

FORMACIÓN DE SUPERESTRUCTURAS POR BOMBARDEO IÓNICO EN GRAFITO TIPO “HOPG”

J.C. MORENO,¹ N. BAJALES,¹ M.C.G. PASSEGGI (H),¹ J. FERRON^{1,2}

(1) LABORATORIO DE SUPERFICIES E INTERFACES, INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA (CONICET-UNL), GÜEMES 3450, (S3000GLN) SANTA FE, ARGENTINA

(2) DEPARTAMENTO DE MATERIALES, FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL, SANTIAGO DEL ESTERO 2829, (S3000AOM) SANTA FE, ARGENTINA

E-mail: jcmorenolopez@intec.unl.edu.ar

Mediante microscopia de efecto túnel (STM) se estudia el efecto inducido por el bombardeo con Ar⁺ sobre la superficie (0001) del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Usando una dosis baja de bombardeo se logra aislar impactos individuales, observándose diferentes superestructuras del tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ contiguas a los montículos producidos por el bombardeo. En el presente trabajo caracterizamos superestructuras $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ del tipo “ringlike” y “spotlike”, las cuales se extienden sobre una distancia de 2-6 nm del impacto y no pueden ser explicadas por una simple rotación entre capas, como sostiene la hipótesis del patrón Moiré.

Scanning tunneling microscopy (STM) was used to study the Ar⁺ bombardment induced effect over a (0001) surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). Using a low dose of bombardment we have isolated individual impacts, which show different $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ superstructures on the neighborhood of the hillocks produced by the bombardment. In the present work we characterize $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ ringlike and spotlike superstructures, which decay within a distance of 2-6 nm from the hillocks into the graphite lattice. These superstructures cannot be explained by a simple top layer rotation, as suggested by the Moiré pattern hypothesis.

Introducción

El grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) es una forma relativamente nueva de carbono de alta pureza que provee a los microscopistas de una superficie atómicamente lisa. El HOPG está caracterizado por enlaces del tipo sp² en los cuales la longitud del enlace C-C es de aproximadamente 0.142 nm. Los planos del cristal están unidos por fuerzas débiles del tipo Van der Waals, lo cual facilita el deslizamiento característico de las capas del grafito.¹ Los átomos que conforman la estructura hexagonal del grafito son de 2 tipos, α y β . Mientras que los átomos α se ubican justo encima de los átomos de la capa subyacente, los átomos β lo hacen encima de los sitios vacíos de dicha capa. Debido a su ubicación, los átomos β poseen una mayor densidad local de estados (LDOS) cerca del nivel de Fermi, siendo por ello más fáciles de detectar con el STM.¹ Por este motivo, las imágenes STM del HOPG están generalmente determinadas por átomos β que forman una estructura hexagonal con un parámetro de red que es $\sqrt{3}$ veces la longitud de un enlace C-C, generando así una celda unidad de parámetro de red 0.246 nm. No obstante esto,

en varios experimentos se han reportado estructuras con un parámetro de red mayor a la separación entre dos átomos β ,¹⁻³ las cuales han sido denominadas superestructuras (SS). Estas SS fueron reportadas por primera vez en la década del '80, y si bien han sido observadas muchas veces y por diversos grupos, el entendimiento acerca de este fenómeno aún resulta muy limitado.⁴ La interpretación generalmente aceptada para explicar las SS es la reportada por Kuwabara y colaboradores,² la cual ha sido fundamentada en la hipótesis de un patrón Moiré resultante del solapamiento de dos capas de grafito rotadas entre sí.

