

径向压缩单壁碳纳米管的力学行为¹⁾

张田忠²⁾ 郭兴明

(上海市应用数学和力学研究所, 上海大学, 上海 200072)

摘要 寻求具有卓越性能而又易于制造的纳米开关是纳米科技界的一个研究热点. 首先基于碳纳米管的结构双稳性提出了一种纳米开关的原型设计, 其由关到开的转换可通过径向压缩实现; 然后利用基于 REBO-II 作用势的分子动力学模拟, 系统分析了径向压缩单壁碳纳米管的力学行为和不同纳米管的双稳性特征, 给出了一些纳米管双稳性的特征参数, 对于工程设计具有一定的指导意义.

关键词 纳米管, 分子动力学, 双稳性, 纳米开关

中图分类号: O343.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0459-1879(2005)04-0408-05

引 言

随着现代制造技术的飞速发展, 芯片的集成度自 20 世纪 60 年代开始遵循莫尔斯指数规律持续呈几何增长趋势. 按此规律, 2020 年左右芯片的集成度将达到目前流行的“Top Down”制造技术——LIGA 的极限线宽(数 10 nm), 从而形成微电子器件发展的瓶颈. 这对信息产业提出了严峻的挑战, 同时对新技术的萌生创造了难得的机遇, 致使基于“Bottom Up”方法的制造技术(如自组装技术)近年来得到了各科技发达国家的高度重视. 人们已经开始尝试直接在纳米尺度上生长或构造器件与设备, 但受纳米尺度控制技术的局限, 目前制备纳米器件的一个可行方案是先使原子自组装形成纳米基元(如纳米球, 纳米管, 或纳米薄膜), 然后操纵纳米基元构造纳米器件. 这就需要首先对纳米基元的性能具有足够的认识, 从而使其在纳米器件中得到充分利用.

碳纳米管因具有优异的物理性能而被认为是已知材料中最具潜在应用价值者之一. 首先, 碳纳米管的电学性能十分独特. 通常用一对整数 (n, m) 表示单壁碳纳米管的手性(或螺旋度)^[1], 当 $(n - m)$ 为 3 的整数倍时, 碳纳米管表现为导体, 其它情况下则是半导体. 其次, 碳纳米管的力学性能也十分优异, 如高弹性模量、高强度、高回弹性等等. 更重要的是, 碳纳米管的导电性随其形变的变化非常显著, 使得碳纳米管能够在纳米器件尤其机电器件中发挥极其

重要的作用. 例如: 利用局部屈曲能够影响碳纳米管导电性^[2]的特性, Postama 等^[3]开发了纳米电子管. 有理由相信, 随着人们对其特殊性能的进一步认识, 未来几年里碳纳米管将在纳米器件的研发中展示出更为显著的优越性.

纳米开关是纳电子器件中的基本元件, 主要用于构造纳电子集成电路或纳米存储单元等. 构成纳米开关的必备条件有二: 良好的双稳性以及双稳态之间的可转换性. 碳纳米管作为优异力电性能的结合体, 很自然地成为制造纳米开关的理想候选材料. 目前已经有纳米管基纳米开关的原理性设计方案相继问世(如图 1 所示^[4~6]), 这些方案主要利用纳米管与基底或其它纳米基元(如纳米管, C_{60})间的范德华作用形成双稳性. 如悬臂纳米管型开关^[4]在纳米管离开基底和与基底吸附时构成双稳态; 纳米管内嵌 C_{60} 型存储单元当 C_{60} 分别与纳米管两顶端吸附时具有双稳性^[5]; 十字架型纳米存储单元利用二纳米管间分离和粘连实现双稳态^[6]. 这些方案虽然原理简单, 但是由于纳米操纵技术的限制, 结构的精确安装和批量生产十分困难. 而范德华力的作用范围又极其有限(nm 量级), 因此产品化尚需时日. Gao 等^[7]在关于碳纳米管结构稳定性的研究中发现, 直径介于 2 nm~6 nm 之间的碳纳米管具有双稳性结构, 既可保持圆柱状又可保持扁带状. 而不同纳米管随径向变形导电性会发生很大变化^[8], 这预

2005-01-17 收到第 1 稿, 2005-04-05 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金(10402019, 10472061), 上海市委重点基础研究项目(04JC14034), 上海市教委发展基金和上海市博士后基金资助.

