

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЗОНДОВ АСМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

С. А. Чижик, С. О. Пантелей, И. А. Жукова, А. Е. Шашков, С. А. Жданок

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Наноструктурированные углеродные материалы (нанотрубки, фуллерены) представляют собой отдельные высокоточно сформированные элементы нанометрового размера. Привлекательной идеей, уже находящей реализацию, является использование данных элементов в качестве составных частей устройств и машин [1, 2]. Это, в первую очередь, устройства электронного назначения (диоды, эммиторы и др.) [3]. Нанотрубка (НТ) может быть также базовым элементом инструмента – наноманипулятора для последующего его использования в характеристике наноматериалов и структур, а также для наносборок. На сегодняшний день наиболее точное управление данным манипулятором может быть реализовано на базе атомно-силового микроскопа (АСМ). Для этого НТ должна быть помещена на острие зонда АСМ (рис. 1). Поэтому создание зондов АСМ с модифицированными наноструктурами острием является перспективной научно-технической разработкой [4–8]. Ее выполнение позволяет создать новый тип зондов, являющихся достаточно широко востребованным коммерческим продуктом.

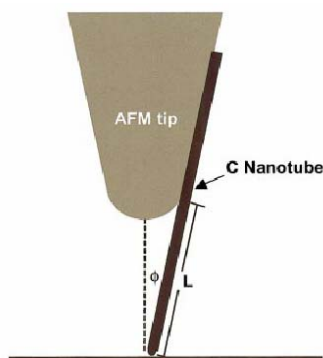


Рис. 1. Геометрическая схема модифицирования АСМ острия

Кроме того, отработка технологических приемов и режимов при создании таких зондов является фундаментальной научной задачей, решение которой приводит к приобретению опыта по работе с объектами нанометрового размера, что неопределимо в создании нанотехнологий.

Преимущества зондов, модифицированных НТ:

1. Сверхвысокая локализация острия (диаметр одностенной НТ 2–3 нм). Позволяет значительно повысить разрешение атомно-силового микроскопа (почти на порядок, т.к. типичный радиус закругления острия коммерческого зонда 10–20 нм). Дает возможность осуществлять манипуляции с

единичными молекулами.

2. Высокий масштабный фактор (отношение длины острия к радиусу закругления). Открывает возможности измерений узких пор и «крутых» ступеней (напр., в изделиях субмикронной электроники)
3. Сверхвысокая прочность (около 3000 ГПа). Повышает износостойкость острия и воспроизводимость измерений. Позволяет использовать зонд в качестве инструмента для нанолитографии, наноиндентирования и царапания, как «режущий» инструмент.

Требования к зонду, модифицированному НТ

1. Локальное, исключительно на вершине зонда, формирование углеродной НТ. Единичный, а не множественный рост наноструктур на острие.
2. Ориентация НТ перпендикулярно площадке на острие, на которой она располагается.
3. Высокая прочность фиксации НТ к острию зонда.
4. Малая длина НТ, ограничивающая изгибные деформации присоединенной трубки в процессе сканирования и наноиндентирования. Например, в динамическом режиме сканирования зонды с присоединенной НТ длиной всего 30 нм приводят к более предпочтительному результату, чем 50 нм [9].
5. Формирование на острие одностенной НТ предпочтительнее, чем многостенной.
6. Из-за микроразмера зонда АСМ малодопустимы высокотемпературные режимы формирования НТ на острие.

Выбор материалов и типов базовых зондов для модифицирования

Целесообразно начальные исследования производить на базе металлических острий, доступных для производства в лабораторных условиях, что значительно снижает стоимость исследований. Острия получают электрохимическим травлением из вольфрамовой проволоки. Вольфрам может быть катализатором для роста НТ. Зонды имеют характерные размеры: диаметр консоли 80 мкм, длина консоли 500–700 мкм, радиус закругления острия 40–100 нм. На первом этапе отработки режимов можно использовать безконсольные острия.

