카본나노튜브의 포텐셜 함수에 따른 마찰거동에 대한 분자동역학 시뮬레이션 연구

Study on frictional behavior of carbon nanotube with respect to potential function by molecular dynamics simulation

김현준*, 김대은†

Hyun-Joon Kim and Dae-Eun Kim

(2013 년 9 월 16 일 접수; 2013 년 9 월 23 일 심사완료; 2013 년 9 월 24 일 게재확정)

Abstract

Frictional behavior of a single carbon nanotube(CNT) was investigated using molecular dynamics simulation. A single CNT aligned horizontally on silver or graphene substrate was modeled to evaluate its frictional behavior such as frictional force and rolling/sliding motion with respect to potential parameter and lattice structure of the substrate. As a result, it was found that friction and rolling was affected by adhesion between two surfaces and period of the rolling depended on lattice distance of the substrate.

Key Words : Molecular dynamics simulation, Carbon nanotube, Friction.

기호설명

E = potential energy
r_{ij} = interatomic distance between atom i and j
V^R = repulsive energy term
V^A = attractive energy term
b_{ij} = bond-order term
σ = equilibrium length
ε = well depth or potential energy

1. 서 론

카본나노튜브(CNT)는 높은 인장강도, 탄성계수, 전도성과 같은 우수한 기계, 전기적 특성으로 인하여 다양한 분야에서 연구되어 왔다. 이와 같은 특성을 바탕으로 나노베어링, 복합재, 윤활유의 첨가물, 원자간력현미경(AFM), 모터의 브러시와 같은 응용분야에서 CNT 의 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-4]. 뿐만 아니라, 정보저장 분야에서도 CNT 의 이러한 특성을 활용하여 보다 우수한 시스템을 개발하고자 하는 시도가 이루어져 왔다. 기존의 실리콘 팁을 사용하는 탐침형 정보저장 장치의 경우, 지속적인 데이터 쓰기 거동은 팁 끝단의 마모를 일으켜 접촉면적을 증가시키게 되고 이는 데이터 기록의 품질을 저하시키는 주된 원인이 된다. 이러한 문제를 방지하고, 정보저장 효율을 향상시키기 위하여 실리콘 팁 대신 CNT 를 사용할 경우, 팁 마모가 발생하더라도 접촉면적의 변화가 없으며 데이터 기록효율이 크게 향상된다는 사실이 연구에 의하여 밝혀진 바 있다 [5]. 또한, CNT 의 휘어짐, 상대운동과 전기적 접촉거동을 기반으로 하는 정보저장기기 역시 연구되고 있다 [6]. 소스에 한쪽 끝단이 연결되어 공중에 뜬 상태로 드레인과 접촉하지 않고 있던 CNT 의 상태를 '0' 이라고 정의할 때, 소스와 게이트 사이에 전압이 인가 되면, 전기장에 의하여 CNT 가 휘어지게 되고 이 때, 휘어진 CNT 의 끝단이 드레인과 전기접촉을 형성하게 되면서 '1'의 상태를 갖게

† School of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.
E-mail : kimde@yonsei.ac.kr
TEL : (02)2123-2822
* Center for Nano-Wear, Yonsei Univ.

