

Pro Gradu: Moniseinäisten nanohiiliputkien  
elastisuus atomivoimamikroskoopilla mitattuna

Jarkko Lievonen

14.8.2006

## **Kiitokset**

Suoritin mittaukset Jyväskylän yliopiston Fysiikan laitoksella vuosien 2005 ja 2006 aikana. Haluan kiittää työni ohjaajaa professori Markus Ahlskogia asiantuntevista neuvoista sekä Katria ja Sinellaa tuesta työn aikana.

## Yhteenveto

Mittasin atomivoimamikroskoopilla moniseinäisten nanohiiliputkien radiaalista deformaatiota niiden ollessa piinitridipinnalla ja määritin mittaustuloksista nanoputkien radiaaliset Youngin modulit Hertzin mallilla. Havaittiin mittaustuloksista saatujen Youngin moduleitten olevan kertaluokkaa tai kahta pienempiä kuin grafiitin elastisuusvakio  $C_{33}=36,5$  GPa. Näin ollen yksinkertainen Hertzin malli, jossa sekä mikroskoopin kärkeä että nanoputkea on mallinnettu umpinaisella pallolla, ei ole riittävä vaan teoreettisessa tarkastelussa myös nanoputken ontto sisus tulisi ottaa huomioon. Kuvasin edellä mainittujen radiaalisten deformaatioiden lisäksi nanoputkien profiileja niiden laskeutuessa kultaviivalta näytteen pinnalle. Havaittiin nanoputkien taipuvan lähemmäs näytteen pintaa mikroskoopin kärjen ja näytteen välisen skannausvoiman kasvaessa.

## Sisältö

1. Johdanto .....	5
2. Nanohiiliputkista.....	5
2.1 Historiaa.....	5
2.2 Rakenne .....	6
2.2.1 Kiraalisuusvektori .....	7
2.3 Valmistaminen .....	7
2.3.1 Laserhöyrytys .....	8
2.3.2 Kaaripurkaus .....	9
2.3.3 CVD-prosessi .....	9
2.4 Elastiset ominaisuudet.....	10
2.4.1 Klassinen jatkumomekaniikka .....	10
2.4.2 Nanohiiliputkien mekaanisia ominaisuuksia .....	11
2.5 Sähköiset ominaisuudet .....	12
2.5.1 Armchair .....	13
2.5.2 Zigzag .....	14
3. Atomivoimamikroskopia.....	15
3.1 Non-kontaktimoodi .....	19
3.2 Kontaktimoodi .....	21
3.3 Hipaisumoodi.....	21
3.4 Setpoint.....	22
3.5 Drive .....	23
3.6 Siru .....	23
3.7 Sirun valitseminen.....	24
3.8 Voimakäyrät.....	25
3.9 Lateraalivoimamikroskopia .....	26
4. Mittauksista .....	27
5. Näytteiden valmistaminen.....	27
5.1 Elektronisuihkulitografia.....	28
5.2 Nanohiiliputkien puhdistaminen .....	28

6. Mittaukset atomivoimamikroskoopilla .....	28
6.1 Eräitä virhelähteitä .....	29
7. Kokeellisia voimakäyriä.....	31
7.1 Johdanto.....	31
7.2 Tulokset kokeellisista voimakäyrä-mittauksista.....	31
8. Mittauksia nanohiiliputkien radiaalisesta elastisuudesta .....	33
8.1 Johdanto.....	33
8.2 Malleja atomivoimamikroskoopin kärjen dynamiikalle hipaisumoodissa .....	35
8.2.1 Kokonaisvoima ja liikeyhtälö .....	35
8.2.2 Kärjen ja näytteen väliset voimat .....	36
8.2.3 Amplitudi etäisyyden funktiona .....	37
8.2.4 Epälineaarinen staattinen tasapaino.....	38
8.2.5 Yksinkertainen approksimaatio pintaan kohdistuvalle voimalle .....	39
8.3 Mittaukset ja niiden tulokset.....	40
9. Moniseinäisen nanohiiliputken taipuma Van der Waals-voiman vaikutuksesta .....	45
9.1 Aiemmat tulokset .....	45
9.2 Ristikkäiset moniseinäiset nanohiiliputket .....	45
9.3 Moniseinäisten nanohiiliputkien taipumat eri voimilla.....	48
10. Lateraalivoimat moniseinäisiä nanohiiliputkia kuvattaessa.....	49
11. Yhteenveto.....	51
Liitteitä .....	53
Hertzin malli .....	53
Palkin taipuma .....	54
MWCNT:ien taipumat halkaisijan ja portaan korkeuden funktiona.....	57

## 1. Johdanto

Yksiseinäinen nanohiiliputki (single-wall carbon nanotube, SWCNT) on sylinteriksi käännetty grafiittilevy, jonka halkaisija on tyypillisesti alle kaksi nanometriä. Moniseinäisellä nanohiiliputkella (multi-wall carbon nanotube, MWCNT) sylintereitä on useita sisäkkäin.

Nanohiiliputkilla on sähkönjohtavuus- ja mekaanisten ominaisuuksiensa vuoksi useita sovelluksia. MWCNT:ia käytetään esimerkiksi litium-ioniakuissa korvaamassa osaa grafiittisesta hiilestä, jolloin akkua voidaan ladata useita kertoja ilman, että sen suorituskyky heikkenee. Elektroniikassa nanoputkella on tulevaisuudessa useita mahdollisia sovelluksia, kun halutaan valmistaa entistä pienempiä komponentteja. Nykyisin osataan valmistaa jo esimerkiksi piitransistoreja tehokkaampia nanoputkitransistoreja.

Nanoputkien sovelluksia varten on tärkeää tuntea hyvin niiden sähköiset ja mekaaniset ominaisuudet. Tässä työssä olen tutkinut nanoputken radiaalista deformaatiota sekä muita elastisia ominaisuuksia sen ollessa sekä piinitridipinnalla että osittain ilmassa. Suoritin mittaukset atomivoimamikroskoopin (Atomic force microscopy, AFM) hipaisu- (Tapping mode) ja kontaktimoodilla (Contact mode).

## 2. Nanohiiliputkista

Nanohiiliputki on sylinteriksi käännetty kennomainen hila, jonka halkaisija on nanometrin suuruusluokkaa ja pituus voi olla useita mikrometrejä. Nanohiiliputkien fysikaaliset ominaisuudet tarjoavat uuden, nanoputkien eri geometristen rakenteiden suureen määrään perustuvan, materiaalfysiikan alan. Nanohiiliputkien sähköisten, magneettisten ja kvantti-ilmiöiden lisäksi mielenkiintoisia ovat putkien mekaaniset ominaisuudet. [1]

### 2.1 Historiaa

Ensimmäisen hiilikuidun, nanohiiliputken makroskooppisen vastineen, valmisti Thomas A. Edison sähkölampun hehkulangaksi. Tämän urauurtavan työn jälkeen hiilikuitujen tutkimus eteni hitaasti, sillä ne korvattiin sähkölampuissa kestävämmällä volframilla. Seuraava sovelluksesta lähtöisin oleva ylläke hiilikuitujen tutkimukselle tuli 1950-luvulla avaruus- ja ilmailuteollisuudesta. Tarvittiin nimittäin vahvoja ja kevyitä kuituja komposiittimateriaalien valmistamiseen. Tämä tutkimus johti kiteisten hiilikuitujen valmistukseen, joilla oli myös suuri merkitys hiilikuitujen mekaanisten ja elastisten ominaisuuksien tutkimuksessa.

60-luvulla hiilikuituja haluttiin valmistaa kidevirheiden vähentämiseksi ja murtumalujuuden parantamiseksi kontrolloidummissa olosuhteissa kuin aiemmin – kehitettiin kapaleessa 2.3.3. kuvattu CVD-prosessi (chemical vapor deposition, CVD). Samaan aikaan kehitettiin hiilikuitujen synteesiprosessia, joka johti 90-luvulla nykyisiin kaupallisiin hiilikuituihin.

Höyrystämällä valmistettujen mikrometriskaalan hiilikuitujen tutkimuksen edetessä toisinaan havaittiin myös hyvin pienihalkaisijaisia kuituja sekä onttoja nanoputkia (hal-

kaisija <10nm), mutta systemaattisia tutkimuksia ei suoritettu. Vasta 80-luvun puolivälissä, fullereenien löytymisen jälkeen, pienihalkaisijaisia kuituja ja nanoputkia alettiin tutkia tarkemmin. Kuitenkin todellinen läpimurto nanohiiliputkien tutkimuksessa tuli vasta 1991 Iijiman julkaisun [2] myötä kokeellisista havainnoista hiiliputkista transmisioelektronimikroskoopilla. Hänen julkaisunsa myötä nanohiiliputkien tutkimus on kasvanut nopeasti. [1]

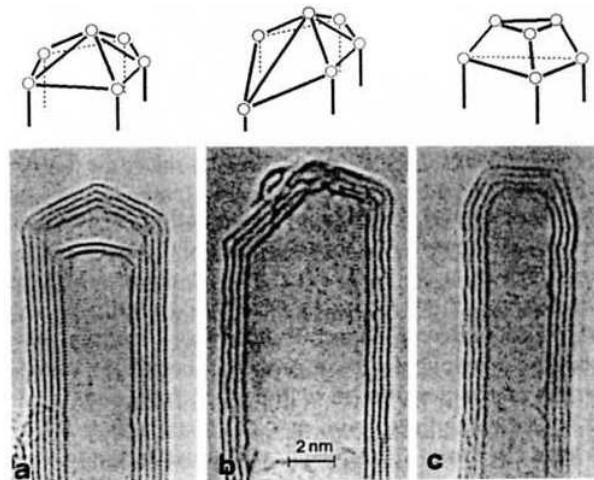
## 2.2 Rakenne

Yksiseinäinen nanohiiliputki on sylinterinmuotoinen grafiittilevy, jonka halkaisija on noin (0,7-10,0) nm - yleensä kuitenkin alle 2 nm. Jos jätetään huomiotta nanoputken päät, voidaan sitä suuren sivusuhteen (eli pituus/halkaisija suhteen, joka voi olla jopa  $10^4 - 10^5$ ), vuoksi pitää yksiulotteisena nanorakenteena. Moniseinäinen nanohiiliputki on rakenteeltaan samanlainen kuin SWCNT, mutta siinä grafiittisylintereitä on useita päällekkäin, kuten kuvasta 1 nähdään.

Olellainen asia nanohiiliputkien rakenteessa on heksagonisten hiilirenkaiden suunta kennomaisessa rakenteessa nanoputken akseliin nähden. Kuvasta 2, jossa on kolme esimerkkiä erilaisista nanoputkista, nähdään, että heksagoniset hiilirenkaat voivat olla lähes mielivaltaisesti kennomaisessa hilassa. Tämä mahdollistaa useita erilaisia nanoputkirakenteita, vaikka nanoputken muoto säilyykin sylinterinä.

Nanohiiliputket jaotellaan yleensä akiraalisiin (peilikuva on identtinen alkuperäisen nanoputken kanssa) ja kiraalisiin (peilikuva ei ole identtinen alkuperäisen nanoputken kanssa). Akiraalisia nanoputkia esiintyy vain kaksi erilaista: armchair ja zigzag (kuvat 2a ja 2b), kun taas kiraalisia on useita erilaisia (yksi esimerkki kuvassa 2c). [1]

Nanohiiliputkien pää voi olla joko avoin tai suljettu. Kuvassa 1 on kolme tyypillistä suljettua päätä: symmetrinen, asymmetrinen ja litteä. Yleensä nanoputkilla, joilla on suuri halkaisija, on litteämpi pää kuin pienempihalkaisijaisilla. [3]

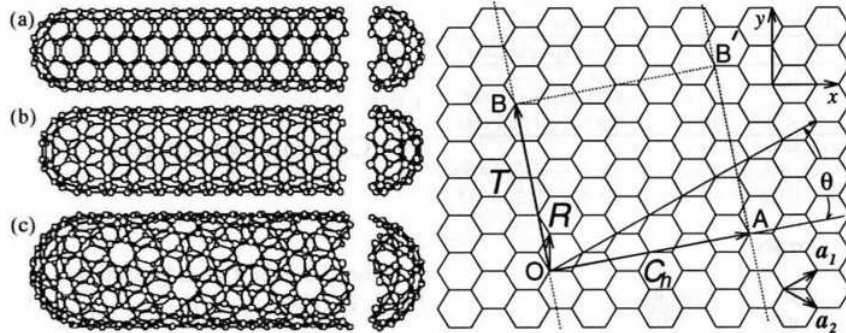


Kuva 1. Kolme erilaista MWCNT:en päätä, symmetrinen (a), asymmetrinen (b) ja litteä (c).

Nanohiiliputkilla on siis monia erilaisia rakenteita halkaisijasta, kiraalisuudesta ja pään rakenteesta riippuen. [1]

### 2.2.1 Kiraalisuusvektori

Yksiseinäisen nanotputken rakenne määritellään kiraalisuusvektorilla  $C_h$ , joka vastaa putken akselia vastaan kohtisuorassa olevaa poikkileikkausta eli ekvaattoria. Tasossa olevassa nanotputken kennomaisessa hilassa, hilavakio  $a = 2,49\text{\AA}$ , translaatiovektori  $T$  ( $\overline{OB}$  kuvassa 2) on nanotputken akselin ja kiraalisuusvektori  $C_h$  ( $\overline{OA}$  kuvassa 2) ekvaattorin suuntainen. Nanohiiliputken malli saadaan kiertämällä paperi sylinteriksi siten, että kuvan 2 kristallografisesti ekvivalentit pisteet O ja A sekä B ja B' yhtyvät.



Kuva 2. Vasemmalla (a) armchair, (b) zigzag ja (c) kiraalinen SWCNT. Oikealla kennomainen hila, josta saadaan nanotputki kiertämällä se sylinteriksi. Kuvaa on merkitty kiraalisuusvektori  $C_h$  sekä translaatiovektori  $T$ .

Kiraalisuusvektori  $C_h$  voidaan esittää heksagonaalisen hilan yksikkövektoreiden  $a_1$  ja  $a_2$  (kuva 2) avulla:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m), \quad (2.1)$$

missä  $n$  ja  $m$  ovat kokonaislukuja, joille  $0 \leq |m| \leq n$ . Kuvan 2 nanotputkien kiraalisuusvektorit ovat (a) (5,5), (b) (9,0) ja (c) (10,5). Armchair nanohiiliputkelle on aina  $n = m$ , eli  $C_h = (n, n)$  ja zigzag putkelle  $m = 0$ , ts.  $C_h = (n, 0)$ . Kaikki muut kiraalisuusvektorit vastaavat kiraalista nanotputkea. Heksagonaalisen symmetrian vuoksi riittää tarkastella vain tapauksia  $0 \leq |m| \leq n$  kiraalisille nanotputkille.

Kiraalisuuskulma  $\theta$  on vektorien  $C_h$  ja  $a_1$  välinen kulma, missä  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$  heksagonaalisesta symmetriasta johtuen. Kiraalisuuskulma kertoo missä kulmassa heksagonit ovat nanotputken akseliin nähden sekä määrittelee kierteissymmetrian. Zigzag ja armchair nanotputkille kiraalisuuskulmat ovat  $\theta = 0^\circ$  ja  $\theta = 30^\circ$ . [1]

### 2.3 Valmistaminen

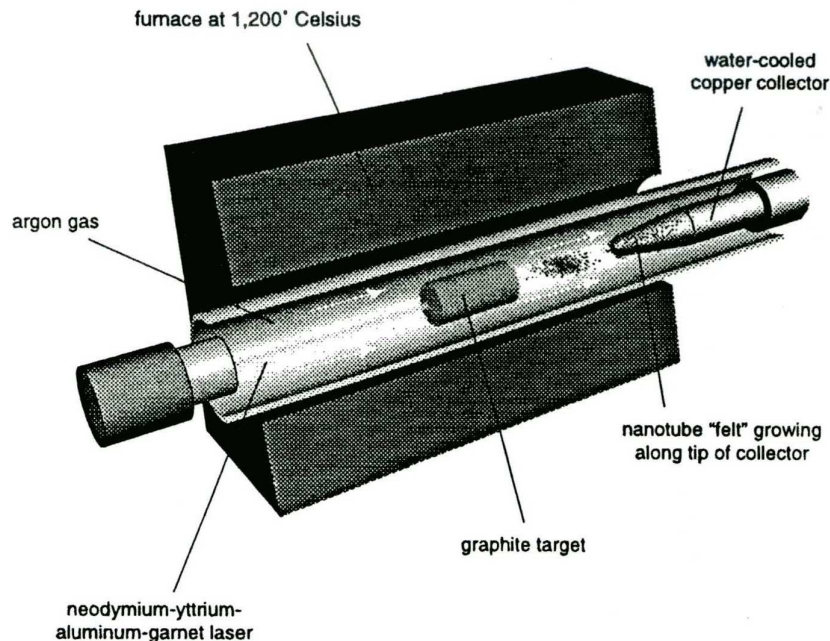
Korkealaatuisten yksiseinäisten nanotputkien valmistamiseksi hyvällä saannolla on tehty paljon tutkimustyötä. Nykyisin on kolme pääkeinoa SWCNT:ien valmistamiseksi: laserhöyrystys (laser vaporization), kaaripurkaus (arc discharge method) ja CVD-prosessi (chemical vapor deposition). Laserhöyrystys ja kaaripurkaus olivat ensimmäiset menetelmät SWCNT:ien suhteellisen suurien määrien valmistamiseen (muutamia grammoja).



Molemmissa menetelmissä kiinteästä hiilestä höyrystetyt kuumat kaasumaiset hiiliatomit tiivistyvät (kondensoituvat) nanohiiliputkiksi. Kuitenkin laitevaatimuksista ja suuresta energiantarpeesta johtuen nämä menetelmät soveltuvat vain laboratoriokäyttöön. CVD:stä, joka soveltuu myös teolliseen tuotantoon, on tullut tärkein kaupallinen menetelmä yksiseinäisten nanohiiliputkien valmistamiseen. [4]

### 2.3.1 Laserhöyrystys

Käyttämällä koboltti-nikkeli-grafiitti-kohtiota, jossa on 1,2 atomi-% Co-Ni metalliseosta ja 98,8 atomi-% grafiittia, päästään 1200°C lämpötilassa jopa yli 70%-90% saantoon grafiitista yksiseinäisiin nanohiiliputkiin. Nämä ovat parametrit, joita ensimmäisissä laserhöyrystystä (laser vaporization) koskevissa julkaisuissa käytettiin. Menetelmässä kaksi peräkkäistä laserpulsia höyrystää Co-Ni-grafiitti-kohtiota, jonka jälkeen virtaava argon vie putket uunista vesijähdytteiselle kupari-kollektorille uunin ulkopuolelle. Laitteisto on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Laserhöyrystyksessä käytettävä laitteisto, johon kuuluvat uuni, laser, kohtio sekä kollektori.

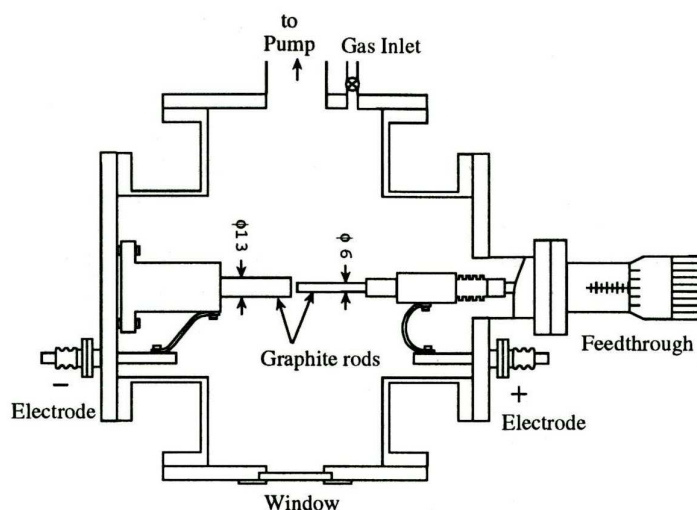
Laserhöyrystyksessä syntyvät nanoputket ovat heikolla van der Waals vuorovaikutuksella kiinni toisissaan ja muodostavat siis ns. hiiliputkiköyksiä. Köydet ovat 10-20 nm paksuja ja noin 100  $\mu\text{m}$  pitkiä. Edellä kuvatulla menetelmällä valmistettujen yksittäisten nanoputkien halkaisijoiden jakaumat ovat vuoden 1997 julkaisun mukaan vahvasti pii-kittyneet arvoon  $(1,38 \pm 0,02)\text{nm}$ , joka on hyvin lähellä ideaalista halkaisijaa (10,10) kiraaliselle nanoputkelle. Muita valmistusmenetelmässä esiintyviä nanohiiliputkien kiraa-lisuuksia (10,10) (~44 % putkista) lisäksi ovat (9,9) (~20 %) sekä muutamia (12,8).

Varioimalla lämpötilaa, katalyyttejä sekä muita valmistusparametreja saadaan erilaisia halkaisijoita ja niiden jakaumia. Valmistusmenetelmästä on havaittu, että halkaisijoiden vaihtelu yksittäisessä köydessä on pienempää kuin samaan aikaan ja samalla tavalla valmistettujen köysien välillä. [1]

### 2.3.2 Kaaripurkaus

Kaaripurkaus (arc discharge method) on yksinkertainen ja perinteinen tapa tuottaa riittävän suuria lämpötiloja ( $>3000^{\circ}\text{C}$ ) hiiliatomien höyrystämiseksi plasmaksi. Sitä käytetään yksi- ja moniseinäisten nanohiiliputkien ja yksiseinäisistä nanoputkista muodostuvien nanoputkiköysien valmistamiseen.

Elektrodeina on kaksi 5-20 mm halkaisijaista hiilitankoa noin millimetrin päässä toisistaan (kuva 4). Elektrodien yli asetetaan 20-25 Voltin jännite ja 50-120 A tasavirta. Jäähdytyksessä käytetään 500 torr (noin 70 kPa) paineista heliumia virtausnopeudella 5-15 ml/s. Jäähdytys on tärkeää nanohiiliputkien saannon maksimoimiseksi. Menetelmän ollessa käynnissä anodi (positiivinen elektrodi) lyhenee hiiliatomien syntyessä katodille (negatiiviselle elektrodille).



Kuva 4. Kaaripurkausmenetelmässä asetetaan jännite kahden lähekkäin olevan hiilitangon välille. CNT:et syntyvät negatiiviselle elektrodille.

Moniseinäisten nanohiiliputkien synteesissä nanoputkiköysiä syntyy katodin keskiosaan, jossa lämpötila on suurimmillaan ( $2500\text{-}3000^{\circ}\text{C}$ ). Nanoputket muodostuvat suunnilleen sähkövirran suuntaisesti, eikä katalyyttiä tarvita. Nanoputkien ympärillä on harmaa vaippa, joka sisältää nanopartikkeleita, fullereeneja sekä amorfista hiiltä.

Yksiseinäisiä nanohiiliputkia valmistettaessa kaaripurkausmenetelmällä saadaan yksittäisiä nanoputkia käyttämällä katalyyttinä kobolttia (Co), nikkeliä (Ni), rautaa (Fe), yttriumia (Y) tai gadoliniumia (Gd). Metalliyhdisteitä, kuten Fe/Ni, Co/Ni tai Co/Pt, käyttämällä saadaan nanoputkiköysiä. Vaikka nanoputkien halkaisijat ja kiraalisuudet riippuvat synteesiolosuhteista, niin keskimääräinen halkaisija tällä menetelmällä on pieni ( $\leq 1,5\text{nm}$ ) ja jakauma kapea. [1]

### 2.3.3 CVD-prosessi

Hiilimateriaalien CVD:ssä (chemical vapour deposition, CVD) hiilivetykaasua ajetaan kuumennetun katalyytin yli. Katalyytin vaikutuksesta hiilivety hajoaa vety- ja hiiliatomeiksi, jotka kondensoituvat hiilimateriaaliksi, kuten nanohiiliputkiksi. Hiilen CVD:tä

on käytetty yksi- ja moniseinäisten nanohiiliputkien valmistamisen lisäksi myös hiilikalvojen, -kuitujen ja -yhdisteiden valmistamiseen.

Laserhöyrystys- ja kaaripurkausmenetelmiin verrattuna höyrystämisen suurin etu on, että se voidaan helpommin laajentaa teolliseen tuotantoon. CVD-menetelmällä voidaan lisäksi kontrolloida paremmin nanoputkien rakennetta, halkaisijaa ja orientaatiota näytteellä. CVD-prosessilla voidaan tuottaa erillään olevia yksittäisiä nanoputkia, joita voidaan suoraan käyttää nanoelektronikan komponenttien valmistamiseen. Nanoputkien erottelua ja puhdistusta ei siis tarvita.

CVD synteesimenetelmät voidaan jakaa kahteen ryhmään: massasynteesi (bulk synthesis) ja pintasynteesi (surface synthesis). Viime vuosina on kehitetty useita massasynteesi menetelmiä, joilla on potentiaalia nanohiiliputkien teolliseen tuotantoon. Niistä kaikki perustuvat CVD:hen. Lupaavimpia niistä ovat metaani CVD (methane CVD), HiPCO (high-pressure catalytic decomposition of carbon monoxide), CO CVD ja alkoholi CVD (alcohol CVD).

SWCNT:ien kasvattamisella suoraan näytteen pinnalle (pintasynteesi) on useita etuja nanoputkien deponointiin verrattuna. Sonikointia tai hapettavaa puhdistusta, jotka voivat aiheuttaa virheitä nanoputkien rakenteeseen, ei tarvita. Rakenteet voidaan valmistaa useilla erilaisilla litografiatekniikoilla, mikä on hyödyllistä sensoreissa ja monissa muissa sovelluksissa. Lisäksi näyte on yleensä erittäin puhdas pintasynteesin jälkeen sisältäen vain SWCNT:ia ja nanopartikkeleita. [4]

## 2.4 Elastiset ominaisuudet

Sekä grafiitissa että nanohiiliputkissa kolmenlaiset vuorovaikutukset hiiliatomien välillä aiheuttavat niiden karakteristiset elastiset ominaisuudet. Nämä vuorovaikutukset ovat vahva  $\sigma$ -sidon,  $\pi$ -sidon C=C sidosten välillä ja heikko kerrostenvälinen vuorovaikutus. Vaikka sidosten suuruusluokat vaihtelevat, ne ovat kaikki oleellisia nanoputkien elastisia ominaisuuksia kuvattaessa. [1] Useimmiten nanohiiliputkien elastisia ominaisuuksia kuvataan kuitenkin klassisella jatkumomekaniikalla.

