

Заочный конкурс исследовательских работ  
«Первый шаг в наномир»

Исследовательская номинация №1 «Толщина слоя»

Группа авторов:

Бабаев Максим 8ЕМ класс Гимназии г. Троицка Московской области,  
Бабинцев Денис 8ЕМ класс Гимназии г. Троицка Московской области,  
Хамитов Рим 8ЕМ класс Гимназии г. Троицка Московской области.

Научный руководитель

Бабинцева Елена Николаевна – учитель физики Гимназии г. Троицка Московской области

Челябинск 2009

## 1. Введение

Слоистая структура графита достаточно хорошо изучена. На рис.1 приведена схема расположения слоёв (графенов) в идеальном графите.

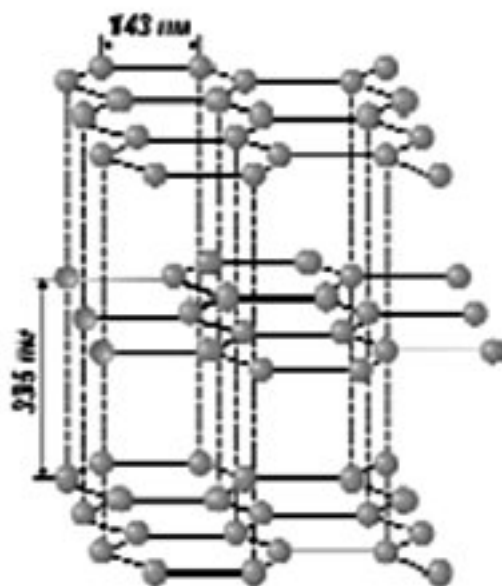


Рис.1

Схема расположения атомов в графите (рисунок взят с сайта [www.popnano.ru](http://www.popnano.ru))

Таким образом, ориентиром для своих исследований мы должны брать толщину слоя порядка 335нм. Однако, «ответ» может и не совпасть т.к. изучаемый образец мог быть получен в особых условиях, повлиявших на расстояние между слоями. Сравнение измеренной толщины слоя с толщиной слоя идеального графита и позволит судить о том, был ли подвергнут образец некоторому воздействию.

Основой для наших исследований послужили снимки поверхности среза графита размером 952нм x 952нм, полученные с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ2000, любезно предоставленного для конкурса заводом «Теплоприбор». Число, описывающее цвет точки изображения в bmp файле пропорционально высоте поверхности. Для извлечения информации о цвете точек изображения нами использовалась программа Scion Image (бета-версия), разработанная специалистами Scion corporation для обработки снимков (в.т.ч. микроскопии). Эта программа позволяет получать профили значений яркости точек изображения (256 градаций) вдоль любого сечения, проводимого вручную. Кроме того, в программе имеется минимальный набор инструментов анализа изображения, а также различных фильтров для подавления шумов. Бесплатность программы, простота и удобство интерфейса, а также наличие всех необходимых функций остановили наш выбор именно на этом продукте.

## 2. Теоретическая часть

Главной проблемой в изучении снимка стало определить правильную ориентацию среза относительно слоёв графита. Это необходимо сделать, потому что на снимках слоистая структура будет иметь различный период в зависимости от направления среза (если, к примеру, плоскость среза параллельна плоскости слоёв, то слоистая структура на снимке не будет наблюдаться вообще)

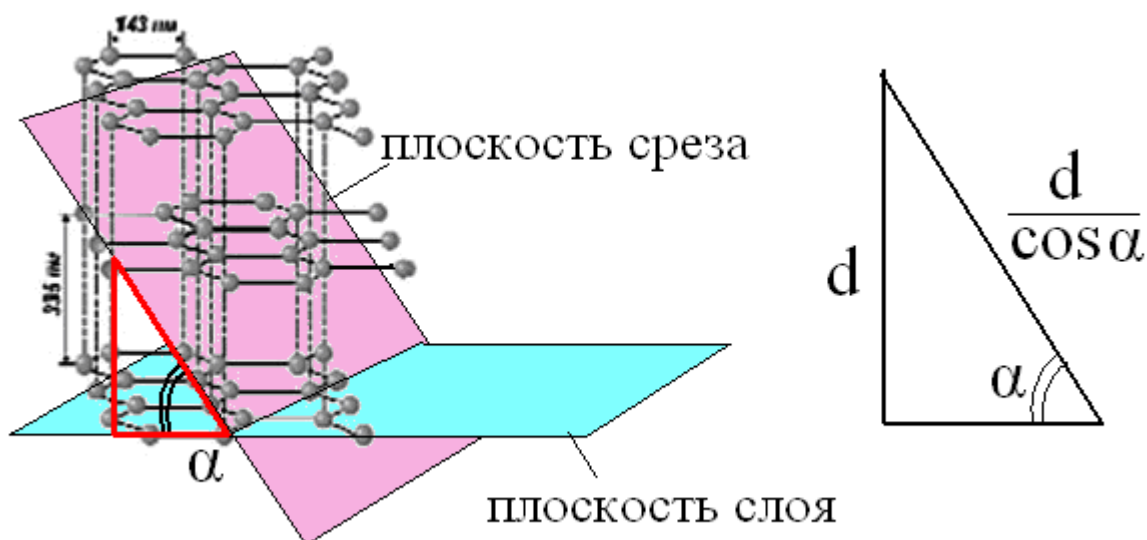


Рис.2

Схема расчёта истинной толщины слоя графита при срезе, выполненном под некоторым произвольным углом к плоскостям слоёв

Допустим срез образца произведён под некоторым углом  $\alpha$  к плоскости слоёв (см. рис.2). Слои графита будут пересекать плоскость среза, и расстояние между соседними пересечениями может быть легко вычислено из прямоугольного треугольника. Оно составит  $d/\cos\alpha$ , где  $d$  – искомая толщина слоя. Итак, если знать угол  $\alpha$ , то, измерив по снимку расстояние между соседними рядами можно достоверно узнать толщину слоя.

