

碳纳米管从硅基板上剥离的拉伸分子动力学模拟研究*

彭德锋¹⁾²⁾ 江五贵^{2)†} 彭川²⁾

1) (南昌航空大学飞行器工程学院, 南昌 330063)

2) (南昌航空大学航空制造工程学院, 南昌 330063)

(2011年11月3日收到; 2011年12月7日收到修改稿)

采用拉伸分子动力学方法研究了单壁碳纳米管 (8, 8) 在室温下从硅基板上被剥离的过程. 当碳纳米管 (CNT) 在硅基底上被剥离时, 剥离距离和理想弹簧所测平均剥离力之间呈现一定规律的关系曲线, 并出现了较大的正、负峰值. 比较了不同剥离速度下的平均剥离力, 并拟合了其峰值与速度的关系. 拉伸分子动力学模拟结果显示, 所需剥离力的最大值与速度之间呈现一定的线性关系, 模拟结果同生物物理学上类似的剥离实验结果符合较好, 但相比于高分子, CNT 和硅 (Si) 组成的界面吸附性能更强. 讨论了碳纳米管长度、半径及缺陷对剥离过程的影响, 研究表明: 所需最大的剥离力与 CNT 的长度无关, 但随 CNT 半径的增加, 需要的最大剥离力线性增加; 5-7-7-5 缺陷对剥离力最大值影响较小, 而半径变化缺陷会削减最大剥离力. 在原子尺度对未来的试验进行了理论预测, 为碳纳米管在硅微电子工业中的应用提供了理论基础.

关键词: 碳纳米管, 拉伸分子动力学, 剥离

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

1 引言

随着超大规模集成电路特征尺寸的不断缩小, 当前的工艺技术已进入纳米阶段. 互连导线等的特征尺寸减小到纳米尺度时, 出现了一系列新的科学问题, 对材料制备、分析技术等带来了新的挑战. 铜互连将面临诸多的问题, 包括尺度效应和稳定可靠性等问题. 利用互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺实现的铜互连, 是实现更快芯片所面临的主要瓶颈. 碳纳米管代替铜丝作为互连线在高密度三维微电子封装穿透硅通孔技术中具有很大的潜在优势和应用前景^[1-3]. 因此, 碳纳米管/硅 (CNT/Si) 界面结构的吸附性能研究显得尤为重要.

碳纳米管以其优越的力学和电学性能, 自 1991 年被 Iijima^[4] 发现以来, 作为一种优异的新型材料, 已经引起了学者们的广泛关注. 由于实验条件的

限制, 研究纳米尺度下结构的力学特性一直以来较难从原子尺度进行实时的试验测试. 分子动力学的产生, 使原本很难实现的微观物理实验变得简易化. 李瑞等^[5] 利用分子动力学方法研究了硅表面间 CNT 束的抗压性能, 随着法向压力的增加, 硅板结构破坏时, CNT 的形态也未完全破坏, 并测得法向压力高达 2.5×10^5 pN, 这充分证实了 CNT 具有强柔韧性. Chowdhury 和 Okabe^[6] 用分子动力学方法模拟了 CNT 从聚合物中抽出的过程, 他们发现, 随着抽出距离的增加, 整体的势能由波动增长变为趋于稳定值. 拉伸分子动力学^[7-9] 是最近发展起来的一项新的计算机模拟技术, 这种方法以传统的分子动力学为基础, 并模仿原子力显微镜 (AFM)^[10,11] 或单分子力谱 (SMFS)^[12-14] 技术, 用一个虚拟的理想弹簧来代替常用的加载, 并记录下实时参数. 生物物理学上曾将该技术用于诱导生物分子或高分子, 其结果可以直接对比实验, 并可

* 国家自然科学基金 (批准号: 10902048 和 11162014) 资助的课题.