Более предпочтительными для модифицирования, с коммерческой точки зрения, являются зонды промышленного производства из кремния и нитрида кремния (например, CSC38 пр-ва Mikromasch [12]). Однако процесс модифицирования потребует реализации этапов каталитического активирования острия и исключения высокотемпературных воздействий.

Способы модифицирования и контроля острий зондов АСМ

Несмотря на то, что в литературе можно найти достаточно много примеров создания и использования зондов АСМ, модифицированных НТ, трудно выделить какую-либо одну технологию производства НТ, предпочтительную для воспроизводимого формирования модифицированного зонда.

Манипулирование единичной НТ

Первый опыт использования НТ в АСМ был связан с «приклеиванием» НТ на острие с помощью акрилового адгезива или «приваривания» с помощью электронного луча. Данный подход требует высочайшего мастерства манипулирования острием и единичной НТ и не может быть воспроизводимым. С учетом того, что контроль при манипулировании НТ осуществляется с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), подход является трудным в реализации и дорогостоящим.

Выращивание НТ на острие АСМ

Представляет значительный интерес подход «выращивания» НТ на острие зонда. На основе анализа литературных источников можно сделать определенные выводы по технологическому обеспечению вышеизложенных требований к процессу выращивания НТ на острие АСМ зондов.

1. Локальность формирования НТ может быть обеспечена локальностью осаждения катализатора металла на острие зонда; непосредственно вершиной (острием) металлического зонда, поскольку известно, что зарождение роста НТ происходит на вершинах выступов подложки, гранях кристаллов катализатора.
2. Ориентирования НТ на острие можно добиться в результате:
 - ориентирующего действия поверхностного натяжения на вершине острия;
 - направленного движения (выстраивания) углерода в потоке электрически заряженных частиц (электрические поля);
 - роста НТ поперек линий магнитного поля.
3. Высокая прочность фиксации обеспечивается высокой адгезией осажденного слоя катализатора к материалу острия. В этом смысле предпочтительно модифицировать металлические зонды, материал которых может являться катализатором.
4. Малая длина выращенных на острие трубок может быть обеспечена кратковременным действием факторов роста НТ.
5. Рост одностенных НТ будет обусловлен диаметром исходной каталитической площадки. Необходимо химическое травление кристаллов катализатора и, возможно, придание особой формы острию металлического зонда. Время роста также может определять диаметр (многостенность) НТ.
6. Низкотемпературным режимом для модифицирования зонда может считаться процесс роста НТ в СВЧ плазме (до 300 °С). Может быть перспективным локальное (лазерным лучом, солнечной энергией) испарение углерода (4000 °С), которое из-за микронного размера пятна испарения не приведет к перегреву острия зонда. Модифицируемый зонд можно располагать на периферии высокотемпературной зоны.

Нами была апробирована методика выращивания углеродных структур типа нанотрубок на поверхности зондов для атомно-силового микроскопа в газоплазменном реакторе, специализированном для получения НТ. Исходный модифицируемый зонд располагался на удалении от наиболее высокотемпературной плазменной зоны: расстояние 5, 10, 20 см. Время модифицирования острия также варьировалось (1–10 мин). Сравни-

тельное модифицирование проводилось для коммерческих зондов из кремния и для кремния с нанесенным покрытием кобальта (зонды пр-ва Mikromasch [12]). Показано, что при отсутствии каталитического покрытия рост углеродных структур на острие отсутствует. Имеет место лишь осаждение не структурированных углеродных продуктов («закопчение»). Кроме того, при малых расстояниях от плазменной зоны наблюдалось значительное термическое деформирование консоли-держателя острия. Управление механизмом роста и характером осаждаемого углеродного материала затруднено, поэтому качество нанесения структур может варьироваться в значительной степени (рис. 2).