된다 [6, 7]. 이러한 CNT 의 휘어짐을 이용한 정보저장기술 외에도 multi-wall CNT 의 미끄럼 운동을 이용한 정보저장기기 역시 연구된 바 있다. multi-wall CNT 의 내, 외부 튜브사이는 약한 Van der Waals 힘에 의하여 결합되어 있어, 매우 낮은 마찰력을 갖는 다는 점에 기반하여, 양쪽 끝단이 열린 multi-wall CNT 를 소스에 부착시키고 드레인의 접점과 일정한 거리를 두도록 한 상태를 '0'이라고 정의할 수 있으며, 게이트와 소스에 전압을 인가하면 소스에 부착된 multi-wall CNT 의 외부 튜브는 움직이지 않고 내부 튜브는 낮은 마찰력으로 인하여 쉽게 미끄럼 운동을 하여 드레인의 접점과 전기접촉을 형성하게 되는데, 이 때의 상태를 '1'이라고 정의할 수 있다 [6, 8]. 이처럼 정보저장기기뿐만 아니라 다양한 응용분야에서의 CNT 의 활용은 대체로 접촉, 미끄럼운동과 같은 트라이볼로지적 거동과 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있다. CNT 의 마찰 거동에 관한 연구는 AFM 을 활용한 근본적인 것부터, CVD 로 성장된 CNT 다발의 특성을 매크로/마이크로 스케일 에서 시험한 것에 이르기 까지 다양하게 이루어져 왔다 [9-11]. 그러나, 이와 같이 많은 트라이볼로지적 연구가 수행되어 왔음에도 여전히 나노스케일 에서의 CNT 의 마찰, 마모거동에 대한 이해가 부족한 실정이며, 향후 CNT 가 활용될 수 있는 다양한 응용분야와 해당분야에서 CNT 의 트라이볼로지적 거동의 중요성을 고려할 때, 보다 근본적인 연구가 수행될 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 CNT 의 마찰거동을 분자동역학 (MD) 시뮬레이션으로 규명하고자 하였으며, CNT 와 마찰하는 상대소재 및 포텐셜 함수의 제어를 통하여 다양한 변수가 마찰거동에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 시뮬레이션 방법

2.1 시뮬레이션 모델

CNT 의 마찰거동을 알아보기 위하여 바닥면 위에 수평으로 놓여진 chiral (10, 0)의 CNT 모델을 Fig. 1 과 같이 생성하였다. CNT 를 수평방향으로 움직이게 하기 위하여, 바닥면에서 CNT 반지름 거리만큼 떨어져 공중에 떠 있는 원기둥 형태의 탐침 역시 제작하였다. 이 때, 바닥면과 탐침은 강체로 설정되었으며, CNT 의 길이는 약 12.7 nm, 바닥면의 크기는 가로, 세로 각각 11.5 nm, 15 nm 로

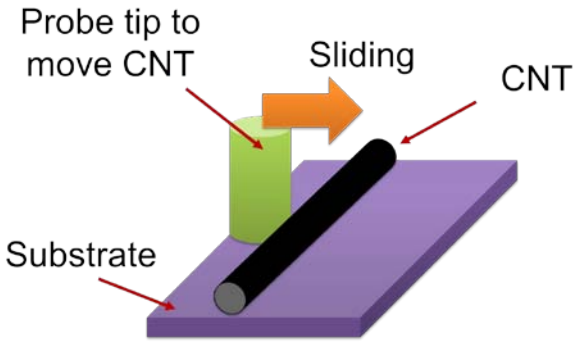

Fig. 1 Schematic of simulation model

설정되었다. 바닥면의 소재는 은 (Ag)과 그래핀 (C) 을 각각 적용하여 바닥면의 소재에 따른 영향을 알아보고자 하였다. 해당 소재의 특성에 따라 바닥면을 은으로 설정할 때의 격자구조는 면심입방격자 (FCC)이며, 그래핀으로 설정할 때의 격자구조는 육각결정 (hexagonal crystal) 구조이다. 탐침의 경우, 은의 격자구조인 FCC 구조를 갖도록 설정하였다.

2.2 시뮬레이션 조건

시뮬레이션 시스템의 온도는 300K 로 설정되었고, 시뮬레이션 과정 도중에 온도를 일정하게 유지하기 위하여 Nose-Hoover thermostat 을 적용하였다. 탐침이 CNT 를 미는 속도는 26 m/s 로 설정하였다. CNT 와 그래핀 바닥면을 시뮬레이션 하기 위하여 Brenner 가 발표한 reactive empirical bond-order (REBO) 포텐셜 함수를 적용하였다. REBO 함수의 형태는 다음과 같다 [12].

$$E = \sum_{i} \sum_{j(>i)} \left[V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij}) \right]$$

은으로 구성된 바닥면과 탐침의 경우에는 Morse 포텐셜 함수가 적용되었으며, 바닥면과 CNT, 탐침과 CNT 사이에는 Lennard-Jones (LJ) 포텐셜 함수가 적용되었다. LJ 포텐셜 함수의 형태는 다음과 같다.

$$E(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right)$$

은과 탄소원자에 대한 포텐셜 변수는 Kim 의

연구에서 적용한 값을 활용하였다 [13].