† E-mail: jiangwugui@nchu.edu.cn

以完成目前实验条件下无法完成的理想实验. 王禹和章林溪^[15]基于拉伸分子动力学方法研究了高分子单链从吸附层被拉伸的过程, 发现平均拉伸力与拉伸距离的曲线上出现了平台效应, 在拉伸速度 $v = 0.5 \text{ \AA/ps}$ 时, 第一平台力为 200 pN ; 第二平台力为 100 pN . Büyüköztürk 等^[16]采用拉伸分子动力学方法模拟了环氧树脂单分子链从二氧化硅基底上撕裂与剪切的过程, 拟合出的最大拉伸力与拉伸速度的关系呈线性. Shi 等^[17]模拟了 DNA 分子从基板上剥离的过程, 分析了剥离角度与最大剥离力的关系. 以上学者研究所涉及的均为完美型 CNT, 但实际制备的 CNT 往往存在缺陷, 如 Jiang 等^[18]研究的 5-7-7-5 缺陷和 Qin 等^[19]研究的半径变化缺陷. 因此, 研究缺陷对 CNT/Si 界面结构吸附性能的影响具有重要的科学意义和应用价值. 综上所述, 目前有关 CNT 的研究成果颇多, 但从原子尺度研究 CNT 从硅基底上剥离的整体过程, 目前尚未见有系统的报道.

基于此, 本文的研究目的在于从原子尺度上探索 CNT/Si 界面的吸附性能. 采用拉伸分子动力学法模拟单根碳纳米管从硅基板上剥离的整个过程, 结合统计平均的思想, 重点分析剥离速度、CNT 长度、半径及 5-7-7-5 缺陷和半径变化缺陷对剥离所需最大剥离力的影响.

2 建模以及模拟方法

采用等温拉伸分子动力学模拟方法进行研究, 单壁碳纳米管 (SWCNT) 和硅 (Si) 的界面结构如图 1 所示. CNT 和 Si (100) 面垂直接触, 初始状态间距设置为 5.0 \AA . 在加载之前对系统弛豫 12000 步达到平衡状态, 弛豫后碳纳米管与硅基底之间的距离为 2.25 \AA . 硅基板长 324.503 \AA , 宽 117.767 \AA , 厚 6.789 \AA , 共计 15660 个原子 (图 2, 3).

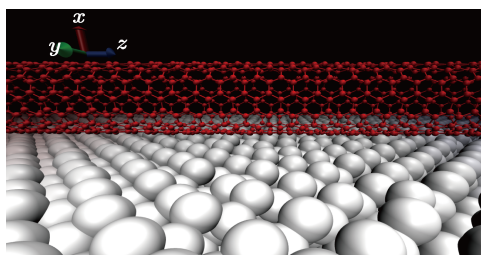


图 1 CNT 与硅界面示意图

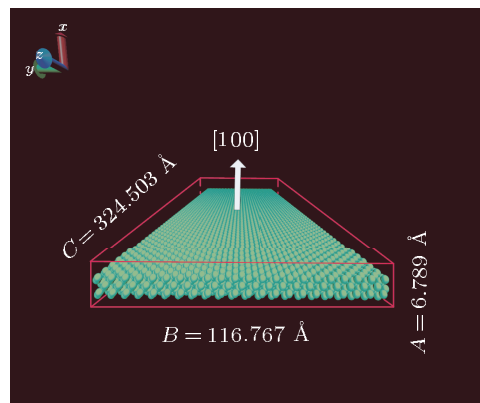


图 2 硅基板的尺寸示意图

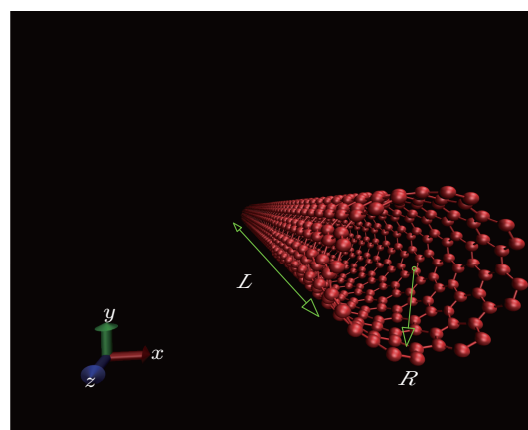


图 3 碳纳米管示意图

运用 Tersoff 势函数描述 C-C, Si-Si 之间的相互作用, 它是目前描述碳、硅等原子之间相互作用时应用较为广泛的一种作用势^[20]. 用经典 L-J 势描述碳硅之间的范德华力作用. 参数 ϵ (势阱深度) 和 σ (原子核半径) 的数值分别取 0.003466 eV 和 2.86 \AA , 详细计算方法见文献 [21, 22]. 模拟通过大规模原子分子并行模拟器 (LAMMPS^[23], large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 软件实现, 系统温度设定为 293 K , 采用速度标定法 (Verlet 算法) 来控制温度, 运用 NTV 系综, 在三个方向均使用自由边界条件, 时间步长取 0.0005 ps , 以此模拟常温下剥离的过程.

