

## Si 表面间水平碳纳米管束的分子动力学模拟研究\*

李瑞<sup>1)†</sup> 胡元中<sup>2)</sup> 王慧<sup>2)</sup>

1) (北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2) (清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2010年2月6日收到; 2010年4月17日收到修改稿)

本文采用分子动力学模拟方法研究了 Si 表面间单壁水平碳纳米管束 SWCNT (10, 10) 的变形和摩擦特性. 系统在弛豫平衡后, 首先对碳纳米管束施加压力至碳纳米管或 Si 表面结构破坏. 之后在无压力和高压力两种情况下使上表面沿水平方向做剪切运动以研究碳纳米管束的摩擦特性. 结果表明, 由于碳纳米管的柔韧性, 碳纳米管束在加载过程中出现明显变形, 但直至 3.8 GPa 高压下并无结构破坏. 系统无压力时 SWCNT (10, 10) 在原地轻微随机滚动, 压力为 3.8 GPa 时, 碳纳米管束出现了整体的轻微滑动, 同时伴随无规律的轻微滚动, 两种情况下系统均表现为低摩擦力. 低摩擦的原因在于结构完整的碳纳米管表面无悬挂键, 与 Si 表面间仅存在范德华力作用, 因此无缺陷的碳纳米管可望作为性能优异的润滑剂或润滑添加剂.

**关键词:** 碳纳米管束, 摩擦, 分子动力学模拟

**PACS:** 61.48.De, 68.35.Af, 02.70.Ns

## 1. 引言

自 1991 年 Iijima<sup>[1]</sup> 发现碳纳米管以来, 由于其具有优异力学、电学特性等引起了研究者的广泛关注. 研究表明单壁碳纳米管轴向杨氏模量可达 1 TPa, 但其径向杨氏模量很低而易于剪切. 众所周知碳材料因具有优异的摩擦性能而被广泛应用, 如石墨作为固体润滑剂已成功应用于众多领域. 碳纳米管作为一种碳材料, 并具有高强度易剪切的特性, 许多研究者预测它在摩擦学领域具有广阔的应用前景, 如有研究者估计碳纳米管的摩擦特性可能为纳米机械提供一种新的机遇, 也有人期望碳纳米管有可能作为下一代纳米尺度微电子器件的固体润滑剂<sup>[2]</sup>.

已有研究者从实验、模拟两方面对碳纳米管的摩擦特性进行了研究. Dickrell 等<sup>[3,4]</sup> 采用微摩擦计对多壁碳纳米管薄膜和多壁碳纳米管垂直阵列的无磨损摩擦性能进行了测量, 结果表明多壁碳纳米管薄膜的摩擦系数约为 0.09, Miyoshia 等<sup>[5]</sup> 在真空中测量高温石墨化后的碳纳米管制备的薄膜与氧

化锌-氧化钇稳定氧化锆的摩擦系数为 0.01. 同时许多研究者将碳纳米管作为润滑添加剂进行研究也得到了良好的结果<sup>[6,7]</sup>. 但 Sinnott 等<sup>[8]</sup> 模拟了碳纳米管束在金刚石 (1, 1, 1) 表面的摩擦时却得到了较高的数值, 与实验结果并不一致.

碳纳米管摩擦特性机理的研究对推动其在摩擦学领域的应用具有重要意义, 同时也能够对其他研究者的实验结果给出合理的解释. 本文的研究目的即在于探索碳纳米管低摩擦特性的机理. 模拟中以单壁水平碳纳米管束和实验中常用的 Si 表面组成的系统为研究对象, 研究了加氢饱和的 Si (1, 1, 0) 表面间单壁水平碳纳米管束的变形和摩擦规律, 同时也对其他研究者的实验结果给出合理的解释.

## 2. 模型和模拟方法

本文采用等温分子动力学方法<sup>[9]</sup> 进行研究. 运用第二代 REBO 势函数<sup>[10]</sup> 描述 C、H 原子间的成键作用, 它是目前描述 C—C, C—H 键相互作用时应用较广泛的一种多体势. 采用 Tersoff 势函数<sup>[11]</sup> 描述 Si、H 原子间的成键作用, 并采用经典 L-J 势函数描

\* 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 50675111); 北京市自然科学基金 (批准号: KZ201010005002) 资助的课题.

