

Нанотрубки и силовые взаимодействия в атомно-силовом микроскопе

© Г.В. Дедков, С.Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия

(Поступило в Редакцию 29 сентября 1998 г.)

Анализируются условия применения нанотрубок в качестве зондов атомно-силового микроскопа (АСМ). Впервые теоретически показано, что одиночные и многослойные трубки с диаметром от 0.5 до 5 nm обеспечивают атомарный уровень разрешения поверхности. Наличие цилиндрической симметрии делает каждый атом поверхности нанотрубки "изображающим". При определенном соотношении между диаметром одиночной нанотрубки и периодом поверхностной структуры атомное разрешение исчезает. Такие нанотрубки представляют особый интерес для зондирования деталей рельефа большего масштаба и исследований в нанотрибологии. В отличие от кремниевые и других (твердых) зондов при жестком контакте с поверхностью нанотрубки не затупляются, а сгибаются, восстанавливая первоначальную форму при снятии напряжения. Определены критические значения нагрузок для функционирования АСМ в отталкивательном режиме.

Проблема поиска новых зондирующих элементов АСМ по-прежнему остается актуальной, поскольку существующие конструкции (на основе кремния и других твердых материалов) недостаточно удовлетворяют растущим потребностям этой важной области физических исследований. Основные проблемы связаны с разрушением или затуплением зондов при жестких контактах с поверхностями, а также с плохим контролем формы. Поэтому надежная привязка измеряемых сил к теоретическим моделям отсутствует.

Одним из способов решения этой проблемы является использование нанотрубок или молекул фуллерена C_{60} [1,2]. Так, эксперименты показывают, что острие иглы АСМ, образованное нанотрубкой, способно обеспечить атомарный уровень разрешения [3]. В частности, отмечено, что подобные структуры обладают очень высокими модулем упругости ($\sim 1-5$ ТПа) и резонансной частотой (более 200 kHz).

Данная работа является продолжением [2]. Ее целью является теоретическое исследование разрешения АСМ на основе расчета сил взаимодействия одно- и многослойных нанотрубок (разных длин и диаметров) с поверхностью твердого тела. На основании расчетов делаются оценки минимального расстояния сближения нанотрубки с поверхностью и определяются режимы работы АСМ.

Применяются две различные модели. В первой из них поверхность рассматривается как полубесконечная среда с объемной плотностью n_2 , а однослойная нанотрубка — как полый цилиндр с равномерной поверхностной плотностью атомов n_1 , удаленный от поверхности на расстояние h . Во второй учитывается конкретная атомарная структура поверхности образца.

Нанотрубка предполагается прикрепленной к кронштейну, имеющему форму прямоугольной пластинки с площадью S и толщиной d (рис. 1) — конфигурация, использованная в конструкции [3].

Потенциал взаимодействия одиночного атома нанотрубки с атомом поверхности выбран в виде комбинации

отталкивательного потенциала на малых расстояниях, полученного аппроксимацией результатов расчета по модели электронного газа [2], потенциала типа Леннарда-Джонса на средних и запаздывающего потенциала Казимира — на больших:

$$U(r) = \begin{cases} \frac{\beta}{r} \exp(-\alpha r), & 0 \leq r \leq r_1, \\ -D \left(\frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2} \frac{1}{r^{12}} \right), & r_1 \leq r \leq \lambda_0/2\pi, \\ -\frac{23\hbar c \alpha_1 \alpha_2}{2\pi r^7}, & r > \lambda_0/2\pi, \end{cases} \quad (1)$$

где r — расстояние между атомами; $D = 1.49 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{nm}^6$; $r_0 = 0.381 \text{ nm}$ [4] (для атомов углерода в слоях графита); λ_0 — характерная длина волны спектра поглощения; c и \hbar — скорость света в вакууме и постоянная Планка; $\alpha_{1,2}$ — поляризуемости атома углерода и атома поверхности; β , α и r_1 — параметры аппроксимации.