根据 Hook 定律, 理想弹簧所测量到的力, 满足 $F = k_0 (X_2 - X_1)$. 在这里选择采用与原子力显微镜中悬臂相似的弹性系数 $k_0 = 100 \text{ pN/\AA}$ 进行模拟, 其中 X_2 和 X_1 分别表示拉伸点和连接点距硅板的垂直距离, 如图 4 所示. 以一个恒定的速度在 CNT 一端对其垂直剥离, 图 4 中 X 表示被弹簧拉起的一端最外三层原子的质心距硅基板表面

的垂直距离. 在整个拉伸分子动力学模拟过程中, CNT 上每个原子加速度利用牛顿方程求解, 速度和位置由 Verlet 算法更新. 在每拉伸 0.1 \AA 的步数内对弹簧所测的平均剥离力进行统计平均, 以求更真实地反映剥离的情况.

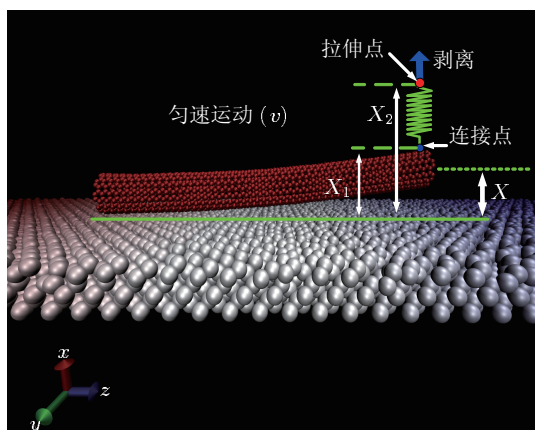


图 4 剥离模拟示意图

3 结果及讨论

3.1 剥离力及剥离过程分析

由于计算机能力限制, 通常拉伸分子动力学

中采用的速度为 $0.5\text{--}10 \text{ \AA/ps}$ 左右^[16], 该拉伸速度比实际物理实验中^[12] 的拉伸速度 ($4.6 \times 10^{-9}\text{--}4.6 \times 10^{-8} \text{ \AA/ps}$) 大 7—10 个数量级. 本文的拉伸速度范围为 $0.01\text{--}4 \text{ \AA/ps}$.

图 5 表示以剥离速度 $v = 0.2 \text{ \AA/ps}$ 对 CNT 一端垂直拉伸时, 对弹簧测得的平均力 F 和剥离距离 X 之间的关系. 随着 X 的增加, x 方向的力迅速增加, $X = 8.205 \text{ \AA}$ 时, 达到峰值 $F_{\max} = 822 \text{ pN}$; 随着 X 的继续增加, $X = 22.833 \text{ \AA}$ 时, 平均力 F 又快速下降并达到一个负的峰值 $F_{\min} = -172 \text{ pN}$, 之后