2) E-mail: tchang@etang.com

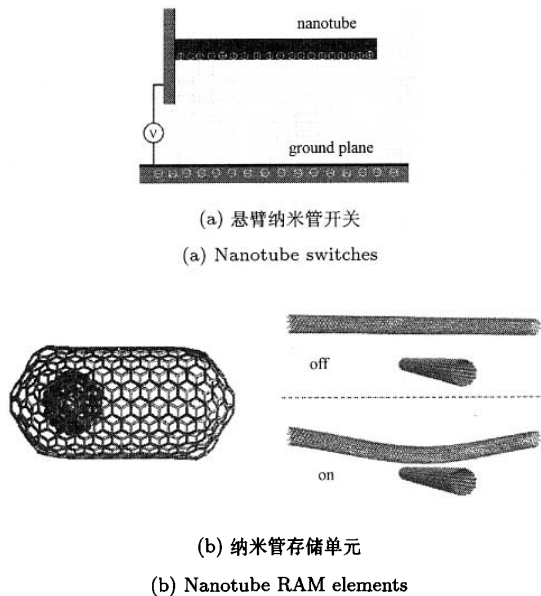


图 1 已有碳纳米管基纳米开关型器件原型设计示意图

Fig.1 Structures of carbon nanotube based nano-switches and nano-RAM elements

示着仅利用 1 根纳米管 (无需基底或其它纳米基元参与) 即可实现纳米开关的设计。

本文首先提出了一种基于碳纳米管结构双稳性的纳米开关原型设计, 然后利用基于第 2 代 Tersoff-Brenner 势^[9]的分子动力学计算着重分析了径向压缩碳纳米管的力学行为和纳米管双稳性特征随直径的变化, 给出了一些可用于纳米开关设计的性能参数。

1 基于碳纳米管结构双稳性的纳米开关原型设计

良好的双稳性以及双稳态之间的可转换性是制备纳米开关的必备条件。直径介于 2 nm~6 nm 之间的碳纳米管具有双稳性结构, 既可保持圆柱状又可保持扁带状^[7]。因此利用碳纳米管的结构双稳性以及双稳态下不同的导电性可构造纳米开关的原型设计。以 (50, 0) 纳米管为例, 圆柱状时为半导体, 可定义为“关”状态; 而扁带状时由于具有类石墨层结构而表现为导体, 可定义为“开”状态。开关二态之间可通过外加作用实现转换, 如图 2, 在纳米管径向加载 (如静电力) 可使圆柱状转变为扁带状, 而给纳米管加同种电荷可使扁带状转变为圆柱状。需要说明的是, 由于本文设计的纳米开关仅由单根纳米管构成, 无需借助纳米管与基底或其它纳米基元的相

互作用, 因此比目前已有方案易于实现, 具有一定的市场化前景。此外, 除了作为电子器件, 此开关还可用于控制流体流动。

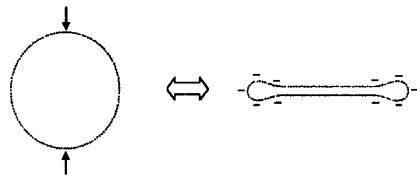


图 2 基于纳米管结构双稳性设计的纳米开关

Fig.2 Schematic illustration of a nano-switch based on the bistability of nanotubes

本文着重分析上述开关作为电子开关由关到开的过程, 即从圆柱状压缩到扁带状的过程 (简化为径向压缩的纯力学过程)。开关由开到关的响应涉及复杂的力电耦合效应, 将另文深入讨论。