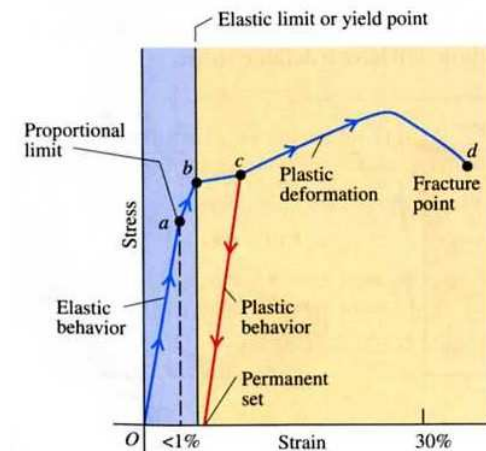
### 2.4.1 Klassinen jatkumomekaniikka

Kappaleen pituuden muutosta (venymää) vetojännityksessä (tensile stress) kutsutaan vetomuodonmuutokseksi (tensile strain) ja määritellään venymän ja alkuperäisen pituuden suhteeksi. Kokeet osoittavat, että riittävän pienillä vetojännityksillä kappaleen jännitys ja deformaatio ovat suoraan verrannollisia, eli

$$E = \frac{\text{vetojännitys}}{\text{vetomuodonmuutos}}$$

Kimmokerrointa  $E$  kutsutaan Youngin moduliksi ja sen yksikkö on sama kuin jännityksen, eli voima pinta-alaa kohti. Materiaali, jolla on suuri  $E$ , on suhteellisen venymätön, eli tarvitaan suuri jännitys venymää kohti. Monilla materiaaleilla, komposiittimateriaaleja, kuten betonia, lukuun ottamatta, Youngin moduli on sama sekä veto- että puristusjännitykselle.

Piirrettäessä jännitys (stress) venymän tai puristuman (strain) funktiona on kuvaaja suora, jos Hooken laki on voimassa. Kuvaajan kulmakerroin on Youngin moduli. Kuvassa 5 on tyypillinen metallin, kuten kuparin, (jännitys, venymä)-kuvaaja. Ensimmäinen osa  $O \rightarrow a$  on suora ja Hooken laki on voimassa. Tämä suora viiva päättyy pisteeseen  $a$ , jota kutsutaan verrannollisuus rajaksi (proportional limit). Pisteiden  $a$  ja  $b$  välillä jännitys ja deformaatio eivät enää ole suoraan verrannollisia ja Hooken laki ei päde. Jos kuormitus poistetaan missä tahansa pisteessä  $O$  ja  $b$  välillä, kappale palaa samaa reittiä takaisin pisteeseen  $O$ , eli lepopituuteensa. Deformaatio on reversiibeli ja voimat konservatiivisia. Alueella  $Ob$  materiaali on elastinen. Pistettä  $b$  kutsutaan taipumispisteeksi (yield point) ja jännitystä tässä pisteessä elastiseksi rajaksi.



Kuva 5. Metallille tyypillinen käyrä jännityksestä venymän funktiona.

Lisättäessä jännitystä yli pisteen  $b$  deformaatio kasvaa edelleen. Kuitenkin poistettaessa kuormitus jossakin pisteessä  $c$  pisteen  $b$  jälkeen kappale ei palaa takaisin alkuperäiseen pituuteensa. Sen sijaan se seuraa punaista viivaa ja kappaleen pituus ilman kuormitusta on nyt suurempi kuin alkuperäinen pituus. Kappale on käynyt läpi irreversiibelin deformaation ja saanut pysyvän venymän (permanent set). Pisteen  $c$  jälkeen pienikin jännitys tuottaa suhteellisen suuren venymän, kunnes pisteessä  $d$  alkaa syntyä murtumia (fracture). Venymäaluetta pisteen  $b$  jälkeen kutsutaan plastiseksi alueeksi, missä kuormituksen poiston jälkeen kappale ei palaa alkuperäiseen tilaansa. [5]

#### 2.4.2 Nanohiiliputkien mekaanisia ominaisuuksia

Muodostettaessa nanohiiliputki pyöräyttämällä grafiittilevy sylinteriksi, kokonaisenergia kasvaa nanoputken kaarevuuteen liittyvän jännitysenergian verran. Mitä pienempi halkaisija nanoputkella on, sitä suurempi on jännitysenergia, eli pienihalkaisijaiset nanoputket ovat vähemmän stabiileja kuin suurihalkaisijaiset. Grafiitin tyypisissä materiaaleissa  $sp^2$  kovalenttiset sidokset muodostavat kennomaisen hilan  $\sigma$  rungton. Näin ollen lujuutta nanoputken akselin suuntaan voidaan ajatella elastisena ohutkalvona, jolle klassiset elastisuusteoriit pätevät. Toisaalta nanoputken akselia vastaan kohtisuorassa, radiaaliossa, suunnassa se on melko taipuisa. Yksiseinäisen nanoputken tyhjästä ytimeistä johtuen, sillä ei ole kerrostenvälisiä vuorovaikutuksia. Nanoputkea voidaankin helposti litistää akselia vastaan kohtisuoralla voimalla ja se palautuu suurista painumista  $\sigma$  rungton vahingoittumatta. Nanoputki voidaan myös taivuttaa pienisäteiselle ympyrälle tai tehdä teräviä kulmia hajottamatta sitä. [1]

Nanohiiliputkilla alkaa syntyä plastisia muutoksia, kun venymä pituussuunnassa on suurempi kuin 5 % [6]. Radiaalisessa suunnassa Yu et al. ovat mitanneet jopa 40 % reversiibeileitä painumia CNT:ille. [7]

CNT:en radiaaliseen elastisuuteen vaikuttaa luonnollisesti sisähalkaisijan suhde ulkohalkaisijaan. Jos suhde on pieni, niin CNT:en elastista vastetta ulkoiselle pistemäiselle voimalle radiaaliseen suuntaan voidaan arvioida Hertzin mallilla (Liite A).

## 2.5 Sähköiset ominaisuudet

Nanohiiliputken sähköiset ominaisuudet riippuvat sen halkaisijasta ja kiraalisuudesta. Sille, onko CNT metallinen vai puolijohde, voidaan johtaa ehto, jonka mukaan (n,m)-nanoputki on metallinen, jos erotus (n-m) on kolmosen monikerta. Erityisesti armchair nanoputket, joille  $C_h = (n, n)$ , ovat aina metallisia. Zigzag CNT:et, joille  $C_h = (n, 0)$ , ovat metallisia, kun n on kolmosen monikerta, eli noin 1/3 zigzag nanoputkista on metallisia ja loput 2/3 puolijohteita.

Edellä esitetty ehto nanoputken sähkönjohtavuusominaisuuksille voidaan johtaa tiukkasidos (tight binding) eli Hückel laskujen avulla. Näissä laskuissa jätetään huomiotta CNT:ien kaarevuus ja lähinaapuri vuorovaikutusenergian  $\gamma_0$  oletetaan olevan sama kuin grafiitilla. Tässä menetelmässä 2D grafiittitaso taivutetaan nanoputken 1D Brilloun alueeksi. Aloitetaan tiukkasidos approksimaation antaman 2D dispersiorelaation yksinkertaisimmalla muodolla

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a_0}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a_0}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a_0}{2}\right) \right\}^{1/2}, \quad (2.2)$$

missä  $a_0 = a_{C-C} \times \sqrt{3} = 1,42 \times \sqrt{3} \text{ \AA}$  on kaksiulotteisen grafiittilevyn hilavakio ja  $\gamma_0$  jo edellä mainittu lähinaapuri C-C limitysintegraali (overlap integral). Puolijohtavien nanoputkien energia-aukko riippuu halkaisijasta  $\Theta$ , muttei kiraalisuuskulmasta, ja on

$$E_g = \frac{\gamma_0 a_{C-C}}{\Theta}. \quad (2.3)$$

Käyttämällä lähinaapuri C-C tiukkasidos limitysenergiana  $\gamma_0$  arvoa 3,13 eV ja lähinaapuri C-C etäisyytenä  $a_{C-C}$  1,42 Ångstromia sain energia-aukkojen suuruuksiksi kaavalla (2.3) 0,44 ja 0,04 eV yhden ja kymmenen nanometrin CNT:ille.

Yhtälöstä (2.2) saadaan 1D energiadispersioyhtälöitä tarkastelemalla aaltovektoreita nanoputken kehän suuntiin. Tarkastellaan nyt vain yksinkertaisimpia tapauksia, jotka ovat symmetriset armchair ja zigzag CNT:et. Vastaavalla tavalla voitaisiin johtaa myös alussa mainittu yleinen ehto kaikille kiraalisille nanoputkille, jonka mukaan CNT on metallinen, jos (n-m) on kolmosen monikerta. [3]

## 2.5.1 Armchair

Osoitetaan  $(N_x, N_x)$  armchair nanoputkien olevan metallisia johteita kaikilla  $N_x$  käytämällä jaksollista reunaehtoa

$$N_x \sqrt{3} a_0 k_{x,q} = q 2\pi, q = 1, \dots, N_x \quad (2.4)$$

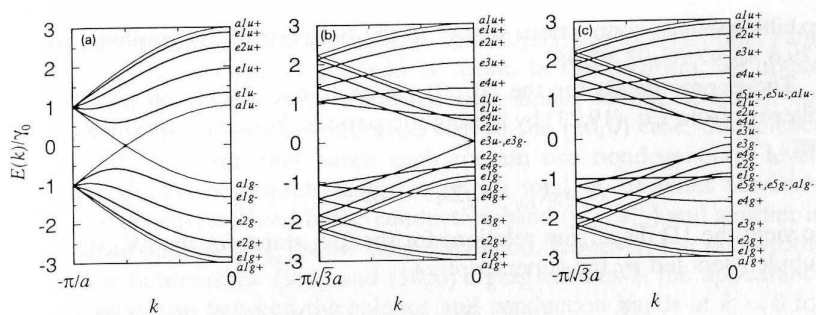
energian ominaisarvojen saamiseksi. Yhtälö (2.4) määrittelee nyt sallitut aaltovektorit  $k_{x,q}$  CNT:en kehän suuntiin. Sijoittamalla nämä kaavan (2.4) antamat diskreetit arvot yhtälöön (2.2) saadaan energiadispersioyhtälöt

$$E_q^a(k) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{N_x}\right) \cos\left(\frac{ka_0}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka_0}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (2.5)$$

armchair nanohiiliputkelle. Yhtälössä  $-\pi < ka_0 < \pi$  ja  $q = 1, \dots, N_x$ . Yläindeksi  $a$  viittaa armchairiin,  $k$  on nanoputken akselin suuntainen 1D vektori ja  $N_x$  armchair indeksi, sillä nyt  $(n, m) \equiv (N_x, N_x)$ . Kuvasta 6 nähdään, että (5,5) armchair CNT:ella on kuusi dispersiorelaatiota sekä johtavuus- että valenssivyölle. Näistä kaksi ovat degeneroitumattomia (ohuet viivat) ja 4 kahdesti degeneroituneita (paksut viivat). Yhteensä saadaan siis kymmenen eri energiatasoa kummassakin tapauksessa, mikä on yhtäpitävää sen kanssa, että (5,5) nanoputkella on kehällään kymmenen heksagonia. Esimerkiksi valitun (5,5) CNT:en lisäksi muillakin armchair nanoputkilla on suuri degeneraatio Brillouin alueen reunoilla, jossa  $ka_0 = \pi$ , jolloin yhtälöstä (2.2) saadaan

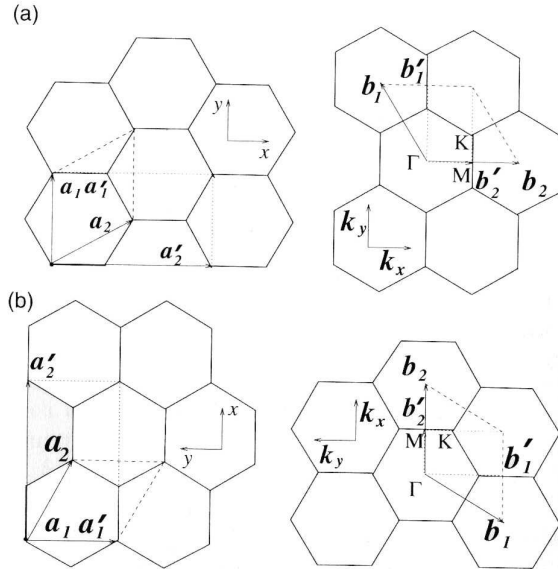
$$E_{g2D}(k_x, \pi/a_0) = \pm \gamma_0 \quad (2.6)$$

2D grafiittilevyllä riippumatta  $N_x$ :stä. Vaikka armchair nanoputken hilan yksikkökopissa on neljä hiiliatomia (kuva 7), niin kaksi näistä on symmetrisesti ekvivalenteja, mikä aiheuttaa energiavöiden degeneraatiota Brillouin alueen reunoilla. Valenssi- ja johtavuusvyöt leikkaavat pisteessä, jossa  $k$  on  $2/3$  etäisyydestä nolasta  $\pi/a_0$ :aan. Leikkaus tapahtuu Fermitasolla ja energiavyöt ovat symmetrisiä arvoille  $\pm k$ .



Kuva 6. 1D energiadispersiot (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) ja (c) zigzag (10,0) SWCNT:ille. Brillouin alueella a-vyöt ovat degeneroitumattomia ja e-vyöt kahdesti degeneroituneita.

Valenssi- ja johtavuusvöiden leikkauspisteessä olevan degeneraation vuoksi (5,5) CNT on metallinen johde äärellisissä lämpötiloissa, sillä tarvitaan vain infinitesimaalinen viritys elektronien saamiseksi johtavuusvyölle. Näin ollen (5,5) nanoputki on nolla-aukko puolijohde, kuten 2D grafiittilevy.



Kuva 7. Reaaliavaruuden ja Brillouin alueen yksikkökopit (a) armchair ja (b) zigzag nanoputkille (pisteviiva) sekä vertailun vuoksi 2D grafiittilevylle (katkoviiva).

Samanlaiset laskut kuin kaavoissa (2.2), (2.4) ja (2.5) osoittavat, että kaikkien (n,n) armchair CNT:ien dispersioyhtälöt ovat yhtälön (2.5) muotoa. Sekä johtavuus- että valenssivöitä on  $2n$  kappaletta ja niistä kaksi ovat degeneroitumattomia ja (n-1) kahdesti degeneroituneita. Edelleen kaikilla (n,n) armchair nanoputkilla on vyödegeneraatio korkeimman valenssi- ja alimman johtavuusvyön välillä kohdassa  $k = \pm 2\pi/(3a_0)$ , jossa vyöt leikkaavat Fermitasolla. Näin ollen kaikki armchair CNT:et ovat metallisia johteita, kuten 2D grafiittilevy. [3]

### 2.5.2 Zigzag

Energiavyöt  $(N_y, 0)$  zigzag CNT:lle saadaan samalla tavalla kuin armchair nanoputkelle kirjoittamalla aluksi reunaehto  $k_y$ :lle:

$$N_y a_0 k_{y,q} = q2\pi, m = 1, \dots, N_y. \quad (2.7)$$

Nyt 1D dispersioyhtälöiksi zigzag nanoputken  $2N_y$  tiloille saadaan

$$E_q^z(k) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka_0}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{N_y}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{N_y}\right) \right\}^{1/2}, \quad (2.8)$$

missä  $-\pi/\sqrt{3} < ka_0 < \pi/\sqrt{3}$  ja  $q = 1, \dots, N_y$ . Kuvassa 6 on normitetut energiadispersioyhtälöt (9,0) CNT:lle, jonka halkaisija vastaa  $C_{60}$  molekyylin halkaisijaa. Valenssi- ja johtavuusvyötä on (9,0) zigzag nanoputken tapauksessa kymmenen, joista kaksi on degeneroitumatonta ja kahdeksan kahdesti degeneroituneita, joten  $N_y$  tiloja on tällöin yhteensä 18 kappaletta. Tämä on sama määrä kuin on heksagoneja 2D kennomaisessa hilassa nanoputken kehällä (seuraa kuvasta 7). Tärkein ominaisuus on vyön degeneraatio  $k=0$ :ssa kahdesti degeneroituneiden valenssi- ja johtavuusvyöiden välillä, jolloin saadaan neljästi degeneroitunut piste  $k$ :n ollessa nolla.

Dispersiot (5,5) ja (9,0) CNT:lle (kuva 6) 1D energiävöistä ovat ”leikkauksia” 2D energiadispersioyhtälöistä suuntiin  $k_{x,q} = (q/N_x)(2\pi/\sqrt{3}a_0)$  (armchair) ja  $k_{y,q} = (q/N_y)(2\pi/a_0)$  (zigzag). Molemmien tyyppisille nanoputkille kuvissa on 1D energiavyöt, jotka leikkaavat Fermienergialla ( $E=0$ ), jolloin nanoputket ovat metallisia johteita. Molemmissa tapauksissa vyöt leikkaavat  $E=0$ :ssa, koska vastaavat 2D energiavyöt leikkaavat Brillouin alueen pisteessä K (heksagonin nurkassa), kuten kuvasta 7 nähdään. Tässä pisteessä 2D grafiitin energiavyöt johtavuus- ja valenssivyöillä ovat degeneroituneet. Vaikka tilatiheys pisteessä K on aina nolla 2D tapauksessa, se voi olla äärellinen, kun ollaan yhdessä ulottuvuudessa. Siksi, jos tässä 1D:ssä ei ole Peierlsin epästabiilisuutta tai, jos Peierlsin aukko on pieni verrattuna  $kT$ :hen, CNT:et voivat olla metallisia.

Käymällä läpi yhtälöiden (2.7) ja (2.8) tyyppiset laskut (10,0) zigzag nanoputkelle saadaan kuvan 6 mukaiset 1D energiadispersiot tälle CNT:lle. Valenssi- ja johtavuusvyöt sisältävät (10,0) nanoputken tapauksessa kaksi degeneroitumatonta ja yhdeksän kahdesti degeneroitunutta tasoa, jolloin tiloja on yhteensä kaksikymmentä. Lisäksi yhdessä degeneroituneessa johtavuus- ( $e_{5u}^+, a_{1u}^-$ ) ja yhdessä valenssivyössä ( $e_{5g}^+, a_{1g}^-$ ) näkyy hieman dispersiota. Huomattavin ero on kuitenkin energia-aukko valenssi- ja johtavuusvyöiden välillä  $k=0$ :ssa (10,0) nanoputkella, kun taas (9,0) CNT:ella on degeneraatiopiste kyseisessä kohdassa. Näin ollen (10,0) nanoputki on sähköisiltä ominaisuuksiltaan puolijohde ja (9,0) CNT metallinen.

Fysikaalinen syy eroon nanoputkien välillä on, että (10,0) CNT:elle ei ole sallittuja aaltovektoreita  $k_{y,q}$  yhtälöstä (2.7), jotka menisivät pisteen K läpi grafiittilevyn 2D Brillouin alueella. Kuvasta 7 nähdään, että (n,n) armchair nanoputkelle on sallittu  $k$  vektori, joka menee 2D alueen kulmapisteen K läpi, koska K piste on aina 1D alueen reunalla. Kuitenkin (n,0) zigzag nanoputkelle sallitut  $k_{y,q}$  aaltovektorit menevät K pisteen läpi, kun n on jaollinen kolmella, mikä toteutuu (9,0) nanoputkelle, muttei (10,0) CNT:elle. Täten vain kolmannes (n,0) zigzag nanoputkista on metallisia johteita ja toiset 2/3 puolijohteita. [3]

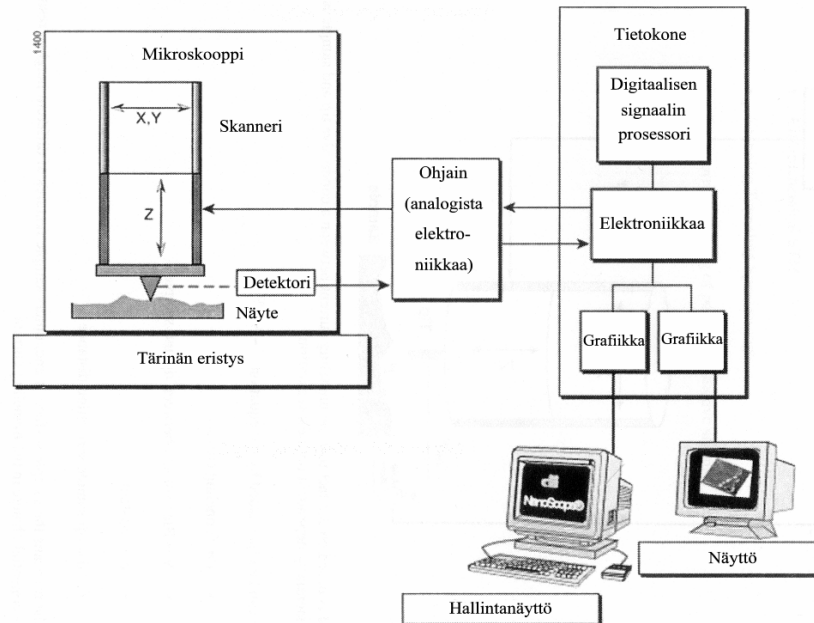
### 3. Atomivoimamikroskopia

Skannausmikroskopia (Scanning Probe Microscopy, SPM) voidaan jakaa kahteen pääluokkaan: tunnelointimikroskopiaan (Scanning Tunneling Microscopy, STM) ja atomivoimamikroskopiaan (Atomic Force Microscopy, AFM eli Scanning Force Microscopy,



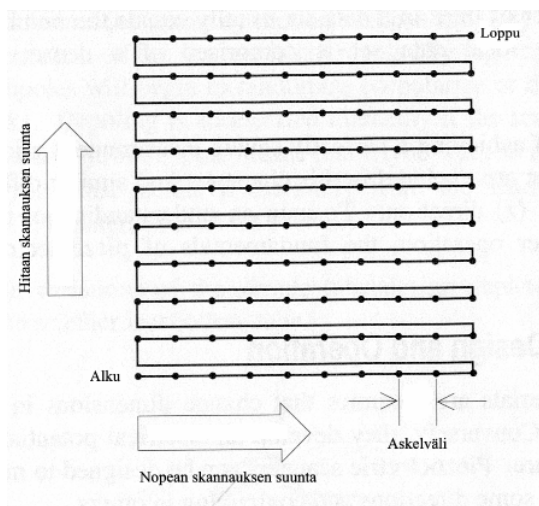
SFM). Näistä edelleen AFM voidaan jakaa kolmeen päämoodiin: kontaktimoodi AFM (Contact Mode AFM), non-kontaktimoodi AFM (Non-contact Mode AFM) ja hiipaisumoodimoodi AFM (TappingMode AFM eli intermittent-contact AFM, IC-AFM).

Atomivoimamikroskopiassa käytettävä laitteisto on kuvan 8 mukainen. Laitteistoon kuuluu tietokone, ohjain (controller) ja värinältä eristetty mikroskooppi. [8]



Kuva 8. Atomivoimamikroskooppia ohjataan tietokoneen ja hallintänäytön avulla. Toiseen näyttöön saadaan kuvaa näytteestä.

AFM:n terävä kärki skannaa näytteen päällä ja vuorovaikutus näytteen kanssa nähdään tietokoneen näytöllä. AFM elektroniikka kuljettaa skanneria kuvan 9 mukaista kuviota pitkin.

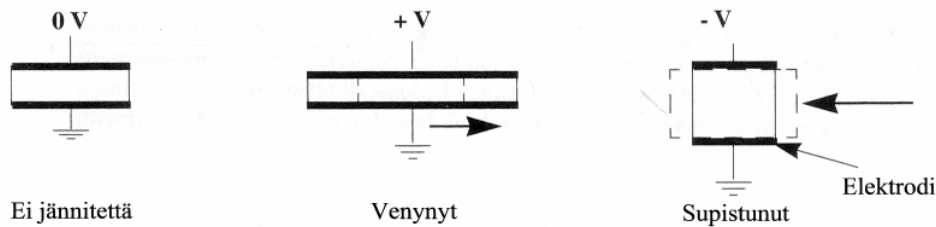


Kuva 9. Skanneri kulkee kuvan mukaista polkua pitkin.

Skanneri liikkuu ensimmäistä skannattavaa viivaa pitkin ja takaisin. Seuraavaksi se liikkuu kohtisuoraan seuraavalle skannattavalle viivalle, kulkee sen läpi ja sitten kolmannelle viivalle ja niin edelleen. Dataa kerätään siis vain yhteen nopean skannauksen akselin suuntaan hystereesiksestä aiheutuvien virheiden minimoimiseksi. Kohtisuoraa suuntaa, jossa skanneri kulkee viivalta viivalle, kutsutaan hitaan skannauksen suunnaksi. Skannerin liikkussa skannatun viivan yli, kuvan data (skannerin korkeus) tallennetaan digitaalisesti tasaisin välein.

