

Зондовая микроскопия поверхности графита с атомным разрешением

О.В.Синицына, И.В.Яминский

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах

119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0998

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–1009

Рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований поверхности графита методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии. Особое внимание уделено механизмам формирования изображений с атомным разрешением. Обсуждены причины несовпадения изображений поверхности графита, полученных указанными методами, с ее реальной топографией.

Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

I. Введение	27
II. Кристаллическая структура графита	28
III. Визуализация атомной структуры поверхности графита	28
IV. Дефекты на поверхности графита	32
V. Заключение	34

I. Введение

Область применения графита чрезвычайно широка. Его используют для создания инертных электродов, замедлителей нейтронов, рентгеновских монохроматоров, прочных и термостойких покрытий для ракет. Развитие техники стимулировало разработку новых технологий производства графита, а также интенсивное изучение его химических и физических свойств. К началу 1970-х годов считалось, что графит изучен достаточно полно; накопленные данные были обобщены в ряде публикаций (см., например,^{1–3}).

В 1980-х годах были изобретены мощные устройства для изучения поверхностей, такие как сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)⁴ и атомно-силовой микроскоп (АСМ).⁵ Исследование графита новыми зондовыми методами дало поразительные результаты: его СТМ- и АСМ-изображения не совпадали с реальной топографией, при сканировании наблюдался только каждый второй атом углерода. Чтобы объяснить этот факт, в течение нескольких десятков лет было проведено множество исследований. Несмотря на большой

объем накопленного экспериментального материала, до сих пор нет единого мнения о механизме формирования СТМ-изображения с атомным разрешением.

Кристаллы графита оказались удобными объектами для бурно развивающейся зондовой микроскопии. Они имеют слоистое строение и при скалывании образуют стабильные на воздухе атомно-гладкие поверхности значительной протяженности, поэтому их удобно использовать в качестве подложек для исследования кластеров, молекул и пленок. Графит — один из немногих материалов, на котором удалось достичь атомного разрешения изображений, полученных при нормальных условиях на воздухе.

В настоящее время зондовые методы играют ключевую роль в исследованиях поверхностей. В наноструктурах доля поверхностных атомов сравнима с их объемным содержанием, поэтому зондовая микроскопия — незаменимый метод в нанотехнологии. Зондовые микроскопы позволяют получать изображения в жидких средах, что особенно ценно при изучении биологических объектов. Однако СТМ- и АСМ-изображения могут и не совпадать с топографией поверхности изучаемых объектов. Трудности в интерпретации изображений поверхности графита свидетельствуют о том, что при исследовании более сложных систем могут быть допущены серьезные ошибки.

В данном обзоре детально проанализированы изображения атомной структуры графита, полученные с помощью СТМ и АСМ в контактном и динамическом режимах. (В контактном режиме зонд постоянно соприкасается с поверхностью, в динамическом — зонд колеблется в резонансе и его контакт с поверхностью происходит периодически; в динамическом режиме удается минимизировать силу трения.) Обсуждены механизмы формирования таких изо-

О.В.Синицына. Студентка факультета наук о материалах МГУ.
e-mail: sinitsyna@gmail.com

И.В.Яминский. Доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ. Телефон (495) 939–1009, e-mail: yaminsky@nanoscopy.org
Область научных интересов авторов: сканирующая зондовая микроскопия, физика и химия поверхности и наноструктур, полимеры и биополимеры, аналитическая бионаноскопия.

Дата поступления 25 августа 2005 г.

бражений. Отдельный раздел посвящен визуализации дефектов на поверхности графита и исследованию их свойств зондовыми методами.

II. Кристаллическая структура графита

Графит — одна из аллотропных модификаций углерода, наиболее устойчивая в нормальных условиях. Графит состоит из плоских углеродных слоев, которые сдвинуты друг относительно друга таким образом, что атомы углерода образуют гексагональную плотнейшую упаковку (рис. 1,а). Пространственная группа симметрии графита $P6_3/mmc$, параметры элементарной ячейки: $a = 2.4612$, $c = 6.7078 \text{ \AA}$.⁶ Ячейка содержит 4 атома. В слое два соседних атома углерода не являются эквивалентными (см. рис. 1,б). Три атома из шести имеют соседей в слое, лежащем ниже (позиция А). Другие три атома углерода располагаются над дырками (центрами шестиугольников, позиция В). Между соседними слоями действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы, обуславливающие анизотропию свойств графита. Вдоль слоев электро- и теплопроводность значительно выше, чем в поперечном направлении (табл. 1). Из-за непрочности связи между слоями графит легко скалывается.

В природе кристаллы графита высокого качества встречаются редко, и в настоящее время большинство исследований проводят на высокоориентированном пиролитическом графите, который получают путем пиролиза газообразных углеводородов при температурах выше 2000°C .^{2,7,8} Такой графит является поликристаллическим, однако направления осей c всех кристаллитов почти совпадают (средний угол разориентации кристаллитов для пиролитического графита высокого качества составляет 0.4° , размеры кристаллитов могут достигать нескольких десятков микронметров).

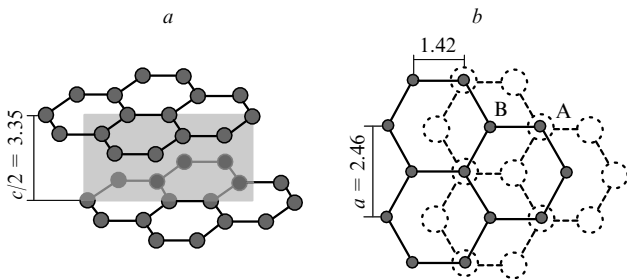


Рис. 1. Кристаллическая структура графита. Параметры решетки указаны в ангстремах; a, b — см. в тексте.

Таблица 1. Значения электрического сопротивления и теплопроводности высокоориентированного пиролитического (ВОПГ) и монокристаллического графита.²

Параметр	ВОПГ	Монокристалл графита
Сопротивление, Ом·м		
вдоль слоев	$3.5 \cdot 10^{-7} - 4.5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
перпендикулярно слоям	$1.5 \cdot 10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-2}$
Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹		
вдоль слоев	1600–2000	200–500
перпендикулярно слоям	7–9	40–80

III. Визуализация атомной структуры поверхности графита

1. Сканирующая туннельная микроскопия

Изображения поверхностей графита с атомным разрешением получены с помощью СТМ в различных условиях: в высоком вакууме^{9–11} (рис. 2, размеры кадра в оригинальной работе не приведены), на воздухе^{12–15} и в воде.^{13,16} Истинность атомного разрешения подтверждается возможностью с помощью СТМ визуализировать дефекты в атомной структуре графитового слоя (рис. 3).

Можно выделить две основные особенности СТМ-изображений поверхности графита:^{18–21} большую гофрировку поверхности (от 0.8 (см.^{22,23}) до 24 Å (см.²⁴)) и асимметрию максимумов, соответствующих атомам углерода в позициях А и В.

