

铁纳米线-氮化硼纳米管复合结构的形成及其压缩性质的模拟研究

袁剑辉^{*1} 黄维辉² 史向华¹ 张振华¹

(¹ 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410004)

(² 广州市第八十九中学, 广州 510520)

摘要: 通过分子动力学理论计算方法对铁纳米线(FeNW)在氮化硼纳米管(BNNT)内的形成及其复合结构(FeNW@BNNT)的压缩性质进行了模拟研究。通过对充以铁原子的 BN(5,5)和 BN(8,8)纳米管的进行结构优化可以发现,在 BN(5,5)纳米管轴线上能生成稳定的一维 FeNW,而 BN(8,8)纳米管内形成呈螺旋状的三束绞缠的 FeNW。其径向分布函数表明在 BN(5,5)内生成的 FeNW 具有良好的一维性且原子分布均匀等特征。通过对 BN(5,5)与 FeNW@BN(5,5)轴向压缩及其能量分析,可以发现它们虽具有相同屈曲应变,但屈曲前 FeNW@BN(5,5)的弹性系数稍大于 BN(5,5),且 FeNW@BN(5,5)抗压屈曲能力也明显较强。

关键词: 铁纳米线; 氮化硼纳米管; 分子动力学; 压缩性质

中图分类号: O641; O733

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0125-06

Simulation Research on Formation and Compression Properties of Iron Nanowire and Boron-Nitride Nanotube Composite Structures

YUAN Jian-Hui^{*1} HUANG Wei-Hui² SHI Xiang-Hua¹ ZHANG Zhen-Hua¹

(¹School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410004, China)

(²Guangzhou No.89 Secondary School, Guangzhou 510520, China)

Abstract: The formation of iron nanowires inside a boron-nitride nanotube (FeNW@BNNT) and the compression properties of the resulting composite structure are studied using molecular dynamics theory method. Optimizing BN (5,5) and BN (8,8) nanotubes filled with iron atoms reveals that coaxial FeNW with an axial monatomic chain is formed inside BN (5,5), whereas three bouquet of intertwined FeNW with a helical shell are formed inside BN(8,8). Analysis of the radial distribution function on the FeNWs shows that the FeNW inside BN(5,5) has good one-dimensional uniform distribution. By analyzing on the axial compressing behavior and their energies of BN(5,5) and FeNW@BN (5,5), it is revealed that their critical buckling strains are same, the coefficient of elasticity before buckling for FeNW@BN(5,5) is slightly bigger and its buckling resistance is stronger than those for BN(5,5).

Key words: iron nanowires; boron-nitride nanotube; molecular dynamics; compression properties

由磁性材料构造的纳米线,尤其是铁、钴和一些铁基合金吸引了大家广泛的兴趣,原因是这些材料很可能应用于纳米电子设备,磁记录介质和生物传感器方面^[1-5]。人们发现一维纳米结构的金属与半导体在微纳电子器件中有很多潜在的应用,已系统地深入研究了多种自由空间结构的金属与半导体

纳米线,并获得许多重要的成果^[6-11]。由于尺寸效应和表面重构,金属与半导体纳米线在自由空间显示出与块体材料很大不同的性能,包括量子限域效应和单电子传输效应等。然而,这些自由空间的金属纳米线材料的表面在氧化和抵抗侵蚀方面显得很脆弱,有可能改变他们的性质。因此,在自由空间的金

收稿日期:2011-05-25。收修改稿日期:2011-08-12。

国家自然科学基金(No.61071015),湖南省科技厅项目(No.2010FJ3036)和长沙理工大学重点学科建设资助项目。

^{*}通讯联系人。E-mail: yuanjianhui2003@163.com

属与半导体纳米线是不稳定的。如果能在这些纳米线外包覆一层惰性材料,如持续稳定的抗氧化性的纳米管,那么就能有效防止纳米线被氧化,抑制纳米线原子 sp^3 杂化及共价键的形成等,从而使纳米线更加稳定,且这种复合结构也有更好的物理性能,在微-纳米电子学方面将有重要的应用价值。

