

## Трибологические свойства наноразмерных систем, содержащих углеродные поверхности

А.В. Хоменко<sup>1,2,\*</sup>, Н.В. Проданов<sup>1,3,4,†</sup>, Е.П. Хоменко<sup>1</sup>, Д.С. Трощенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

<sup>2</sup> Институт Петера Грюнберга-1, Исследовательский центр Юлиха, 52425 Юлих, Германия

<sup>3</sup> Суперкомпьютерный центр Юлиха, Институт передовых вычислений,  
Исследовательский центр Юлиха, 52425 Юлих, Германия

<sup>4</sup> Кафедра прикладного и фундаментального материаловедения, Университет Зарланда,  
66123 Зарбрюкен, Германия

(Получено 19.11.2013; в отредактированной форме – 25.11.2013; опубликовано online 06.04.2014)

Приведен обзор трибологических свойств граничных пленок углеводородов и воды, сжатых между атомарно-гладкими и шероховатыми поверхностями. Теория и эксперимент показывают, что ультратонкая пленка жидкости толщиной менее шести молекулярных диаметров, ограниченная в малых объемах, является твердоподобной. Такое состояние характеризуется понижением подвижности молекул, связанным с увеличением времен релаксации и уменьшением коэффициента диффузии. При этом образуются квазидискретные слои молекул, и реализуется упорядочение в плоскости слоев. Упорядоченность молекул нарушается под влиянием атомарного рельефа стенок. Описаны эксперименты по изучению трения графита на атомарном уровне. Показана принципиальная возможность реализации суперсмазывания для вольфрамового зонда фрикционного силового микроскопа, сдвигаемого по поверхности графита. Возможное объяснение этого явления заключается в существовании графитового нанокусочка, прикрепленного к зонду, достоверное подтверждение которого в литературе отсутствует. Также рассматриваются методики получения графена при расслоении графитового образца, и образование дефектов в графене при его облучении различными частицами. Описывается экспериментальная методика измерения трения металлических наночастиц по поверхности графита. Рассмотрены основные преимущества этого подхода по сравнению с известными способами и фрикционная дуальность в данных системах. Показана необходимость дальнейшего всестороннего теоретического исследования трения металлических наночастиц, адсорбированных на атомарно-гладких поверхностях.

**Ключевые слова:** Граничное трение, Ультратонкая пленка смазки, Графен, Адгезия, Расслоение, Наночастица, Графит, Молекулярная динамика.

PACS numbers: 46.55. + d, 47.15.gm, 62.20.Qp,  
64.60. – i, 68.35.Af, 68.37.Ps, 68.60. – p, 81.40.Pq

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Трение и износ представляют одну из самых старых проблем в физике, имеющую огромную практическую значимость [1-8]. На протяжении многих веков, начиная с древнего Египта [2, 4], заканчивая новым временем [5-7] и XX веком [9], понимание и контроль этих процессов привлекали повышенное внимание. С конца XX века фундаментальные исследования стали концентрироваться на явлениях, протекающих на очень малых пространственных (и часто временных) масштабах. Это стимулировало возникновение нового направления – нанотехнологии [10, 11], которое также включает изучение трения и износа поверхностей [12, 13]. Объяснение этих процессов на атомарном уровне представляет большое значение с фундаментальной точки зрения, поскольку контакт поверхностей в большинстве случаев реализуется на нанометровых выступах [2, 3, 5, 6, 14]. Существует предположение, что явления в макроскопических контактах можно представить как статистическую комбинацию поведения отдельных наноразмерных контактов.

Отдельный наноконтакт стал объектом исследо-

вания новой науки – нанотрибологии. Ее развитие в последнее время обусловлено появлением новых экспериментальных и теоретических методов [4]. Изобретение атомной [15] и фрикционной [16] силовой микроскопии (АСМ и ФСМ соответственно) позволило изучать трибологические явления в сухих наноконтактах. Данные методики также предоставили возможность манипулировать наноразмерными структурами и модифицировать их [17-25]. Экспериментальное исследование микроконтактов поверхностей, разделенных тонкой пленкой жидкости, осуществляется с помощью аппарата поверхностных сил (АПС) [26-28]. В экспериментах с целью уменьшения влияния случайных и неконтролируемых факторов часто в качестве материалов для рабочих поверхностей в АСМ и ФСМ используют графит, а в АПС – слюду. Слоистая структура этих материалов дает возможность получать атомарно-гладкие поверхности. Данный факт, а также низкий коэффициент трения графита [29], привлекают повышенное внимание исследователей к его нанотрибологическим свойствам. С другой стороны, недавнее открытие графена [30] явилось причиной возрастания интере-

\* khom@mss.sumdu.edu.ua

† prodk@rambler.ru

са к его свойствам [31], в том числе трибологическим [32-34]. Трение на наноуровне одного из самых твердых материалов – алмаза, также привлекает значительное внимание [35].

Ключевую роль при выяснении атомарных причин трения играет теоретический анализ. Феноменологические подходы, широко используемые для интерпретации экспериментальных данных и часто применимые в частных случаях, в основном, позволяют получить лишь качественное описание [36-42]. Моделирование трения и износа на атомарном масштабе методом молекулярной динамики (МД) значительно продвинуло понимание природы нанотрибологических процессов благодаря быстрому росту вычислительной производительности компьютеров [4, 43-47]. Ниже рассмотрены трибологические свойства различных наноразмерных систем, обнаруженные как экспериментально, так и теоретически.

## 2. СТРУКТУРНЫЕ И ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ЖИДКИХ ПЛЕНОК

### 2.1 Общие свойства

Выше отмечалось, что АПС позволяет экспериментально исследовать граничные смазки [26, 27]. В частности, этот прибор служит для определения поверхностных сил, действующих на атомарно-гладкие поверхности слюды, разделенные молекулами жидкости или газа. Используя АПС, можно измерять сдвиговые (латеральные) и нормальные силы (с точностью до  $\pm 10$  нН), скорость сдвига и определить расстояние между поверхностями, их форму и истинную площадь контакта. Для измерения расстояния между поверхностями с точностью  $\pm 0,1$  нм используется оптическая интерференция полос равного хроматического порядка.

Эксперименты показывают, что свойства жидкостей, заключенных в очень малых пространствах, качественно отличаются от объемных жидкостей. Молекулы жидкости, находящейся между двумя атомарно-гладкими поверхностями, расположены более упорядоченно и образуют квазидискретные слои [4, 26, 48]. При этом средняя локальная плотность жидкости испытывает осцилляции в направлении, нормальном к поверхностям. Осцилляции плотности приводят к осцилляциям сольватационной силы и характерны для простых неполярных глобулярных молекул (например, октаметилциклотетрасилоксана, ОМЦТС), прямых цепных молекул (например, *n*-гексадекана, *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) и даже для цепных молекул с единственной метиловой группой в боковом обрамлении, например, 3-метилундекана C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> [49]. Исследование сольватационных сил для более длинных и разветвленных молекул, например сквалана, сжатого между поверхностями слюды, показало отсутствие осцилляций. Таким образом, разветвленность молекул приводит к разрушению осциллирующего характера сил.

Граничная смазка демонстрирует две различные реакции на сдвиг и на изменение расстояния между поверхностями трения. Первая – жидкоподобная, при которой жидкость при деформации течет. Вторая – твердоподобная, характеризуется пределом

текучести сжатой жидкости, проявляющимся в отсутствии деформации до достижения критического значения сдвигового напряжения, что приводит к прерывистому движению (stick-slip) [4, 26, 48]. При прерывистом режиме перемежаются остановки (stick) и проскальзывания (slip). Он наблюдается только для скоростей сдвига и температур меньших некоторого критического значения.