Заметим, что кроме слоёв – графенов, у кристалла графита имеется неоднородность в плоскости, перпендикулярной плоскости слоёв. На рис.3 изображён «вид сверху» на один из слоёв-графенов.

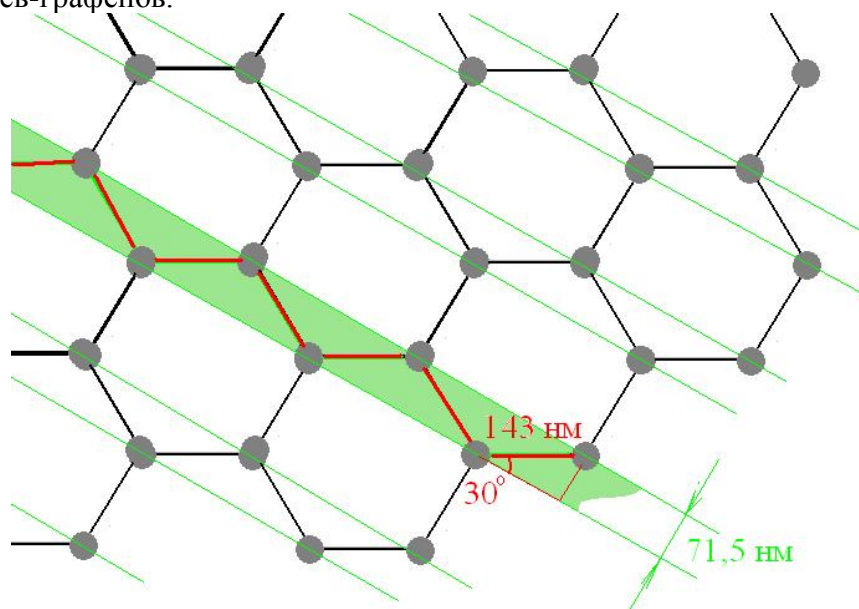


Рис.3

Выделение слоя «связей»

Атомы углерода в слое расположены упорядоченно. Из-за этого можно выделить узкие области в которых и находятся эти атомы (одна из таких областей на рис.3 выделена зелёным). При срезе образца на возвышенности профиля, обусловленные пересечением со слоями, будет накладываться картина пересечения со слоями наибольшей плотности атомов. Чтобы лучше представить это, мы для области с

наибольшей плотностью атомов ввели понятие слой «связей». Если внимательно посмотреть на объёмное изображение кристалла (см. рис.1), то можно заметить, что области наибольшей плотности атомов сдвинуты друг относительно друга, и эффективная ширина слоя «связей» должна равна 71,5нм. Слои чередуются через 143нм.

Мы попытались представить результат пересечения таких слоёв плоскостью среза. На рис.4 представлена схема пересечения и следы от пересечения слоями на снимке.

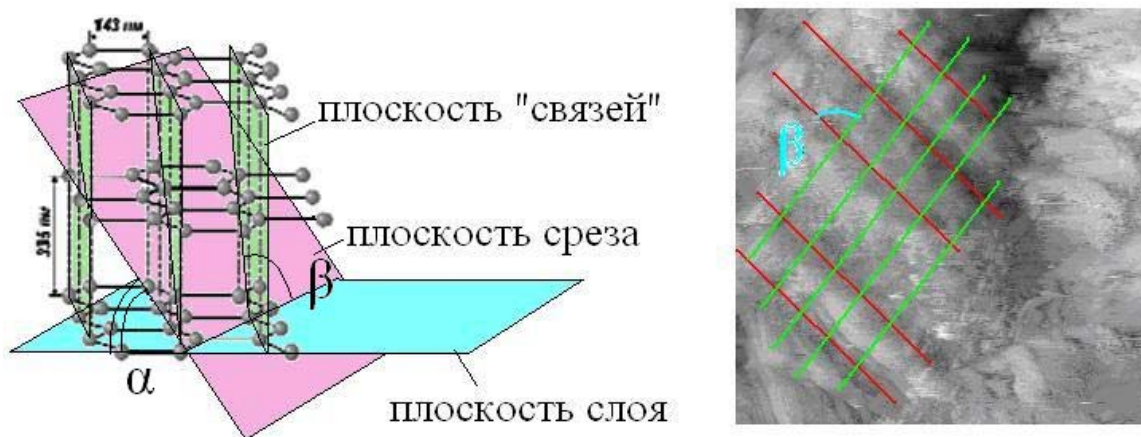


Рис.4

Модуляция профиля пересечения слоёв-графенов слоями «связей»

Следы от пересечения слоями-графенами чёткие (показаны на снимке красным), следы пересечения со слоями связей менее заметны (показаны зелёным). Расстояния между красными полосами, как и следовало ожидать, больше, чем между зелёными, что косвенно подтверждает наше предположение.

Угол  $\beta$  между красными и зелёными линиями, очевидно, зависит от угла  $\alpha$  между плоскостью графенов и плоскостью среза. Измерение  $\beta$  даст возможность узнать  $\alpha$ ! Выведем расчётную формулу.