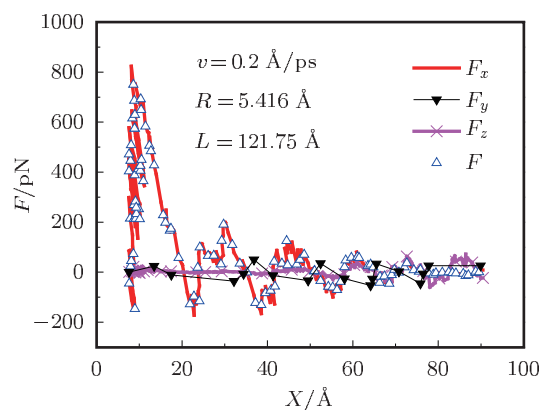


图 5 以 0.2 \AA/ps 的速度对碳纳米管一端垂直拉伸时, 弹簧测得的平均力 F 和撕裂距离 X 之间的关系

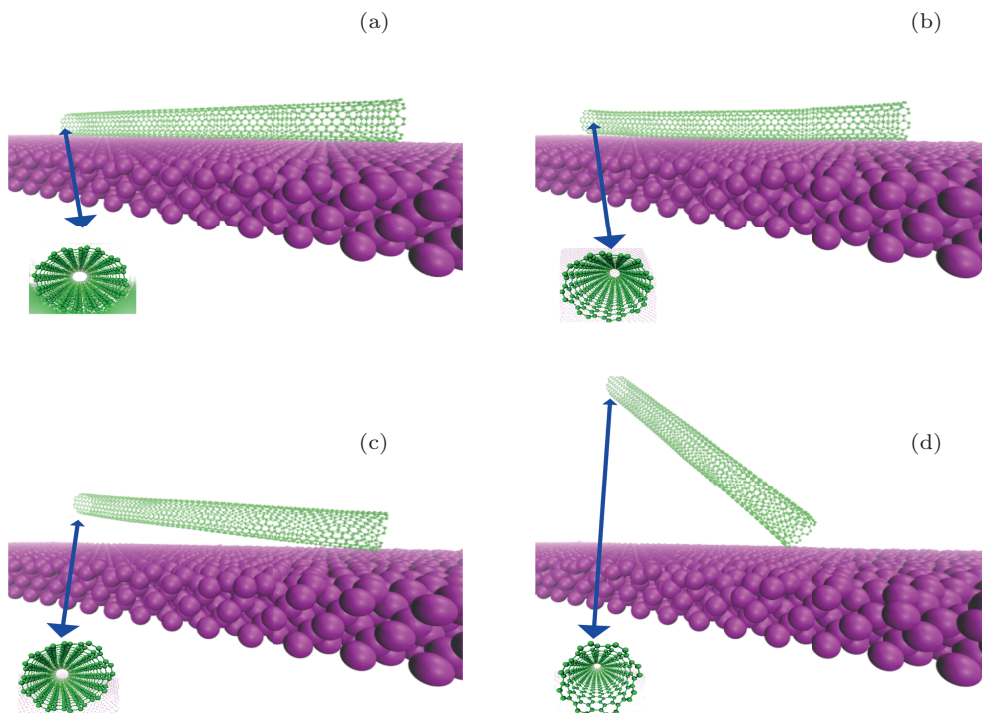


图 6 典型时刻的系统构型图 (a) $t = 6 \text{ ps}$, 平衡状态; (b) $t = 51 \text{ ps}$, 剥离力正峰值状态; (c) $t = 71 \text{ ps}$, 剥离力负峰值状态; (d) $t = 306 \text{ ps}$, 终态

经历几个越来越小的波动, 达到接近平衡的状态, 最后合力在 0 附近微小波动. 由图 5 可知, 在达到第一个峰值前, X 的增加是微小的, 此阶段实际上是弹簧在不断积聚自由能, 如果在达到正峰值之前放开 CNT, 系统将回到开始的状态, 因此, 第一个正峰值的物理意义是剥离 CNT 所需的最大剥离力. 在模拟中, 拉伸的方向选择 x 正方向, 因此合力的大小主要取决于 x 方向的力. 从图 5 中可以看出, 所需的剥离力和其 x 方向分力基本重合. 在拉伸分子动力学中, 虚拟拉伸点是以恒定的速度运动的, 而弹簧与 CNT 的连接点做的是非匀速运动, 在连接点速度大于拉伸点速度时, 弹簧受挤压所测得的平均力就会出现负值, 并会出现波谷现象. 另外, 在 y 和 z 方向的力变化趋势为: 随着 X 的增大, 波动由小变大再变小, 原因在于随着拉伸的进行, CNT 的形态发生变化, 使得弹簧不再是严格的垂直拉伸所致.

在加载过程中, CNT 随着左端被拉伸剥离不断地调整构型, 系统结构发生显著的变化. 系统在四个典型时刻的构型如图 6 所示. 在第一个典型时刻, $t = 6$ ps 时, 系统此时处于弛豫结束后的无载荷平衡状态, CNT 仅受硅表面的范德华力作用, 保持直线状态; 加载开始后, 由于 CNT 具有很强的柔韧性, 开始改变其形态以适应受力的变化, CNT 由开始的直线型变成微曲状态, 很快再恢复直线, 在整个拉伸的过程中, CNT 截面一直近似保持圆形. 另外, 对比图 6(a), (d) 两图可知, 基底硅板上只有第一层原子有明显的位置变化, 而第二、三层无显著变化, 这是由于范德华力的作用比硅原子之间相互作用小很多, 受其影响比较显著的只有第一层硅原子.