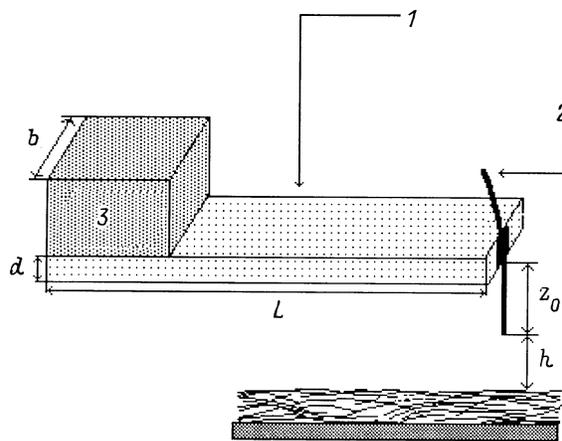


Рис. 1. Схема кронштейна АСМ с нанотрубкой: 1 — кронштейн, 2 — нанотрубка, 3 — пьезопривод.

Аналитические выражения для сил взаимодействия в АСМ в континуальном приближении (модель 1)

Система	Сила взаимодействия
Нанотрубка–образец (силы Ван-дер-Ваальса)	$F(h) = -\frac{AR}{3} \frac{z_0(3h^2 + 3hz_0 + z_0^2)}{(h + z_0)^3 h^3}$
Нанотрубка–образец (силы Казимира)	$F(h) = -\frac{23\hbar c \alpha_1 \alpha_2 n_1 n_2 \pi R}{10} \frac{z_0(4h^2 + 6z_0 h^2 + 4hz_0^2 + z_0^3)}{(h + z_0)^4 h^4}$
Консоль–образец (силы Казимира)	$F(x) = -\frac{23\hbar c \alpha_1 \alpha_2 n_1 n_2 S}{20} \frac{d(4x^3 + 6dx^2 + 4xd^2 + d^3)}{(x + d)^4 x^4}, \quad x = h + z_0$
Нанотрубка–образец (силы отталкивания) $r_1 \leq r \leq \lambda_0/2\pi$	$F(h) = \frac{ARr_0^6}{45} \frac{1}{h^9}$
Нанотрубка–образец (силы отталкивания) $r < r_1$	$F(h) = \left(\frac{2\pi}{\alpha}\right)^2 n_1 n_2 R \beta \exp(-\alpha h)$

Примечание. В приведенных формулах z_0 и R — длина и радиус нанотрубки, $A = \pi^2 n_1 n_2 D$.

Коэффициент в потенциале Казимира является точным для взаимодействия одинаковых атомов, а для разнородных использовано приближение геометрического усреднения.

В стандартных конструкциях АСМ с твердыми зондами обычно предполагается, что взаимодействие консоли с образцом пренебрежимо мало и обусловлено отталкиванием или притяжением небольшой группы атомов на кончине острья. При функционировании АСМ с нанотрубкой длина ее может составлять доли микрометра, поэтому вклад в силу от верхней части трубки и консоли, находящихся в области действия запаздывающих сил Казимира, может оказаться существенным.

Используя континуальное приближение (модель 1), с помощью потенциала (1) нетрудно найти все компо-

ненты силовых взаимодействий АСМ с поверхностью. Результирующие формулы приведены в таблице.

