

УДК 534.16

## УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНЫХ СЛОЕВ НАНОТРУБОК

© 2001 г. И. С. Грудзинская, З. Я. Косаковская\*, В. Н. Решетов\*\*, А. А. Чабан

*Акустический институт им. Н.Н. Андреева  
117036 Москва, ул. Шверника 4*

*\*Институт радиотехники и электроники РАН  
103907 Москва, ул. Моховая 11*

*\*\*Московский государственный инженерно-физический институт  
115409 Москва, Каширское шоссе 31  
E-mail: chaban@akin.ru*

Поступила в редакцию 29.12.2000 г.

С помощью сканирующего зондового микроскопа атомной силы удалось измерить модуль Юнга тонкого слоя, составленного из плотно упакованных углеродных нанотрубок, ориентированных нормально по отношению к подложке. Обнаружено, что адгезия пленки и кремниевой подложки не слишком велика, и при определенных условиях это может приводить к сильной диссипации энергии колебательной системы, нагруженной на пленку.

С момента обнаружения в 1991 году углеродных нанотрубок выполнено огромное количество работ по их синтезу и исследованию их физических свойств [1, 2]. Острый интерес к проблеме не случаен, поскольку перспективы их применения в технике достаточно очевидны. Углеродные нанотрубки обладают уникальными электрическими, упругими, механическими свойствами, их полости могут заполняться атомами различных элементов. Например, сообщалось, что изолированная нанотрубка может иметь одновременно модуль Юнга вдоль оси более 1 ТПа и модуль сдвига – всего 1 ГПа. Характерен сильный разброс результатов у разных авторов, что, скорее всего, связано с дефектностью нанотрубок. К настоящему времени освоено приготовление плотных слоев нанотрубок, ориентированных нормально по отношению к подложке [3, 4]. Такие слои оказались эффективными катодами для автоэлектронной эмиссии [5, 6]. В то же время исследование упругих и механических свойств плотных слоев нанотрубок только начинается и носит, в основном, теоретический характер [7, 8]. В данной работе проведено измерение упругости плотных слоев нанотрубок и исследование диссипации энергии упругих колебаний в них. Сначала мы опишем результаты измерений с помощью сканирующего зондового микроскопа атомной силы, а затем – результаты измерения добротности макроскопической колебательной системы, нагруженной на образец с пленкой.

Слой нанотрубок толщиной 142 нм был получен осаждением на поверхности кремния атомов углерода при электронно-лучевом испарении чистого графита в вакууме. Он представлял собой смесь многослойных трубок диаметром от 3 нм до

5 нм и однослойных трубок диаметром 1.1 нм. Трубки образуют волокнистую текстуру, ось которой нормальна к поверхности подложки.

В методе сканирующей зондовой микроскопии использовалось измерительное устройство NanoScan. Его подробное описание приведено в обзоре [9]. Колебательная система (камертон), работающая на частоте 20 кГц, через колеблющуюся алмазную иглу нагружалась на различные материалы. Прижим иглы к подложке плавно регулировался пьезоэлектрической системой управления. Смещение язычка камертона, к которому была прикреплена игла, контролировалось с точностью до 0.1 нм. Прибор мог работать в двух режимах. В первом случае в автоколебательной системе измерялся сдвиг резонансной частоты. При этом главный вклад в отклик (изменение частоты) дают упругие свойства испытуемого образца. Дальше будем говорить о режиме “измерения упругости”. Во втором случае фиксируется падение амплитуды колебаний из-за контакта с подложкой. Здесь большее значение имеют диссипативные процессы, и мы будем условно говорить о режиме “измерения вязкости”.

Была выбрана игла с достаточно большим радиусом закругления, что позволяло измерять именно макроскопические характеристики образца с усреднением по области в десятки нанометров (это важно при работе с нанотрубками). При исследовании рельефа поверхность пленки из нанотрубок оказалась гладкой. Имеются отдельные ступеньки, выступы и углубления высотой в несколько нанометров (рис. 1). Изредка встречаются небольшие участки с особыми свойствами, которые удастся отождествить с вкраплениями графитовой фазы.