3.2 速度对所需剥离力的影响

为了研究剥离速度对剥离力的影响, 分别以 $v = 0.01, 0.20, 1.00, 2.00, 3.00$ 和 4.00 Å/ps 的速度沿 x 正方向剥离, 直至 CNT 末端被完全剥离硅板. 在模拟过程中, CNT 手性取 (8, 8), 长度为 121.75 Å, 共 1600 个碳原子. 加载之前先让系统弛豫 12000 步达到平衡状态, 此时, 碳纳米管与硅基底之间的距离为 2.25 Å, 随后进行加载剥离, 选定 CNT 一端某一碳原子作为与虚拟弹簧的连接点. 图 7 为三种不同速度剥离过程的平均剥离力变化图. 随着速度的增加, 平均剥离力的波动明显变大, 在相同剥离距离内出现的正负波动次数随剥离速度增加依次减少. 图 8 直观地反映了不同速度下达

到第一个正峰值所需要的剥离距离的变化. 速度越快, 弹簧在短时间内积聚的自由能将会越多, 相应的系统增加的能量也会越多, 因此需要更多的剥离距离来调整, 以达到更加稳定的状态. 在实际实验中^[12], 采用 $4.6 \times 10^{-9} - 4.6 \times 10^{-8}$ Å/ps 的速度进行拉伸, 结果显示在这个速度范围里, 所测量的吸附力不随拉伸速度的变化而变化. 他们认为在这种低速拉伸条件下, 整个拉伸过程近似平衡态拉伸, 因此所测量到的吸附力不受拉伸速度影响.

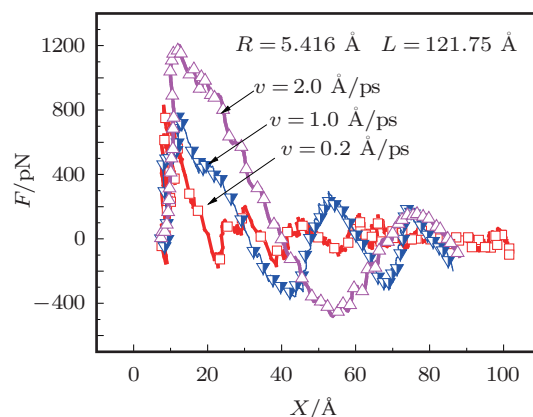


图 7 不同速度下弹簧所测平均剥离力与剥离距离的关系

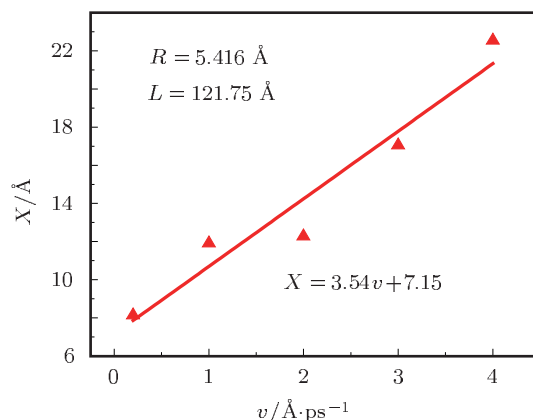


图 8 不同速度下第一正峰值出现时所需的剥离距离

本文对五种速度下第一正峰值进行了拟合, 如图 9. 正峰值拟合函数为: $F_{\max} = 165.68v + 762.35$ (pN). Büyüköztürk 等^[16] 研究的高分子单链从吸附基底上拉开的正峰值线性拟合为 $F_{\max} = 54.46v + 560.12$ (pN), 本文的拟合结果与之有很大的相似之处, 但斜率与截断半径更大.

3.3 CNT 长度对剥离力的影响

为了研究 CNT 长度对弹簧拉力的影响, 取三根长度分别为 100, 110, 150 Å, 手性为 (8, 8) 的 CNT

作为模拟对象, 在剥离速度 $v = 0.2 \text{ \AA/ps}$ 下进行模拟. 图 10 给出了剥离不同长度的 CNT 所用剥离力的比较情况. 图 10 显示, 无论 CNT 的长度是多大, 剥离力的最大值不变. 而随着长度的增加, 之后的波动渐小. 和生物分子吸附相类似^[24], 吸附力与长度无关, 在达到剥离力最大值之前, 弹簧一直处于积聚能量阶段, 当达到最大值, CNT 的位置将会发生很大的变化, 快速地被剥开, 积聚的能量将会被释放. 由此可知, 剥离力最大值反映的是要从硅板上剥离 CNT 所必须的力. 这个值和拉伸点附近单位距离内碳原子数有直接关系, 而与远离的碳原子无关, 因此 CNT 的长度并不会影响最大剥离力, 受其显著影响的只是之后的第二波峰与波谷. CNT 越长, 硅板对 CNT 的吸附力保持的时间越长, 连接点速度越难超过拉伸点速度, 因此波谷的值相对较小.

