

Атлас поверхности графита

В настоящем атласе собраны изображения, полученные методами зондовой микроскопии, и описания основных дефектов, которые могут встречаться на поверхности сколов высокоориентированного пиролитического графита производства ООО «Атомграф-кристалл». Эта информация будет полезна всем ученым, проводящим исследования с использованием графита. В атласе используются следующие сокращения:

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит;

СРМ – сканирующая резистивная микроскопия;

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия.

Винтовые дислокации

Часть ступеней скола обрываются в центре террас графита.

Причиной является выход винтовых дислокаций на поверхность, линии которых направлены перпендикулярно поверхности. На рисунке 1 винтовые дислокации обведены кружочками.

Интересно отметить, что часто от винтовой дислокации берет свое начало краевая дислокация, линия которой лежит в глубине под несколькими атомными слоями графита.

Возможность наблюдения перехода винтовой дислокации в краевую говорит о небольшой протяженности винтовых дислокаций вглубь графита.

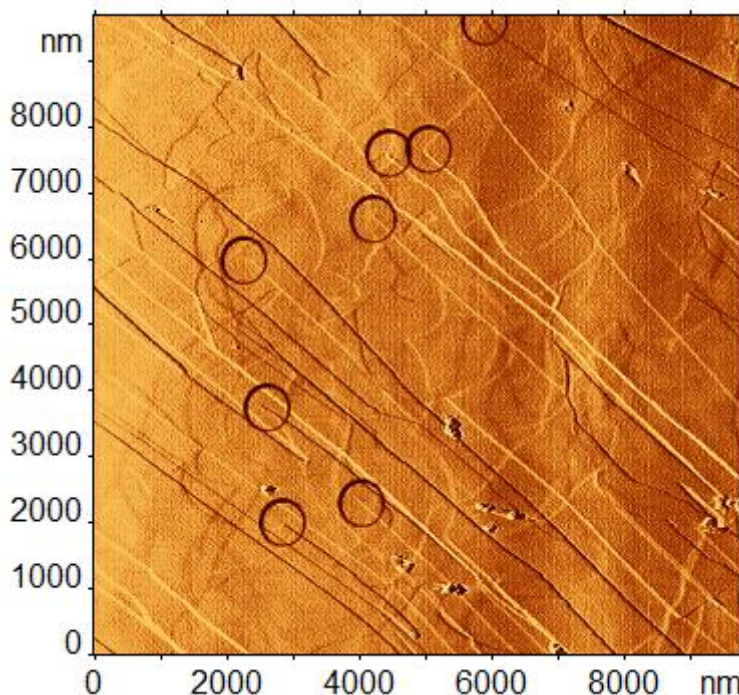


Рисунок 1. АСМ изображение винтовых дислокаций. Применен фильтр подсветки.

Волокна

Достаточно редко на сколах ВОПГ наблюдаются структуры в виде волокон. На рисунке 2 показана пара волокон с поперечными размерами порядка 10 нм. Диаметр волокон не является постоянным и уменьшается ближе к концу волокон. Если волокно оказалось под поверхностью скола, то в месте его прохождения изгибаются поверхностные

атомные слои. В области прохождения волокон верхние атомные слои могут искривляться на десятки нанометров по высоте, при этом ширина искривленной области может составлять более одного микрометра.

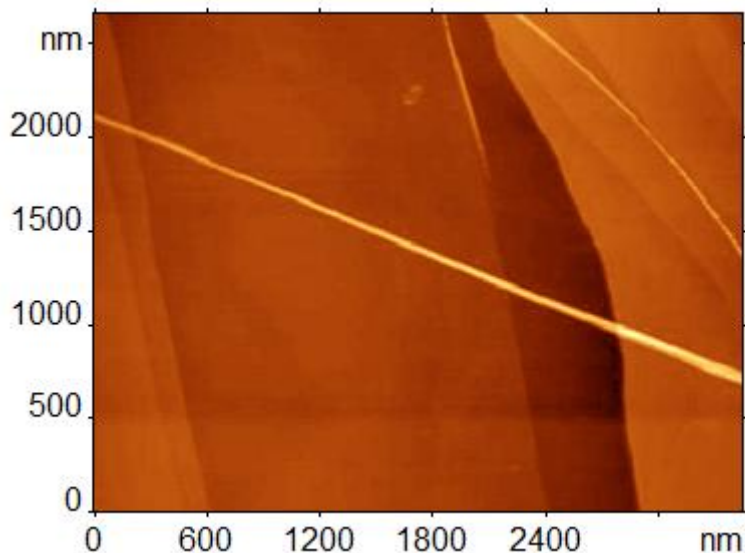


Рисунок 2. АСМ изображение структур в виде волокон.

