

PACS: 61.80.Ba

THE FORMATION OF TOPOLOGICAL DEFECTS ON GRAPHITE'S SURFACE

V.G. Kirichenko

*Kharkiv National Karazin University
4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine
E-mail: val_kir48@mail.ru
Received February 15, 2015*

On the basis of experimental data on scanning tunneling microscopy graphite surface on the assumption that the collective nature of the formation of atomically smooth surface of graphite in the cell (7x7) is simulated in a monoatomic layer defects such as disclination, edge dislocation and grain boundary. The simulation results from defects in the monoatomic layer of graphite are significantly different from those observed topological defects in graphene.

KEY WORDS: graphite, surface, graphen, defects

ФОРМУВАННЯ ТОПОЛОГІЧНИХ ДЕФЕКТІВ НА ПОВЕРХНІ ГРАФІТУ

В.Г. Кіриченко

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, м. Свободи, 4*

На основі експериментальних даних по скануючій тунельній мікроскопії поверхні графіту в припущенні про колективну природу формування атомарно гладкої поверхні графіту в комірниці (7x7) проведено моделювання в моноатомного шарі дефектів типу дисклінацій, крайова діслокація і межзеренного межа. Результати моделювання дефектів в моноатомного шарі графіту істотно відрізняються від спостережуваних топологічних дефектів у графені.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: графіт, поверхня, графен, дефекти

ФОРМИРОВАНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

В.Г. Кириченко

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
61022, г. Харьков, пл. Свободы, 4*

На основе экспериментальных данных по сканирующей туннельной микроскопии поверхности графита в предположении о коллективной природе формирования атомарно гладкой поверхности графита в ячейке (7x7) проведено моделирование в моноатомном слое дефектов типа дисклинация, краевая дислокация и межзеренная граница. Результаты моделирования дефектов в моноатомном слое графита существенно отличаются от наблюдаемых топологических дефектов в графене.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: графит, поверхность, графен, дефекты

Графен – 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 нанoeлектроники [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 С-О 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, характеризуются 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.

Интересной проблемой является электронный транспорт в поликристаллическом графене. Большинство макроскопических твердых тел являются поликристаллами. И квазидвумерный графен здесь не исключение: он представляет собой совокупность монокристаллических областей (зерен) с различной ориентацией кристалло-

графических осей. Эти области отделены друг от друга границами – протяженными топологическими дефектами. Теоретическому исследованию этого вопроса посвящены работы [2,3]. Простейшими дефектами, нарушающими трансляционную симметрию графена, являются изолированные 5- и 7-угольники. Более вероятна их комбинация, в результате чего формируется краевая дислокация. Периодическое повторение приводит к образованию межзеренной границы. Эта граница может быть как проводящей, так и непроводящей – в зависимости от ее ориентации относительно решетки графена. Таким образом, имеется принципиальная возможность регулировать проводимость поликристаллического графена путем контроля его микроструктуры.

Цель работы – анализ формирования регулярных двумерных структур на поверхности графита, моделирование дефектных моноатомных слоев и сравнение моделирования топологических дефектов с данными экспериментального исследования с применением сканирующей туннельной микроскопии реальной атомной поверхности высоко ориентированного графита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования использовался высоко ориентированный 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 [4]. Разрешение в горизонтальной плоскости XY меньше 1,4 Å, а по вертикали – 0,7Å. В качестве зонда использовались иглы, приготовленные способом электрохимического травления с вытяжкой. Время сканирования участков – 10 - 20 сек. Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм моноатомного слоя графита с помощью программы Harvard Chart XL 2,0, отражающих строение первого поверхностного слоя графита и связь его со вторым поверхностным слоем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлено топографическое изображение участка высоко ориентированного графита при максимальном увеличении, полученное сканированием в режиме стабилизации туннельного тока. Наблюдаются упорядоченные ряды гексагональной структуры графита: элементарная ячейка в виде шестиугольника состоит из атомов с разным уровнем локальной электронной плотности состояний. Отметим, что параметры элементарной ячейки согласуются с данными, представленными в работах других авторов. На рис. 1 приведена построенная примитивная ячейка гексагональной решетки, которая накладывалась на полученное топографическое изображение. Важным в полученных экспериментальных данных по электронной плотности на поверхности графита (рис. 2) является факт наличия модуляции вертикальной составляющей, по ребрам (a) примитивной ячейки и ребрам (b) элементарной ячейки структуры, что отображает модуляцию электронной плотности атомов на поверхности графита. Отмечаются им значительные периодические отклонения в высоте изображения двух соседних атомов (точнее – положений локальных максимумов электронной плотности).