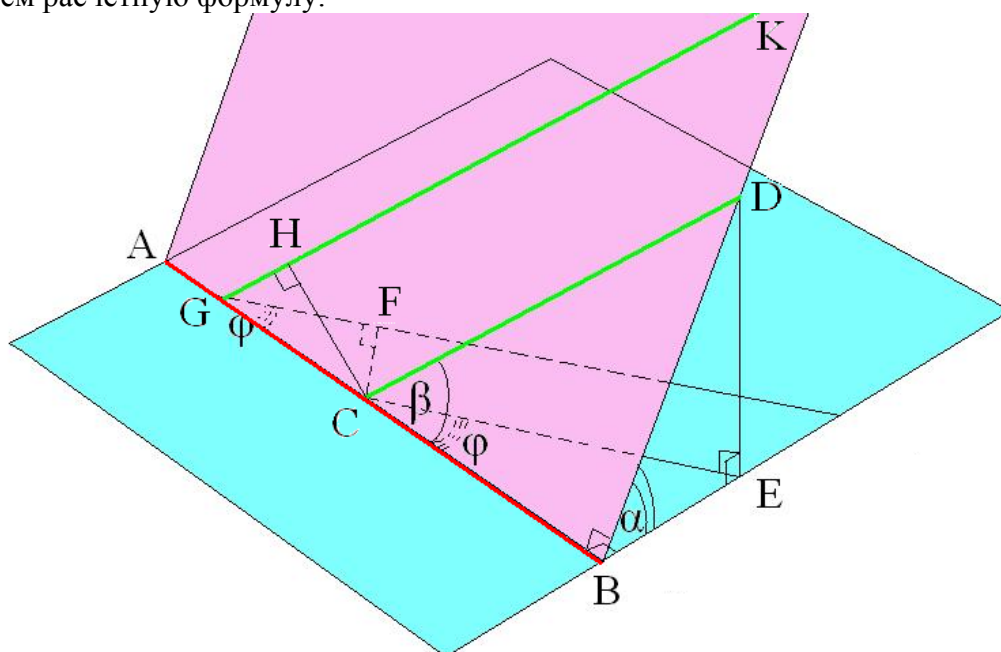


Рис.5

Дополнительные построения для вывода расчётной формулы

На рис.5 схематически изображены след пересечения слоя – графена АВ и два следа пересечений со слоями «связей» GK и CD. Из прямоугольного ΔBCD получаем

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{BD}{BC} \quad (1)$$

Из прямоугольного ΔBDE можно получить

$$BD = \frac{BE}{\cos\alpha} \quad (2)$$

Из прямоугольного же ΔBCE можно получить

$$BE = BC \cdot \operatorname{tg}\varphi \quad (3)$$

Подставим (3) в (2), а потом (2) в (1). Получим

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\operatorname{tg}\varphi}{\cos\alpha} \quad (4)$$

Значение угла φ можно узнать, измерив расстояние HC между следами пересечений со слоями связей. Действительно, Из прямоугольного ΔCGH получаем

$$CG = \frac{HC}{\sin\beta} \quad (5),$$

а из прямоугольного ΔGCF находим

$$\sin\varphi = \frac{FC}{CG} = \frac{FC}{HC} \cdot \sin\beta \quad (6)$$

Длина FC равна расстоянию между слоями «связей» 143 нм. Окончательно получаем

$$\cos\alpha = \frac{\operatorname{tg}\left(\arcsin\left(\frac{143_{\text{нм}}}{s} \cdot \sin\beta\right)\right)}{\operatorname{tg}\beta} \quad (7)$$

, где  $s = HC$  – расстояние между следами пересечения со слоями «связей» (зелёные линии на рис.4). С учётом этого расчётная формула для расстояния d между слоями графита примет следующий вид:

$$d = D \cdot \frac{\operatorname{tg}\left(\arcsin\left(\frac{143_{\text{нм}}}{s} \cdot \sin\beta\right)\right)}{\operatorname{tg}\beta} \quad (8)$$

, где D – измеренное по снимку расстояние между следами пересечений со слоями графита (красные линии на рис.4).

### 3. Практическая часть

Для работы с программой Scion Image провести градуировку. Сопоставить яркость и высоту рельефа, а также расстояние с количеством точек. К заданию прилагаются два среза выполненные плоскостью, параллельной оси Oz. На них нанесены минимальные и максимальные высоты в нм. Выполним те же самые срезы программой Scion Image и сопоставим яркости максимальных минимальных по высоте точек профиля. На рис.6 наложены графики яркости точек изображения среза1 и высоты. Сразу бросается в глаза тот факт, что чем большей яркостью обладает точка, тем ниже она располагается.

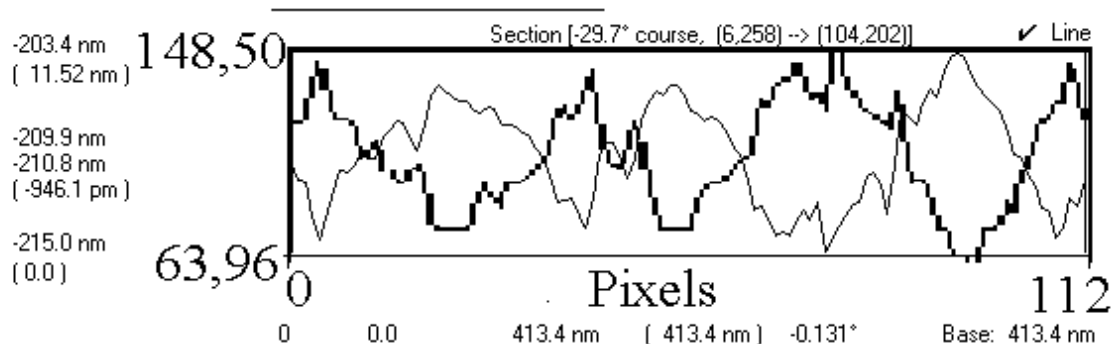


Рис.6

Сопоставление кривой яркости (жирная линия) и профиля высот для среза1

Из сопоставления графиков можно уяснить, что на каждую точку изображения приходится около  $413,4\text{nm}/112 \approx 3,691\text{nm}$ . Поскольку разности высот  $11,52\text{nm}$  соответствует изменение яркости на  $148,5-63,96=84,54$  градаций, то изменению яркости на одну градацию будет соответствовать изменение высоты на  $11,52\text{nm}/84,54 \approx 0,136\text{nm}$ . Если предположить, что зависимость высоты  $h$  от яркости  $s$  функция линейная, то формула пересчёта яркости в высоту должна иметь следующий вид

$$h = h_0 - 0,136s \quad (9)$$

Подставим в (9) значения высоты и яркости для самой высокой точки среза1 и определим значение  $h_0 = -203,4\text{nm} + 0,136 \cdot 148,50\text{nm} = -194,70\text{nm}$ . Пересчётная формула запишется так

$$h = -(194,7\text{nm} + 0,136s) \quad (10)$$

Проверим, как работает формула на срезе 2.

