

缺陷对单壁碳纳米管熔化与预熔化的影响^{*}

张凯旺[†] 钟建新

(湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2007 年 5 月 16 日收到, 2007 年 8 月 24 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟研究了具有几种常见缺陷的单壁碳纳米管的熔化与预熔化性质. 研究表明, 类似于纳米颗粒和聚合物, 碳纳米管发生熔化时的 Lindemann 指数为 0.03, 远低于晶体熔化的判据 0.1—0.15. 使用 Lindemann 指数, 得出标准碳纳米管的熔化温度为 4800 K 左右, 而带缺陷的碳纳米管的熔化总是从缺陷处开始, 并且缺陷会影响碳纳米管局部的熔化温度, 导致局部预熔化. Stone-Wales 缺陷在 2600 K 引起碳纳米管的局部熔化, 空位缺陷导致的局部熔化温度在 3200 K, 而具有硅替位缺陷的碳纳米管在 3800 K 以下具有很好的热稳定性.

关键词: 熔化, 预熔化, 缺陷, 碳纳米管

PACC: 6148, 7115Q, 6550

1. 引言

碳纳米管的制备和研究一直是国际新材料领域的热门课题, 特别是碳纳米管具有独特的结构和特异的性能, 如低质量密度, 高力学强度, 良好的热稳定性和奇特的电学性能等^[1,2], 碳纳米管被认为是一种性能优越的新型功能材料和结构材料, 有很大的应用前景. 正确认识单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, 简称 SWNTs)的热稳定性, 是我们探索碳纳米管高温应用的前提和基础, 例如, 在大电流的作用下, 碳纳米管致热而产生结构的改变^[3-6]; 在高温的情况下, 碳纳米管表现出非凡的超塑性^[7]; 在局部加温的情形下, 碳纳米管可以进行定位的焊接^[8]. 一般认为碳纳米管在真空中可以稳定至 3100 K^[9], 这一结论虽被广泛引用^[4,10], 却没有进一步的实验证实或理论支持. 碳纳米管可以看作由石墨片卷曲而成, 石墨的熔化温度约 4450 K^[11], 人们通常会预测碳纳米管的热稳定温度在 4450 K 左右而不是 3100 K. 为什么碳纳米管的熔点远低于石墨? 这正是本文要回答的问题. 真实的碳纳米管并不完美, 它存在各种各样的缺陷. 空位缺陷和因杂质引起的替位缺陷在碳纳米管中就非常常见, 特别是 Stone-Wales 缺陷普遍存在于碳纳

管中. 热运动或应力的挤压就有可能使一个 C—C 键发生 90° 的旋转而形成 Stone-Wales 缺陷^[12-14]. 有研究表明晶体中的缺陷会使缺陷周围的预熔化温度大大低于整块晶体的熔化温度^[15]. 然而, 人们对缺陷如何影响碳纳米管的熔化行为还缺乏基本的了解.

本文利用分子动力学模拟方法研究了了几种常见缺陷对单壁碳纳米管的熔化与预熔化性质的影响. 采用人们常用的(5,5)碳纳米管作为研究对象, 我们发现作为大块固体熔化的判据 Lindemann 指数 $q_L = 0.1-0.5$ ^[16-18] 对碳纳米管不适用. 依据 Lindemann 指数曲线在熔化点附近的变化趋势, 得出碳纳米管熔化温度为 4800 K 左右, 非常接近石墨的熔化温度. 适用于纳米颗粒和聚合物的熔化临界 Lindemann 指数 $q_c = 0.03-0.05$ ^[19] 同样适用于对碳纳米管发生熔化的判定. 进一步对含有 Stone-Wales 缺陷和空位缺陷的碳纳米管进行分子动力学模拟, 发现具有 Stone-Wales 缺陷的单壁碳纳米管的预熔化温度为 2600 K 左右, 而具有空位缺陷的碳纳米管在 3200 K 左右熔化, 具有硅替位缺陷的碳纳米管在 3800 K 左右熔化. 这种预熔化行为也直接反映在碳纳米管结构形态的改变上, 碳纳米管缺陷周围发生扭曲和塌陷. 用 Si 原子替代 C 原子构建具有硅替位缺陷的碳纳米管, 由于其保持了完整的六

^{*} 湖南省教育厅重点项目(批准号: 05A005)和“长江学者奖励计划”资助的课题.

[†] E-mail: kwzhang@xtu.edu.cn

边形结构,在 3800 K 温度以下表现出较好的热稳定性.同时我们也进行了不同管径,不同手性碳纳米管的计算模拟,发现不同管径或不同手性碳纳米管的熔化或预熔化温度相差很小.