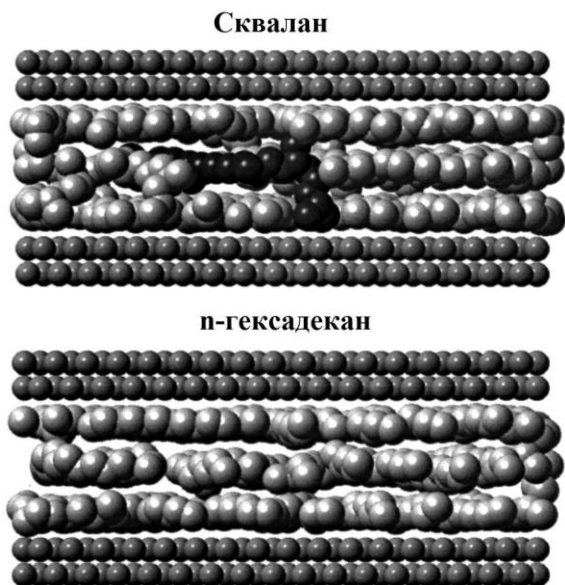
Динамика жидкости на границе раздела и, особенно, при ограничении твердыми поверхностями значительно «замедляется» [4, 26, 48-50]. Подвижность молекул в пленках в зажатом состоянии существенно уменьшается по сравнению с объемными жидкостями. Это отражается в снижении коэффициента диффузии и росте вязкости и молекулярных времен релаксации. «Эффективная» вязкость может достигать значений в  $10^5$  раз больших, а время релаксации может быть в  $10^{10}$  раз продолжительнее. Кроме того, расположение молекул также оказывает влияние на динамику сжатой жидкости. В частности, разветвленные и длинные цепные молекулы перестраиваются более медленно, чем короткие.

Расчеты методом МД подтверждают результаты экспериментов [4, 7, 26, 47, 49-52]. Моделирование двух пластин, разделенных леннард-джонсовскими (ЛД) жидкостями толщиной не более 6-10 молекулярных диаметров, показывает, что молекулы между поверхностями образуют квазидискретные слои. Также наблюдается уменьшение коэффициента диффузии и увеличение вязкости. В случае атомарно-структурированных поверхностей существует резкий фазовый переход жидкость-твердое тело в пленках толщиной менее 6 молекулярных диаметров. Для него характерно упорядочение молекул в направлениях перпендикулярном и параллельном пластинам. Отметим, что горизонтальный порядок отсутствует для неструктурированных (математически гладких) стенок. Аналогично экспериментам, обнаружены сильно выраженные квантованные пределы текучести для структурированных поверхностей, которые не проявлялись в случае неструктурированных пластин. Расчеты достоверно указывают на ключевое влияние атомарной структуры или «гранулярности» реальных поверхностей на формирование пленок, имеющих такие же атомарные размеры.

В работах [49, 50], в рамках большого канонического ансамбля изучены равновесные свойства *n*-гексадекана и сквалана, ограниченных жесткими золотыми стенками. Для прямых и разветвленных молекул характерны осцилляции плотности сжатых жидкостей, связанные с присутствием слоев (см. рис. 1). Их количество определяется расстоянием между поверхностями. Пленка *n*-гексадекана характеризуется большим упорядочением слоев и молекул в плоскости (рис. 2) по сравнению со скваланом, для которого молекулы из различных слоев взаимно проникают (рис. 1).

Методом МД исследованы динамические процессы в граничных пленках смазок, включающие переход жидкости в твердоподобное состояние и прерывистый режим трения [53, 54]. Согласно [53] статические поверхности индуцируют кристаллический порядок простой ЛД жидкости. Прерывистое движение является результатом периодического сдвигового плавления и рекристаллизации пленки. Однородное

движение реализуется при высоких скоростях, когда пленка не имеет достаточно времени для упорядочения. Таким образом, прерывистое движение обусловлено термодинамической неустойчивостью состояний смазки, а не динамической неустойчивостью, как предполагалось ранее. В работе [54] показано, что при малых расстояниях между стенками пленка, состоящая из линейных цепных молекул, аморфизуется, т.е. времена релаксации быстро увеличиваются. Это отражается в уменьшении коэффициента диффузии и в реакции на сдвиг. Согласно экспериментам вязкость степенным образом зависит от скорости сдвига.

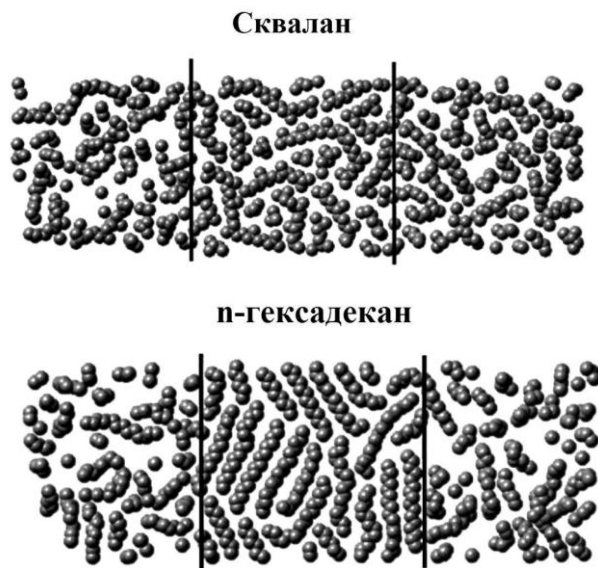


**Рис. 1** – Вид сбоку пленок сквалана (верхний рисунок) и *n*-гексадекана (нижний рисунок), показывающий молекулярное межслойное взаимное проникновение (темные области) в пленке сквалана. Маленькие шарики отвечают атомам золота. (Reprinted with permission from [49]. Copyright [1997], AIP Publishing LLC)

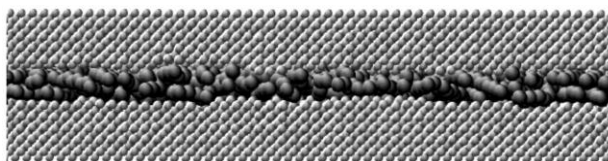
Актуальность также приобрели исследования влияния атомарной шероховатости или рельефа поверхностей на свойства граничных смазок [51, 52, 55]. В частности в работе [51] изучалось трение атомарно-гладких и атомарно-шероховатых адгезивных и отталкивающих поверхностей золота, разделенных ультратонкой пленкой гексадекана (рис. 3).

Как видно из рис. 4, аналогично описанным выше экспериментам между гладкими поверхностями образуются слои. Согласно левой и центральной панелям этого рисунка атомарный рельеф разрушает вертикальный порядок вне зависимости от типа взаимодействия молекул жидкости с поверхностями. Кроме того, установлено [51], что атомарный рельеф приводит к разупорядочению в плоскости (рис. 5). Следуя [55], атомарная шероховатость может существенно изменять силы адгезии между стенками, разделенными молекулами жидкости. Это выражается в спадании силы адгезии в результате уменьшения действительной площади соприкосновения.

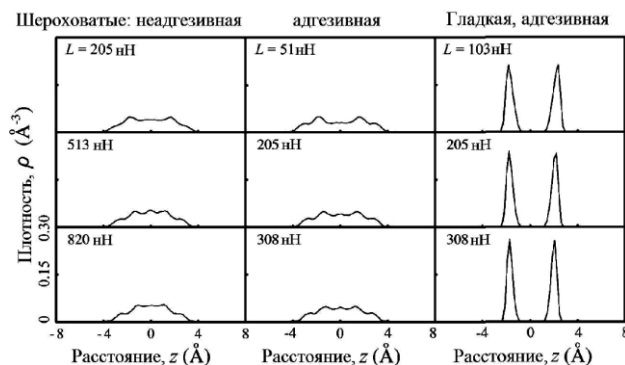
Экспериментальные [26, 48] и численные [51] исследования силы трения при различных нагрузках на поверхности показали, что выполняется



**Рис. 2** – Вид сверху равновесных граничных слоев сквалана (верхний рисунок) и *n*-гексадекана (нижний рисунок), имеющих 4 слоя. Жидкость зажата в области между сплошными линиями. Отметим улучшенный внутри- и межплоскостной порядок в пленке *n*-гексадекана. (Reprinted with permission from [49]. Copyright [1997], AIP Publishing LLC)