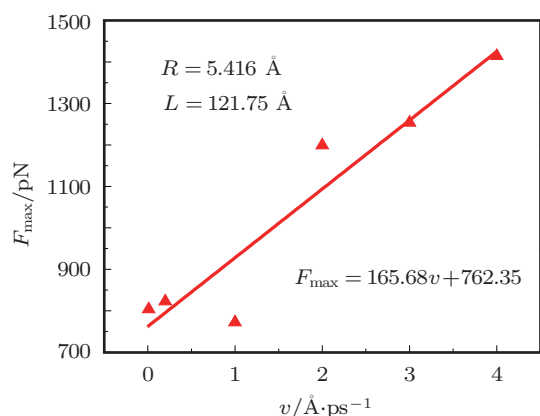


图 9 速度对第一正峰值的影响

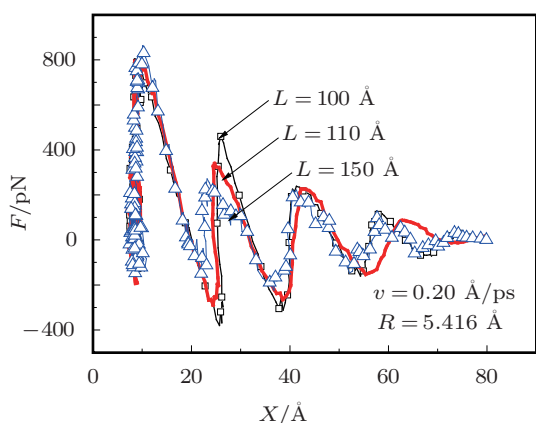


图 10 剥离不同长度的碳纳米管所用剥离力的比较

3.4 CNT 半径对剥离力最大值的影响

取手性为 (6, 6), (8, 8), (10, 10), (12, 12) 和 (14, 14) 的五根 CNT 作为研究对象, 其半径分别

为 4.062, 5.416, 6.770, 8.125 和 9.479 \AA , 长度均为 121.7 \AA , 在同样的拉伸速度 0.2 \AA/ps 下进行剥离. 图 11 列出了不同 CNT 管径的最大剥离力. 由图 11 可知, 剥离力最大值随着 CNT 半径的增加呈线性增长. 线性拟合曲线为: $F_{\text{max}} = 168.03R + 119.49$ (pN). 随碳纳米管半径的增加, 拉伸点附近碳纳米管单位长度上的原子数也相应增加 (以拉伸点附近 10 \AA 范围为例, 图 12 为该范围单位长度上碳原子个数变化图), 最大剥离力也随之线性增加, 硅板对碳纳米管的吸附力增强.