Основные результаты измерений сводятся к следующему. Была снята зависимость поведения параметров колебательной системы от деформации (углубления иглы в образец). Вообще говоря, зависимости подобного типа, описывающие реакцию различных параметров системы на изменение условий в контакте, принято называть кривыми подвода. (Наиболее стандартный случай кривой подвода – зависимость деформации образца от нагрузки). Алмазная игла под действием плавно меняющейся внешней нагрузки вдавливалась в исследуемый образец, деформируя его. В режиме измерения упругости при вдавливании иглы наблюдается плавное изменение резонансной частоты  $f$  по отношению к резонансной частоте  $f_0$  в воздухе. Будем исходить из стандартного приближения Герца [10]. Допустим, что острие алмазной иглы можно рассматривать как полусферу радиуса  $R$ . Будем полагать, что ее модуль Юнга много больше соответствующих модулей испытываемых материалов. Для слоя нанотрубок основание для этого дает работа [8]. Кроме того, в законности сделанного предположения мы убедимся из результатов измерений. При таких условиях сдвиг частоты будет равен:

$$f - f_0 = \frac{f_0 \sqrt{R}}{k_0} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \sqrt{h}. \quad (1)$$

Здесь  $k_0$  – коэффициент упругости колебательной системы,  $E$  – модуль Юнга исследуемого образца,  $\nu$  – коэффициент Пуассона образца,  $h$  – смещение язычка камертона при вдавливании иглы.

На рис. 2 представлена зависимость величины  $(f - f_0)^2$  от смещения язычка камертона для трех разных образцов. При таком построении графика эта зависимость для однородного образца должна быть линейной. Для пластины кремния среза (100) и стекла, действительно, наблюдается зависимость, близкая к линейной. Нельзя забывать, что полусферой острие можно считать лишь с серьезными оговорками. Соотношение между упругими постоянными, которое получается из уравнения (1) и рисунка 2 для кремния и стекла, согласуется с табличными данными. Это позволяет производить измерения на образцах с неизвестными упругими модулями и, используя формулу (1), находить их упругие параметры при сравнении со стандартными образцами.

Для нас основной интерес представляют свойства слоя нанотрубок, нанесенного на кремний. В этом случае встает трудный и до сих пор не решенный до конца вопрос об относительном вкладе для слоистой системы в кривую подвода со стороны пленки и подложки. Мы будем исходить из того, что глубина проникновения деформации в образец  $H$  – порядка радиуса области контакта между иглой и образцом. Тогда, согласно теории Герца:

$$H \approx \sqrt{Rh}. \quad (2)$$

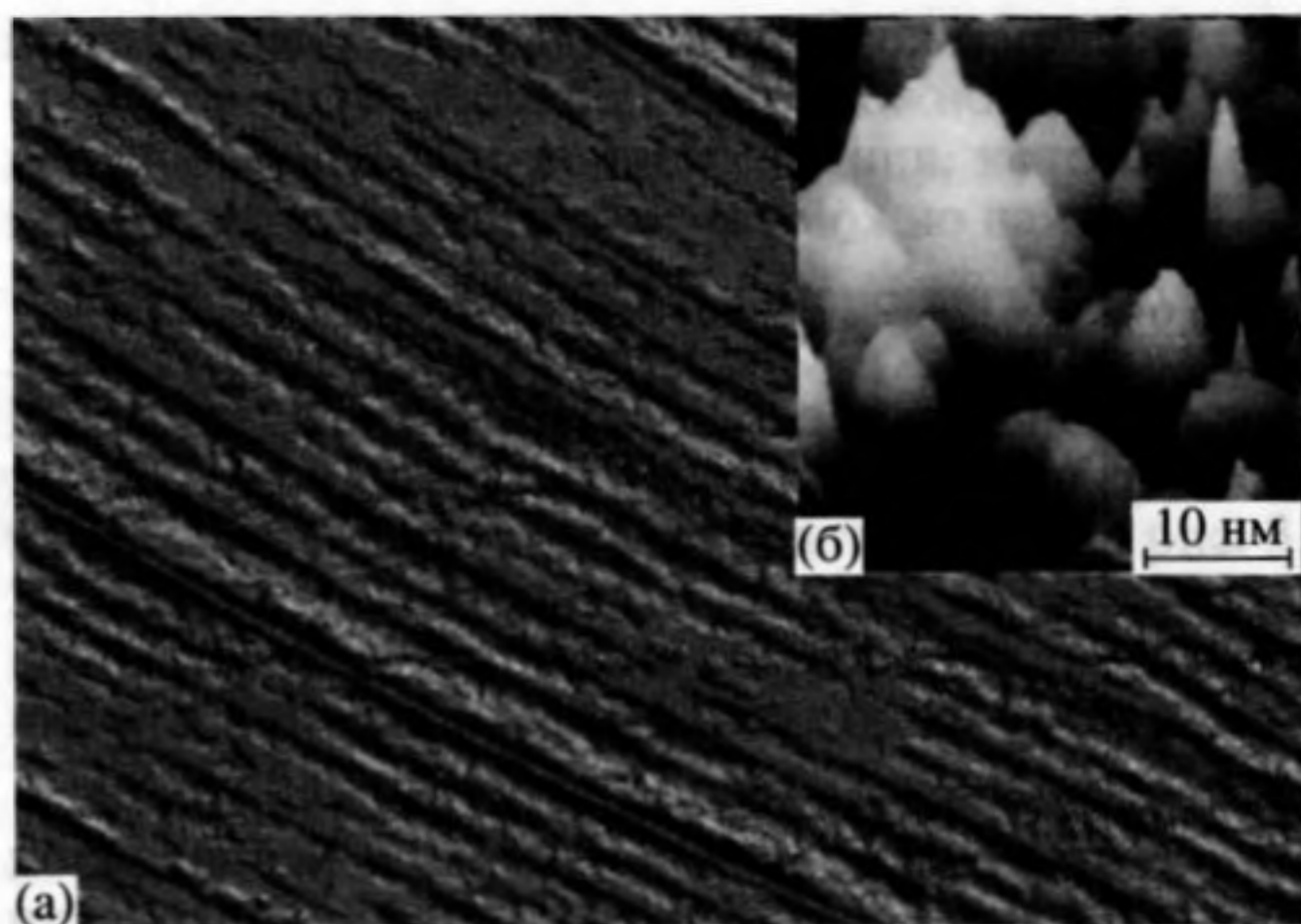


Рис. 1. а – рельеф пленки углеродных нанотрубок, полученный с помощью сканирующего микроскопа. Размер участка  $5 \times 7 \text{ мкм}^2$ . Наибольший перепад высот – около 10 нм.

б – для сравнения приводится рельеф пленки углеродных нанотрубок, полученный с помощью сканирующего туннельного микроскопа с разрешением 1 нм, при котором хорошо разделяются отдельные нанотрубки.