Datapisteiden etäisyyttä kutsutaan askelväliksi (engl. step size). Askelväli määritetään skannausalueen ja skannausviivalla olevien datapisteiden avulla. Tyypillisesti skannausalueet vaihtelevat muutamista nanometreistä jopa yli sataan mikroniin (maksimiarvo riippuu mm. putken pituudesta, halkaisijasta ja seinämän paksuudesta) ja pisteväli 64:stä 512:een datapistettä per viiva. Viivojen lukumäärä on yleensä sama kuin pisteiden lukumäärä viivalla. [9]

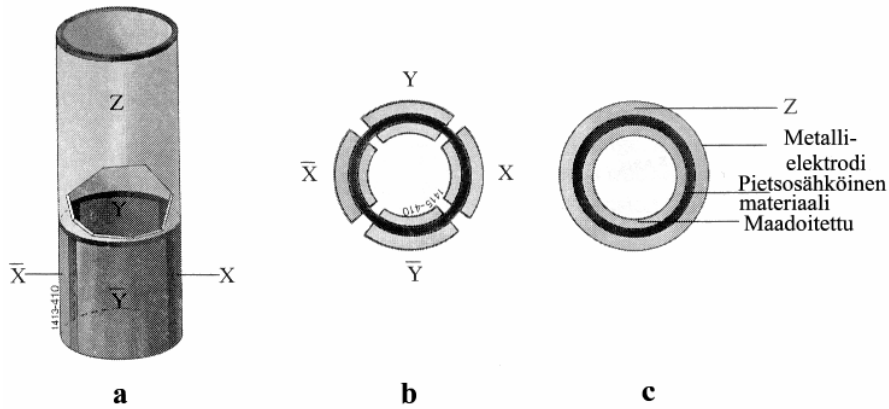
Mittaamalla non-kontakti- ja hipaisumooodeissa palkin amplitudin, värähtelyn taajuuden tai molempien muutosta ja kontaktimoodissa palkin taipumaa AFM pitää kärjen ja näytteen välisen etäisyyden vakiona liikuttamalla skanneria tai näytettä. Liike saadaan aikaan skannerissa tai näytteen alla olevan pietsosähköisen putken avulla, jonka toimintaperiaate on esitetty kuvassa 10.



Kuva 10. Pietsosähköinen putki reagoi ulkoiseen jännitteeseen venymällä tai supistumalla.

Atomivoimamikroskoopissa oleva pietsosähköinen putki laajenee ja supistuu ulkoisen jännitteen vaikutuksesta. Putki laajenee positiivisella ulkoisella jännitteellä ja supistuu negatiivisella, kuten kuvassa 4. Kääntäen ajateltuna putki tuottaa sähköisen potentiaalin mekaanisen paineen vaikutuksesta.

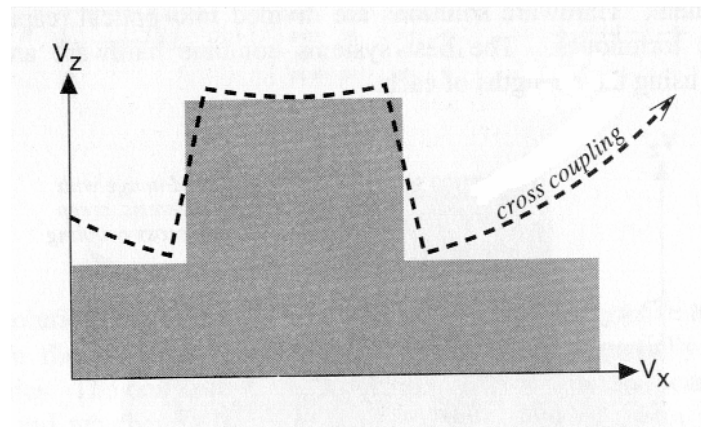
Digital instruments Veeco:n mikroskoopin skanneri on rakennettu yhdistämällä pietsosähköiseen putkeen itsenäisesti operoivat pietsoelektrodit x, y ja z-suuntiin (näytteen pinnan suunta on valittu xy-tasoksi), jolloin skanneri voi kuvata näytteitä suurella tarkkuudella kolmiulotteisesti (kuva 11a).



Kuva 11. Pietzosähköisessä putkessa on itsenäisesti operoivat elektrodit kaikkiin kolmeen suuntaan (kuva a). X ja Y elektrodit on lisäksi jaettu kahteen osaan (kuva b). Kuvassa c näkyy putken rakenne.

Pietzosähköisen skannerin eri elektrodeihin viety vaihtojännite aiheuttaa skannausliikkeen X:ssä ja Y:ssä. Sekä X että Y on jaettu kahteen osaan (X ja  $\bar{X}$  sekä Y ja  $\bar{Y}$  kuvassa 11b). [10]

XE-100 AFM:ssä on x- ja y-suunnasta erillinen skanneri z-suuntaan (näytteen alla) bow eli cross coupling ilmiön poistamiseksi (kuva 12) [11]. Veecon AFM:ssä on vain yksi skanneri, joka liikkuu sekä x-, y- että z-suuntaan ja cross coupling poistetaan suljetun takaisinkytkentäsilmutkan avulla. Siinä vakioskanneriin (standard dimension SPM head) on lisätty XY paikkasensorit, jotka valvovat mittapään x- ja y-suuntaista paikkaa. Tätä paikkatietoa käytetään takaisinkytkentäsignaalina, jolloin skanneri saadaan liikkumaan näytteen tasossa halutulla tavalla. Lisäksi z-suunnassa sähköisistä kontakteista toinen on alle ja toinen yli maatason, jolloin Z-pietson ohjaamiseen voidaan käyttää kahta eri mitattua jännitettä yhden sijaan. Veecon vakioskannerissa (kuva 11c) nimittäin toinen sähköisistä kontakteista on maadoitettu ja Z-pietsoa ohjataan vain yhden jännitteen (yli tai alle maatason) avulla. Käytettäessä z-suuntaisen liikkeeseen kahta jännitettä saavutetaan kaksinkertainen tarkkuus (yksikössä nm/V) vakioskanneriin nähden. [12]



Kuva 12. Cross coupling aiheuttaa kaarevuutta porraskuvioon.

Tietokone tallentaa näytteen tasoa vastaan kohtisuorassa olevan korkeuden (z-suunta) tasaisin välein (x,y)-pisteissä. Näistä pisteistä saadaan topografinen kuva näytteen pin-

nasta. Kärjen ja näytteen välinen vuorovaikutus on yhtä suuri koko kuvaamisen ajan, ellei setpoint:ia muuteta. [8]

### 3.1 Non-kontaktimoodi

Lähekkäin olevien atomien välillä on kaksi päävoimaa, joista toinen on repulsiivinen ja toinen attraktiivinen. Nämä ovat ioniydinten välillä oleva sähköinen repulsiio sekä sähköinen attraktio valenssielektronien ja ioniydinten välillä. Kun AFM kärjen päässä olevat atomit tulevat hyvin lähelle näytettä, alkaa repulsiivinen voima dominoida ja se kasvaa nopeasti atomien edelleen lähestyessä toisiaan. Mitattaessa näytteen topografiaa kontaktimoodissa (kappale 3.2.) käytetään hyväksi tätä repulsiivista Coulombin vuorovaikutusta ioniydinten välillä. Kärjen ollessa suhteellisen kaukana näytteestä tulevat ioniytimet sähköisiksi dipoleiksi muiden atomien valenssielektronien vaikutuksesta ja attraktiivinen van der Waals voima on dominoiva. Non-kontaktimoodissa pidetään kärki halutulla, kontaktimoodiin verrattuna melko suurella, etäisyydellä tämän attraktiivisen voiman avulla.

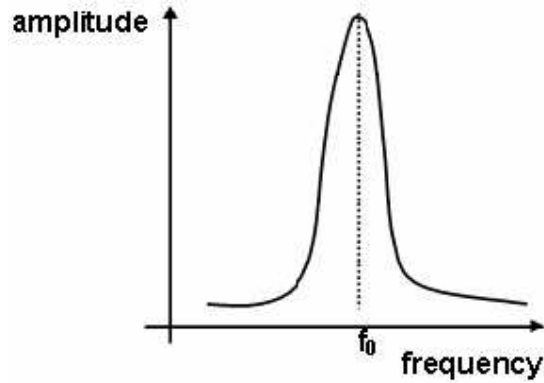
Non-kontaktimoodissa kärjen skannausvoima on erittäin pieni, jolloin näytteen vahingoittuminen on epätodennäköistä. Siksi non-kontaktimoodi on erittäin käyttökelpoinen kuvattaessa herkkiä (esimerkiksi biologisia) näytteitä. Lisäksi kärkien käyttöikä on pidempi kuin muissa skannausmoodeissa, koska kärki ei hankaudu näytettä vasten. Toisaalta non-kontaktimoodissa skannausvoima on niin pieni, että palkin taipumaa ei ole mahdollista mitata suoraan paikkaherkkien fotodiodien avulla, vaan AFM havaitsee vaiheen tai amplitudin muutokset palkin oskilloidessa lähellä ominais- eli resonanssitajuuttaan.

Palkin ominaistajuudet vaihtelevat yleensä 100 ja 400 kHz välillä amplitudin ollessa muutamia nanometrejä. Kärjen ja näytteen atomien välisestä attraktiivisesta voimasta johtuen palkin oskilloidessa resonanssitajuudellaan lähellä näytettä sen ominainen jousivakio  $k_c$  muuttuu. Tätä uutta jousivakiota kutsutaan efektiiviseksi jousivakioksi  $k_{eff}$ , jolle

$$k_{eff} = k_c - F'. \quad (3.1)$$

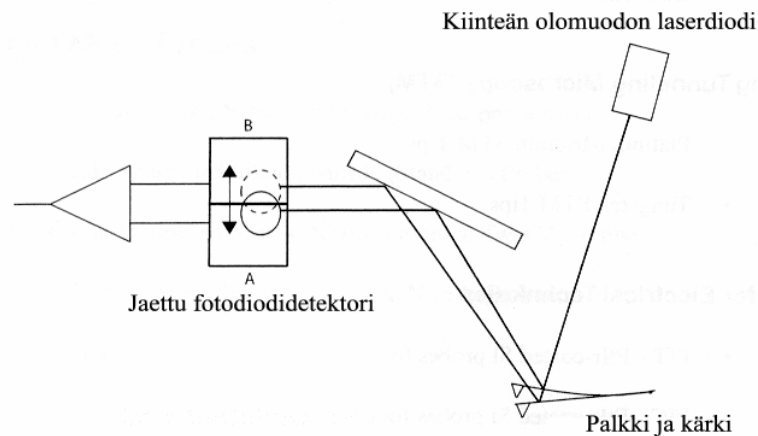
Attraktiivisen voiman vaikutuksesta  $k_{eff}$  pienenee, sillä voiman gradientti  $F' = \partial F / \partial z$  on positiivinen. Täten, mitä suurempi on kärjen ja näytteen välinen vuorovaikutus (eli mitä lähempänä kärki on näytettä) sitä pienempi on efektiivinen jousivakio. Tämä vaihtovirtamenetelmä (AC detection) tuottaa herkemmän vasteen voiman muutoksille, kuin itse voiman mittaaminen. Niinpä sitä käytetään non-kontaktimoodin lisäksi magneetti-voimamikroskopiassa (magnetic force microscopy, MFM) ja hipaisumoodissa (kappale 3.3).

Palkki saadaan värähtelemään pietsosähköisen kiteen avulla. Kun pietson ajotaajuus (drive frequency) on lähellä palkin ominaistajuutta  $f_0$ , saavutetaan resonanssitila ja palkin värähtely kasvaa suureksi. Ominaistaajuus saadaan selville mittaamalla palkin värähtelyamplitudia samalla, kun pietsolle menevän jännitteen taajuutta muutetaan. Kuvassa 13 on palkin amplitudi värähtelytaajuuden funktiona. Tästä ulostulosignaalista saadaan selville palkin resonanssitajuus. [11]



Kuva 13. Palkin värähtelyamplitudi taajuuden funktiona. Amplitudi on suurimmillaan palkin ominaistaajuudella  $f_0$ .

Palkin amplitudi määritetään kuvassa 14 olevan fotodiodidetektorin avulla. Laserin valo heijastuu palkista kahden (kuvassa 14 yksinkertaisuuden vuoksi yhden) peilin kautta fotodiodeihin. Kärjen edestakaisesta liikkeestä johtuen laserin valo oskilloi pystysuorassa suunnassa diodeissa. Tämä diodien saama signaali tasasuunnataan ja viedään alipäästösuodattimen läpi, jolloin saadaan muutettua sinimuotoinen vaihtojännite tasajännitteeksi (vaihtojännitteen neliöllinen keskiarvo, RMS amplitudi). [10]



Kuva 14. Laservalo heijastuu palkista paikkaherkälle detektorille.

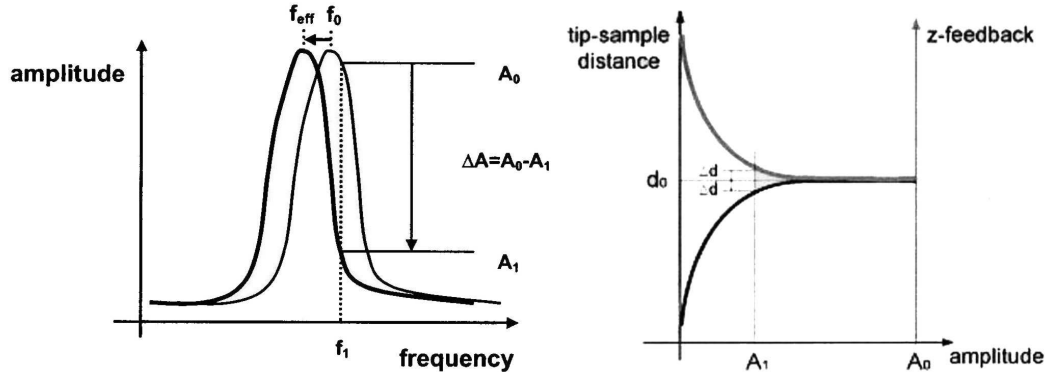
Palkin jousivakio vaikuttaa ominaistaajuuteen  $f_0$  ja vapaan jousivakion  $k_c$  ja resonansitaajuuden välillä on yhteys

$$f_0 = \sqrt{k_c/m}. \quad (3.2)$$

Kun  $k_c$  pienenee arvoon  $k_{eff}$  attraktiivisen voiman vaikutuksesta yhtälön (3.1) mukaisesti, myös  $f_{eff}$  on pienempi kuin  $f_0$  (kuva 15). Palkin oskilloidessa taajuudella  $f_1$  (hieman suurempi kuin  $f_0$ ), missä (amplitudi,taajuus)-kuvaajassa on suuri pudotus, aiheuttavat atomaariset attraktiot suuren amplitudin muutoksen  $\Delta A$  pienelläkin taajuus-

den muutoksella. Näin ollen taajuudella  $f_1$  mitattu amplitudin muutos heijastaa kärjen ja näytteen välisen etäisyyden  $\Delta d$  muutosta (kuva 15).

Mittaamalla kärjen ja näytteen välisestä vuorovaikutuksesta johtuvan palkin värähtelytaajuuden tai -amplitudin muutosta non-kontaktimoodin takaisinkytkentä kompensoi etäisyyden muutokset liikuttamalla skanneria tai näytettä kuvan 15 mukaisesti. Näytteestä saadaan tällöin kolmiulotteinen topografinen kuva.



Kuva 15. Vasemmalla nähdään kuinka pieni taajuuden muutos  $f_0 \rightarrow f_{eff}$  aiheuttaa suuren muutoksen amplitudissa. Oikealla on kärjen ja näytteen välinen etäisyys amplitudin funktiona. [11]

### 3.2 Kontaktimoodi

Kontaktimoodissa takaisinkytkentäsuureena on palkin taipuma, jota mitataan fotodiodien avulla, kuten amplitudin tai taajuuden muutosta non-kontaktimoodissa. Takaisinkytkentäsilmaukka pitää palkin taipuman, ja näin ollen myös skannausvoiman, vakiona liikuttamalla skanneria pystysuunnassa. Kärki on kontaktissa näytteen kanssa mahdollisen pinnalla olevan nestekerroksen läpi. Tietokone tallentaa skannerin vertikaalisen liikkeen kussakin pisteessä ja näytteen pinnasta saadaan topografinen kuva.

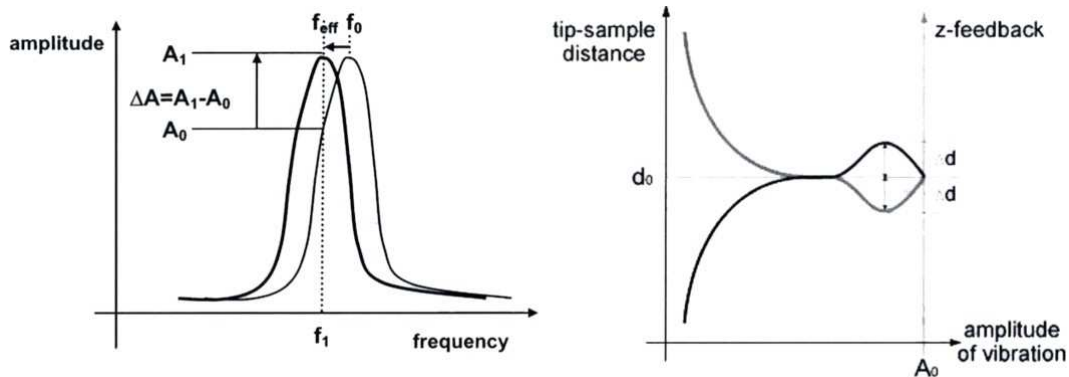
Kärjen ja näytteen välinen voima voidaan laskea Hooken lailla  $F_{ts} = -k_c u$ , missä  $k_c$  on palkin jousivakio ja  $u$  palkin taipuma. Jousivakiota ovat yleensä 0,01 ja 1,0 N/m välillä, jolloin voimiksi saadaan nano- tai mikroNewtoneita. [10]

### 3.3 Hipaisumoodi

Hipaisumoodi on yhdistelmä kahdesta perusmittausmenetelmästä, kontakti- ja non-kontaktimoodista. Palkki oskilloi lähellä resonanssitaajuutta, kuten non-kontaktimoodissa. Lisäksi, koska kärki pääsee hyvin lähelle näytettä, se naputtaa pintaa toistuvasti ja koskettaa sitä, kuten kontaktimoodissa.

Varioimalla taajuutta, saadaan hipaisumoodissa samanlainen käyrä kuin non-kontaktimoodissa amplitudista taajuuden funktiona (kuva 13). Nyt taajuudeksi, jota takaisinkytkentäsilmaukka (samanlainen kuin non-kontaktimoodissa) ylläpitää, valitaan taajuus  $f_1$ , joka on hieman pienempi kuin resonanssitaajuus  $f_0$ . Non-kontaktimoodissahan käytetty taajuus oli ominaistaajuus  $f_0$  tai hieman suurempi. Kär-

jen lähestyessä näytettä palkin jousivakio pienenee arvoon  $k_{eff}$  yhtälön (3.1) mukaisesti, jonka seurauksena myös resonanssitaajuus redusoituu  $f_{eff}$ :ksi. Tällöin amplitudi skannaustaajuudella  $f_1$  kasvaa  $\Delta A$ :n verran ja non-kontaktimoodin takaisinkytkentäpiiri pienentää kärjen ja näytteen välistä etäisyyttä  $\Delta d$ :llä. Tämä nähdään kuvasta 16, jossa on sekä palkin värinäamplitudi kärki-näyte etäisyyden funktiona että z-suuntainen takaisinkytkentäsignaali. Hipaisumoodissa, toisin kuin non-kontaktimoodissa, kärki on siis lähes kontaktissa näytteen kanssa.



Kuva 16. Hipaisumoodissa skannausamplitudi kasvaa taajuuden pienentyessä ja skanneri siirtyy lähemmäs näytettä kärjen tullessa lähes kontaktiin näytteen kanssa.

Hipaisumoodi soveltuu joidenkin näytteiden kuvaamiseen paremmin kuin kontakti tai non-kontakti AFM. Kontaktimoodiin verrattuna on epätodennäköisempää, että hipaisumoodi vahingoittaisi näytettä, sillä IC-AFM:ssä ei esiinny sivuttaissuuntaisia voimia, kuten kitkaa ja muita vastusvoimia. Kontaktimoodin etuna vastaavasti on hieman suurempi skannausnopeus kuin hipaisumoodilla. IC-AFM on tehokkaampi kuin non-kontaktimoodi kuvattaessa suuria alueita, jotka sisältävät suuria korkeuseroja. [1] Non-kontakti toimii yleensä vain erittäin hydrofobisilla näytteillä, missä absorboitunut neste-kerros on pieni. Nestekerroksen ollessa liian paksu, kärki jää kiinni siihen, jolloin takaisinkytkentä on epävakaata ja näyte voi naarmuuntua. [11]

### 3.4 Setpoint

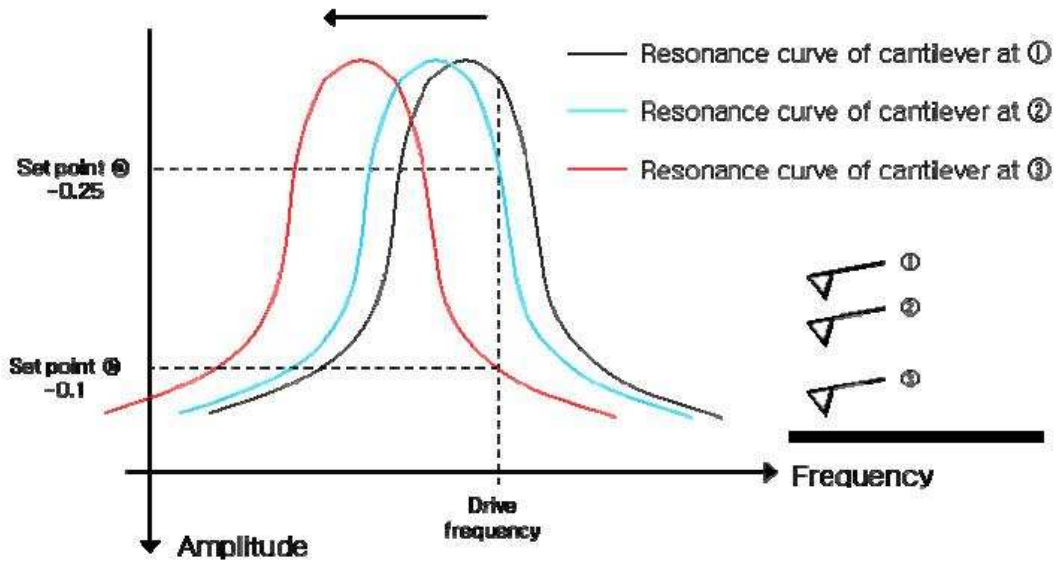
Ennen kuvaamisen aloittamista täytyy sirun kärki tuoda riittävän lähelle (muutamasta ångströmistä satoihin ångströmeihin) näytteen pintaa, jotta kärki vuorovaikuttaa pinnan kanssa. Tämä tapahtuu approach-komennon avulla, jossa Z-skanneri liikkuu kontrolloidulla nopeudella näytteen pintaa kohti kunnes takaisinkytkentäsilman referenssisignaali saavuttaa setpoint-arvon.

Referenssisignaalia pidetään setpoint-arvossa lähestymisen (approach) lisäksi koko kuvaamisen ajan.

Setpoint:in merkitys vaihtelee eri skannausmoodien välillä. Esimerkiksi non-kontakti- sekä hipaisumoodissa setpoint määrää palkin oskillaatioamplitudin ja kontaktimoodissa palkin taipumasta aiheutuvan vertikaalisen voiman näytteen ja kärjen välillä.

Vaikka setpoint:in merkitys ei ole sama eri skannausmoodien välillä, voidaan se aina ymmärtää kärjen ja näytteen väliseksi etäisyydeksi (kuva 17). Kun setpoint:ia kasvate-

taan, pienenee kärjen ja näytteen välinen etäisyys. Setpoint:in vaikutus kärjen ja näytteen väliseen etäisyyteen ei kuitenkaan ole lineaarinen. [13]



Kuva 17. Lisättäessä setpoint:ia skanneri liikkuu lähemmäs näytettä ja palkin skannausamplitudi pienenee non-kontakti ja hipaisumodeissa. Kontaktimoodissa setpoint:in lisäys kasvattaa palkin taipumaa ja näin ollen Hooken lain mukaisesti myös skannausvoimaa.

### 3.5 Drive

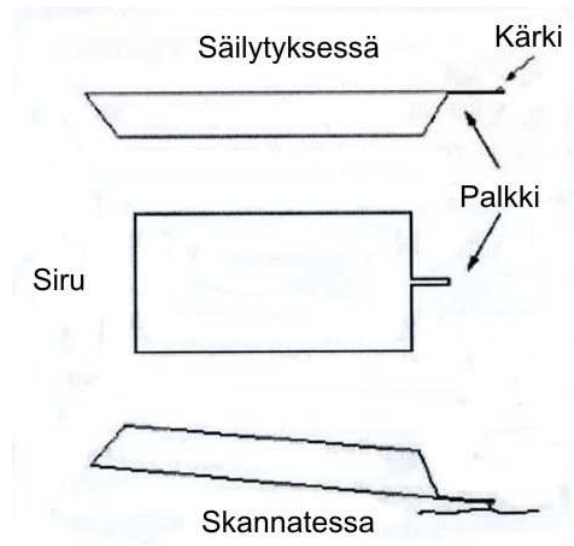
Non-kontakti ja hipaisumoodissa voi kontrolloida palkin amplitudia drive-komennon avulla. Ajoamplitudi (Drive amplitude) on vaihtojännitesignaalin amplitudi aaltogeneraattorissa, joka ajaa palkkia värähtelemään.

Hyvälaatuisten kuvien saamiseksi tulee ajoamplitudin olla riittävän pieni. Toisaalta sen täytyy olla riittävän suuri, jotta palkki heilahduksen yläasennossa pystyy voittamaan kärjen ja näytteen välisen pintajännityksen. Jollei näin ole kärki jää kiinni näytteeseen ja kuvaaminen ei onnistu. [13]

### 3.6 Siru

Skannerin päähän kiinnitettävä siru sisältää palkin ja kärjen, kuten kuvasta 18 nähdään. Edellä mainitut palkin osat on aina valmistettu joko piistä tai piinitridistä ( $Si_3N_4$ ). [11]





Kuva 18. Siru on käsittelyn helpottamiseksi useita millimetrejä pitkä ja leveä. Palkeilla on eri jousivakioita riippuen sen pituudesta, leveydestä, paksuudesta ja materiaalista. Kärkeä on, ylhäältäpäin katsottuna, sekä suorakulmaisia että kolmikulmaisia.

### 3.7 Sirun valitseminen

Piinitridisirut ovat vahvempia kuin piisirut, mutta niillä on myös monia heikkouksia, kuten suurempi kärjen kaarevuussäde. Piinitridistä valmistettujen kärkien kaarevuussäde on useita kymmeniä nanometrejä piikärkien kaarevuussäteen ollessa parhaimmillaan alle kymmenen nanometriä. Piinitridipalkeissa saattaa myös esiintyä vääntymiä, kun paksuus on yli mikrometrin. Kaiken kaikkiaan piisirut ovatkin yleisemmin käytettyjä kuin piinitridisirut.

