

05

## **Экспериментальное определение прочности моноатомных углеродных цепочек**

© С.А. Котречко, А.А. Мазилев, Т.И. Мазилова,  
Е.В. Саданов, И.М. Михайловский

Институт металлофизики НАНУ, Киев-142, Украина  
Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“ НАНУ, Харьков, Украина  
E-mail: mikhailovskij@kipt.kharkov.ua

*Поступило в Редакцию 5 сентября 2011 г.*

Методом высокополевого нагружения определен предел прочности моноатомных углеродных цепочек. Полученное максимальное экспериментальное значение прочности углеродных атомных цепочек при 77 К (181 GPa) составляет 70% от расчетного значения для идеальной цепочки и существенно превышает прочность на растяжение известных углеродных материалов, включая углеродные нанотрубки и графен.

Продолжающаяся тенденция к миниатюризации объектов в современной технологии предъявляет повышенные требования к точности экспериментального определения комплекса механических свойств материалов в микронном и субмикронном диапазонах размеров, а также разработке представлений о физической природе формирования прочности на атомном уровне. Испытания на растяжение ультрапрочных монокристаллических усов восходят к пионерским работам Бреннера конца 50-х годов, в которых были впервые получены экспериментальные значения прочности, близкие к теоретическим [1]. Разработка метода полевой ионной микроскопии (ПИМ) позволила осуществлять испытания на растяжение игольчатых и нитевидных образцов в нанометровом диапазоне диаметров [2,3]. В этих экспериментах, проводимых с помощью техники механического нагружения нанокристаллов сверхсильными электрическими полями, осуществлялся контроль кристаллографической ориентации, атомной структуры и микротопографии образцов до и после разрушения. В результате было установлено,

что, в отличие от экспериментов с металлическими усами микронных диаметров [1], наноразмерные микрокристаллы характеризуются практически полным отсутствием масштабной зависимости прочности и дисперсии прочности. На этом основании сделано заключение о достижении предельных разрушающих напряжений, соответствующих теоретической прочности металлов [2–4] и углеродных нановолокон [5]. Этот вывод подтвержден рядом теоретических исследований последних лет, выполненных с использованием многочастичных потенциалов и первопринципных расчетов [6–8].

В данной работе метод высокополевого нагружения применен для определения прочности моноатомных углеродных нитей, являющихся перспективными материалами углеродной наноэлектроники. Математическое моделирование и теоретические расчеты механического отклика углеродных атомных цепочек [9,10] показали, что предел прочности таких одномерных объектов может превышать идеальную прочность металлических моноатомных нитей и одного из наиболее прочных материалов — графена.

В качестве материала для исследования были использованы различные коммерческие волокна типа Ровилон и высокомодульные полиакрилонитрильные волокна (ПАН) с температурами графитизации 900, 1500, 2000, 2600°C и пиролитические волокна. ПАН-волокна состояли из нанотрубок со средним поперечным размером 20–50 nm. Эксперименты выполнялись в полевом эмиссионном микроскопе при 77 К в условиях высокого вакуума. Детали эксперимента, включающие получение в камере микроскопа атомных цепочек, закрепленных на углеродном параболическом острие радиусом менее 1 μm, описаны ранее [11]. Контролируемое формирование углеродных атомных цепочек на вершине мезоскопических острий проходило в результате развития высокополевого анравелинга [11,12]. Атомные цепочки были получены при низких температурах в условиях высокого вакуума под действием положительного электрического напряжения 0.5–25 kV. Эксперименты выполнялись в вакуумной камере при давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa.

В представленной работе для определения напряженности электрического поля на поверхности моноатомной углеродной цепочки использовалось известное значение пороговой напряженности ионизации атомов гелия (22 V/nm) [2]. Полевая ионизация имеет место при достижении напряженности электрического поля, достаточной для сообщения электрону кинетической энергии, превышающей энергию

электронов на уровне Ферми, так чтобы туннелирующий электрон мог быть принят на незанятый энергетический уровень проводника. Это условие осуществляется на некотором расстоянии от поверхности  $\Delta\rho_{cr}$ , ближе которого ионизация происходить не может, так как основное состояние атома расположено ниже уровня Ферми и по принципу Паули в этом случае проводник не сможет принять новый электрон на один из занятых энергетических уровней [2].