† E-mail: lirui@ustb.edu.cn

述碳纳米管与上下表面间的范德华力作用,参数  $\epsilon$  (势阱深度)和  $\sigma$  (原子核半径)的数值可见于其他文献中<sup>[12,13]</sup>. 系统温度为常温 300 K,采用广义 Langevin 动力学方法控制温度,计算步长为 0.2 fs. 在平行于 Si 表面的方向采用二维周期性边界条件.

模拟系统的正视图如图 1 所示,系统由单壁碳纳米管束和加氢饱和的上下 Si(1,1,0) 面组成, Si 表面最外层的原子固定以模拟大块固体,内层原子作热运动. 碳纳米管间间距为 3.4 nm. 由于 Si 晶格常数与石墨晶格常数之比为无理数,而体系采用了周期性边界,模拟时在 X, Y 方向上对 Si 表面均施加了微小的压应变,应变率控制在 3% 以内. 最后上下表面的大小为  $50.8 \text{ \AA} \times 36.9 \text{ \AA}$ ,共包含 6120 个原子.

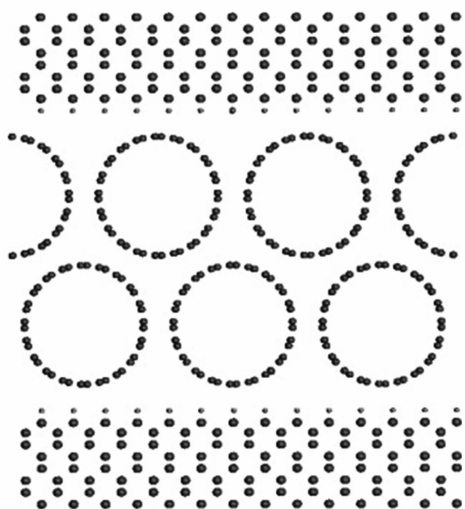


图1 系统模型图

模拟过程共分为两部分. 在每一部分的初始阶段,均使系统弛豫至平衡状态. 第一部分为系统加载模拟. 在系统弛豫平衡之后,将上表面中固定层原子以每步  $0.03 \text{ \AA}$  向下移动,每次移动之后,均让系统弛豫 500 步至平衡态,之后重复上述移动-弛豫过程,直至系统结构破坏. 在弛豫平衡过程的后 100 步内对上表面固定层原子的受力进行统计平均,得到碳纳米管束所受的侧向力和法向压力数值. 第二部分为剪切滑动模拟,首先选取第一部分模拟中的典型加载情况,之后使系统的上表面以恒定的速度  $100 \text{ m/s}$  沿 X 方向对碳纳米管束进行剪切,统计碳纳米管束所受摩擦力和法向压力数值,并观察其在剪切过程中的运动行为.

### 3. 结果及讨论

图 2 所示为系统加载过程中碳纳米管所受法向压力随时间变化的曲线. 系统弛豫和加载过程共历时 70 ps,加载位移为  $18 \text{ \AA}$ . 在弛豫平衡阶段即 0—10 ps 间,法向压力在零附近波动,系统无载荷. 加载开始后的 10—60 ps 阶段,法向力随加载位移总体呈上升趋势,因为碳纳米管具有很强的柔韧性,压力上升趋势缓慢. 60 ps 后,碳纳米管的变形达到极限,在范德华排斥力作用下,法向压力数值急剧上升. 约 70 ps 时,高压下的 Si 表面结构发生了破坏,加载过程停止.