Дислокационные ряды

В местах прохождения дислокационных рядов на поверхности ВОПГ изменения высоты поверхности не происходит, поэтому, обычно, в атомно-силовой микроскопии данные дефекты не наблюдаются. Однако если проводить измерения в СТМ или СРМ, то на атомно-гладких террасах можно обнаружить структуры в виде набора полос. Пример показан на рисунке 3. Возникновение данных

дефектов связано с деформацией графита. На недеформированной поверхности ВОПГ дислокационные ряды наблюдаются редко. Если перед съемкой изогнуть

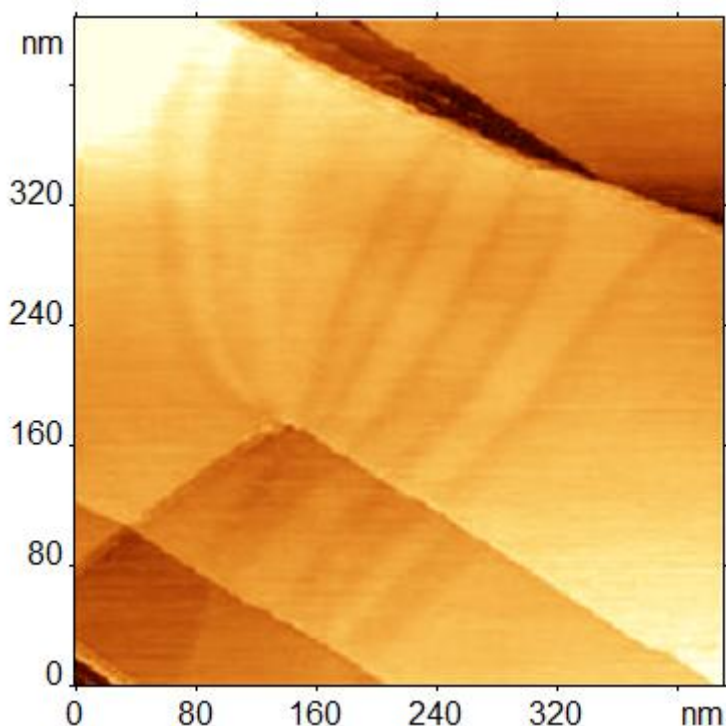


Рисунок 3. СТМ изображение дислокационных рядов.

тонкий кусочек графита, то содержание дислокационных рядов значительно возрастет.

Дислокационный ряд состоит из двух частичных дислокаций, между которыми расположен дефект упаковки. Ширина полос обычно составляет от 15 до 65 нм. В местах закрепления на ступенях или межзеренных границах дислокационные полосы расширяются до 60-70 нм. В СТМ дислокационным рядам соответствует высота от 0.08 нм до 0.18 нм. Контраст дислокационных рядов может инвертироваться, то есть область дефекта упаковки может быть как выше, так и ниже соседних с полосой областей. Этот эффект пока не нашел своего объяснения, предполагается, что он может быть связан с изменением состояния кончика иглы в процессе сканирования. Во многих случаях дислокационные ряды наблюдаются целыми группами с периодом от 26 нм до 170 нм.