氮化硼纳米管(BNNT)结构与碳纳米管(CNT)很相似。它们表现出许多类似的物理和化学性质^[12-14]。然而,与 CNT 比较,氮化硼纳米管能在高温下仍具有较好的力学性能,热稳定性和抗氧化性^[15],因而,氮化硼纳米管可提供一个有效的抗氧化屏障。因此,包覆了氮化硼纳米管的铁纳米线(FeNW)可减少高温氧化,抵抗外来侵蚀,使其结构在各种不同环境中长期保持稳定^[5,16-17]。特别是 BNNTs 的高温稳定性和高绝缘特征^[18-23],使得在纳米电子器件和纳米结构陶瓷材料方面有着潜在的应用前景。因此,FeNW@BNNTs 复合结构也可能在技术应用中有着显著的优势。

目前已发现和研究了类似填充 CNT 的单原子链,如 Wang 等计算了填充金属原子 (Ni,Cu,Pt) 的 CNT 的屈曲应变,研究了填充金属原子数量、种类与临界应变的关系^[24]。最近,Soldano 和 Mariscal 使用修正的嵌入原子模型方法研究了包覆 Fe 后的 CNT 的力学性能^[25]。Zhang 等采用基于密度泛函理论 PAW 赝势方法研究了 BN(8,8) 纳米管单胞内填充不同数量的 Fe 原子的结构状态及其电磁性质^[26]。另据报道,被填充于 CNT 的 Au 原子,将形成 AuNW 螺旋结构,其性能完全不同于它的块体材料,且 AuNW@CNT 复合结构也将具有完全不同于空心 CNT 及填充富勒烯的 CNT 的力学性能^[27]。本文主要通过分子动力学理论计算方法对填充铁原子的氮化硼纳米管进行结构优化来模拟研究 FeNW@BNNT 复合结构基本结构性质。通过对 BNNT 及 FeNW@BNNT 复合结构的轴向压缩与相应各种能量变化规律计算它们的弹性参量,分析它们的屈曲行为及其抗压特性等。

1 计算模型与方法

根据纳米管结构特征及原子属性,构建 20 个重复单元的 BN(5,5) 和 BN(8,8) 纳米管,其相应管长为 4.919 nm,然后在纳米管内充以一定数量的铁原子,基于 Universal Force Field (UFF) 理论的分子动力学方法对其结构进行优化^[28-29],得到稳定的

FeNW@BN(5,5) 与 FeNW@BN(8,8) 复合体。采用 Radial Distribution Function(RDF) 对形成的 FeNWs 结构进行数据分析^[30]。RDF 是精确描述体系结构的一种分析工具。对晶体而言,它表现为一组分离锐峰谱线,其晶格的主要结构特性取决于峰间距与峰值高度。RDF 的各峰位值相应于距给定原子的第一近邻,第二近邻及其它近邻间距,其峰值高度反映不同间距的原子在空间分布的概率。通过分析结构的变形电子密度^[31-32],原子间成键状态及结构稳定性能得到更为直观理解,纳米线与纳米管之间的相互作用也能从另一个侧面得以揭示。在纳米管复合结构轴向压缩的模拟中,因其两端部分原子被固定,故 BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 实际有效长度为 3.880 nm。几何结构优化是使纳米管(线)中原子按一定法则发生几何转动,相对移动等方式,其应变能趋于最小化直至体系平衡态确立的过程,即通过不断调整结构找到总能量最低的构型。本研究采用每步 0.05 nm 轴向压缩形变相继对 BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 几何结构进行优化,依据 UFF 理论,获取各种变形状态下的应变能。

UFF 力场方法是一种计算量相对较小,且精度较高的结构优化技术,广泛适应于周期表主族元素,有机物,过渡金属无机物及有机金属化合物等。其总势能可表示成键与非成键相互作用之和:

$$E_{\text{TF}} = E_{\text{B}} + E_{\text{A}} + E_{\text{T}} + E_{\omega} + E_{\text{v}} + E_{\text{d}}$$