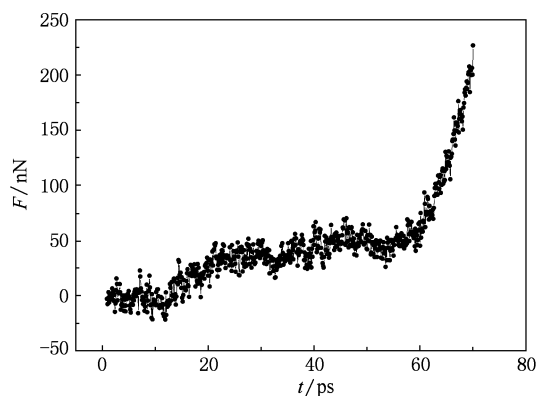


图2 碳纳米管束加载过程所受的法向压力

在加载过程中,碳纳米管束随着上表面逐渐向下移动不断调整构型,系统结构发生了明显改变. 系统在三个典型时刻  $t = 10, 60, 70 \text{ ps}$  的构型如图 3(a), (b), (c) 所示. 在第一个典型时刻  $t = 10 \text{ ps}$  时,系统处于无载荷平衡状态,单根碳纳米管受四周碳纳米管与 Si 表面的范德华力的作用,基本保持圆柱构型;加载过程开始后,碳纳米管由于具有很强的柔韧性,开始出现变形以适应与上表面间空间距离的变化,从最初的圆形变为椭圆形,再变为近似履带形,并且碳纳米管间也不再保持规则排列的结构,而是如图 3(b) 所示,出现了相互挤压的现象. 在  $t = 70 \text{ ps}$  时,随着载荷持续增加, Si 上下表面的结构均出现破坏,加载过程停止. 在加载停止之前,碳纳米管的结构没有出现破坏. 这一结果也表明,由于碳纳米管的强柔韧性和高杨氏模量,其能够承受很高的压力而不发生结构破坏.

加载模拟结束后,我们选取两种系统结构发生破坏前的两种典型情况  $t = 10 \text{ ps}, 60 \text{ ps}$  进行剪切摩

擦模拟,这两种情况分别对应法向无载荷的初始弛豫平衡状态以及系统受高压但无结构破坏的状态.图4(a),(b)分别为两种情况下碳纳米管所受的侧向力曲线.可以看出,图4(a),(b)呈现出类似的特性,在 $t=0-50$  ps间,即剪切初始阶段,碳纳米管所受的侧向力起伏较大,总体平均值为负,与上表面的移动方向相反.剪切力稳定后,即50 ps后的时间内,侧向力曲线趋于稳定.对稳定后的侧向力取平均值,得到无载荷和受压下的平均摩擦力分别为

0.7 nN 和 3 nN.对更长时段的侧向力做平均,平均摩擦力数值变化很小.因此可以看出,压力越大,摩擦力越大,但在受高压时摩擦力的数值依然很小.第二种情况下碳纳米管所受法向力曲线如图5所示,平均法向力约为72 nN,碳纳米管束所受压力约为3.8 GPa,此时相应的摩擦系数约为0.04.与目前多壁碳纳米管膜(石英衬底,摩擦对副:氧化锌-氧化钇稳定氧化锆)摩擦磨损实验中得到最小摩擦系数约0.01在量级上一致<sup>[5]</sup>.

