

05:06

Измерение изгибной жесткости свободного графена с помощью электронной дифракции

© Д.А. Кириленко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
EMAT, Universiteit Antwerpen, Groenenborgerlaan 171,
BE-2020 Antwerpen, Belgium
E-mail: zumsisai@gmail.com

Поступило в Редакцию 11 ноября 2012 г.

Представлен способ измерения изгибной жесткости свободного графена по зависимости коротковолновой части спектра поперечных структурных флуктуаций кристалла. Спектр флуктуаций измеряется по вариации картин электронной дифракции, получаемых в просвечивающем электронном микроскопе, при наклоне образца.

Графен, обычно определяемый как двухмерный кристалл [1], на самом деле в строгом смысле не является таковым. Тепловые колебания атомов в направлении, перпендикулярном плоскости кристалла, даже при нормальных условиях могут достигать относительно больших амплитуд [2] — порядка межатомных расстояний, что является одним из следствий низкоразмерности структуры. Данные колебания, иначе называемые изгибными фононами, приводят к образованию достаточно глубокого рельефа поверхности кристалла, что увеличивает его эффективную толщину и отражается на физических свойствах графена [3]. Особенно сильно это явление выражено у свободного графена, т.е. не находящегося в тесном контакте с какой-либо подложкой. Однако именно исследование структуры свободного графена представляет особый интерес, поскольку в этом случае она не искажена взаимодействием с подложкой и несет в себе непосредственно информацию о свойствах графена. Измерение нанорельефа свободного графена крайне затруднено, поскольку такие прямые методы, как например атомно-силовая или сканирующая туннельная микроскопии, не применимы к свободным участкам сверхтонкого кристалла из-за его низкой изгибной жесткости.

Кроме того, динамический рельеф, обусловленный тепловыми колебаниями решетки, также не поддается измерению данными методами.

Описанию поперечных структурных флуктуаций графена посвящено немало теоретических исследований (например, [4–10]). Спецификой данной проблемы является нелинейность динамики изгибных фононов, а также взаимодействие структурных флуктуаций с флуктуациями плотности носителей заряда [11,12], что крайне усложняет задачу. В литературе представлены существенно различные модели, приводящие порой к достаточно противоречивым результатам, что является следствием недостатка экспериментальных данных о рельефе свободного графена. Тем не менее поведение коротковолновой части спектра структурных флуктуаций достаточно однозначно описывается в рамках различных теоретических подходов:

$$|h_q|^2 = kT/\kappa q^4, \quad q \geq q_0, \quad (1)$$

где h_q — спектральная амплитуда, T — температура кристалла, κ — изгибная жесткость графена, q — волновой вектор, k — постоянная Больцмана. Данная зависимость аналогична зависимости, получаемой в рамках гармонического приближения, а q_0 характеризует границу диапазона, в котором гармоническое приближение не применимо из-за различных эффектов. Вообще, q_0 зависит от температуры, но при нормальных условиях составляет около 1 nm. Важно отметить, что в расчетах используется величина изгибной жесткости κ , полученная путем компьютерного моделирования или определенная неявно по фононным спектрам графита.

Данная работа описывает метод измерения изгибной жесткости непосредственно свободного графена по поведению спектра рельефа в коротковолновой области, который, в свою очередь, определяется по картинам электронной дифракции, получаемым в просвечивающем электронном микроскопе.

Наличие рельефа видоизменяет картины электронной дифракции, которые, по сути, являются сечениями обратного пространства кристалла, что подробно описано в работе [13]. В случае идеального двумерного кристалла картина электронной дифракции состоит из точечных рефлексов. При наличии рельефа рефлексы становятся окруженными диффузным пятном, ширина которого и интегральная интенсивность растут с увеличением наклона образца, т.е. угла между нормалью к плоскости кристалла и электронным пучком. Именно изменение

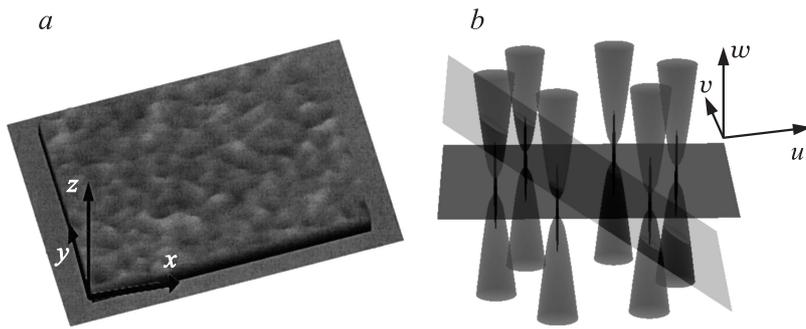


Рис. 1. Двумерный кристалл, подверженный ПСФ (а). Обратная решетка такого кристалла (b). Плоскости изображают сечения обратного пространства, получаемые в виде картин электронной дифракции.

дифракционных пятен с наклоном образца явилось доказательством существования рельефа свободного графена [14]. На рис. 1 приведено схематическое изображение распределения плотности в обратном пространстве двумерного кристалла, подверженного поперечным структурным флуктуациям (ПСФ).

