

碳纳米管中 α -Ga 和 β -Ga 纳米线相对稳定性的理论研究*

徐 波^{1)†} 潘必才^{2)B)}

1) 江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330027)

2) 合肥微尺度物质国家实验室(筹), 合肥 230026)

3) 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2008 年 4 月 10 日收到, 2008 年 5 月 12 日收到修改稿)

采用密度泛函理论研究了碳纳米管中填充的金属镓纳米线的稳定性. 结果表明, 无论是在碳纳米管内的受限空间, 还是在自由空间, 较大尺寸的 β -Ga 纳米线都要比 α -Ga 纳米线稳定. 通过对镓纳米线的平均能量和镓纳米线与碳纳米管间的结合能的分析, 揭示了实验中观测到碳纳米管中金属镓会存在 β -Ga 相而无 α -Ga 相的物理原因.

关键词: 碳纳米管, 纳米线, 密度泛函理论

PACC: 7115M, 6146

1. 引 言

由于一维纳米材料可以应用在纳米电路和光电器件中, 因而它们的结构和物理性质受到了广泛的关注^[1]. 在众多的一维纳米材料中, 纳米管中填充其他物质是一个新兴的研究课题^[2-11]. 在纳米管中填充某些功能材料之后, 通常可以使这些功能材料得到更广泛的应用, 并且由于纳米管的限制效应, 这些功能材料还有可能表现出新的物理特性. 例如, 常压下金属镓具有非常低的熔点(29.8 °C), 即在室温附近就能够熔化而成为液态镓, 并且液态镓具有非常宽的温度区间(29.8—2403 °C). 如果填充在碳纳米管的金属镓的仍然具有线性热膨胀的性质, 那么, 填充镓的碳纳米管将可作为纳米温度计^[12]. 非常有趣的是, 实验上已成功地制备出这种“纳米温度计”. 实验发现, 当金属镓被碳纳米管包裹之后其熔点降低至 -20 °C, 使得纳米温度计可测量较低的温度^[13]. 实验表明, 限于碳纳米管中的金属镓熔点的降低是由于晶体镓的结构发生了转变, 并且结晶之后的金属镓并不是常温常压下最稳定的 α -Ga, 而是常温常压下的亚稳相 β -Ga 和 γ -Ga. 由此可见, 碳纳米管的限域使镓结晶后的晶体结构发生了改变, 产生这种

结构变化的原因有两种可能: 1) 金属镓本身的表面效应, 即在低维的情况下, β -Ga 或 γ -Ga 结构的稳定性要优于 α -Ga 结构的稳定性; 2) 由于碳纳米管与金属镓之间的相互作用的影响. 遗憾的是, 到目前为止并未对上述的问题进行研究.

本文采用基于第一性原理的理论计算, 对两种不同相(α -Ga 和 β -Ga)的金属镓纳米线分别填充于一个碳纳米管的结合能进行计算和分析, 在理论上讨论纳米管中只存在镓的 β -Ga 相而不是 α -Ga 相的物理原因.

2. 计算方法

本文采用了基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)进行计算. 采用 SIESTA 软件包^[14], 在广义梯度近似(GGA)下, 使用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联势^[15], 并且应用 SZ 基组. 在结构优化过程中, 能量收敛标准为 10^{-3} eV, 位移的收敛标准为 0.01 nm, 力的收敛标准为 0.5 eV/nm. 我们采用 SZ 基组对金属 Ga 的结合能非常接近的两种相 α -Ga 和 β -Ga 进行计算, 计算结果显示 α -Ga 和 β -Ga 的结合能相差 0.02 eV, 并且 α -Ga 比 β -Ga 更稳定. 这与文献 [16] 符合很好. 由此, 认为选用 SZ 基组进行计算是

* 国家自然科学基金(批准号: 30574115)资助的课题.

† E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

合理的.