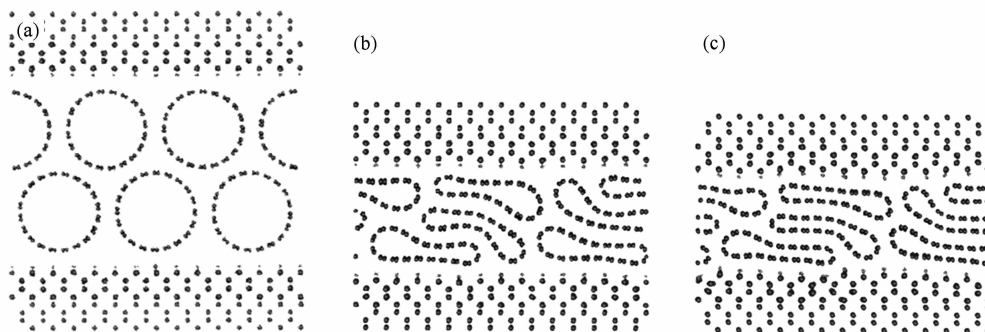


图3 典型时刻的系统构型图 (a)  $t=10$  ps, 平衡状态; (b)  $t=60$  ps; (c)  $t=70$  ps

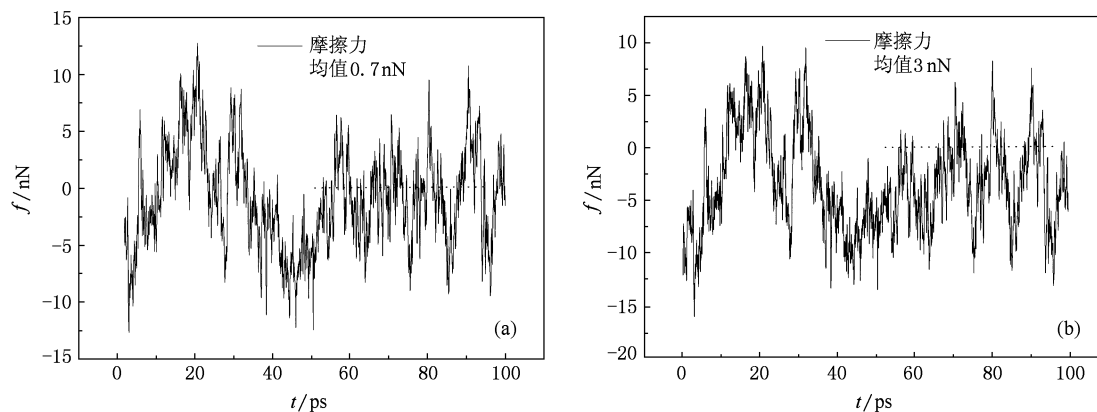


图4 碳纳米管所受侧向力曲线 (a)  $t=10$  ps, 平衡状态; (b)  $t=60$  ps

在剪切滑移动力学模拟过程中,无压力情况下碳纳米管在Si表面间大体作轻微的随机滚动.系统处于高压情况下碳纳米管束出现了明显的变形,当上表面高速剪切时碳纳米管束出现了整体的轻微滑动,同时伴随着无规律的轻微滚动,即没有出现其他研究者在单根碳纳米管研究中发现的明显滚动现象.但在两种情况下均得到了低摩擦的结果.

Sinnott等<sup>[8]</sup>等在模拟碳纳米管与金刚石间的摩擦特性时认为在13.7 GPa的高压力下碳纳米管的结构发生了破坏,管壁出现悬挂键,碳纳米管束

间、碳纳米管与基底间均出现相互交联的成键行为.当剪切滑动发生时,即出现化学键的断裂与形成过程,导致了较高的摩擦力.本文中采用的基底为实验中常用的材料Si, Si材料脆性强,在高压易产生破坏.但Si基底结构破坏之前,在3.8 GPa的高压下碳纳米管管壁结构完整,碳纳米管束间、碳纳米管与基底间并未出现成键行为,系统表现为低摩擦力.我们认为低摩擦力的原因在于结构完整的碳纳米管表面没有悬挂键,与Si表面仅存在范德华力的弱相互作用.

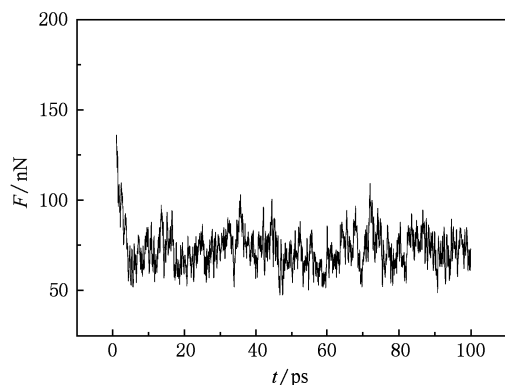


图5 高压下碳纳米管在剪切过程中所受的法向力

Sinnott 等模拟的系统中既存在范德华力作用,也存在共价键的形成断裂作用.与本文的模拟结果相比较,可以看出两种作用对摩擦力数值的影响差异悬殊,高摩擦主要来自于共价键的形成和断裂的过程,范德华力作用引起的摩擦力很小.在科学实验和实际应用中,系统法向压力的数值多在 10 GPa

以下,碳纳米管与界面间相互作用主要表现为范德华力,因而在碳纳米管用作固体润滑剂或添加剂的实验中,均得到了良好的结果.