한편, CNT 와 바닥면 사이의 응착력에 의한 효과를 알아보기 위하여 임의로 LJ 포텐셜 함수에서 쓰이는 포텐셜 에너지 변수 ε 값을 원래값의 0.2 배, 5 배로 다르게 설정하여 원래값을 사용했을 때의 결과와 비교하고자 하였다.

3. 시뮬레이션 결과

3.1 응착력에 따른 마찰거동

포텐셜 에너지 ε 값을 제어할 경우, CNT 와 바닥면 사이의 응착력 변화에 의하여 평형상태에서 CNT 가 갖는 형태가 달라지게 된다. 이러한 CNT 의 거동은 Fig. 2 에서 확인할 수 있으며, ε 이 원래 값일 경우에는 Fig. 2(a)와 같이 CNT 가 원형을 유지하는 것에 비하여 ε 값을 5 배로 증가시킨 경우에는 Fig. 2(b)와 같이 강한 응착력에 의하여 CNT 가 바닥면에 달라붙는 것과 같은 모습을 확인할 수 있다. 응착력을 변화시켰을 때, CNT 의 마찰거동을 알아보기 위하여 시뮬레이션 도중 CNT 를 구성하는 특정 원자의 위치를 추적하였다. 특정 원자의 수직 방향의 움직임을 추적함으로써 CNT 의 구름과 미끄럼 특성을 알 수 있으며, 그 결과가 Fig. 3 에 나타나고 있다. Fig. 3(a)는 변수 ε 이 원래의 값일 때 원자의 수 직방향 거동을 나타내는 것으로, sin 곡선과 같이 주기적으로 변화하는 것을 발견할 수 있는데, 이는 CNT 가 회전하면서