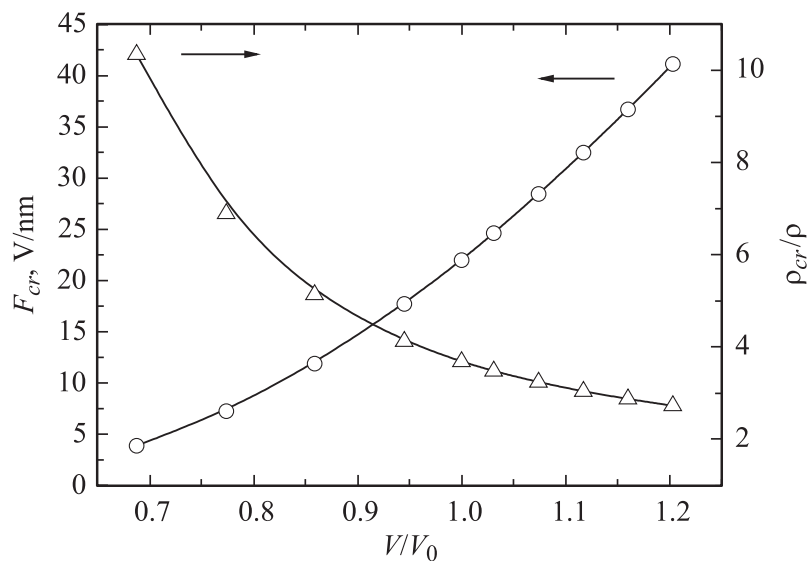
В классической полевой ионной микроскопии, исследующей игольчатые объекты с радиусами кривизны у вершины в интервале 10–100 nm, напряженность электрического поля  $F_{cr}$  в зоне ионизации обычно принимается постоянной и критическое расстояние ионизации  $\Delta\rho_{cr}$ , являющееся также расстоянием, соответствующим максимальной вероятности туннельного прохождения электрона, выражается соотношением [2]

$$\Delta\rho_{cr} = (I - \varphi)/eF_{cr}, \tag{1}$$

где  $\varphi$  — работа выхода поверхности проводника,  $I$  — энергия ионизации атома изображающего газа. Из уравнения (1) следует, что для большей части газов, используемых в полевой ионной микроскопии, значения  $\Delta\rho_{cr}$  находятся в интервале 4–8 Å. Как было показано в работе [13], это уравнение не применимо для описания полевой ионизации над исследуемыми образцами с размерами в субнанометровой области. Для моноатомных углеродных цепочек должно быть принято во внимание наличие сильной зависимости локальной напряженности электрического поля от расстояния до модельной электрической поверхности у вершины цепочки:

$$e \int_{\rho}^{\rho_{cr}} F(r) dr = I - |E_{НОМО}|. \tag{2}$$

Здесь  $\rho$  — радиус кривизны модельной электрической поверхности [2] на вершине образца и  $\rho_{cr} = \rho + \Delta\rho_{cr}$ ; работа выхода  $\varphi$  для углеродных нанопроволок принята равной энергии верхней занятой молекулярной орбитали  $E_{НОМО}$ . Численное решение уравнения (2) показывает, что  $\Delta\rho_{cr}$  существенно зависит от напряженности поля на критической поверхности и потенциала ионизации.



**Рис. 1.** Зависимости напряженности поля  $F_{cr}$  над критической поверхностью и нормированного радиуса критической поверхности от отношения рабочего напряжения  $V$  к напряжению  $V_0$  порога ионизации гелия.