#### 4. 结 论

本文采用分子动力学模拟的方法研究了单壁水平碳纳米管束在 Si 表面间的加载和剪切摩擦过程.结果表明碳纳米管具有强柔韧性,在加载过程中随压力的增大构型逐渐从圆形变为椭圆形直至最后为履带型,能够承载很高的压力而不发生结构破坏,承载性好.结构完整的碳纳米管表面没有悬挂键,与 Si 材料上下表面间仅存在范德华力,不存在共价键作用,因此在与表面间发生剪切滑移时,不存在成键和断键的过程,摩擦系数很小,与现有的实验结果相符.碳纳米管良好的承载性和界面间的摩擦特性预示其用作润滑剂或添加剂时将具有良好的性能.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Falvo M R, Taylor R M, Helsen A, Chi V, Brooks Jr F P, Washburn S, Superfine R 1999 *Nature* **397** 236
- [3] Dickrell P L, Sinnott S B, Hahn D W, Raravikar N R, Schadler L S, Ajayan P M, Sawyer W G 2005 *Tribol. Lett.* **18** 59
- [4] Dickrell P L, Pal S K, Bourne G R, Muratore C, Voevodin A A, Ajayan P M, Schadler L S, Sawyer W G 2006 *Tribol. Lett.* **24** 85
- [5] Miyoshia K, Street Jr K W, Vander Wal R L, Andrews Rodney, Sayir Ali 2005 *Tribol. Lett.* **19** 191
- [6] Chen C S, Chen X H, Xu L S, Yang Z, Li W H 2005 *Carbon* **43** 1660
- [7] Peng Y T, Hu Y Z, Wang H 2006 *Tribol. Lett.* **25** 247
- [8] Ni B, Sinnott S B 2001 *Surf. Sci.* **487** 87
- [9] Li R, Hu Y Z, Wang H, Zhang Y J 2006 *Acta Phys. Sci.* **55** 5455 (in Chinese) [李 瑞、胡元中、王 慧、张宇军 2006 物理学报 **55** 5455]
- [10] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S A, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys.: Condens Matter.* **14** 783
- [11] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [12] Girifalco L A, Hodak I, Lee R A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13101
- [13] Matyushova D V, Schmid R 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 8627

## Molecular dynamics simulation on carbon nanotube bundles sandwiched between Si surfaces \*

Li Rui<sup>1)†</sup> Hu Yuan-Zhong<sup>2)</sup> Wang Hui<sup>2)</sup>

1) (*School of Mechanical Engineering, University of Science & Technology Beijing 100083, China*)

2) (*State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 6 February 2010; revised manuscript received 17 April 2010)

### Abstract

Distortion and friction of bundle of SWCNT (10, 10) sandwiched between two hydrogen-terminated Si (1, 1, 0) surfaces are investigated by molecular dynamics simulation. After reaching the equilibrium state, a compressive force is applied to the carbon nanotubes until structural destruction appears on carbon nanotubes or substrates. Friction of the system is then investigated when the upper substrate slides along  $X$  direction under no load and high load conditions. Distortion of carbon nanotubes can be observed during loading process and no structural destruction occurs even under the pressure as high as 3.8 GPa because of their flexibility. Bundles of SWCNT (10, 10) roll randomly and slightly under no pressure condition, but exhibit slide-and-roll combined motion under 3.8 GPa pressure. The results also show relatively low lateral forces in both cases. The low friction is attributed to the relatively weak Lennard-Jones interaction between substrate and carbon nanotubes with no hanging bond. Excellent performance is therefore expected when carbon nanotubes without defects are used as lubricant or additives.

**Keywords:** carbon nanotube bundles, friction, molecular dynamics simulation

**PACS:** 61.48. De, 68.35. Af, 02.70. Ns

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50675111) and the Natural Science Foundation of Beijing (Grant No. KZ201010005002).

† E-mail: lirui@ustb.edu.cn