Palkin puoli, jossa ei ole kärkeä, voidaan päällystää metallilla, kuten alumiinilla tai kullalla, jotta laservalo heijastuu paremmin palkin pinnasta.

Se millaista sirua käytetään, riippuu lähinnä skannausmoodista. Esimerkiksi non-kontakti- ja hipaisumoodissa, joissa tarvitaan suurta resonanssitaajuutta ja jousivakiota, käytetään mieluummin suorakulmaista kuin V-muotoista palkkia. Sirulla, jossa on suorakulmainen palkki, on myös suurempi Q-arvo.

Non-kontakti- ja hipaisumoodissa käytettävien sirujen palkit ovat yleensä paksumpia ( $\sim 4\mu\text{m}$ ) kuin kontaktimoodi sirujen ( $\sim 1\mu\text{m}$ ). Tällöin saadaan palkille suurempi jäykkyys ja kärki irtoaa kuvattaessa paremmin näytteen pinnasta, jolloin skannaus on vakaampaa. Skannauksen stabiiliuteen vaikuttaa myös kärjen terävyys, sillä mitä pienempi on kärjen ja näytteen välinen pinta-ala sitä pienempi on myös pintajännitys, joka saattaa aiheuttaa häiriötä skannaukseen kuvattaessa esimerkiksi ilmassa.

Palkit, joita käytetään kontakti moodissa, ovat pehmeämpiä (jousivakio  $0,01\text{N/m}$ - $3\text{N/m}$ ) kuin non-kontakti- ja hipaisumoodi palkit. Pienen jousivakion ansiosta palkin taipuma

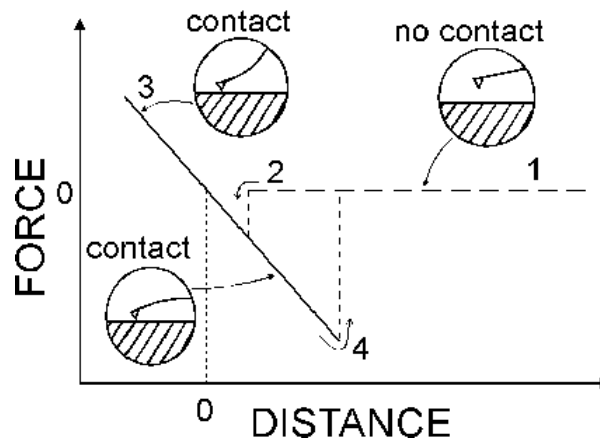
pienellä voimalla on suuri, jolloin kärki reagoi skannauksen aikana herkästi pieniinkin atomien välisiin voimiin. [11]

### 3.8 Voimakäyrät

Otettaessa voimakäyrä tietyssä pisteessä skanneri pysäyttää pinnansuuntaisen (x- ja y-suuntaisen) liikkeen, jonka jälkeen se laajentaa ja supistaa z-suuntaista pietsoa. Tällöin joko kärki liikkuu kohti paikallaan olevaa näytettä tai näyte liikkuu kohti kärkeä. Tuloksena saadaan kontaktimoodissa voimakäyrä, jossa on palkin taipuma tai voima etäisyyden funktiona. Hipaisumoodissa voidaan mitata joko amplitudin tai vaiheen muutosta. Tällöin tulee olla tarkkana, ettei vaimenna oskillointia kokonaan ja näin vaurioita kärkeä.

Voimakäyriä (Force curves) käytetään yleensä, kun halutaan tietynsuuruinen skannausvoima kontaktimoodissa. Tämä tapahtuu setpoint:in avulla määrittämällä missä voimakäyrän kalteva osa leikkaa vaakasuoran setpoint viivan. Tämä leikkauskohta määrää palkin taipuman ja näin ollen Hooken lain mukaisesti skannausvoiman. Voiman ja palkin taipuman välistä suhdetta on tarkasteltu liitteessä B. Käyriä käytetään myös kärjen ja näytteen välisten attraktiivisten ja repulsiivisten voimien sekä adheesion mittaamiseen.

Voimakäyrissä, joissa esitetään palkin taipuma skannerin liikkeen funktiona, on tyypillisesti viisi aluetta, jotka voidaan selittää kärjen ja näytteen välisen vuorovaikutuksen avulla. Ne ovat lähestyminen (approach), hyppäys kontaktiin (jump to contact), kontaktissa (contact), adheesio (adhesion) ja irtautuminen (pull-off). Aluksi kärki lähestyy näytettä (tai näyte kärkeä), mutta ne eivät ole vielä kontaktissa. Tällöin voima pysyy vakiona vaikka etäisyys pienenee (1→2 kuvassa 19). Kärjen ollessa riittävän lähellä näytettä se taipuu nopeasti alaspäin kontaktiin näytteen kanssa attraktiivisen van der Waals vuorovaikutuksen takia (2). Kun kärkeä painetaan edelleen kohti näytettä, kasvaa voima lineaarisesti etäisyyden näytteeseen pienetessä (2→3). Alettaessa vetää kärkeä pois näytteestä voima pienenee lineaarisesti negatiiviselle puolelle voima-akselia (3→4). Kärkeen vaikuttava kokonaisvoima on negatiivinen adheesiosta, joka pitää kärjen kiinni näytteessä, johtuen. Kohdassa 4 adheesiovoima ja palkin jännitys ovat yhtä suuret ja kärki irtaantuu näytteestä, kun etäisyyttä edelleen kasvatetaan. Atomivoimamikroskoopin toiminta-alue kontaktimoodilla kuvattaessa on kolmosesta neloseen, kuitenkin mahdollisimman lähellä nelosta, jolloin skannausvoima on pieni. [10]

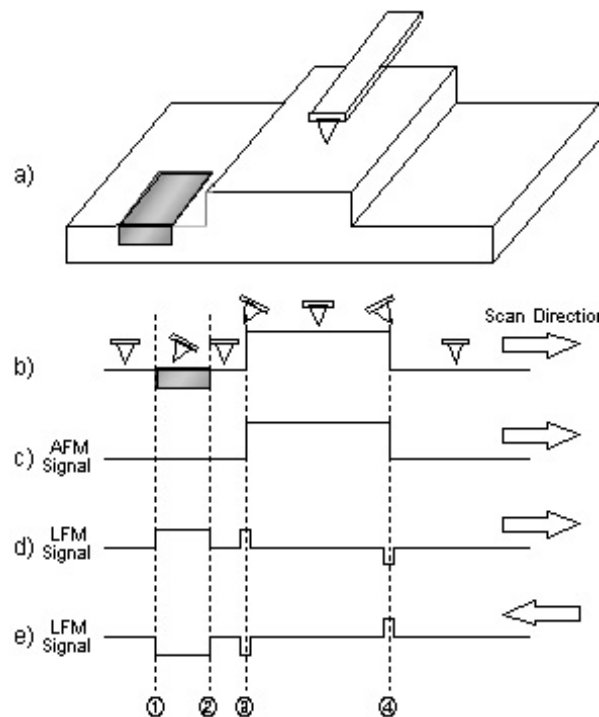


Kuva 19. Atomivoimamikroskoopin voimakäyrä.

### 3.9 Lateraalivoimamikroskopia

Lateraalivoimamikroskopian (lateral force microscopy, LFM) toimintaperiaate on hyvin samanlainen kontaktimoodi AFM:n kanssa. Erona on, että kontaktimoodissa mitataan palkin taipumaa vertikaalisessa ja LFM:ssä horisontaalisessa suunnassa. Taipuma lateraalivoimamikroskopiassa aiheutuu voimasta, joka kohdistuu palkin kärkeen sen liikkumassa horisontaalisesti näytteen pintaa pitkin. Taipuman suuruus riippuu kärjen ja näytteen välisestä kitkakertoimesta, näytteen topografiasta, liikkeen suunnasta ja palkin jousivakiosta.

Kuvassa 20a on näytteen pinta, jossa on keskellä porras ja molemmilla reunoilla tasaiset alueet. Vasemmalla olevassa tummassa alueessa on suurempi kitkakero kuin muualla näytteessä. Kuvassa 20b nähdään palkin taipumat skannattaessa vasemmalta oikealle portaan reunoilla ja alueella, jossa kitkakero on suurempi. Kuvassa 20c on AFM kuva, jossa on huomioitu vain vertikaalinen palkin taipuma, näytteestä. Kuvissa 20d ja 20e nähdään LFM signaali, joka esittää palkin horisontaalista taipumaa. Skannattaessa vasemmalta oikealle portaan reuna vääntää palkkia hetkellisesti oikealle. Tämä havaitaan LFM signaalissa. Kuvio on vastakkaisuuntainen portaan oikeassa reunassa (kuva 20d). Alueella 1 ja 2 välissä on suurempi kitkakero kuin muualla näytteessä. Topografisessa AFM signaalissa ei havaita tällöin mitään eroa pienempi kitkakertoimiseen alueeseen (kuva 20c). Lateraalimikroskopiassa sen sijaan skannattaessa vasemmalta oikealle kasvava kitka aiheuttaa palkin taipuman oikealle ja näin kasvattaa LFM signaalia (kuva 20d). Skannattaessa vastakkaiseen suuntaan AFM signaali ei muutu, mutta LFM signaalissa portaan reunoilla kuperat alueet muuttuvat koveriksi ja koverat kuperiksi. Lisäksi alueella, jossa on suurempi kitkakero, palkki vääntyy nyt vasemmalle, jolloin LFM signaali pienenee (kuva 20e). [11]



Kuva 20. Lateraalivoimamikroskopiassa mitataan palkin sivuttaissuuntaista vääntymää, joka voi aiheutua joko eroista näytteen pinnan ja kärjen välisessä kitkakertoimessa (kohdat 1 ja 2) tai topografisesta rakenteesta (kohdat 3 ja 4).

## 4. Mittauksista

Nanohiiliputkella on useita sovelluksia sen ainutlaatuisen sähköisten ja mekaanisten ominaisuuksiensa ansiosta. CNT:ia voidaan käyttää mm. muistielementtinä, vedyn varastointiin, nanopinsetteinä ja useissa elektroniikan sovelluksissa, kuten esimerkiksi transistorin osana. Näitä sovelluksia varten on tärkeää tuntea hyvin nanoputken sähköiset ja mekaaniset ominaisuudet.

Mittauksissani tutkin aluksi palkin ominaisuuksien vaikutusta voimakäyriin. Seuraavaksi mittasin atomivoimamikroskoopin hipaisumoodilla eri halkaisijaisten nanohiiliputkien painumia niiden ollessa piinitridi pinnalla eri skannausvoimilla eli eri setpoint:eilla (kappale 8.). Määritin myös MWCNT:ien profiileja nanoputken ollessa kultaviivan tai toisen nanoputken päällä portaan korkeuden ja nanoputken halkaisijan sekä setpoint:in funktiona hipaisu- ja kontaktimoodissa (kappale 9). Lopuksi määritin lateraalivoimien suuruuksia skannatessani nanohiiliputken yli kontaktimoodissa (kappale 10).

## 5. Näytteiden valmistaminen

Mittasin moniseinäisten nanohiiliputkien halkaisijoita atomivoimamikroskoopilla setpoint:in, eli voiman, funktiona niiden ollessa näytteen (noin 8×8 mm suuruinen piinitridilevy) pinnalla. Tällöin oli tärkeää tietää mahdollisia lisämittauksia varten MWCNT:en tarkka sijainti. Siksi valmistin näytteelle elektronisuihkulitografialla (kappale 5.1.) merkkirakenteen, jonka avulla pystyin antamaan kullekin nanoputkelle koordinaatit ja löytämään sen tarvittaessa myöhemmin. Mittasin myös eri halkaisijaisten nanohiiliputkien profiileja niiden laskeutuessa kultaviivalta piinitridipinnalle niin ikään useilla setpoint:eilla. Myös nämä kultaviivat valmistin elektronisuihkulitografialla. Valmistin näytteelle lisäksi suuria (muutamia satoja mikrometrejä) kuvioita, jotka helpottivat pienempien rakenteiden löytämistä AFM:n optiikalla. Näitä samoja suuria rakenteita käytin lisäksi ottaessani (taipuma,etäisyys)-käyriä kultapinnalla.

Ennen nanoputkien spinnaamista näytteelle täytyi ne puhdistaa (kappale 5.2.), jotta epäpuhtaudet eivät vaikuttaisi halkaisija ja profiilimittauksiin. Esimerkiksi, jos nanoputkeen on takertuneena epäpuhtauspartikkeleita, voi se AFM kuvassa näyttää suurempihalkaisijaisemmalta ja leveämmältä kuin todellisuudessa on. Epäpuhtaudet kultaviivalta laskeutuvan nanoputken läheisyydessä voivat hankaloittaa tai estää määrittämistä matkaa, jonka se on ilmassa. Lisäksi – varsinkin, jos näyte on kovin likainen – AFM:n kärkeen voi tarttua epäpuhtauspartikkeleita, jotka sen lisäksi, että vaikeuttavat mittaamista, aiheuttavat vääristymää mittaustuloksiin.

Merkkirakenteiden ja kultaviivojen valmistamisen sekä MWCNT:ien puhdistamisen jälkeen spinnaasin 1,2-dikloorietaanissa olevia nanohiiliputkia näytteelle. Spinnaaminen on prosessi, jossa spinnerin metallitapin päähän asetetaan ensin kumirengas ja sen päälle näyte. Ne pysyvät paikoillaan näytteen alle tapin päässä olevan reiän kautta imettävän tyhjiön avulla. Seuraavaksi tappi, ja sen mukana myös näyte, asetetaan pyörimään esimerkiksi kolmetuhatta kierrosta minuutissa. Näytteen pyöriessä siihen laitetaan pipetillä muutamia tippoja dikloorietaaniin liuotettuja nanoputkia, jotka leviävät satunnaisesti

koko näytteen alueelle. MWCNT:ista osa jää piinitridi tai kultapinnalle ja osa niiden rajalle laskeutuen kultapinnalta piinitridille.

### 5.1 Elektronisuihkulitografia

Elektronisuihkulitografia on prosessi, johon kuuluu resistin spinnaus oksidoidun tai nitridoidun piilevyn pintaan, resistin paisto, halutun kuvion piirto elektronimikroskooppilla (Scanning electron microscope, SEM), kehitys ja höyrystys. SEM:illä piirrettäessä valotetaan resistiä, jolloin siinä olevat pitkät polymeeriketjut katkeavat ja ne voidaan poistaa kehritteellä. Näin syntyy maski, jossa on aukot kohdissa, joita SEM:illä valotettiin. Tämän jälkeen voidaan tyhjiössä höyrystää metallia piilevyn pintaan. Osa metallista pääsee aukoista levyn pinnalle, mutta osa jää resistin päälle. Tämä ylimääräinen metalli sekä resisti saadaan pois asetonilla.

### 5.2 Nanohiiliputkien puhdistaminen

Kaaripurkausmenetelmällä valmistettujen MWCNT:ien puhdistaminen tapahtui laittamalla koeputkeen nanohiiliputkiainetta ja 1,2-dikloorietaania, jonka jälkeen sonikoin liuosta tunnin ultraäänellä. Seuraavaksi annoin hiiliputki-dikloorietaani-liuoksen seistä noin vuorokauden. Poistin koeputkesta suurimman osan liuottimesta, jolloin jäljelle jäi pohjalle muodostunut sakka. Poistetun liuottimen laitoin uuteen koeputkeen ja koeputkeen, jossa oli sakkaa, lisäksi 1,2-dikloorietaania. Toistin näille liuksille edellä kuvatut työvaiheet vielä kolme kertaa.

Nanohiiliputkiliuoksia sonikoidaan ultraäänellä, jotta saadaan tasainen liuos. Sonikoinnin jälkeen putket ovat puhtaampia ja irti toisistaan. Liuoksen seisottamisen idea on se, että tällöin epäpuhtaudet, kuten amorfinen hiili, vajoavat koeputken pohjalle, mutta hiiliputket pysyvät liuenneina 1,2-dikloorietaaniin. Koeputkesta poistettava liuotin sisältää siis puhtaampia nanoputkia ja vähemmän epäpuhtauksia kuin pohjalle jäävä sakka.

## 6. Mittaukset atomivoimamikroskoopilla

Suoritin nanohiiliputkia koskevat mittaukset ST Instrumentsin XE-100 sekä Digital Instruments Veecon atomivoimamikroskoopeilla lähinnä kappaleessa 3.3. kuvatulla hiipaisumoodilla. Käytin neljää erityyppistä - yhtä ST Instruments:in ja BudgetSensors:in sekä kahta Veeco:n valmistamaa - sirua, joiden yksityiskohtaiset tiedot on koottu taulukkoon I [14], [15], [16]. Mainitut etu- ja takakulmat on mitattu palkin suuntaisesti ja sivukulmat palkin suuntaa vastaan kohtisuorasti.

Taulukko I. Käyttämäni sirujen tekniset tiedot.

	<b>Siru 1</b>	<b>Siru 2</b>	<b>Siru 3</b>	<b>Siru 4</b>
Palkki				
Tekninen data	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>
Muoto	Suorakulmainen	Suorakulmainen	Suorakulmainen	Suorakulmainen
Pinnoitus	Alumiini	Alumiini	15 nm Cr ja 60 nm Au	15 nm Cr ja 60 nm Au
Paksuus	4 µm (3,5–4,5 µm)	3 µm (2,0–4,0 µm)	0,6 µm (0,4–0,7 µm)	0,6 µm (0,4–0,7 µm)
Leveys	30 µm (25–35 µm)	28 µm (23–33 µm)	25 µm (20–30 µm)	17 µm (13–21 µm)
Pituus	125 µm (120–130 µm)	225 µm (215–235 µm)	115 µm (100–130 µm)	115 µm (100–130 µm)
Jousivakio	42 N/m (21–78 N/m)	3 N/m (1–7 N/m)	0,58 N/m	0,32 N/m
Resonanssitaajuus	320 kHz (250–390 kHz)	75 kHz (60–90 kHz)	57 kHz (40–75 kHz)	56 kHz (40–75 kHz)
Vapaa amplitudi	25nm	36nm		
Kärki				
Tekninen data	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>	<b>Arvo / Vaihteluväli / Selite</b>
Muoto	Neliöpohjainen pyramidi	Neliöpohjainen pyramidi	Neliöpohjainen pyramidi	Neliöpohjainen pyramidi
Pituus	10–15 µm	17 µm (15–19 µm)	2,5–3,5 µm	2,5–3,5 µm
Kaarevuussäde	<10 nm	<10 nm	10 nm (maks. 40 nm)	
Kulmat				
etu- ja takakulmat	20°–25°, menee lähes nollaan kärkeä lähestyttäessä	20°–25°, kärjessä 10 °	35°±2°	35°±2°
sivukulmat	25°–30°, menee lähes nollaan kärkeä lähestyttäessä	25°–30°, kärjessä 10 °	35°±2°	35°±2°

### 6.1 Eräitä virhelähteitä

Vaikka atomivoimamikroskooppi onkin tehokas väline etenkin näytteiden pinnan kuvaamiseen, eivät mittaukset ikinä anna täysin oikeata kuvaa näytteestä. Tämä johtuu lähinnä AFM kärjen ja näytteen välisestä kompleksisesta vuorovaikutuksesta [16].

AFM kuvat ovat kärjen ja näytteen välisen vuorovaikutuksen tulosta. Tästä johtuen rakenteet ovat kuvissa aina leveämpiä ja terävät kulmat pyöreämpiä kuin ne todellisuudessa ovat. Levenemistä on havainnollistettu kuvassa 21, jossa AFM kärki kulkee nanohiiliputken yli. Kärjen sädettä voidaan approksimoida yhtälöllä  $R_t = w^2 / (16R_{nt})$ , missä

$w$  on putken leveys ja  $R_{nt}$  säde AFM kuvassa. Yhtälö voidaan johtaa lähtemällä liikkeelle AFM kärjen pinnansuuntaisesta paikasta nanoputken keskikohtaan nähden:

$$x_i = x_{nt} + x_t. \quad (6.1)$$

Kuvasta 21 nähdään, että

$$x_t = \cos \omega \cdot R_t \quad (6.2)$$

ja

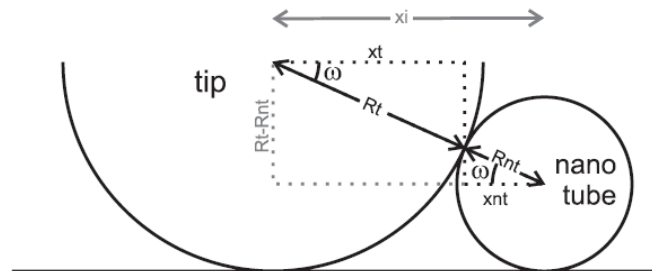
$$\cos \omega = \frac{x_{nt}}{R_{nt}}, \quad (6.3)$$

jolloin termi  $x_t$  voidaan eliminoida ja saadaan

$$x_i = x_{nt} \left( 1 + \frac{R_t}{R_{nt}} \right). \quad (6.4)$$

Termi  $x_i$  on suurimmillaan, kun kärki koskettaa pintaa, jolloin putken leveydeksi saadaan kuvasta 21

$$w = 2x_i^{\max} = 4\sqrt{R_t R_{nt}} \Rightarrow R_t = \frac{w^2}{16R_{nt}}. [18] \quad (6.5)$$



Kuva 21. Nanoputki näyttää AFM kuvassa leveämmältä kuin se todellisuudessa on.

AFM antaa virheellisen kuvan näytteestä, jossa rakenteet ovat liian lähellä toisiaan tai liian kapeita ja syviä. Kuvattavat rakenteet voivat olla niin lähellä toisiaan, ettei AFM:n kärki mahdu niiden väliin, jolloin näyte on mikroskooppikuvissa tasaisemman näköinen. Esimerkiksi, jos kaksi 12nm halkaisijaista nanohiiliputkea on vierekkäin, täytyy niiden välinen etäisyys olla vähintään  $w = 4\sqrt{50 \cdot 6nm} \approx 70nm$  (kaavan (6.5) mukaisesti), kuvattaessa kärjellä, jonka säde on 50nm. Etäisyyden ollessa alle 70nm kärki ei pääse nanoputkien välissä koskettamaan näytteen pintaa ja AFM kuva on virheellinen.

Kuvattavat rakenteet ovat usein niin syviä, että vaikka AFM:n kärki mahtuu niihin, virhettä aiheuttaa kärjen sivujen osuminen rakenteisiin. Kuvassa 22 skannataan kuopan, jonka poikkileikkaus on nelikulmio, yli. Kuoppa on niin syvä, että molemmilla reunoilla

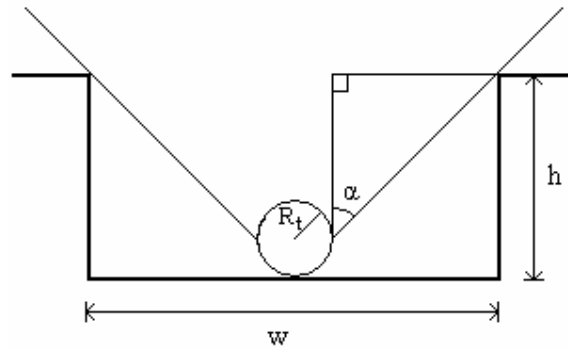
kärjen sivut osuvat niihin ensin. Tämä aiheuttaa pyöreyttä AFM kuvaan. Lisäksi, jos kuoppa on kapea ja syvä, kärki ei pääse kuvaamaan näytteen pohjalle asti.

Nelikulmion muotoiselle syvennykselle minimileveydeksi  $w$ , jolla AFM kärki vielä pääsee kuopan pohjalle asti, sain

$$w = 2[(h - R_t) \tan \alpha + R_t]. \quad (6.6)$$

Kaavassa (6.6)  $R_t$  ja  $\alpha$  ovat kärjen kaarevuussäde ja kulma ja  $h$  kuopan syvyys. Johdin kaavan (6.6) kuvan 22 avulla. Siinä AFM kärki kuvaa syvennystä, johon se mahtuu vain kuopan keskellä. Suorakulmaisesta kolmiosta, jonka eräs kulma on  $\alpha$ , nähdään, että

$$\tan \alpha = \frac{w/2 - R_t}{h - R_t} \Rightarrow w = 2[(h - R_t) \tan \alpha + R_t]. \quad (6.7)$$



Kuva 22. Tilanne, jossa AFM:n kärki juuri ja juuri mahtuu poikkileikkaukseltaan nelikulmion muotoiseen syvennykseen.

## 7. Kokeellisia voimakäyriä

### 7.1 Johdanto

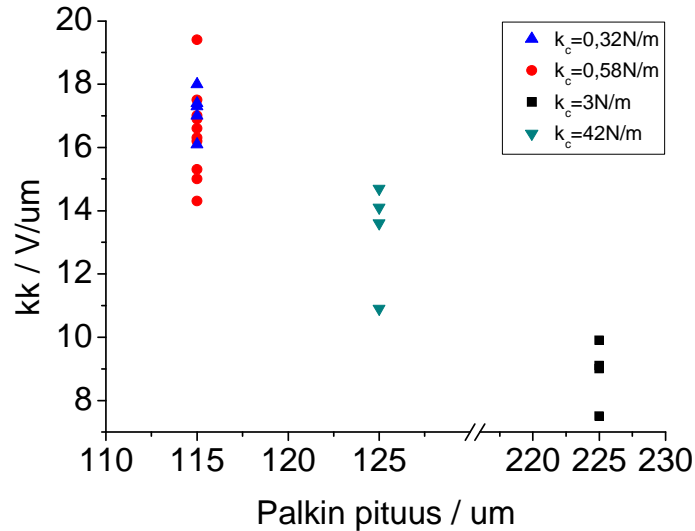
Yksinkertaisin tapa manipuloida pintaa tai sen päällä olevia nanoluokan objekteja AFM:llä on kärjellä painaminen yhdessä pisteessä. Tällöin vaikuttavia voimia voi mitata, kuten edellä kappaleessa 3.8 selostettiin. Käytettävissämme olevilla tifeillä tein muutamia kokeita, joita selostan seuraavassa. Samoja tippettä käytin nanohiiliputkia koskevissa mittauksissa. Mittasin AFM:lla palkin taipumaa etäisyyden funktiona. Käyrät ovat samanlaisia kuin kappaleessa 3.8 kuvatut (etäisyys,voima)-käyrät, mutta nyt vertikaalisella y-akselilla mitataan taipumaa. Otin käyriä neljällä erilaisella palkilla, joista kaikilla oli eri jousivakio ja pituudet olivat välillä (115-225) $\mu\text{m}$ .