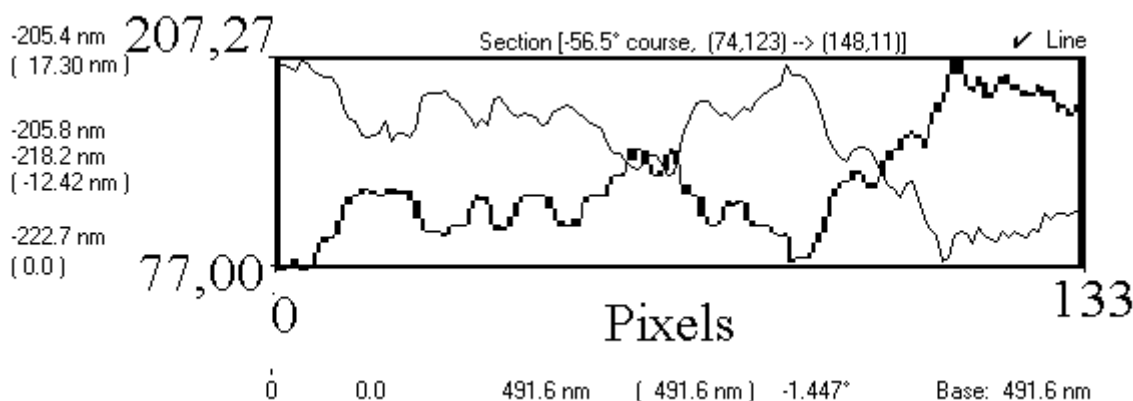


Рис.7

Сопоставление кривой яркости (жирная линия) и профиля высот для среза 2

Представим результаты применения формулы (10) в таблице

Таблица 1

	Расчёт, нм	Данные на графике, нм
Максимальная высота	-205,2	-205,4
Минимальная высота	-222,9	-222,7
Длина участка	490,9	491,6

Расхождения составляют десятые процента. Это означает, что, во-первых, зависимость высоты от яркости вполне линейна, и сравнения высот можно производить, **не пересчитывая каждый раз яркость в высоту**. Во-вторых, поскольку градаций яркости всего 256, то динамический диапазон измерения высот составит всего  $34,8\text{nm}$  (от  $-229,5\text{nm}$  до  $-194,7\text{nm}$ ) Если высота участка поверхности выходит за границы диапазона, наступает насыщение и работать в этой области невозможно.

Нами было проверено, что на предоставленных снимках таких областей насыщения нет (нигде яркость не принимает значения 0 или 256). Однако, можно определённо говорить о существовании двух областей существенно различающихся по высоте. На Рис.8 представлены **яркостные** профили сечения снимка A-A ( $y=50$ ), B-B ( $y=100$ ), C-C ( $y=150$ ), D-D ( $y=200$ ).

