

06

Влияние атомарной структуры базисных плоскостей на межплоскостное расстояние в пиролитических углеродных материалах

© Н.И. Боргардт¹, А.С. Приходько¹, М. Seibt²

¹ Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва, Зеленоград, Россия

² 4-й Физический институт Геттингенского университета, Геттинген, Германия

E-mail: lemi@miee.ru

Поступило в Редакцию 11 апреля 2016 г.

Атомарная структура углеродных материалов исследована на примере пироуглерода и углеситалла с применением метода реконструкции волновой функции в просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что цифровая обработка распределений фаз этих функций позволяет находить среднее расстояние между базисными плоскостями. Используя метод молекулярной динамики для формирования тестовых структур и получая для них расчетные распределения фазы, количественно выявлено влияние обеднения базисных плоскостей атомами углерода на межплоскостное расстояние в пироуглеродных материалах.

Искусственные углеродные материалы, в том числе пироуглерод и углеситалл, благодаря уникальным физико-химическим свойствам все чаще находят применение в различных технических приложениях [1], включая протезирование в медицине [2]. Эти материалы образуются в результате термического разложения углеродосодержащих газов [3], а в случае углеситалла — с добавлением в них хлорида бора [2].

Для турбостратной углеродной фазы, из которой состоит пироуглерод и в основном углеситалл, дополнительно включающий в себя частицы карбида бора [4], расстояние между базисными плоскостями (002) может варьироваться от 0.34 до 0.38 nm [5].

Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ), позволяющая изучать структуру материалов с атомным разрешением, широко используется для исследования пироуглеродных материалов [5–8]. В частности, в [6] на основе высокоразрешающих микрофотографий проводилась реконструкция атомарной структуры пироуглерода с применением реверсивного метода Монте-Карло и молекулярной динамики (МД). Однако зависимость контраста на микрофотографиях от передаточной функции микроскопа и толщины образца существенным образом усложняет корректную идентификацию атомных расположений.

В [9,10] было показано, что для изучения турбостратной структуры пироуглерода эффективно использовать двумерное распределение фазы (фазовую карту) волновой функции электрона, восстановленной на основе дефокусной серии ВРЭМ-микрофотографий.

В настоящей работе фазовые карты, полученные для пироуглерода и углеситалла, использовались для формирования с применением метода МД тестовых углеродных структур, с помощью которых выявлялось влияние относительных разворотов базисных плоскостей и их обеднения атомами углерода на величину среднего межплоскостного расстояния.

Для исследования атомарного строения турбостратной углеродной фазы для тонких фольг пироуглерода и углеситалла в просвечивающем электронном микроскопе Philips CM-200-UT-FEG при ускоряющем напряжении 200 kV были получены дефокусные серии из 10 ВРЭМ-микрофотографий. Они формировались с шагом дефокусировки объективной линзы 3.5 nm в окрестности изображения, соответствующего дефокусировке Шерцера $\xi_{Sch} = -38$ nm. На рис. 1, *a* схематически показана соответствующая полученным микрофотографиям ориентация базисных углеродных плоскостей относительно электронного пучка, а на рис. 1, *b* приведена одна из них. Контраст на таких микрофотографиях существенным образом зависит от дефокусировки объективной линзы. На изображениях базисных плоскостей турбостратной фазы могут возникать разрывы и раздвоения, как в выделенной пунктиром области на рис. 1, *b*. Кроме того, на микрофотографиях могут выявляться области, например, как отмеченная сплошным контуром на