$(f - f_0)^2$ , условные единицы

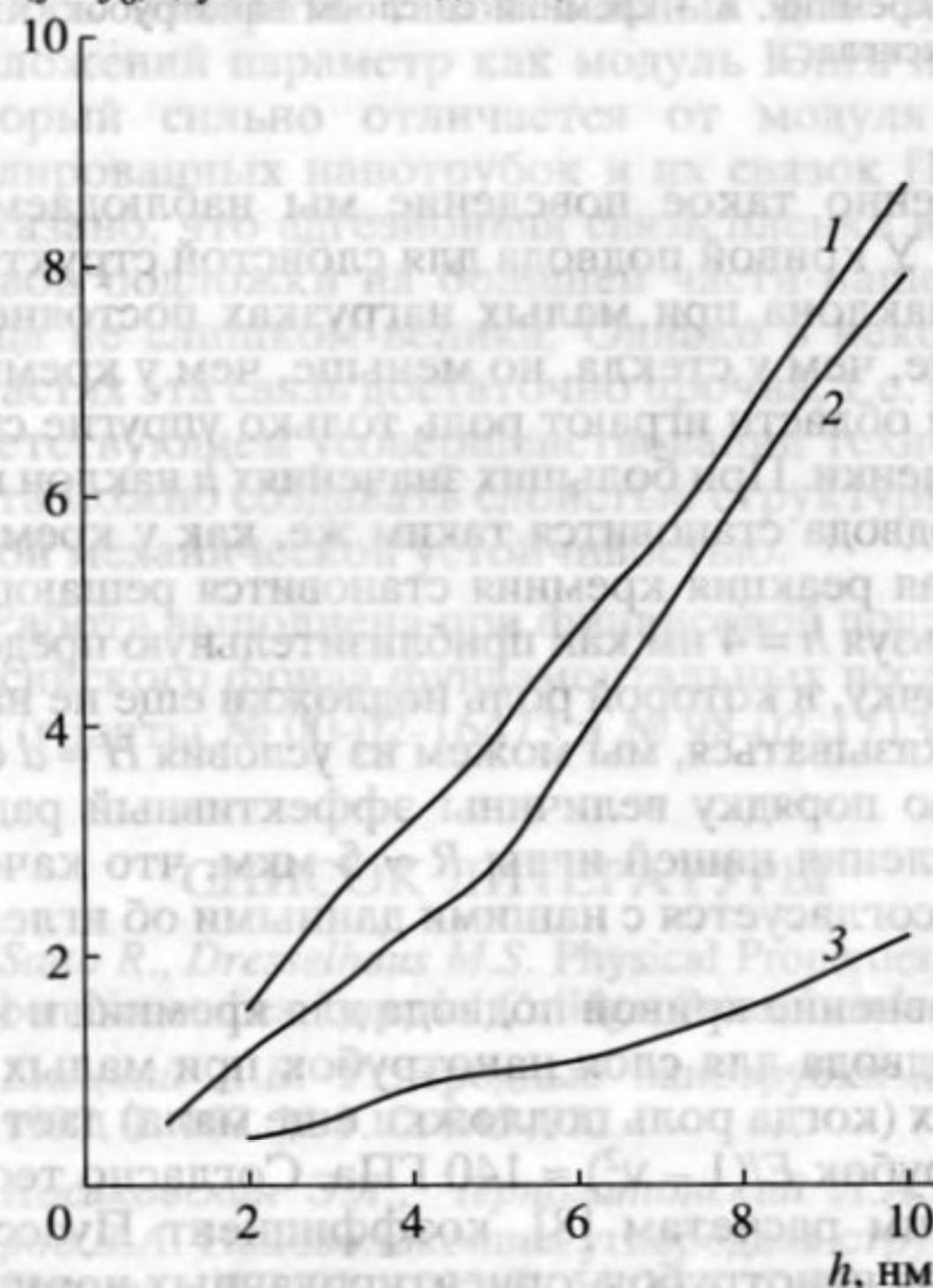
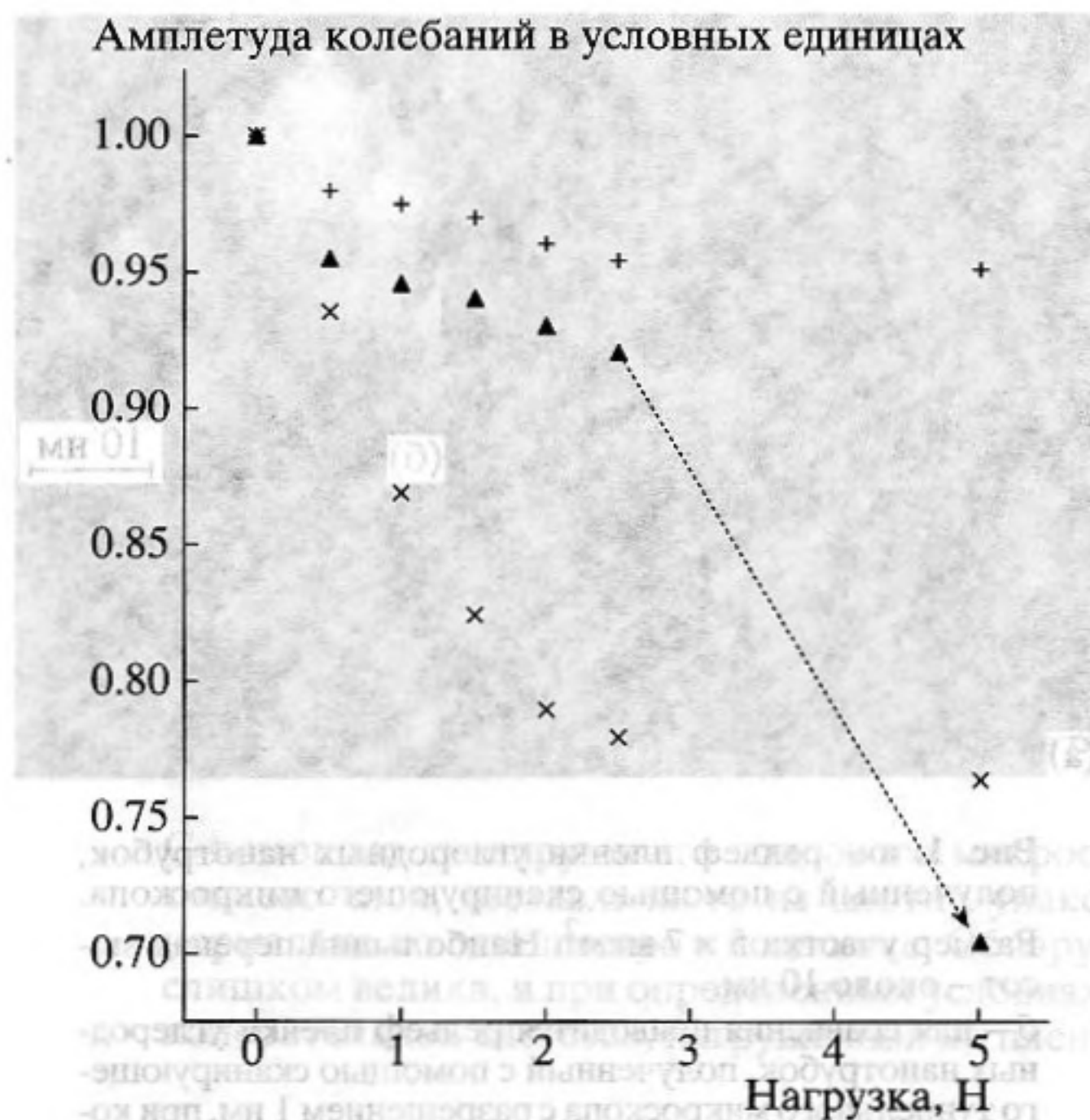


