

碳纳米管增强铝基复合材料电子理论研究*

张国英¹ 张 辉 魏 丹 何君琦

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2006 年 7 月 28 日收到; 2006 年 8 月 16 日收到修改稿)

采用自行开发计算机软件, 建立了铝晶粒大角度重位点阵晶界模型及碳纳米管与铝金属的界面结构, 利用递归法计算了纳米碳管增强铝基复合材料的电子结构参数(铝晶界、铝与纳米管界面及纳米管的结构能、体系费米能级等). 计算结果表明: Σ 为 5 的晶界结构能最低, 比较稳定; 纳米碳管在铝晶粒的晶界处与铝形成的界面结构能较低, 复合材料中纳米碳管主要分布在铝晶粒的晶界处; 铝提高纳米碳管的结构能, 降低纳米碳管的稳定性, 增强碳管的物理化学活性, 且管口处的碳原子稳定性较差, 易与周围环境中的原子结合生成稳定结构.

关键词: 电子结构, 晶界, 铝复合材料, 纳米管

PACC: 7100, 6170N, 8140

1. 引 言

纳米碳管由于具有独特的管状几何结构和优异的物理化学性能, 在纳米材料中占据极为重要的地位. 自 1991 年发现纳米碳管以来^[1], 物理学、化学、材料学等学科的研究者对其开展了大量的探索性研究工作. 单壁纳米管几何结构简单且性能稳定, 既适合于低维物理化学实验与理论研究^[2], 也可用于合成纳米尺度的复合材料. 碳纳米管超强的力学性能可以极大改善复合材料的强度和韧性; 独特的导电和光电性能可以改善材料的电导率和制备新型的光电复合材料; 独特结构可以制备金属或金属氧化物填充的一维纳米复合材料. 如今, 纳米碳管复合材料的研究已成为一个极为重要的领域.

铝金属复合材料不但具有可设计性, 而且具有很宽广的设计自由度, 通过合理选择基体合金成分、增强体种类以及制备工艺和参数, 可以制备出性能优异的材料. 界面结合状况是决定复合材料性能的关键之一, 碳纳米管增强相与铝没有界面反应而形成的物理结合界面, 使复合材料具有良好的力学性能和热稳定性. 碳纳米管增强铝基复合材料的研究工作刚刚起步, 尚有许多问题需进一步研究, 如复合

界面(包括界面晶体学、界面反应动力学、界面结构和性能等)、复合材料力学模型和增强机理、复合材料的加工工艺性能和复合材料的环境性能等.

理论与实验研究表明, 单壁纳米碳管具有导体和半导体的性质, 其物理化学性能与电子结构密切相关, 因此, 研究其电子结构参量, 对更好利用碳纳米管具有十分重要的意义. 关于纳米碳管的电子理论研究, 目前的主要方法有: PM3^[3] 方法、密度泛函^[4]、NRLTB^[5], 递归法^[6,7] 等方法. 前几种方法的研究成果十分丰富, 但采用递归法研究纳米碳管电子特性的文献不多, 且用此方法研究纳米碳管增强金属基复合材料的电子结构还未见报道. 本文采用递归法研究铝基复合材料中单壁碳纳米管的行为及铝对碳纳米管电子结构的影响, 为深入开展碳纳米管增强金属基复合材料的研究与应用提供科学依据.

2. 计算方法 and 计算模型

本文采用的递归法基于紧束缚近似建立系统哈密顿矩阵, 通过么正变换把哈密顿矩阵变换成三对角化形式, 并由此定义实空间局部格林函数, 格点态密度可由格林函数求出. 总态密度为格点态密度之

* 国家自然科学基金(批准号: 50671069, 50571071), 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号: 05L297), 沈阳师范大学博士启动基金资助的课题.

E-mail: Gyzhang1965@sina.com

和. 其他电子结构参量均在此基础上计算得出, 其具体计算过程见文献[8, 9]. 计算中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表^[10], 哈密顿非对角矩阵元取为Slater-Koster 积分^[11]. 计算中原子价电子组态取为 C: $2s^2 2p^2$, Al: $3s^2 3p^1$.

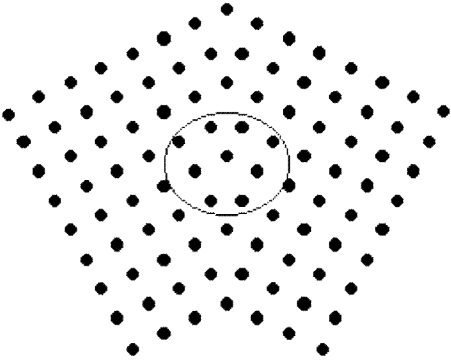


图1 晶界模型

铝属面心立方晶系, 晶体两部分沿(210)面绕[001]轴旋转 36.9° , 可以形成重合点阵密度为 $\frac{1}{5}$ 的大角晶界模型, 沿(221)面绕 $[\bar{1}10]$ 轴旋转 38.9° , 可以形成重合点阵密度为 $\frac{1}{9}$ 的大角晶界模型, 而沿(113)面绕 $[\bar{1}10]$ 轴旋转 50.5° , 可以形成重合点阵密度为 $\frac{1}{11}$ 的大角晶界模型. 图1是重位密度为 $\frac{1}{5}$ 的大角晶界原子团在 $X-Y$ 面的投影, 椭圆为计算总能时考虑的晶界区域.