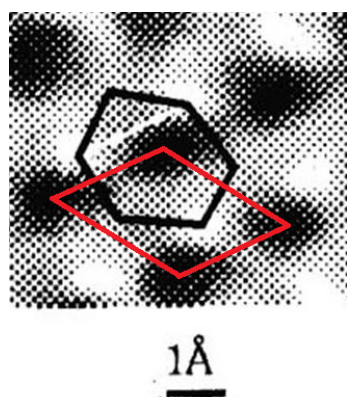


Рис.1. Изображение гексагональной решетки графита с добавленной примитивной ячейкой [4]

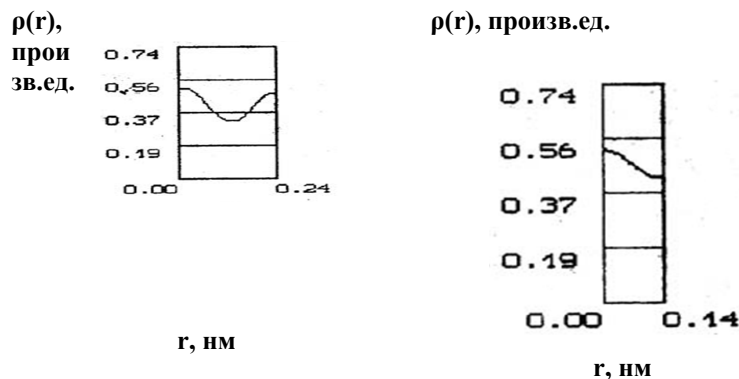


Рис. 2. Распределение электронной плотности на поверхности графита: слева - по ребру примитивной ячейки $a = 2,4\text{Å}$; справа - по ребру элементарной ячейки $b=1,4\text{Å}$ [4]

Полученные экспериментальные данные (рис. 2) были использованы при построении трехмерных диаграмм моноатомного слоя графита для ячеек 7x7 с помощью программы Harvard Chart XL 2,0. Полученные диаграммы отражают строение моноатомного поверхностного слоя графита. Элементарная ячейка сверхструктуры (7x7) содержит 12 атомов в первом моноатомном слое, как и в случае реконструкции поверхности кремния или германия [5]. Если принять, что структура (7x7) формируется из атомно-гладкой поверхности (1x1), то из первого полностью заполненного слоя необходимо удалить и встроить в ступени 80-90% атомов. Эти атомы образуют вакансии во втором слое. Исключение составляют группы из 12 атомов первого слоя, то есть ячейки

7x7. Поэтому эти ячейки можно рассматривать как атомно-гладкие.

С помощью программы Harvard Chart XL 2,0 выбирали верхний моно атомный слой поверхности графита. Для представления экспериментальных данных использовалась гексагональная плоская сетка. Выбирались данные по радиальной электронной плотности в направлениях a и b гексагональной плоской ячейки для ячеек 7x7. В реальном моно атомном 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 0,8x0,8 нм (рис. 3) качественно совпадает с приведенными ранее данными для графена (рис.2). В данном случае ячейки 7x7 отклонение пропорционально росту коэффициента подобия при переходе к поверхностным структурам с крупномасштабной модуляцией, как и в случае ячейки 1x1.

В ячейках (7x7) в моноатомном слое графита, как и положено, насчитывается 12 атомов углерода в верхнем, относительно срединной плоскости, слое (рис.4).

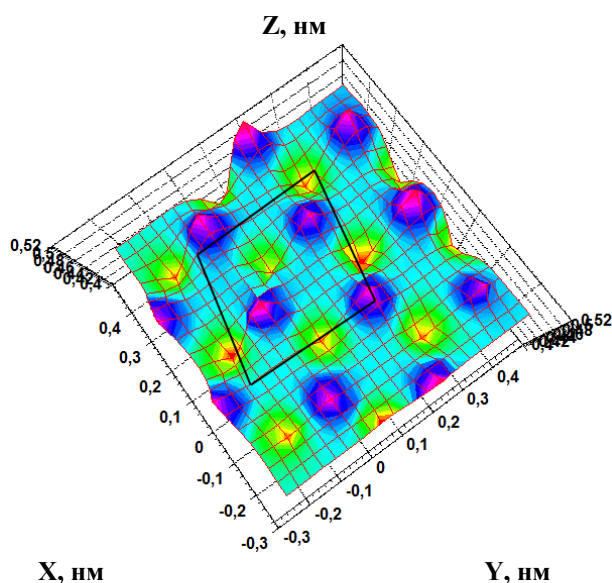


Рис. 3. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на X-Y шкале 0,8x0,8 нм. Ячейка 7x7 выделена многоугольником. Вид сверху