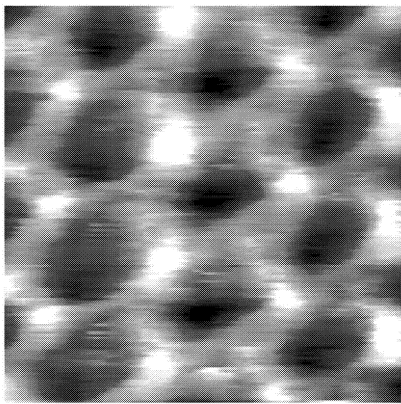


Рис. 2. Топографическое изображение графита, полученное с помощью СТМ в высоком вакууме при 4.2 К.¹¹

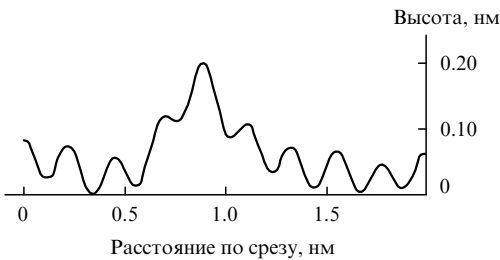
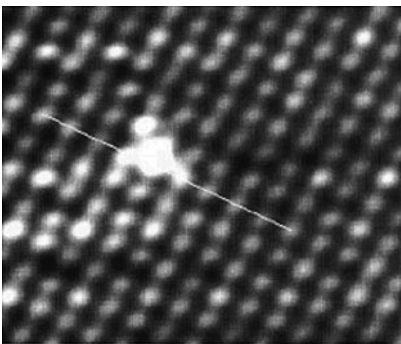


Рис. 3. Дефект, образованный на поверхности графита при ее бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 60 эВ.¹⁷ Изображение получено в режиме постоянного тока, $U = -36 \text{ мВ}$, $I = 0.5 \text{ нА}$, частота сканирования 10 Гц.

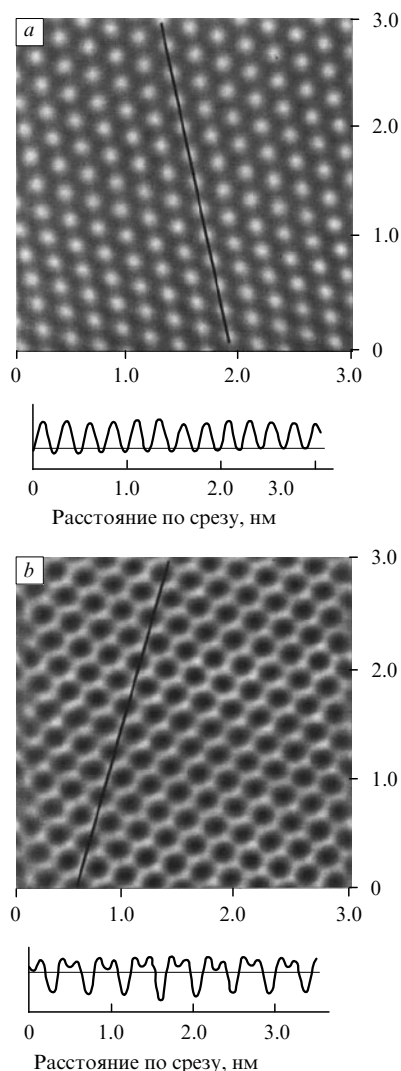


Рис. 4. Изображения поверхности ВОПГ с атомным разрешением, полученные с помощью СТМ ($U = 20$ мВ, $I = 1$ нА).¹⁴ Частота сканирования 61 (a) и 122 Гц (b).

По данным экспериментов по рассеянию гелия реконструкции поверхности графита не происходит, ее гофрировка составляет $0.2 \text{ \AA}$. Завышенные значения гофрировки, установленные по данным сканирующей туннельной микроскопии, объясняют как особенностями электронного строения графита,^{13, 25} так и воздействием иглы микроскопа на поверхность при сканировании.^{24, 26, 27} Увеличение напряжения между образцом и иглой приводит к уменьшению значений гофрировки.^{9, 28}

Большой интерес представляет вторая особенность СТМ-изображений поверхности графита — неэквивалентность максимумов, соответствующих соседним атомам углерода.^{14, 29} В одних экспериментах асимметрия оказывается настолько большой, что удается зарегистрировать только три атома из шести (на рис. 4, a видна треугольная решетка), в других случаях наблюдаются все шесть атомов с одинаковой интенсивностью (на рис. 4, b видны углеродные шестиугольники).

Существует несколько теорий асимметрии.

1. Согласно теории Томанека с соавт.,^{15, 30} асимметрия туннельного тока при низких напряжениях связана с различием локальной плотности состояний, которое в случае графита определяется межслоевым взаимодействием и

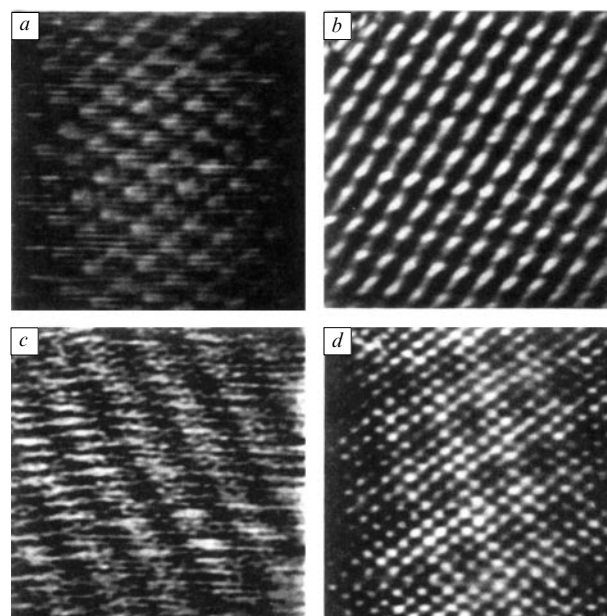


Рис. 5. Изображения поверхности интеркалята C_8K , полученные с помощью СТМ.³⁰

a — режим постоянной высоты ($5 \times 5 \text{ nm}^2$, $I = 3.5 \text{ nA}$, $U = -20 \text{ мВ}$), видна гексагональная сверхрешетка 2×2 ; b — режим постоянного тока ($5 \times 5 \text{ nm}^2$, $I = 5 \text{ nA}$, $U = -50 \text{ мВ}$), видна гексагональная сверхрешетка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$; c — режим постоянного тока ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $I = 10 \text{ nA}$, $U = -19 \text{ мВ}$), видна сверхрешетка с периодом 3.3 нм ; d — режим постоянной высоты ($5 \times 5 \text{ nm}^2$, $I = 3.5 \text{ нА}$, $U = -20 \text{ мВ}$), видна орторомбическая сверхрешетка с периодом 0.95 нм .

структурной неэквивалентностью атомных позиций. Расчеты показали,³¹ что максимумы на СТМ-изображении соответствуют атомам в позиции В. Асимметрия туннельного тока, согласно этой теории, должна уменьшаться с увеличением напряжения, но не должна зависеть от полярности приложенного к образцу напряжения. Это было подтверждено экспериментально.^{15, 30} Для интеркалятов щелочных металлов, в которых углеродные слои располагаются строго друг под другом и все атомы графита являются эквивалентными, было предсказано отсутствие асимметрии.

На СТМ-изображениях интеркалятов щелочных металлов (Li, K, Rb, Cs) выявлены различные решетки, периоды которых определяются порядком расположения атомов, внедренных в межслоевое пространство (рис. 5).^{23, 31} Данная особенность затрудняет анализ асимметрии атомов углерода.