2 分子动力学模型

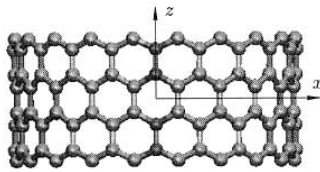
本文的分子动力学计算采用第 2 代 Tersoff-Brenner 势 (REBO-II)^[9] 描述 C-C 键近邻作用。相对于第 1 代 Tersoff-Brenner 势 (REBO-I)^[10], REBO-II 在能量和力的描述上更为准确, 并且可以很好地模拟 C-C 键的破坏和重组, 已被广泛用于模拟碳纳米管的力学行为, 如屈曲^[11], 振动^[12] 等。

碳原子间的长程范德华作用通过 Lennard-Jones 对势模拟, 势结构采用^[13]

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

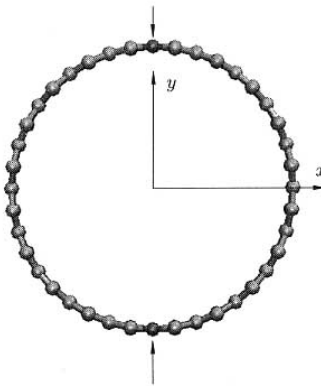
其中 $\epsilon = 4.7483 \times 10^{-22}$ J, $\sigma = 0.3407$ nm, r_{ij} 是相互作用原子间的距离。范德华作用截断半径取 1.02 nm。

为方便结果的比较, 本文仅取 (n, 0) 纳米管进行分析。计算模型如图 3 所示。为减少计算量, 模型在轴向 (z 向) 取 4 环原子, 端部原子施加轴向位移约束以模拟长管内部结构。加载方式为径向 (y 轴) 双向压缩, 通过控制位移实现 (图中加载原子用深色表示)。每加载步位移量为 0.0001 nm, 加载后松弛 100 计算步后再进行下一步加载 (以避免变形能在加载处聚集)。时间步长为 2 fs (即平均加载速率为 0.5 m/s)。计算中采用预估-矫正法 (predictor-corrector) 进行积分^[14], 通过 Berendsen 热浴^[15] 实现等温 (3K) 控制。



(a) 前视图

(a) Front view



(b) 顶视图

(b) Top view

图3 计算模型示意图

Fig.3 Schematic illustration of simulation models

本文所有纳米管结构示意图均利用 VMD 软件绘制 [16].

3 结果分析

作为对照, 首先分析 (14, 0) 纳米管 (直径约 1.36 nm, 不具有双稳性) 的径向压缩力学行为. 势能以及载荷随压缩率 (压缩率定义见内插图) 的变化如图 4 所示. 图形显示, 随压缩率的增加, 纳米管的势能单调增加, 但递增规律随压缩率的变化有所变化. 这表明纳米管的径向压缩行为呈现强烈的非线性. 载荷曲线更清晰地展示了这一非线性过程. 在初始变形阶段, 压缩载荷随压缩率单调增加; 但随压缩率进一步增大 (约为 0.5), 压缩载荷逐渐进入平台阶段 (并稍有下降); 而当压缩率增加至约 0.68 时 (此时加载点间距约为 0.35 nm), 载荷随压缩率的增加出现急剧增大的现象.