3. 结果和讨论

首先在(12,0)锯齿型碳纳米管中填充金属 Ga. 填充的 α -Ga 和 β -Ga 纳米线分别从 α -Ga 和 β -Ga 晶体结构中沿着[001]方向所截取的结构,其中 α -Ga 和 β -Ga 晶体结构参见文献[16].一方面,由于碳纳米管内部的空间有限,于是,从晶体中截取的纳米线的截面大小必须有所选择,即,镓纳米线边缘的镓原子既不能离纳米管太近,也不能远离碳纳米管,应与文献[17]中计算的 C-Ga 优化距离接近,图 1(a)和(c)示出了填充这镓纳米线的碳纳米管的截面.另一方面,由于 α -Ga 和 β -Ga 晶体各自沿[001]方向的晶格常数与碳纳米管轴向的周期长度都不能完全匹配,因此需要对 α -Ga 和 β -Ga 纳米线沿[001]方向的晶格参数略微进行调整.为了尽量减小 α -Ga 和 β -Ga 纳米线沿[001]方向晶格参数的改变,本文对金属镓纳米线和碳纳米管都采用超原胞的结构模型,对它们各自取一定的周期数,使它们的超原胞的晶格长度尽可能地接近.然后再调整 α -Ga 和 β -Ga 纳米线

沿[001]方向的晶格常数,使它们的超原胞的晶格长度与碳纳米管的完全匹配,从而使周期性边界条件对碳纳米管和金属镓纳米线能同时有效.本文发现,(12,0)碳纳米管轴向 3 个周期的长度与 α -Ga 和 β -Ga 纳米线沿[001]方向 2 个周期的长度非常接近,据此,碳纳米管和纳米线所选取的周期分别是 3 和 2.

随后对图 1(a)和(c)所示的初始结构进行优化,优化后获得如图 1(b)和(d)所示的原子结构图.通过结构分析可以发现,结构优化后的碳纳米管几乎没有变化,而其中包裹的金属 Ga 的纳米线则产生了较大的改变.无论是 α -Ga 纳米线还是 β -Ga 纳米线,外围的 Ga 原子都趋向于形成截面为圆形的结构.纳米线截面形成这样的结构,似乎与外面的碳纳米管的束缚有关.为了证实这一点,本文除去碳纳米管的束缚,让金属 Ga 纳米线在自由空间中优化,由此得到如图 2(c)和(d)所示的结构图.显然,在自由空间中优化得到的金属 Ga 的纳米线其结构不同于束缚在碳纳米管中所得到的,它们外围的原子并没有形成圆形的结构.因此,从结构上看,碳纳米管对束缚在其内部的纳米线的表面结构有着一定的影响.

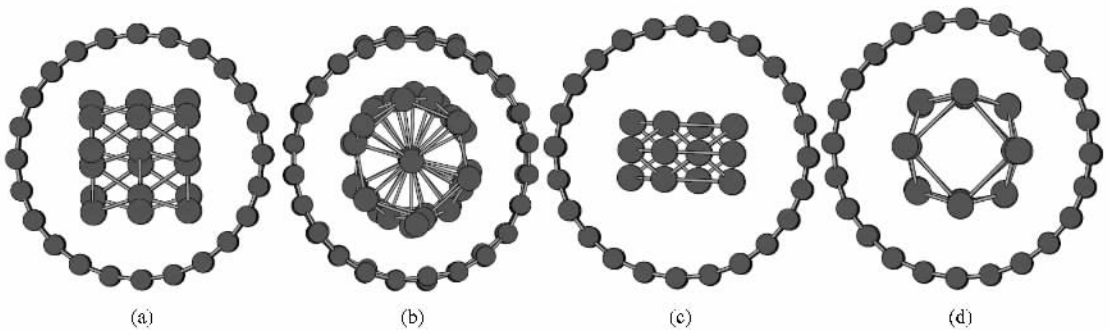


图 1 (12,0)碳纳米管中填充小尺寸金属 Ga 纳米线的原子结构截面图 (a)和(b)分别是纳米管中填充 α -Ga 纳米线优化前后的结构图 (c)和(d)分别是纳米管中填充 β -Ga 纳米线优化前后的结构图

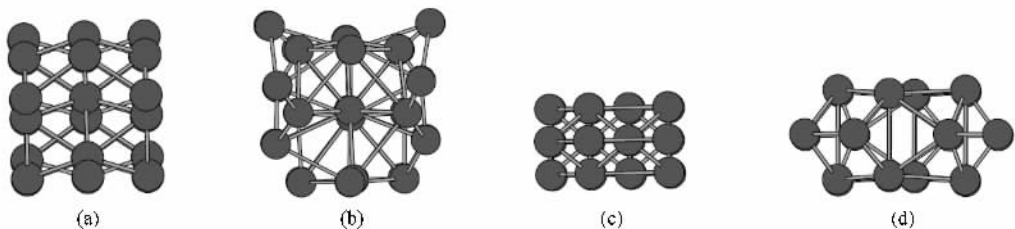


图 2 自由空间中小尺寸的金属 Ga 纳米线的原子结构截面图 (a)和(b)分别是 α -Ga 纳米线优化前后的结构图; (c)和(d)分别是 β -Ga 纳米线优化前后的结构图

