

02;11;12

Фуллерены как изображающие элементы иглы атомно-силового микроскопа

© Г.В. Дедков

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Поступило в Редакцию 29 января 1997 г.

Предлагается использовать молекулы фуллерена C_{60} в качестве изображающих элементов иглы атомно-силового микроскопа. Получены тестовые компьютерные изображения участков неискаженной поверхности графита и с вакансиями.

Атомно-силовая микроскопия является высокочувствительным методом измерения ультрамалых сил между острием иглы атомно-силового микроскопа и исследуемой поверхностью, изучения атомарной топографии объектов, адгезионных, фрикционных, электрических и магнитных свойств и т.д. [1–4]. В настоящее время, однако, отсутствуют надежные теоретические модели, позволяющие проводить адекватные количественные расчеты топографии силовых взаимодействий между иглой атомно-силового микроскопа и образцом и соответственно интерпретировать получаемые в экспериментах изображения поверхности. Известные теоретические схемы, восходящие к работе [5] и позволяющие моделировать работу атомно-силового микроскопа в режиме контактной моды, оперируют с сильно упрощенной моделью острия, образованного одним или несколькими атомами [5–7]. Несмотря на достигнутый качественный успех в получении теоретических изображений некоторых модельных объектов, теория еще далека от совершенства, поскольку получаемые изображения сильно зависят от моделей острия и применяемых аппроксимаций межатомных сил (обычно это потенциалы типа Леннарда–Джонса и Морзе, корректность которых в области межатомных расстояний $R < 0.5$ нм сомнительна). Это приводило, например, к таким артефактам, как ”проваливание иглы ниже поверхности”, и неустойчивому сканированию иглы вдоль линии постоянной силы [7]. По этим и иным причинам до сих пор не удается, в частности, провести надежную привязку экспериментальных значений сил (получа-

емых с помощью известных пьезомодулей кронштейна атомно-силового микроскопа) к вертикальным и горизонтальным координатам кончика иглы, с одной стороны, и к теоретическим расчетам сил — с другой. Парадоксальным является даже сам факт достижения атомарного уровня разрешения с иглами, радиус кривизны которых составляет 20 нм и более [8,9], т.е. значительно превышает атомные размеры. Компьютерное моделирование изображений поверхности с иглами такой формы, естественно, не выявляет никакой атомарной структуры. Это заставляет предположить наличие на поверхности иглы мелкомасштабных неконтролируемых микрошероховатостей (выпуклостей), одна из которых и является "изображающей". Такие выпуклости могут создаваться, например, адсорбируемыми микрочастицами воды и других веществ. Это объясняет наблюдавшееся в экспериментах исчезновение атомарного разрешения при наличии высокой степени вакуумирования и, напротив, его появление при работе атомно-силового микроскопа на воздухе (при использовании одних и тех же игл).

В этой работе в качестве изображающих элементов иглы атомно-силового микроскопа предлагается использовать молекулы фуллерена C_{60} , имеющие четко определенную структуру, малый диаметр (0.7 нм) и чрезвычайно высокую механическую прочность [10]. Все вместе эти свойства, на взгляд автора, делают фуллерены уникальными изображающими элементами атомно-силового микроскопа. В настоящее время технология приготовления фуллеренов и фуллереновых покрытий достигла высокой степени совершенства. Закрепление C_{60} на острие иглы кронштейна атомно-силового микроскопа может быть осуществлено механическим запрессовыванием или электрохимическим осаждением.

Для того чтобы выяснить теоретическую сторону данного вопроса, было проведено компьютерное моделирование изображений нескольких модельных поверхностей, предполагая C_{60} изображающим элементом иглы атомно-силового микроскопа. Силы взаимодействия между атомами углерода, входящими в состав молекулы C_{60} и поверхности, рассчитывались в приближении электронного газа [11,12]. Отдельные компоненты сил находились прямым дифференцированием интегральных выражений для соответствующих компонентов потенциалов взаимодействия и далее — численным интегрированием по объему, как это делается в случае расчета парных потенциалов. Для контроля точности данного метода предварительно были вычислены потенциалы парного взаимодействия молекул C_{60} между собой. В этом случае применялось

аддитивное суммирование взаимодействий между атомами углерода, принадлежащими разным молекулам. Результаты расчета энергии связи и равновесного расстояния, полученные после усреднения по ориентациям молекул, оказались в очень хорошем согласии с экспериментальными данными [13]. Соответствующие данные приводятся в таблице ниже.

Параметры взаимодействия C_{60} – C_{60}

	Равновесное расстояние, нм	Энергия связи, эВ
Наст. работа [13]	0.96 1.006	0.34 0.32

На рис. 1–2, *a* и 3, *a*, *b* показаны результаты компьютерного моделирования линий постоянной силы $h(x, y) = f_0$, соответствующих положению иглы атомно-силового микроскопа, где x, y — декартовы координаты ее ближайшего к поверхности атома (в плоскости поверхности), h — его расстояние от поверхности, f_0 — уровень силы в единицах 10^{-9} Н.