Для оценки влияния консоли и верхней части нанотрубки были проведены расчеты результирующей силы притяжения для системы кремниевый кронштейн–нанотрубка–поверхность графита от ширины зазора h . Результаты показаны на рис. 2 и соответствуют следующим значениям геометрических размеров: $z_0 = d = 1 \mu\text{m}$, $S = 30 \times 100 \mu\text{m}$, $R = 5 \text{ nm}$. Кривая 1 получена с учетом сил Казимира, возникающих между образцом, консолью и верхней частью нанотрубки, кривая 2 — без их учета и без учета вклада кронштейна. Из рис. 2 следует, что вклады силовых взаимодействий с кронштейном и верхней частью нанотрубки нужно учитывать уже на расстояниях $h > 1.5 \text{ nm}$. При умень-

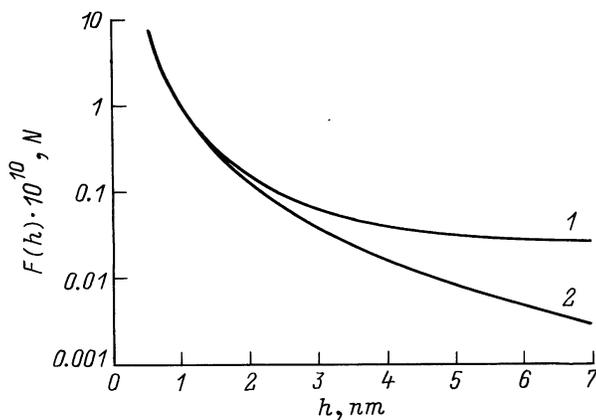


Рис. 2. Зависимость силы взаимодействия от расстояния: 1 — с учетом сил Казимира и вклада кронштейна; 2 — расчет в приближении Ван-дер-Ваальса без вклада кронштейна.

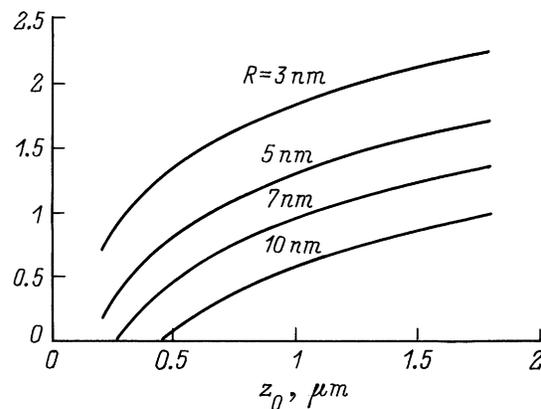


Рис. 3. Зависимость критического расстояния от длины и радиуса нанотрубки.

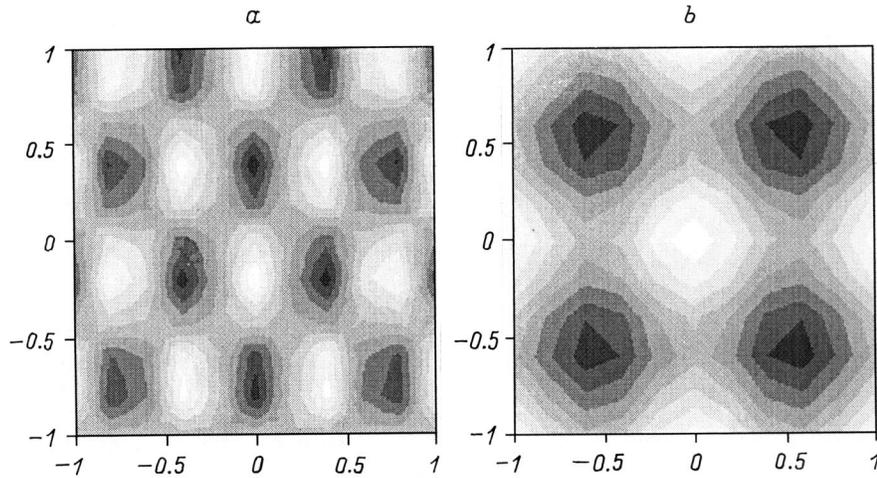


Рис. 4. Поверхности, полученные с однослойной нанотрубкой ($R = 5 \text{ nm}$): a — графит, перепад силы $\Delta F = 6.382 \cdot 10^{-9} \text{ N}$; b — условная квадратная решетка атомов углерода с периодом 0.246 nm , $\Delta F = 5.177 \cdot 10^{-9} \text{ N}$.