Рис. 2. Квадрат сдвига частоты в микроскопе атомной силы в зависимости от глубины вдавливания.

1 – для кремния, 2 – для кремния со слоем нанотрубок, 3 – для стекла.

При  $H \leq d$ , где  $d$  – толщина пленки, все будет определяться только свойствами слоя нанотрубок. При  $H \geq d$ , наоборот, все будет определяться только упругостью подложки.



**Рис. 3.** Амплитуда колебаний макроскопического колебательного контура в зависимости от нагрузки.

+ – кремний, ▲ – кремний со слоем нанотрубок, x – плексиглас.

Именно такое поведение мы наблюдаем на рис. 2. У кривой подвода для слоистой структуры угол наклона при малых нагрузках постоянен и больше, чем у стекла, но меньше, чем у кремния. В этой области играют роль только упругие свойства пленки. При больших значениях  $h$  наклон кривой подвода становится таким же, как у кремния. Упругая реакция кремния становится решающей. Используя  $h = 4$  нм как приблизительную предельную точку, в которой роль подложки еще не начинает сказываться, мы можем из условия  $H \approx d$  оценить по порядку величины эффективный радиус закругления нашей иглы  $R \approx 5$  мкм, что качественно согласуется с нашими данными об игле.

Сравнение кривой подвода для кремния и кривой подвода для слоя нанотрубок при малых нагрузках (когда роль подложки еще мала) дает для нанотрубок  $E/(1 - \nu^2) \approx 140$  ГПа. Согласно теоретическим расчетам [8], коэффициент Пуассона для слоя нанотрубок, ориентированных нормально к поверхности, когда давление также нормально к поверхности, достаточно мал ( $\nu \ll 1$ ). То есть можно оценить  $E \approx 140$  ГПа. Интересно хотя бы качественно сравнить этот результат с теорией. В работе [8] был рассчитан модуль Юнга, но для “кристалла” идеальных однослойных нанотрубок, выстроенных по правилам треугольной решетки и ориентированных строго параллельно друг другу. Оказалось, что при геометрии эксперимента, аналогичной нашей, модуль Юнга вдоль

осей однослойных трубок при их диаметре 3 нм близок к 300 ГПа, а при диаметре трубок 5 нм примерно равен 200 ГПа. При этом модуль Юнга поперек трубок составляет всего единицы гигапаскалей. Такое расхождение с нашим экспериментом естественно. Исследованная пленка, хотя и относится к лучшим из созданных к настоящему времени образцов, состоит из смеси многослойных трубок разного диаметра с добавлением однослойных трубок. Идеальной треугольной решетки поэтому не образуется. Кроме того, в микроскопе атомной силы имеется некоторый наклон иглы по отношению к плоскости подложки, что вносит определенные искажения из-за сильной асимметрии модуля Юнга.