Визуализировать решетку графита удалось в случае акцепторных соединений внедрения.³² Так, при изучении графита, интеркалированного MoCl_5 , в пределах одного кадра получены разные типы решеток: тригональная решетка максимумов для неинтеркалированных областей и сетка шестиугольников для областей, содержащих молекулы пентахлорида молибдена в первом межслоевом пространстве (рис. 6).³³

В рамках теории Томанека с соавт. отсутствие асимметрии можно объяснить сдвигом в процессе сканирования верхнего слоя относительно слоев, лежащих ниже. Действительно, изменение характера изображений в большинстве случаев сопряжено с изменением условий сканирования на более «жесткие»,¹⁴ а именно с увеличением туннельного тока или уменьшением туннельного напряжения между иглой и образцом. Кроме того, в одном эксперименте¹⁴ наблюдалась

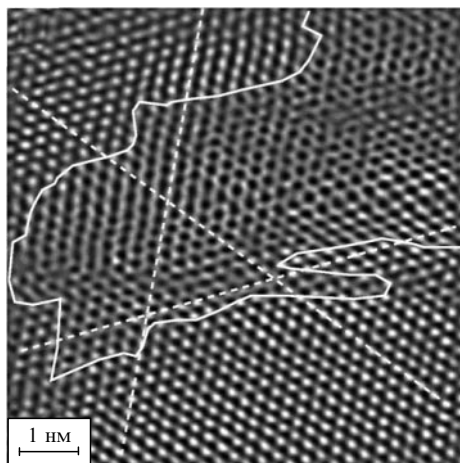


Рис. 6. Изображение поверхности ВОПГ с интеркалированным MoCl_5 , полученное с помощью СТМ в режиме постоянной высоты.³³

смена типа изображения при изменении скорости сканирования в режиме постоянной высоты (см. рис. 4).

Эволюцию изображения поверхности графита в процессе сканирования наблюдали авторы работы³⁴. При первых сканированиях была выявлена асимметрия максимумов ($A : B = 4 : 7$). При последующих сканированиях происходило постепенное изменение типа изображения вплоть до полного исчезновения асимметрии между максимумами. Однако в дальнейшем максимумы стали опять асимметричными с минимальным соотношением $A : B$. Возможно, изменение картины во время сканирования связано со скольжением поверхностного слоя относительно слоев, лежащих ниже. Легче всего смещение слоя должно происходить вблизи дефекта (дислокации, вакансии). Так как сканируется очень маленький участок, то вероятность его нахождения вблизи дефекта весьма небольшая. Этим можно объяснить редкое появление сотообразной структуры.¹⁴

2. Основное положение теории, альтернативной теории Томанека, заключается в том, что позиции A и B различаются своей жесткостью.³⁵ Иными словами, для сдвига атома углерода, находящегося в позиции B , по направлению, перпендикулярному к поверхности, нужно затратить больше энергии, чем для сдвига в этом же направлении атома, находящегося в позиции A , т.е. позиция B является более «жесткой». Механическое воздействие иглы СТМ на поверхность графита может привести к деформации слоя и к локальному изменению размера туннельного барьера, поэтому в случае действия сил отталкивания максимумы на изображениях должны соответствовать наиболее жестким позициям. Поскольку атомы вещества иглы (W , Pt , Ir) обычно имеют достаточно большой радиус (порядка стороны углеродного шестиугольника), то необходимо учитывать взаимодействие зонда не только с атомом углерода, непосредственно расположенным под ним, но и с соседними атомами. В этом случае наиболее «жесткой» может оказаться позиция в центре шестиугольника, при этом максимумы детектируемой величины на изображении будут соответствовать дыркам.²²

Если различие туннельного тока обусловлено в основном «жесткостью» позиций, то появление на СТМ-изображении всех шести атомов с одинаковой интенсивностью можно объяснить подбором «мягких» условий съемки, при которых деформация поверхности минимальна. Например, к игле может прицепиться маленькая частица графита, или расстояние между зондом и образцом может оказаться достаточно большим.²²

3. Асимметрия атомов углерода обусловлена образованием волн зарядовой плотности.³⁶ Однако, согласно данной теории, значения асимметрии должны зависеть от полярности туннельного напряжения, а это противоречит экспериментальным данным.

4. Туннелирование может происходить через локальные поверхностные состояния. В этом случае причиной изменения вида изображения при варьировании туннельного тока всего на несколько десятых наноампер может быть наличие адсорбата на поверхности графита.³⁷

Основываясь на теориях 1 и 2, различие интенсивностей максимумов, соответствующих атомам углерода в позициях A и B , можно объяснить влиянием слоя графита, лежащего ниже. В соответствии с теорией 2 такое влияние проявляется вследствие деформации поверхности зондом. С учетом этого можно предположить, что при сканировании графена (монослоя графита) асимметрия атомов будет отсутствовать. Однако такой вывод противоречит данным работы³⁸, авторами которой получено СТМ-изображение монослоя графита на поверхности $Pt(111)$ с атомным разрешением: наблюдались только три атома из шести. Получить изолированные монослои графита очень сложно,³⁹ поэтому к настоящему времени свойства графена остаются практически не изученными. Возможно, что СТМ-изображения поверхности графита определяются свойствами только одного слоя.

2. Атомно-силовая микроскопия

Изображения атомной структуры графита, полученные в контактном и динамическом режимах работы АСМ, принципиально различаются. В контактном режиме можно детектировать только элементарную ячейку графита в целом (рис. 7). Зато измерения можно проводить на воздухе при комнатной температуре.^{41–43} В контактном режиме доминируют силы трения, поэтому этот вариант АСМ является незаменимым инструментом в нанотрибологии.

Иная картина наблюдается в случае динамического АСМ. Данным методом на поверхности графита могут быть визуализированы отдельные атомы. Однако предельных разрешений можно достичь только в условиях высокого вакуума, гелиевых температур и хорошей виброизоляции.^{44,45} Это связано с тем, что поверхность графита достаточно инертна по сравнению с ионными поверхностями или поверхностями с «болтающимися» связями. Силы, дейст-

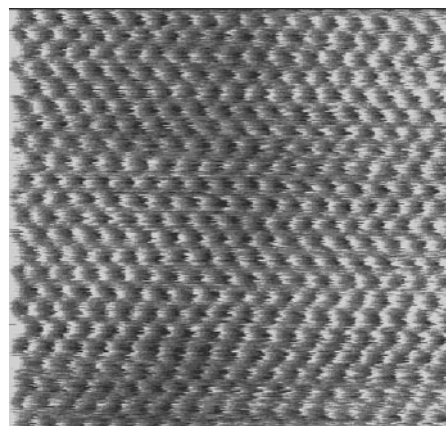


Рис. 7. Изображение поверхности ВОПГ, полученное с помощью АСМ в контактном режиме при детектировании сил трения.⁴⁰ Нормальная компонента силы 40 нН, частота сканирования 30 Гц.

вующие на иглу вблизи поверхности графита, составляют ~ 100 пН.