Дислокационные сетки

Дислокационные сетки образуются в месте пересечения дислокационных рядов с двумя различными направлениями. Как и дислокационные ряды, дислокационные сетки не наблюдаются в АСМ, но могут быть обнаружены с помощью СТМ и СРМ. Дислокационная сетка состоит из треугольников. Стороны треугольников соответствуют частичным дислокациям, разграничивающим

области дефекта упаковки от областей бездефектного графита. Треугольники, содержащие дефект упаковки, имеют вогнутые границы. Во время сканирования контраст дислокационных сеток может инвертироваться, также как и для дислокационных рядов. Например, на рисунке 4 дефектам упаковки

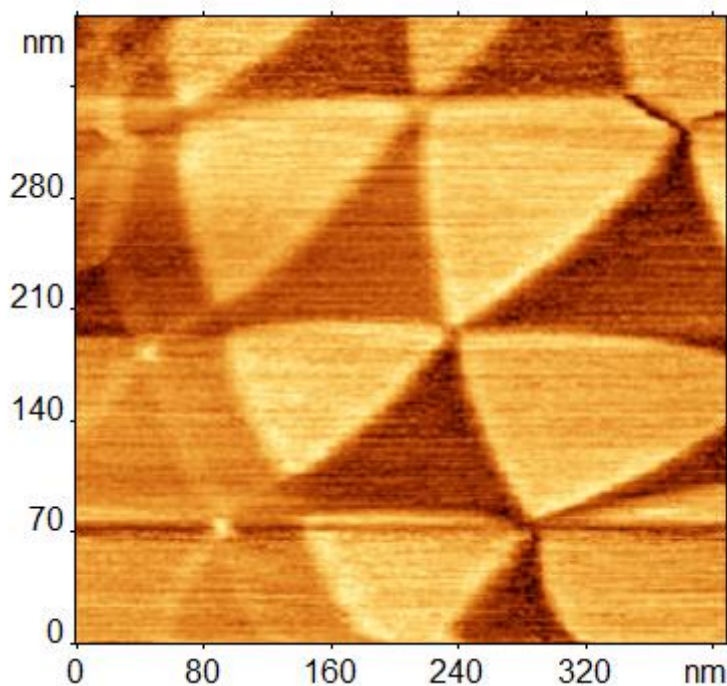


Рисунок 4. СРМ изображение дислокационной сетки.

соответствуют темные треугольники. Как правило, на СТМ изображениях высота треугольников составляет меньше 1 нм.

Звезды

Одним из самых необычных дефектов на поверхности графита являются звезды (рисунок 5). Есть несколько версий образования подобных дефектов. Игла при подводе врезается в поверхность ВОПГ, затем резко отводится, и вместе с ней поднимаются верхние слои, до тех пор, пока упругая энергия их деформации не превысит энергию образования трещин. Однако эксперименты по вдавливанию острия иглы в поверхность приводили к образованию кратера со значительно менее упорядоченной структурой. Согласно другой гипотезе, звезды образуются при скалывании ВОПГ, в местах, где структура графита сильно напряжена (сжатая пора, включение другой фазы с сильно отличающимися механическими характеристиками). Упругая энергия дефекта идет в дальнейшем на развитие трещин и загиб лепестков. В пользу второй версии говорит то обстоятельство, что на кадрах может присутствовать сразу несколько звезд.

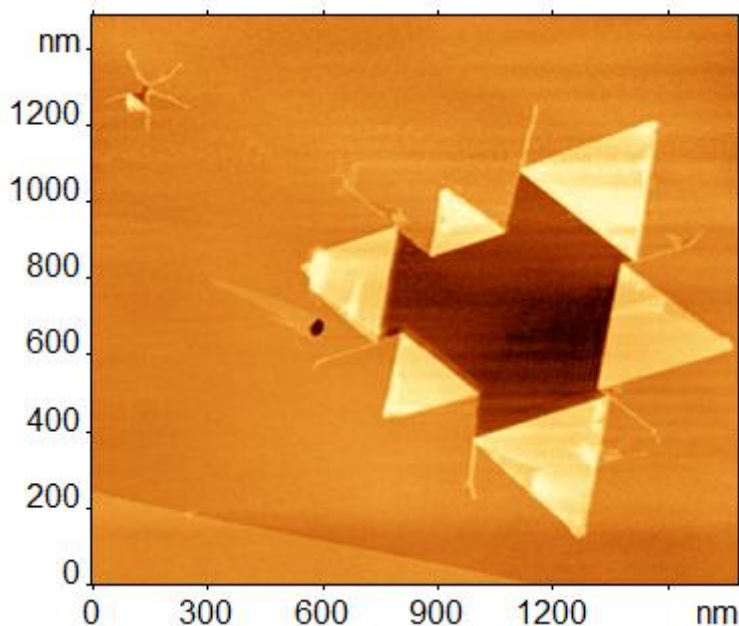


Рисунок 5. АСМ изображение звезды. В верхнем левом углу видна нераскрывшаяся звезда.