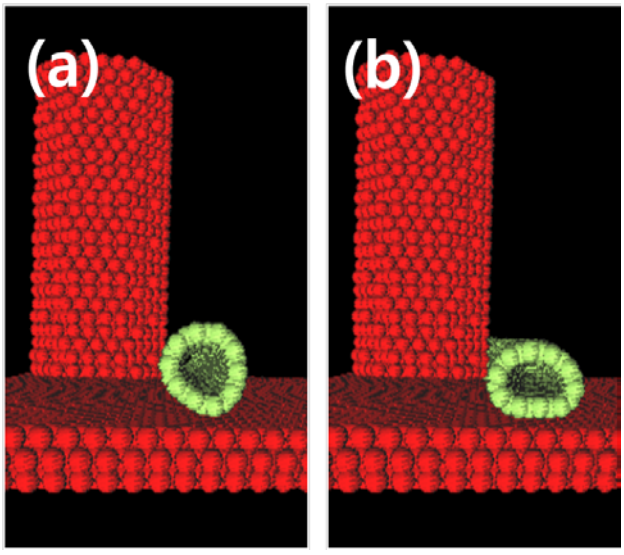

Fig. 2 Behavior of CNT with respect to adhesion force

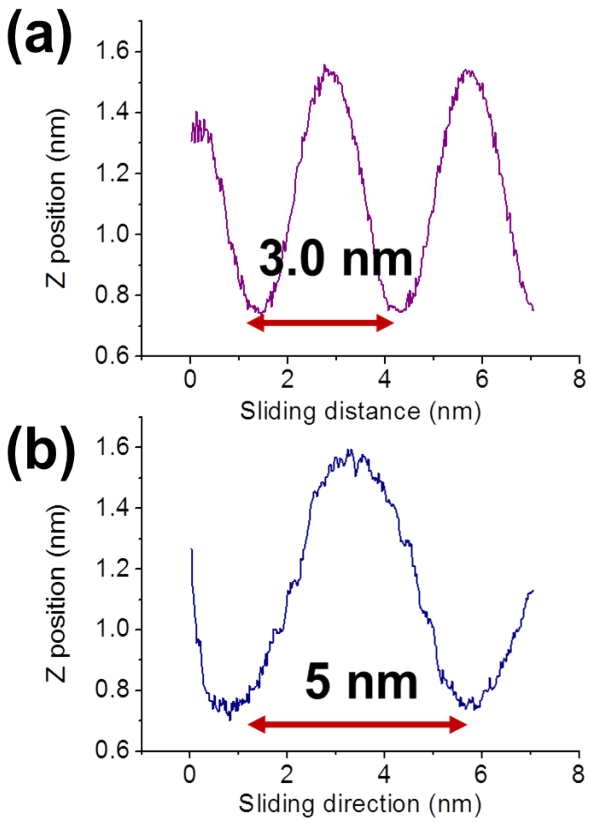

Fig. 3 Vertical position of a certain atom during simulation when the ε was (a) as its original value and (b) 5 times lower.

발생하는 현상이다. 그림에서 볼 수 있듯, 약 3 nm 마다 1 회전을 하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, Fig. 3(b)는 변수 ε 이 5 배 감소되었을 때의 거동으로서, Fig. 3(a)와 비교하여 1 회전당 주기가 5 nm 로 확연히 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 구름운동뿐만 아니라 미끄럼 거동을 동시에 하고있음을 나타내는 결과로서, CNT 와 바닥면 사이의 응착력이 CNT 의 마찰거동에 중요한 역할을 한다는 사실을 알 수 있다. 변수 ε 의 값이 원래의 5 배로 증가되었을 때는 구름운동의 주기가 Fig. 3(a)와 같이 약 3 nm 정도로 나타나, 높은 응착력이 CNT 와 바닥면 사이에 존재할 때는 CNT 가 미끄럼 운동 없이 순수하게 구름운동으로만 거동하는 것을 확인할 수 있었다. 변수 ε 이 각각 0.2, 1, 5 배일 때 탐침이 CNT 를 미는 과정에서 발생되는 마찰력을 측정한 결과, 각각 0.07, 0.3 1.54 nN 으로 나타났으며 이는 포텐셜 에너지의 비율과 거의 일치하는 결과로서 CNT 의 마찰력이 응착력에 비례한다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.2 바닥면 소재에 따른 마찰거동

바닥면의 격자구조 및 소재특성이 마찰에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 4 에서 보이는 바와 같이 바닥면을 은 격자구조에서 hexagonal 구조인 그래핀으로 변경하였다. 바닥면을 그래핀으로 바꿈에 따라서 CNT 와 바닥면 사이의 포텐셜 변수 역시 변경되어야 한다. 그러나 본 연구에서는 포텐셜 변수와 바닥면의 격자구조의 영향을 함께 확인하기 위하여 두 가지의 포텐셜 변수를 적용하여 시뮬레이션을 수행하였다. 첫째는 변경된 바닥면에 따라 CNT 와 바닥면 사이의 포텐셜 에너지를 탄소원자 사이의 고유 값을 적용하였으며, 두번째로는 바닥면의 격자구조는 그래핀이지만, CNT 와 바닥면 사이의 포텐셜 에너지를 탄소원자 사이의 값이 아닌 인위적으로 은과 탄소원자 사이의 변수를 적용하였다.

첫번째, 탄소원자 사이의 포텐셜 에너지 값이 적용되었을 때, CNT 를 구성하는 특정원자의 움직임을 추적한 결과가 Fig. 5 와 같이 나타남을 확인할 수 있었다. Fig. 5(a)는 특정 원자의 수평방향으로의 움직임을 나타내는 것으로서 탐침의 움직임에 따라 약간의 진동과 함께 선형적으로 거동하고 있는 것을 나타낸다. Fig. 5(b)는 특정 원자의 수직방향으로의 움직임을 나타내는 것으로서, 앞서 sin 곡선을 나타내던 것과 달리 상하로 빠르게 진동하는 것을 확인할 수 있었다. 다시 말해서, 바닥면이 그래핀인 경우, 구름운동을 전혀 하지 않고 오로지 미끄럼 운동만으로 마찰거동을 하고 있음을 알 수 있었다.