### 7.2 Tulokset kokeellisista voimakäyrä-mittauksista

Otin sekä kulta että piinitridi pinnoilla useita (taipuma,etäisyys)-käyriä kontaktimoodissa suhteellisen kosteuden vaihdellussa kolmelle palkille reilusta 50% vajaaseen 80% ja yhdelle 30% vajaaseen 60% (kuva 23). Määritin käyrien lineaariselta osalta (2 $\rightarrow$ 3 kap-

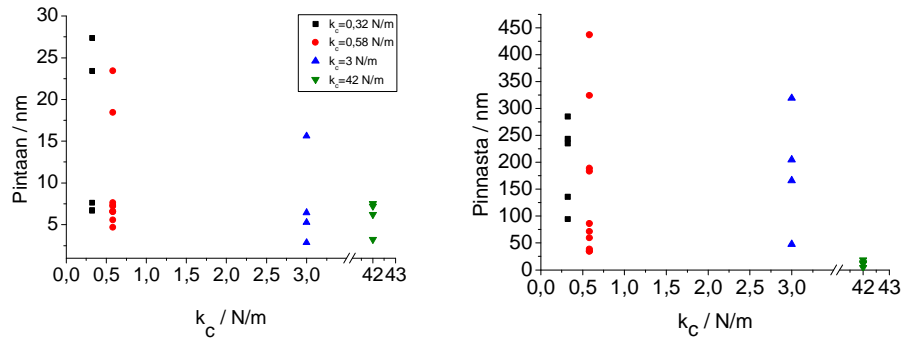


paleen 3.8. kuvassa 19) kulmakertoimen, joka kertoo taipuman suuruuden skannerin liikkeeseen nähden. Kulmakerron pieneni palkin pituuden kasvaessa, sillä samansuuruisen pystysuuntainen skannerin liike taivuttaa enemmän lyhyttä palkkia kuin pitkää. Palkin jousivakiolla ei ole merkitystä taipumaan etäisyyden funktiona, kuten kahden eri jousivakioisen, mutta yhtä pitkän (pituus  $115\mu\text{m}$ ) palkin mittaustuloksesta huomataan. Skannausvoima sen sijaan on Hooken lain mukaan suurempi jäykemmällä palkilla taipumien ollessa yhtä suuret.



Kuva 23. Kulmakertoimen riippuvuus palkin pituudesta (taipuma,etäisyys)-käyrän lineaarisella osalla.

Määritin (etäisyys,taipuma)-käyristä myös hystereesin suuruutta eri jousivakioisille palkkeille. Mittasin sekä matkaa, josta kärki ”hyppäsi” kontaktiin näytteen kanssa että matkaa, joka skannerin täytyy liikkua, ennen kuin palkin jännitysvoima voittaa adheesion ja kärki irtoaa näytteen pinnasta. Etäisyydet sain erotuksena etäisyyksistä, jossa palkki ei ollut taipunut ollenkaan ja, jossa palkki taipuu nopeasti kontaktiin, tai irtoaa kontaktista, näytteen kanssa. Tein mittaustuloksista kuvaajan palkin jousivakion funktiona (kuva 24). Etäisyys, jolla kärki menee kontaktiin näytteen kanssa, pieneni jousivakion kasvaessa. Tämä selittyy sillä, että jäykän kärjen taivuttamiseen kohti näytettä tarvitaan suuren elastisen voiman takia vielä suurempi van der Waals voima. Etäisyydet, joilla kärki irtoaa kontaktista näytteen kanssa, pysyivät suunnilleen samoina kolmella pienimmillä jousivakioisella palkilla, mutta pienenevät huomattavasti jousivakion ollessa  $42\text{ N/m}$ . Etäisyydet pienenevät, koska jäykempi palkki tuottaa suuremman voiman samalla taipumalla kuin pienempi jousivakioinen.



Kuva 24. Hystereesin suuruus (etäisyys,taipuma)-käyrissä eri jousivakioisilla palkeilla.

Varsinkin etäisyydet, joilla kärki irtoaa kontaktista näytteen kanssa, vaihtelivat paljon mitatessani (taipuma,etäisyys)-käyriä eri paikoissa näytettä. Nämä etäisyydet ja niiden vaihtelut olivat reilusti yli kertaluokkaa suurempia kuin etäisyydet, joilla palkki menee kontaktiin näytteen kanssa. En havainnut systemaattisia eroja hystereesissä kulta- ja piinitridipintojen välillä. Kosteudella ei myöskään näyttänyt olevan vaikutusta mittaus-tuloksiin. Syynä voi olla se, että suurimmalla osalla mittauksista suhteellinen kosteus oli yli 50 %, jolloin näytteen pintaan on jo muodostunut vesikalvo, joka ei enää merkittävästi kasvanut suhteellisen kosteuden kasvaessa.

Taipumakäyriä mitattaessa palkin pitää kiinni näytteessä adheesiovoima, jonka suuruus Hooken lain mukaan on palkin jousivakio kertaa etäisyys, jolla palkki irtoaa kontaktista näytteen kanssa. Kuvasta 24 nähdään, että etäisyys kolmelle pienijousivakioisimmalle palkille on noin 200 nm ja 42 N/m palkille noin 10 nm. Adheesiovoimat vaihtelevat tällöin 64 ja 600 nanoNewtonin välillä.

## 8. Mittauksia nanohiiliputkien radiaalisesta elastisuudesta

### 8.1 Johdanto

Nanohiiliputken radiaalista elastisuutta on mitattu sekä AFM:lla yksittäisen nanoputken tapauksessa että makroskooppisessa näytteessä kompressibiliteettimittauksissa. AFM-mittauksia on tehty sekä kontakti- että hipaisumoodissa.

Yu et al. ovat tutkineet nanohiiliputkien radiaalista deformaatiota kuvaamalla CNT:ia hipaisumoodilla eri setpoint:eilla. He havaitsivat joidenkin nanoputkien painuvan jopa noin 40 % skannauksen aikana ja palautuvan takaisin alkuperäiseen muotoonsa, kun skannausvoimaa jälleen pienennettiin. [7]

Lordi et al. ovat tutkineet avoinpäisten CNT:ien painumia epäsymmetristen voimien vaikutuksista sekä korkean resoluution transmissioelektronimikroskoopilla (high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) että molekyyliidynaamisilla (molecular dynamics, MD) simulaatioilla. Erityisesti he ovat määrittäneet nanoputkien painumia pistemäisillä voimilla, jotka ovat kontaktissa nanoputken kanssa vain muutaman atomin alueelta. Lordi et al. käyttivät simulaatioissaan yleistä voimakenttää (Universal

Force Field, UFF), joka on puhtaasti harmoninen voimakenttä sisältäen sidosten venymän, sidoskulman taipuman, vääntymän, inversiot sekä van der Waals ja sähkösaattiset vuorovaikutukset. UFF mahdollistaa atomitasoisen mallintamisen toisin kuin jatkuvuuselastisuus teoria, jossa MWCNT muodostuu sisäkkäisistä elastisista sylintereistä, jotka vuorovaikuttavat keskenään vain vdW vuorovaikutuksen kautta. MD simulaatioissa Lordi et al. törmäyttivät  $C_{60}$  fullereenia erilaisiin nanoputkiin varioiden niiden halkaisijaa ja kuorten lukumäärää.  $C_{60}$  molekyyli ammuttiin kohtisuorasti nanoputken keskiosaansa nopeuksien vaihdella välillä 22-35 Å/ps (2200-3500 m/s) aiheuttaen suuren törmäysvoiman. Tämän seurauksena nanoputki painui lokaalisti D:n muotoiseksi muodonmuutoksen ollessa suurin osamakohdassa. Lordi et al. määrittivät törmäysvoimat Newtonin lain  $F=ma$  avulla, missä  $a$  on  $C_{60}$  fullereenin massakeskipisteen hidastuvuus törmäyksessä. He havaitsivat törmäysvoiman pienenevän ja riippuvan vähemmän kuorien lukumäärästä nanoputken ulkohalkaisijan kasvaessa. Esimerkiksi HRTEM:lla kuvaamilleen 42,2 (kuusi kuorta, voima vaikuttaa laajalle alueelle) ja 68,7 (viisi kuorta, pistemäinen voima) Å nanoputkille törmäysvoima on lähes riippumaton kuorien lukumäärästä, jolloin he transmissioelektronimikroskoopilla mittaamistaan 25 ja 30 % painumista saivat voimiksi 80 ja 220 nN. Lordi et al. määrittivät myös kuorien välisen etäisyyden  $d$  muutokset voiman vaikutusalueella ja saivat tuloksiksi 7,9 % (eli 3,4→3,13 Å) 42,2 Å halkaisijaiselle nanoputkelle homogeenisesti koko painuman alueella. Nanoputkelle, johon vaikutti pistemäinen voima (halkaisija 68,7 Å), etäisyys  $d$  muuttui kontaktipisteessä 15 %, mutta vain 4,4 % vastakkaisella puolella. Näistä tuloksista tutkijat päättelivät, että pistemäinen voima aiheuttaa suuremman D muotoisen painuman kuin homogeeninen voima. Tämä johtuu siitä, että pistemäinen voima ei deformoi nanoputkea suurelta alueelta ja seinämät litistyvät voiman vaikutusalueen ympäriltä ilman häviötä jännityksessä. Suurelle alueelle vaikuttava voima painaa nanoputkea laajalti, jolloin jännitysvoimasta osa menee hukkaan ja painuma on paljon tasaisempi. [19]

MWCNT:ien radiaalista elastisuutta ovat AFM:lla mitanneet Palaci et al. [39] eri nanoputkelle ulkohalkaisijan vaihdella 0,2 ja 12 nm välillä. Ulko- ja sisähalkaisijan suhde  $R_{ext} / R_{int}$  oli kaikille nanoputkille sama  $2,2 \pm 0,2$ . He suorittivat mittaukset AFM:in kontaktimoodissa SiN siruilla, joiden säteet tyypillisesti olivat 35 nm ja jousivakiot 46 N/m. Palaci et al. laskivat AFM kärjen tietylle etäisyydelle näytteestä, jonka jälkeen he laitoivat näytteen värähtelemään erittäin pienellä 1,3 Å amplitudilla, jotta kärki pysyi kontaktissa näytteen kanssa ja painumat nanoputken lineaarisella elastisuusalueella. Mittauksista Palaci et al. saivat voiman, jolla AFM kärki painaa nanoputkea, painuman funktiona. Näistä tuloksista he edelleen määrittivät Hertzin mallin avulla MWCNT:ien radiaalisen Youngin modulin  $E_{rad}$  nanoputken ulkohalkaisijan funktiona. Youngin moduli oli lähes vakio, kun  $R_{ext}$  on välillä 4-12 nm, mutta kasvaa jyrkästi alle 4 nm nanoputkille lähestyttäessä arvoa 2 nm ollen suurimmillaan melkein 600 GPa.  $E_{rad}$  arvo välillä  $R_{ext} = 4-12\text{nm}$  on  $30 \pm 10$  GPa, joka on mittaustarkkuuden rajoissa sama kuin grafiitin tasojä vastaan kohtisuora elastisuusvakio  $C_{33} = 36\text{GPa}$ . [20]

SWCNT:ien radiaalista elastisuutta korkeassa hydrostaattisessa paineessa ovat tutkineet mm. Tang et al. röntgendiffraktion avulla. He analysoivat poikkileikkaukseltaan heksagonaalaisia nanoputkirakenteita (hilavakio  $a=17,16$  Å). Tang et al. havaitsivat rakenteen painuvan kasaan lineaarisesti ja reversiibelisti 1,5 GPa paineeseen asti. Tilavuuspuristuvuudeksi, joka määritelmän mukaan on  $\nu = -(1/V) \cdot (\partial V / \partial P)$ , he saivat  $0,024 \text{ GPa}^{-1}$

nanoputkihilalle, jonka nanoputkien vapaat halkaisijat jatkuvuuselastisuus teorian mukaan ovat 14,08 Å. Näille nanoputkille deformaatio oli reversiibeli – muttei lineaarinen – 4 GPa:iin asti, sillä hilan vasteet paineen muutoksiin palasivat paineen laskun jälkeen. Yli 5 GPa paineilla hilan rakenne särkyi kokonaan. Nanoputkihilan voidaan siis sanoa olevan melko hauras heikosta van der Waals voimasta johtuen. Näiden mittausten lisäksi Tang et al. määrittivät energialaskujen avulla nanoputkien välisen tasapainoetäisyyden sekä nanoputkien muodonmuutoksen poikkileikkaukseltaan heksagonaalisessa tiukkasidos rakenteessa. Tang et al. mukaan SWCNT:ien täytyy polygonisoitua, jotta kokonaisenergia pienenee niiden muodostaessa kokeellisesti havaittuja heksagoneja. Tasapainoetäisyydeksi he saivat 14,08 Å nanoputkien muodostamalle hilalle normaali-paineessa 3,12 Å, joka on pienempi kuin 3,35 Å grafiitin (002) etäisyydelle. Tämä johtuu nanoputkien suuresta kaarevuudesta, joka pienentää nanoputkien välisen repulsiivisen voiman vaikutusalaa. Nanoputkien morfologiaa poikkileikkaukseltaan heksagonaalisessa hilassa Tang et al. tutkivat jatkuvuus elastisuus teoriolla, jossa kaikki nanoputket ovat sylinteriksi taivutettuja levyjä. Lisäksi nanoputkien jokainen osa vuorovaikuttaa muiden nanoputkien kanssa Lennard-Jones tyyppisellä potentiaalilla. Tässä mallissa SWCNT:ien poikkileikkaukset muuttuivat kulmikkaammiksi, kun nanoputkista muodostettiin kimppeja. Tämä heksagonisuus (merkitään  $\eta$ :lla) lisääntyi edelleen paineen vaikutuksesta. Määrittelemällä heksagonaalisuus  $\eta$  lyhyen ja pitkän radiaalisen dimensio suhteeksi  $r_s/r_L$  antaa Tang et al. laskut  $\eta$ :ksi 0,991 nollepaineessa ja 0,982 paineessa 1,5 GPa nanoputken vapaan halkaisijan ollessa 14,08 Å. Heksagonaalisuus kasvaa edelleen, kun painetta kasvatetaan ja on elastisuusrajojen sisällä liikuttaessa pienihalkaisijaisille nanoputkille suurempi kuin suurihalkaisijaisille. [21]

Tässä työssä olen tutkinut CNT:ien radiaalista elastisuutta skannaamalla kohtisuoraan CNT:en yli hipaisumoodissa. Yhden pisteen elastisuusmittauksia (eli voimakäyrän mittausta nanoputken päällä) kokeilin myös, mutta en havainnut eroa piinitridillä ja nanoputken päällä mitattujen FZ-käyrien välillä.

Teoreettinen Hertzin malli CNT:en radiaaliselle elastisuudelle on liitteenä A.

## 8.2 Malleja atomivoimamikroskoopin kärjen dynamiikalle hipaisumoodissa

Tässä työssä käytin hipaisumoodia lokaalin radiaalisen voiman luomiseksi. Seuraavassa käsittelen kirjallisuudessa esiintyviä malleja AFM-kärjen dynamiikalle hipaisumoodissa.

### 8.2.1 Kokonaisvoima ja liikeyhtälö

Palkin liikkeeseen vaikuttavat eniten sen elastinen vaste, kärjen ja näytteen välisestä kontaktista aiheutuva hydrodynaaminen vaimeneminen, kärjen ja näytteen välinen vuorovaikutus (kappale 8.2.2) ja impulssivoima, jolla palkkia ajetaan oskilloivaan liikkeeseen. Elastinen vaste saadaan Hooken laista ja se on voima, jolla palkki kärjen ollessa ilmassa vastustaa sen liikettä. Ottamalla huomioon edellä mainitut voimat liikeyhtälöksi saadaan

$$F_t = m \frac{dz^2}{dt^2} = -k_c z - \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + F_{ts} + F_0 \cos \omega t. \quad (8.1)$$

missä  $F_0 = A_0 k_c / Q$  ja  $\omega$  ovat ajavan voiman amplitudi ja kulmataajuus. Yllä olevassa yhtälössä (8.1) on tehty useita oletuksia. Siinä approksimoidaan kärki-palkki-systeemiä jousella, jonka massa on keskittynyt yhteen pisteeseen ja  $Q$ -arvon oletetaan olevan riippumaton kärjen ja näytteen välisestä etäisyydestä. Ensimmäinen approksimaatio jättää huomiotta palkin korkeammat taipumismoodit ja toinen hydrodynaamisen vaimenemisen muutokset palkin liikkeen aikana. [22] [23]

### 8.2.2 Kärjen ja näytteen väliset voimat

Kokeellisten mittausten myötä on syntynyt useita teoreettisia malleja, joilla pyritään kuvaamaan AFM kärjen vuorovaikutusta näytteen kanssa. Hipaisumoodissa teoreettinen analyysi ei kuitenkaan ole suoraviivaista. Voiman gradientti voi muuttua merkittävästi oskillaation aikana, jolloin joudutaan käyttämään harmonisia approksimaatioita. Toisaalta kärjen liike ei ole lineaarista kärjen ja näytteen välisten voimien epälineaaristen osien vuoksi. Edelleen voi esiintyä adheesiosta johtuvaa hystereesiä, viskoelastisuutta ja dissipaatiota. Näin ollen useimmat teoreettiset mallit sisältävät jonkinlaisia numeerisia simulaatioita. [22]

Kärjen ja näytteen välistä geometriaa on simuloitu umpinaisella pallolla (kärki) ja tasaisella pinnalla (näyte). Useat tutkimukset osoittavat, että tämä on järkevä approksimaatio. Kärjen ja näytteen välinen vuorovaikutus sisältää sekä attraktiivisia että repulsiivisia voimia. Pitkän kantaman attraktiiviset voimat on johdettu van der Waals energian avulla kahdelle atomille tyhjiössä. Olettamalla additiivisuus, van der Waals voima pallo-pinta geometrialle on ( $d > a_0$ )

$$F_{vdw} = -\frac{HR_t}{6z^2}. \quad (8.2)$$

Termi  $a_0 \approx 0,5nm$  [23] on kontaktietäisyys, joka estää voiman divergenssin. Etäisyyksillä  $d < a_0$  van der Waals voima identifioidaan adheesiovoimalla

$$F_a = -4\pi R_t \gamma = -\frac{HR_t}{6a_0^2}, \quad (8.3)$$

jonka antaa Dejarguin-Muller-Toporov (DMT) teoria. Yhtälössä  $\gamma$  on pintaenergia.

Adheesiovoiman lisäksi kontaktin aikana ( $d < a_0$ ) esiintyy myös Pauli- ja ionirepulsios- ta aiheutuvia voimia. Repulsiivinen voima on mallinnettu käyttäen DMT kontaktimekaniikkaa, jolloin

$$F_{DMT} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R_t} (a_0 - z)^{3/2}, \quad (8.4)$$

missä

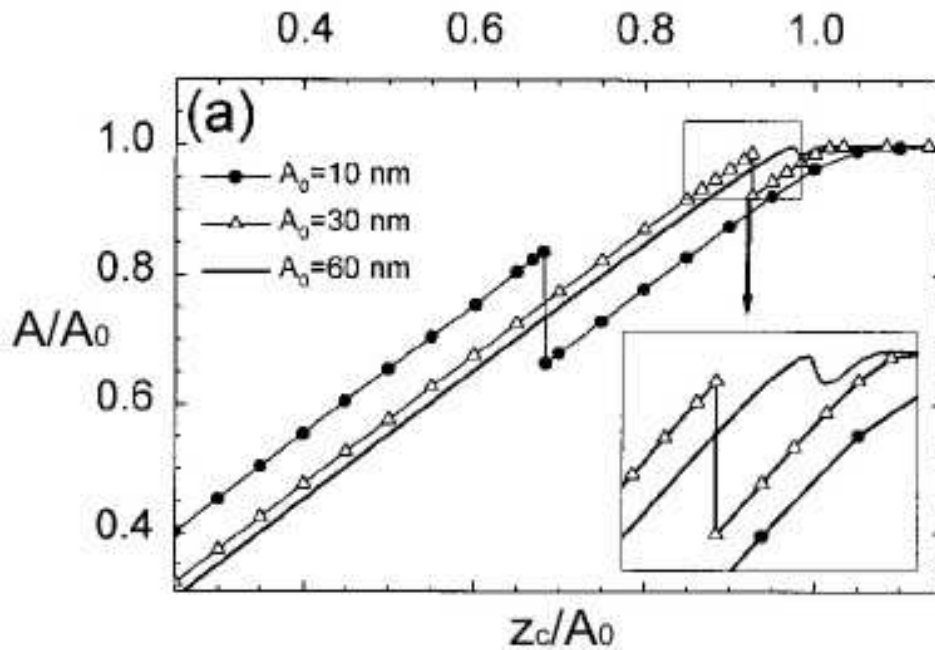
$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_{nt}^2}{E_{nt}}. \quad (8.5)$$

Efektiivisen Youngin modulin  $E^*$  laskemisessa käytetyt  $\nu_t$  ja  $E_t$  ovat kärjen ja  $\nu_n$  ja  $E_n$  nanoputken Poissonin suhde ja Youngin moduli. [23]

### 8.2.3 Amplitudi etäisyyden funktiona

Kaavassa (8.11) on oletettu skannausamplitudin olevan suoraan verrannollinen set-point:iin, eli kärjen ja näytteen väliseen etäisyyteen. Garcia et al. ovat tutkineet amplitudin ja etäisyyden välistä yhteyttä hipaisumoodissa. Heidän mukaansa kärjen ja näytteen välinen kokonaisvoima on suurilla näytteen ja kärjen välisillä etäisyyksillä attraktiivinen ja pienillä etäisyyksillä repulsiivinen. Ensiksi mainitussa attraktiivinen voima dominoi amplitudin pienenemistä, kun taas jälkimmäisessä repulsiivinen. Kokonaisvoiman ollessa negatiivinen ollaan attraktiivisella alueella ja sen ollessa positiivinen ollaan repulsiivisella alueella. Tällaisella määrittelyllä molemmat alueet voivat sisältää pitkän kantaman attraktiivisia sekä lyhyen kantaman repulsiivisia voimia.

Yleensä palkin amplitudi pienenee näytettä lähestyttäessä. Kuitenkin useissa kokeissa ja simulaatioissa on havaittu jyrkkä hyppäys amplitudikäyrissä (kuva 25). Tämä epäjatkuvuus johtuu aina kahdesta oskillaatiotilasta. Resonanssitaajuutta lähellä olevilla taajuuksilla ja pienillä amplitudeilla on nimittäin mahdollista saada kaksi eri amplitudin arvoa samalla taajuudella. Suurempi amplitudi viittaa kärjen ja näytteen väliseen kontaktiin ja pienempi tilaan, josta ei tiedetä, ovatko kärki ja näyte kontaktissa. Hyppäys merkitsee siirtymistä yhdestä tilasta toiseen ja sitä kutsutaan myös bistabiiliksi käyttäytymiseksi. Bistabiilisuus riippuu näytteen ominaisuuksista, vapaasta amplitudista, kärjen ja näytteen välisestä etäisyydestä ja työskentelytaajuudesta. Bistabiilisuutta esiintyy varsinkin kovilla näytteillä käytettäessä pientä skannausamplitudia.



Kuva 25. Amplitudi etäisyyden funktiona palkin vapaan amplitudin ollessa 10, 30 ja 60 nanometriä.

Garcia et al. ovat mittauksissaan havainneet amplitudilla neljä eri aluetta etäisyyden näytteestä (merkitään  $z_c$  :llä) muuttuessa (kuva 25). Ensimmäinen on tasainen alue isoilla  $z_c$ , jossa attraktiiviset voimat ovat merkityksettömiä. Vapaata amplitudia  $A_0$  hieman suuremmilla etäisyyksillä palkki alkaa tuntea pitkän kantaman attraktiivisen voiman. Tämä yleensä pienentää amplitudia, kun etäisyys näytteeseen vähenee. Kolmantena on siirtymäalue, jossa amplitudi kasvaa ja lopuksi siirtymäalueen jälkeen amplitudi pienee lineaarisesti. Siirtymän muoto riippuu vapaasta amplitudista. Amplitudeilla 10 ja 30 nm on epäjatkua ja 60 nm amplitudilla jatkuva siirtymä. [23]

### 8.2.4 Epälineaarinen staattinen tasapaino

Lee et al. ovat laskeneet kärjen ja näytteen välisen etäisyyden hipaisumoodissa kärjen ja näytteen välisen tasapainoetäisyyden  $\eta^*$  ja palkin staattisen taipuman, ilman dynaamista jännitystä, avulla ( $w^*(L)=Z-\eta^*$  kuvassa 26). Taipuma lasketaan palkin ollessa paikoillaan (skannaus ei ole käynnissä) kärjen ja näytteen välisen etäisyyden, ilman taipumaa, ollessa  $Z$ . Palkin tasapainoetäisyys saadaan approach-etäisyyden  $Z$  avulla jännitysvoiman sekä kärjen ja näytteen välisen voiman ollessa tasapainossa:

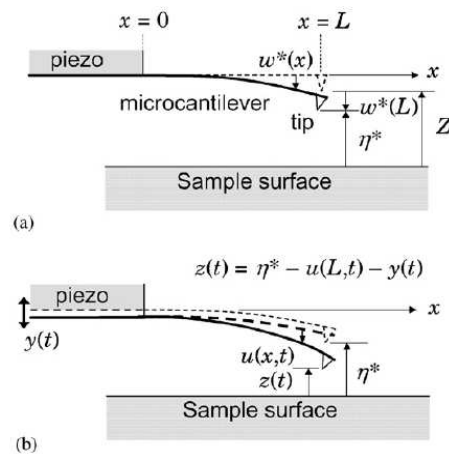
$$k_c(Z - \eta^*) = F_{vdW+DMT}(\eta^*). \quad (8.6)$$

Yhtälössä  $k_c$  on palkin jousivakio ja  $F_{vdW+DMT}(\eta^*)$  kärjen ja näytteen välinen kokonaisvoima, kun huomioon otetaan van der Waals vuorovaikutus ja DMT kontaktimekaniikka.