成键相互作用主要包括键长伸展 E_{B} , 角度弯曲 E_{A} , 面间角扭曲 E_{T} 及反演项 E_{ω} 。非成键相互作用包括 van der Waals 相互作用 E_{v} 与静电相互作用 E_{d} 。其具体表达及相关参量选定参见文献^[28-29,33]。

2 结果与讨论

2.1 FeNW 的形成

管内充以一定数量铁原子的 BN(5,5) 与 BN(8,8) 纳米管在优化过程中微结构演变模型如图 1 所示。因为管内较高的铁原子起始分布密度,原子间表现出相互排斥,在优化过程中,铁原子逐渐从纳米管两头逸出。在达到平衡状态前,自然表现出管中铁原子密度大于两头。图 2 是优化结束达到最后平衡态的 FeNW@BN(5,5) 与 FeNW@BN(8,8) 结构。图 2(a),(c) 与图 2(b),(d) 分别为正视图与侧视图。为清楚看出 FeNW 分布,在侧视图中,纳米管仅显示其框架,铁原子被适当放大。模拟结果表明:在 BN(5,5) 纳米管轴线上,铁原子均匀分布,呈现出结构稳定

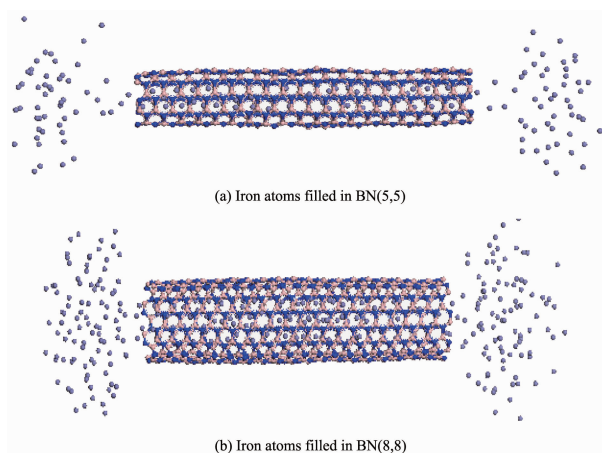


图 1 铁原子在 BN(5,5)和 BN(8,8)纳米管内微结构演变模型

Fig.1 Models of the microstructure evolution of the iron atoms filled in BN(5,5) and BN(8,8) nanotubes

的一维纳米线,而 BN(8,8)纳米管内形成呈螺旋状的三束绞缠的 FeNW。

为进一步了解 FeNW@BN(5,5)内的一维 FeNW 结构特性,对其 RDF 进行了计算与分析,如图 3 和表 1 所示。可以看出,BN(5,5)管内 FeNW 的 RDF 前 4 个主峰分别位于 0.421,0.841,1.261 与 1.681 nm 处,相距均为 0.42 nm。根据晶体 RDF 特点,Fe 原子

最近邻间距为 0.42 nm,第二近邻,第三近邻及其它近邻间距分别为最近邻距离的 2,3 及其相应整数倍,各主峰间距基本保持为常数,说明 Fe 原子必然在同一条直线上,表明 FeNW 具有很好的一维性,并可看到,RDF 各峰呈现为极锐的线峰,分布非常狭窄,表明 FeNW 结晶性颇佳。同时,也可看到,RDF 各峰高度随间距增大下降较快,主要是因为生成一维 FeNW 长度较小,原子个数受限导致,表现为与给定原子相距较大距离的原子在空间分布概率较低。另外,第一近邻原子与第四近邻原子间距分别分裂为 0.419,0.421 nm 和 1.681,1.683 nm,这是由于 BN (5,5) 纳米管长度有限导致管内生成的 FeNW 两头原子的端口效应而产生的,但其裂距仅 0.002 nm,表明其影响并不大。