Изображение дифракционного пятна описывается следующей формулой:

$$F(u, v) = \iint_{XY} dy dx e^{2\pi i w h(x, y)} e^{2\pi i (ux + vy)}, \quad (2)$$

т.е. является преобразованием Фурье функции $\exp(2\pi i w h(x, y))$. Здесь $h(x, y)$ — поле поперечных смещений атомов, а w — аппликата в обратном пространстве, увеличивающаяся с наклоном образца. В целом профиль пятна достаточно нетривиально зависит от функции $h(x, y)$ и не выражается аналитически в явном виде. Однако для небольших w , т.е. для малых углов наклона, можно упростить (2), разложив экспоненту до членов второго порядка:

$$F(u, v) = \delta(u, v) (1 - 2(\pi w)^2 \langle h^2 \rangle) + i(2\pi w) h_q(u, v), \quad (3)$$

т.е. изображение дифракционного пятна представляет собой точечный рефлекс, окруженный изображением спектра ПСФ $h_q(u, v)$, который

является преобразованием Фурье поля поперечных смещений $h(x, y)$. При этом интенсивность рефлекса уменьшается пропорционально среднеквадратичной амплитуде рельефа h^2 , в то время как интенсивность изображения спектра растет при увеличении наклона. Отсюда видно, что условие малости w есть $w^2 h^2 \ll 1$, что эквивалентно малому изменению интенсивности рефлекса относительно ее максимума, т.е. при $w = 0$.

Из формулы (3) следует, что спектр может быть измерен непосредственно по изображению дифракционного пятна при малых углах наклона кристалла. Однако на практике это затруднено достаточно низкой интенсивностью изображения при малых w и наличием заметного фона. Стоит отметить, что из-за ограниченной когерентности электронного пучка δ -функция в (3) представлена аппаратной функцией конечной ширины, что существенно искажает измерение длинноволновой части спектра. Более того, изображение спектра позволяет измерить его профиль, но не амплитуду. Амплитуда же может быть измерена по изменению интенсивности в центре пятна при увеличении наклона [13]. В то же время построение зависимости интенсивности изображения спектра от наклона позволяет исключить влияние фона и измерить профиль спектра с достаточно высокой точностью.

Из (3) видно, что интенсивности зависят линейно от w^2 . Сама величина w^2 может быть измерена по расстоянию g от центра картины до рефлекса, поскольку $g^2 = g_0^2 + w^2$, где g_0 — базовый дифракционный вектор соответствующего рефлекса ($1/2.12 \text{ \AA}$ для $\{100\}$). Более того, наклоны графиков интенсивностей, построенных в зависимости от g^2 или от w^2 , идентичны, поэтому необходимость в вычислении w^2 отсутствует.

На рис. 2 представлены две картины электронной дифракции от графена, иллюстрирующие схему эксперимента.

Таким образом, измерение спектра ПСФ осуществляется посредством определения наклонов графиков зависимостей интенсивностей различных точек изображения спектра от квадрата дифракционного вектора. При этом удобней, в приближении осевой симметрии спектра, измерять интегральную интенсивность в некотором круге радиуса q и получать зависимость спектра $h_q(q)$.

На рис. 3 представлены результаты таких измерений. На рис. 3, а приведены графики интегральных интенсивностей для 50 различных значений q , изменяющихся в диапазоне 0.01–0.5 nm. Углы наклона по-

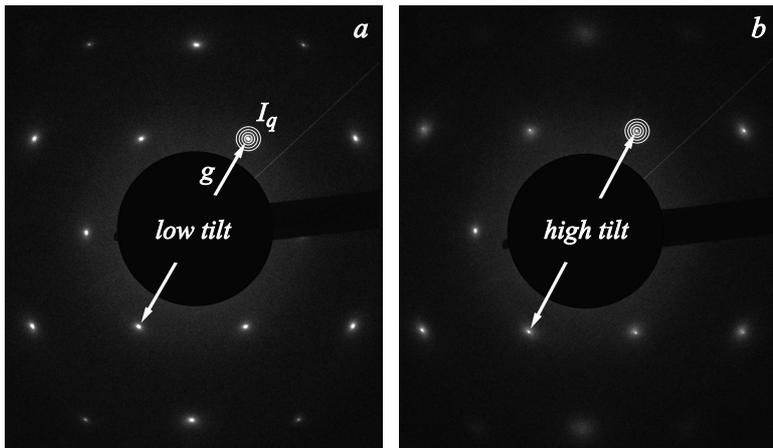


Рис. 2. Электронная дифракция от графена при различных углах наклона: малом (*a*) и большом (*b*). На серии таких изображений измеряется интегральная интенсивность I_q в кругах различного радиуса q вместе с расстоянием между противоположными рефлексами g .

лученных графиков, отнормированные максимальной интенсивностью, дают искомые амплитуды спектра. На рис. 3, *b* приведена полученная зависимость спектра рельефа от волнового вектора q .