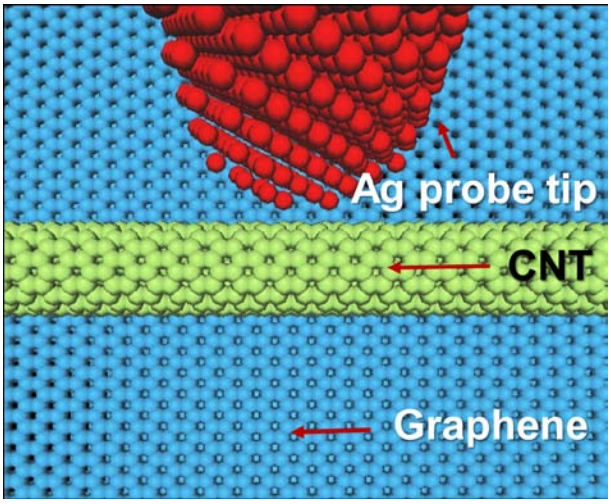

Fig. 4 Model with graphene substrate

한편, 바닥면의 격자구조는 그래핀으로 설정하되 포텐셜 변수를 탄소원자 사이의 값이 아닌 은과 탄소원자 사이의 값을 적용하였을 때의 마찰거동을 알아 본 결과 Fig. 6 과 같은 현상을 발견할 수 있었다. Fig. 6(a)는 CNT 위의 임의의 원자가 수평방향으로 거동하는 것을 나타낸 것으로서 Fig. 5(a)와 다르게 주기적인 변곡점을 갖는 것을 확인할 수 있으며, Fig. 6(b)는 해당 원자의 수직방향으로의 움직임을 나타내는 것으로서 sin 곡선의 형태를 갖는 것을 알 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 이러한 sin 곡선의 형태는 CNT 의 구름거동을 나타내는 것으로서 바닥면의 격자구조가 동일하더라도 포텐셜 변수에 따라 구름, 미끄럼 거동의 양상이 크게 달라질 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 마찰거동의 차이는 포텐셜 변수 중에서 포텐셜 에너지 ε 값이 크게 차이나기 때문으로 판단된다.

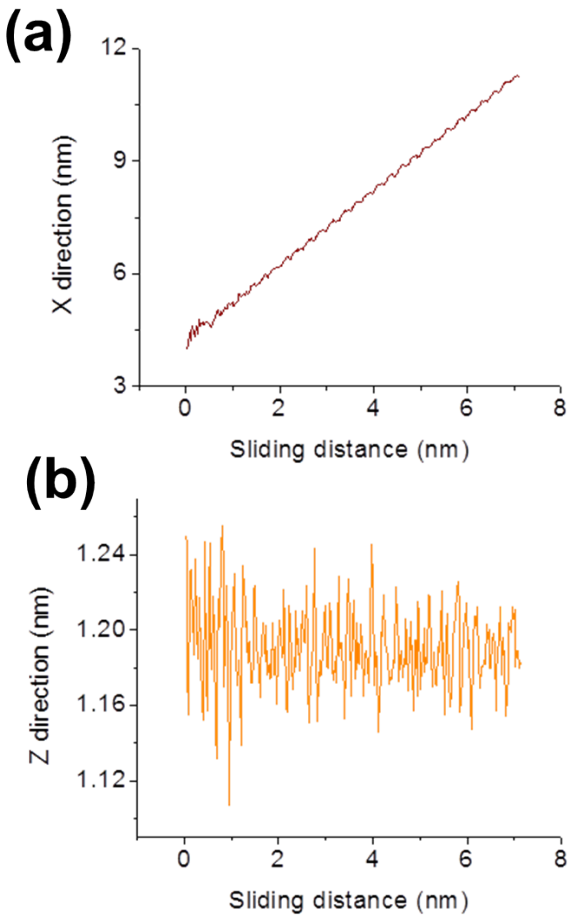

Fig. 5 Movement of a certain atom on CNT along (a) horizontal and (b) vertical direction when potential energy ε was for the interaction between carbon atoms

탄소원자 사이의 포텐셜 에너지 값이 은과 탄소원자 사이의 포텐셜 에너지 값보다 현저히 작기 때문에 낮은 응착력의 효과로 인하여 CNT 가 구름 운동을 하지 않고 미끄럼 운동으로만 앞으로 나아가는 현상이 Fig. 5 에서 보는 것과 같이 나타난 것이다. 이러한 거동의 원인은 두 가지 경우에서 획득되는 마찰력을 비교함으로써 역시 파악할 수 있다. 탄소원자 사이의 포텐셜 변수가 적용되었을 때와 은과 탄소원자 사이의 포텐셜 변수가 적용되었을 때의 마찰력은 각각 0.07 과 0.6 nN 으로 탄소원자 사이의 포텐셜 변수를 사용하였을 때의 응착력이 매우 낮기 때문에 마찰력 역시 현저하게 작게 나타났음을 확인할 수 있었다.