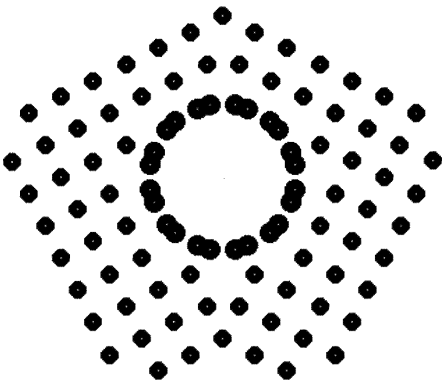


图2 晶界处包含碳纳米管模型

碳纳米管团簇模型采用15层原子环, 每层原子环12个原子, 共有180个原子代表有限长度的椅形C(6,6)纳米管. 建立碳纳米管与基体金属铝界面的

计算模型时, 采用自行开发的计算机软件先将铝晶粒或晶界抠出一圆柱区域, 然后将同体积的碳纳米管装入形成. 图2给出晶界包含碳纳米管的原子集团在 $X-Y$ 面的投影, 因篇幅所限, 其他计算模型不再给出.

3. 计算结果与分析

3.1. 铝晶界区域的结构能及其稳定性

本文分别计算了三种晶界的结构能, 计算步骤为: 在晶界处取一圆柱体(半径 $R = 4.5 \text{ \AA}$ 长 $l = 2.5 \text{ \AA}$), 用递归法计算该圆柱体的所有原子的结构能, 见表1. 结果表明重位密度为 $\frac{1}{5}$ 时圆柱体内共有17个原子, 其结构能为 -776.6295 eV , 重位密度为 $\frac{1}{9}$ 和 $\frac{1}{11}$ 时圆柱体内共有13个原子, 其结构能分别为 -612.8180 与 -583.3405 eV . 显然, 重位密度为 $\frac{1}{5}$ 的大角度晶界能量最低, 是比较稳定的. 重位密度为 $\frac{1}{11}$ 的晶界能量最高, 它的稳定性最低. 重位密度为 $\frac{1}{9}$ 的晶界则介于二者之间. 可见, 合金中的晶界为了减小界面能量趋于形成大重位密度的点阵, 可以推想这种晶界在合金中占主导地位. 下面的计算分析均以这种晶界为依托开展研究工作.

表1 不同重位密度晶界的结构能

	重位密度 $\frac{1}{5}$	重位密度 $\frac{1}{9}$	重位密度 $\frac{1}{11}$
结构能/eV	-776.63	-612.82	-583.34

3.2. 纳米管与铝基体的界面结构能

复合材料的基体金属铝由大量的晶粒组成, 碳纳米管分布在晶内还是分布在晶界? 为了解决这一问题本文分别计算了纳米管在晶内与晶界时与铝基体形成的界面区域结构能(见表2). 比较发现, 纳米管处于晶内与铝形成的界面结构能明显高于其处在晶界, 这充分说明纳米管在铝晶界要比其处于晶内稳定, 从能量观点来看, 纳米管应分布在铝基体的晶界.

在铝液形核结晶过程中, 碳管作为异质核心本应优先形核长大, 但由于碳管半径小于临界晶核半

径, 其生长将导致体系自由能的增加, 故这种晶胚不能稳定地长大. 而均匀形核长大的铝晶粒把碳管推到铝晶粒界面, 导致碳纳米管主要分布在铝晶界上^[12]. 实验研究出现的现象与本文理论分析一致, 说明本文的理论分析是可靠的.

表 2 纳米管与铝界面的结构能(eV)

晶界	晶内
- 1922. 12	- 984. 30

3.3. 铝对碳纳米管的电子特性影响

铝基体中碳纳米管的电子结构对复合材料的界面性能有很大影响, 而界面性能又直接关系到复合材料的力学性能. 因此, 研究铝对碳管电子结构参数的影响规律, 对更好认识并设计高性能复合材料具有重要作用. 表 3 与表 4 分别列出单纯纳米管及铝基复合材料中纳米管的电子结构参数. 计算表明, 铝使纳米碳管的费米能级与结构能增高, 并对管口、近管口与管内的碳原子电子数、格位能产生一定影响, 使碳管上的碳原子格位能升高. 总体来讲, 铝降低了纳米碳管的稳定性, 增强碳管的物理化学活性. 纳米管近管口及管体内的碳原子格位能、轨道电子数极为相近, 近管口及管体内的碳原子格位能低于管口, 表明管口处的碳原子稳定性较差, 极易与

表 3 纳米管的电子特征

	E_f/eV	结构能/eV	电子数	格位能/eV
管口			4.54	- 99.65
近管口	- 12.75	- 19007.26	3.93	- 106.53
管内			3.92	- 106.60

表 4 复合材料中纳米管的电子特征

	E_f/eV	结构能/eV	电子数	格位能/eV
管口			4.11	- 96.97
近管口	- 11.92	- 18602.79	3.99	- 103.76
管内			3.97	- 104.54

周围环境中的原子结合生成稳定结构.