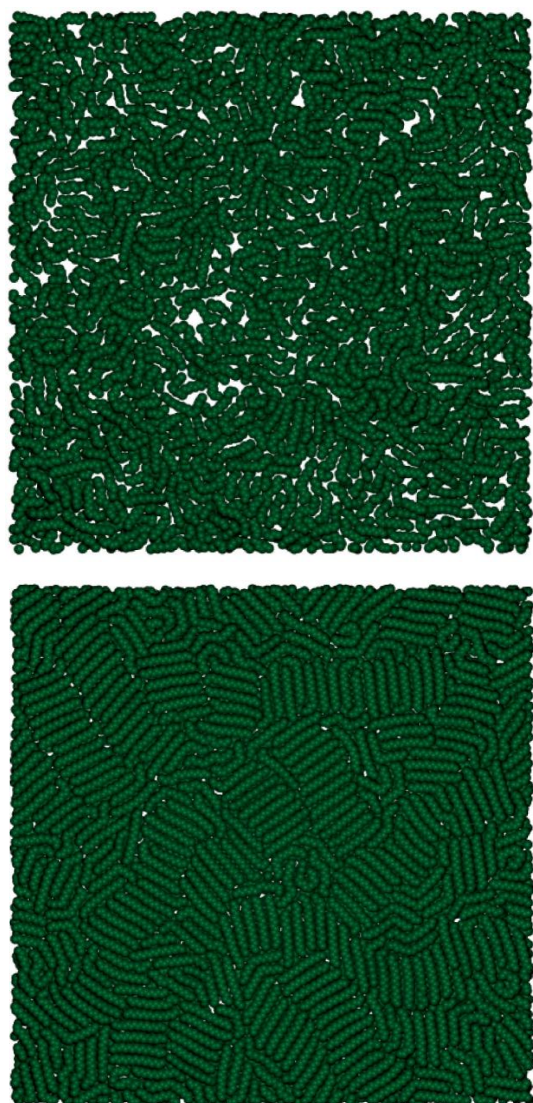
**Рис. 3** – Атомарно-шероховатые золотые поверхности, разделенные молекулами гексадекана. (Reprinted with permission from [51]. Copyright [2004], American Chemical Society)



**Рис. 4** – Профили плотности сегментов гексадекана в направлении оси, нормальной к твердым плоскостям, для различных значений приложенной нагрузки. Левый рисунок отвечает случаю неадгезивных шероховатых поверхностей. Центральная и правая панели соответствуют адгезивной шероховатой и адгезивной гладкой стенкам, соответственно. (Reprinted with permission from [51]. Copyright [2004], American Chemical Society)

макроскопический закон Амонтона (линейная зависимость силы трения от нагрузки). Влияние атомарного рельефа, типа взаимодействия молекул жидкости с поверхностью и изменений температуры на эту зависимость имеет лишь количественный, но не качественный характер. Сдвиговые напряжения

могут изменяться с нагрузкой более сложным, нелинейным образом, показанным на рис. 6 [26]. Его природу можно объяснить на основе модели «бульж-ной мостовой» [6].



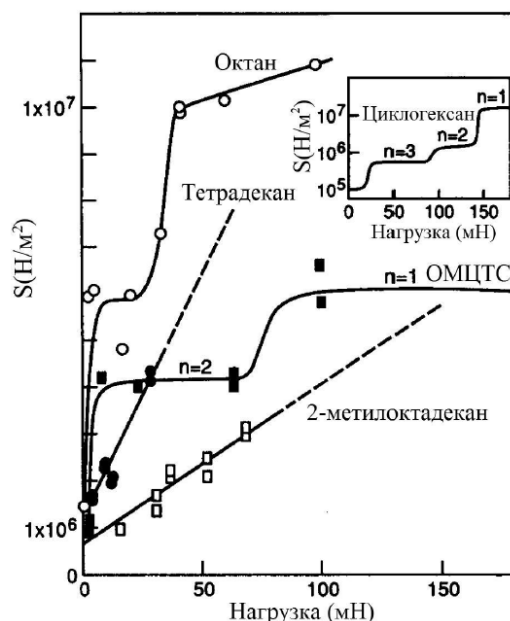
**Рис. 5** – Вид сверху расположения молекул в области контакта твердых поверхностей. Верхний рисунок соответствует шероховатой, а нижний – гладкой стенкам. В обоих случаях реализуются адгезивные взаимодействия между молекулами гексадекана и атомами золота. (Reprinted with permission from [51]. Copyright [2004], American Chemical Society)

### 2.2 Свойства ультратонкой пленки воды

До этого момента рассматривались углеводороды. Поведение других жидкостей при ограничении также имеет большое значение. В частности, в последние годы приобрела популярность область трибологии, изучающая биосистемы, например, механизмы смазывания в суставах [8]. Известно, что в природе часто встречаются системы, где роль смазки исполняет вода. По своим характеристикам они превосходят углеводородные смазки, обычно применяемые на практике. На создание смазок, обладающих свойствами естественных, нацелены многие прикладные

и фундаментальные исследования [8].

Для достижения этой цели необходимо понимать молекулярные свойства воды, некоторые из которых характеризуют ее как необычное вещество [28, 56]. Во-первых, будучи жидкостью с низкой молекулярной массой, вода обладает нехарактерными высокими температурами плавления и кипения и удельной теплотой испарения. Во-вторых, то обстоятельство, что молекулы льда находятся на большем расстоянии друг от друга, чем в жидкой фазе, отражается в максимуме плотности при 4°C и необычном явлении – твердая вода (лед) легче жидкости. Аномальные свойства воды являются следствием очень сильных и зависящих от ориентации межмолекулярных водородных связей.



**Рис. 6** – Зависимости сдвиговых напряжений от нагрузки в стационарном состоянии для твердоподобных пленок. (Reprinted with permission from [26]. Copyright [1990], AIP Publishing LLC)

Наличие монослоя молекул воды (толщиной около 0.25 нм) между атомарно-гладкими слюдяными поверхностями в АПС приводит к уменьшению силы трения более чем на порядок величины [4, 26, 28]. Коэффициент трения составляет 1-2 % от значения, соответствующего аномально низкому трению льда. Монослой молекул воды уменьшает силу трения благодаря двум обстоятельствам: 1) «гидрофильности» поверхности слюды (слюда «смачивается» водой); 2) сильно отталкивающей короткодействующей силе гидратации между такими поверхностями в водных растворах, которая эффективно исключает вклад адгезии в силу трения. При этом выполняется первый закон Амонтона для силы трения (она пропорциональна внешней нагрузке).

В последние годы свойства сжатых молекул воды активно исследовались численно методом МД [52, 57-63]. Указанные работы рассматривают равновесные структурные и динамические характеристики некоторых моделей воды в ограничивающих порах различных форм.

Неоднородное распределение молекул воды (характеризуемое осциллирующими профилями плотности) подтверждено моделированием ТРЗР молекул воды в гидрофобных цилиндрических порах различных радиусов [57] и SPC / E молекул в гидрофильной цилиндрической полости из высококремнезёмистого стекла [58, 59]. В первом случае образуются нечетко выраженные концентрические слои, и движение молекул существенно замедляется с уменьшением радиуса полости, что следует из измерения коэффициента диффузии. Во втором случае за счет адсорбции воды формируется двойной слой и может наблюдаться аномальная диффузия. Образование слоя воды вокруг гидрофильных кварцевых частиц показано МД моделированием SPC / E молекул воды, ограниченных в геле кремниевой кислоты [60]. Большая шероховатость поверхности кварца приводит к тому, что формирование второго слоя не происходит как при высокой, так и при низкой плотности. Рассмотрение адсорбции воды в рамках SPC/E модели в притягивающих и отталкивающих целевидных порах [61] показывает образование неупорядоченных (в плоскости) слоев для обоих типов пор при высоких плотностях молекул. Кроме того, характер межмолекулярных взаимодействий воды и поверхностей может оказывать значительное влияние на свойства зажатой жидкости. Моделирование SPC воды в междоменной области многодоменного VphC энзима [62] также указывает на определяющую роль локальной кривизны поверхности и гидрофобности при формировании структуры и динамики воды. Таким образом, согласно численным результатам вода в ограниченных пространствах проявляет общие свойства сжатых жидкостей.

### 3. ТРЕНИЕ И ИЗНОС ГРАФИТОВЫХ СИСТЕМ

#### 3.1 Явление суперсмазывания

Графитовые поверхности, в частности, состоящие из высокоориентированной пиролитической формы (ВОПГ), широко применяются в экспериментах по трению и износу на атомарном уровне [16-21, 64-67]. Отличительной особенностью характерной фрикционной петли, полученной с помощью сканирования графита вольфрамовым зондом ФСМ, есть ее атомарная периодичность [64, 68]. Она указывает на то, что скольжение является неоднородным, и происходит атомарное прерывистое движение. Это обстоятельство трудно объяснить, поскольку в области контакта находится большое количество атомов зонда, и периодическое поведение не должно проявляться. Первая попытка прояснить природу атомарной периодичности заключалась в предположении, что зонд ФСМ тянет графитовый кусочек по поверхности [64]. Впоследствии этот подход оказался несостоятельным [68], т.к. атомарно-периодическое трение обнаружили и для неслоистых материалов, в которых кусочек образоваться не может.