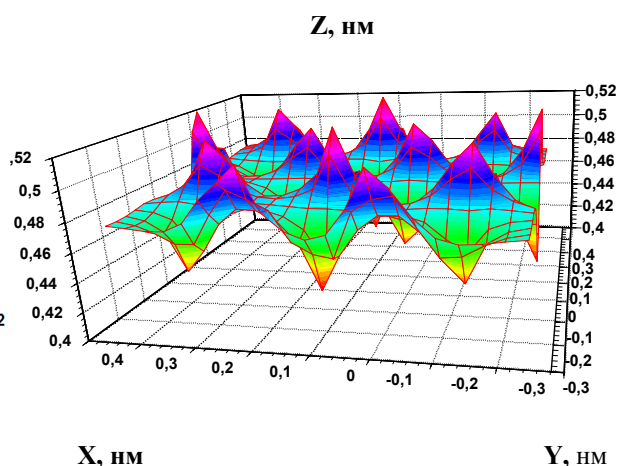


Рис. 4. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на X-Y шкале 0,8x0,8 нм. Вид сбоку в направлении оси Y

Полученные результаты для моноатомного слоя 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 объясняет комбинаторную очередность присоединения атомов водорода к графену при образовании графена.

С большой долей вероятности можно считать, что простейшими дефектами, нарушающими трансляционную симметрию моноатомного слоя графита, по аналогии с графеном, являются изолированные ячейки в форме 5- и 7-угольников [2]. Но образование таких дефектов энергетически невыгодно, поскольку требует довольно сильного искажения гексагональной структуры. Гораздо более вероятна их комбинация, в результате чего формируется краевая дислокация, а при периодическом повторении «дефектов 5-7» образуется межзеренная граница. Таким образом, предполагается следующая последовательность топологического беспорядка в графене: 5-угольник (положительно заряженная дисклинация); - 7-угольник (отрицательно заряженная дисклинация); - краевая дислокация; - межзеренная граница, образованная периодически расположенными дислокациями.

В моноатомных слоях графита атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников. Формирование каркасных углеродных наноструктур из фрагментов моноатомных слоев основано на добавлении в эти слои топологических дефектов, т. е. перестройки слоя, так что кроме гексагонов в его структуре появляются четырех-, пяти-, семи- или восьмиугольники. Искривление графеновой плоскости, вызванное топологическими дефектами, может быть положительным или отрицательным. Искривление слоя четырехугольником или пентагоном (т. е. топологическими дефектами 4 и 5 соответственно) принято называть положительным. Деформация слоя топологическими дефектами, число сторон у которых больше шести, считается отрицательной. Топологические дефекты могут быть простыми или комбинированными.

Сравним топологию формирования дефектов в поверхностном моноатомном слое графита и в слое графена. Выберем самый простой способ формирования дефектных структур: последовательное удаление отдельных соседних атомов, с учетом того, что они уже смещены относительно срединной плоскости углеродного листа в разные стороны. По всей видимости этот эффект отсутствует в графене. Начнем эту процедуру с удаления атома углерода из верхнего слоя и будем использовать программу Harvard Chart XL 2,0. Исходными данными являются данные рис. 2. Результаты устранения первого одного атома углерода приведены на рис. 5а в сравнении с правильным 5 – угольником в дефектном графене (рис. 5б). Видно, что действительно формируется 5 – угольник, а с учетом нижнего атома из соседней ячейки можно получить и 7-угольник. Отличие от графена в том, что мы получили многоугольники неправильной формы. Как и в случае графена этот простейший дефект можно представить в виде дисклинации с общим положительным зарядом.