载荷出现平台阶段和后期急剧上升阶段的原因在于管壁原子间范德华长程作用的影响. 加载初期,

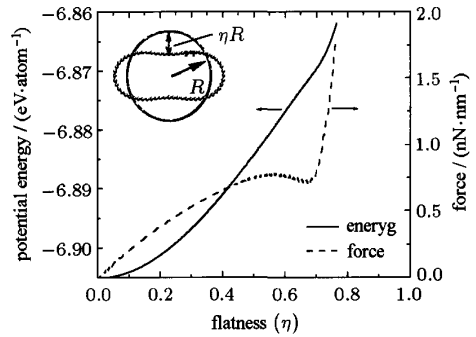


图4 径向压缩 (14,0) 纳米管的势能、载荷随压缩率的变化

Fig.4 Potential energy and compressive force vs flatness of a radial compressed (14,0) nanotube

由于纳米管直径 (约为 1.09 nm) 远大于范德华力平衡间距 (约为 0.34 nm), 所以范德华力对力 - 变形关系影响较小. 随压缩率增加, 当纳米管壁间距减小至稍大于 0.34 nm 附近时, 范德华作用的影响开始凸显. 由于此时范德华力表现为引力, 因此可抵消部分弹性恢复力, 从而使压缩载荷进入平台 (甚至下降) 阶段. 而当纳米管壁间距小于 0.34 nm 后, 范德华力表现为强烈的斥力, 从而导致压缩载荷急剧升高.

进一步对具有双稳性结构的 (30, 0) 纳米管进行分析. 图 5 所示为其势能和压缩载荷随压缩率的变化. 对比图 4 可以看出, 随纳米管直径的增大, 径向压缩纳米管的力学行为出现很大变化. 首先, (30, 0) 纳米管的势能不是随压缩率的增大单调增加, 而是在 $\eta = 0.815$ 处出现一次峰值和在 $\eta = 0.872$ 附近出现一次谷值. 也就是说, 在 (30,0) 纳米管径向压缩过程中, 除了 $\eta = 0$ 处之外, 尚存在另外两个平衡点. 表现在载荷曲线上出现除 $\eta = 0$ 之外的 2 次零点. 由于势能峰值对应的平衡点 ($\eta = 0.815$) 属于

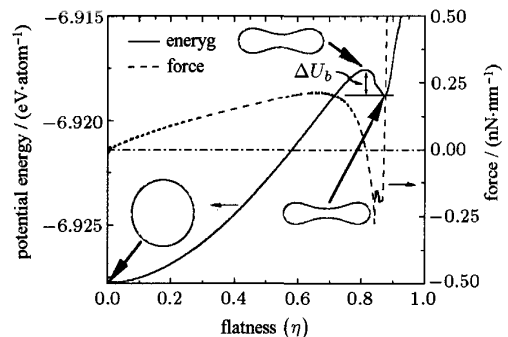


图5 径向压缩 (30,0) 纳米管的势能、载荷随压缩率的变化

Fig.5 Potential energy and force vs flatness of a radial compressed (30,0) nanotube

不平稳, 因此只有两个平衡点是稳定的, 即 $\eta = 0$ 和 $\eta = 0.872$ 处. 这就说明, (30,0) 纳米管具有双稳性结构. 由于 (30,0) 纳米管的圆柱平衡态势能低于扁带平衡态势能, 因此圆柱平衡态为稳态而扁带平衡态为亚稳态. 双稳态的分界点为 $\eta = 0.815$, 即对于 $\eta < 0.815$ 的 (30,0) 纳米管, 自由状态下其最终平衡态为圆柱形即 $\eta = 0$ (即构型向稳态演化), 而对于 $\eta > 0.815$ 的纳米管, 自由状态下其最终平衡态为扁带状即 $\eta = 0.872$ (即构型向亚稳态演化). 从亚稳态到稳态需跨越的势垒 ΔU_b 为 0.0013 eV/atom , 即利用 (30,0) 纳米管设计的纳米开关需要的转换能量至少为 0.0013 eV/atom .