金属 Ga 纳米线能量计算的结果如表 1 所列.从

表 1 可知,无论纳米线是否填充在碳纳米管中, α -Ga

纳米线的平均能量始终要比 β -Ga 纳米线中的低, 这表明, 虽然碳纳米管对位于其中的金属 Ga 纳米线有一定的结构限制作用, 但不改变这两种金属 Ga 纳米线的相对稳定性. 进一步地, 我们将碳纳米管与 Ga 纳米线之间的结合能除以纳米管的表面积可以得出单位面积的结合能. 表 1 第四列中给出的单位面积的结合能的数值都很小, 这说明金属 Ga 纳米线与碳纳米管之间的结合比较弱.

表 1 (12, 0) 碳纳米管中与自由空间中的小尺寸金属镓纳米线超原胞的原子个数、Ga 原子平均能量以及碳纳米管和金属镓纳米线之间单位面积的结合能

	N_{Ga}	$E_{\text{Ga}}/\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$	$E_b/\text{eV} \cdot \text{nm}^{-2}$
α -Ga@(12, 0)CNT	36	-60.07	5.77
β -Ga@(12, 0)CNT	24	-59.94	4.60
α -Ga(自由空间)	36	-60.18	
β -Ga(自由空间)	24	-59.93	

从前面的计算中可得, α -Ga 纳米线结构优化后

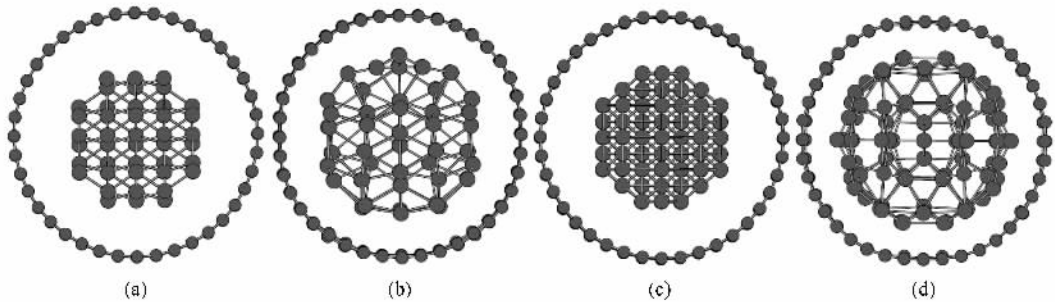


图 3 (20, 0) 碳纳米管中填充较大尺寸金属镓纳米线的原子结构截面图 (a) 和 (b) 分别是纳米管中填充 α -Ga 纳米线优化前后的结构图 (c) 和 (d) 分别是纳米管中填充 β -Ga 纳米线优化前后的结构图

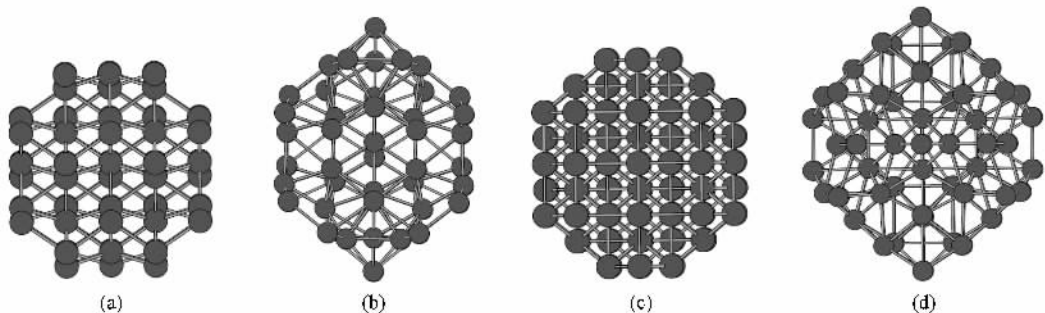


图 4 自由空间中较大尺寸金属镓纳米线的原子结构截面图 (a) 和 (b) 分别是 α -Ga 纳米线优化前后的结构图 (c) 和 (d) 分别是 β -Ga 纳米线优化前后的结构图