Отметим замечательные механические свойства слоя нанотрубок. Заметное разрушение пленки наблюдалось только при вдавливании иглы примерно на 100 нм, что сравнимо с толщиной пленки.

Проводились также измерения амплитуды колебаний в зависимости от углубления иглы в образец. К сожалению, здесь трудно получить однозначную информацию о свойствах пленки. Играть определенную роль сразу несколько механизмов диссипации (адгезионное трение, слой воды на границе, вязкоупругость и т.д.). Не меньшее значение в падении амплитуды для микроскопа атомной силы при определенных условиях могут иметь процессы, обусловленные не диссипацией, а аппаратными причинами [11]. Отметим лишь следующее важное для нас обстоятельство. Спад амплитуды при контакте с пленкой нанотрубок оказался сравним со случаем чистого кремния. То есть никаких особо сильных механизмов потерь методом микроскопии атомной силы мы не наблюдаем.

На устройстве, которое является макроскопическим аналогом зонда нашего микроскопа атомной силы и которое было создано гораздо раньше его под названием контактный импедансометр [12], мы провели измерение диссипативных потерь в целом ряде материалов. Колебательный контур, добротность которого была, по крайней мере, на порядок выше, чем у микроскопа атомной силы, через стальной шарик нагружался на исследуемый образец. Можно было фиксировать изменение частоты и амплитуды и находить упругие и диссипативные параметры материала. Из-за большого диаметра контактирующего с образцом шарика (около 0.5 мм) область деформации была много больше толщины пленки и наша колебательная система не годилась для определения упругих постоянных слоя. Поэтому исследование проводилось только в режиме “измерения вязкости” (изменение амплитуды колебаний при вдавливании шарика в образец). Результаты приведены на рис. 3. По оси абсцисс нанесена приложенная нагрузка, а по оси ординат – амплитуда

колебаний, приведенная к амплитуде свободной от нагрузки колебательной системы.

Сразу подчеркнем, мы проверили, что наше устройство измеряет практически только диссипацию в образцах, но не их упругие свойства. На рис. 3 приведены данные для кремния. Однако они с точностью измерений совпадают с данными для таких различных по упругим свойствам материалов как стекло, алюминий, латунь и т.п. Различить их на нашем графике просто не удалось бы. Мы брали для сравнения и вязкоупругие материалы. На рис. 3 в качестве примера приведены данные для плексигласа.

Теперь проследим основной результат – измерения для слоя нанотрубок на кремнии. При слабом прижмем диссипативные потери невелики, хотя заметно больше, чем на чистом кремнии. Однако при увеличении нагрузки происходил резкий рост потерь (резкий спад амплитуды отмечен линией, соединяющей соседние точки в области спада). К сожалению, в нашем устройстве нельзя подавать нагрузки более 2.5 Н без риска раздавить образец. Удастся подать еще лишь нагрузку 5 Н за счет применения специального приспособления. Поэтому в наиболее интересной области точек мало.

Столь резкий рост потерь мы связываем с временным локальным отрывом пленки нанотрубок от кремниевой подложки из-за недостаточно сильной адгезии. Согласно проведенным оценкам наиболее вероятной причиной такого отрыва является наличие тангенциальной компоненты при давлении шарика на образец. Упругие колебания системы приведут в области отрыва к относительному движению пленки и подложки и потерям энергии из-за трения. Поскольку область контакта у нас велика, то потери энергии могут быть существенны. Кроме того, отрыв пленки от подложки приведет к движению нанотрубок друг относительно друга (нижняя часть трубки больше не крепится к подложке, а связь между трубками достаточно слабая). Не исключено влияние и этого фактора на поглощение упругих колебаний.

Качественные оценки показывают, что в нашем эксперименте резкий рост потерь происходит, когда тангенциальные напряжения на границе пленки и подложки достигают величины в несколько десятков мегапаскалей. Ввиду высокого нормального, прижимающего давления на оси симметрии системы (до единиц гигапаскалей) это свидетельствует о не слишком сильной адгезии пленки и подложки. Хотя надо учитывать, что отрыв может происходить в стороне от оси симметрии, т.е. вне области наибольшего прижима.

При повторных измерениях мы получали точно такие же результаты, что и при первом измерении (для всех значений прижима). Если бы пленка не восстанавливала прежние связи с подложкой, то

последующие измерения отличались бы от начальных. Хороший обзор по очень сложной и интересной проблеме адгезионного трения, который поможет пониманию проблемы, можно найти в [13].