Динвигел с сотрудниками [5, 69] разработал новую конструкцию ФСМ с разрешающей способностью латеральной силы до 15 пН для определения трения вольфрамового зонда по поверхности графита. Отличительную особенность этого ФСМ представляет специ-

альный датчик силы трения – Триболовер (Tribolever) (рис. 7). С целью предотвращения явления «прыжка для контакта» в нем симметричные пружины с малыми коэффициентами упругости в двух латеральных направлениях сочетаются с высокой жесткостью в нормальном направлении. Вольфрамовый зонд приклеен к Триболоверу серебряной эпоксидной смолой и имеет выступ на 50-60 мкм из устройства. Смещение зонда Триболовера регистрируется четырьмя стекловолоконными интерферометрами.

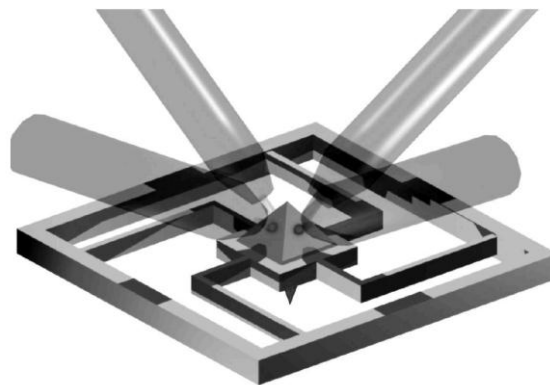


Рис. 7 – Модель кремниевого Триболовера. Четыре ножки, помещенные симметрично вокруг центральной пирамиды (которая служит зеркалом для интерферометров), образуют набор одинаково чувствительных пружин в направлениях  $x$  и  $y$ . Вольфрамовый зонд направлен вниз [5]. (Reprinted with permission from [69] <http://prl.aps.org/abstract/PRL/v92/i12/e126101>. Copyright [2004] by the American Physical Society)

Особенности конструкции зонда с Триболовером позволили определить силу трения для поверхности ВОПГ в любом направлении скольжения. Получены зависимости силы трения от относительной ориентации кристаллических решеток зонда и образца (рис. 8).

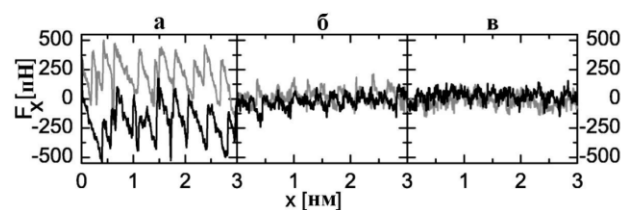
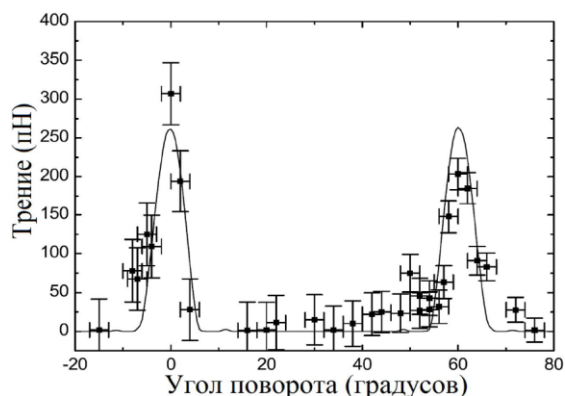


Рис. 8 – Фрикционные петли (черный цвет – прямое, серый – обратное сканирование), определенные вдоль направления сдвига для следующих углов ориентации зонд-поверхность: а) 60°, б) 72°, в) 38°. Нормальная сила составляет 18 нН [5]. (Reprinted with permission from [69] <http://prl.aps.org/abstract/PRL/v92/i12/e126101>. Copyright [2004] by the American Physical Society)

Рис. 8а для латеральной силы показывает, что реализуется четко выраженное прерывистое движение атомарного масштаба. При превышении силой некоторого критического значения зонд продвигается на постоянную решетки графитовой подложки. Площадь внутри фрикционной петли определяет энергию, которая необратимо диссипируется в ходе скольжения. Указанная площадь, разделенная на двойную ширину петли, соответствует средней диссипативной силе трения зонда равной  $203 \pm 20$  пН. Поворот графитовой

подложки на  $12^\circ$  по часовой стрелке вокруг оси, нормальной к поверхности и параллельной зонду, при тех же условиях, что и на рис. 8а, приводит к уменьшению силы трения более, чем на порядок величины до  $15.2 \pm 15$  пН (рис. 8б). Если повернуть образец в противоположном направлении сила трения уменьшается почти до нулевого значения (рис. 8в).

Представленные результаты указывают на так называемое явление суперсмазывания, заключающееся в уменьшении трения на порядки величины при изменении направления движения зонда. Усредненная сила трения существенно зависит от направления сканирования поверхности графита. Два узких угловых пика на рис. 9, соответствующие высокому трению, разделены широким интервалом углов, отвечающих почти нулевому трению. Расстояние между двумя максимумами трения согласуется с шестидесятиградусной симметрией атомных плоскостей графита. Опираясь на этот факт и хорошее согласие экспериментальных результатов и численного моделирования в рамках модифицированной модели Томлинсона [70], можно сделать вывод, что суперсмазывание реализуется между образцом графита и его кусочком, прикрепленным к зонду. Для двух ориентаций, отвечающих фрикционным пикам, кристаллические решетки кусочка и подложки идеально сориентированы между собой, причем они являются несоизмеримыми для промежуточных углов.



**Рис. 9** – Зависимость средней силы трения от угла поворота графита вокруг оси, нормальной к его поверхности. (Reprinted with permission from [69] <http://prl.aps.org/abstract/PRL/v92/i12/e126101>. Copyright [2004] by the American Physical Society)

Однако проведенные эксперименты не содержат достоверного подтверждения существования кусочка на зонде. Использование просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) с высокой разрешающей способностью не дало возможности провести необходимую визуализацию зонда ФСМ [5, 69]. Поскольку эксперименты проводились в открытых условиях, а не в вакууме, зонд покрывался аморфным слоем оксида. Он почти полностью исчезал при воздействии электронного излучения в течение нескольких минут работы ПЭМ, и графитовый кусочек (если он и присутствовал) удалялся с аморфным слоем. Кроме того, согласно [69] эксперименты по получению рис. 9 не воспроизводимы. Таким образом, являются необходимыми исследования, подтверждающие прикрепление кусочка к зонду ФСМ и определяющие условия его формирования.

### 3.2 Микромеханическое раскалывание графита

Наряду с описанными выше результатами экспериментов, один из способов получения атомарно-гладких поверхностей основан на расслоении графита [5, 17, 67, 69]. Понимание механизмов, лежащих в основе данного явления, важно как с указанной практической точки зрения, так и для оптимизации микромеханического расслоения – метода, с помощью которого был обнаружен графен (слой атомов углерода, плотно упакованных в гексагональную решетку) [30].

Теоретическое исследование зонной структуры и электронных характеристик графена показало, что он демонстрирует необычные электронные свойства [71, 72]. Его экспериментальное получение в последние годы позволило провести проверку теоретических результатов, некоторые из которых оказались справедливыми. В частности, заряды в графене представляют безмассовые фермионы Дирака [73], при этом неприменима аппроксимация Борна-Оппенгеймера [74], и наблюдается квантовый эффект Холла при комнатной температуре [75]. Перечисленные аномальные свойства представляют графен перспективным материалом для электронной техники «посткремниевой эпохи» [71, 72]. На его основе могут изготавливаться современные полевые транзисторы, прозрачные проводимые электроды, сенсоры, преобразователи и накопители энергии, фотоаноды в фотоэлектрохимических ячейках, биосовместимые материалы и т.д. [76].

Отсутствие высокопроизводительного метода получения графена ставит его в один ряд с новыми материалами. Несмотря на значительный прогресс в области эпитаксиальных технологий [31], полный цикл выращивания одного слоя графена еще не установлен. Стандартной процедурой получения графена является микромеханическое расслоение, также называемое «скотч-технология» [30, 71]. Данная методика позволяет разделить графит на индивидуальные атомные плоскости при помощи адгезивной ленты. Большинство экспериментаторов для получения высококачественного графена до сих пор использует скотч-технология [31, 77].