Kärjen ja näytteen väliseksi etäisyydeksi  $z(t)$  saadaan nyt tasapainoetäisyyden  $\eta^*$ , palkin taipuman  $u(L,t)$  ja skannerin liikkeen  $y(t)$  avulla kuvan 26 mukaisesti

$$z(t) = \eta^* - u(L,t) - y(t) \quad (8.7)$$

Palkin taipuma ja skannerin liike otetaan huomioon skannauksen ollessa käynnissä. Etäisyys  $z(t)$  voi olla negatiivinen, jos näyte painuu kasaan kärjen skannatessa sen yli. [25]



Kuva 26. Kärjen ja näytteen välinen etäisyys  $z(t)$  saadaan, kun tasapainoetäisyydestä  $\eta^*$  vähennetään palkin taipuma  $u(L,t)$  ja skannerin liike  $y(t)$ .

Toisaalta ottamalla huomioon van der Waals voiman sekä kontaktivoiman, jolla kärki osuu näytteeseen, ovat Paulo et al. saaneet kärjen ja näytteen väliseksi tasapainoetäisyydeksi

$$z \approx A \left[ 1 + C \left( \left( \frac{A}{A_0} \right)^4 - \left( \frac{A}{A_0} \right)^6 \right)^{-1/3} \right]^{1/2}. \quad (8.8)$$

Tämä yhtälö pätee, kun kärki ei ole kontaktissa näytteen kanssa. Kaavassa (8.8)

$$C = \left( \frac{HR_t}{3F_0 A_0^2} \right)^{2/3} \quad (8.9)$$

on dimensioton parametri ja  $H$  on Hamakerin vakio ja  $R_t$  kärjen säde. Koska palkin jousivakion  $k_c$ , vapaan amplitudin  $A_0$  ja hyvyysarvon  $Q$  avulla määriteltä voima

$$F_0 = \frac{k_c A_0}{Q} \quad (8.10)$$

on impulssivoiman, jolla ajetaan palkkia oskilloivaan liikkeeseen, maksimi, liittyy termi  $F_0 A_0^2$  yhtälössä impulssivoimaan ja termi  $HR_t$  attraktiiviseen vuorovaikutukseen. Tiettylle kärjen geometrialle ja Hamakerin vakiolle suuri parametrin  $C$  arvo liittyy suureen van der Waals vuorovaikutukseen verrattuna impulssivoimaan.  $C$  on välillä  $10$  ja  $10^{-4}$  tyypillisille mittaolosuhteille. Pienillä parametrin  $C$  arvoilla (ainakin, kun  $C \leq 0,2$ ) skannausamplitudi pienenee lineaarisesti  $z$ :n funktiona. Suuremmilla  $C$ :n arvoilla ( $C \geq 2$ ) etäisyyden ja amplitudin välinen riippuvuus ei enää ole lineaarinen. [22]

### 8.2.5 Yksinkertainen approksimaatio pintaan kohdistuvalle voimalle

Yu et al. tarkastelivat skannausvoimaa amplitudin pienenemisen avulla. Hipaisumoodissa palkki oskilloi amplitudilla  $A_0$  pinnan yläpuolella, kunnes se tuodaan lähelle näytteen pintaa, jolloin kärki on kontaktissa näytteen kanssa heilahduksen loppuvaiheessa. Tällöin palkin amplitudi pienenee arvoon  $A$ . Kärki skannaa näytettä samalla, kun takaisinkytkentäsilmutta ylläpitää vakioamplitudia (ts. vakio setpoint:ia  $S = A/A_0$ ). Kun tiedetään, että setpoint:in lisääminen kasvattaa voimaa, jolla kärki osuu näytteeseen, voidaan keskimääräistä skannausvoimaa kuvata semiempiirisellä yhtälöllä

$$F_t = \frac{0,5k_c(1-S)A_0(f_0)}{Q}. \quad (8.11)$$

Kaava (8.11) pätee taajuusalueella  $f \leq f_0$ , missä  $f_0$  on palkin resonanssitaajuus. [7]

Skannausvoima yhtälössä on hyvin samanlainen kuin referenssissä [22]:



$$A = A_0 \left( 1 - 4 \left( \frac{\langle F_t \rangle}{F_0} \right)^2 \right)^{1/2} \Rightarrow \langle F_t \rangle = \frac{k_c \sqrt{1 - \left( \frac{A}{A_0} \right)^2} A_0(f_0)}{2Q}, \quad (8.12)$$

joka on johdettu käyttäen energian säilymisperiaatetta ja viriaaliteoreemaa, jonka mukaan kärjen keskimääräinen kineettinen energia on

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle \dot{z}^2 \rangle = -\frac{1}{2} \langle F_t \cdot z \rangle. \quad (8.13)$$

Kärjen ja näytteen välinen voima  $\langle F_t \rangle$  kaavassa (8.12) sisältää pitkän kantaman van der Waals voiman sekä Johnson-Kendall-Roberts (JKR) kontaktimekaniikalla lasketut lyhyen kantaman repulsiiviset voimat. Kärjen ja näytteen välisiä voimia on käsitelty tarkemmin kappaleessa 8.2.2.

Kaavassa (8.12) voima  $F_0$  on palkkia oskilloivaan liikkeeseen ajavan voiman amplitudi, jolle voidaan johtaa yhtälö  $F_0 = A_0 k_c / Q$ . Termi  $F_0 / k_c$  on amplitudi asympotoottisesti pienillä taajuuksilla, joten yhtälö tarkoittaa, että amplitudi resonanssitaajuudella on tekijää  $Q$  suurempi kuin pienillä taajuuksilla.  $Q$ -arvolla on yllä olevan lisäksi monia muita määritelmiä, joista erään mukaan

$$Q = \omega_0 / BW = \omega_0 / (\omega_2 - \omega_1). \quad (8.14)$$

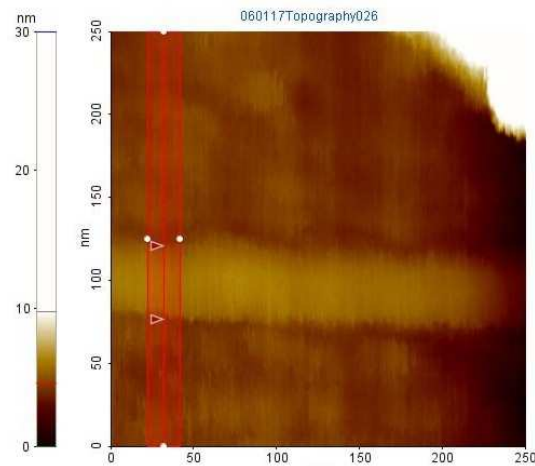
Hyvyysarvo on siis resonanssitaajuus jaettuna taajuuskaitalla  $BW = \omega_2 - \omega_1$  (bandwidth), missä  $\omega_1$  ja  $\omega_2$  ovat ala- ja ylätaajuudet, joissa amplitudi on puolet maksimiarvostaan. [26]

### 8.3 Mittaukset ja niiden tulokset

Määritin seitsemän eri moniseinäisen nanoputken halkaisijan ja leveyden AFM setpoint:in funktiona niiden ollessa piinitridipinnalla. Nanoputkien halkaisijat ennen kärjen aiheuttamaa painumaa olivat 1,8 ja 9,7 nanometrin välillä. Laskin myös arvion skannausvoimalle kaavalla (8.11) sekä nanoputkien radiaalisille Youngin moduleille  $E_{nt}$  laskettujen skannausvoimien sekä mitattujen painumien avulla Hertzin mallilla (liite A).

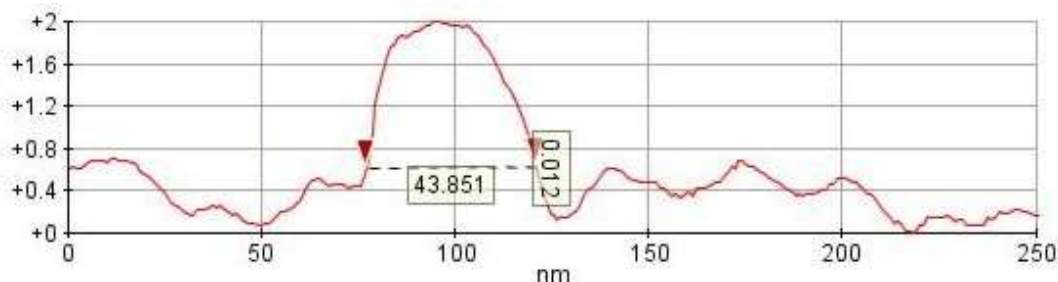
Aluksi etsin nanohiiliputkia hipaisumoodilla (kappale 3.3) suurella ( $10 \times 10$ ) $\mu\text{m}$  skannausalueella. Kun nanoputki löytyi, pienensin skannattavaa aluetta noin ( $250 \times 250$ ) $\text{nm}$ :iin (kuva 27). Tämän jälkeen vähensin setpoint:ia arvoon, jossa kuvaaminen juuri ja juuri onnistui eli kärki seurasi vielä näytteen pinnanmuotoja. Tallensin kuvan ja toistin skannauksen samassa kohdassa useita kertoja suurentamalla aina setpoint:ia. Kuvasin yhteensä seitsemää eri nanoputkea, joista neljässä saavutettuani suurimman setpoint-arvon, jolla kuvaaminen onnistui, kuvasin nanoputkea uudelleen pienemmillä setpoint:eilla. Kuvasin aina joko nanoputken päätä tai kohtaa, jossa oli jokin merkki, kuten epäpuhtauspartikkeli vasemmassa yläkulmassa kuvassa 27, jotta tiesin jokaisen kuvan olevan samasta kohdasta nanohiiliputkea. Skannausuunta oli aina na-

noputken suuntaa vastaan kohtisuorassa, jolloin sain parhaiten määritettyä kuvista putken poikkittaissuuntaisen profiilin.



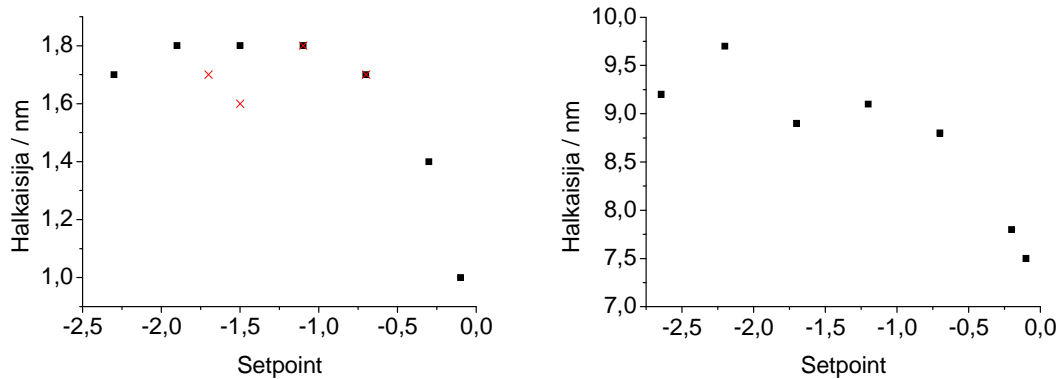
Kuva 27. Nanohiiliputki piipinnalla.

Kuvan 27 punaisen viivan kohdalla oleva nanohiiliputken profiili on esitetty kuvassa 28. Käytin XE-100 AFM ohjelmiston työkalua, joka määrittä profiilin ottamalla keskiarvon mitatuista datapisteistä noin 25 nanometrin levyiseltä alueelta, jolloin mittaustulokset ovat luotettavampia. Määritin kuvista MWCNT:en halkaisijan mittaamalla profiilin korkeuden piipintaan nähden. Putken leveyden määritin samasta kuvasta korkeudelta, joka oli 20 prosenttia putken kokonaishalkaisijasta. Veecon AFM:lla mittasin nanoputken halkaisijan ja leveyden keskiarvona kolmelta skannausviivalta.



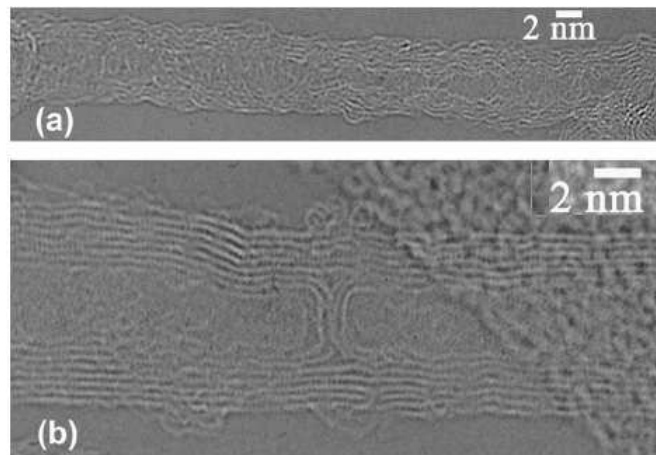
Kuva 28. Kuvassa 27 olevan nanoputken sivuttaissuuntainen profiili.

Havaitsin putkien halkaisijoiden kaikissa tapauksissa pienenevän setpoint:in (skannausvoiman) kasvaessa. Kuvassa 29 on esimerkkeinä nanoputken AFM:lla mitatut halkaisijat kahdelle eri nanoputkelle. Nanoputket siis painuivat kasaan voimilla, joilla atomivoimamikroskoopi skannaa näytettä. Painumat vaihtelivat välillä (13-60)%. En havainnut painumissa yhteyttä nanohiiliputken halkaisijaan, sillä esimerkiksi kahdelle eri 6,5 nm halkaisijaiselle MWCNT:ille painumat olivat 15 % ja 60 %.



Kuva 29. AFM:lla mitattuja halkaisijoita setpoint:in funktiona kahdelle eri nanoputkelle. Aloitin pienellä setpoint:illa ja kasvatin sitä eri skannausten välillä (mustat neliöt). Tämän jälkeen kuvasin uudelleen pienemmillä setpoint:eilla (punaiset rastit vasemman puoleisessa kuvassa).

Nanoputkien painumat riippuvat halkaisijan lisäksi nanoputken sisäisestä rakenteesta, kuten kuorien lukumäärästä ja mahdollisista rakennevirheistä, joista ei näissä mittauksissa ollut tietoa. Rakenteellisia virheitä voi esiintyä koko nanoputken matkalla (kuva 30a) tai ne voivat olla lokaaleja, kuten sisäinen sulkeuma (internal closure) kuvassa 30b [7], [27]. Sisäisessä sulkeumassa nanoputken sisin tai useampi sisimmistä kuorista päättyy ja kuorien lukumäärä voi nanoputken loppuosalla olla pienempi. Tällöin nanoputki deformoituu helpommin ts. pienemmällä voimalla rakennevirheen kohdalla tai alueella, jossa kuoria on vähemmän.



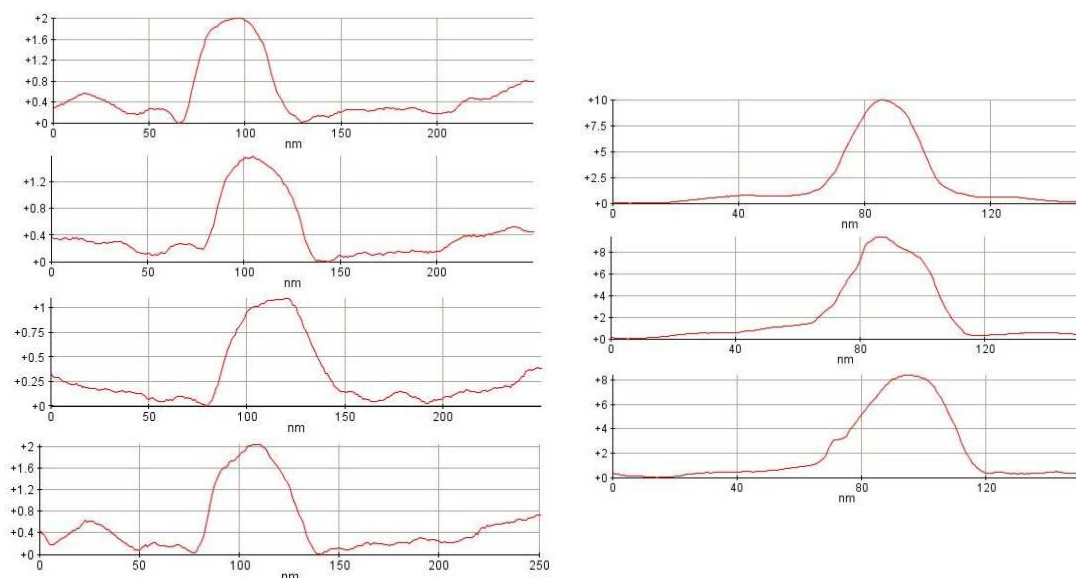
Kuva 30. Kaksi tyypillistä kaaripurkaus menetelmällä valmistettujen nanoputkien rakennevirhettä MWCNT:issa. Kuvassa (a) on rakennevirheitä koko nanoputken matkalla ja kuvassa (b) on sisäinen sulkeuma (internal closure). [27]

Varsinkin suurihalkaisijaiset yksiseinäiset nanohiiliputket – joita en tutkinut tässä työssä – voivat painua pelkästään näytteen ja nanoputken välisen van der Waals voiman vaikutuksesta niiden ollessa näytteen pinnalla. MWCNT:ille nämä painumat ovat pienempiä [28], enkä ottanut niitä huomioon mittauksissa. Kokeellisesti määritetyt halkaisijat sisältävät siis mahdollisen painuman, joka johtuu näytteen ja nanoputken välisestä vuorovaikutuksesta.

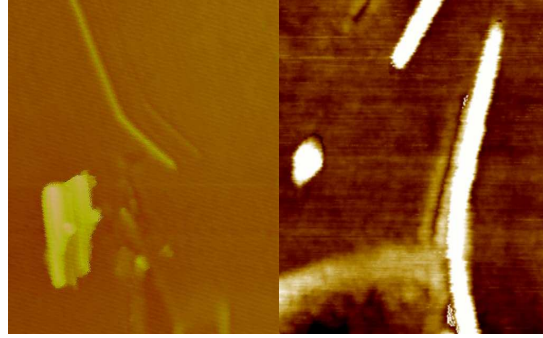
Aloitin AFM kuvien ottamisen aina pienellä setpoint:illa ja lisäsin sitä jokaisen skannatun kuvan jälkeen. Kuvista havaitsin halkaisijan muutamissa mittauksissa kasvavan kahden ensimmäisen kuvan välillä. Tämä johtunee siitä, että AFM:n kärki ei seuraa näytteen pintaa täydellisesti ensimmäisessä kuvassa, koska skannausvoima on liian pieni.

Neljässä mittauksessa seitsemästä sen lisäksi, että kasvatin setpoint:ia skannausten välillä, kuvasin nanoputkia vielä lopuksi pienemmillä setpoint:eilla. Havaitsin, että MWCNT:ien halkaisijat AFM kuvissa ennen ja jälkeen suurimman käyttämäni setpoint:in vastasivat hyvin toisiaan. Tästä havainnosta päätin, että mikroskooppikuvat esittävät todellisia nanoputkien painumia eivätkä esimerkiksi kuvantamisesta johtuvia virheitä isoilla tai pienillä skannausvoimilla. Lisäksi halkaisijoiden vastaavuus tarkoittaa, että MWCNT:ien suuretkin radiaaliset deformaatiot (painumat), ovat reversiibeilitä. Mittausten mukaan nanohiiliputki ei luhistu suurillakaan painumilla.

MWCNT:en voidaan olettaa palautuvan takaisin alkuperäiseen muotoonsa palkin heilahdusten välillä eli silloin, kun kärki ei ole kontaktissa sen kanssa. Näin ollen AFM kuvissa havaittua levenemistä (kuva 31) ei voida selittää nanoputken painumisella kasaan. Syynä voisi olla mikroskoopin siirtyminen hipaisumoodista lähemmäs kontaktimoodia amplitudia pienennettäessä, jolloin AFM kärki työntäisi putkea edessään ja nanoputki näyttäisi leveämmältä. Hipaisumoodissahan pinnan suuntaiset voimat ovat olemtoman pieniä. Kuvasin kolmea MWCNT:ea suuremmalta alueelta vielä halkaisijoiden määrittämisen jälkeen ja näistä kuvista kahdessa huomasin nanoputken taipuneen pysyvästi sivuun skannausalueen suuruiselta matkalta (kuva 32). Kolmannessa kuvassa oli ilmeisesti kyse reversiibelistä deformaatiosta skannauksen aikana, joka oli palautunut mittausten jälkeen.



Kuva 31. Nanohiiliputkien profiileja eri setpoint:eilla. Vasemmalla on 1,8 nm halkaisijainen nanoputki, jota kuvatessani ensin lisäsin setpoint:ia kaksi kertaa (-1,1 → -0,3 → -0,1) ja sitten pienensin takaisin -1,1:seen. Lisätessäni setpoint:ia nanoputki painui kasaan, mutta palasi alkuperäiseen muotoonsa, kun pienensin sitä. Oikealla (nanoputken halkaisija 9,7 nm) setpoint:ia on pelkästään kasvatettu (-2,2 → -0,7 → -0,2). Kuvissa näkyy nanoputken painumien lisäksi profiilin levenemistä.



Kuva 32. MWCNT:et deformoituiivat irversiibelisti kuvatessani niitä isoilla setpoint:eilla.

Laskin arvion nanohiiliputken radiaaliselle Youngin modulille  $E_{nt}$  kaavalla (8.11) saamani kärjen ja näytteen välisen skannausvoiman ja mitattujen painumien  $h$  avulla käyttäen Hertzin kontaktimekaniikkaa (liite A). Tulokset ovat taulukossa II. Mallissa sekä AFM:n kärkeä että MWCNT:ea on approksimoitu umpinaisella pallolla.

Taulukko II. Kaavalla (8.11) laskemani suurimmat skannausvoimat  $F_t^{\max}$  sekä Hertzin mallilla (liite A) määrittämäni CNT:ien radiaaliset Youngin modulit  $E_{nt}$ . Kärjen säteet laskin kaavalla (6.5) ja hyvyysarvot kaavalla (8.14).

$\Theta$ / nm	$R_t$ / nm	Q	$F_t^{\max}$ / nN	$E_{nt}$ / GPa
1,8	230	160	3,3	0,1
3,1	30	170	0,2	1,0
4,6	380	240	2,2	0,2
5,2	50	120	0,3	0,8
6,5	180	240	2,2	0,5
6,5	310	240	2,2	3,4
9,2	20	350	1,5	0,8

Voimat  $F_t^{\max}$ , joilla kärki painaa nanoputkea, olivat 0,2 ja 3,3 nN välillä. Nämä ovat keskimääräisiä voimia yli palkin jaksonajan, joten heilahduksen loppuvaiheessa kärjen ollessa kontaktissa näytteen kanssa voimat luultavasti ovat paljon suurempia.

Nanoputken Youngin modulin pituussuunnassa uskotaan yleisesti olevan noin 1 TPa ja radiaalisessa suunnassa samaa suuruusluokkaa grafiitin elastisuusvakion  $C_{33} = 36,5$  GPa kanssa [6]. Mittaustulosten avulla määrittämäni Youngin modulit vaihtelivat 0,1 ja 3,4 GPa välillä, joten ne ovat suuruusluokkaa tai kahta pienempiä kuin  $C_{33}$ . Laskuissa käytin kärjen ja nanoputken tyypillisiä arvoja, eli 0,28:aa sekä kärjen että MWCNT:en poissonin suhteelle ja 130 GPa kärjen Youngin modulille. Hertzin malli, jossa nanoputkea approksimoidaan umpinaisella pallolla, ei siis tässä tapauksessa ole hyvä arvio, vaan myös MWCNT:en ontto sisus tulisi ottaa huomioon. Mallissa umpinainen pallo painuu kasaan vain yläosastaan alueelta, jota AFM kärkeä mallintava pallo painaa. Todellisuudessa nanoputket painuvat kasaan suuremmalta alueelta poikkileikkauksen

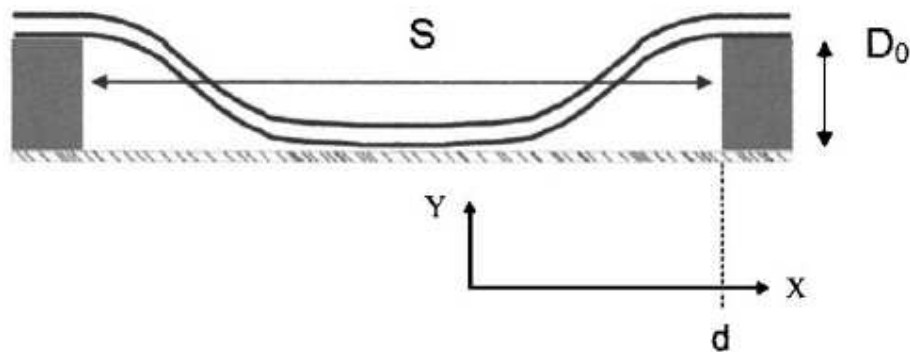
muuttuessa deformatumattoman nanoputken ympyrästä litistyneen MWCNT:en elliptisiin. [28]

Teoreettisissa laskuissa on useita mahdollisia virhelähteitä. Ei esimerkiksi tiedetä kuinka hyvä arvio on, että setpoint on suoraan verrannollinen amplitudiin, eli  $S \propto A$ . Eikä sitä kuinka suuri skannausamplitudi todellisuudessa on suurilla setpoint:eilla. Tässä mallissa, jossa  $S \propto A$ , amplitudi menee lähes nolnaan setpoint:in kasvaessa. Virhettä aiheuttaa myös nanoputken approksimoiminen umpinaisella pallolla ontton sylinterin ollessa realistisempi arvio. Tällainen approksimaatio olisi kuitenkin matemaattisesti paljon vaativampi johtaen elliptisiin integraaleihin.