为了解 FeNW 结构稳定性及其与外管的相互作用,对 BN(5,5)及其与 FeNW 复合结构的变形电子密度进行了计算,其结果如图 4 所示。可以看出,由于电负性差异,形成 BNNT 中的 B-N 键的外层电子明显偏向于 N 原子。外层电子是形成共价键主要原因,如电子在两原子核间的驰豫时间较长,其电子处于成键轨道中,电子密度分布表现为两头低中间高。相反,电子在两原子核间之外的驰豫时间较

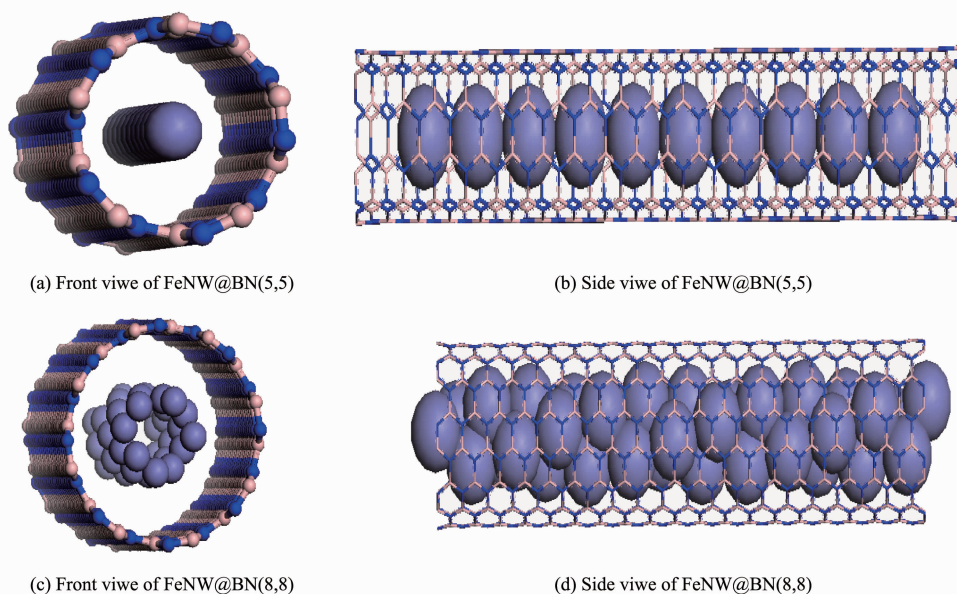


图 2 优化后的 FeNW@BN(5,5)和 FeNW@BN(8,8)复合结构

Fig.2 Structure of the optimized FeNW@BN(5,5) and FeNW@BN(8,8)

表 1 在 FeNW@BN(5,5)中 FeNW 的 RDF 主要数据

Table 1 RDF key data for FeNW in FeNW@BN(5,5)

Atomic distance / nm	0.419	0.421	0.841	1.261	1.681	1.683
$g(r)$ / a.u.	15.11	29.93	10	3.89	1.25	0.624 323

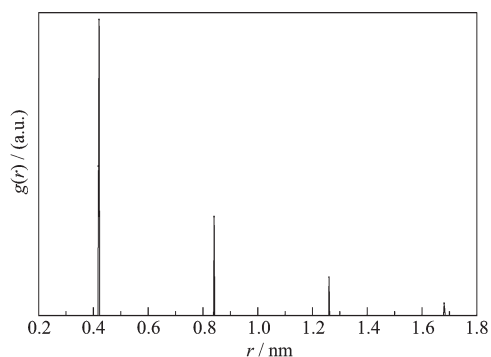


图 3 在 FeNW@BN(5,5) 中 FeNW 的 RDF

Fig.3 RDF of FeNW in FeNW@BN(5,5)