Según la hipótesis Moiré, la periodicidad D de la superestructura hexagonal está relacionada con el ángulo de rotación θ entre las dos capas, según la siguiente expresión:

$$D = d / [2 \text{sen}(\theta/2)] \quad (1.1)$$

donde d para el grafito, es la distancia de separación entre dos átomos β ($d = 0.246$ nm). La orientación del patrón Moiré respecto al arreglo atómico de la última capa, viene dada por el ángulo Φ , y está relacionada con el ángulo de rotación θ mediante la expresión:

$$\Phi = 30^\circ - \theta/2 \quad (1.2)$$

A pesar de que la hipótesis Moiré consigue explicar muchas de las SS observadas experimentalmente, existen algunas que no pueden ser explicadas bajo esta hipótesis. Entre estas SS, la más frecuentemente reportada para el HOPG es la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, donde R es la distancia al vecino más cercano (0.246 nm) y 30° la inclinación de la SS respecto a la red subyacente. Esta SS fue descrita por primera vez por Rabe y colaboradores,⁵ quienes la observaron estudiando las proximidades de defectos puntuales y escalones en HOPG. Mizes y Foster sugirieron que dichas SS son el resultado de una interferencia entre las ondas normales del electrón y ondas dispersadas por partículas metálicas.⁶ Esta presunción fue utilizada por Shedd y Russell, quienes introdujeron un modelo de interferencia más simplificado, en el cual la orientación de los sitios de dispersión es ignorada, y sólo los efectos de interferencia entre funciones de onda permitidas es considerado. Así, lograron simular dos de las SS electrónicas más usualmente observadas.³ Por otro lado, Xhie y colaboradores estudiando partículas de platino depositadas sobre HOPG, lograron distinguir 10 tipos diferentes de SS ubicadas en pequeñas áreas cercanas a las partículas de platino, y observaron que la intensidad de dichas SS decaía a una distancia de 2-5 nm.⁷ Recientemente, Niimi y colaboradores observaron que las SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ y su inversa, la SS de panal "honeycomb", coexisten a lo largo de una distancia de 3-4 nm desde el borde de cualquiera de los 2 tipos de escalones monoatómicos presentes en el HOPG, zig-zag y escalera.⁸

An y colaboradores observaron también la SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ durante la grafitización del HOPG con "clusters" de carbono depositados en su superficie⁹ y produciendo la amorfización del HOPG con bombardeo en altas dosis de Ar^+ ($2\text{-}5\times 10^{16}$ iones/cm²) y posterior recocido a temperaturas superiores a los 1800 K.¹⁰

En este trabajo reportamos la formación de la superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ contigua a los montículos "hillocks" producidos por el bombardeo con Ar^+ a 5 keV. Trabajando con una dosis 6 órdenes de magnitud menor que en experimentos previos¹⁰ (4×10^{10} iones/cm²) se ha podido identificar la estructura del HOPG

alterada por el bombardeo de un único ión.

Esquema Experimental

La muestra de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), recién exfoliada es introducida en una cámara de ultra alto vacío (UHV), con una presión base de 1×10^{-10} Torr. En estas condiciones no es posible detectar signos de contaminación con espectroscopia de electrones Auger (AES), y el patrón de difracción de electrones (LEED) muestra las circunferencias típicas del HOPG. La muestra es bombardeada con Ar^+ de alta pureza (99.999 %), a una energía de 5 keV con una dosis de $\sim 4\times 10^{10}$ iones/cm², dosis que es corroborada experimentalmente a partir de las mediciones de STM.

Una vez bombardeada, la muestra es trasladada, con exposición a la atmósfera, a otra cámara, con una presión en el orden de 10^{-9} Torr, equipada con un microscopio de efecto túnel comercial.¹¹ Las imágenes mostradas en este trabajo (exceptuando la imagen 1), fueron adquiridas tanto en el modo de corriente constante como en el modo de altura constante, obteniéndose resultados semejantes. Las puntas utilizadas en el microscopio se obtuvieron a partir de cortar con tijera un alambre de $\text{Pt}_{0.8}\text{-Ir}_{0.2}$ de 0.250 mm de diámetro. Con el fin de evitar efectos de punta, a lo largo de los experimentos se utilizaron tres puntas diferentes. Para la adquisición y procesamiento de todas las imágenes mostradas en este trabajo se utilizó el programa WSxM[®] "freeware".⁷

Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se muestra una imagen STM representativa del HOPG bombardeado. En la misma se pueden apreciar diferentes tipos de terrazas, escamas y hebras que parecieran estar asociados a bordes de grano. Por otra parte, el bombardeo genera una serie de montículos distribuidos aleatoriamente sobre toda la muestra. La aparición de dichos montículos ha sido explicada como consecuencia de los esfuerzos desarrollados en las capas cercanas a la superficie, producto de los defectos creados por la cascada de colisiones.¹² Los montículos producidos por el bombardeo, en promedio son aproximadamente 4×10^{10} impactos/cm², y su altura máxima 0.35 nm.

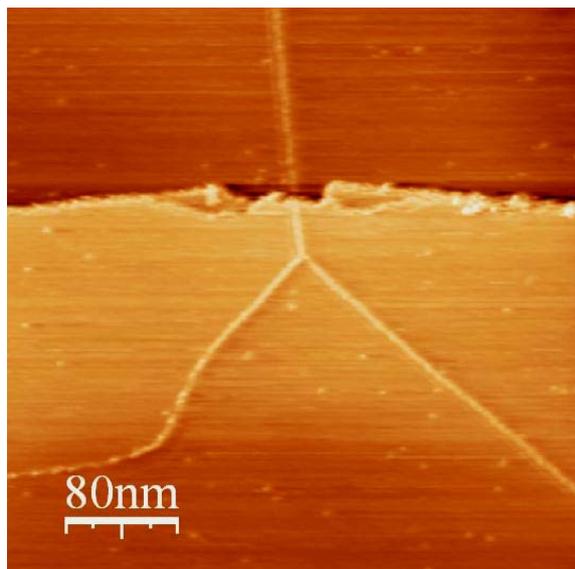


Figura 1: Imagen STM (400 nm × 400 nm) en la que se observan los defectos típicos encontrados en la muestra de HOPG bombardeada con Ar^+ .

En la Fig. 2 se muestra un defecto producto del bombardeo iónico. Este defecto consiste, básicamente, en tres montículos que presentan una altura máxima de ~ 0.35 nm, los cuales notablemente no perturban el arreglo atómico subyacente que lo rodea. Este tipo de imágenes han sido ya obtenidas previamente, entre otros, por Li y colaboradores.¹³

Así como es posible encontrar defectos con arreglos atómicos no perturbados, también se observan otro tipo de estructuras generadas por el bombardeo. En la figura 3 mostramos la imagen de un montículo donde coexisten 2 tipos diferentes de arreglos periódicos. En la parte superior de la imagen se observa una SS cuya celda unidad es $\sim 1.73a$, donde a corresponde a la separación entre átomos del tipo β ($a = 0.246$ nm), y está rotada 30° respecto de la estructura regular del grafito observada en la parte inferior de dicha imagen.

Insertada en la Fig. 3 se muestra la transformada de Fourier bidimensional obtenida en la zona superior de la imagen. Podemos observar una rotación de 30° de los seis puntos internos, que representan a la SS, con respecto a los seis puntos externos, correspondientes a la red regular del grafito. Cada celda unidad se representa en la imagen con un rombo blanco; la relativa a la SS en la parte superior y la correspondiente a la estructura regular del HOPG en la parte inferior. La SS que se observa en esta imagen es una $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ del tipo

“ringlike”, denominada así debido a la forma de anillo que poseen sus puntos de red. Esta SS se extiende en un área de $6\text{ nm} \times 4\text{ nm}$ aproximadamente y decae en intensidad a medida que se aleja del impacto.

Este tipo de SS ha sido reportada en las proximidades de defectos que perturban el arreglo atómico de la red, tal como partículas metálicas,⁷ escalones monoatómicos⁸ y bordes de granos,¹⁴ entre otros, pero nunca en una superficie plana sin defectos.

Este tipo de SS no puede ser explicada por una simple rotación entre capas, tal como lo sostiene la hipótesis del patrón Moiré. La contradicción más evidente con esta hipótesis resulta del hecho que una rotación de $\Phi = 30^\circ$ de la SS con respecto al arreglo atómico generaría una SS de periodicidad infinita (ver fórmulas 1.1 y 1.2).