2. 计算方法

分子动力学作为一种重要的计算机模拟手段,在纳米尺度下物理过程数值模拟中被广泛应用^[20-25].本文采用正则系综(NVT)进行分子动力学模拟,C—C,Si—Si以及C—Si原子间的相互作用势由多体 Tersoff 势^[26,27]描述,运动方程的数值积分使用 5 值 Gear 预测-矫正算法,截断半径为 1 nm,温度控制使用速度标度法,垂直于碳纳米管轴的方向留出足够的真空层,使用周期性边界条件,模拟步长为 0.5 fs,模拟步数 20 万步(100 ps).

为量化碳纳米管的熔化程度,引进了 Lindemann 指数.原子数为 N 的系统,在模拟温度 T 下,每个原子的 Lindemann 指数和整个系统的平均 Lindemann 指数被定义为^[19,28]

$$\delta_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \sqrt{\frac{r_{ij}^2}{r_{ij}^2} - \frac{r_{ij}^2}{r_{ij}^2}},$$

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_i \delta_i,$$

其中 δ_i 是第 i 个原子的 Lindemann 指数, δ 是系统平均的 Lindemann 指数, \dots_T 表示温度 T 下的平均, r_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个原子键的距离, N 是体系总原子数.

Zhou 等人^[19]用分子动力学模拟方法研究了纳米颗粒和聚合物熔化与预熔化转变的 Lindemann 判据,得出 Lindemann 指数熔化的临界值为 0.03—0.05.在系统未达到熔化温度以前,Lindemann 指数会随温度的增加呈线性缓慢增大,在临近熔化温度时,Lindemann 指数对温度的增加非常敏感,会偏离原来的线性关系迅速增大.依据 Lindemann 指数曲线在熔点附近的变化趋势来得出碳纳米管的熔化温度.

3. 计算结果与讨论

3.1. 碳纳米管模型

首先构造一包含 480 个碳原子的(5,5)碳纳米

管模拟元胞,其中 C—C 晶格常数为 0.1421 nm,碳纳米管轴向元胞长度为 5.9028 nm.为了直观地反映不同缺陷的影响,本文仅考虑单一缺陷的情形.为此,我们在(5,5)碳纳米管元胞的基础上,构造含 1 个 Stone-Wales 缺陷的(5,5)型单壁碳纳米管,含 1 个空位缺陷的(5,5)型单壁碳纳米管和含 1 个硅替位缺陷的(5,5)型单壁碳纳米管.四种纳米管的模型结构如图 1 所示.

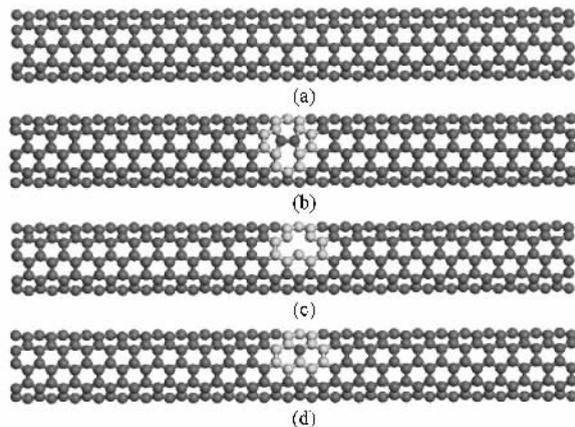


图 1 碳纳米管模型的初始结构 (a) 标准碳纳米管;(b) 具有 Stone-Wales 缺陷的碳纳米管;(c) 具有空位缺陷的碳纳米管;(d) 具有硅替位缺陷的碳纳米管

3.2. 熔化性质

我们分别对四种类型碳纳米管在不同温度下进行分子动力学模拟,计算其 Lindemann 指数.各种类型碳纳米管平均 Lindemann 指数与模拟温度的关系如图 2 所示,图 2 左上小图为局部放大图.从图 2 中能清晰地看出各种碳纳米管平均 Lindemann 指数 q 在模拟温度 4800 K 左右发生了明显的变化.4800 K 以下,Lindemann 指数随温度增加缓慢地线性增大,说明原子在初始位置附近做典型的热振动.从 4800 K 到更高的温度,Lindemann 指数开始背离原来的线性增长关系,到 5100 K 完全转变成急速增长的行为.从图 2 中也能发现,模拟温度 4800 K 左右正好对应 $q_c \approx 0.03$,这与纳米颗粒和聚合物的熔化判据^[19]一致.由此我们推定碳纳米管的整体熔化温度为 4800 K 左右.这个温度略高于石墨的熔化温度.