한편, Fig. 3(a)와 Fig. 6(b)를 비교해보면 1 회전에 필요한 주기가 약 3 nm 와 2.5 nm 로 각기 다르게 나타난다는 사실을 확인할 수 있다. 두 그래프는 동일하게 은과 탄소원자 사이의 포텐셜 변수를 적용하였을 때, 바닥면의 격자구조가 서로 다를 때 나타나는 결과로서 회전주기는 두 소재 사이의 응착력이 아니라 격자구조에 의하여 결정된다는 사실을

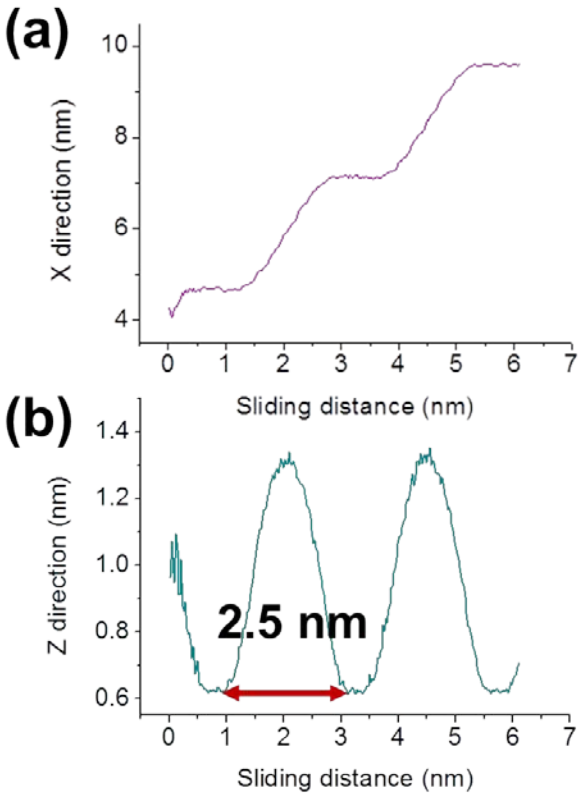

Fig. 6 Movement of a certain atom on CNT along (a) horizontal and (b) vertical direction when potential energy ε was for the interaction between carbon and silver atoms