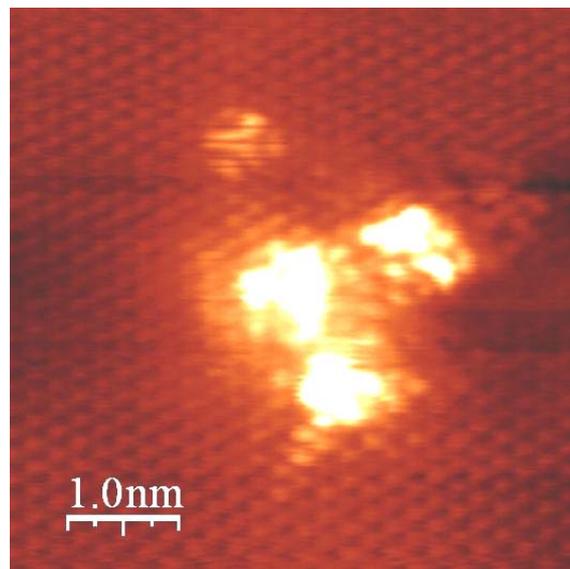


Figura 2: Imagen STM (5 nm × 5 nm) donde se observa un impacto conformado por tres montículos, los cuales no perturban el arreglo atómico subyacente que lo rodea.

En la Fig. 4a se muestra un impacto con una morfología claramente diferente a las mostradas en las Figs. 2 y 3. En la Fig. 4b se muestra una ampliación de la zona marcada en la Fig. 4a. En dicha imagen se puede apreciar con más claridad la presencia de la SS $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ del tipo “spotlike” y su inversa, la SS de panal “honeycomb”. Es importante destacar que en la SS de panal se puede observar en el centro del hexágono la presencia de un átomo, pero con una intensidad mucho menor que la de sus vecinos. Esto impide que expliquemos esta SS en base a un mecanismo de vacancias.

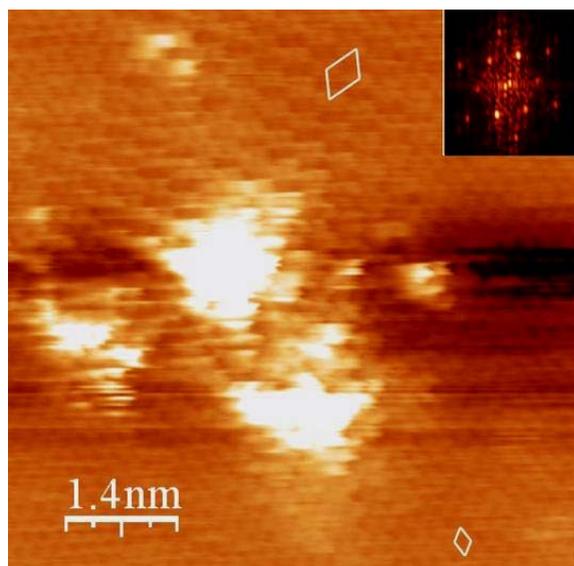


Figura 3: Imagen STM ($7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$) donde se observa en su parte superior una SS ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ del tipo “ringlike” producida por el bombardeo con Ar^+ . En el inserto se muestra la transformada de Fourier bidimensional de una zona que presenta la superestructura.

Conclusiones

Utilizando microscopía de efecto túnel hemos observado superestructuras del tipo ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ en el HOPG bombardeado con Ar^+ a 5 keV y una dosis baja de bombardeo 4×10^{10} iones/ cm^2 , lo que nos permite identificar mono-impactos. Entre las superestructuras observadas, distinguimos del tipo “ringlike”, “spotlike” y su inversa, la estructura de panal “honeycomb”.