碳纳米管的熔化温度为 4800 K 左右也可以从系统的能量变化关系中得到.四种类型碳纳米管粒子平均内能与模拟温度的关系如图 3 所示,几条曲线几乎重合,说明四种类型碳纳米管的整体熔化温

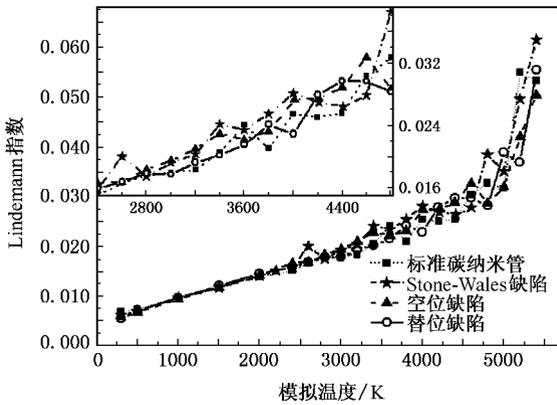


图2 碳纳米管的平均 Lindemann 指数与温度的关系

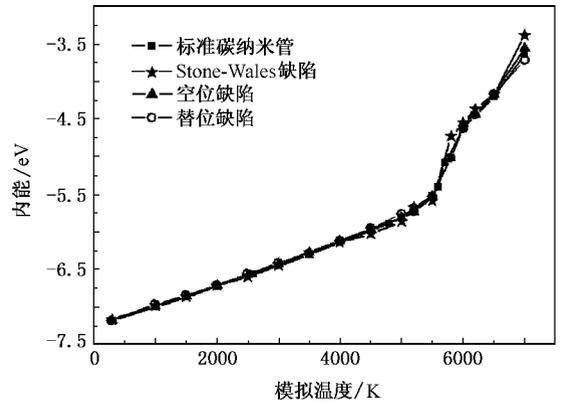


图3 碳纳米管粒子平均内能与模拟温度的关系

度相差不大. 低温时, 内能与温度呈很完美的线性关系. 随着温度升高, 从 4800 K 开始内能逐渐偏离原来的线性关系, 到 5500 K 后迅速增加. 这表明碳纳米管在 4800 K 开始熔化, 到 5500 K 后完全熔化.

3.3. 预熔化性质

对图 2 进行仔细分析, 发现温度较低时 ($T < 2600$ K), Lindemann 指数有非常好的线性关系, 各碳纳米管几乎呈现出一致的稳定性, 而温度较高时

($2600 \text{ K} < T < 4800 \text{ K}$), Lindemann 指数在线性关系附近有微小的波动, 且不同类型的碳纳米管表现出不尽相同的稳定性. 图 3 中不同类型碳纳米管的能量曲线几乎重合. 因此我们很难从系统整体的能量分析出熔化过程的细节, 而系统整体的平均 Lindemann 指数也不适宜用来讨论碳纳米管的局部预熔化. 下面我们采用局部 Lindemann 指数来具体分析不同类型缺陷所造成的局部预熔化现象.