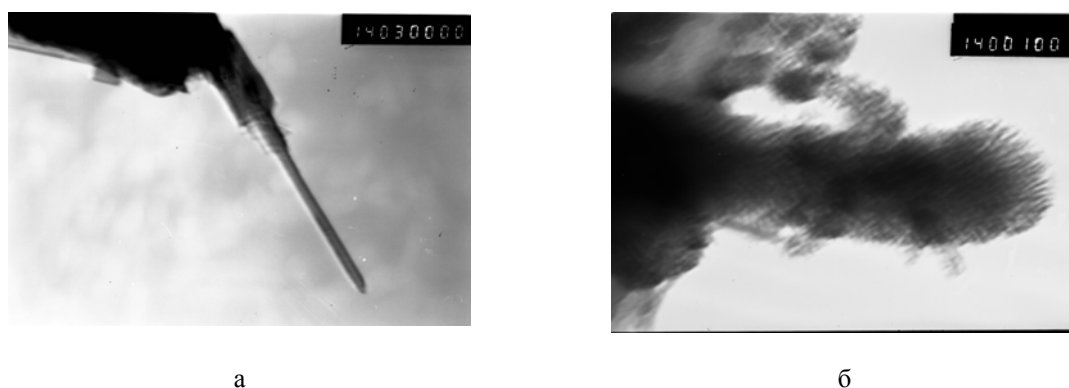


Рис. 2. ПЭМ-изображения выращенных углеродных наноструктур: а – нанотрубка (нановолокно), выросшая от поверхности металла со сменой механизма роста; б – рост углеродных наноструктур по типу «щетki»

Показана зависимость роста углеродных нановолокон и нанотрубок от наличия остроугольных выступов на модифицируемой поверхности и от расстояния от зоны наиболее продуктивного формирования НТ (рис. 3).

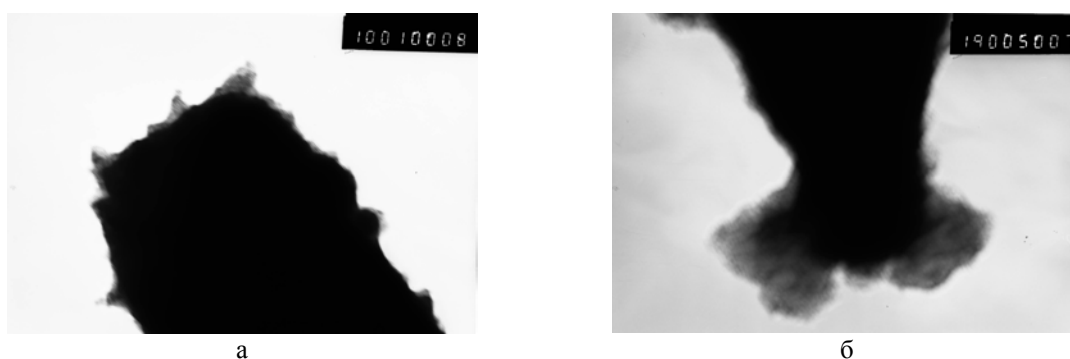


Рис. 3. ПЭМ изображения выращенных в течение 1 мин углеродных наноструктур на острие стандартного зонда (кремний+Со): а – расстояние от высокотемпературной зоны 10 см; б – расстояние от высокотемпературной зоны 5 см

Таким образом, процесс модифицирования острия непосредственно в реакторе при получении наноструктур имеет значительные ограничения из-за затруднений в формировании единичного наноострия и его формы.

33 x 33 µm
A = 234.5 nm
Ra = 16.3 Rq = 22.5

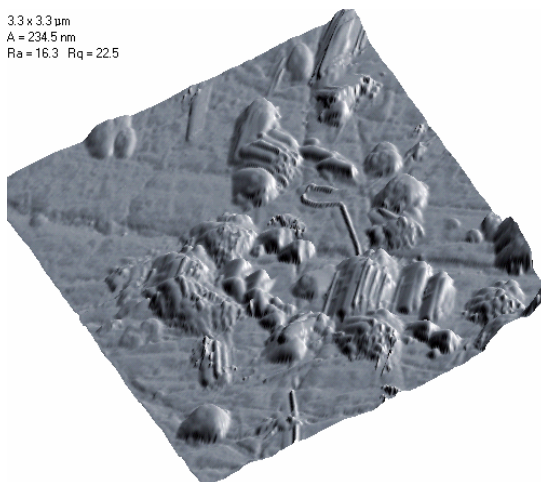


Рис.4. АСМ анализ суспензии углеродных нанотрубок, полученных в дуговом разряде и осажденных на поверхности полированного кремния