Рассмотрим основные механизмы формирования АСМ-изображений графита, полученных в контактном режиме, а именно при движении иглы с залипанием^{43, 46, 47} и при сканировании поверхности модифицированным зондом (чешуйка графита присоединена к кончику иглы).^{48–50} В ряде теоретических работ рассмотрено влияние геометрии зонда на процесс сканирования.^{46, 51–53}

Проанализируем причины, по которым игла, находящаяся в контакте с поверхностью графита, движется с залипанием. Следуя работе⁴⁶, рассмотрим зависимость потенциальной энергии системы одноатомная игла – монослой графита от положения иглы по отношению к образцу. Виртуальное сканирование происходит в режиме постоянной высоты, равной $-6 \text{ \AA}$, т.е. нормальная компонента силы, действующей между поверхностью и кончиком иглы, отталкивающая. При сканировании достаточно жестким кантилевером (в данной модели константа жесткости была равна $1.3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$) потенциальная энергия системы имеет один минимум. В случае мягкого кантилевера возникает дополнительный локальный минимум, переход из которого в основной минимум сопровождается скачкообразным изменением силы трения. Игла залипает в центрах углеродных шестиугольников, а ее переход от центра одного шестиугольника к центру другого происходит скачкообразно.^{43, 46} Непрерывное движение возможно в случае кантилевера с большой жесткостью или в случае более «гладкого» потенциала взаимодействия иглы с поверхностью, однако эти условия в эксперименте не реализуются.^{40, 46}

Расчеты показали,⁵⁴ что игла, состоящая из одного атома, воздействуя на поверхность графита с силой ~ 1 нН, приводит к ее прогибу на $1 \text{ \AA}$. Деформируются только три первых слоя, искривление поверхности исчезает на характерной длине $\sim 10 \text{ \AA}$. Влияние многоатомной иглы должно сказываться на большей площади поверхности графита.⁵⁵ Возможны ситуации, когда игла в целом притягивается к поверхности, но ее конечный атом находится под действием сил отталкивания, при этом возможна пластическая деформация поверхности графита.⁵²

Если измерения проводить в жидкости, то можно уменьшить вклад далекодействующих макроскопических сил, обусловленных взаимодействием периферийных атомов зонда с поверхностью графита. Авторы статьи⁵⁶ полагают, что в таких условиях можно получать более стабильные изображения, хотя контраст изображений, полученных в жидкости, меньше, чем полученных в вакууме (разность высот максимумов и минимумов составляет 0.39 и $0.6 \text{ \AA}$ соответственно).

Периодическое изменение силы трения при сканировании можно также объяснить модификацией иглы графитовой чешуйкой, находящейся на поверхности образца. Сила трения в ~ 1 нН, возникающая при сдвиге модифицированного зонда в новое положение равновесия, обеспечивается за счет взаимодействия с поверхностью образца кластера (чешуйки), состоящего из ~ 100 атомов углерода. Радиус контактной области не превышает 1 нм .⁵⁰ Вдоль направления $\langle 12\bar{3}0 \rangle$ чешуйка графита перемещается вместе с зондом прямолинейно. При сканировании в других направлениях, по данным одних авторов, игла вместе с чешуйкой движется зигзагообразно,⁵⁰ по данным других, — частица графита ориентируется в соответствии с направлением прямолинейного движения иглы.⁴⁹ В этих случаях по виду АСМ-изображений можно определить, произошла ли модификация иглы.⁵⁰ Например, АСМ-изображение поверхности графита в широко цитируемой работе Мейта с соавт.⁴¹ следует классифицировать как полученное модифицированным кантилевером.

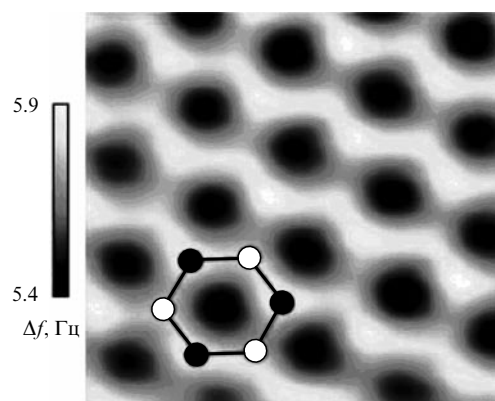


Рис. 8. Изображение поверхности графита, полученное в динамическом режиме работы АСМ.⁵⁷

Амплитуда колебаний зонда 300 пм, скорость сканирования $0.2 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$; белыми и черными кружками обозначены атомы углерода в позициях А и В соответственно.

В динамическом режиме тип АСМ-изображения определяется характером сил, действующих между зондом и образцом.⁵¹ Изображение поверхности графита, полученное в динамическом режиме работы АСМ при детектировании сил отталкивания, приведено на рис. 8. Определены значения сил, действующих на зонд со стороны двух соседних атомов углерода: 248 и 250 пН. Как видно, структурная неэквивалентность атомов углерода в графите проявляется и в атомно-силовой микроскопии.

На изображении поверхности графита, полученном при детектировании сил притяжения, видна значительная асимметрия между атомами.⁵⁸ Согласно теории Чена,⁵⁹ сила притяжения, действующая на иглу, должна однозначно определять туннельный ток. В этом случае сила притяжения минимальна, если зонд находится над центром углеродного шестиугольника, такой позиции соответствует максимум на АСМ-изображении.⁶⁰ Атомам в позиции А соответствуют слабые локальные максимумы, атомам в позиции В — минимумы. Получается, что контраст на АСМ-изображениях поверхности графита инвертирован относительно контраста на СТМ-изображениях.

Для проверки теории Чена было проведено сканирование поверхности графита в режиме постоянной высоты; одновременно детектировали туннельный ток, силу, действующую на кончик иглы, и диссипируемую энергию (рис. 9).¹⁰ Авторы полагали, что максимумы туннельного тока должны соответствовать атомам углерода в позициях В, а диссипируемая энергия должна быть максимальной над дырками. Установлено, если на иглу действуют силы отталкивания (см. рис. 9, *c, f*), то асимметрия минимальна, максимум силы приходится на атомы углерода в позициях А, а минимум — на дырки. При сканировании в режиме притяжения (см. рис. 9, *a, d*) сила зависела от напряжения, приложенного к игле. При отрицательном напряжении -60 мВ изображения, для которых сигналами служили туннельный ток и сила притяжения, оказались инвертированными, что качественно согласуется с теорией Чена. Однако инверсия не наблюдалась в случае сканирования при положительном напряжении $+160$ мВ (см. рис. 9, *a*).

† На врезке на рис. 8, помещенном слева, приведено изображение, полученное с использованием фильтра высоких частот.