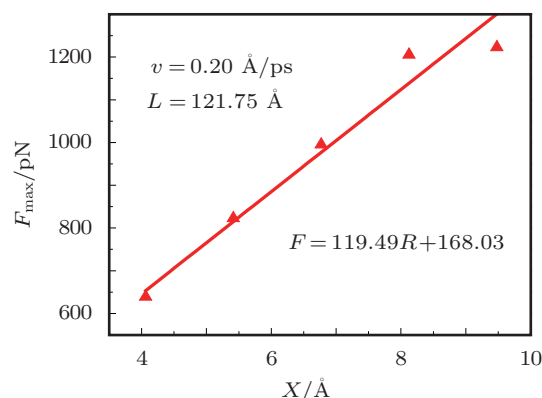


图 11 碳纳米管半径与最大剥离力的关系

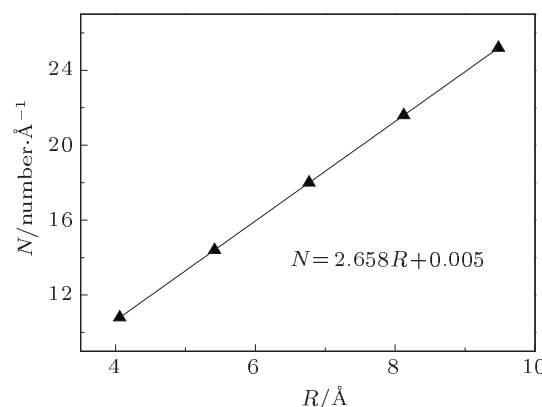


图 12 拉伸点附近 10 \AA 范围内单位长度碳原子个数随半径的变化

3.5 CNT 缺陷对最大剥离力的影响

以上模拟所采用的均为无缺陷型碳纳米管, 但实际的碳纳米管往往存在各种缺陷, 如 Jiang 等^[18]研究的 5-7-7-5 缺陷和 Qin 等^[19]研究的半径变化缺陷. 基于此, 本小节针对这两种缺陷型 CNT 分别进行剥离模拟. 相应于完美型 CNT (图 13(a)), 5-7-7-5 缺陷的构型如图 13(b) 所示. 半径变化缺陷型 CNT 由两根手性分别为 (8, 8) 和 (6, 6) 的 CNT 连接而成 (图 13(c)), 剥离端为 (8, 8) 型 CNT 一端,

剥离曲线如图 14 所示. 结果显示 5-7-7-5 缺陷对剥离力最大值基本无影响, 这主要是由于 5-7-7-5 缺陷改变的是个别原子的坐标, 对于吸附力的影响不

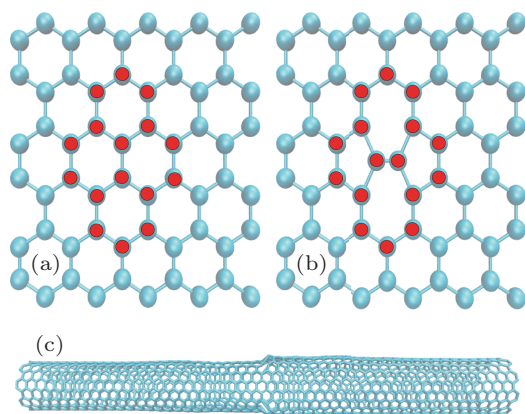


图 13 (a) 完美型; (b) 5-7-7-5 缺陷型; (c) (8, 8)-(6, 6) 半径变化缺陷型

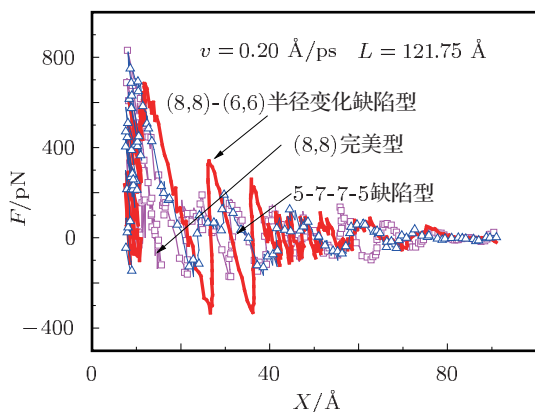


图 14 两种缺陷型 CNT 和完美型 CNT 剥离曲线比较

大. 半径变化缺陷对剥离过程影响较大, (8, 8)-(6, 6) 半径变化缺陷型 CNT 的最大剥离力为 684 pN, 介于 (6, 6) CNT 的 639 pN 和 (8, 8) CNT 的 823 pN 之间. 半径变化缺陷对单位长度碳原子数影响较大, 且半径变化处较为不稳定, 削减整体吸附力, 在半径变化处远离硅基底时, 将会导致碳纳米管更快速地被剥离, 使得负峰值相对无缺陷时更大.

4 结论

本文采用拉伸分子动力学方法研究了单壁碳纳米管从硅基底上剥离的过程. 结果表明, 第一正峰值即为完全剥离所需要的最大剥离力. 随着速度的增加, 最大剥离力将呈线性增长. 对比了不同速度下平均剥离力曲线的变化, 剥离速度 0.01—4 Å/ps 下最大剥离力范围为 803—1414 pN, 与高分子吸附力 (100—200 pN) 相比, 碳纳米管和硅板组成的界面吸附性能更强. 研究表明, 最大剥离力与碳纳米管的长度无关, 主要原因在于该值与拉伸点附近的碳原子数有直接关系, 而与远处的碳原子无关, 因此碳纳米管的长度并不会影响最大剥离力. 研究还表明, 随碳纳米管半径的增加, 拉伸点附近碳纳米管原子数也相应增加, 最大剥离力也随之线性增加, 硅板对碳纳米管的吸附力增强. 最后, 针对两种缺陷型 CNT 进行剥离过程的分析, 结果显示, 5-7-7-5 缺陷对最大剥离力影响较小, 而半径变化缺陷会削减最大剥离力, 减弱 CNT/Si 界面的吸附性能. 本文在原子尺度对未来的试验进行了理论预测, 为碳纳米管在硅微电子工业中的应用提供了理论基础.