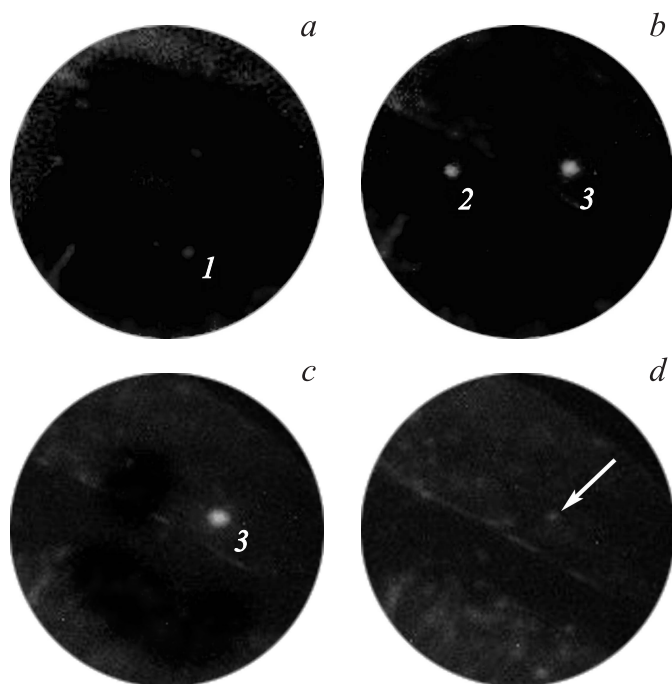
На рис. 1 приведены графики зависимости напряженности электрического поля над критической поверхностью и нормированного радиуса критической поверхности от отношения рабочего напряжения  $V$  к напряжению  $V_0$ , соответствующему порогу ионизации гелия. Как следует из рис. 1, для образцов в виде моноатомных цепочек  $\rho_{cr}$  существенно больше радиуса электрической поверхности атомной цепочки  $\rho$ . Отношение радиуса кривизны критической поверхности к радиусу кривизны электрической поверхности образца изменяется приблизительно от 2 до 10. В экспериментах по механическому нагружению обычных микрообразцов сильными электрическими полями отношение  $\rho_{cr}/\rho$  лишь на несколько процентов отличается от единицы. Изменение базовых для полевой ионной микроскопии соотношений электростатических параметров неизбежно приводит к изменению схемы расчетов механических нагрузок, возникающих при нагружении электрическим полем образцов субнанометровых диаметров. Расчет напряженности поля над

критической поверхностью, выполненный с помощью уравнения (2), показывает, что напряженность поля нелинейно растет с увеличением рабочего напряжения. Это отклонение от линейности связано с изменением радиуса кривизны критической поверхности. Плотность поперечных сил на вершине монокристаллической нити рассчитывалась из соотношения

$$\sigma = \epsilon_0 \frac{F_{es}^2}{2} = \epsilon_0 \frac{F_{es}^{*2}}{2} \left( \frac{V}{V_0} \right)^2, \quad (3)$$

где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная;  $F_{es}$  — напряженность электрического поля на эффективной электрической поверхности на вершине образца при напряжении  $V$ ;  $F_{es}^*$  — напряженность электрического поля на эффективной электрической поверхности и  $V_0$  — напряжение на образце, соответствующее порогу ионизации атомов гелия. Расчет напряженности электрического поля над электрической поверхностью углеродной монокристаллической цепочки с учетом зависимости конфигурации критической поверхности от рабочего напряжения (рис. 1) показал, что порогу ионизации атомов гелия соответствует  $F_{es}^*$ , равное 175 V/nm.

На рис. 2 приведены характерные полевые ионные изображения сформированных высокополюсным аправелингом монокристаллических углеродных нитей, закрепленных на поверхности углеродного острия, при различных рабочих напряжениях микроскопа. Первоначально при рабочем напряжении 3.78 kV на анализируемом участке поверхности острия наблюдается изображение вершины одной монокристаллической нити 1 (a). При подъеме напряжения до 3.83 kV это локализованное изображение исчезает, и появляются изображения двух других нитей 2 и 3 (b), которые в дальнейшем исчезают при подъеме напряжения до 4.40 (c) и 4.43 kV (d) соответственно. Такие трансформации ионных изображений свидетельствуют о разрушении монокристаллических нитей при нагружении их электрическим полем. Расчеты, выполненные по формулам (2) и (3), показывают, что разрушения произошли при нагрузках 179 (нить 2) и 181 GPa (нить 3). Следует отметить, что по крайней мере нить 3 разрушилась вдали от точки крепления к углеродному острию. На рис. 2, d стрелкой отмечено изображение нити 3 после ее разрушения. Пониженная яркость изображения нити связана с уменьшением фактора усиления поля при ее укорочении после разрушения. Таким образом, полученное максимальное значение напряжения разрушения (181 GPa)