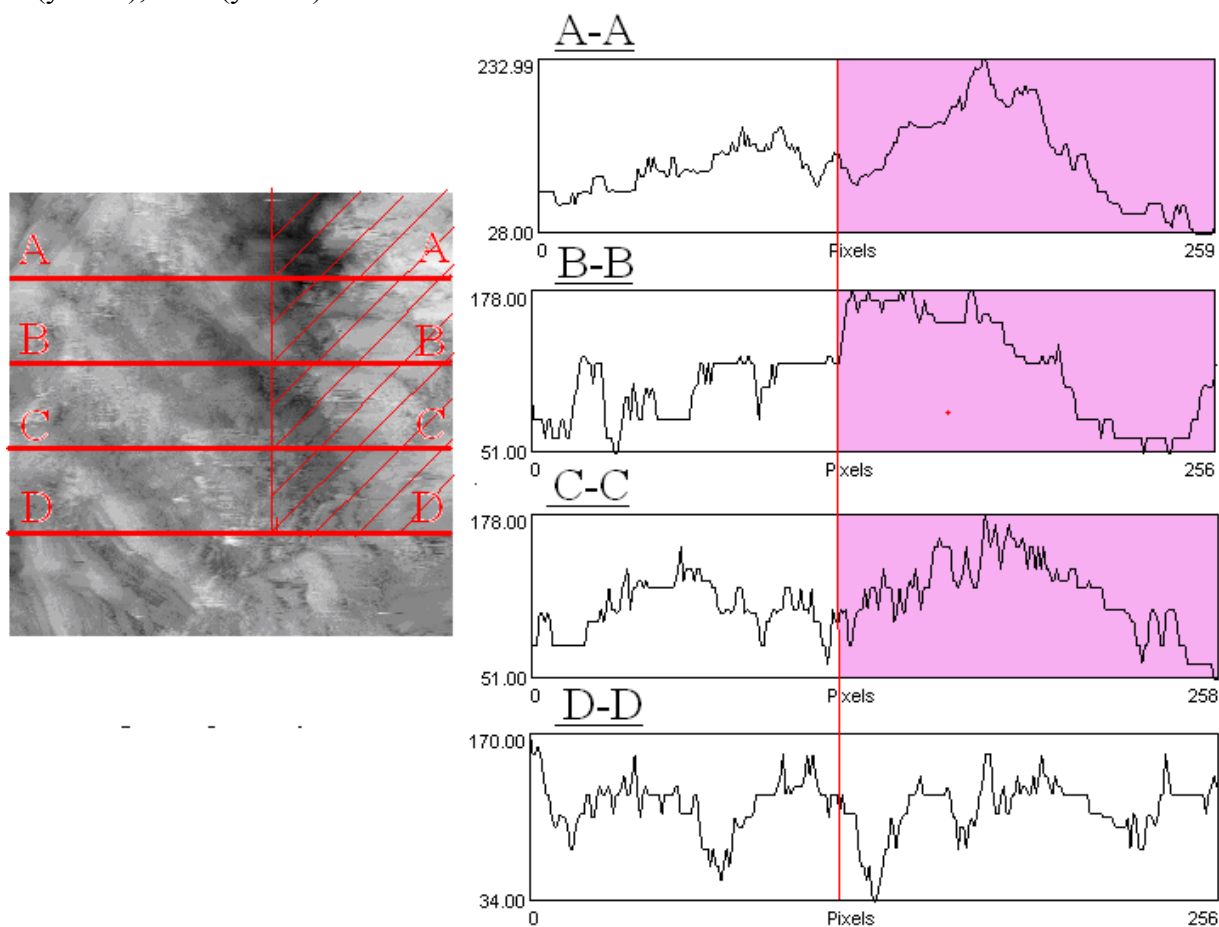


Рис.8  
Определение рабочей области

Большое различие участков по высоте нивелирует на профилях колебания яркости, соответствующие пересечениям с исследуемыми слоями. Исходя из этого, нецелесообразно проводить исследования в пределах заштрихованной на рис. 8 области.

Чтобы применить расчётную формулу (8) необходимо с максимальной точностью определить расстояния между следами пересечений со слоями-графенами, расстояние между следами пересечения со слоями «связей», а также угол между тем и другим видом следов. Значит, необходимо с максимальной точностью отметить эти следы на снимке.

Поскольку из-за внешних шумов профили весьма изрезаны, то для удобства дальнейшего анализа, требуется предварительная обработка снимка. Наиболее простым способом подавления высокочастотных шумов, является усреднение, когда за яркость некоторой группы точек изображения принимается их средняя яркость. Главным вопросом в данном случае будет число точек, входящих в группу. Оно не должно быть слишком большим, иначе потеряется детализация снимка, и вместе с ней исследуемый эффект. Но число точек в группе не может быть слишком малым, иначе шумы будут плохо подавляться. Поскольку, мы ориентировочно знаем, что расстояние между слоями порядка сотен нанометров, то число точек в группе должно быть значительно меньше, чем число точек, соответствующему этому расстоянию.

Поскольку одна точка снимка соответствует около 4нм, то сотне нанометров соответствует около 25 точек. Это означает, что усреднение желательно было проводить по площадкам, линейные размеры которых составляют несколько единиц точек. Мы остановились на выборе участка 3x3. На рис.9 показаны яркостные профили одного и того же сечения для исходного и усреднённого снимка.

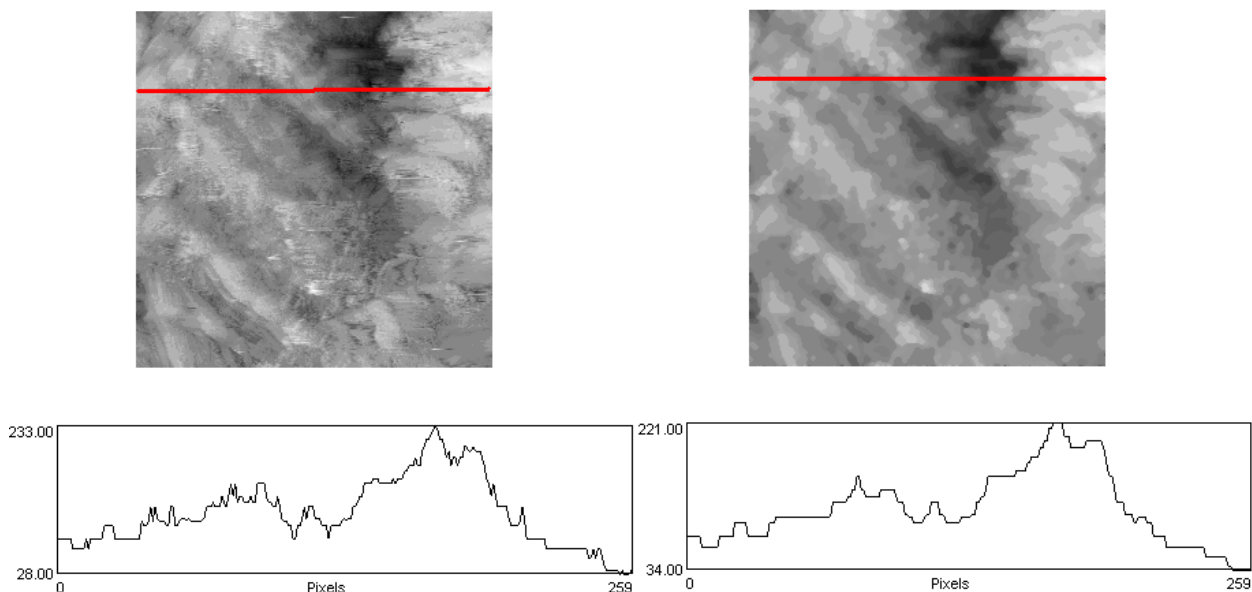


Рис.9

Сравнение профилей исходного (слева) и обработанного (справа) снимка

Представим себе гофрированную поверхность (см. рис.10). Мысленно рассежем поверхность различными сечениями