对 (40,0), (50,0) 和 (60,0) 纳米管的分析会发现和 (30,0) 纳米管类似的现象 (各纳米管系统势能如图 6 所示). 需要注意的是, 随直径的增大, 纳米管扁带平衡态势能迅速降低, 并成为稳态而使圆柱平衡态成为亚稳态 (如图中 (50,0) 和 (60,0) 纳米管). (40,0), (50,0) 和 (60,0) 纳米管从亚稳态到稳态需跨越的势垒分别为 0.0031 eV/atom , 0.0042 eV/atom 和 0.0031 eV/atom (先增大后减小). 从图中不难看出, 与 (50,0) 纳米管直径 (约为 3.8 nm) 相当的碳纳米管具有最好的双稳性. 因为其双稳态之间的势能差接近于零而从亚稳态到稳态需跨越的势垒最大. 事实上, 3 K 时介于 (40,0) 和 (60,0) 之间 (直径介于 $3 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$) 的纳米管都具有良好的双稳性 (势垒不低于 0.0031 eV/atom). 需要说明, 碳纳米管呈扁带状稳定态时, 其管壁最小间距 (0.345 nm) 略大于石墨层间

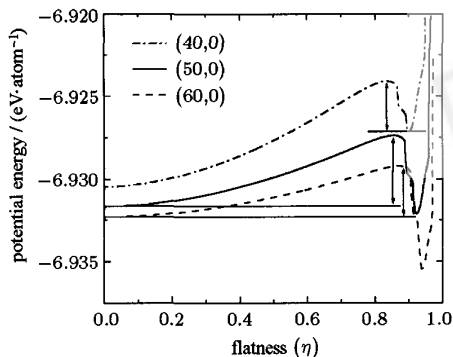


图 6 径向压缩 (40,0), (50,0) 和 (60,0) 纳米管的势能随压缩率的变化

(注: (40,0) 纳米管的亚稳态为扁带状, 而 (50,0) 和 (60,0) 纳米管的亚稳态为圆柱状)

Fig.6 Potential energy vs flatness of a radial compressed (30,0) nanotube

(Note: The meta stable state of (40,0) is collapsed structure but those of (50,0) and (60,0) are cylindrical structures)

距 (0.34 nm), 和 Gao 等^[7] 观察到的结果相似.

径向弹性模量 (定义为 $T = f/\eta d$, f 为径向线分布压缩载荷, d 为纳米管初始直径) 是表征碳纳米管径向力学特性的重要力学参数. 计算结果表明: 碳纳米管初始径向弹性模量随管径增加单调降低, 如图 7 所示. 而且可以看出, 纳米管的径向模量远低于其轴向模量 (大约 1 TPa). 对于直径介于 $1 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$ 之间的碳纳米管, 其初始径向弹性模量随管径的变化在双对数坐标时可近似用线性关系 $\log T = 0.441 - 3.045 \log d$ (其中管径 d 单位为 nm , 模量 T 单位为 GPa) 表示, 误差小于 5% .

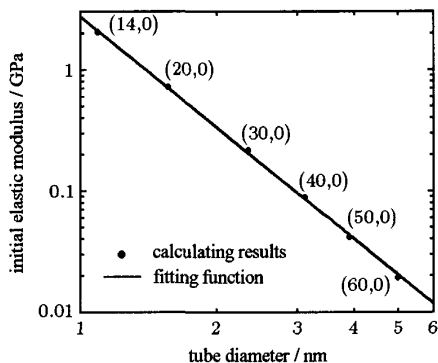


图 7 碳纳米管的初始径向弹性模量

Fig.7 Initial radial elastic modulus of zigzag carbon nanotubes

4 结 论

本文首先提出了一种基于纳米管结构双稳性设计的纳米开关, 其由关到开的转换可通过径向压缩实现. 然后利用基于第 2 代 Tersoff-Brenner 作用势的分子动力学模拟系统分析了径向压缩单壁碳纳米管的力学行为及其结构双稳性特征.

结果显示, 对于直径介于 $1 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$ 的纳米管, 其初始径向弹性模量随管径的变化近似呈双对数线性关系. 而纳米管从亚稳态到稳态需跨越的势垒随纳米管直径的增加先增大, 后减小. 存在双稳性最好的纳米管, 其双稳态之间的势能差接近于零而从亚稳态到稳态需跨越的势垒最大. 这一结论对于单壁碳纳米管的潜在应用具有指导性意义.