上述分析还显示, 纳米碳管管口的影响具有局部性质, 它对管体甚至临近管口碳环的影响都是很小的, 由此产生的纳米碳管的物理化学活性也仅局限在管口处. 可见管口对纳米管的应用具有十分重要的作用.

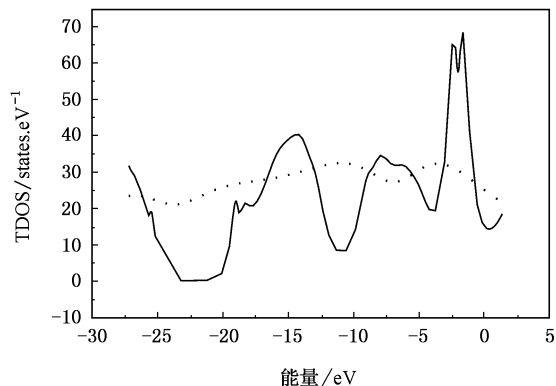


图 3 纳米碳管的总态密度

图 3 为纳米碳管的总态密度, 其中实线代表单纯碳纳米管, 虚线代表铝基复合材料中的碳纳米管. 铝对碳纳米管总态密度的影响极大, 使得碳纳米管完全丧失了半导体特性, 趋于与金属基体同化.

4. 结 论

1. 金属铝中重位密度为 $\frac{1}{5}$ 的大角度晶界结构能最低, 是比较稳定的. 从能量角度考虑, 基体金属铝中晶粒的连接应以重位密度为 $\frac{1}{5}$ 的大角度晶界结构为主.

2. 纳米碳管在铝金属晶界处与铝形成的界面结构能较低, 复合材料中纳米碳管主要分布在铝晶粒的晶界处.

3. 铝使纳米碳管的结构能提高, 降低了纳米碳管的稳定性, 增强碳管的物理化学活性, 且管口处的碳原子稳定性较差, 极易与周围环境中的原子结合生成稳定结构.

[1] Iijima S. 1991 *Nature* **354**(6348) 56[2] Ajayan P M, Ravikumar V, Charlier J C. 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1437[3] Zhang Y F, Li J Q, Zhang M X 2002 *Acta Chim. Sin.* **60** 272 (in Chinese) [章永凡、李俊、张明昕 2002 化学学报 **60** 272][4] Liang J W, Hu H F, Wei J W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese) [梁君武、胡慧芳、韦建卫 2005 物理学报 **54** 2877][5] Zhou Z, Wang C Y 2005 *Nature Sci. Progress* **15** 1237 (in Chinese) [周正、王崇愚 2005 自然科学进展 **15** 1237][6] Liu H, Chen J W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 664 (in Chinese) [刘

- 红、陈将伟 2003 物理学报 52 664]
- [7] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York: Academic Press) p216
- [8] Liu G L, Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482]
- [9] Zhang G Y, Zhang H, Liu C M, Zhou Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1771 (in Chinese) [张国英、张辉、刘春明、周永军 2005 物理学报 **54** 1771]
- [10] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551
- [11] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 1498
- [12] Liu B, Deng F M, Qu J X 2003 *Weap. Mater. Sci. & Eng.* **26** (6) 54 (in Chinese) [刘白、邓福铭、曲敬信 2003 兵器材料科学与工程 **26**(6) 54]

Electronic theory studies of aluminum matrix composite reinforced by carbon nanotube*

Zhang Guo_Ying[†] Zhang Hui Wei Dan He Jun_Qi

(College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

(Received 28 July 2006; revised manuscript received 16 August 2006)

Abstract

The models of the high angle grain boundaries with different $\Sigma(5, 9, 11)$ of pure aluminum and the interface between carbon nanotube and pure aluminum were constructed by the self-developed computer software. The electronic structures (structure energies of aluminum grain boundaries, the interfaces between carbon nanotube and pure aluminum, carbon nanotubes and fermi levels of different systems, etc.) of the carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites were calculated with Recursion method. The calculated results show that the structure energy of the aluminum high angle grain boundary with $\Sigma=5$ is the lowest, it is the most stable structure. Carbon nanotubes are mainly distributed along aluminum grain boundaries in the composite, as the structure energy of the interface between carbon nanotube and pure aluminum near the aluminum grain boundary is lower than that in other regions. The aluminum can increase the structure energy of the carbon nanotube in aluminum matrix, reduce its stability and improve the physico_chemical activity of it. The carbon atom near the nozzle of nanotube is more unstable and easy to combine with surrounding atoms to form the stable structure.

Keywords: electronic structure, grain boundary, aluminum matrix composite, nanotube

PACC: 7100, 6170N, 8140

* Project sponsored by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 50671069, 50571071), the Science Research Plan of Liaoning Province Education Bureau (Grant No. 05L297) and the Doctor Starting Project of Shenyang Normal University.

[†] Corresponding author. E-mail: Gyzhang1965@sina.com