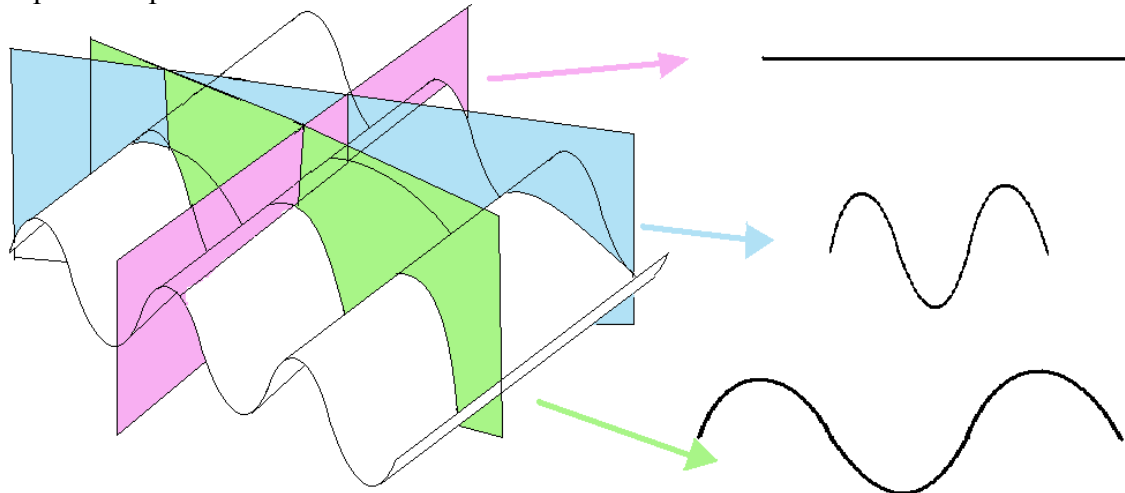


Рис.10

Так меняется профиль сечения гофрированной поверхности в зависимости от угла сечения

Видно, что профиль сечения перпендикулярного гофрам характеризуется минимальным периодом колебаний высоты. Используем этот факт для определения направления следов пересечения со слоями графита. Проведём в рабочей области профили сечений вблизи направления предполагаемого перпендикуляра к следам слоёв-графенов, отмечая, как меняется период перепадов высоты. Минимальный период и укажет на то, что это является направлением, перпендикулярными следам



слоёв. Угол, который составляет сечение образца с положительным направлением оси Oх задаётся координатами  $(x_0; y_0)$  начальной точки и  $(x; y)$  конечной точки сечения (см. рис.11). Угол  $\gamma$  рассчитывался нами с помощью электронных таблиц для каждого сечения.

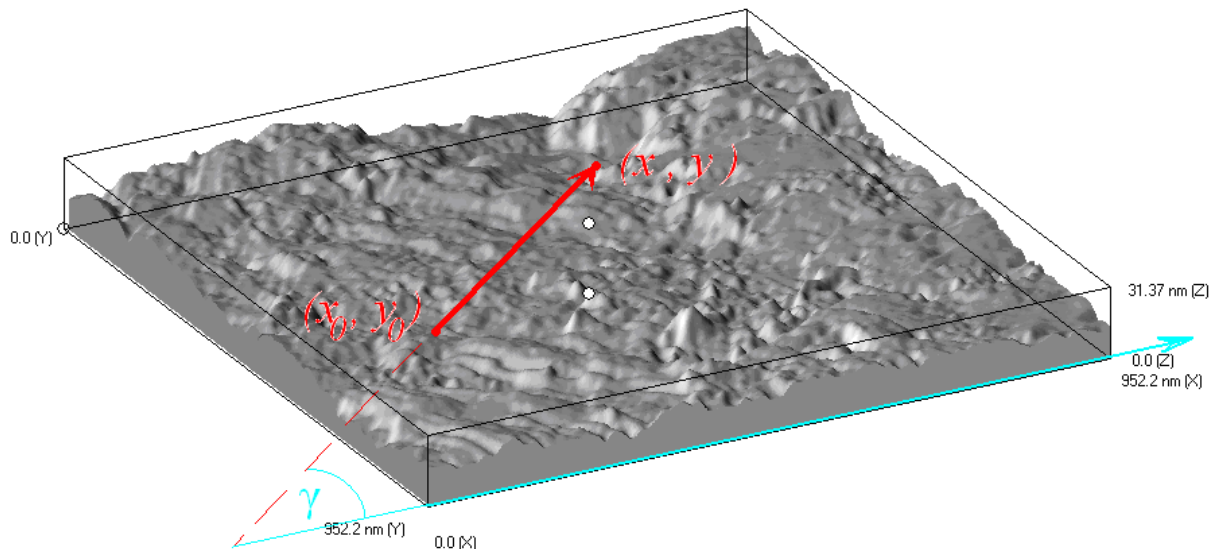
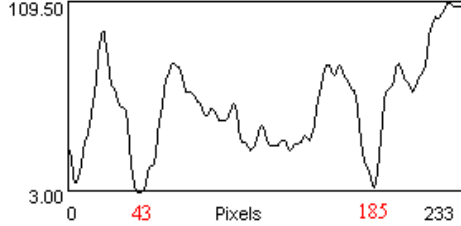
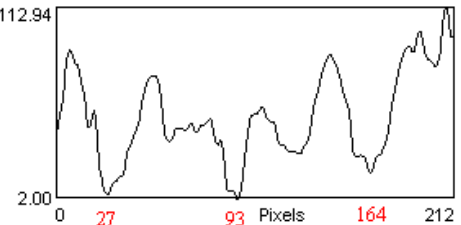
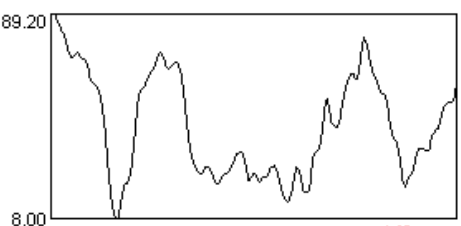