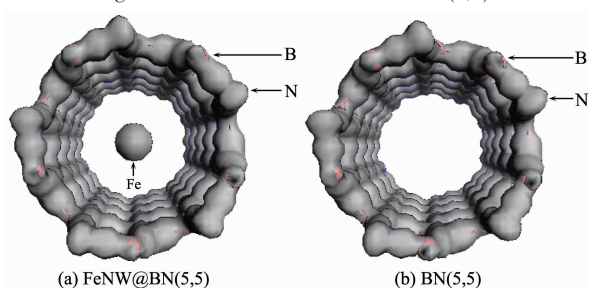


图 4 FeNW@BN(5,5) 与 BN(5,5) 及其外管变形电子密度

Fig.4 Deformation electron density of FeNW@BN(5,5) and BN(5,5)

长,其电子处于反键轨道中,电子密度分布表现为两头高中间低。成键轨道能量比原来的原子轨道能量低,其成键有利于结构的相对稳定。反键轨道能量高,对成键有排斥作用,其结构稳定性较差^[16,34-35]。从图 4 变形电子密度来看,FeNW@BN(5,5)与 BN(5,5)均有较好成键电子分布状态,表明其结构均具有较高稳定性。比较图 4 (a) 和 (b),可明显看到,FeNWs 并没有明显引起外管电子密度分布的变化,也没有 Fe-B, Fe-N 键的形成。在纳米管内形成的 FeNW,可得到有效地保护。BN 纳米管可起到抑制 Fe 原子杂化,防止 FeNW 被氧化作用,使得 FeNW 在各种不同环境中长期保持其稳定结构^[5,16-17]。

2.2 BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 的轴向压缩性质

按前述计算方法,对有限长 BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 复合结构在不同轴向压缩应变(ϵ)条件下进行了优化,受压屈曲发生前后结构模式如图 5 所示。为清楚起见,屈曲后管内 FeNW 被放大且单独显示,如图 5(d) 右侧。在压缩开始阶段,BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 随应变均表现为均匀弹性行为,没有明显管形变化。当压缩应变达到 15.5% 时, BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 均发生明显屈曲现象。FeNW@BN(5,5) 纳米管内的 FeNW 原子被分成三

段。仔细观察,可以看出,断开的 FeNW 原子被推向中间部分,使得外管的中间部分出现少许膨胀,而内部没有 FeNW 的 BN(5,5) 管的中部出现内陷。可以看出,尽管两者屈曲应变相同,但 FeNW@BN(5,5) 屈曲时其侧向变形明显小于 BN(5,5),这是因为管内 FeNW 起到一定支撑作用。