## 9. Moniseinäisen nanohiiliputken taipuma Van der Waals-voiman vaikutuksesta

### 9.1 Aiemmat tulokset

Olemme aiemmin tehneet julkaisun [30] nanohiiliputkien pitkittäissuuntaisesta elastisuudesta tutkimalla taipumisprofiilia AFM:lla niiden laskeutuessa kultaviivalta piioksidipinnalle, kuten kuvassa 33 on esitetty. Mittasimme matkan  $d$ , jonka MWCNT oli ilmassa sekä kultaviivan korkeuden  $D_0$  että nanoputken halkaisijan  $\Theta$  funktiona. MWCNT:en taipumalle tehtiin teoreettinen malli, joka otti huomioon nanoputken ja näytteen pinnan välisen van der Waals voiman sekä nanoputken elastisen voiman. Mittaustuloksista saimme esim. arvion kultaviivojen etäisyydelle, jolla niiden välissä oleva nanoputki juuri ja juuri koskettaa näytteen pintaa. Tämän artikkelin keskeiset asiat on selostettu liitteessä C. Työssä kultaviivojen korkeus vaihteli 16:sta 45:een nm:iin. Käytännöllinen tapa pienentää  $D_0$ :aa oli etsiä nanoputkidepositiosta ristikkäisiä nanoputkia joissa alempi CNT muodosti portaan ylemmälle nanoputkelle. Nämä mittaukset on käsitelty luvussa 9.2. Vertikaalisesti kaareutuvan nanoputken profiili saattaa riippua voimasta jolla AFM:n kärki painaa laskeutuvaa nanoputkea. Eri voimilla mitattuja profiileja on käsitelty luvussa 9.3.



Kuva 33. Nanohiiliputki kahden kultaviivan päällä.

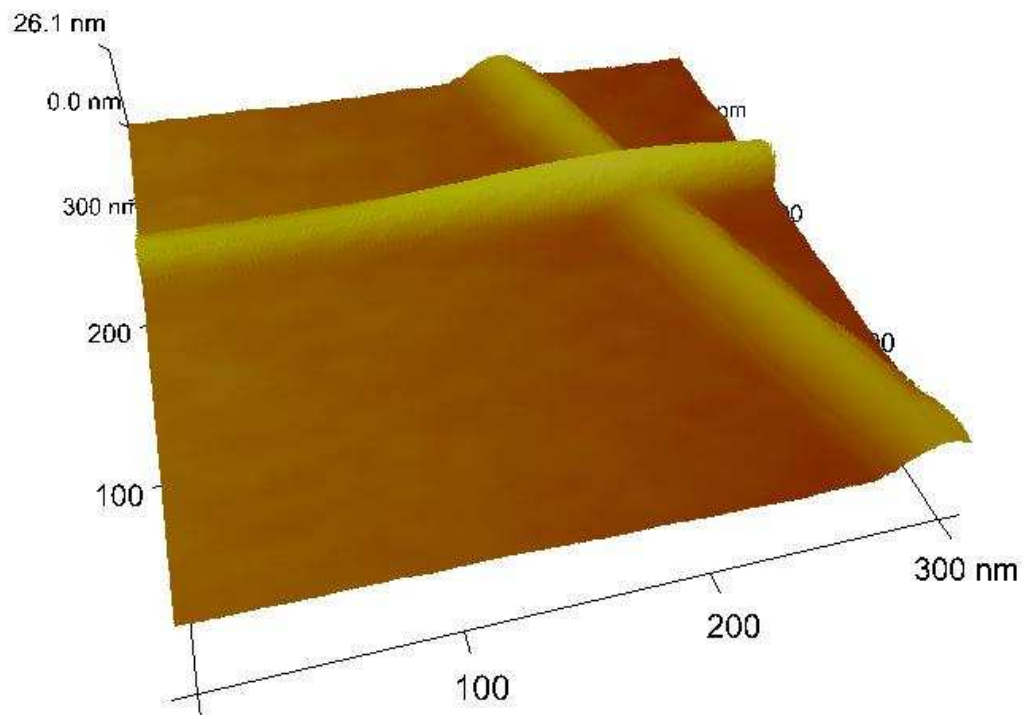
### 9.2 Ristikkäiset moniseinäiset nanohiiliputket

Hertel et al. ovat mitanneet atomivoimamikroskoopilla non-kontaktimoodissa näytteen pinnalla olevien ristikkäisten moniseinäisten nanohiiliputkien elastisia deformaatioita.

He havaitsivat deformaatioiden riippuvan sekä MWCNT:en halkaisijasta että kuorien lukumäärästä. Näiden ylemmän nanoputken pituussuuntaan mitattujen profiilien avulla Hertel et al. määrittivät tiedetyn Youngin modulin avulla MWCNT:en ja näytteen välisen sidosenergian (binding energy), joka useiden mittausten perusteella esimerkiksi noin 95 Å halkaisijaiselle nanoputkelle oli  $(0,8 \pm 0,3) \text{ eV/\AA}$ .

AFM:n lisäksi Hertel et al. määrittivät CNT:ien deformaatioita molekyylimekaniikan avulla. Heidän mukaansa suurihalkaisijaisten (40,40) SWCNT:ien – halkaisija 54,2 Å – painumat nanoputken ja näytteenpinnan välisen van der Waals voiman vaikutuksesta ovat jopa 42 %. Painuma kuorien lukumäärän funktiona kuitenkin pienenee nopeasti ja on molekyylimekaniikan laskujen mukaan 4 kuoriselle (40,40) MWCNT:elle enää 5 %.

Ristikkäisille CNT:ille Hertel et al. saivat molekyylimekaniikalla simuloimalla hyvin samanlaisen profiilin kuin heidän AFM:lla määrittämänsä. Simulaatiossa kahden (10,10) SWCNT:ien halkaisijat olivat 13 Å. Heidän mukaansa ylemmän nanoputken painaessa alemmaa 5,5 nN voimalla, molemmat painuvat lähes 20 %, mikä tarkoittaisi 5-10 meV:in lokaalia jännitys atomia kohti. Hertel et al. mukaan tällainen jännitys aiheuttaa muutoksia elektronirakenteeseen ja riittävän alhaisissa lämpötiloissa nanoputken sähkönjohtavuuteen. [28]



Kuva 34. Ristikkäiset MWCNT:et piinitridipinnalla. Alemman nanoputken halkaisija on 8 ja ylemmän 6 nanometriä.

Omissa mittauksissani määritin matkan  $d_{\parallel}$  (taulukko III), jonka moniseinäinen nanohiiliputki on ilmassa, ristikkäisille nanoputkille (kuva 34). Suoritin mittaukset samalla tavalla kuin liitteessä C nanoputken laskeutuessa kultaviivalta piinitridi pinnalle. Nyt vain lisäksi mittasin alemman nanoputken halkaisijan  $\Theta_1$ , joka vastasi aiemman mittauksen porrasta. Alemman nanoputken halkaisijat vaihtelivat 4 ja 10 nanometrin ja ylemmän (merkitään  $\Theta_2$ :lla) 4 ja 15 nanometrin välillä. Ylempi MWCNT oli ilmassa reilusta sadasta yli kolmeensataan nanometriin. Mittaustulokset ovat taulukossa III. Tapauksissa, joissa se oli mahdollista, mittasin etäisyyden alemman nanoputken molemmilta puolilta. Kahdessa tapauksessa ylemmän putken päällä tai sen läheisyydessä oli epäpuhtaus partikkeli, joka olisi voinut vaikuttaa mittaustulokseen, joten mittasin etäisyyden vain yhdeltä puolelta.

Määritin MWCNT:en ilmassa oleman matkan myös skannaamalla AFM:lla nanoputkea vastaan kohtisuoraan suuntaan (merkitään  $d_{\perp}$ :llä). Etäisyyden  $d_{\perp}$  sain mittaamalla matkan alemman nanoputken reunasta kohtaan, jossa ylemmän nanoputken AFM:lla mitattu halkaisija vastaa sen halkaisijaa piinitridipinnalla. Mittaustulokset ovat taulukossa III. Määritin etäisyyden  $d_{\perp}$  myös 6,5 nm halkaisijaiselle nanoputkelle setpoint:in funktiona sen ollessa 14,0 nm halkaisijaisen nanoputken päällä (kuva 35). Havaitsin MWCNT:ien ilmassa olevien matkojen kasvavan sekä ylemmän että alemman nanoputken halkaisijan kasvaessa. Matkat  $d_{\parallel}$  ja  $d_{\perp}$  olivat nyt kuitenkin yllättävän suuria verrattuna mitattuihin arvoihin kultaportaan tapauksessa. Esimerkiksi alemman putken halkaisijan ollessa 8 ja ylemmän 15 nanometriä oli etäisyys  $d_{\parallel}$  350nm ja  $d_{\perp}$  230nm. Niin suuria arvoja  $d_{\parallel}$ :lle en mitannut edes nanoputken (halkaisija sama 8 nm) laskeutuessa 45 nm korkuiselta kultaportaalta.

Taulukko III. AFM:lla mitattuja matkoja, jotka ylempi nanoputki (halkaisija  $\Theta_2$ ) on ilmassa ollessaan toisen nanoputken päällä (halkaisija  $\Theta_1$ ).

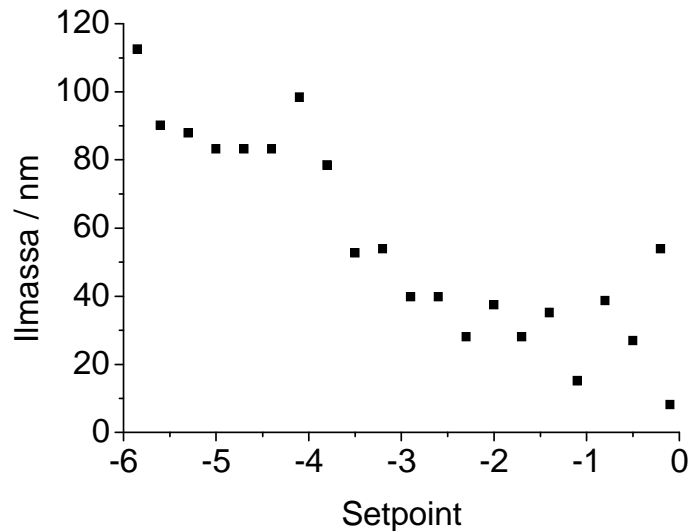
$\Theta_1$ / nm	$\Theta_2$ / nm	Ilmassa $d_{\parallel}$ / nm	Ilmassa $d_{\perp}$ / nm
4	8	180 / 175	
5	5	160	80
7	4	125 / 115	65 / 55
8	6	185 / 170	150 / 160
8	15	350	230
10	6	200 / 190	115/145

Ristikkäisille nanoputkille mitatut matkat  $d_{\parallel}$  olivat kahdessa tapauksessa viidestä noin kaksinkertaisia matkoihin  $d_{\perp}$  verrattuna ja kolmessa muussakin merkittävästi suurempia. Otin AFM kuvat peräkkäin ensin joko pitkittäin tai poikittain ja sitten toiseen suuntaan samalla setpoint:illa, joten skannausvoima molemmissa tapauksissa oli sama. Ilmeisesti kuitenkin poikkisuuntaan skannatessa AFM kärki painoi nanoputkea enemmän kohti näytettä ja näin vaikutti merkittävämmiin mittaustuloksiin.

Määritin 6,5 nm halkaisijaiselle nanoputkelle, jolle mittasin halkaisijat setpoint:in funktiona, myös matkat, jotka se on ilmassa, halkaisijaltaan 14 nm putken päältä eri setpoint:eilla. Suoritin mittaukset nyt MWCNT:ea vastaan kohtisuorassa suunnassa ja otin



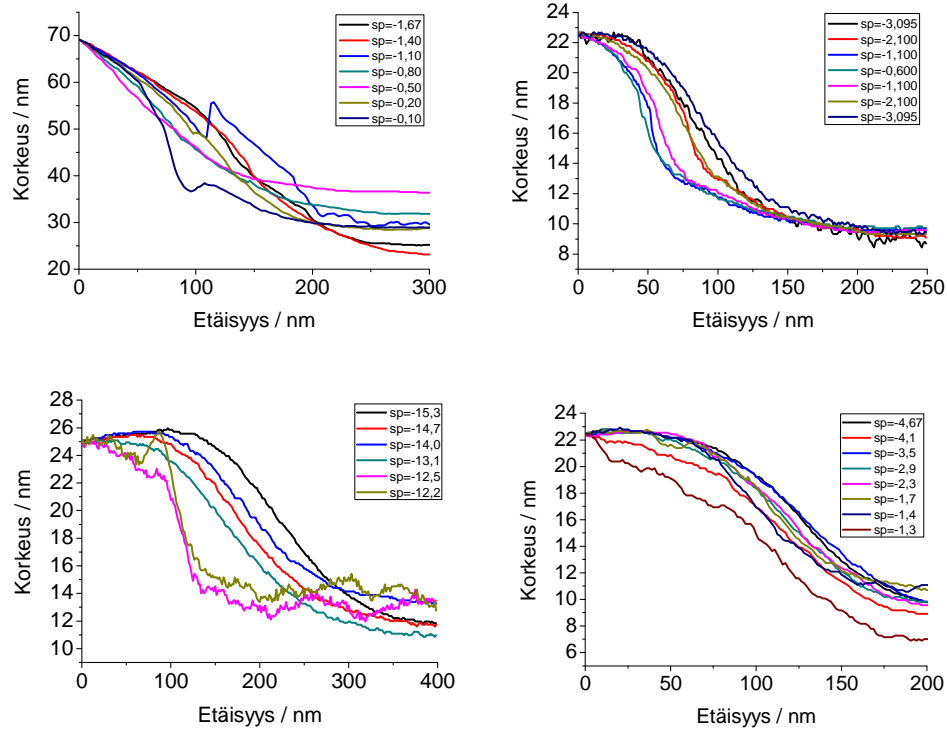
kohdaksi, jossa nanoputki ei ole enää kontaktissa näytteen kanssa, paikan, jossa sen halkaisija kasvoi 6,5 nanometriin mitatessani sitä kohti ristikkäistä nanoputkea. Halkaisijahan oli alle 6,5nm MWCNT:en ollessa piinitridipinnalla, sillä AFM kärki painoi sitä kasvattaessani setpoint:ia. Matkan  $d$  sain tämän paikan ja kohdan, jossa nanoputki alkaa taipua, etäisyytenä. Tällä tavalla määritetty nanoputken vapaa matka  $d$  oli pienimmällään setpoint:illa huomattavasti pienempi kuin pituussuuntaan mitattu. Lisäksi setpoint vaikutti tulokseen enemmän kuin kultaviivan tapauksessa, sillä nyt sekä ylempi ( $\Theta=6,5\text{nm}$ ) että alempi ( $\Theta=14,0\text{nm}$ ) nanoputki painuivat kasaan skannausvoiman vaikutuksesta. Ylemmän nanoputken halkaisija suurimmalla setpoint:illa oli 3,7 ja alemman 7,9 nanometriä.



Kuva 35. Matka, jonka 6,5 nm MWCNT on ilmassa 14,0 nm halkaisijaisen nanoputken päällä eri setpoint:eilla. Etäisyydet on määritetty ylempää nanoputkea vastaan kohtisuoraan suuntaan skannatuista AFM kuvista.

### 9.3 Moniseinäisten nanohiiliputkien taipumat eri voimilla

Mittasin AFM:lla taipumia neljälle eri nanoputkelle niiden laskeutuessa kultaviivalta piinitridipinnalle. Kuvan 36 profiilit on otettu AFM kuvista samalla ohjelmiston työkalulla, jolla määritin nanohiiliputkien halkaisijat ja leveydet kappaleessa 8.3. Tällä kertaa kuitenkin otin profiileihin datapisteitä vain yhdeltä skannausviivalta putken korkeimmalta kohdalta. Nopean skannauksen suunta on kuvissa aina nanoputken pituussuuntaan, jolloin sain nanoputken (x,z)-datan luotettavimmin määritettyä. Etäisyys  $x$  on mitattu portaan reunasta ja korkeus  $z$  näytteen pinnasta. Siirsin profiilit alkamaan samasta pisteestä, jolloin niitä on helpompi vertailla.



Kuva 36. Neljän eri MWCNT:en profiileja eri setpoint:eilla sekä hipaisu- (ylärivi) että kontaktimoodissa (alarivi). Portaan korkeus oli vasemman yläkulman graafissa 46 nm ja muissa 12 nm. Nanoputken halkaisijat olivat 7,9 nm, 2,6 nm (ylärivi vasemmalta oikealle), 4,8 nm ja 4,3 nm (alarivi vasemmalta oikealle).

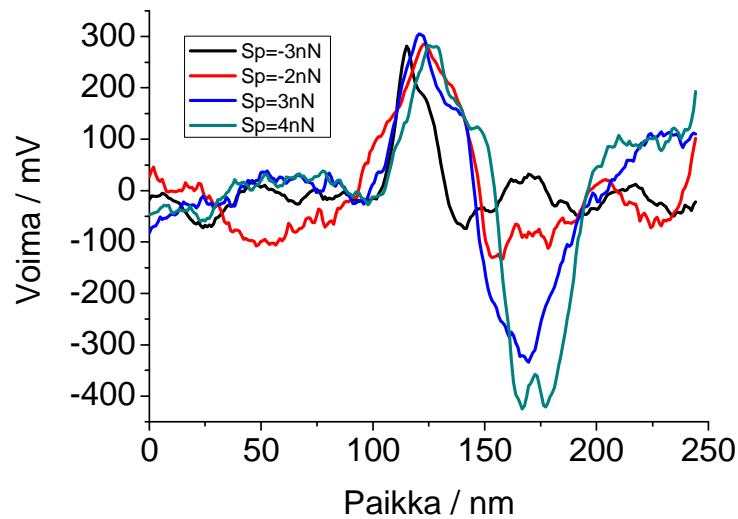
Osittain ilmassa olevien nanohiiliputkien profiilit AFM kuvissa skannattaessa pituus-suuntaan muuttuivat setpoint:ia lisättäessä tai vähennettäessä sekä kontakti että hipaisumoodissa (kuva 36). Lisäämällä setpoint:ia skannausvoima kasvoi ja nanoputki taipui lähemmäs näytteen pintaa. Kuten halkaisijoiden tapauksessa, myös pituussuuntaisille profiileille deformaatiot olivat reversiibeleitä, sillä vähentäessäni setpoint:ia suurimman käyttämäni arvon jälkeen nanoputki palautui mittaustarkkuuden rajoissa alkuperäiseen muotoonsa.

## 10. Lateraalivoimat moniseinäisiä nanohiiliputkia kuvattaessa

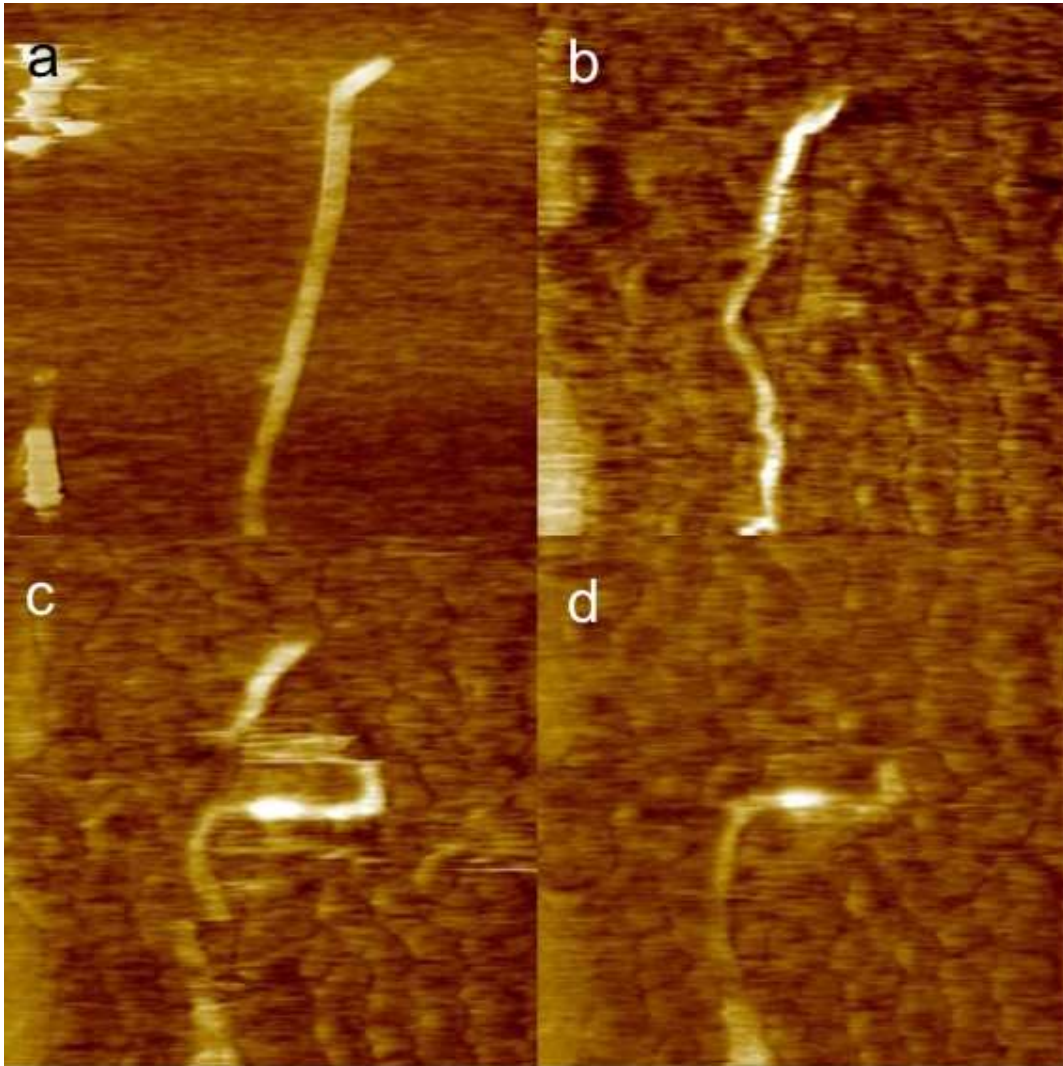
Wong et al. ovat mitanneet lateraalivoimia, joita tarvitaan taivuttamaan  $MoS_2$  pinnalla olevaa molybdeeni disulfidilla toisesta päästään kiinnitettyä MWCNT:ea. He määrittivät voimat etäisyyden kiinnityspisteestä funktiona ja havaitsivat niiden pienenevän etäisyyden kasvaessa. Wong et al. laskivat mittaustulosten perusteella MWCNT:ien Youngin moduleita  $E_{nt}$  kuudelle eri nanoputkelle, joiden halkaisijat vaihtelivat 26 ja 76 nanometrin välillä. He saivat  $E_{nt}$  :n arvoksi  $(1,28 \pm 0,59)$  TPa riippumatta MWCNT:en halkaisijasta. [31]

Nanohiiliputkien manipuloinnista AFM:lla kontrolloiduilla lateraalivoimilla on useita julkaisuja. Esimerkiksi Hertel et al. ovat suoristaneet, taivuttaneet ja kääntäneet  $0,9 \mu\text{m}$  pituisia ja  $80 \text{ \AA}$  halkaisijaista nanoputkea  $20 \text{ nN}$  pinnansuuntaisilla voimilla [32]. Lisäksi Falvo et al. ovat työntäneet ja pyörittäneet nanoputkia sivuttaissuunnassa. [33] [34]

Kuvasin nitridoidulla piipinnalla olevaa MWCNT:ea lateraalivoimamikroskopiolla kontaktimoodissa. Suoritin mittaukset poikittain yli nanoputken eri setpoint:eilla. Mittasin lateraalivoimia myös kolmella eri jousivakioisella palkilla. Havaitsin voimien kasvavan sekä setpoint:in (kuva 37) että jousivakion funktiona. Kasvattamalla setpoint:ia riittävästi on MWCNT:ia mahdollista taivuttaa tai siirtää kokonaan, kuten kuvassa 38. Havaitsin nanoputken liikkuvan piinitridipinnalla huomattavasti helpommin (eli pienemmällä setpoint:illa kuvissa 38c ja 38d) sen jälkeen, kun AFM kärjen aiheuttama lateraalivoima voitti nanoputken ja näytteen välisen van der Waals voiman ja nanoputki lähti liikkeelle (kuva 38b).



Kuva 37. Lateraalivoiman suuruus eri setpoint:eilla kontaktimoodissa.



Kuva 38. Skannasin yli 3,9 nm halkaisijaisen MWCNT:en (kuva a) lisäten setpoint:ia, kunnes nanoputki alkoi liikkua (kuva b). Tämän jälkeen pienensin setpoint:ia reilusti (114,19→15) tyypilliseen arvoonsa kontaktimoodin lateraalivoimamikroskopiassa. Havaitsin nanoputken ensin deformoituvan lisää (kuva c) ja lopuksi katkeavan (kuva d). Skannausalue oli 1,86 $\mu\text{m}$ .

## 11. Yhteenveto

Havaitsin piinitridillä olevien kaaripurkaus-menetelmällä valmistettujen MWCNT:ien painuvan radiaalisessa suunnassa 13–60 prosenttia skannatessani niiden yli AFM:n hii-paisumoodilla. Deformaatiot olivat reversiibeilitä, sillä nanoputket palautuivat takaisin alkuperäiseen muotoonsa kuvatessani niitä lopuksi pienillä skannausvoimilla.

Laskin mitattujen painumien avulla MWCNT:ien radiaaliset Youngin modulit  $E_{nt}$  Hertzin mallilla, jossa sekä AFM kärkeä että nanoputkea on approksimoitu umpinaisella pallolla. Youngin modulit vaihtelivat 0,1 ja 3,4 GPa välillä ja olivat siis kertaluokkaa tai kahta pienempiä kuin grafiitin elastisuusvakio  $C_{33} = 36,5$  GPa. Umpinainen pallo ei

täten ole hyvä approksimaatio MWCNT:elle, vaan myös sen ontto sisus tulisi ottaa huomioon.