对于较大尺寸的纳米线, 它们的能量计算结果列于表 2 中. 从表中第三列给出的平均每个 Ga 原子的能量看, 无论是 α -Ga 还是 β -Ga 纳米线, 碳纳米管的束缚对能量改变不大. 更重要的是, 碳纳米管的限

的平均能量要低于 β -Ga 纳米线, 这似乎还难以对实验上的结果加以解释. 然而上述的结果是基于一个较小的碳纳米管和管中较小径向尺寸的镓纳米线而获得的, 于是, 管中镓纳米线所包含的体结构的信息不多. 而实验中所涉及的碳纳米管和填于其中的金属镓纳米线的径向尺寸均较大, 于是, 我们考虑了尺寸更大的纳米线, 将它们包裹在 (20, 0) 的碳纳米管中, 如图 3(a) 和 (c) 所示. 优化之后的结构如图 3(b) 和 (d) 所示. 从结构上看, 无论是 α -Ga 还是 β -Ga 纳米线, 它们的截面都趋向于形成圆形, 并且中心部分结构显示出了体结构的特征. 同样地, 我们也在自由空间中对 α -Ga 和 β -Ga 纳米线进行优化, 优化前后的结构如图 4 所示. 显然, 在自由空间中金属镓的纳米线并没有形成圆形的截面. 由此可以看出, 无论是小尺寸还是大尺寸金属 Ga 纳米线, 它们被碳纳米管包裹之后结构会发生一定的变化.

域并没有改变两种纳米线间的相对稳定性; β -Ga 纳米线的平均能量在有无碳纳米管的约束情况下都要低于 α -Ga 纳米线的平均能量. 此即表明, 对于较大尺寸的纳米线, 无论外面是否有碳纳米管的束缚, β -

Ga 结构的稳定性都要高于 α -Ga 结构. 这不仅与实验中观测到碳纳米管中的 β -Ga 晶体结构而不是 α -Ga 晶体结构相符合, 而且也说明影响碳纳米管中金属镓纳米线稳定性的主要原因是来自于纳米线本身的侧面结构, 而与碳纳米管对镓纳米线作用与否的关系不大.

表 2 (20 ρ) 碳纳米管中与自由空间中的大尺寸金属镓纳米线超原胞的原子个数、Ga 原子平均能量以及碳纳米管和金属镓纳米线之间单位面积的结合能

	N_{Ga}	$E_{\text{Ga}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$	$E_{\text{b}}/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$
α -Ga@(20 ρ) CNT	84	-60.35	3.79
β -Ga@(20 ρ) CNT	102	-60.41	5.46
α -Ga(自由空间)	84	-60.38	
β -Ga(自由空间)	102	-60.42	

尽管上面的计算已经解释了实验中的结果, 但还有几个问题值得考虑. 首先, 我们在计算中对金属 Ga 纳米线轴向的晶格常数进行了调整, 这样的调整对结果的影响如何? 其次, 在前面的计算中我们采用了 SZ 基组, 基组的选取对结果的影响如何? 再次, 我们在计算中所选取的纳米线都是沿着 [001] 方向截取的, 如果沿其他的方向截取纳米线, 结果又将如何? 为了回答这些问题, 本文做了如下的计算.

首先, 按照文献 [16] 中给定的晶格常数构造出 α -Ga 和 β -Ga 晶体结构, 并且对它们的晶格常数不作任何调整. 然后, 将 α -Ga 和 β -Ga 晶体结构各沿着 [001] [100] 和 [010] 三个不同的方向截取纳米线, 纳米线截面的尺寸与 (20 ρ) 碳纳米管中的镓纳米线的尺寸接近. 我们采用 SZ 基组对这六种纳米线分别进行结构优化之后发现, 除了沿 [001] 方向的两种纳