**Рис. 2.** ПИМ-изображения вершин моноатомных углеродных нитей на поверхности углеродного острия при напряжениях 3.78 (a), 3.83 (b), 4.40 (c) и 4.43 kV (d). Стрелкой отмечено изображение нити 3 после ее разрушения в электрическом поле напряженностью 202 V/nm.

характеризует прочность межатомных связей в самой нити, а не в месте ее крепления к острию. В заключение следует отметить, что полученное максимальное экспериментальное значение прочности углеродных атомных цепочек при 77 К составляет 72% от расчетного значения прочности для идеальной цепочки [9,10]. Одной из основных причин этой разницы может быть флуктуация напряжений, обусловленная тепловыми колебаниями атомов. Как показано в работе [14], в наноразмерных объектах эти напряжения достигают достаточно больших значений и определяют характер температурной зависимости

их прочности. В заключение необходимо подчеркнуть, что установленное экспериментальное значение напряжения разрыва моноатомной углеродной цепочки 181 GPa превышает рекордный уровень прочности, полученный на графене [15].

Авторы выражают признательность А.С. Бакаю за обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке программ „Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий“ НАН Украины, проект № 15/11-Н и „Нанотехнологии и наноматериалы“, проект № 1.1.1.48.

## Список литературы

- [1] *Brenner S.S.* // *Appl. Phys.* 1956. V. 27. P. 1484–1491.
- [2] *Müller E.W., Tsong T.T.* *Field-Ion Microscopy, Principles and Applications.* N.Y.; Amsterdam: Elsevier, 1969. 314 p.
- [3] *Shpak A.P., Kotrechko S.O., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009. V. 10. P. 045004 (9 p).
- [4] *Mikhailovskij I.M., Mazilova T.I., Voyevodin V.N., Mazilov A.A.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 134115 (7 p).
- [5] *Гурин В.А., Гурин И.В., Колосенко В.В., Ксенофонтов В.А., Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Буколов А.Н.* // *Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33 В. 12. С. 83–88.
- [6] *Roundy D., Krenn C.R., Cohen M.L., Morris J.W.* // *Phil. Mag. A.* 2001. V. 81. P. 1725–1747.
- [7] *Sob M., Pokluda J., Cerný M., Sandera P., Vitek V.* // *Mater. Sci. Forum.* 2005. V. 482. P. 33–38.
- [8] *Li H., Sun F.W., Li Y.F., Liu X.F., Liew K.M.* // *Scripta Materialia.* 2008. V. 59 (5). P. 479–482.
- [9] *Mazilova T.I., Kotrechko S., Sadanov E.V., Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M.* // *Int. J. Nanosci.* 2010. V. 9 (3). P. 151–157.
- [10] *Hobi E., Jr., Pontes R.B., Fazzio A., da Silva A.J.R.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 201406R (4 p).
- [11] *Mikhailovskij I.M., Wanderka N., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Sadanov E.V., Velicodnaja O.A.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 475705 (6 p).

- [12] *Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P., Lou L., Kim S.G., Tomanek D., Nordlander P., Colbert D.T., Smalley R.E.* // *Science*. 1995. V. 269. P. 1550–1553.
- [13] *Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M., Ksenofontov V.A., Sadanov E.V.* // *Nano Letters*. 2009. V. 9. P. 774–778.
- [14] *Kotrechko S., Ovsijnicov A.* // *Phil. Mag.* 2009. V. 89. P. 3049–3058.
- [15] *Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J.* // *Science*. 2008. V. 321. P. 385–388.