В расчетах предполагалось, что молекула C_{60} ориентирована таким образом, что ближайший к поверхности атом углерода находится в ближайшей к поверхности точке ее сферического "каркаса". Размер "кадра" составляет 4.8×4.8 А. Число модельных точек в одном кадре равняется 961. Рис. 1–2, *a* соответствуют изображениям условной квадратной решетки атомов углерода (со стороной квадрата $d = 0.246$ нм) и нереконструированной плоскости (0001) графита (с тем же значением периода ромбической решетки). В расчетах учитывалось взаимодействие только с самой верхней атомной плоскостью структуры графита, поэтому на приведенных изображениях отсутствует контраст в яркости соседних атомов шестиугольников наблюдавшийся в экспериментах [6]. На рис. 3, *a*, *b* показаны изображения тех же поверхностей при наличии вакансии в одном из узлов. Рис. 1–2, *b* получены в приближении "одного изображающего атома" и даются для сравнения. Приведенные результаты показывают, что острие иглы атомно-силового микроскопа, образованное молекулой фуллера, способно обеспечить высокий уровень контраста. Сравнение численных величин сил, соответствующих одному и тому же значению координаты h , дает основание считать, что приближение "одного изображающего атома" приводит к заниженным

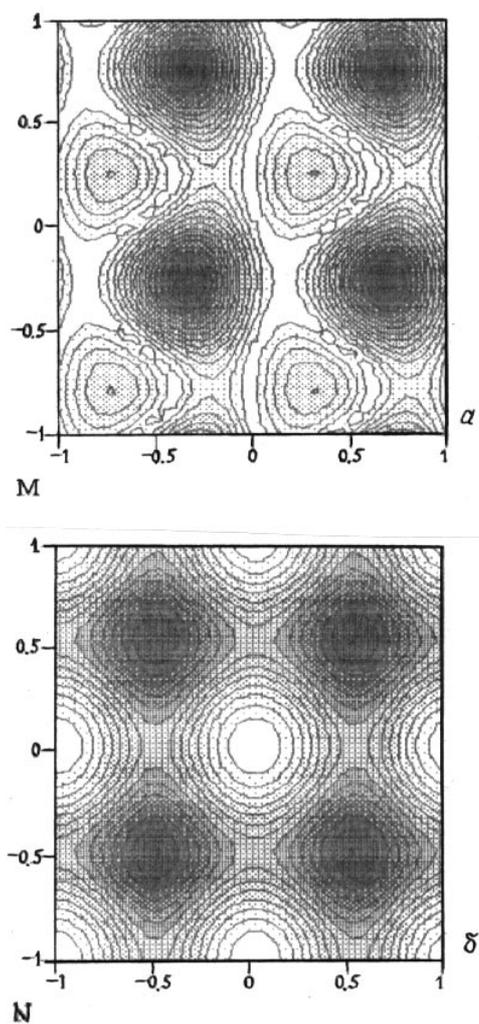


Рис. 1. Теоретические контурные изображения условной квадратной решетки из атомов углерода (период решетки $d = 0.246$ нм, размер кадра 4.8×4.8 А), темный фон соответствует междоузлиям: a — изображение, полученное с C_{60} ($f_0 = 7.07$ нН, максимальный перепад высот от светлого фона к темному равен 0.008 нм); b — приближение "одного изображающего атома" ($f_0 = 2.7$ нН, перепад высот равен 0.034 нм).

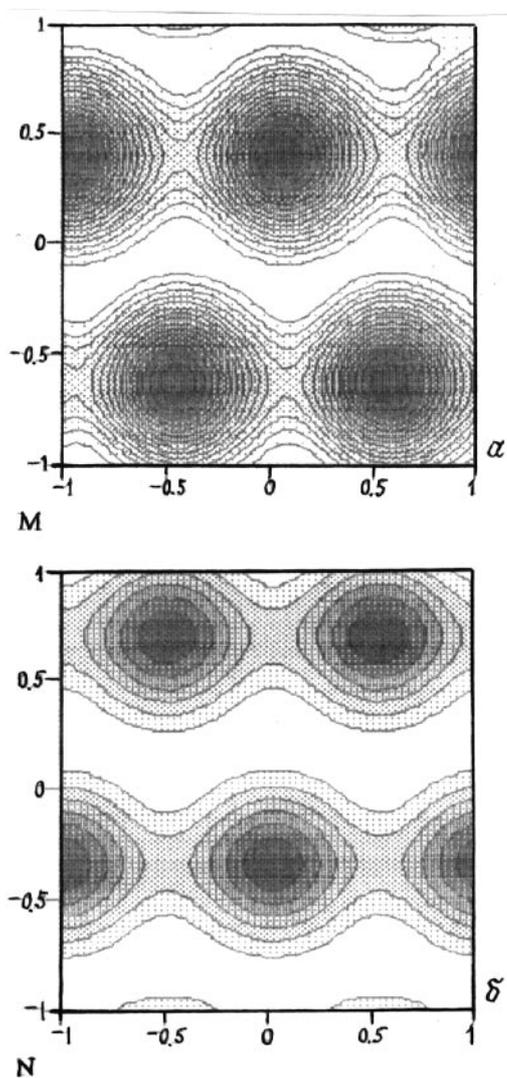


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для поверхности (0001) графита. В случае $a - f_0 = 12.6$ нН, перепад высот 0.005 нм; в случае $b - f_0 = 3.82$ нН, перепад высот 0.013 нм.