Краевые дислокации

Краевые дислокации видны на АСМ, СТМ и СРМ изображениях в виде ступеней, которые соответствуют обрывам атомных слоев графита под поверхностью. В отличие от ступеней скола, линии краевых дислокаций имеют причудливую форму и, как правило, замкнуты в петли. Приповерхностная структура ВОПГ хорошо видна при удалении крупных деталей рельефа поверхности путем вычитания сплайна поверхности из изображений (рисунок 6). Размеры петель

варьируются в широких пределах: от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров.

Во многих случаях высоты краевых дислокаций составляют менее 0.3 нм, что меньше межслоевого расстояния в графите. Это связано с удалением краевых дислокаций от поверхности. Сглаживание рельефа поверхности происходит сравнительно медленно. В АСМ экспериментах наблюдались краевые дислокации, лежащие на

глубине более 4 нм. Поверхностная плотность краевых дислокаций для графита с мозаичностью 0.4° и 0.8° составляет $\sim 1 \text{ мкм}^{-1}$.

Межзеренные границы

ВОПГ является поликристаллом, для которого оси с всех кристаллитов ориентированы одинаково, однако в плоскости поверхности ориентация кристаллитов произвольна. Размеры кристаллитов составляют $\sim 10 \text{ мкм}$, поэтому стыки зерен могут встречаться достаточно часто. Межзеренные границы наблюдаются с помощью СТМ в виде нитей с высотой в интервале от 0.1 нм до 0.3 нм и

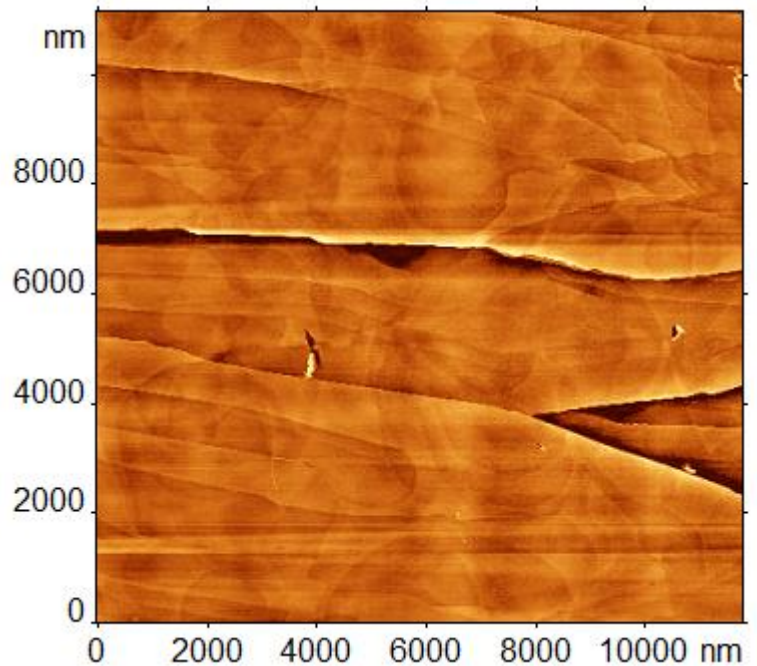


Рисунок 6. АСМ изображение системы краевых дислокаций. Из изображения вычтен сплайн поверхности для удаления крупного рельефа.