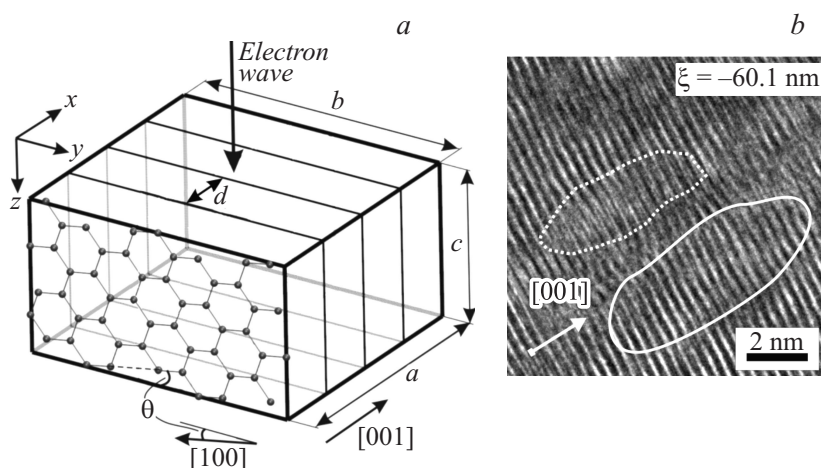


Рис. 1. Схематическое представление ячейки тестовой углеродной структуры (а) и типичное высокоразрешающее изображение турбостратной углеродной фазы (b) при дефокусировке объективной линзы $\xi = -60.1$ nm. Сплошным контуром показан один из доменов, выявляемых на изображении базисных плоскостей, пунктирной линией отмечена область, в которой видны неоднородности контраста базисных плоскостей.

рис. 1, b, которые могли бы свидетельствовать о доменной структуре материала, однако положение подобных областей изменяется при дефокусировке.

По сравнению с высокоразрешающими микрофотографиями фазовая карта $\varphi(x, y)$ имеет существенное преимущество для анализа атомных расположений в пироуглеродных материалах, так как значение фаз на ней практически пропорционально спроецированному вдоль электронного пучка потенциалу образца вплоть до его толщин, близких к 20 nm [10]. Для нахождения фазовых карт на основе экспериментальных микрофотографий использовался алгоритм итеративного вычисления волновой функции электрона [11], реализованный в виде комплекса программ в компьютерной среде MatLab. Поскольку фаза волновой функции определяется с точностью до константы, то ее значения нормировались с использованием данных, полученных при моделировании тестовых структур.

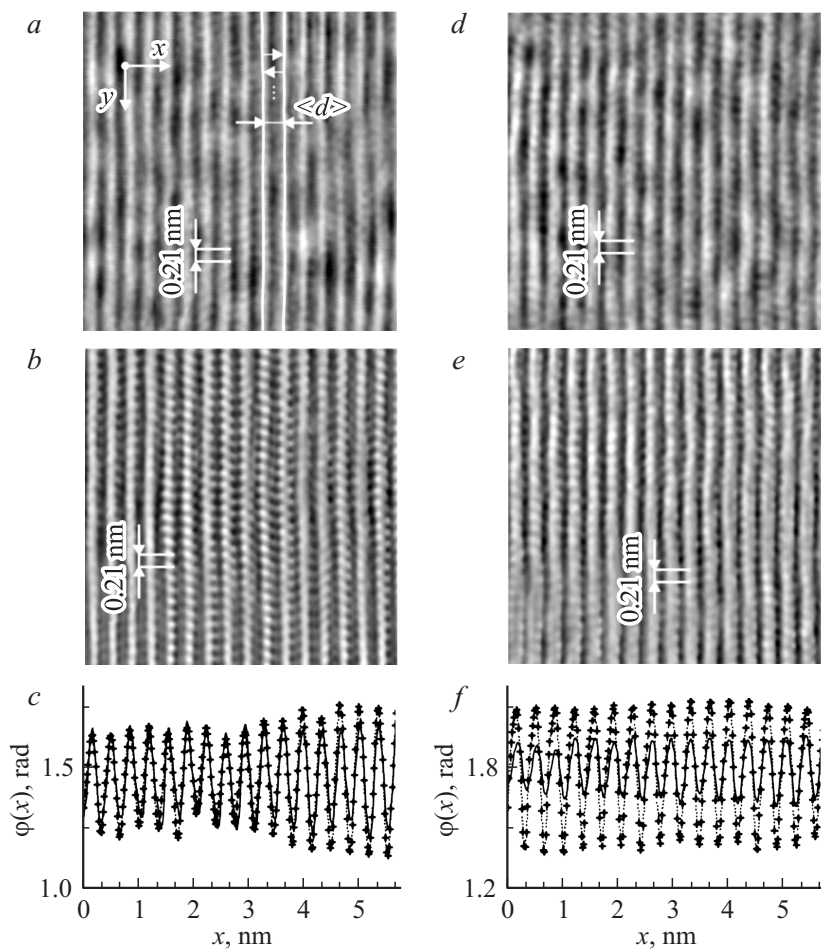


Рис. 2. Фазовые карты, полученные экспериментально для пироуглерода (*a*) и углеситалла (*d*), вычисленные для тестовых структур с обеднением базисных плоскостей атомами углерода на 3% (*b*) и 5% (*e*) и соответствующие усредненные одномерные распределения фазы (*c, f*). Сплошные кривые на *c* и *f* соответствуют экспериментальным данным, а символьные кривые — расчетным распределениям.