- [1] Geppert L 2000 *IEEE Spectrum* **37** 46
- [2] Hu C M 1999 *Nanotechnology* **10** 113
- [3] Wang T, Jeppson K, Olofsson N, Campbell E E B, Liu J 2009 *Nanotechnology* **20** 5203
- [4] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [5] Li R, Hu Y Z, Wang H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016106 (in Chinese) [李瑞, 胡元中, 王慧 2011 物理学报 **60** 016106]
- [6] Chowdhury S C, Okabe T 2007 *Composites A* **38** 747
- [7] Grubmüller H, Heymann B, Tavan P 1996 *Science* **271** 997
- [8] Marszalek P E, Lu H, Li H, Carrion-Vazquez M, Oberhauser A F, Schulten K, Fernandez J M 1999 *Nature* **402** 100
- [9] Gullingsrud J, Schulten K 2003 *Biophys. J.* **85** 2087
- [10] Rief M, Oesterhelt F, Heymann B, Gaub H E 1997 *Science* **275** 1295
- [11] Reif M, Gautel M, Oesterhelt F, Fernandez J M, Gaub H E 1997 *Science* **276** 1109
- [12] Cui S X, Liu C J, Zhang X 2003 *Nano. Lett.* **3** 245
- [13] Cui S X, Liu C J, Zhang W K, Zhang X, Wu C 2003 *Macromolecules* **36** 3779
- [14] Zhang W K, Zhang X 2003 *Prog. Polym. Sci.* **28** 1271
- [15] Wang Y, Zhang L X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3281 (in Chinese) [王禹, 章林溪 2008 物理学报 **57** 3281]
- [16] Büyüköztürk O, Buehler J M, Lau D, Tuakta C 2011 *Int. J. Solids Struct.* **48** 2131
- [17] Shi X H, Kong Y, Zhao Y P, Gao H J 2005 *Acta Mech. Sinica-prc* **21** 249
- [18] Jiang H, Feng X Q, Huang Y, Hwang K C, Wu P D 2004 *Comput. Method. Appl. M.* **193** 3419
- [19] Qin Z, Qin Q H, Feng X Q 2008 *Phys. Lett. A* **372** 6661
- [20] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991

- [21] Matyushov D V, Schmid R 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 8627
[22] Girifalco L A, Hodak M, Lee R S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 104
[23] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1

- [24] Wang Y, Zhang L X 2008 *Acta Polym. Sin.* **3** 216 (in Chinese) [王禹, 章林溪 2008 高分子学报 **3** 216]

Steered molecular dynamics simulation of peeling a carbon nanotube on silicon substrate*

Peng De-Feng¹²⁾ Jiang Wu-Gui²⁾† Peng Chuan²⁾

1) (School of Aircraft Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

2) (School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(Received 3 November 2011; revised manuscript received 7 December 2011)

Abstract

Steered molecular dynamics (SMD) simulations are performed to study the peeling of a single wall carbon nanotube (8, 8) from a silicon surface at room temperature. There is a regular relationship between the average force probed by the ideal spring and the peeling distance when the carbon nanotube (CNT) is peeled from the silicon substrate. A large positive and a large negative peak value can be found in the peeling process. The average force for varying peeling velocities is investigated and their peak values are fitted to a function of the peeling velocity. The SMD simulation results show that there is a linear relationship between the peak value and the peeling velocity, which is consistent well with some biophysics peeling experiments. Compared with macromolecules, the CNT has a strong adhesion to the silicon surface. The influences of both radius and length as well as the defects of the CNT on the peeling process are also examined. The numerical results indicate that the peak value of the peeling force is independent of the length of the CNT but increases linearly with the radius of the CNT increasing. The peak value of the peeling force is almost independent of the 5-7-5 defect in the CNT but critically weakened by the radius defect of the CNT. The suggested method provides a theoretical prediction for the future experiment at atomic scale, which is helpful for the potential application of the CNT in the silicon-based microelectronics industry.

Keywords: carbon nanotube, steered molecular dynamics, peeling

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10902048 and 11162014).

† E-mail: jiangwugui@nchu.edu.cn