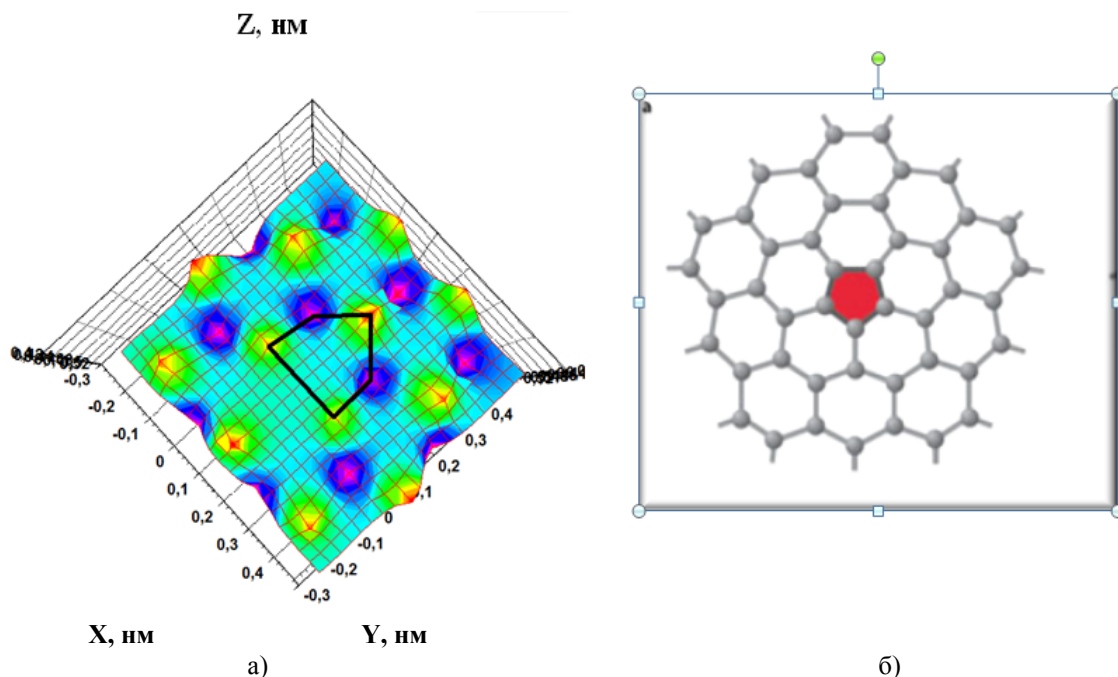


Рис.5. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на X-Y шкале 0,8x0,8 нм, без 1-го атома, неправильный 5-угольник

а) вид сверху, б) графен: 5-угольник (положительно заряженная дисклинация) [2]

Перейдем к следующему этапу формирования дефектов – удалим два соседних атома углерода, один – из верхнего слоя, второй из нижнего слоя (рис. 6).

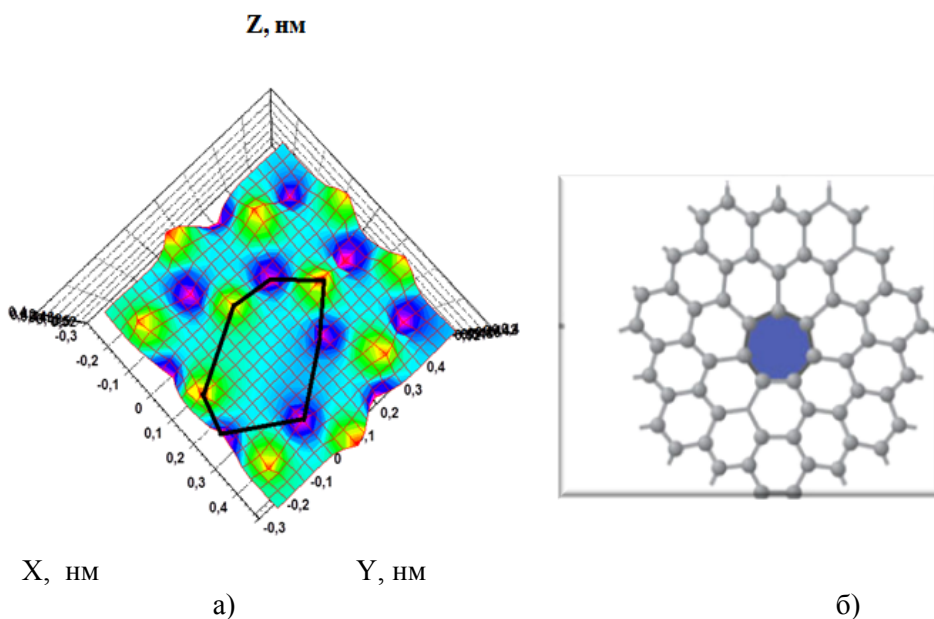


Рис. 6. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на X-Y шкале 0,8x0,8 нм, без 2-х атомов. а) вид сверху, б) графен: 5-угольник (отрицательно заряженная дисклинация) [2]

Видно, что получили 7 – угольник неправильной формы, по сравнению со случаем графена, где формируется 7 – угольник правильной формы (рис. 6б).