首先来看三种类型缺陷碳纳米管的分子动力学

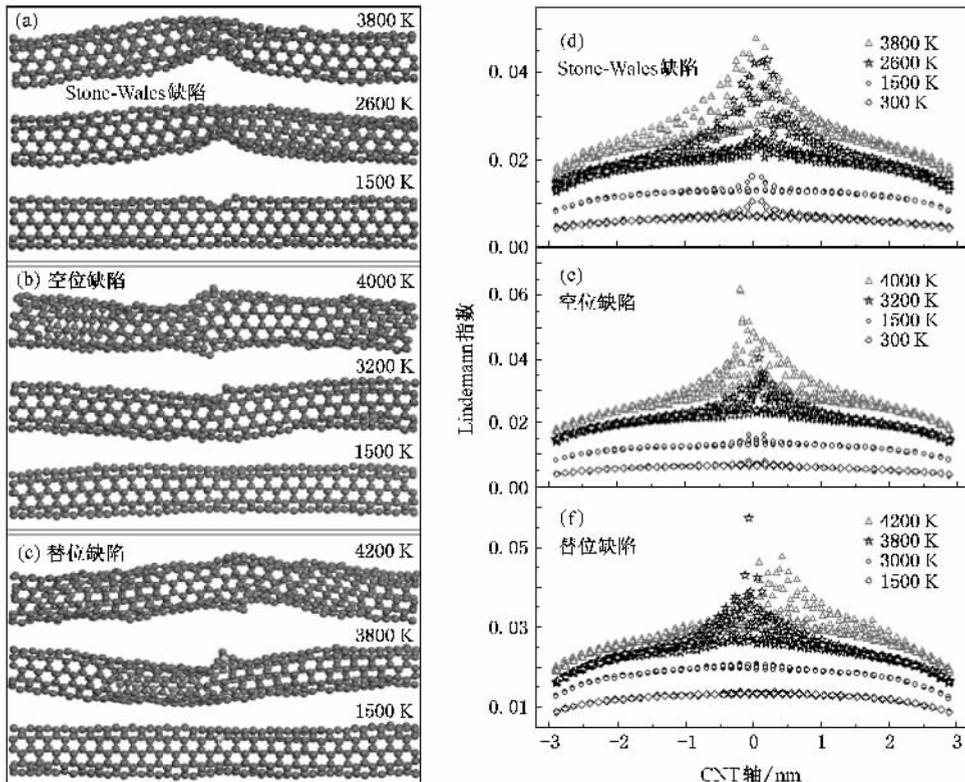


图4 缺陷碳纳米管 (a)-(c)不同温度模拟结果;(d)-(f) Lindemann 指数轴向分布情况

模拟结果. 图 4(a)–(c)是三种类型缺陷碳纳米管不同温度下的模拟结果, 图 4(d)–(f)是三种类型缺陷碳纳米管不同模拟温度下对应轴向位置上碳原子的 Lindemann 指数, 横坐标是碳纳米管中碳原子在轴向的坐标位置, 单位为 nm. 每个原子的 Lindemann 指数 δ_i 能很好地反映每个局部的熔化程度, 轴向坐标与 Lindemann 指数的关系实际反映了原子的 Lindemann 指数沿碳纳米管轴向的分布情况. 不难发现, 熔化总是从缺陷周围开始的, 缺陷处出现局部无规则形变和局部收缩, 高温时发生 C—C 键断裂有悬键产生. 结合图 2 观察, 当模拟温度在 4800 K 以下, 具有硅替位缺陷的碳纳米管由于有稳定的六边形结构而显得比较稳定. 具有空位缺陷的碳纳米管因悬键的存在而不稳定. 具有 Stone-Wales 缺陷的碳纳米管则因存在五边形和七边形结构而变得不稳定. 在 4800 K 温度以下, 单点的缺陷仅改变缺陷处的结构形变, 不会造成整体碳纳米管的结构变化, 反而会使其周围部位更趋于稳定, 这样缺陷处的结构形变会使碳纳米管局部热学、力学和电学性质发生改变而形成一种碳纳米管结.

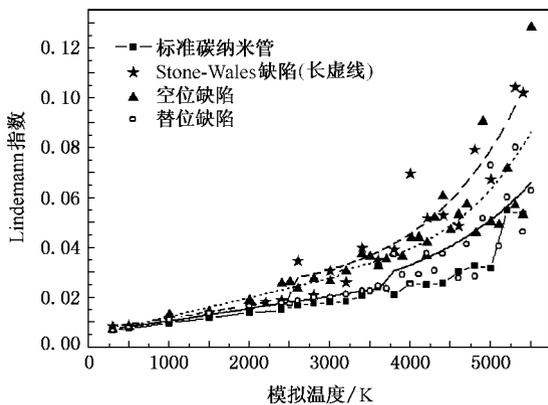


图 5 碳纳米管缺陷周围原子平均 Lindemann 指数与模拟温度的关系

我们已经了解熔化总是从缺陷处开始, 接下来有必要再来考察缺陷周围原子的稳定性. 图 5 为碳纳米管缺陷周围最近邻原子的平均 Lindemann 指数(标准碳纳米管为整体平均)与模拟温度的关系. 为能清楚表示 Lindemann 指数的变化趋势, 我们对 Lindemann 指数做曲线拟合. 由于 Lindemann 指数在特定温度发生突变, 曲线拟合分两段进行. 即在发生突变前后, 我们分别采用线性函数和指数函数进