Длинноволновая часть спектра существенно искажена ограниченной когерентностью электронного пучка и нелинейной динамикой изгибных фононов. Разделение этих эффектов с целью получения истинного поведения спектра в этой области представляет собой отдельную задачу. Однако коротковолновая часть спектра достигает степенной зависимости, практически совпадающей с ожидаемой q^{-4} (см. (1)). Это в свою очередь с учетом температуры эксперимента $T = 300$ К позволило определить изгибную жесткость свободного графена $\kappa = 1.0 \pm 0.2$ eV.

Данная величина совпадает в пределах погрешности с величиной, полученной посредством численного моделирования в [2,9] ($\kappa = 1.1$ eV), и несколько меньше величины 1.2 eV, оцененной по фоновым спектрам графита [15].

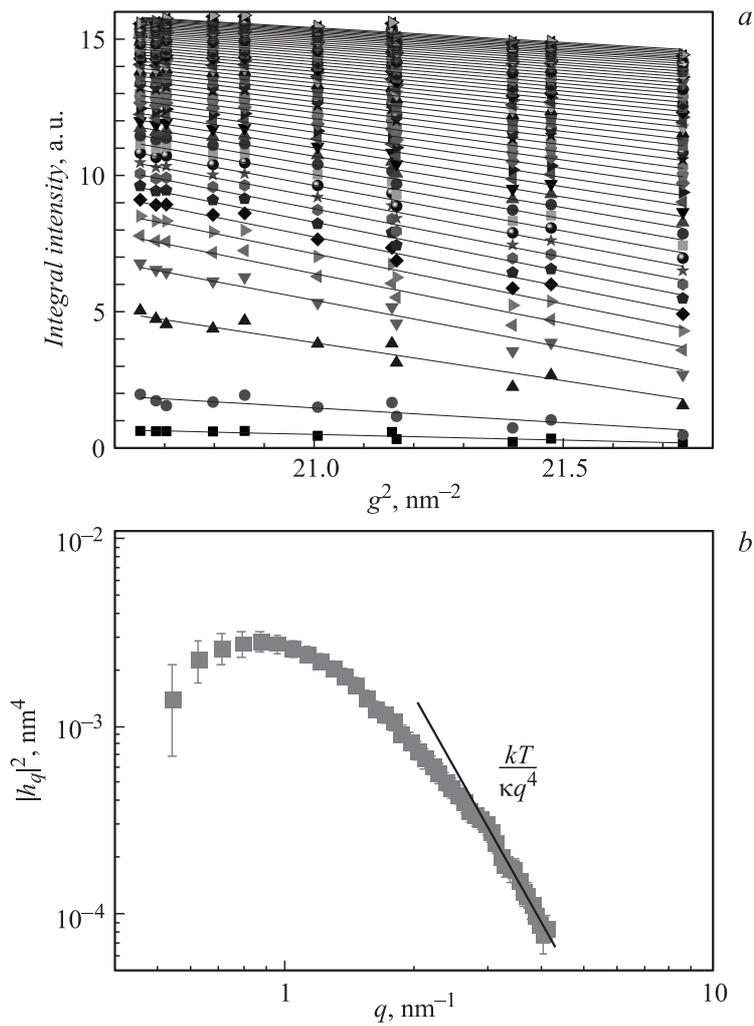


Рис. 3. Измерение спектра ПСФ свободного графена: *a* — вариации интегральных интенсивностей в кругах различного радиуса q (0.01 – 0.5 nm^{-1}), *b* — полученная спектральная кривая, достигающая зависимости q^{-4} в коротковолновой части.

Таким образом, представлен метод измерения изгибной жесткости свободного графена. При комнатной температуре для листа, не подверженного сжатию или растяжению, была найдена величина $\kappa = 1.0 \pm 0.2 \text{ eV}$.

Работа была выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 183–191.
- [2] Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I. // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 858.
- [3] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. // Rev. of Mod. Physics. 2009. V. 81. N 1. P. 109–162.
- [4] Thompson-Flagg R.C., Moura M.J.B., Marder M. // Eur. Phys. Lett. 2009. V. 85. P. 46 002.
- [5] Braghin F.L., Hasselmann N. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 035 407.
- [6] Los J.H., Katsnelson M.I., Yazyev O.V., Zakharchenko K.V., Fasolino A. // Physical Review. B. 2009. V. 80. P. 121 405.
- [7] Zakharchenko K.V., Katsnelson M.I., Fasolino A. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 046 808.
- [8] Zakharchenko K.V., Roldán R., Fasolino A., Katsnelson M.I. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 125 435.
- [9] Abedpour N., Asgari R., Tabar N.M.R. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 196 804.
- [10] Pozzo M., Alfe D., Lacovig P., Hofmann P., Lizit S., Baraldi A. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 135 501.
- [11] Gazit D. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 161 406.
- [12] Kim E.-A., Castro Neto A.H. // Europhys. Lett. 2008. V. 84. P. 57 007.
- [13] Kirilenko D.A., Dideykin A.T., Van Tendeloo G. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 235 417.
- [14] Meyer J.C., Geim A.K. // Nature. 2007. V. 446. P. 60.
- [15] Niclow R., Wakabayashi N., Smith H.G. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4951–4962.