参 考 文 献

- 1 White CT, Robertson DH, Mintmire JW. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Phys Rev B*, 1993, 47(9): 5485~5488

- 2 Postma HWCh, de Jonge M, Yao Z, et al. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation. *Phys Rev B*, 2000, 62(16): 10653~10656
- 3 Postma HWCh, Teepen T, Yao Z, et al. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, 2001, 293(5527): 76~79
- 4 Dequesnes M, Rotkin SV, Aluru NR. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches. *Nanotechnology*, 2002, 13(1): 120~131
- 5 Kwon YK, Tomanek D, Iijima S. "Bucky Shuttle" memory device: synthetic approach and molecular dynamics simulations. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(7): 1470~1473
- 6 Rueckes T, Kim K, JoseLevich E, et al. Carbon nanotube based random access memory. *Science*, 2000, 289(5476): 94~97
- 7 Gao G, Cagin T, Goddard WA. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of SWNTs. *Nanotechnology*, 1998, 9(3): 184~191
- 8 Mazzoni MSC, Chacham H. Bandgap closure of a flattened semiconductor carbon nanotube. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(12): 1561~1563
- 9 Brenner DW, Shenderova OA, Harrison JA, et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(4): 783~802
- 10 Brenner DW. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys Rev B*, 1990, 42(15): 9458~9471
- 11 Liew KM, Wong CH, He XQ, et al. Nanomechanics of single and multi walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2004, 69(11): 115429
- 12 Jiang H, Yu MF, Liu B, et al. Intrinsic energy loss mechanisms in a cantilevered carbon nanotube beam oscillator. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(18): 185501
- 13 Vodenitcharova T, Zhang LC. Mechanisms of bending with kinking of a single-walled carbon nanotube. *Phys Rev B*, 2004, 69(11): 115410
- 14 Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys Rev*, 1964, 136(2): A405~A411
- 15 Berendsen HJC, Postma JPM, van Gunsteren WF, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J Chem Phys*, 1984, 81(8): 3684~3690
- 16 Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD - Visual molecular dynamics. *J Molec Graphics*, 1996, 14(1): 33~38

MECHANICAL BEHAVIOR OF RADIAL COMPRESSED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES¹⁾

Chang Tienchong²⁾ Guo Xingming

(Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract Carbon nanotubes have been proposed as one of the most promising materials in nanoelectromechanical systems (NEMS). In this paper, taking advantage of the bistability of single-walled carbon nanotubes, we at first give a prototype design of nanoswitches which can serve as fundamental building blocks for the design of NEMS components or random access memory. The switch may be switched between ON and OFF states by applying electrostatic forces. We then focus on the mechanical behavior of the switch being turned on from off state, that is, a radial compressed single-walled carbon nanotube collapsing into a ribbon-like structure. The molecular dynamics simulation we used is based on second-generation-bond-order potential developed by Brenner. We show that, with the tube diameter increasing from 2 to 5 nm, the energy barrier between the two stable states of a nanotube increases firstly and then decreases. The peak value of energy barrier is approached at the diameter equal to about 3.8 nm. This conclusion is very useful to the potential application of the bistability of carbon nanotubes in NEMS. We also investigate the initial radial elastic modulus of carbon nanotubes and the results show that it is approximately in linear relation with the tube diameter in a double logarithm coordinate system for the tubes with diameters ranging from 1 to 5 nm.

Key words nanotube, molecular dynamics, bistability, nanoswitch

Received 17 January 2005, revised 5 April 2005.

1) The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10402019, 10472061), Shanghai Committee of Science and Technology (04JC14034), Shanghai Committee of Education, and Shanghai Postdoctoral Science Foundation.

2) E-mail: tchang@etang.com