Были проведены также измерения на отслоившейся пленке нанотрубок аналогичного состава. Как и ожидалось, мы наблюдали сильное поглощение, которое уже при малых нагрузках существенно превышало то, что представлено на рис. 3. Это еще раз показывает, что если бы отслоение после первого измерения сохранилось, поглощение при повторных измерениях было бы больше.

Очень важно отметить, что в ряде областей на поверхности мы не наблюдали заметного затухания колебаний при любой приложенной нагрузке. Это говорит о том, что там была хорошая связь пленки с подложкой. Значит, разработав соответствующую технологию, можно добиться сильной адгезии пленки нанотрубок и кремниевой подложки. Используемый в этой работе метод может быть хорошим способом контроля адгезии пленок.

В результате исследования тонкой пленки плотно упакованных углеродных нанотрубок удалось измерить такой важный для будущих приложений параметр как модуль Юнга пленки, который сильно отличается от модуля Юнга изолированных нанотрубок и их связок [14, 15]. Показано, что адгезионная связь пленки и кремниевой подложки на большей части нашего образца не слишком велика. Однако в некоторых областях эта связь достаточно прочна, т.е. при соответствующем усовершенствовании технологии роста можно создавать слоистые структуры с высокой механической устойчивостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-16473 и № 98-02-17130).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito R., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College, Press, London, 1998.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
3. Косаковская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров В.А. Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 1. С. 26–30.
4. Suh J.S., Lee J.S. Highly ordered two-dimensional carbon nanotube array // Applied Physics Letters. 1999. V. 75. № 14. P. 2047–2049.
5. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Yu.V., Kosakovskaya Z.Ya. et al. Electron field emission from nanofilament carbon films // Chemical Physics Letters. 1995. V. 233. P. 63–68.
6. De Heer W.A., Chatelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source // Science. 1995. V. 270. № 5239. P. 1179–1180.

7. Calvert P. Nanotube composite: A recipe for strength // Nature. 1999. V. 399. 20 May. P. 210–211.
8. Popov V.N., Van Doren V.E., Balkanski M. Elastic properties of crystals of single-walled carbon nanotubes // Solid State Communications. 2000. V. 114. № 7. P. 395–399.
9. Гоголинский К.В., Решетов В.Н. Применение сканирующих зондовых микроскопов для анализа с субмикронным и нанометровым разрешением структуры и распределения механических свойств материалов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64. № 6. С. 30–43.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
11. Gauthier M., Tsukada M. Damping mechanism in dynamic force microscopy // PRL. 2000. V. 85. № 25. P. 5348–5351.
12. Kleesattel C., Gladwell G.M.L. The contact – impedance meter –1 // Ultrasonics. 1968. V. 6. № 3. P. 175–180.
13. Дудков Г.В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // УФН. 1999. Т. 170. № 6. С. 585–618.
14. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. 1996. V. 381. 20 June. P. 678–680.
15. Salvétat J.-P., Briggs G.A.D., Bonard J.-M. et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 5. P. 944–947.

## Elastic Properties of Dense Nanotube Layers

I. S. Grudzinskaya, Z. Ya. Kosakovskaya, V. N. Reshetov, and A. A. Chaban

The Young modulus of a thin layer consisting of densely packed carbon nanotubes oriented normally to a substrate is measured using a scanning probe atomic force microscope. It is found that the adhesion of the film and the the silicon substrate is not very strong, and, at certain conditions, this may lead to an intense energy dissipation in an oscillatory system loaded by the film.

В работе выполнено исследование упругих свойств тонкого слоя нанотрубок, ориентированных нормально к подложке кремния. Для измерения модуля Юнга использован сканирующий зондовый микроскоп. Показано, что адгезия пленки нанотрубок к подложке кремния не очень сильная, и в определенных условиях это может привести к интенсивной диссипации энергии в колебательной системе, нагруженной пленкой. Кроме того, отмечено, что адгезия нанотрубок к подложке кремния не очень сильная, и в определенных условиях это может привести к интенсивной диссипации энергии в колебательной системе, нагруженной пленкой. Кроме того, отмечено, что адгезия нанотрубок к подложке кремния не очень сильная, и в определенных условиях это может привести к интенсивной диссипации энергии в колебательной системе, нагруженной пленкой.