Существуют и другие новые эффективные методы получения графена, также основанные на расслоении графита [78-80]. Предложен способ получения графена дисперсией и расслоением графита в органических растворителях, в частности N-метил-пирролидоне [78]. В работе [79] развит солвотермальный метод, когда подвергнутый тепловому расширению графит разделяется в высокополярном органическом растворителе под влиянием ультразвукового воздействия. Использование в указанных целях электростатических сил [80] схематически показано на рис. 10. Здесь проводится нанесение литографическим методом нанометрового рельефа на поверхность ВОПГ диска с дальнейшим реактивным ионным травлением (рис. 10а). Служащий шаблоном структурированный ВОПГ диск приводится в контакт с Si / SiO<sub>2</sub> подложкой. Между ВОПГ и кремнием прикладывается электрическое напряжение, обуславливающее возникновение сил притяжения, которые действуют между графитовым рельефом и кремниевой подложкой (рис. 10б). Отвод ВОПГ шаблона от

подложки в вертикальном направлении в электростатическом поле сопровождается расслаиванием графита и прикреплением графеновых частиц, содержащих несколько слоев, на подложку (рис. 10в). О том, что электростатическая сила действует только на самые внешние плоскости графена во время цикла раскалывания, свидетельствует малая глубина экранирования в ВОПГ (менее 0.5 нм). Этот способ в комбинации с другими нанолитографическими подходами представляется перспективным для производства больших интегральных схем, основанных на графене.

Таким образом, явление расслоения графита играет значительную роль как при суперсмазывании, так и получении графена. Однако теоретическое исследование данного процесса отстает от уровня экспериментальных данных. Модели низкого трения графита часто базируются на предположении о присутствии отколотых слоев графена [5, 70, 81, 82]. Проводилось моделирование наноиндентации графита методами классической МД [83-88] и граничных элементов [89]. Для изучения механических характеристик графита [83, 84, 89] и образования межслойных  $sp^3$  связей при высоких давлениях применялись алмазный и виртуальные инденторы [84, 85, 89]. Однако отталкивающие силы между индентором и образцом в этих работах не позволяют механически расслоить графит (в отличие от адгезивных зондов). Проведенный в работе [80] теоретический анализ раскалывания ВОПГ нацелен лишь на измерение электрического поля, необходимого для расслоения, и не проясняет физику явления.

Несомненным преимуществом методов получения графена при помощи расслоения является производство кристаллов высокого структурного и электронного качества в связи с отсутствием большого количества дефектов в них. Наличие в графене изолированных точечных и линейных дефектов установлено методом растровой просвечивающей электронной микроскопии (РПЭМ) [90, 91]. Взаимодействие кристаллической структуры с ионами и электронным пучком РПЭМ приводит к ее нарушению и появлению точечных дефектов. Разработка устройств на основе графена требует знания условий образования в нем дефектной структуры [76].

Как известно, ядерный синтез сопровождается процессом разрушения графита потоком плазмы, поэтому исследование дефектов в графене и его разрушения при бомбардировке различными частицами представляет интерес для атомной энергетики [92, 93]. Воздействие плазмы приводит к разрушению графитового дивертора в экспериментальных установках и термоядерных реакторах. Исследованию данной проблемы посвящена серия компьютерных экспериментов на основе метода МД [92-95]. Процессы бомбардировки графена одиночными атомами изотопов водорода и облучения графита потоком данных частиц изучены в рамках новой версии потенциала Бреннера и микроканонического статистического ансамбля в работах [92, 93]. Определены энергии и массы частиц, соответствующие отражению, поглощению или проникновению в графен, а также разрушению графита. Рассмотрение короткодействующего потенциала Бреннера, описывающего взаимодействие частиц и атомов углерода, и одиноч-

ных атомов (а не пучка частиц) для облучения ограничивает область применимости результатов численных экспериментов [92, 93]. Кроме того, отсутствие учета диссипации тепла в данных системах оказывает влияние на расчеты. С одной стороны, например, в двумерной модели металла под воздействием металлических атомов энергия последних может трансформироваться в энергию формирующихся при столкновении дефектов [94]. С другой стороны, малая толщина графена обуславливает быстрое излучение тепла в окружающее пространство [10]. В связи с этим, представляется актуальным дальнейшее изучение данной проблемы.

#### 4. ТРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Несмотря на то, что АПС и ФСМ позволили существенно продвинуться в объяснении атомистической природы трения, указанные методики не лишены недостатков [19, 21, 96].

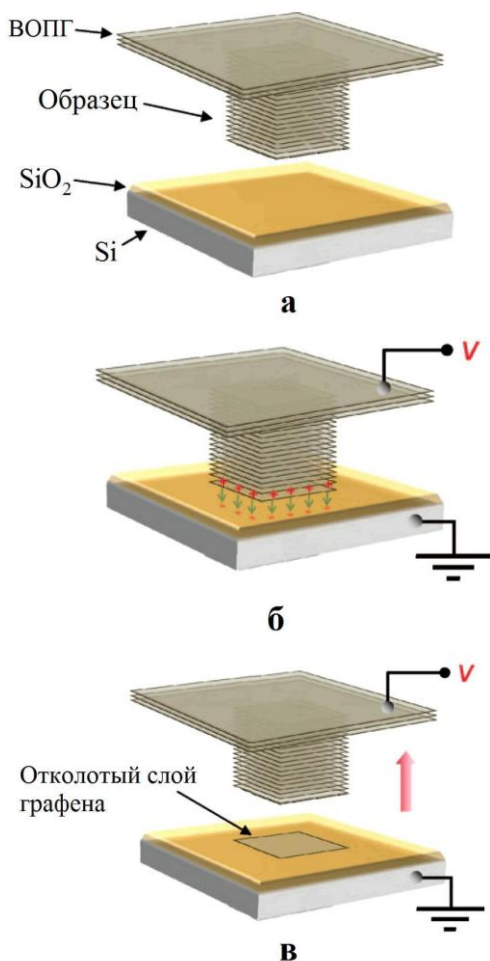
1. В настоящее время производятся зонды ФСМ из кремния, оксида и нитрида кремния, алмаза (вид образца может быть произвольным). Таким образом, существует достаточно ограниченный спектр сочетаний исследуемых материалов. Для расширения указанного диапазона прибегают к осаждению других материалов на зонд ФСМ. Однако, как правило, в результате этого получают зонды плохого качества и / или неконтролируемой геометрии.

2. Аморфные или неупорядоченные наконечники ФСМ зондов не дают возможности изучать влияние упорядоченных структур на трение, что необходимо, например, при исследовании явления суперсмазывания.

3. В связи с фиксированным радиусом зондов кантилеверов изучение площади контакта в интервале от десятков  $nm^2$  для ФСМ до десятков тысяч  $μm^2$  в АПС экспериментах невозможно. Кроме того, для прямого и независимого измерения истинной площади контакта в ФСМ часто предполагают конкретную геометрию контакта и модель контактной механики.

Рассмотрение трения адсорбированных наночастиц (НЧ) при сдвиге их зондом АСМ представляет новый подход, позволяющий обойти указанные недостатки [96] (рис. 11). Манипуляции наностроек посвящено много экспериментальных работ [96-102]. В большей части из них исследуется лишь смещение НЧ и не изучаются их трибологические свойства.

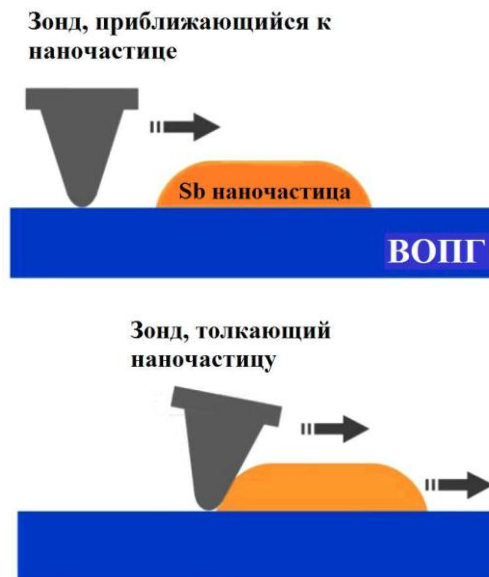
В работах [17, 19, 21, 96, 97, 103] проведено определение фрикционных свойств НЧ сурьмы, адсорбированных на ВОПГ и сдвигаемых зондом АСМ в ультравысоком вакууме (УВ). Площади контакта НЧ лежали в интервале от 7000 до 200000  $nm^2$ . Оказалось, что наностроек с площадью соприкосновения, меньшей порядка  $10^4 nm^2$ , характеризуются намного меньшей силой трения, чем НЧ с большими площадями. Обнаружена линейная зависимость силы трения от площади контакта, где заполненные квадратные маркеры соответствуют неокисленным благодаря УВ наностройкам (рис. 12). Наблюдается постоянное конечное напряжение сдвига или незначительное трение (соответственно черные и красные квадраты на рис. 12)