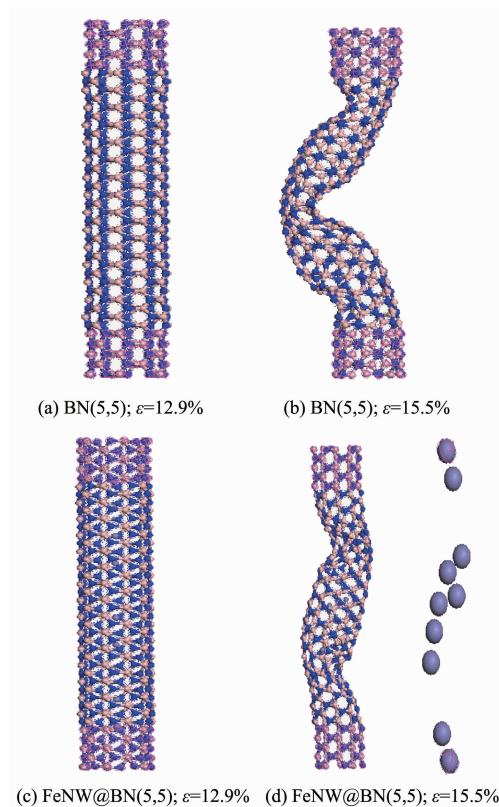


图 5 屈曲前后的 BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 结构

Fig.5 BN(5,5) and FeNW@BN(5,5) nanotubes before and after buckling

为揭示上述现象的本质,对 BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 在不同应变条件下的键能(E_b),角能(E_A),扭曲能(E_T),van der Waals 能(E_V)与总势能(E_{TP})进行了计算,其结果如图 5 所示。键、角及扭曲能相应于键长、键角及管形变化引起的势能。van der Waals 能主要源于管壁间相互作用。屈曲主要意味着大的管形变化,一般扭曲能表现为明显增大,并可能伴随着键、角与 van der Waals 能的显著变化。如图 6 所示,BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 的各种能量变化规律具有相似性。在屈曲前,总势能随应变变化曲线均保持良好抛物线,这是材料发生均匀弹性形变重要特征^[36]。通过对其抛物线曲线进行二阶多项式拟合,获得总势能随应变变化函数关系,进而求得 BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 总能量对应变的二阶导

数分别为 1.930×10^9 和 1.934×10^9 。结果说明屈曲前由于 FeNW 的加入, FeNW@BN(5,5) 复合结构弹性系数稍大于 BN(5,5)。从图 6 可以看到, 当压缩应变达到 15.5% 时, 其能量发生较大突变。键能, 角能, van der Waals 能及总势能均发生明显下降, 但扭曲能增大。这说明屈曲发生时, 键长, 键角与管形均发生较大变化。BN(5,5) 总势能在屈曲发生时骤然下降, 而 FeNW@BN(5,5) 却相对平缓。这是因为 FeNW@BN(5,5) 在屈曲时, 局域原子对能量的释放表现出塑性行为。仔细观察图 6 可以看出 BN(5,5) 的 van der Waals 能下降较为急剧, 而 FeNW@BN(5,5) 的 van der Waals 能下降相对平缓, 致使其总势能下降呈现阶梯状下降特征。表明 FeNW@BN(5,5) 的抗压屈曲能力强于 BN(5,5)。

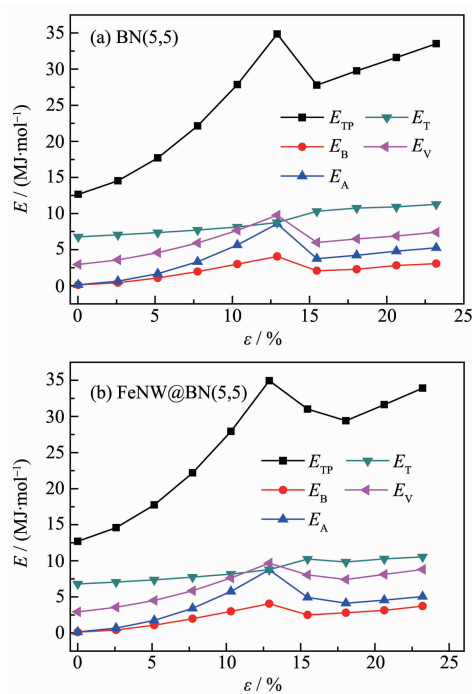


图 6 BN(5,5)与 FeNW@BN(5,5)的能量与压缩应变(ε)的关系

Fig.6 Energy of a BN(5,5) and FeNW@BN(5,5) as a function of the compression strain

3 结 论

通过对管内充以一定数量铁原子的 BN(5,5) 和 BN(8,8) 进行结构优化, 分别在管内获得稳定的一维 FeNW 与三束绞缠的螺旋状 FeNW。BN(5,5) 管内一维 FeNW 的 RDF 数据分析表明: BN(5,5) 内生成的 FeNW 具有良好的一维性且原子分布均匀等良好结晶性特征。BN(5,5) 和 FeNW@BN(5,5) 复合结构轴向

压缩与能量分析表明: BN(5,5) 与 FeNW@BN(5,5) 具有相同屈曲应变, 但 FeNW@BN(5,5) 的弹性强度及抗压屈曲能力均优于 BN(5,5)。

参考文献:

- [1] XU Yi(徐怡), XU Jin-Xia(徐金霞), JIANG Lin-Hua(蒋林华). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(3): 459-464
- [2] Bode M, Kubetzka A, Pietzsch O, et al. *Surf. Sci.*, **2002**, **514** (1/2/3): 135-144
- [3] SHEN Neng-Mei(申能美), YAN Lai(燕来), JIA Xiao-Jing(贾小静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(5): 846-852
- [4] Haehnel V, Fhler S, Schaaf P, et al. *Acta Mater.*, **2010**, **58** (7): 2330-2337
- [5] CHENG Ji-Peng(程继鹏), ZHANG Xiao-Bin(张孝彬), YE Ying(叶瑛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(11): 1269-1272
- [6] Chen R, Hochbaum A I, Murphy P, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, **101**(10): 105501/1-105501/4
- [7] Wu Z G, Neaton J B, Grossman J C. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, **100**(24): 246804/1-246804/4
- [8] ZHU Tie-Min(朱铁民), HOU Jin(侯进), WANG Fen-Ying(王奋英), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(5): 928-934
- [9] YANG Juan-Yu(杨娟玉), LU Shi-Gang(卢世刚), DING Hai-Yang(丁海洋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(10): 1837-1843
- [10] Leu P W, Svizhenko A, Cho K. *Phys. Rev. B*, **2008**, **77**(23): 235305/1-235305/14
- [11] Sorokin P B, Avramov P V, Kvashnin A G, et al. *Phys. Rev. B*, **2008**, **77**(23): 235417/1-235417/5
- [12] Chen Y, Zou J, Campbell S J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(13): 2430-2432
- [13] Yuan J H, Liew K M. *Carbon*, **2009**, **47**(3): 713-721
- [14] Yuan J H, Liew K M. *Carbon*, **2009**, **47**(6): 1526-1533
- [15] Arya S P S, Damico A. *Thin Solid Films*, **1988**, **157**(2): 267-
- [16] Yuan J H, Liew K M. *Carbon*, **2011**, **49**(2): 677-683
- [17] JIA Jian-Feng(贾建峰), WU Hai-Shun(武海顺). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(12): 1520-1525
- [18] Xu F F, Bando Y, Golberg D, et al. *Acta Mater.*, **2004**, **52** (3): 601-606
- [19] Golberg D, Bando Y, Mitome M, et al. *Acta Mater.*, **2004**, **52** (11): 3295-3303
- [20] Mickelson W, Aloni S, Han W Q, et al. *Science*, **2003**, **300** (5618): 467-469

- [21] Tang C C, Bando Y, Golberg D, et al. *J. Phys. Chem.*, **2003**, **107**(27):6539-6543
- [22] Tokoro H, Fujii S, Oku T. *Solid State Commun.*, **2005**, **133**(10):681-685
- [23] Yuan J H, Liew K M. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **2010**, **7**(10):1878-1884
- [24] Wang L, Zhang H W, Zhang Z Q, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**(5):051122/1-051122/3
- [25] Soldano G, Mariscal M M. *Nanotechnology*, **2009**, **20**(16):165705/1-165705/7
- [26] Zhang J M, Wang S F, Xu K W, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**, **10**(2):840-846
- [27] Guo S H, Zhu B E, Ou X D, et al. *Carbon*, **2010**, **48**(14):4129-4135
- [28] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**(25):10024-10035
- [29] Rappe A K, Colwell K S, Casewit C J. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**(16):3438-3450
- [30] Srivastava D, Menon M, Cho K J. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, **83**(15):2973-2976
- [31] Smith V H. *Physica Scripta*, **1977**, **15**(2):147-162
- [32] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**(1):508-517
- [33] Casewit C J, Colwell K S, Rappe A K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**(25):10046-10053
- [34] Yuan J H, Liew K M. *Nanotechnology*, **2008**, **19**(44):445703/1-445703/8
- [35] Smith D W. *J. Chem. Educ.*, **2000**, **77**(6):780-784
- [36] Yuan J H, Liew K M. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(2):431-435