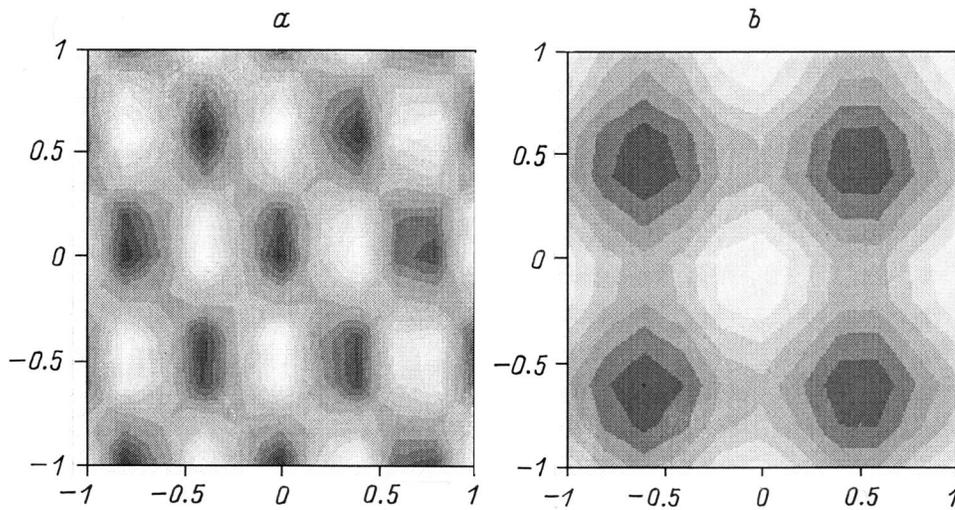


Рис. 5. Поверхности, полученные с многослойной нанотрубкой: a — графит, $\Delta F = 4.418 \cdot 10^{-9} \text{ N}$; b — условная квадратная решетка атомов углерода с периодом 0.246 nm , $\Delta F = 2.327 \cdot 10^{-9} \text{ N}$.

шении длины нанотрубки это расстояние становится еще меньше.

Представляет интерес также оценка критического расстояния сближения нанотрубки с поверхностью. В контактом режиме устойчивая работа АСМ возможна, если сила взаимодействия не превышает критического значения Эйлера [5]

$$F_E = \frac{\pi^2 E J}{\mu z_0^2}, \quad (2)$$

где E — модуль упругости; J — момент инерции поперечного сечения (для круглого сечения $J = \pi R^4/4$); $\mu = 0.7$ в случае закрепления, показанном на рис. 1.

Используя (1), (2), для соответствующего критического значения ширины зазора получим

$$h_{\min} = \begin{cases} \sqrt[9]{\frac{A R r_0^6 \mu z_0^2}{45 \pi^2 E J}}, & h_{\min} \geq r_1, \\ \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{n_1 n_2 \beta R \mu z_0^2}{\alpha^2 E J} \right), & h_{\min} \leq r_1. \end{cases} \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что критическое расстояние для зондирования поверхности нанотрубкой определяется ее размерами и физическими характеристиками поверхности. Зависимость h_{\min} от радиуса и длины нанотрубок приведена на рис. 3.

Для изучения разрешающей способности нанотрубок в качестве зондов АСМ проводилось компьютерное

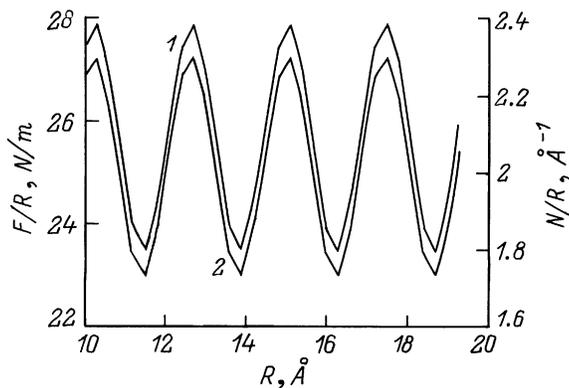


Рис. 6. К объяснению эффекта инвертирования изображений для квадратной решетки (период 0.246 nm): 1 — зависимость F/R ; 2 — зависимость N/R .