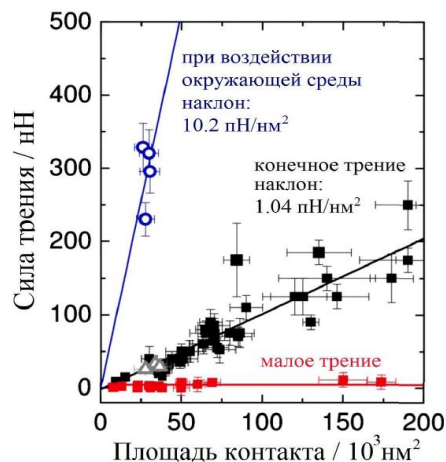
**Рис. 10** – Схема расслоения графита электростатическим методом: а) начальная установка, в которой рельефные структуры находятся на ВОИГ образце; б) приложение напряжения между ВОИГ шаблоном и кремниевой подложкой перед приведением их в контакт; в) отслоение графена электростатическим полем при отведении ВОИГ образца от подложки. (Reprinted with permission from [80]. Copyright [2009], American Chemical Society)

маркеры). Наночастицы, подверженные влиянию окружающей среды перед измерением трения, описываются открытыми символами на рис. 12. Треугольники и кружки соответствуют конечным и высоким значениям сдвиговых напряжений соответственно. Наклон линейной ветви, образуемой черными символами, приблизительно равен  $1.04 \text{ пН/нм}^2$ .

В работах [17, 19, 21] показано, что некоторые частицы с площадями контакта более чем  $10^4 \text{ нм}^2$  испытывают очень низкое трение, даже не регистрируемое используемым АСМ, при этом другие НЧ демонстрируют конечное трение. Это явление было названо «фрикционным дуализмом». Состояние низкого трения, напоминающее суперсмазывание, еще не получило достаточного объяснения. Сначала предполагалось [96, 103], что близкое к нулю трение малых НЧ обусловлено их компактной аморфной структурой и несоизмеримостью решетки на поверхности НЧ и подложки. При этом авторы исходили из того, что в отличие от малых nanoостровков большие НЧ



**Рис. 11** – Схема процесса манипуляции. Сверху: зонд АСМ сканирует поверхность в контактном режиме и приближается к НЧ. Снизу: зонд сдвигает НЧ в направлении сканирования. Дополнительный изгиб зонда обусловлен латеральной силой со стороны НЧ. (Reprinted with permission from [21], <http://prb.aps.org/abstract/PRB/v82/i3/e035401>. Copyright [2010] by the American Physical Society)



**Рис. 12** – Зависимость силы трения от площади контакта Sb НЧ, движущейся на ВОИГ подложке. (Reprinted with permission from [21], <http://prb.aps.org/abstract/PRB/v82/i3/e035401>. Copyright [2010] by the American Physical Society)

разветвлены и их перемещение как нежестких объектов сопровождается дополнительной диссипацией энергии. Согласно [17, 21] два состояния трения существуют благодаря наличию загрязнений, и структура НЧ не определяет фрикционные свойства. Окисление поверхностей некоторых нанокластеров приводит к росту трения на порядок величины. Так как результаты части экспериментов, показанных треугольниками на рис. 12, не изменились, сделан вывод, что воздух оказывает такое влияние не на все НЧ. Дополнительное исследование кристаллических несоизмеримых поверхностей НЧ золота на графите показало нелинейное скейлинговое поведение силы трения, зависящее от формы и ориентации НЧ [97].



Отсутствие однозначной интерпретации экспериментов вызвало дополнительные исследования, в том числе теоретические. Оценки экспериментально наблюдаемых величин, данные аналитическими или получисленными подходами [96, 103, 104], базируются на ряде предположений и, в связи с этим не позволяют однозначно объяснять эксперименты. Численное моделирование трения адсорбированных металлических НЧ до настоящего момента не проводилось. Ab initio исследование свойств Sb НЧ на поверхности ВОПГ [24] является неадекватным при непосредственном сравнении его результатов с экспериментальными ввиду несовпадения временных и пространственных масштабов систем. Метод МД использовался в основном для изучения диффузии металлических наностроек из нескольких сотен атомов на поверхности графита [105-107]. Данные компьютерные эксперименты рассматривают баллистическое трение НЧ золота со скоростями около 100 м/с [108]. При этом не проводится расчет экспериментально измеряемых величин, а также как и в [105-107] НЧ имеют малые размеры, до 3000 атомов. Для изучения трибологических характеристик наблюдаемых экспериментально размеры НЧ должны как минимум в десять раз превышать отмеченные значения.

Из изложенного выше следует, что необходим дальнейший теоретический анализ трения металлических НЧ на поверхности графита. В связи с быстрым развитием новых технологий синтеза НЧ из различных материалов, например, Ag [109, 110], Ni [111], Pt [112], требуется расширить спектр изучаемых в манипуляционных экспериментах металлов.

Кроме контекста трибологии взаимодействие наночастиц с графитовыми структурами и графеном имеет непосредственное значение для создания новых наноструктур. Это связано с тем, что влияние различных наноструктур на графен способствует изменению его электронных свойств и структуры [113-121].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы представили краткий обзор экспериментальных и теоретических результатов исследований трибологических систем нескольких классов: ультратонких пленок жидкостей, графитовых систем и металлических наночастиц.

Свойства молекулярно-тонких пленок, ограниченных в малых пространствах, могут быть довольно сложными. Они определяются структурой жидкости, структурой и соизмеримостью поверхностей, потенциалом взаимодействия между поверхностью и жидкостью, нагрузкой на стенки, направлением и скоростью сдвига. Уникальные свойства воды, не получившие до сих пор однозначного объяснения, обусловили важность исследования трибологических свойств ультратонкой пленки воды.

Требует подтверждения гипотеза о существовании нанокусочка, прикрепленного к зонду ФСМ, которая объясняет эффект суперсмазывания. Несмотря на значение микромеханического раскалывания графита для многих методов получения графена высокого структурного и электронного качества, налицо недостаток теоретических исследований условий реализации этого явления. Знание последних может быть полезным для получения образцов графена с заданными характеристиками и разработки новых высокопроизводительных методов его производства. Не до конца выяснено влияние различных факторов, в частности, температуры, на процесс расслоения. Поскольку присутствие дефектов в графене значительно изменяет его электронные свойства, объяснение и обнаружение причин и условий формирования дефектов в графене существенно для предсказания его характеристик [76].

Экспериментальное исследование трения НЧ антимония на поверхности ВОПГ позволило обнаружить уникальные трибологические свойства, например, суперсмазывание НЧ. Понимание процессов, происходящих при контакте наноструктур с графеном перспективно с точки зрения создания новых наноструктур.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерством образования и науки Украины проекта «Моделирование трения металлических наночастиц и граничных пленок жидкостей, взаимодействующих с атомарно-гладкими поверхностями» (№ 0112U001380) и стажировки в Исследовательском центре Юлиха (Германия) по приглашению доктора Бо Перссона.

**Tribological Properties of Nano-dimensional Systems Containing Carbon Surfaces**A.V. Khomenko<sup>1,2</sup>, N.V. Prodanov<sup>1,3,4</sup>, K.P. Khomenko<sup>1</sup>, D.S. Troshchenko<sup>1</sup><sup>1</sup> *Sumy State University, 2, Rymsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine*<sup>2</sup> *Peter Grünberg Institut-1, Forschungszentrum-Jülich, 52425 Jülich, Germany*<sup>3</sup> *Jülich Supercomputing Centre, Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum-Jülich, 52425 Jülich, Germany*<sup>4</sup> *Dept. of Materials Science and Engineering, Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, Germany*

We review tribological properties of boundary films of hydrocarbons and water confined between atomically smooth and rough surfaces. Both theory and experiment show that ultrathin film of liquid with thickness less than six molecular diameters restricted in small volumes is solid-like. Such a state is characterized by the decrease of mobility of molecules related to the increase of relaxation times and decrease of the diffusion coefficient. Additionally, quasidiscrete layers of molecules appear and in-plane ordering of the layers occurs. Atomic-scale roughness of the walls destroys the order of the molecules. We also describe experimental studies of friction of graphite at the atomic level. The experiments suggest a principal possibility of superlubricity for the tungsten tip of friction force microscope sheared on the surface of graphite. A possible explanation of this phenomenon consists in the existence of the graphite nanoflake attached to the tip. However, reliable confirmation of this hypothesis is absent in the literature. We also review methods of the graphene preparation through exfoliation of a graphite sample and formation of defects in graphene as a result of its irradiation by different particles. We describe the experimental method of measurement of friction of metallic nanoparticles sliding on the surface of graphite. We consider basic advantages of this approach compared to the known methods and friction duality in these systems. The review indicates the necessity of further comprehensive theoretical study of friction of metallic nanoparticles adsorbed on atomically smooth surfaces.

