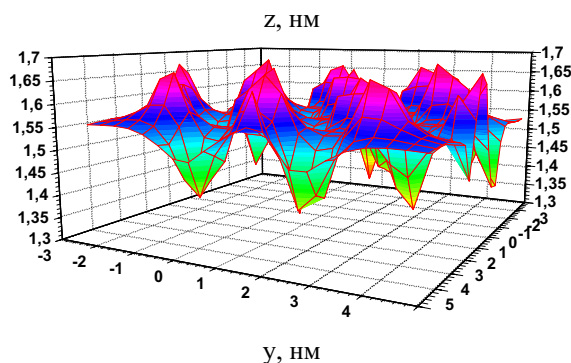


Рис. 11. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 ячеек на X-Y шкале 9x9 нм. Вид сбоку в направлении оси y.

На рис. 9-14 представлены наноструктуры моноатомного слоя высокоориентированного графита в более крупных масштабах. Обнаружена периодическая модуляция поверхностной электронной плотности (крупномасштабная гофрировка), характер которой подобен мелкомасштабной модуляции электронной плотности в пределах элементарной ячейки на поверхности графита (рис. 6-8). Важным в полученных данных является не только факт наличия вертикальной составляющей модуляции, но и подобие первичной структуры – ячейки 7x7 на X-Y шкале 0,8x0,8 нм и вторичной – структуры ячейки 7x7 на X-Y шкале 9x9 нм и ячейки 7x7 на X-Y шкале 90x90 нм – т.е. существенно наличие модуляции поверхностной компоненты электронной плотности.

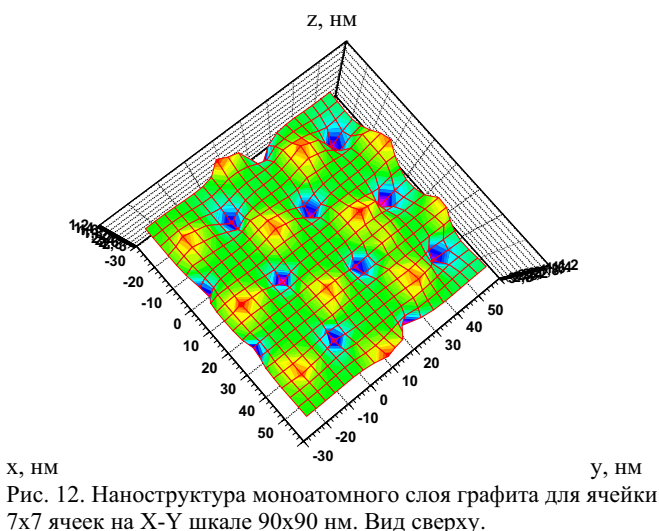


Рис. 12. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 ячеек на X-Y шкале 90x90 нм. Вид сверху.

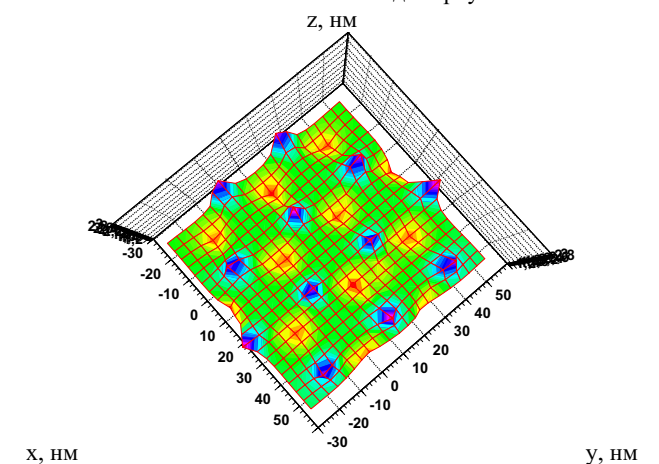


Рис. 13. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 ячеек на X-Y шкале 90x90 нм. Вид снизу.

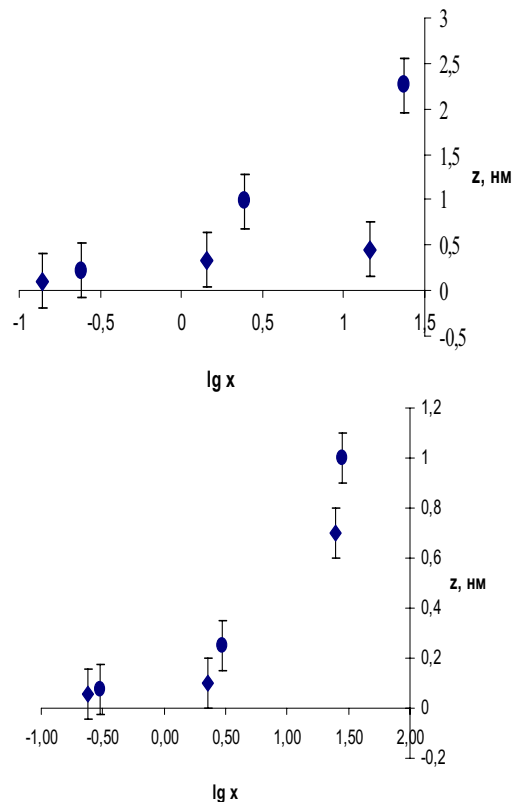


Рис. 15. Зависимости вертикального смещения Z^+ (●) и Z^- (◆) от поперечного смещения x для ячеек 1x1(вверху) и 7x7(внизу).