моделирование изображений нескольких поверхностей по модели 2, учитывающей их атомарную структуру. В расчетах использовался потенциал нанотрубка–атом поверхности

$$U_i(h, \rho) = 2Rn_1 \int_0^\pi \int_0^{z_0} U \left(\sqrt{(h+z)^2 + \rho^2 + R^2 - 2\rho R \cos \varphi} \right) dz d\varphi, \quad (4)$$

где ρ — расстояние от точки проекции оси нанотрубки до атома поверхности, $U(r)$ — парный потенциал (1).

Взаимодействие со всеми атомами поверхности находилось с помощью формулы (4) прямым суммированием. Для улучшения контраста изображений применялась процедура сглаживания численных данных с помощью прямого и обратного преобразований Фурье.

На рис. 4, *a, b* показаны изображения условной квадратной решетки атомов углерода (со стороной квадрата $d = 0.246$ nm) и поверхности графита, полученные одиночной нанотрубкой с радиусом 5 nm. Предполагалось, что $h = 0.3$ nm.

На рис. 5, *a, b* приведены изображения тех же поверхностей с трехслойной нанотрубкой с радиусами слоев 1, 1.35 и 1.7 nm. Из приведенных изображений видно, что одно- и многослойные нанотрубки обеспечивают достаточно высокий уровень контраста.

В процессе моделирования было обнаружено инвертирование контраста изображений, возникающее при определенных сочетаниях радиусов нанотрубок и периодов поверхностной структуры. Как выяснилось, этот геометрический эффект обусловлен изменением эффективного числа атомов поверхностной структуры, попадающих в "поле видимости" атомов углерода, локализованных на поверхности нанотрубки. Этот эффект иллюстрирует рис. 6, на котором показана зависимость вертикальной силы, приложенной к нанотрубке с фиксированной точкой проекцией оси на поверхность графита, от радиуса R .

Поскольку формула (4) дает прямо пропорциональное увеличение силы с возрастанием R , то на вертикальной оси отложено отношение F/R , полученное после процедуры фурье-сглаживания (кривая 1). Кривая 2 показывает зависимость N/R , где N — число атомов поверхности в "зоне видимости" нанотрубки. Соответствующая зона имела вид кольца с радиусами $R \pm \Delta R$ ($\Delta R = 0.1$ nm). Как показывает рис. 6, периодическое изменение силового контраста вызвано осцилляциями "эффективного числа" зондируемых атомов.

При некоторых значениях радиуса нанотрубки и периода решетки на каждом шаге при формировании изображения эффективное число взаимодействующих атомов может изменяться незначительно. В этом случае происходит исчезновение атомного разрешения. Такое сочетание размеров трубки и периода кристаллической решетки представляет особый интерес для изучения механизма фрикционных взаимодействий в нанотрибоконтактах, образованных нанотрубкой и поверхностью. Использование нанотрубок для этих целей важно также по той причине, что радиус контактной зоны в данном случае является четко определенным, в то время как для обычных контактов он зависит от прижимающей силы.

Список литературы

- [1] Wilson David L., Dalal Pranov, Kump Kenneth S. et al. // J. Vac. Sci. and Technol. B. 1996. Vol. 14. N 4. P. 2407–2416.
- [2] Дедков Г.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 12. С. 37.
- [3] Hongjie Dai, Jason H. Hafner, Andrew G. Rinzler et al. // Nature. 1996. Vol. 384. P. 147–151.
- [4] Girifalco L.A., Lad R.A. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. P. 693.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.