**Keywords:** Boundary friction, Ultrathin lubricant film, Graphene, Adhesion, Exfoliation, Nanoparticle, Graphite, Molecular dynamics.

**Трибологічні властивості нанорозмірних систем, що містять вуглецеві поверхні**О.В. Хоменко<sup>1,2</sup>, М.В. Проданов<sup>1,3,4</sup>, К.П. Хоменко<sup>1</sup>, Д.С. Трощенко<sup>1</sup><sup>1</sup> *Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна*<sup>2</sup> *Інститут Петера Грюнберга-1, Дослідницький центр Юліху, 52425 Юліх, Німеччина*<sup>3</sup> *Суперкомп'ютерний центр Юліху, Інститут передових обчислень, Дослідницький центр Юліху, 52425 Юліх, Німеччина*<sup>4</sup> *Кафедра прикладного та фундаментального матеріалознавства, Університет Зарланду, 66123 Зарбрюкен, Німеччина*

Подано огляд трибологічних властивостей межових плівок вуглеводнів і води, стиснутих між атомарно-гладкими і шорсткими поверхнями. Теорія та експеримент показують, що ультратонка плівка рідини завтовшки менше шести молекулярних діаметрів, обмежена в малих об'ємах, є твердоподібною. Такий стан характеризується зниженням рухливості молекул, пов'язаним із збільшенням часів релаксації, і зменшенням коефіцієнта дифузії. При цьому утворюються квазидискретні шари молекул, і реалізується впорядкування в площині шарів. Упорядкованість молекул порушується під впливом атомарного рельєфу стінок. Описані експерименти із вивчення тертя графіту на атомарному рівні. Показана принципова можливість реалізації суперзмащування для вольфрамового зонда фрикційного силового мікроскопа, що зсувається по поверхні графіту. Можливе пояснення цього явища полягає в існуванні графітового наношматочка, прикріпленого до зонда, достовірне підтвердження якого в літературі відсутнє. Також розглядаються методики отримання графена при розшаруванні графітового зразка, й утворення дефектів у графені при його опроміненні різними частинками. Описується експериментальна методика вимірювання тертя металевих наночастинок по поверхні графіту. Розглянуті основні переваги цього підходу в порівнянні з відомими способами і фрикційна дуальність в даних системах. Показана необхідність подальшого всестороннього теоретичного дослідження тертя металевих наночастинок, адсорбованих на атомарно-гладких поверхнях.

**Ключові слова:** Межове тертя, Ультратонка плівка мастила, Графен, Адгезія, Розшарування, Наночастинка, Графіт, Молекулярна динаміка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Bhushan, J.N. Israelachvili, U. Landman, *Nature* **373**, 607 (1995).
2. B.N.J. Persson, *Surf. Sci. Rep.* **33**, 83 (1999).
3. B.N.J. Persson, *Sliding friction. Physical principles and applications* (Berlin: Springer-Verlag: 2000).
4. B. Bhushan, *Nanotribology and nanomechanics* (Berlin: Springer-Verlag: 2005).
5. M. Dienwiebel, *Atomic-scale friction and superlubricity studied using high-resolution frictional force microscopy: PhD, thesis* (The Netherlands: Leiden University: 2003).
6. Г.В. Дедков, *УФН* **170**, 585 (2000) (G.V. Dedkov, *Phys. Usp.* **43**, 541 (2000)).
7. O.M. Braun, A.G. Naumovets, *Surf. Sci. Rep.* **60**, 79 (2006).
8. S. de Beer, M.H. Müser, *Soft Matter*. **9**, 7234 (2013).
9. K.L. Johnson, *Contact mechanics* (Cambridge: Cambridge University Press: 1985).
10. R.P. Feynman, *Eng. Sci.* **23**, 22 (1960).
11. B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology* (Berlin: Springer-Verlag: 2003).
12. A.D. Pogrebnjak, A.P. Shpak, V.M. Beresnev, D.A. Kolesnikov, Yu.A. Kunitsky, O.V. Sobol, V.V. Uglov, F.F. Komarov, A.P., Shypylenko, A.A. Demyanenko, V.S. Baidak, V.V. Grudnitskii, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 9213 (2012).
13. А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.А. Демьяненко, В.С. Байдак, Ф.Ф. Комаров, М.В. Каверин, Н.А. Махмудов, Д.А. Колесников, *ФТТ* **54**, 1764 (2012) (A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, A.A. Demianenko, V.S. Baidak, F.F. Komarov, M.V. Kaverin, N.A. Makhmudov, D.A. Kolesnikov, *Phys. Solid State* **54**, 1882 (2012)).
14. B.N.J. Persson, *Surf. Sci. Rep.* **61**, 201 (2006).
15. G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
16. C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1942 (1987).
17. D. Dietzel, C. Ritter, T. Mönninghoff, H. Fuchs, A. Schirmeisen, U.D. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 125505 (2008).
18. D. Dietzel, M. Feldmann, H. Fuchs, U.D. Schwarz, A. Schirmeisen, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 053104 (2009).
19. A. Schirmeisen, U.D. Schwarz, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 2373 (2009).
20. G. Paolicelli, M. Rovatti, A. Vanossi, S. Valeri, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 143121 (2009).
21. D. Dietzel, T. Mönninghoff, C. Herding, M. Feldmann, H. Fuchs, B. Stegemann, C. Ritter, U.D. Schwarz, A. Schirmeisen, *Phys. Rev. B* **82**, 035401 (2010).
22. D. Dietzel, M. Feldmann, C. Herding, U.D. Schwarz, A. Schirmeisen, *Tribol. Lett.* **39**, 273 (2010).
23. M. Rovatti, G. Paolicelli, A. Vanossi, S. Valeri, *Meccanica* **46**, 597 (2011).
24. J. Brndiar, R. Turanský, D. Dietzel, A. Schirmeisen, I. Stich, *Nanotechnology* **22**, 085704 (2011).
25. А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.Ш. Каверина, Д.А. Колесников, И.В. Якущенко, М.В. Ильяшенко, Н.А. Махмудов, *Трение и износ* **33**, 249 (2012) (A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, A.S. Kaverina, D.A. Kolesnikov, I.V. Yakushchenko, M.V. Piyashenko, N.A. Makhmudov, *J. Frict. Wear* **33**, 195 (2012)).
26. M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili, A.M. Homola, *J. Chem. Phys.* **93**, 1895 (1990).
27. J. Israelachvili, *Surf. Sci. Rep.* **14**, 109 (1992).
28. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces* (London: Academic Press: 1998).
29. B.K. Yen, B.E. Schwickert, M.F. Toney, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4702 (2004).
30. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
31. A.K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
32. C. Lee, X. Wei, Q. Li, R. Carpick, J.W. Kysar, J. Hone, *phys. status solidi b* **246**, 2562 (2009).
33. C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X.-Z. Liu, H. Berger, R.W. Carpick, J. Hone, *Science* **328**, 76 (2010).
34. T. Filleter, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K.V. Emtsev, Th. Seyller, K. Horn, R. Bennewitz, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 86102 (2009).
35. J. Ruan, B. Bhushan, *J. Appl. Phys.* **76**, 5022 (1994).
36. J.M. Carlson, A.A. Batista, *Phys. Rev. E*, **53**, 4153 (1996).
37. В.И. Попов, *ЖТФ* **71**, 100 (2001) (V.L. Popov, *Tech Phys.* **46**, 605 (2001)).
38. I.S. Aranson, L.S. Tsimring, V.M. Vinokur, *Phys. Rev. B*, **65**, 125402 (2002).
39. A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, *Condens. Matt. Phys.* **9**, 695 (2006).
40. A.V. Khomenko, *Phys. Lett. A* **329**, 140 (2004).
41. I.A. Lyashenko, A.V. Khomenko, L.S. Metlov, *Tribol. Int.* **44**, 476 (2011).
42. A.E. Filippov, V.L. Popov, M. Urbakh, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 025502 (2011).
43. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford: Clarendon Press: 1987).
44. D. Frenkel, B. Smit, *Understanding molecular simulation* (London: Academic Press: 2002).
45. D.C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation* (Cambridge: Cambridge University Press: 2004).
46. M. Griebel, S. Knappek, G. Zumbusch, *Numerical simulation in molecular dynamics* (Berlin: Heidelberg - Springer-Verlag: 2007).
47. B. Bhushan, *Handbook of modern tribology* (Boca Raton: CRC Press: 2000).
48. H. Yoshizawa, J. Israelachvili, *J. Phys. Chem.* **97**, 11300 (1993).
49. J. Gao, W.D. Luedtke, U. Landman, *J. Chem. Phys.* **106**, 4309 (1997).
50. J. Gao, W.D. Luedtke, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4013 (1997).
51. J. Gao, W.D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J. N. Israelachvili, U. Landman, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3410 (2004).
52. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, *Condens. Matt. Phys.* **11**, 615 (2008).
53. O.M. Braun, *Tribol. Lett.* **39**, 283 (2010).
54. P.A. Thompson, G.S. Grest, M.O. Robbins, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3448 (1992).
55. V.N. Samoilov, I.M. Sivebaek, B.N.J. Persson, *J. Chem. Phys.* **121**, 9639 (2004).
56. P. Ball, *Chem. Rev.* **108**, 74 (2008).
57. M.S.P. Sansom, I.D. Kerr, J. Breed, R. Sankararamakrishnan, *Biophys. J.* **70**, 693 (1996).
58. P. Gallo, M.A. Ricci, M. Rovere, *J. Chem. Phys.* **116**, 342 (2002).
59. P. Gallo, M. Rovere, *J. Phys.: Condens. Matt.* **15**, 7625 (2003).
60. T. Patsahan, M. Holovko, *Condens. Matt. Phys.* **7**, 3 (2004).
61. E. Spohr, A. Trokhymchuk, D. Henderson, *J. Electroanalytical Chem.* **450**, 281 (1998).
62. L. Hua, X. Huang, R. Zhou, B.J. Berne, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3704 (2006).
63. C.D. Lorenz, M. Chandross, J.M.D. Lane, G.S. Grest, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 034005 (2010).
64. C.M. Mate, *IBM J. Res. Dev.* **39**, 617 (1995).
65. J.A. Ruan, B. Bhushan, *J. Appl. Phys.* **76**, 8117 (1994).
66. M.R. Falvo, J. Steele, R.M. II Taylor, R. Superfine, *Phys. Rev. B*, **62**, 10665 (2000).
67. H. Hölscher, D. Ebeling, U.D. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 246105 (2008).
68. C.M. Mate, *MRS Bull.* **27**, 967 (2002).
69. M. Dienwiebel, G.S. Verhoeven, N. Pradeep, J.W.M. Frenken, J.A. Heimberg, H.W. Zandbergen *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126101 (2004).