Осаждение углеродных НТ «обмакиванием» из суспензии

В качестве основы для наполнения суспензии были выбраны углеродные наноматериалы, полученные из углеродного катода в дуговом разряде, которые имеют прямолинейную форму и их длина составляет менее микрометра. На рис. 4 приведены результаты АСМ анализа данных нанотрубок.

ПЭМ-анализ результата осаждения НТ на поверхность зонда показал достаточную локализацию и разреженность при капиллярном закреплении НТ на боковой поверхности острия (рис. 5). Острие самой НТ может иметь дополнительный «излом», который способствует уменьшению кривизны острия АСМ.

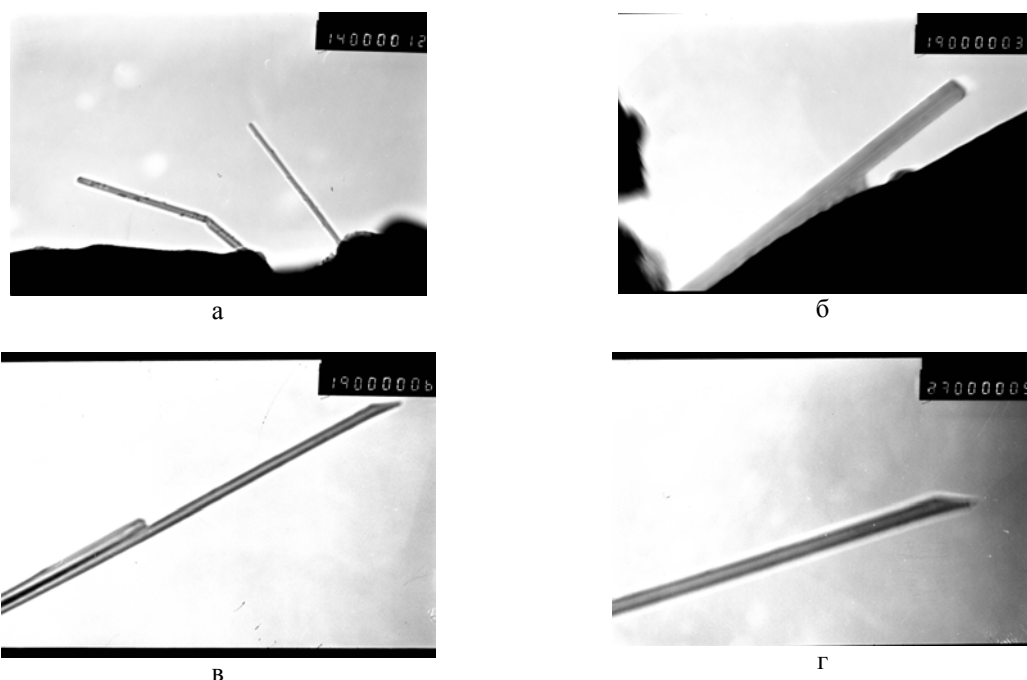


Рис. 5. Особенности осаждения НТ на поверхность из суспензии (а), характер капиллярного закрепления к поверхности (б), особенности острия НТ (в, г)

Процедура обламывания наноострий

Обнаружена практически важная возможность воздействия на углеродную нанотрубку на острие зонда АСМ с помощью электронного луча в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Таким образом можно осуществлять регулирование длины НТ острия, а также фиксировать НТ к основному микроострию. На рис. 6 показана процедура «обламывания» с помощью электронного луча длинного волоконного образования. Край разрушения представляет собой пучок волокон различной длины. Наиболее длинное из них вполне может служить острием зонда АСМ с нанометровым радиусом закругления.