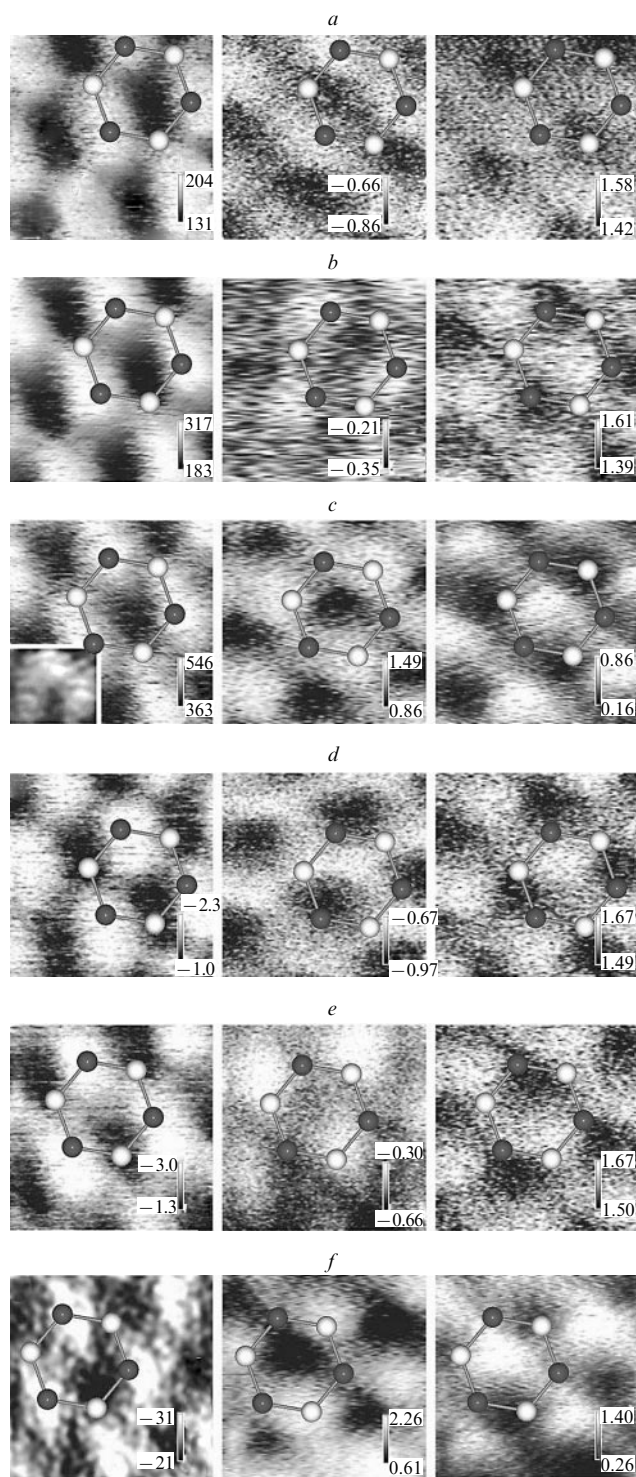


Рис. 9. Изображения поверхности ВОПГ, полученные в режиме постоянной высоты.¹⁰

Для изображений, помещенных слева, сигналом служил туннельный ток (пА), в середине — нормированный сдвиг резонансной частоты ($\text{фН} \cdot \text{м}^{1/2}$), справа — диссипируемая энергия (эВ).

U , мВ: 160 ($a-c$), -60 ($d-f$); z , пм: -100 (a, d), -350 (b, e), -750 (c, f).

IV. Дефекты на поверхности графита

Зондовые методы позволяют изучать не только структуру дефектов, их электронное строение, но и реакционную спо-

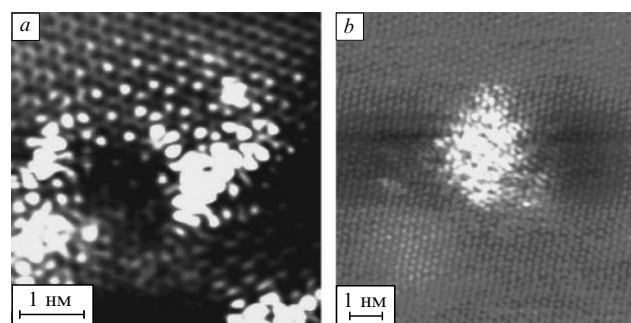


Рис. 10. Изображения с атомным разрешением поверхности ВОПГ с имплантированными ионами вольфрама, полученные с помощью СТМ.⁶³

Изменение полярности туннельного напряжения не приводит к появлению новых особенностей на изображениях.

собность. С помощью сканирующей туннельной спектроскопии можно определить энергетический спектр электронов, установить природу примесного атома.⁵⁹

Рассмотрим точечные дефекты — вакансии и примесные атомы. На поверхности ВОПГ различного качества концентрация точечных дефектов в нормальных условиях составляет $0.1-20 \text{ мкм}^{-2}$ (см.^{61,62}). Дефекты проявляются яркими пятнами на СТМ-изображениях (см. рис. 3).^{19,20} При приближении иглы к поверхности дефекты оказываются невидимыми, так как в процесс туннелирования в данных условиях основной вклад вносят объемные состояния графита. По зависимости высоты дефекта от расстояния между иглой и поверхностью можно судить о типе внедренного атома.^{19,20}

В большинстве работ точечные дефекты для их дальнейшего изучения создают искусственно, путем бомбардировки поверхности графита различными ионами.^{17,63-66} Данный процесс может приводить как к образованию вакансий в поверхностном слое, так и к имплантации ионов. Локальная плотность состояний вблизи вакансий возрастает, поэтому они видны на СТМ-изображениях, но на АСМ-изображениях их не видно.¹⁷ Релаксация структуры графита вблизи точечного дефекта может сопровождаться образованием новых связей, в том числе между атомами из соседних слоев.⁶⁷ Но изменение топографии поверхности при этом настолько незначительно, что его невозможно зарегистрировать в контактном режиме работы АСМ. Вокруг вакансии происходит увеличение плотности заряда,¹⁷ этим объясняется повышенная реакционная способность дефектного участка.⁶⁸⁻⁷⁰

Имплантация ионов приводит к образованию куполообразных структур⁶⁵ и кратеров на поверхности.⁶³ После нагрева (до 500°C) поверхностей, обработанных ионными пучками, происходит увеличение высоты дефектного участка, что может быть связано с перемещением имплантированных ионов ближе к поверхности.⁶³

На СТМ-изображениях графита вблизи точечных дефектов, а также краев ступеней наблюдается образование структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ (см. рис. 10). Появление этой структуры не связано с реконструкцией поверхности,^{71,72} но его можно объяснить возникновением фриделевских осцилляций.⁷³ Анализируя их симметрию, можно установить природу точечных дефектов и состояние адсорбатов.^{19,20} Так, авторами работы⁷⁴ с учетом усиления амплитуды фриделевских осцилляций сделан вывод об образовании ковалентной связи между атомами фтора и углерода на поверхности графита.

Из линейных дефектов при скалывании ВОПГ обнаружены ступени,⁷⁵ межзеренные границы⁷⁶ и дислокации. Образуются ступени двух типов — зигзаг и кресло. Для ступеней типа зигзаг предсказано образование краевых

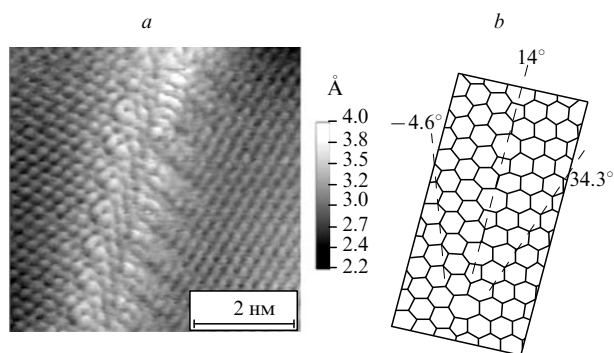


Рис. 11. Изображение межзеренной границы, полученное с помощью СТМ (а), и ее модель (б).⁸³

состояний.⁷⁵ По данным исследований с помощью метода сканирующей туннельной спектроскопии энергия этих состояний превышает энергию Ферми на 0.02–0.15 эВ.⁷⁷ На СТМ-изображениях ступеней типа зигзаг видны яркие точки в местах обрыва связей.^{78, 79}

Энергия активации окисления графита по однослойным ступеням несколько больше, чем по многослойным.⁸⁰ Этот факт можно объяснить тем, что при скалывании графита или под действием иглы происходит загиб однослойных ступеней.⁸¹ Стабильность подобных структур проанализирована в работе⁸².