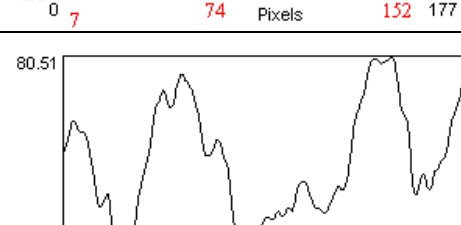
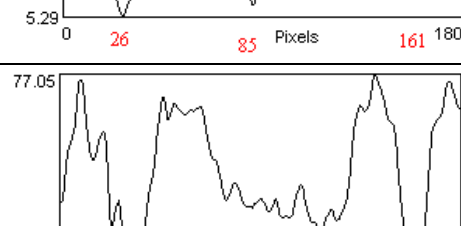
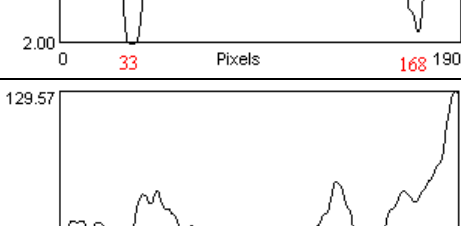


Рис.11  
Задание направления сечения

Результаты исследования помещены в таблицу 2:

Таблица 2

$x_0$	$y_0$	$x$	$y$	$\gamma, ^\circ$	
28	193	171	26	49,4	
28	201	166	13	53,7	
17	90	168	18	48,7	
5	169	176	25	40,1	

44	228	166	27	58,7	
51	218	181	47	52,8	
38	198	159	52	50,4	
5	155	125	23	47,7	
23	191	158	70	41,9	
40	213	149	57	55,1	
31	198	165	40	49,7	

В таблице приведены яркие профили различных сечений образца. Красными цифрами на графиках выделено расстояние (в точках) от начала сечения до

соответствующих яркостных минимумов. Эти минимумы могут быть сопоставлены с максимумами высоты, т.е. со следами слоёв. Поскольку срединные минимумы яркости наблюдаются не на всех профилях, то для надёжности определения угла  $\gamma$  мы следили за зависимостью разности координат крайних минимумов от угла. График этой зависимости характеризуется большим разбросом точек (см.рис12), однако, мы полагаем, что с достаточной достоверностью можно принять  $\gamma=50^\circ$ .

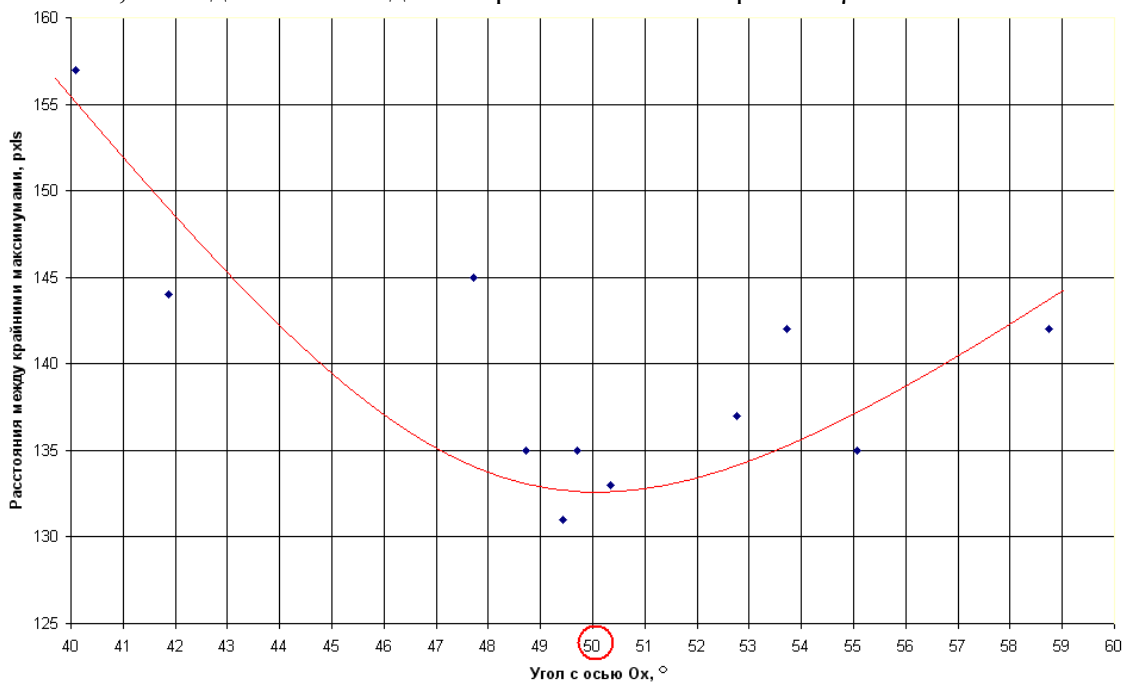


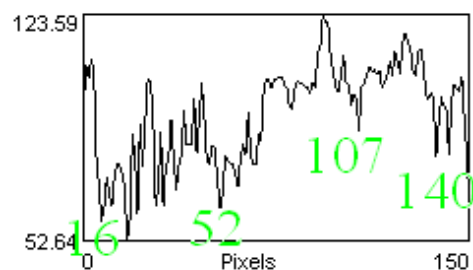
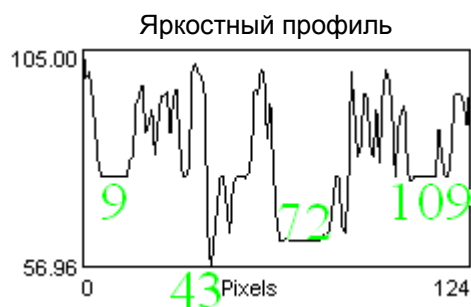
Рис.12

Определение угла, который составляют следы слоёв-графенов с положительным направлением оси Ox