Для анализа этих эффектов целесообразно ввести треугольные ячейки, имеющие различные ближайшие соседи, как на рис. 4 а. Для анализа полученных данных можно ввести такие параметры: Z_+ - вертикальное смещение атомов вверх; Z_- -вертикальное смещение атомов вниз; x - поперечное смещение атомов в слое [15].

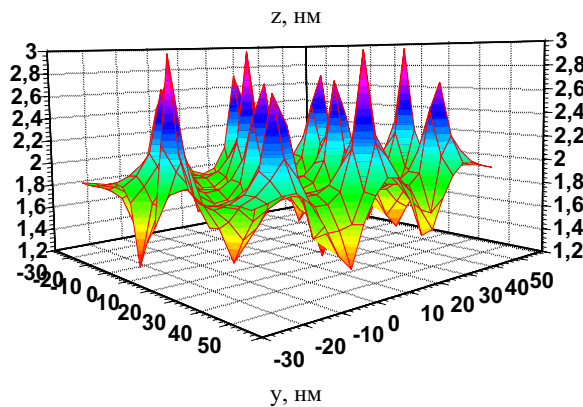


Рис. 14. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на X-Y шкале 9x9 нм. Вид сбоку в направлении оси y

трансляционной симметрии на поверхности графита, что в реальном моноатомном слое достаточно малых поперечных размеров может и не выполняться. Более того, сравнивая топографию ячеек 7x7 для различных уровней масштабирования (рис. 6, 7; рис. 9, 10; рис. 12-13) можно отметить, что при переходе к высоким уровням масштабирования заметным становится отклонение от строгой периодичности расположения групп атомов в моноатомном слое. Таким образом, возможно в данном случае проявляется нарушение трансляционной инвариантности, как в случае потери трансляционной симметрии в кластерах, содержащих от 10 до 10000 атомов [16]. Полученные результаты анализа структуры моноатомного слоя поверхности графита показывают, что реальная структура поверхности графита существенно отличается от близкой к идеальной моноатомной гексагональной сетке графена. Наблюдается хорошее геометрическое соответствие в расположении ближайших соседей как на поверхности графита, так и в сетке графена. Следует отметить, что размер ребра шестиугольника в графеновой сетке несколько больше (0,246 Å), чем на поверхности графита (0,24 Å), что возможно обусловлено межслойным взаимодействием атомов углерода в графите. Заметим, что три ближайших соседа центрального атома углерода отклоняются в противоположную сторону, что возможно объясняет комбинаторную очередность присоединения атомов водорода к графену при образовании графана.

ВЫВОДЫ

Обнаружена периодическая модуляция электронной плотности по поверхности моноатомного слоя при моделировании наноструктуры моноатомного слоя графита на базе ячеек 7x7. Распределение электронной плотности по обе стороны моноатомного слоя различается и коррелирует с коэффициентом самоподобия и значением параметра гексагональной решетки. Наблюдаемые различия по направлению и масштабированию моноатомного слоя на поверхности графита необходимо учитывать при анализе процессов образования и получения графена и графана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Клименков, Ю.И. Алексенко. Изменение свойств графита под действием облучения нейтронами // Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (1-5 июля 1955 г). - М.: АН СССР, 1955. - 322 с.
2. K.S. Novoselov *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. - 2004. - Vol. 306. - P.666.
3. H. Shioyama Cleavage of graphite to graphene // *J. Mat. Sci. Lett.* - 2001. - Vol.20. - P. 499—500.
4. Y. Zhang *et al.* Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 86. - P.121.
5. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science*. - 2009.-30.01.09.-P.27.
6. Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография. - Т. 2. - М.: Наука, 1979. - С. 16-18.
7. В.К. Григорович Металлическая связь и структура металлов. - М.: Наука, 1988.- 295 с.
8. 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.
9. Ю.В. Каменский, В.Г. Кириченко, В.М. Куклин, А.Н. Твардовский Сканирующая туннельная спектроскопия поверхности графита // *сб. "Физические явления в твердых телах"*. - Харьков, 2001.- С. 62.
10. В.Г. Кириченко, Е.С. Мельникова Формирование мультимасштабных структур на поверхности графита // *Вісник Харківського національного університета, сер. фізична "Ядра, частинки, поля"*. - 2008, №.832, вип. 4/40/. - С.67-70.
11. Y. Zhang *et al.* Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in grapheme // *Nature*. - 2005, № 438, 201 DOI:10.1038/nature04235.
12. E. Bekyarova, M.E. Itkis, Jared L. McWilliams, M.A. Hamon Robert C. Haddon. Solution Properties of Graphite and Graphene Sandip Niyogi // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - Vol. 128(24). - P.7720 — 7721.
13. T. Ando Screening Effect and Impurity Scattering in Monolayer Graphene // *J. Phys. Soc. Japan.* - 2006. - Vol. 75. - P.67.
14. S.R.C. Vivekchand; C.S. Rout, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C.N.R. Rao Graphene-based electrochemical supercapacitors // *J. Chem. Sci., Indian Academy of Sciences.* - 2008. - Vol. 120. - P. 9—13.
15. А.В. Кувшинов, О.П. Пчеляков Анализ моделей атомной структуры поверхности кремния (111)-(7x7) // *Поверхность. Физика, химия, механика.* - 1986. - № 10. - С.72-78.
16. Р.А. Андриевский, А.В.Рагуля Наноструктурные материалы. -М.:ИЦ «Академия», 2005. - 192с.