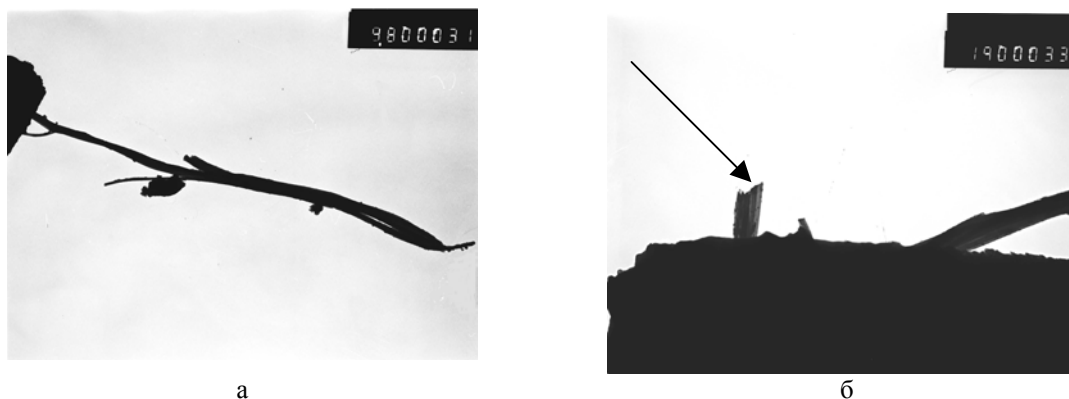


Рис. 6. ПЭМ-изображения углеродного нановолокна на поверхности острия АСМ: а – до и б – после «обламывания» с помощью электронного луча

Таким образом, проведены исследования возможностей модифицирования острия АСМ с помощью НТ путем реализации процесса роста НТ на острие непосредственно в камере реактора при получении наноструктур, а также на базе калиброванных наноструктур из суспензии. Показаны технологические преимущества второго способа.

Разработка технологических процедур, режимов и специализированной оснастки по модифицированию острия АСМ продолжается.

Работа финансируется в рамках Белорусской государственной программы фундаментально ориентированных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание Нанотех 1.8).

Литература

1. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Vol. 69, № 1. С. 41 – 59.
2. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Vol. 70, № 10. С. 934 – 973.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. 2002. Vol. 172, № 4. С. 401 – 438.
4. Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smalley R.E. Nanotubes as nanoprobe tips in scanning probe microscopy // Nature. 1996. Vol. 384, № 14. P. 147 – 150.
5. Wong S. S., Harper J. D., Peter T., Lansburg Jr., Charles M. Lieber Carbon Nanotube Tips: High-Resolution Probes for Imaging Biological Systems // J. Am. Chem. Soc. 1998. № 120. P. 603 – 604.
6. Wong S.S., Woolley A.T., Joselevich E., Cheung Ch.L., Charles M. Lieber Covalently – Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes Probe Tips for Chemical Force Microscopy // J. Am.

- Chem. Soc. 1998. № 120. P. 8557 – 8558.
7. Tzeng S.-D., Wu C.-L. You Y.-C., Chen T.T., Gwo S. Charge imaging and manipulation using carbon nanotube probes // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81, № 26. P. 5042 – 5044 .
 8. Kalinin S.V., Bonnell D.A. Carbon nanotubes as tip calibration for electrostatic scanning probe microscope // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81, № 4. P. 754 – 756.
 9. Janchen G., Hoffman P., Kriele A., Lorenz H., Kulik A.J., Dietler G. Mechanical properties of high-aspect-ratio atomic-force microscope tips. *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 80, № 24. P. 4623 – 4625.
 10. Jason H. Hafner, Chin Li Cheung, Charles M. Lieber Growth of nanotubes for probe microscopy tips. *Nature*. 1999. № 398. P. 761 – 762.
 11. Jason H. Hafner, Chin Li Cheung, Charles M. Lieber Direct Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Probe Microscopy Tips // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. № 121. P. 9750 – 9751.
 12. <http://www.spmtips.com>.