После удаления очередного верхнего атома, т.е. в сумме 3 – х атомов углерода можно наблюдать краевую дислокацию в плоскости параллельно оси y (рис. 7а), как и в случае графена (рис. 7б).

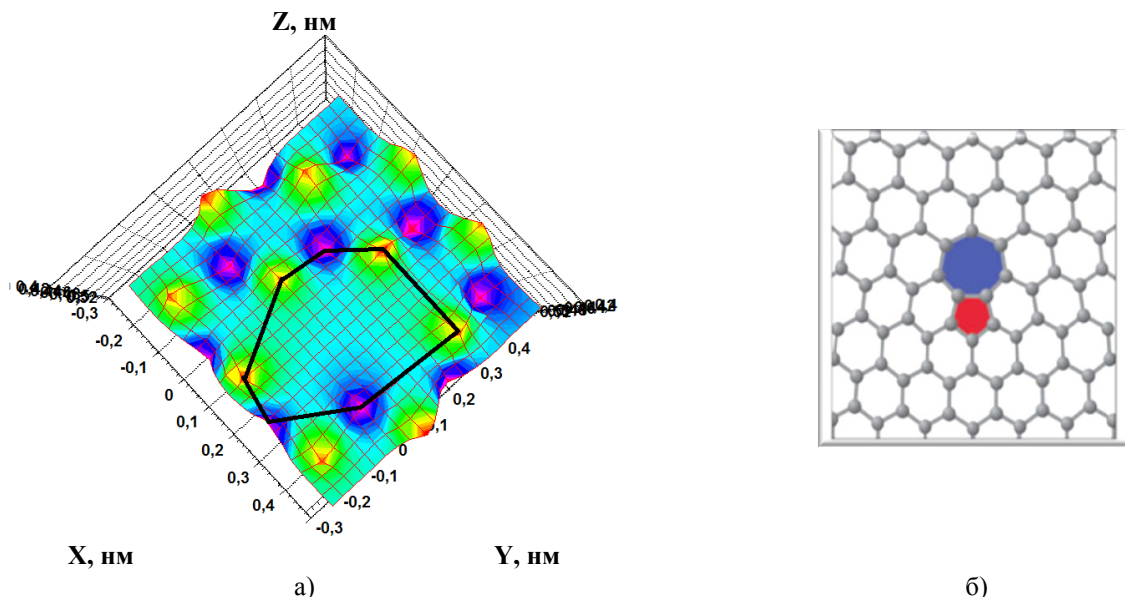


Рис. 7. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7×7 на X-Y шкале $0,8 \times 0,8$ нм, без 3 - х атомов.
а) вид сверху, б) графен - краевая дислокация [2]

И наконец, после удаления 4-х атомов наблюдаем уширенную межзерненную границу (рис. 8а) по сравнению со случаем графена (рис.8б).