Границы доменов на СТМ-изображениях ВОПГ проявляются в виде спиралевидных протяженных структур.^{76, 83} Изображение границы между зернами, угол разориентации которых составляет 39°, приведено на рис. 11,а. Для данной структуры предложена модель, включающая углеродные пяти- и семиугольники (рис. 11,б).

К двумерным дефектам, наблюдаемым на СТМ-изображениях поверхности ВОПГ, можно отнести различные сверхрешетки. В обзоре⁸⁴ достаточно подробно описаны шестиугольные сверхрешетки, возникающие вследствие разориентации верхних слоев графита (рис. 12), поэтому мы лишь кратко коснемся этого вопроса. Такие сверхрешетки наблюдаются вокруг дислокаций,^{85, 86} а также при повороте верхнего слоя графита.^{85, 87} Визуализированы решетки с периодами от 1.7 до 44 нм и высотой от 0.5 до 20 Å. Причина появления таких дефектов аналогична причине появления

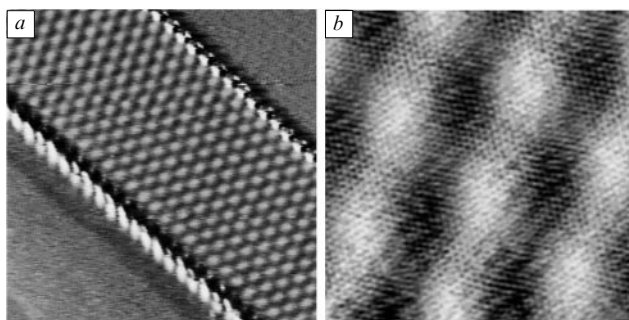


Рис. 12. Изображения сверхрешетки на поверхности ВОПГ (а) и области со сверхструктурой (б), полученные с помощью СТМ.⁸⁵
а: $787 \times 787 \text{ Å}^2$, $U = 480 \text{ мВ}$, $I = 0.6 \text{ нА}$, область со сверхструктурой выделена четкими границами, расстояние между которыми составляет 440 Å , протяженность области $> 1 \text{ мм}$;
б: $104 \times 104 \text{ Å}^2$, $U = 210 \text{ мВ}$, $I = 0.6 \text{ нА}$, период сверхрешетки $40 \pm 1 \text{ Å}$, угол ее поворота относительно решетки графита составляет $28 \pm 1^\circ$.

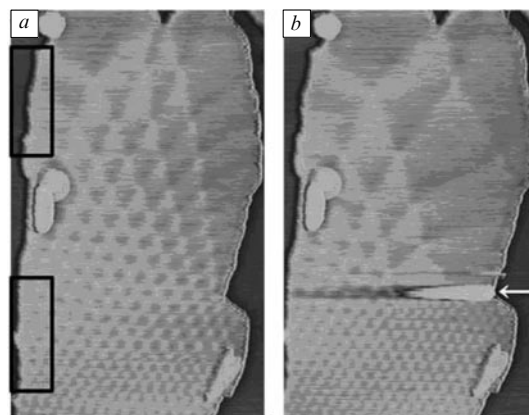


Рис. 13. Изображения сверхструктур на нанометровом листе графита, полученные с помощью СТМ, до (а) и после того, как на нанометровый лист была помещена частица графита (б).⁹³
а: $U = 0.2 \text{ В}$, $I = 0.7 \text{ нА}$ ($400 \times 250 \text{ нм}^2$); высота слоя, измеренная по СТМ-изображению, составляет в верхнем углу $\sim 0.8 \text{ нм}$, в нижнем — $\sim 0.9 \text{ нм}$.

муаров в оптике, возникающих при вращении одной периодической структуры относительно другой.^{88, 89} Нарушение упаковки слоев приводит к тому, что асимметрия максимумов, соответствующих атомам углерода в позициях А и В, меняется в пределах элементарной ячейки сверхрешетки.⁹⁰ Дефекты в решетке графита могут стать причиной образования вакансий в сверхрешетке.⁹¹

На поверхности ВОПГ можно создать решетки с различными периодами.⁸⁴ Такие решетки могут найти применение в нанотехнологии для получения темплатов (шаблонов). Например, частицы кобальта (1–5 нм) адсорбируются преимущественно на узлах сверхрешетки (период 3.8 нм).⁹²

Появление периодических структур на СТМ-изображениях графита не всегда связано со смещением слоев. Сверхрешетка с изменяющимся периодом обнаружена на нанометровом листе графита, состоящем из двух слоев.⁹³ Помещение маленькой частицы графита на поверхность листа вызвало изменение решетки (рис. 13). Появление данной сверхструктуры можно объяснить размерным квантовым эффектом в двумерной системе. Изменение периода решетки связано с наличием в системе градиента потенциала, обусловленного наклоном листа относительно объемного графита. Эффект размерного квантования обнаружен при исследовании методом сканирующей туннельной спектроскопии ямок травления с малым диаметром ($< 10 \text{ нм}$).⁹⁴ В спектре ямок, находящихся на расстоянии 1–2 нм друг от друга, наблюдалось расщепление соответствующих уровней размерного квантования.

В заключение рассмотрим сверхрешетки, причина возникновения которых — дислокационная сетка, расположенная вблизи поверхности графита. Чаще всего на СТМ-изображениях наблюдают дислокационные сетки, состоящие из треугольных областей, размеры сторон которых составляют 100–300 нм.^{95–98} При рассмотрении границ треугольников на изображениях с атомным разрешением выявлено искажение гексагональной решетки графита.⁹⁶ Значения гофрировки поверхности на границах возрастают.

При варьировании параметров сканирования СТМ-изображения дислокационных сеток меняются. Увеличение туннельного напряжения приводит к ослаблению контраста между соседними треугольниками.^{96, 98} Так как межслоевые расстояния в гексагональном и ромбоэдрическом графите одинаковы, а вектор Бюргера дислокаций, образующих сеть, лежит в плоскости $[0001]$, то контраст, возникающий

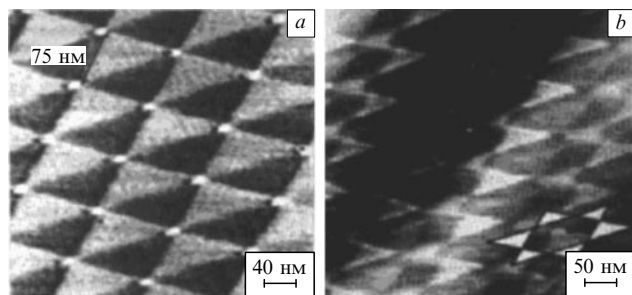


Рис. 14. Сетка дислокаций на поверхности графита (а) и звездная структура (b).⁹⁶

а: $U = 0.24$ В, $I = 0.37$ нА, частота сканирования 26 Гц;
 б: $U = 0.1$ В, $I = 2.4$ нА, частота сканирования 26 Гц.