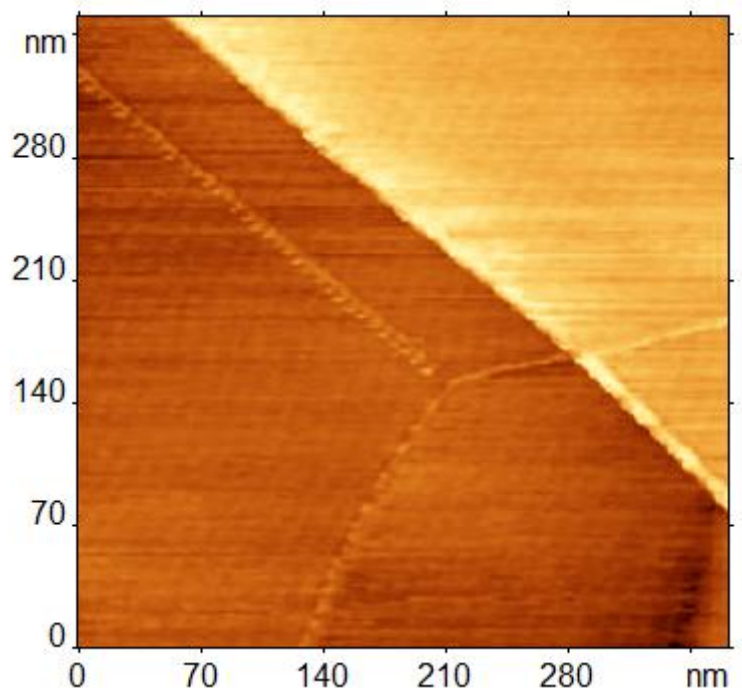


Рисунок 7. СТМ изображение стыка трех зерен.

диаметром 2-5 нм. В АСМ межзеренные границы наблюдаются редко, так как во многих случаях их структура является плоской. Межзеренные границы могут наблюдаться с помощью микроскопии латеральных сил.

Интересно отметить, что ступени скола не прерываются, проходя через межзеренную границу. На рисунке 7 показан стык трех зерен. В области стыка границы встречаются под углами близкими к 120° . Межзеренные границы имеют периодическую структуру. Чем больше угол поворота между соседними зернами, тем меньше период границы. На поверхности графита наблюдались границы с периодом до 25 нм.

Муары

Гексагональные сверхрешетки (муары) образуются при повороте атомных слоев графита относительно друг друга. Области со сверхрешеткой в большинстве случаев ограничены ступенями скола и межзеренными границами. Чем меньше угол поворота атомных слоев графита относительно друг друга, тем больше период муара.

Симметрия муаров полностью соответствует симметрии

кристаллической решетки графита. Муары могут наблюдаться с помощью СТМ и СРМ. В АСМ муары не видны, так как поверхность остается плоской. Для СТМ изображений характерны высоты муаров от 0.05 нм до 0.7 нм и периоды от 1.7 нм до 44 нм.

Ступени скола

К наиболее распространенным дефектам поверхности графита следует отнести ступени скола (рисунок 9). Данные ступени имеют одинаковое направление, которое совпадает с направлением скола.

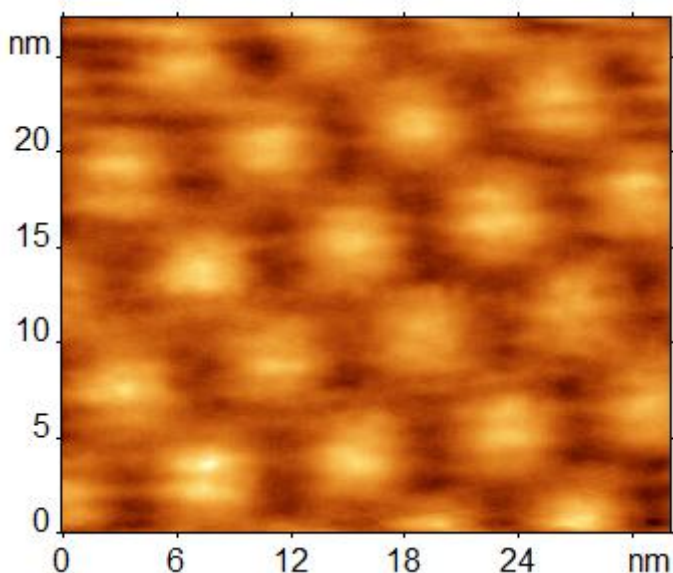


Рисунок 8. СТМ изображение муара.

Для образцов ВОПГ с мозаичностью 0.4° и 0.8° протяженность ступеней скола на единицу площади поверхности составляет $1-3 \text{ мкм}^{-1}$. Чем меньше угол мозаичности ВОПГ, тем меньше высота ступеней скола. Для ВОПГ с мозаичностью 0.4° доля однослойных ступеней $\sim 50\%$, для ВОПГ с мозаичностью 0.8° доля однослойных ступеней $\sim 35\%$.