На рис. 2, *a, d* приведены фазовые карты для пироуглерода и углеситалла, представляющие собой совокупности светлых и темных полос. Интенсивность светлых полос определяется спроецированными вдоль электронного пучка потенциалами атомов, расположенных в базисных плоскостях углеродной фазы. На некоторых из полос выявляются максимумы, соответствующие соседним атомным колонкам, которые находятся вдоль направления [100] на расстоянии 0.21 nm друг от друга. Одинаковые значения этого расстояния на рис. 2, *a* и *d* свидетельствуют о корректной юстировке микроскопа при получении экспериментальных микрофотографий и дают основания для количественного сопоставления фазовых карт пироуглерода и углеситалла друг с другом. Размытость изображений базисных плоскостей и атомных колонок на фазовых картах указывает на то, что позиции атомов в углеродной фазе не являются строго регулярными, как в кристаллах. Такое расположение атомов является типичным для турбостратной фазы, для которой характерны как локальные искривления базисных плоскостей, так и их развороты относительно друг друга.

Вычисление среднего расстояния между базисными плоскостями проводилось в два этапа. Сначала на фазовых картах находились максимальные значения $\varphi(x, y)$, соответствующие центрам светлых полос, а затем последовательно локально определялись расстояния между центрами каждой пары соседних полос и полученные значения усреднялись. Положение центров полос предварительно оценивалось нахождением точек, в которых $\nabla\varphi(x, y) = 0$ и которые соответствуют максимумам $\varphi(x, y)$. Используя эти точки, проводилось усреднение $\varphi(x, y)$ вдоль коротких участков светлых полос и полученный профиль аппроксимировался функцией Гаусса для прецизионного определения центров этих полос. После формирования таким образом линий, проходящих через максимумы $\varphi(x, y)$, каждая из них разбивалась на короткие прямолинейные отрезки, к которым строились перпендикуляры (рис. 2, *a*). Расстояние от основания такого перпендикуляра до точки пересечения с соседней линией определяло значения локального межплоскостного расстояния d . Множество значений d , вычисленных для всей фазовой карты, позволяло найти среднее значение межплоскостного расстояния $\langle d \rangle$. Используя описанную процедуру, было установлено, что среднее расстояние между базисными плоскостями в исследованных областях пироуглерода составляет $\langle d_{PUC} \rangle = 0.343$ nm, а углеситалла — $\langle d_{PBC} \rangle = 0.351$ nm.

Выявление факторов, влияющих на расстояние между базисными плоскостями, начиналось с формирования тестовых углеродных структур с применением метода МД. Первоначальные позиции атомов для МД-моделирования представляли собой систему параллельных электронному пучку базисных плоскостей, расположение которых соответствовало кристаллическому графиту с упаковкой типа *ABAB*. Разориентация направления [100] для этих плоскостей составляла угол $\theta = 2.5^\circ$, как это показано на рис. 1, *a*. Прямоугольная ячейка с атомами имела основание с размерами $a = b = 10 \text{ nm}$ (рис. 1, *a*). Длина ее третьего ребра, равная толщине образца, оценивалась на основе спектров энергетических потерь быстрых электронов [12] и составляла $c = 24 \text{ nm}$. Эволюция исходной атомной конфигурации и ее релаксация к состоянию равновесия осуществлялись в программном пакете LAMMPS с использованием межатомного потенциала взаимодействия AIREBO [13] и термостата Нозе–Гувера [14] с шагом по времени 0.5 fs . Процесс проводился при температуре 300 K в течение 100 ps .

Расчетные высокоразрешающие изображения вычислялись аналогично [10], влияние регистрирующей камеры микроскопа принималось во внимание в соответствии с [15]. Нахождение и нормировка распределения фазы волновой функции на основе этих изображений и последующее определение $\langle d \rangle$ для тестовых углеродных структур проводилось так же, как при анализе экспериментальных микрофотографий.

Для поиска атомных конфигураций, отвечающих экспериментальным данным, было выполнено две серии расчетов. В первой из них идеальные базисные плоскости случайным образом поворачивались относительно друг друга вокруг направления [001] на углы от 1° до 5° . Для таких тестовых структур среднее межплоскостное расстояние оставалось практически неизменным и составляло $\langle d \rangle \approx 0.341 \text{ nm}$, и, следовательно, одними разворотами базисных плоскостей нельзя объяснить экспериментально наблюдаемые изменения $\langle d \rangle$.