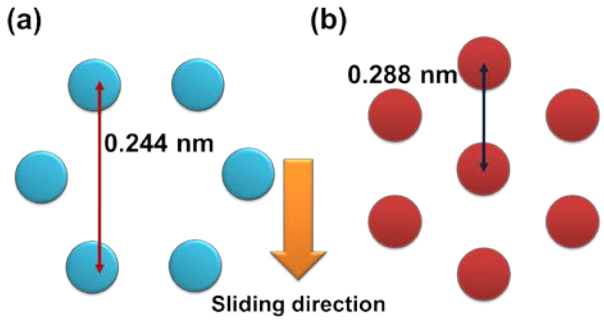

Fig. 7 Schematic of lattice structure of (a) graphene and (b) silver

확인할 수 있었다. 회전주기와 격자구조의 상관관계는 Fig. 7 의 개략도를 통하여 설명할 수 있다. 그래핀의 경우 이동방향을 따라 가장 가까운 원자 사이의 거리가 0.244 nm 인 것에 비하여 은의 경우 이동방향을 따라 가장 가까운 원자 사이의 거리가 0.288 nm 로 나타난다. 이 값은 각각의 소재가 적용되었을 때 나타나는 회전주기인 2.5 nm 와 3.0 nm 의 약 1/10 의 길이이다. 회전운동을 하는 CNT 의 chiral 값이 (10,0) 인 것을 고려하면 CNT 가 1 회전 하는 동안 CNT 의 lattice 의 반복이 10 회 나타난다는 것을 알 수 있고, 각각의 lattice 의 진행은 바닥면 원자의 격자간 거리에 의해 결정된다고 판단할 수 있다. 따라서, 바닥면의 격자거리와 CNT chiral 값인 10 의 곱이 회전주기로 나타났음을 추론할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 포텐셜 변수와 표면의 격자구조가 CNT 의 마찰거동에 미치는 영향을 파악하기 위한 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. 포텐셜 에너지를 각기 다르게 조정하여 표면의 응착력이 CNT 의 구름 및 미끄럼 거동에 미치는 영향을 규명하고자 하였고, 바닥면의 격자구조를 각기 다르게 설정하고 포텐셜 변수 역시 다르게 설정하였을 때의 거동을 관찰하여 격자구조와 포텐셜 변수가 어떠한 영향을 갖는지 확인하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. CNT 와 표면사이의 마찰력은 포텐셜 에너지, 즉 표면의 응착력에 정확하게 비례한다.
2. 응착력이 지나치게 낮은 경우 구름운동뿐만

아니라 미끄럼 운동이 동시에 일어나 CNT의 회전주기가 길어지거나 구름운동이 일어나지 않게 되어 오로지 미끄럼 운동만으로 이동한다.

3. 동일한 포텐셜 변수가 적용되더라도 바닥면의 격자구조에 의하여 회전주기가 변화하며 이는 이동방향으로의 이웃원자간 거리에 비례하여 나타나는 결과이다.

후 기

이 논문은 2013 년도 정부(미래창조과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (No. 2010-0018289)

REFERENCES

[1] J. Cumings, A. Zettl, 2000, “Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes”, Science, Vol. 289, pp. 602-604.

[2] L. Guo, R. Wang, H. Xu, J. Liang, 2005, “Wear-resistance comparison of carbon nanotubes and conventional silicon-probes for atomic force microscopy”, Wear, Vol. 258, pp. 1836-1839.

[3] H. Cai, F. Yan, Q. Xue, 2004, “Investigation of tribological properties of polyimide/carbon nanotube nanocomposites”, Materials Science and Engineering A., Vol. 364, pp. 94-100.

[4] B. Yu, Z. Liu, F. Zhou, W. Liu, Y. Liang, 2008, “A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids”, Materials Letters, Vol. 62, pp.2967-2969.

[5] M. A. Lantz, B. Gotsmann, U. T. Dürig, P. Vettiger, Y. Nakayama et al., 2003, "Carbon nanotube tips for thermomechanical data storage", Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 6, pp.1266-1268.

[6] E. Bichoutskaia, A. M. Popov, and Y. E. Lozovik, 2008, "Nanotube-based data storage devices", Materials Today, Vol. 11, No. 6, pp. 38-43.

[7] J. M. Kinaret, T. Nord, and S. Viefers, 2003 ,"A carbon-nanotube-based nanorelay", Applied Physics Letters, Vol. 82, No. 8, pp. 1287-1289.

[8] J. Cumings and A. Zettl, 2000, "Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes", Vol. 289, pp. 602-604.

[9] M. Falvo, R. Taylor, A. Helser, V. Chi, F. Brooks et al., 1999, “Nanometre scale rolling and sliding of carbon nanotubes”, Nature, Vol. 397, pp. 236-238.

[10] P. Dickrell, S. Sinnott, D. Hahn, N. Raravikar, L. Schadler et al., 2005, “Frictional anisotropy of oriented carbon nanotube surfaces”, Tribology Letters, Vol. 18, pp. 59-62.

[11] J. Hu J, Jo S, Z. Ren, A. Voevodin, J. Zabinski, 2005, “Tribological behavior and graphitization of carbon nanotubes grown on 440C stainless steel”, Tribology Letters, Vol. 19, pp. 119-125 2005;19:119-25.

[12] D. Brenner, O. Shenderova, J. Harrison, S. Stuart, B. Ni et al.,2002, "A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 14, pp.783-802.

[13] H.-J. Kim and D.-E. Kim, 2012, "MD simulation of the frictional behavior of CNTs with respect to orientation", Vol. 50, pp. 51-56.