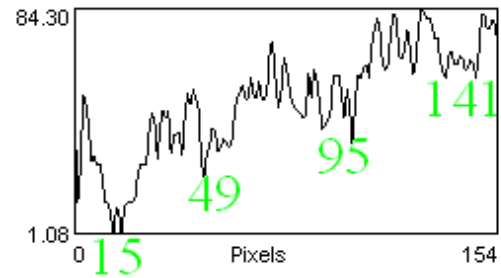
Теперь необходимо определить положение следов слоёв «связей». Очевидно, это будет сделать труднее, чем при определении положения слоёв-графенов, т.к. слои «связей» всего лишь модулируют яркостные профили слоёв-графенов. Т.е не являются непрерывными линиями на снимке! Найдём положение минимумов яркости на профилях слоёв-графенов. Зная угол наклона  $\gamma$ , можно почитать координаты точек пересечения со слоями «связей»:

Таблица 3

$x_1$	$y_1$	$x_2$	$y_2$	$x_3$	$y_3$	$x_4$	$y_4$
15	148	37	170	55	188	79	212
39	95	62	118	98	154	119	175



56 10 77 31 107 61 137 91



Отметим эти точки на координатной плоскости (см. рис.13). Точки одинакового цвета принадлежат следу одного и того же слоя «связей».

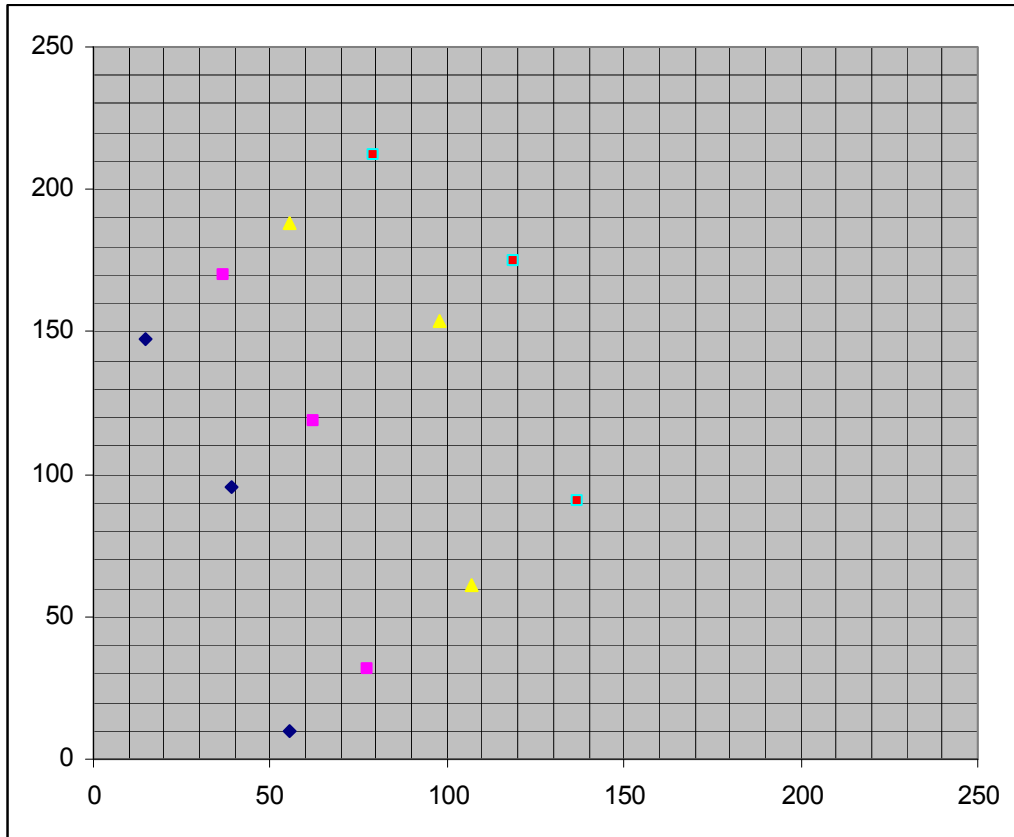


Рис.13

Координаты пересечений слоёв-графенов и слоёв «связей»

Можно утверждать, что с некоторым разбросом точки одинакового цвета ложатся на линию. Определим средний наклон этих линий к положительному направлению оси Oх. Эти значения представлены ниже:

-3,7      -3,9      -5,4      -2,9

Средний наклон по всем слоям  $-4$  соответствует углу  $179^\circ$ . Итак, угол между следами слоёв  $\beta=51^\circ$ ,

Измерим расстояния между следами слоёв первого и второго типа. Это легко сделать т.к их положения уже нами отмечено, а масштаб снимка нам известен. Используя данные таблицы 2, найдём расстояние между крайними минимумами яркости в точках и переведём в нм. В среднем получится  $D=530\text{нм}$ . Расстояние между слоями «связей» определим по таблице 3 аналогичным образом. В среднем, оно оказалось равно  $s=144\text{нм}$ . Теперь подставим измеренные значения  $\beta$ ,  $D$  и  $s$  в расчётную формулу (8).

Согласно расчёту, расстояние между слоями-графенами  $d \approx D=530\text{нм}$

#### 4. Заключение

Результат получился обескураживающим. Странно даже не то, что он в 1,5 раза больше «ответа» (графит мог быть подвергнут обработке), странно то, что расстояния между следами слоёв «связей» оказалось равно ожидаемому расстоянию между этими слоями! В этом случае трудно объяснить, почему угол  $\beta$  не является прямым. Такое впечатление, что мы видели просто отдельные атомы углерода, и введение понятия слоёв «связей» как области большей плотности атомов неоправданно. Что ж, это может быть один из главных итогов работы. Тогда возникает вопрос: откуда же взять информацию об угле наклона среза? Без неё нельзя найти толщину слоя. Вопрос нами пока нерешён. Некоторые участники группы считают даже, что для определения толщины слоя одного среза мало.