на СТМ-изображении между областями, не связан с топографией поверхности. Наличие ступеньки в области, где видна дислокационная сеть, не приводит к ее обрыву или искажению. Однако контраст между совершенными областями и областями, содержащими дефект упаковки, при переходе через ступеньку меняется (может инвертироваться).⁹⁸ Для объяснения этого эффекта предложена модель, в которой рассматривалось распространение электронной волны в графите вдоль оси c при наличии дефектных участков под поверхностью. Если предложенная модель верна, то при сканировании с помощью СТМ должны наблюдать не только дислокации с вектором Бюргерса, перпендикулярным базисной плоскости (винтовые дислокации^{85,86} и дислокационные петли⁹⁹), но и другие типы дислокаций.

Сильное механическое воздействие зонда на поверхность графита вызывает движение дислокаций. Получены данные, свидетельствующие о том, что сверхрешетки, образованные при повороте верхнего слоя менее чем на 0.5° относительно субстрата, под воздействием иглы могут превращаться в дислокационные сети.⁹⁵ На рис. 14,а представлено СТМ-изображение треугольной сетки, которая при изменении туннельного напряжения на 0.14 В трансформировалась в звездную структуру (рис. 14,б).

V. Заключение

Первое СТМ-изображение атомов на поверхности графита получено почти 20 лет назад, однако все еще нет полного понимания того, почему в одних экспериментах наблюдаются три атома гексагональной ячейки, а в других — все шесть. Теории, объясняющие природу этого явления, до сих пор не получили экспериментального подтверждения.

Несмотря на очевидный прогресс в развитии атомно-силовой микроскопии за последние 10 лет, АСМ-изображений дефектных участков графита получено очень мало. Это связано со значительными сложностями регистрации чрезвычайно малых сил, действующих на иглу.

Методы зондовой микроскопии позволяют визуализировать дефекты. Однако механизмы формирования их изображений не всегда понятны (например, для дислокаций в графите). С помощью зондовых методов была определена реакционная способность различных дефектных участков графита. Используя методы сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, можно выявлять предпочтительные места сорбции наночастиц, а также состояние адсорбатов на поверхности графита.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32472-а).

Литература

1. *Химические и физические свойства углерода.* (Под ред. Ф.Уокера). Мир, Москва, 1969
2. A.W.Moore. *Chem. Phys. Carbon*, **69**, 11 (1973)
3. А.Р.Уббеллоде, Ф.А.Льюис. *Графит и его кристаллические соединения*. Мир, Москва, 1965
4. G.Binnig, H.Rohrer, C.Gerber, E.Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982)
5. G.Binnig, C.F.Quate, C.Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986)
6. Дж.Эмсли. *Элементы*. Мир, Москва, 1993
7. А.С.Фиалков. *Углеродистые материалы*. Энергия, Москва, 1979
8. D.D.L.Chung. *J. Mater. Sci.*, **37**, 1475 (2002)
9. G.Binnig, H.Fuchs, C.Gerber, H.Rohrer, E.Stoll, E.Tossatti. *Europhys. Lett.*, **1**, 31 (1986)
10. S.Hembacher, F.J.Giessibl, J.Mannhart, C.F.Quate. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 056101 (2005)
11. T.H.Chang, C.H.Yang, M.J.Yang, J.B.Dottellis. *Rev. Sci. Ins.*, **72**, 2989 (2001)
12. S.Park, C.F.Quate. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 112 (1986)
13. J.Schneir, R.Sonnenfeld, P.K.Hansma, J.Tersoff. *Phys. Rev. B*, **34**, 4979 (1986)
14. J.I.Paredes, A.Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon. *Carbon*, **39**, 476 (2001)
15. D.Tomanek, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **37**, 8327 (1988)
16. R.Sonnenfeld, P.K.Hansma. *Science*, **232**, 211 (1986)
17. J.R.Hahn, H.Kang, S.Song, I.C.Jeon. *Phys. Rev. B*, **53**, R1725 (1996)
18. *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*. (Eds R.J.Behm, H.Rohrer, N.Garcia). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990
19. *Scanning Tunneling Microscopy I*. (Eds H.-J.Güntherodt, R.Wiesendanger). Springer Series in Surface Sciences. Springer-Verlag, Berlin, 1992
20. R.Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994
21. S.N.Magonov, N.-H.Whangbo. *Surface Analysis with STM and AFM*. VCH, Weinheim, 1996
22. F.Atamny, O.Spillecke, R.Schlögl. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4113 (1999)
23. S.P.Kelty, C.M.Lieber. *Phys. Rev. B*, **40**, 5856 (1989)
24. H.J.Mamin, E.Ganz, D.W.Abraham, R.E.Thomson, J.Clarke. *Phys. Rev. B*, **34**, 9015 (1986)
25. J.Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 440 (1986)
26. S.L.Tang, J.Bokor, R.H.Storz. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 188 (1988)
27. E.Tekman, S.Ciraci. *Phys. Rev. B*, **40**, 10286 (1989)
28. A.Selloni, P.Carnevali, E.Tosatti, C.D.Chen. *Phys. Rev. B*, **31**, 2602 (1985)
29. P.Moriarty, G.Hughes. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2338 (1992)
30. D.Tomanek, S.G.Louie, H.J.Mamin, D.W.Abraham, R.E.Thomson, E.Ganz, J. Clarke. *Phys. Rev. B*, **35**, 7790 (1987)
31. H.P.Lang, R.Wiesendanger, V.Thommen-Geiser, H.-J.Güntherodt. *Phys. Rev. B*, **45**, 1829 (1992)
32. C.H.Olk, J.Heremans, M.S.Dresselhaus, J.S.Speck, J.T.Nicholls. *Phys. Rev. B*, **42**, 7524 (1990)
33. V.Vignal, H.Konno, M.Inagaki, S.Flandrois, J.C.Roux. *J. Mater. Res.*, **14** (1), 270 (1999)
34. P.J.Ouseph, T.Poothackanal, G.Mathew. *Phys. Lett. A*, **205**, 65 (1995)
35. M.-H.Whangbo, W.Liang, J.Ren, S.N.Magonov, A.Wawkuszewski. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7602 (1994)
36. A.L.Tchougreeff, R.Hoffmann. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8993 (1993)
37. Yu.N.Moiseev, V.I.Panov, S.V.Savinov, I.V.Yaminsky. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 1690 (1994)
38. T.A.Land, T.Michely, R.J.Behm, J.C.Hemminger, G.Comsa. *Surf. Sci.*, **264**, 261 (1992)
39. K.S.Novoselov, D.Jiang, F.Schedin, T.Booth, V.V.Khotkevich, S.Morozov, A.K.Geim. *PNAS*, **102**, 10451 (2005)