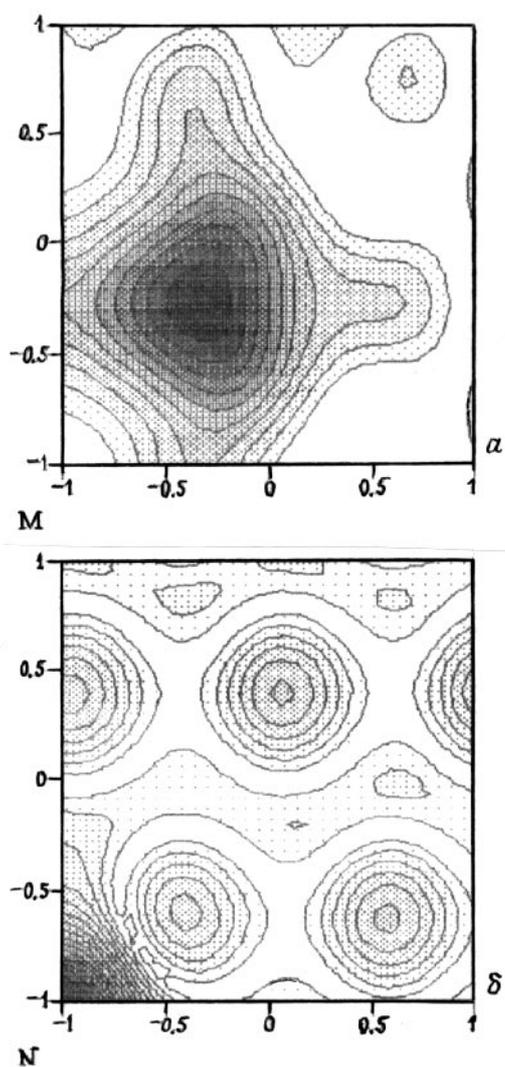


Рис. 3. Изображения квадратной решетки и решетки графита с вакансиями. В обоих случаях изображающим элементом атомно-силового микроскопа является молекула C_{60} : a — $f_0 = 13.5$ нН; b — $f_0 = 9.59$ нН, перепады высот 0.005 нм.

в 3–4 раза результатам, полученным без учета взаимодействий со всеми атомами C_{60} . Этот результат подтверждает тот вывод, что количественное прогнозирование величин силового взаимодействия в атомно-силовой микроскопии невозможно без учета реальной атомной конфигурации кончика иглы атомно-силового микроскопа. В рассматриваемой в этой работе модели это автоматически обеспечивается наличием четко определенной структуры молекулы C_{60} .

В заключение следует также отметить возможность аналогичных применений для фуллеренов, отличных от C_{60} : для металлокарбонатов с тяжелым атомом внутри, как, например, $U@C_{60}$, это может усилить контраст изображения. Хорошими геометрическими параметрами и прочностью обладает также одиночные нанотрубки (полые или с наполнителями), а также графитовые волокна.

Список литературы

- [1] *Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 12. P. 930.
- [2] *Sarid D.* Scanning Force Microscopy with Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces, Oxford U. Press, New York, 1991.
- [3] *Ohnesorge F., Binnig G.* // Science. 1993. V. 260. P. 1451.
- [4] *Meyer G., Amer N.M.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 2089.
- [5] *Brushan B., Israelachvili J.N., Landman U.* // Monthly Nature. 1995. V. 3. N 4. P. 63.
- [6] *Gould S.A., Burke K., Hansma P.K.* // Phys. Rev. 1989. V. 40. N 8. P. 5363.
- [7] *Благов Е.В., Климчицкая Г.Л., Лобашев А.А., Мостепаненко В.П.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 3. С. 73.
- [8] *Park Scientific Inst.* Sunnyvale, CA, USA.
- [9] *Cleveland J.P., Radmacher M., Hansma P.K.* // Forces in Scanning Probe Methods / Eds. H.J. Gunterodt (et al.). Kluwer Acad. Publishers, Netherland, 1995.
- [10] *Елецкий А.В., Смирнов В.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 978.
- [11] *Gordon R.G., Kim Y.S.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3122.
- [12] *Дедков Г.В.* // УФН. 1995. Т. 165. № 8. С. 919.
- [13] *Girifalco L.A.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 858.