Точечные дефекты

Различные оценки показывают, что на поверхности ВОПГ различного качества концентрация точечных дефектов в нормальных условиях может составлять от 0 мкм^{-2} до 20 мкм^{-2} . Дефекты проявляются яркими пятнами на СТМ-изображениях. При приближении иглы к поверхности, дефекты оказываются невидимыми, так как в данных условиях основной вклад в туннелирование вносят объемные состояния графита.

Локальная плотность состояний вблизи участка поверхности с пропущенным атомом (вакансией)

возрастает, поэтому вакансии могут быть легко визуализированы с помощью СТМ, но для АСМ, работающего на воздухе при комнатной температуре, они невидимы. На рисунке 10 показаны точечные дефекты, созданные на поверхности графита методом локального анодного окисления.

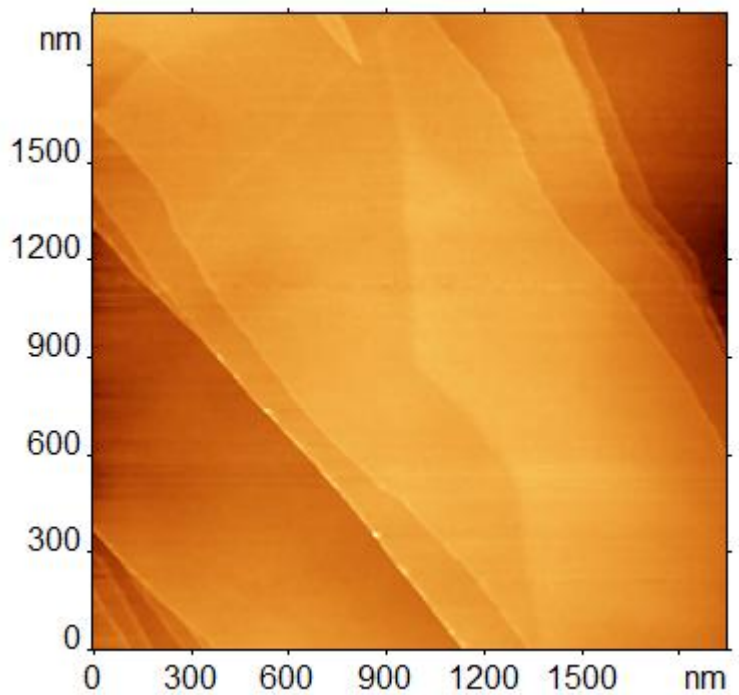


Рисунок 9. АСМ изображение ступеней скола.

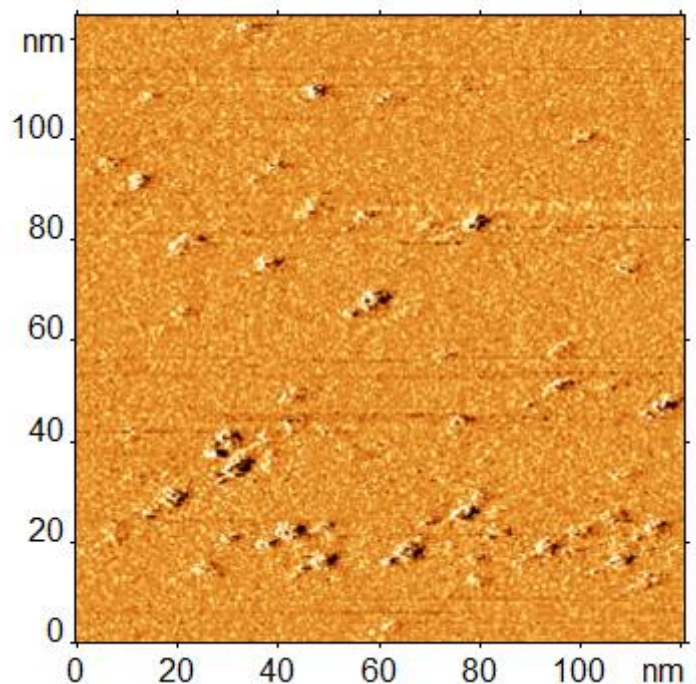


Рисунок 10. СТМ изображение точечных дефектов.