40. T.Sumomogi, K.Hieda, T.Endo, K.Kuwahara. *Appl. Phys. A*, **66**, S299 (1998)
41. C.M.Mate, G.M.McClelland, R.Erlandsson, S.Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1942 (1987)
42. T.R.Albrecht, C.F.Quate. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 271 (1988)
43. H.Hölscher, U.D.Schwarz, O.Zwörner, R.Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, **57**, 2477 (1998)
44. F.J.Giessibl. *Mater. Today*, **8** (5), 32 (2005)
45. F.J.Giessibl. *Rev. Mod. Phys.*, **75** (3), 949 (2003)
46. N.Sasaki, K.Kobayashi, M.Tsukada. *Phys. Rev. B*, **54**, 2138 (1996)
47. S.Fujisawa, Y.Sugawara, S.Ito, S.Mishima, T.Okada, S.Morita. *Nanotechnology*, **4**, 138 (1993)
48. F.F.Abraham, I.P.Batra. *Surf. Sci.*, **209**, L125 (1989)
49. K.Matsushita, H.Matsukawa, N.Sasaki. *Solid State Commun.*, **136**, 51 (2005)
50. K.Miura, N.Sasaki, S.Kamiya. *Phys. Rev. B*, **69**, 075420 (2004)
51. C.Horie, H.Miyazaki. *Phys. Rev. B*, **42**, 11757 (1990)
52. S.Ciraci, A.Baratoff, I.P.Batra. *Phys. Rev. B*, **41**, 2763 (1990)
53. L.Xu, X.-W.Yao, L.-P.Zhang, M.-Q.Li, F.-J.Yang. *Phys. Rev. B*, **51**, 10013 (1995)
54. D.Tomanek, G.Overney, H.Miyazaki, S.D.Mahanti, H.J.Güntherodt. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 876 (1989)
55. N.Sasaki, M.Tsukada. *Phys. Rev. B*, **52**, 8471 (1995)
56. L.Xu, X.Yao, L.Zhang, M.Li, F.Yang. *Phys. Rev. B*, **49**, 2875 (1994)
57. S.Hembacher, F.J.Giessibl, J.Mannhart, C.F.Quate. *PNAS*, **100**, 12539 (2003)
58. A.Schwarz, U.D.Schwarz, S.Langkat, H.Hölscher, W.Allers, R.Wiesendanger. *Appl. Surf. Sci.*, **188**, 245 (2002)
59. C.J.Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, New York, 1993
60. H.Hölscher, W.Allers, U.D.Schwarz, A.Schwarz, R.Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, **62**, 6967 (2000)
61. A.Tracz, A.A.Kalachev, G.Wegner, J.P.Rabe. *Langmuir*, **11**, 2840 (1995)
62. G.Brauchle, S.Richard-Schneider, D.Illig, J.Rockenberger, R.D.Beck, M.M.Kappes. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 52 (1995)
63. E.Bourelle, Y.Tanabe, E.Yasuda, S.Kimura. *Carbon*, **39**, 1557 (2001)
64. F.Liu, Y.Wang, J.Xue, S.Wang, S.Yan, W.Zhao. *Phys. Lett. A*, **283**, 360 (2001)
65. D.Marton, H.Bu, K.J.Boyd, S.S.Todorov, A.H.Al-Bayati, J.W.Rabalais. *Surf. Sci.*, **326**, L489 (1995)
66. Y.Wang, Y.Kang, W.Zhao, S.Yan. *J. Appl. Phys.*, **83**, 1341 (1998)
67. R.H.Telling, C.P.Ewels, A.A.El-Barbary, M.I.Heggie. *Nature Mater.*, **2**, 333 (2003)
68. J.I.Paredes, A.Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1585 (2000)
69. X.Chu, L.D.Schmidt. *Surf. Sci.*, **268**, 325 (1992)
70. K.H.Lee, H.M.Lee, H.M.Eun, W.R.Lee, S.Kim, D.Kim. *Surf. Sci.*, **321**, 267 (1994)
71. N.Takeuchi, J.Valenzuela-Benavides, L.Morales de la Garza. *Surf. Sci.*, **380**, 190 (1997)
72. J.Valenzuela-Benavides, L.Morales de la Garza. *Surf. Sci.*, **330**, 227 (1995)
73. H.A.Mizes, J.S.Foster. *Science*, **244**, 559 (1989)
74. K.F.Kelly, E.T.Mickelson, R.H.Hauge, J.L.Margrave, N.J.Halas. *PNAS*, **97**, 10318 (2000)
75. S.Banerjee, M.Sadar, N.Gayathri, A.K.Tyagi, B.Raj. arxiv.org/cond-mat/0504629
76. W.M.Heckl, G.Binnig. *Ultramicroscopy*, **42–44**, 1073 (1992)
77. Z.Klusek. *Vacuum*, **63**, 139 (2001)
78. Y.Kobayashi, K.Fukui, T.Enoki, K.Kusakabe, Y.Kaburagi. arxiv.org/cond-mat/0503472
79. K.Nakada, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **54**, 17954 (1996)
80. X.Chu, L.D.Schmidt. *Carbon*, **29**, 1251 (1991)
81. F.Atamny, T.F.Fässler, A.Baiker, R.Schlögl. *Appl. Phys. A*, **71**, 441 (2000)
82. H.V.Roy, C.Kallinger, K.Sattler. *Surf. Sci.*, **407**, 1 (1998)
83. P.Simonis, C.Goffaux, P.A.Thiry, L.P.Biro, Ph.Lambin, V.Meunier. *Surf. Sci.*, **511**, 319 (2002)
84. W.T.Pong, C.Durkan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, R329 (2005)
85. T.M.Bernhardt, B.Kaiser, K.Rademann. *Surf. Sci.*, **408**, 86 (1998)
86. B.Feddes, I.I.Kravchenko, L.E.Seiberling. *Scanning*, **20**, 376 (1998)
87. H.Beyer, M.Müller, Th.Schimmel. *Appl. Phys. A*, **68**, 163 (1999)
88. M.Kuwabara, D.R.Clarke, D.A.Smith. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2396 (1990)
89. C.Y.Liu, H.Chang, A.J.Bard. *Langmuir*, **7**, 1138 (1991)
90. Z.Y.Rong, P.Kuiper. *Phys. Rev. B*, **48**, 17427 (1993)
91. Z.Y.Rong. *Phys. Rev. B*, **50**, 1839 (1994)
92. J.Xhie, K.Sattler, M.Ge, N.Venkateswaran. *Phys. Rev. B*, **47**, 15835 (1993)
93. Y.Kobayashi, K.Fukui, T.Enoki, K.Harigaya, Y.Kaburagi, Y.Hishiyama. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 199 (2004)
94. N.S.Maslova, A.I.Oreshkin, V.I.Panov, S.V.Savinov, A.A.Kalachev, J.P.Rabe. *Solid State Commun.*, **95**, 507 (1995)
95. P.J.Ouseph. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 9610 (1996)
96. S.R.Snyder, W.W.Gerberich, H.S.White. *Phys. Rev. B*, **47**, 10823 (1993)
97. S.R.Snyder, T.Foecke, H.S.White, W.W.Gerberich. *J. Mater. Res.*, **7**, 341 (1992)
98. Y.Kobayashi, K.Takai, K.Fukui, T.Enoki, K.Harigaya, Y.Kaburagi, Y.Hishiyama. *Phys. Rev. B*, **69**, 035418 (2004)
99. P.J.Ouseph. *Phys. Status Solidi A*, **169**, 25 (1998)

ATOMIC RESOLUTION PROBE MICROSCOPY OF THE GRAPHITE SURFACE

O.V.Sinityna, I.V.Yaminsky

*Department of Materials Science, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–0998
Department of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–1009*

The results of theoretical and experimental studies of the graphite surface by scanning tunnelling and atomic force microscopy are considered. The attention is focused on the mechanisms of formation of atomic resolution images. The reasons for the lack of coincidence between the graphite surface images obtained by these methods and its real topography are discussed.

Bibliography — 99 references.

Received 25th August 2005