Во второй серии расчетов в исходные базисные плоскости вводились вакансии, т.е. осуществлялось их обеднение атомами углерода от 1 до 7%. Результаты расчета свидетельствуют о том, что дефектность базисных плоскостей, обусловленная недостатком в них атомов углерода, оказывает существенное влияние на среднее значение $\langle d \rangle$ в тестовых структурах, приводя к его увеличению. Так, при обеднении базисных плоскостей атомами углерода на 3 и 5% величины $\langle d \rangle$ становятся равными $\langle d \rangle \approx 0.343 \text{ nm}$ и $\langle d \rangle \approx 0.352 \text{ nm}$. Они близки к экспериментально полученным значениям $\langle d \rangle$ для пироуглерода и углеситалла

соответственно. Фазовые карты, представленные на рис. 2, *b*, *e*, а также сравнение средних одномерных распределений фазы, приведенных на рис. 2, *c*, *f*, свидетельствует о хорошем соответствии найденных тестовых структур экспериментальным данным. Одна из причин большего обеднения атомами углерода базисных плоскостей в углеситалле может быть обусловлена тем, что атомы бора, встраивающиеся в углеродные сетки при их формировании, покидают свои позиции в процессе последующего выращивания материала и его охлаждения, способствуя росту частиц карбида бора, как это обсуждалось в [16].

Отметим, что при МД-моделировании тестовых структур возможное для углеситалла замещение углерода атомами бора, имеющего предел растворимости 2.35% при температуре роста 2350°C [17], во внимание не принималось. Оценки показывают, что такое замещение существенно слабее влияет на среднее межплоскостное расстояние $\langle d \rangle$, чем обеднение базисных плоскостей атомами углерода.

Таким образом, используя реконструкцию волновой функции электрона на основе дефокусной серии высокоразрешающих микрофотографий и последующую цифровую обработку двумерного распределения фазы этой функции, локально определены средние расстояния между базисными плоскостями в пироуглероде и в углеситалле, которые в исследованных областях оказались равными 0.343 и 0.351 nm соответственно. На основе моделирования тестовых структур методом молекулярной динамики и последующего получения расчетных распределений фазы волновой функции показано, что увеличение межплоскостных расстояний в пироуглеродных материалах по сравнению с графитом связано с обеднением базисных плоскостей атомами углерода на 3% для исследованной области пироуглерода и на 5% для углеситалла. Вместе с тем развороты базисных плоскостей относительно друг друга практически не влияют на расстояние между базисными плоскостями.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 2528.

Список литературы

- [1] *Delhaes P.* // Carbon-based Solids and Materials. ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2011. P. 591.
- [2] *Виргильев Ю.С., Татаринев В.Ф.* // Химия твердого топлива. 2000. № 3. С. 57–63.

- [3] Oberlin A. // Carbon. 2002. V. 40. P. 7–24.
- [4] Кукин В.Н., Боргардт Н.И., Агафонов А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 17. С. 76–82.
- [5] Bourat X., Trouvat B., Limousin G. et al. // J. Mater. Res. 2000. V. 15. N 1. P. 92–101.
- [6] Leyssale J.-M., Da Costa J.-P., Germain C. et al. // Carbon. 2012. V. 50. P. 4388–4400.
- [7] Farbos B., Weisbecker P., Fischer H.E. et al. // Carbon. 2014. V. 80. P. 472–489.
- [8] Böhlke T., Langhoff T.-A., Lin S. et al. // Z. Angew. Math. Mech. 2013. V. 93. N 5. P. 313–328.
- [9] Prikhodko A.S., Borgardt N.I., Seibt M. // Phys. Stat. Sol. C. 2015. V. 12. N 8. P. 1179–1182.
- [10] Приходько А.С., Боргардт Н.И., Зайбт М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 11. С. 1536–1542.
- [11] Allen L.J., McBride W., O'Leary N.L. et al. // Ultramicroscopy. 2004. V. 100. P. 91–104.
- [12] Egerton R.F. // Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. N.Y.: Springer, 2011. P. 294.
- [13] Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 14. P. 6472–6486.
- [14] Hoover W.G. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. N 3. P. 1695–1697.
- [15] Zou J.M. // Ultramicroscopy. 1996. V. 66. P. 21–33.
- [16] Волков Р.Л., Боргардт Н.И., Кукин В.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 8. С. 1076–1081.
- [17] Lowell C.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. P. 142–144.