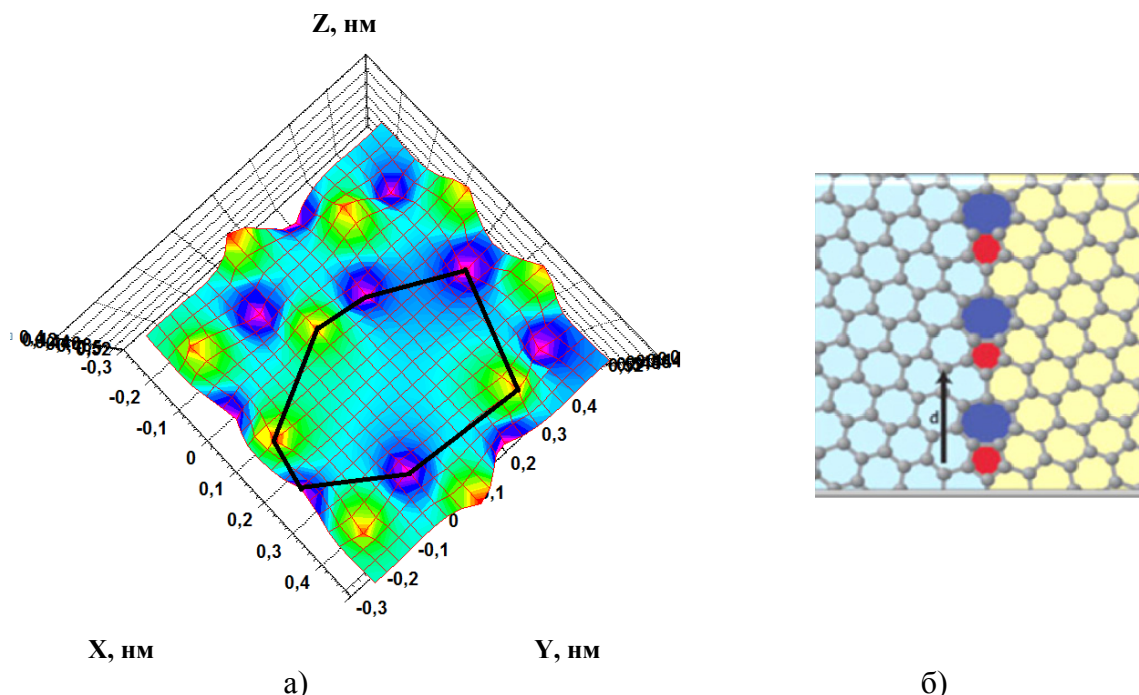


Рис.8. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7×7 на X-Y шкале $0,8 \times 0,8$ нм, без 4х атомов
а) вид сверху, б) графен: межзеренная граница, образованная периодическими дислокациями [2]

Таким образом, в результате моделирования структуры моноатомных слоев графита, содержащих топологические дефекты, установлено, что топологические дефекты слоя могут быть точечными или линейными. Точечные дефекты деформируют только локальную область слоя и могут быть добавлены в уже сформировавшийся слой. Линейные топологические дефекты могут формироваться только в процессе роста слоя. Дефекты кристаллической структуры моноатомных слоев графита частично относятся к группе дефектов, связанных с наличием оборванных межатомных связей и характеризующихся нарушенным относительным расположением атомов уже в первой координационной сфере [6]. Дефекты этой группы могут быть точечные (вакансии, встроен-

ные атомы), линейные (дислокации) или поверхностные (межкристаллические границы, поверхность кристаллов). Наиболее вероятно формирование дефектов связанных с нарушением только дальнего порядка расположения атомов в структурах, т.е. дефектов упаковки слоев и топологических дефектов слоев структур. Топологические дефекты слоев могут значительно изменять свойства и являются причиной формирования структур, отличающихся от исходных бездефектных структур. В подавляющем большинстве случаев реальные графеновые листы содержат топологические дефекты кристаллической решетки, которые существенным образом влияют на прочность и другие механические характеристики графена [7].

ВЫВОДЫ

На основе экспериментальных данных в предположение о коллективной природе формирования атомарно гладкой поверхности графита в пределах элементарной ячейки (7x7) проведено моделирование простейших дефектов в моноатомном слое графита типа дисклинация, краевая дислокация и межзеренная граница. Результаты моделирования простейших дефектов в моноатомном слое графита существенно отличаются от наблюдаемых топологических дефектов в графене.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novoselov K.S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. – 2004. – Vol.306. – P.666. DOI:10.1126/ science.1102896.
2. Yazyev O.V., Louie S.G. Electronic transport in polycrystalline grapheme // *Nature Materials*. – 2010. – Vol. 9. – P.806-809.
3. Yazyev O.V., Louie S.G. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries // *Phys. Rev. B*. 2010. –Vol. 81. – P. 195420.
4. Kirichenko V.G., Mel'nikova E.S. Osobennosti struktury nanometriceskikh poverhnostnyh sloev grafita // *The Journal of Kharkiv National University, physical series "Nuclei, Particles, Fields"*. – 2009. – No.878. – Iss.4(44). - S.79-85.
5. Ramstad A., Brocks G., Kelly P.J. Theoretical study of Si (100) surface reconstruction // *Phys. Rev.* – 1995. – Vol.51, No.20. - P.14504.
6. Belenkov E.A., Zinatulina Ju.A. Topologicheskie defekty grafenovyh slojov // lib.csu.ru/vch/126/005.pdf.
7. Kochnev A.S., Ovid'ko I.A., Semenov B.N. Mehanicheskie harakteristiki grafena s ansambljami 5-8-5 defektov vysokoj plotnosti // *Materials Physics and Mechanics*. - 2014. – Vol. 21. – P.275-282.