米线在优化之后结构仍然保持稳定, 而其余的四种纳米线在优化之后结构发生巨大的变化, 无法分辨出是何种结构. 另一方面, 实验上观察到的镓纳米线的轴向为 [001] 方向, 而没有 [010] 和 [100] 方向. 因而, 我们在前面的计算中只考虑了 [001] 方向的镓纳米线的填充是合理的. 此外还发现, 即使晶体的晶格常数不进行调整, 比较沿 [001] 方向的 α -Ga 和 β -Ga 纳米线的稳定性, 发现仍然是 β -Ga 纳米线的平均能量更低, α -Ga 和 β -Ga 纳米线的平均能量分别为 -60.36 eV 和 -60.39 eV. 为了进一步证实 SZ 基组计算的可靠性, 我们对 [001] 方向的两种结构的纳米线采用 DZ 基组重新进行优化计算. 结果表明, 采用 DZ 基组计算的纳米线的平均能量依然是 β -Ga 结构的低于 α -Ga 结构的能量, α -Ga 和 β -Ga 纳米线的平均能量分别为 -60.76 eV 和 -60.81 eV, 亦即, β -Ga 纳米线比 α -Ga 纳米线更稳定. 因而采用 SZ 基组计算的结果是可靠的.

4. 结 论

我们采用第一性原理的方法, 对碳纳米管中 α -Ga 和 β -Ga 纳米线的稳定性进行了研究. 通过比较 α -Ga 和 β -Ga 纳米线的平均能量, 我们发现填充的 β -Ga 纳米线比 α -Ga 纳米线稳定. 这与实验观测的结果一致. 进一步的计算表明, 虽然碳纳米管对内部的纳米线结构有一定的限制作用, 但是对所考虑的二种纳米线的相对稳定性几乎没有影响. 于是, α -Ga 和 β -Ga 纳米线的相对稳定性主要源于它们的表面能的相对大小.

[1] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Yin Y, Kim F, Yan Y 2003 *Adv. Mater.* **15** 353
 [2] Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H 1993 *Nature* **362** 522
 [3] Tsang C, Chen K, Harris P J F, Green M L H 1994 *Nature* **372** 160
 [4] Monthieux M 2002 *Carbon* **40** 1809
 [5] Pham-Huu C, Keller N, Estournes C, Ehret G, Ledoux M J 2002 *Chem. Commun.* **17** 1882
 [6] Terrones M, Grobert N, Hsu W K, Zhu Y Q, Hu W B, Terrones H, Hare J P, Kroto H W, Walton D R M 1993 *MRS Bull.* **24** 43
 [7] Golberg D, Bando Y, Mitome M, Fushimi K, Tang C 2004 *Acta Mater.* **52** 3295

[8] Sloan J, Kirkland A L, Hutchison J L, Green M L H 2002 *Chem. Commun.* **17** 1319
 [9] Wu Y, Yang P 2001 *Adv. Mater.* **13** 520
 [10] Zhang Z Q, Zhang H W, Wang L, Zheng Y G, Wang J B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1019 (in Chinese) [张忠强、张洪武、王磊、郑勇刚、王晋宝 2008 物理学报 **57** 1019]
 [11] Wang F, Zeng X H, Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1778 (in Chinese) [王 锋、曾祥华、徐秀莲 2002 物理学报 **51** 1778]
 [12] Gao Y, Bando Y 2002 *Nature* **415** 599
 [13] Liu Z, Bando Y, Mitome M, Zhan J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 095504-1
 [14] Sanchez-Portal D, Ordejon P, Artacho E, Soler J M 1997 *Int. J. Quantum Chem.* **65** 453

- [15] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 [17] Xu B , Pan B C 2007 *Nanotechnology* **19** 075706
- [16] Bernasconi M , Chiarotti G. L , Tosatti E 1995 *Phys. Rev. B* **52** 9988

Theoretical study on the relative stability of α -Ga and β -Ga nanowires in carbon nanotubes^{*}

Xu Bo^{1†} Pan Bi-Cai^{2B)}

1 \AA College of Physics and Communication Electronics , Jiangxi Normal University , Nanchang 330027 , China)

2 \AA Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale , Hefei 230026 , China)

3 \AA Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 10 April 2008 ; revised manuscript received 12 May 2008)

Abstract

The stabilities of the gallium nanowires filled in carbon nanotubes (CNTs) have been studied using density functional theory (DFT). The results show that whether in CNTs or in free space , β -Ga nanowires with large sizes are more stable than α -Ga ones . By analyzing the average energies of gallium nanowires as well as the binding energies between gallium nanowires and CNTs , the reasons why not α -Ga but β -Ga is experimentally observed in CNTs are revealed .

Keywords : carbon nanotube , nanowire , density functional theory

PACC : 7115M , 6146

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574115).

[†] E-mail : bxu4@mail.ustc.edu.cn