La observación de estas superestructuras generadas por defectos productos del bombardeo monoatómico es compatible con la propuesta de una interferencia entre las ondas normales del electrón y las ondas dispersadas por partículas o defectos.⁶

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICET, UNL, ANPCyT y Fundación Antorchas a través de los proyectos PIP 2553/99 y 5257, CAI+D 2000-6-6-62, PICT 14739 y 13783/1-22, 14156-30, 14264/67, 14274/7 y 14248-100, respectivamente.

Referencias

- 1.- Y. Wang, Y. Ye, K. Wu, Surf. Sci. **600**, 229 (2006).
- 2.- M. Kuwabara, D.R. Clarke, D.A. Smith, Appl. Phys. Lett. **56**, 2396 (1990).

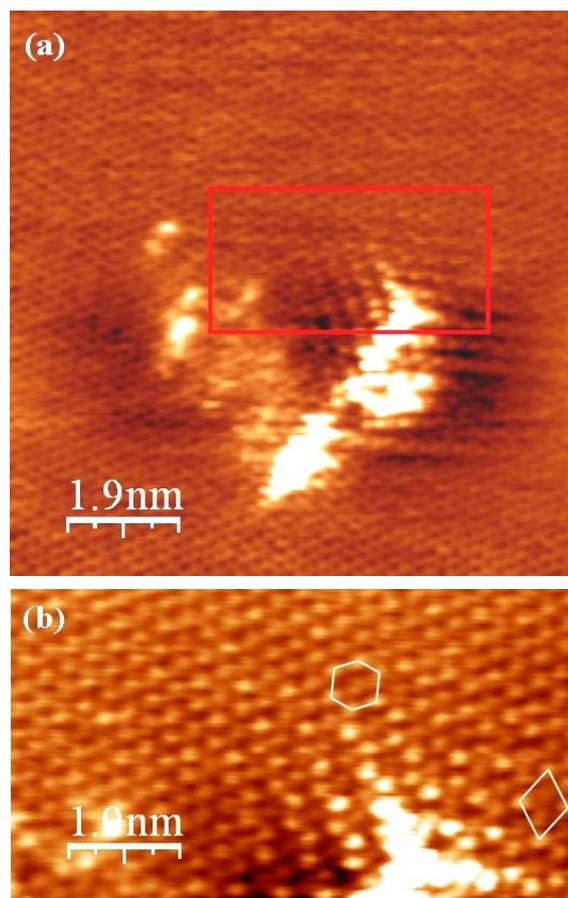


Figura 4: (a) Imagen STM ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$) donde se muestra un impacto producido por el bombardeo de Ar^+ (b) Ampliación de la zona marcada en la imagen (4a), en la que puede distinguirse la SS ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ del tipo “spotlike” y su inversa la SS de panal “honeycomb”.

- 3.- G.M. Shedd, P.E. Russell, Surf. Sci. **266**, 259 (1992).
- 4.- W. Pong, C. Durkan, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R329 (2005).
- 5.- J.P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A.A. Kalatchev, J. Microsc. **152**, 573 (1988).
- 6.- H.A. Mizes, J.S. Foster, Science **244**, 559 (1989).
- 7.- J. Xhie, K. Sattler, U. Müller, N. Venkateswaran, G. Raina, Phys. Rev. B **43**, 8917 (1991).
- 8.- Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, Phys. Rev. B **73**, 085421 (2006).
- 9.- B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 98 (2001).
- 10.- B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 2439 (1999).
- 11.- WSxM©; <http://www.nanotec.es>
- 12.- A. Gras-Martí, R. Smith, K. Beardmore, J.J. Jiménez-Rodríguez, V. Konoplev, J. Ferrón, Comp. Mater. Sci. **3**, 413 (1995).
- 13.- T. Li, B.V. King, R.J. MacDonald, G.F. Cotterill, D.J. O'Connor, Q. Yang, Surf. Sci. **312**, 399 (1994).
- 14.- T.R. Albrecht, H.A. Mizes, J. Nogami, S.-I. Park, C.F. Quate, Appl. Phys. Lett. **52**, 362 (1988).