70. G.S. Verhoeven, M. Dienwiebel, J.W.M. Frenken, *Phys. Rev. B* **70**, 165418 (2004).
71. A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
72. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
73. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.L. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
74. S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, F. Mauri, *Nature Mater.* **6**, 198 (2007).
75. K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, *Science* **315**, 1379 (2007).
76. H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 062501 (2012).
77. D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blanke, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
78. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, *Nature Nanotech.* **3**, 563 (2008).
79. W. Qian, R. Hao, Y. Hou, Y. Tian, C. Shen, H. Gao, X. Liang, *Nano Res.* **2**, 706 (2009).
80. X. Liang, A.S.P. Chang, Y. Zhang, B.D. Harteneck, H. Choo, D.L. Olynick, S. Cabrini, *Nano Lett.* **9**, 467 (2009).
81. A.E. Filippov, M. Dienwiebel, J.W.M. Frenken, J. Klafter, M. Urbakh, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 046102 (2008).
82. K. Matsushita, H. Matsukawa, N. Sasaki, *Sol. State Comm.* **136**, 51 (2005).
83. O. Hod, *Chem. Phys. Chem.* **14**, 2376 (2013).
84. A. Richter, R. Ries, R. Smith, M. Henkel, B. Wolf, *Diam. Relat. Mater.* **9**, 170 (2000).
85. W. Guo, C.Z. Zhu, T.X. Yu, C.H. Woo, B. Zhang, Y.T. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 245502 (2004).
86. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, *Carbon* **48**, 1234 (2010).
87. N.V. Prodanov, A.V. Khomenko, *Surf. Sci.* **604**, 730 (2010).
88. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, *J. Nano- Electron. Phys.* **3** No2, 34 (2011).
89. B. Yang, S. Mall, R.M. Rethinam, *J. Appl. Mech.* **76**, 011010 (2009).
90. M.H. Gass, U. Bangert, A.L. Bleloch, P. Wang, R.R. Nair, A.K. Geim, *Nature Nanotech.* **3**, 676 (2008).
91. F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krashenninikov, *ACS Nano.* **5**, 26 (2011).
92. H. Nakamura, A. Takayama, A. Ito, *Contrib. Plasma Phys.* **48**, 265 (2008).
93. A. Ito, H. Nakamura, *Thin Solid Films* **516**, 6553 (2008).
94. L.S. Metlov, *Phys. Rev. E* **81**, 051121 (2010).
95. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, Yu.V. Scherbak, *J. Nano- Electron. Phys.* **1** No2, 66 (2009).
96. E. Gnecco, E. Meyer, *Fundamentals of friction and wear on the nanoscale* (Berlin: Springer-Verlag: 2007).
97. D. Dietzel, M. Feldmann, U.D. Schwarz, H. Fuchs, A. Schirmeisen, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 235502 (2013).
98. R. Resch, A. Bugacov, C. Baur, B. Koel, A. Madhukar, A. Requicha, P. Will, *Appl. Phys. A* **67**, 265 (1998).
99. C. Baur, A. Bugacov, B.E. Koel, A. Madhukar, N. Montoya, T.R. Ramachandran, A.A.G. Requicha, R. Resch, P. Will, *Nanotechnology* **9**, 360 (1998).
100. M. Martin, L. Roschier, P. Hakonen, U. Parts, M. Paalanen, B. Schleicher, E.I. Kauppinen, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1505 (1998).
101. M. Sitti, H. Hashimoto, *IEEE/ASME Trans. Mechatron* **5**, 199 (2000).
102. А.Д. Погребняк, А.Г. Пономарев, А.П. Шпак Ю.А. Куницкий, *УФН* **182**, 287 (2012).
103. C. Ritter, M. Heyde, B. Stegeman, K. Rademann, U.D. Schwarz, *Phys. Rev. B* **71**, 085405 (2005).
104. D.A. Aruliah, M.H. Müser, U.D. Schwarz, *Phys. Rev. B* **71**, 085406 (2005).
105. W.D. Luedtke, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3835 (1999).
106. L.J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, J.-L. Barrat, *Phys. Rev. B* **61**, 16084 (2000).
107. B. Yoon, W.D. Luedtke, J. Gao, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5882 (2003).
108. R. Guerra, U. Tartaglino, A. Vanossi, E. Tosatti, *Nature Materials* **9**, 634 (2010).
109. S.-H. Jeon, P. Xu, N.H. Mack, L.Y. Chiang, L. Brown, H.-L. Wang, *J. Phys. Chem. C* **114**, 36 (2010).
110. R. Abargues, R. Gradess, J. Canet-Ferrer, *New J. Chem.* **33**, 913 (2009).
111. A. Geissler, M. He, J.-M. Benoit, P. Petit, *J. Phys. Chem. C* **114**, 89 (2010).
112. C. Nethravathi, E.A. Anumol, M. Rajamathi, N. Ravishankar, *Nanoscale* **3**, 569 (2011).
113. Y. Shibuta, J.A. Elliott, *Chem. Phys. Lett.* **427**, 365 (2006).
114. M. Neek-Amal, R. Asgari, M.R. Rahimi Tabar, *Nanotechnology* **20**, 135602 (2009).
115. N. Patra, B. Wang, P. Král, *Nano Lett.* **9**, 3766 (2009).
116. V.H. Crespi, *Nature* **462**, 858 (2009).
117. M.I. Katsnelson, *Science* **329**, 1157 (2010).
118. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, *J. Phys. Chem. C* **114**, 19958 (2010).
119. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, B.N.J. Persson, *Condens. Matt. Phys.* **16**, 33401 (2013).
120. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov, M.A. Khomenko, B.O. Krasulya, *J. Nano- Electron. Phys.* **5**, 03018 (2013).
121. A. Vanossi, N. Manini, M. Urbakh, S. Zapperi, E. Tosatti, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 529 (2013).