Matka  $d$ , jonka nanoputki on ilmassa ollessaan osittain kultaviivalla ja osittain piinitridipinnalla, kasvoi viivan korkeuden  $D_0$  ja nanoputken halkaisijan  $\Theta$  funktiona. Mittausten perusteella saatiin arvio kultaviivojen etäisyydelle  $s=2d$ , jolla MWCNT juuri ja juuri koskettaa näytettä. Teoreettinen malli, jossa otettiin huomioon näytteen ja nanohiiliputken välinen van der Waals vuorovaikutus ja MWCNT:en elastinen voima antoi parhaan sovituksen mittaustuloksiin Youngin modulin ja Hamakerin vakion suhteella  $E/H = 5 \cdot 10^{29}$ .

Skannausvoima vaikutti MWCNT:ien profiileihin niiden laskeutuessa kultaviivalta piinitridipinnalle. Suurilla kärjen ja näytteen välisillä voimilla nanoputken ilmassa oleva osa painui jyrkemmin kohti näytteen pintaa ja nanoputki oli ilmassa lyhyemmältä matkalta kuin pienemmillä voimilla.

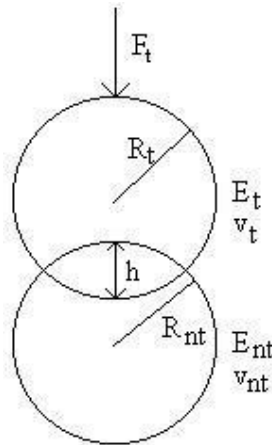
## Liitteitä

### Liite A

### Hertzin malli

Olkoon kaksi kiinteää kappaletta kontaktissa pisteessä, joka ei ole kummankaan kappaleen pinnan singulaarinen piste. Kuvassa 39 on poikkileikkaus kahdesta kappaleesta kontaktipisteen läheisyydessä. Kappaleilla on yhteinen tangenttitaso, joka valitaan nyt  $xy$ -tasoksi. Positiivisen  $z$ -akselin suunta valitaan toisen kappaleen sisään (eli  $z$ -suunta on eri suuntiin eri kappaleissa) ja merkitään koordinaatteja  $z$ :lla ja  $z'$ :lla.

Oletetaan, että kappaleet painetaan yhteen voimalla  $F_t$  ja ne lähestyvät toisiaan lyhyen matkan  $h$ . Tällöin deformaatiota esiintyy alkuperäisen kontaktipisteen läheisyydessä ja kappaleet ovat kontaktissa pieneltä, mutta äärelliseltä alueelta.



Kuva 39. Hertzin malli, jossa palloa painetaan toista, paikallaan olevaa, palloa vasten.

Kahden umpinaisen pallon (säteet  $R_t$  ja  $R_{nt}$ ) tapauksessa kontaktiala on ympyrä, jonka säteelle  $a$  voidaan johtaa yhtälö

$$a = F_t^{1/3} \left( \frac{DR_t R_{nt}}{R_t + R_{nt}} \right)^{1/3}, \quad (\text{A.1})$$

missä

$$D = \frac{3}{4} \left( \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_{nt}^2}{E_{nt}} \right). \quad (\text{A.2})$$

Painuma  $h$  on tässä tapauksessa summan  $R_t + R_{nt}$  ja pallon keskipisteiden etäisyyden erotus, jolle pätee

$$h = F_t^{2/3} \left[ D^2 \left( \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_{nt}} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{A.3})$$

Pallojen lisäksi painuman ja voiman välinen yhteys

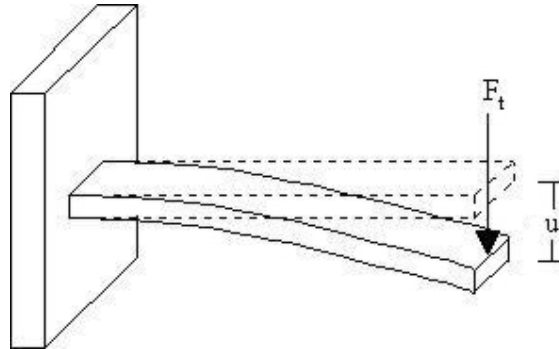
$$h = \text{vakio} \cdot F_t^{2/3} \quad (\text{A.4})$$

pätee myös muille äärellisen kokoisille kappaleille kontaktissa. [35]

Liite B

### Palkin taipuma

Kaavassa (8.7) mainittu palkin taipuma  $u(x)$  (kuva 40) voidaan laskea yksinkertaisen differentiaaliyhtälön avulla, kun oletetaan taipuman olevan pieni ja ettei kappaleen pää-akselin suuntaisia voimia esiinny.



Kuva 40. Palkki taipuu matkan  $u$  voiman  $F_t$  vaikutuksesta.

Tarkastellaan aluksi kokonaisvoiman tasapainoa palkkia vastaan kohtisuorassa suunnassa (kuva 41). Jokaisessa poikkileikkauksessa on kohtisuora voima  $V(z)$ , joka kompensoi ulkoisen voiman  $F_t(z)$  vaikutuksen:

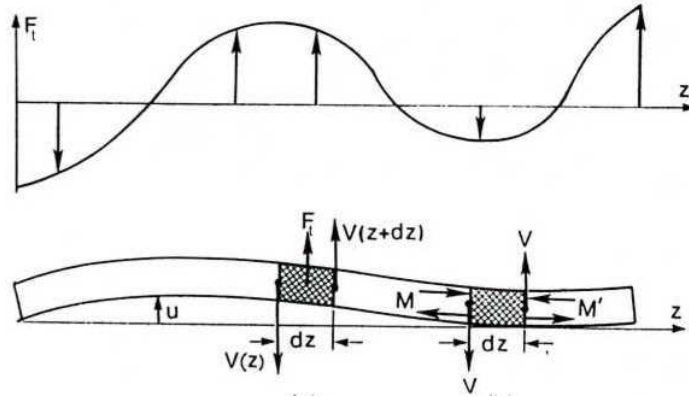
$$dV(z) = V(z + dz) - V(z) = -F_t(z)dz. \quad (\text{B.1})$$

Toisaalta jokaisessa poikkileikkauksessa normaalijännitys aiheuttaa vääntömomentin  $M(z)$ . Pienen poikkileikkauksen  $dz$  tasapainoehto vaatii, että

$$dM(z) \equiv M(z + dz) - M(z) = V(z)dz. \quad (\text{B.2})$$

Yhdistämällä kaavat (B.1) ja (B.2) saadaan

$$\frac{d^2 M(z)}{dz^2} = -F_t(z). \quad (\text{B.3})$$



Kuva 41. Tasapaino  $dz$ :n pituisessa osassa voiman (vasen ruudutettu nelikulmio) tai vääntömomentin (oikealla) vaikuttaessa palkkiin.

Vääntömomentin vaikutuksesta palkki taipuu, eli taipuma  $\theta$  muuttuu  $z$ :n funktiona (kuva 42). Pienille deformaatioille  $\tan \theta \approx \theta$ , jolloin

$$\frac{du(z)}{dz} = \theta. \quad (\text{B.4})$$

Tarkasteltaessa pientä osaa  $\Delta z$  palkista täytyy horisontaalisen kokonaisvoiman olla nol-la. Symmetrisille poikkileikkauksille  $F=0$  viivan täytyy olla keskitasossa, jolle  $x=0$ . Normaalijännityksen jakauma on

$$\epsilon_z \equiv \frac{\Delta w}{\Delta z} = \frac{x d\theta}{dz} = x \frac{d^2 u}{dz^2}. \quad (\text{B.5})$$

Kun muistetaan, että

$$\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (\text{B.6})$$

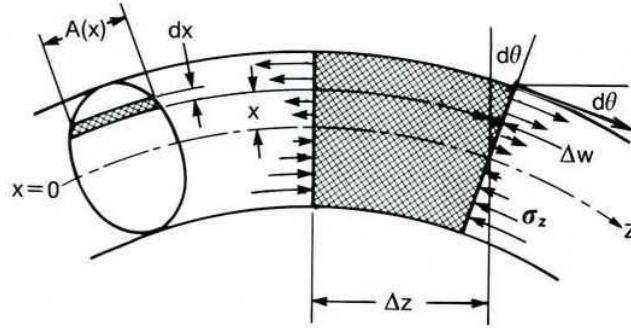
ja jätetään huomiotta leveyden  $A(x)$  kokoonpuristuminen, saadaan poikkileikkaukseen vaikuttavaksi kokonaisvääntömomentiksi

$$M = \frac{d^2 u}{dz^2} E \int A(x) x^2 dx \equiv \frac{d^2 u}{dz^2} EI. \quad (\text{B.7})$$

Yhdistämällä kaavat (B.2) ja (B.7) saadaan differentiaaliyhtälö taipumalle  $u(z)$ :

$$EI \frac{d^4 u(z)}{dz^4} = -F_t(z). \quad (\text{B.8})$$





Kuva 42. Palkki taipuu vääntömomentin vaikutuksesta. Kokonaisvääntömomentti saadaan integroimalla yli palkin poikkileikkauksen.

Yhtälöä voidaan soveltaa voimaan  $F_i$ , joka vaikuttaa yhteen pisteeseen etäisyydellä  $z=L$  origosta. Voima deltafunktion avulla ilmaistuna on siis  $F_i(z) = F_i \delta(z-L)$ . Integroimalla kerran yhtälöä (B.8) saadaan

$$EI \frac{d^3 u(z)}{dz^3} = \begin{cases} F_i; 0 < z < L \\ 0; z > L, z < 0 \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

Integroimalla yhtälöä uudelleen ja käyttämällä ehtoa, että vääntömomentti  $d^2 u/dz^2$  on nolla, kun  $z=L$  saadaan

$$EI \frac{d^2 u(z)}{dz^2} = F_i (z-L). \quad (\text{B.10})$$

Integroimalla yhtälöä vielä kahdesti ja asettamalla  $u=0$  ja  $du/dz=0$ , kun  $z=0$ , pätee, että

$$EI \frac{du(z)}{dz} = \frac{1}{2} F_i z^2 - F_i Lz \quad (\text{B.11})$$

ja

$$EIu(z) = \frac{1}{6} F_i z^3 - \frac{1}{2} F_i Lz^2. \quad (\text{B.12})$$

Taipuma ja kulma pisteessä  $z=L$  ovat täten

$$u(L) = -\frac{F_i L^3}{3EI} \quad (\text{B.13})$$

ja

$$\theta = \left( \frac{du(z)}{dz} \right)_{z=L} = \frac{3}{2} \frac{u(L)}{L}. \quad (\text{B.14})$$

Taipuman lausekkeessa oleva hitausmomentti on

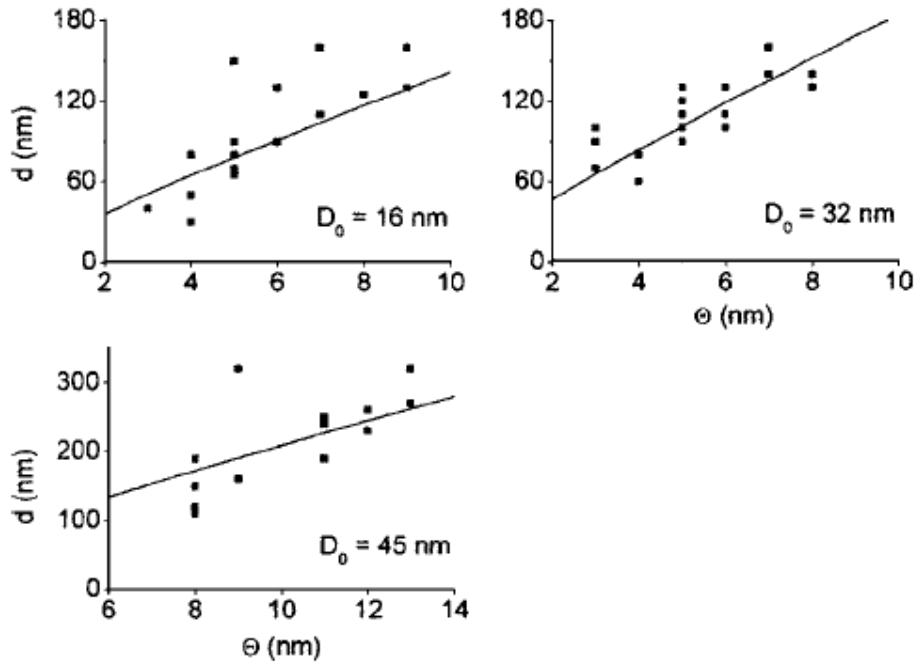
$$I = \frac{bh^3}{12} \quad (\text{B.15})$$

nelikulmaiselle tangolle, jonka leveys on  $b$  ja paksuus  $h$ . [36]

Liite C

### MWCNT:ien taipumat halkaisijan ja portaan korkeuden funktiona

Mittasimme AFM:llä nanohiiliputkien profiileja, kun putki laskeutui kullasta valmistetun portaan päältä piioksidipinnalle (kuva 33). Määritimme matkan  $d$ , jonka CNT on ilmassa ennen kuin koskettaa näytteen pintaa, nanoputkien halkaisijoiden  $\Theta$  ollessa (3-13)nm. Portaiden korkeudet  $D_0$  olivat 16, 32 ja 45 nm. Mittaustulokset ovat kuvassa 43.



Kuva 43. Matka  $d$ , jonka MWCNT on ilmassa laskeutuessaan kultaviivalta piioksidipinnalle, nanoputken halkaisijan  $\Theta$  funktiona erikorkuisille kultaviivoille.

Nanoputken taipumasta tehtiin myös teoreettinen malli, jossa yhden tai useamman kultaviivan päällä olevaan CNT:een vaikuttavat taipuman elastinen voima sekä näytteen ja nanoputken välinen vdW vuorovaikutus. Olettamalla, että CNT taipuu vain  $xy$ -tasossa (ei vääntömomenttia) ja että nanoputken jännitys on pieni, saadaan profiiliksi

$$y(x) = D_0 \left[ 3 \left( \frac{x}{d} \right)^2 - 2 \left( \frac{x}{d} \right)^3 \right]. \quad (\text{C.1})$$

Teoreettisten ( $\Theta, d$ )-käyrien määrittämiseksi tarvitaan lausekkeet sekä elastiselle että van der Waals voimalle. Elastinen energia tangolle, jonka poikkileikkaus on ympyrä, on

$$E_{el} = \frac{\pi ER^4}{8} \int_0^d \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right)^2 dx. \quad (C.2)$$

Van der Waals voima ja energia saadaan integroimalla näytteen ja nanoputken infinitesimaalisen pienen siivun atomien välistä attraktiivista vdW energiaa. Tämä lauseke integroidaan edelleen putken ilmassa olevaa osaa pitkin. Olettamalla, että vuorovaikutus on additiivinen, saadaan vdW energiaksi

$$dE_{vdw} = \frac{Hdx}{6} \frac{R^2}{[y(y+2R)]^{3/2}}. \quad (C.3)$$

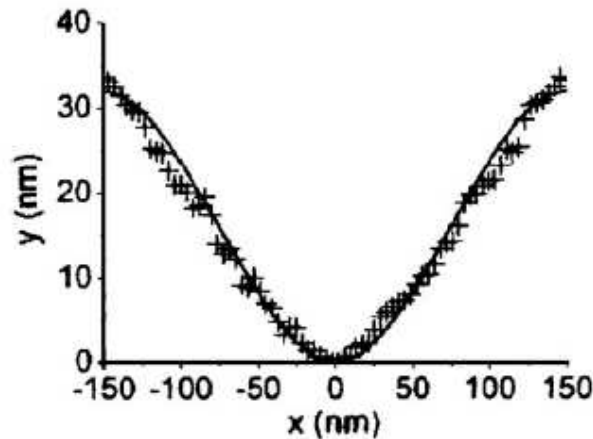
Elastinen ja vdW voima saadaan nyt kaavoista (C.2) ja (C.3). Arviot voimille riippuvat Hamakerin vakion ja Youngin modulin valinnoista. Taulukossa IV on laskettuja voimia yhdeksälle eri putkelle, kun Hamakerin vakio on  $1 \cdot 10^{-19}$  J ja Youngin moduli 1 TPa.

Taulukko IV. Yhdeksän eri MWCNT:en (halkaisijat  $\Theta$ ) AFM:lla mitatut matkat  $d$  sekä kaavoista (C.2) ja (C.3) määritetyt elastiset ja van der Waals voimat. Taulukossa ovat myös kaavalla (C.4) lasketut uloimman kuoren maksimijännitykset  $u_{\max}$  nanohiiliputken vapaan osan päätepisteissä.

Tube	$\Theta$ (nm)	$d$ (nm)	$F_{el}$ (nN)	$F_{vdw}$ (nN)	$u_{\max}$
$D_0 = 16$ nm					
A	4	30	89	0.2	21
B	5	80	11	0.6	3.7
C	9	140	22	1.4	2.2
$D_0 = 32$ nm					
D	5	120	6.8	0.7	3.3
E	6	140	8.9	0.8	2.9
F	7	150	13	1.0	3.0
$D_0 = 45$ nm					
G	8	150	32	0.9	5.1
H	12	230	45	1.7	3.3
I	13	295	29	2.3	2.1

Taulukosta IV nähdään, että näillä H:n ja E:n arvoilla elastiset voimat ovat suurempia kuin vdW voimat. Kuitenkin voimatasapainon saavuttamiseksi riittää saada suhde E/H

oikeaksi. Laskuissa käytetty suhde oli  $E/H = 10^{12}/10^{-19} = 10^{31}$ . Parhaan sovituksen kuvan 44 kokeellisiin tuloksiin antoi suhde  $E/H = 5 \cdot 10^{29}$ .



Kuva 44. Kahden kultaviivan välissä olevan nanoputken mitattu profiili (+) sekä kaavan (C.1) mukainen sovitus mittauspisteisiin (-).

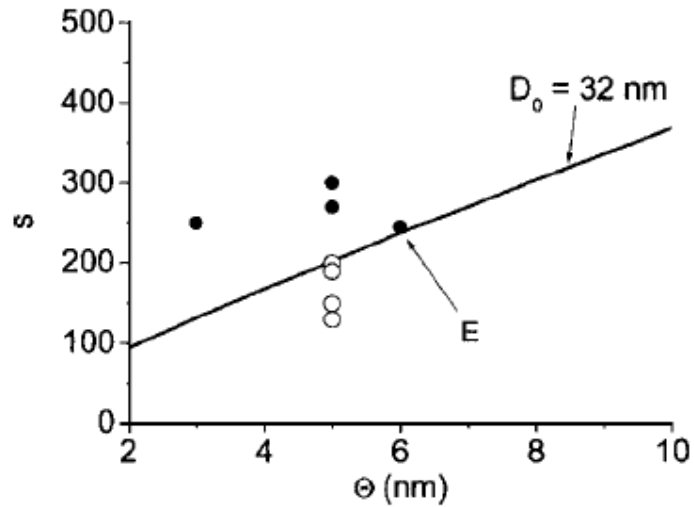
Ainoa nolasta poikkeava komponentti yksinkertaisessa taivutuksessa on pitkin putken akselia. Tässä mallissa nanoputken taipuma aiheutuu materiaalin painumasta koverilla ja venymistä kuperilla alueilla. Merkitään jännitystä tangon reunoilla, jossa se on suurimmillaan,  $u(x)$ :llä. Tällöin  $u(x)$  saadaan laskettua tangon kaarevuuden  $r$  avulla:

$$u(x) = \Theta/2r. \quad (\text{C.4})$$

Kaarevuus  $r$  saadaan kaavasta (C.1) ja sillä on ääriarvot kohdissa  $y=0$  (minimi) ja  $y=d$  (maksimi), joten suurimmat jännitykset ovat nanoputken ilmassa olevan osan alku- ja loppupäässä.

Olettamalla CNT:en venymän olevan täysin kimmoinen saadaan nanoputken kaarevuus yhtälöstä (C.4), josta edelleen uloimman kuoren maksimijännitys  $u_{\max}$  nanohiiliputken vapaan osan päätepisteissä (taulukko IV). Lähes kaikille tutkituille CNT:ille (halkaisijat 3-13 nm)  $u_{\max}$  olivat alle 5 %, jota yleisesti pidetään rajana, jonka jälkeen plastiset muodonmuutokset alkavat.

Kultaviivojen välinen etäisyys  $s$ , jolla nanoputki juuri ja juuri koskettaa näytteen pintaa, voidaan laskea  $D_0$ :n ja  $\Theta$ :n avulla, kun oletetaan, että  $s=2d$ . Kuvassa 45 on esitetty teoreettinen  $(\Theta, s)$ -kuvaaja sekä kokeellisia tuloksia, kun viivan korkeus on 32 nm. Kokeellisissa tuloksissa nanoputki joko koskettaa näytettä (mustat ympyrät) tai on kokonaan ilmassa (valkeat ympyrät). [30]



Kuva 45. Laskettu pienin etäisyys  $s$  kahdelle kultaviivalle, jolloin MWCNT vielä koskettaa näytteen pintaa viivojen välissä. Ympyrät ovat mittauspisteitä, joissa nanoputki joko koskettaa näytteen pintaa (musta ympyrä) tai on kokonaan ilmassa (valkea ympyrä). Nanoputki E, jonka profiili on kuvassa 44, on merkitty kuvaan.

## Kirjallisuutta

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, Lontoo, 1999.
- [2] S. Iijima. Nature (London) 354 56 1991.
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego, California, 1996.
- [4] Jie Liu, Shoushan Fan, Hongjie Dai. Recent Advances in Methods of Forming Carbon Nanotubes. Mrs Bulletin 244, 2004.
- [5] Hugh D. Young, Roger A. Freedman. University Physics with Modern Physics 10<sup>th</sup> edition. Addison-Wesley Publishing Company, Yhdysvallat, 2000.
- [6] Rodney S. Ruoff, Dong Qian, Wing Kam Liu. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. C. R. Physique 4 993 2003.
- [7] Min-Feng Yu, Tomasz Kowalewski, Rodney S. Ruoff. Investigation of the Radial Deformability of Individual Carbon Nanotubes under Controlled Indentation Force. Physican Review Letters 85 7 1456 2000.
- [8] Dimension 3100 Scanning Probe Microscope, Installation Manual, Software Version 4.43C. Digital instruments/Veeco metrology Group, 2003.
- [9] R. Howland, L. Benatar. A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy. Park Scientific Instruments, Yhdysvallat, 1996.
- [10] Scanning Probe Microscopy, Training Notebook, Software Version 3.0. Digital instruments/Veeco metrology Group, 2003.
- [11] XE-100, High Accuracy Small Sample SPM, User's Manual, Version 1.0. PSIA Corporation, 2002.
- [12] Closed Loop XY Dimension Head, Digital instruments/Veeco metrology Group, 2002.
- [13] XEP, Data Acquisition Program for XE series SPM, Software Manual, Version 1.5. PSIA Corporation, 2004.
- [14] PSIA Corporation (<http://www.psiainc.com>)
- [15] Budget Sensors (<http://www.budgetsensors.com>)
- [16] Probes Catalog, Digital instruments/Veeco metrology Group, 2005.

- [17] Huang Wenhao, Chen Yuhang. Some Effects on SPM Based Surface Measurement. *Journal of Physics: Conference Series* 13 44 2005.
- [18] Joanke Graveland-Bikker. Self-assembly of hydrolysed  $\alpha$ -lactalbumin into nanotubes. Universiteit Utrecht. ISBN-10: 9090198555, ISBN-13: 9789090198555.
- [19] Vincenzo Lordi, Nan Yao. Radial Compression and Controlled Cutting of Carbon Nanotubes. *Journal of Chemical Physics* 109 6 2509 1998.
- [20] I. Palaci, S. Fedrigo, H. Brune, C. Klinke, M. Chen, E. Riedo. Radial Elasticity of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 94 175502 2005.
- [21] Jie Tang, Lu-Chang Qin, Taizo Sasaki, Masako Yudasaka, Akiyuki Matsushita, Sumio Iijima. Compressibility and Polygonization of Single-Walled Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure. *Physical Review Letters* 85 9 1887 2000.
- [22] Alvaro San Paulo, Ricardo Garcia. Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy. *Physical Review B* 64 193411 2001.
- [23] Ricardo Garcia, Alvaro San Paulo. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. *Physical Review B* 60 7 4961 1999.
- [24] J. P. Aime, R. Boisgard, L. Nony, G. Couturier. Influence of noncontact dissipation in the tapping mode: Attempt to extract quantitative information on the surface properties with the local force probe method. *Journal of Chemical Physics* 114 11 4945 2001.
- [25] S. I. Lee, S. W. Howell, A. Raman, R. Reifenger. Nonlinear dynamic perspectives on dynamic force microscopy. *Ultramicroscopy* 97 185 2003.
- [26] J. David, N. Cheeke. *Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves*. CRC Press, Kanada.
- [27] I. Alexandrou, H. Wang, N. Sano, G. A. J. Amaratunga. Structure of carbon onions and nanotubes formed by arc in liquids. *Journal of Chemical Physics* 120 2 1055 2004.
- [28] Tobias Hertel, Robert E. Walkup, Phaedon Avouris. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. *Physical Review B* 58 20 13870 1998
- [29] Weidian Shen, Bin Jiang, Bao Shan Han, Si-shen Xie. Investigation of the Radial Compression of Carbon Nanotubes with a Scanning Probe Microscope. *Physical review letters* 84 16 3634 2000.
- [30] T. Walkeajärvi, J. Lievonen, M. Ahlskog, J. Åström, A. Koshio, M. Yudasaka, S. Iijima. Bending of multiwalled carbon nanotubes over gold lines. *Journal of Applied Physics* 98 104301 2005.

- [31] Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, Charles M. Lieber. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science* 277 1971 1997.
- [32] Tobias Hertel, Richard Martel, Phaedon Avouris. Manipulation of Individual Carbon Nanotubes and Their Interaction with Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* 102 910 1998.
- [33] M. R. Falvo, R. M. Taylor, A. Helsen, V. Chi, F. P. Brooks Jr., S. Washburn, R. Superfine. Nanometre-scale rolling and sliding of carbon nanotubes. *Nature* 397 236 1999.
- [34] M. R. Falvo, J. Steele, R. M. Taylor, R. Superfine. Gearlike rolling motion mediated by commensurate contact: Carbon nanotubes on HOPG. *Physical Review B* 62 16 10665 2000.
- [35] L. D. Landau, E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon Press, Bristol, England, 1963.
- [36] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, New York, Oxford, 1993.