行拟合. 我们发现缺陷大大降低了碳纳米管局部的熔化温度, 在较低的温度下也会发生局部熔化现象. 虽然碳纳米管整体的熔化温度还是 4800 K 左右, 但缺陷周围的粒子早已出现局部无规则形变和局部收缩, 碳纳米管局部熔化了. 图 4(a)和(d)反映了在 2600 K 模拟温度下具有 Stone-Wales 缺陷的碳纳米管模拟结果和 Lindemann 指数轴向分布情况, 缺陷处出现局部无规则形变和局部收缩, 缺陷处出现局部熔化现象, 从图 5 中也可看出, 缺陷附近原子的 Lindemann 指数在 2600 K 以下为缓慢的线性增长, 而大于 2600 K 时呈指数增长趋势, 由此得出具有 Stone-Wales 缺陷的碳纳米管局部熔化温度为 2600 K. 具有空位缺陷和硅替位缺陷的碳纳米管也有类似情形, 局部熔化温度前者为 3200 K, 后者为 3800 K. 具有 Stone-Wales 缺陷的碳纳米管存在五边形和七边形结构, 具有空位缺陷的碳纳米管在缺陷周围整形后也会有五边形和七边形结构. 五边形和七边形的出现是破坏碳纳米管稳定性的重要原因. Stone-Wales 缺陷是碳纳米管中最普遍的缺陷. 我们推定碳纳米管的预熔化温度为 2600 K 左右, Stone-Wales 缺陷是引起碳纳米管预熔化现象的最主要因素.

4. 结 论

我们通过对标准(5,5)碳纳米管和具有 Stone-Wales 缺陷、空位缺陷、硅替位缺陷的(5,5)碳纳米管进行分子动力学模拟, 采用 Lindemann 指数作为碳纳米管熔化的判据. 研究表明, 作为晶体熔化判据的临界 Lindemann 指数 $q_L = 0.1—0.15^{[16-18]}$ 不适用于碳纳米管. 依据 Lindemann 指数曲线在熔化点附近的变化趋势可以得出, 标准碳纳米管的熔化温度为 4800 K 左右. 适用于纳米颗粒和聚合物的熔化临界 Lindemann 指数 $q_c = 0.03—0.05^{[19]}$ 同样适用于对碳纳米管发生熔化的判定. 缺陷会降低碳纳米管局部的熔化温度且熔化总是从缺陷处开始, Stone-Wales 缺陷在 2600 K 就会引起碳纳米管的局部熔化, 具有空位缺陷的碳纳米管有类似的情形, 但局部熔化温度在 3200 K. 具有硅替位缺陷的碳纳米管在 3800 K 温度以下有较好的热稳定性, 在 3800 K 开始出现局部熔化. 我们认为含有缺陷的单壁碳纳米管的预熔化温度为 2600 K 左右, Stone-Wales 缺陷是引起碳纳米管预熔化的最主要因素.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* (London) **354** 56
- [2] Saito R , Dresselhaus G , Dresselhaus M 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London :Imperial College Press)
- [3] Collins P G , Arnold M S , Avouris P 2001 *Science* **292** 706
- [4] Collins P G , Hersam M , Arnold M S , Matel R , Avouris P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3128
- [5] Huang J Y , Chen S , Ren Z F , Chen G , Dresselhaus M S 2006 *Nano Lett.* **6** 1699
- [6] Mølhave K , Gudnason S B , Pedersen A T , Clausen C , Horsewell A , Bøggild P 2006 *Nano Lett.* **6** 1663
- [7] Huang J Y , Chen S , Wang Z Q , Kempa K , Wang Y M , Jo S H , Chen G , Dresselhaus M S , Ren Z F 2006 *Nature* (London) **439** 281
- [8] Li D , Xia Y N 2004 *Nature Mater.* **3** 753
- [9] Avouris P , Collins P G 2000 *Scientific American* **283** 62
- [10] Thostenson E T , Ren Z F , Chou T W 2001 *Composites Sci. Tech.* **61** 1899
- [11] Bundy F P 1985 *Solid State Physics under Pressure : Recent Advance with Anvil Devices* ed. by Minomura S (Reidel , Dordrecht) p1
- [12] Stone A J , Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501
- [13] Ebbsen T W , Takada T 1995 *Carbon* **33** 973
- [14] Hashimoto A , Suenaga K , Gloter A , Urita K , Iijima S 2004 *Nature* (London) **430** 870
- [15] Alsayed A M , Islam M F , Zhang J , Collings P J and Yodh A G 2005 *Science* **309** 1207
- [16] Lindemann F A 1910 *Phys. Z* **11** 609
- [17] Lowen H 1994 *Phys. Rep.* **237** 249
- [18] Bilgram J H 1987 *Phys. Rep.* **153** 1
- [19] Zhou Y Q , Karplus M , Ball K D , Berry R S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2323
- [20] Wang L , Zhang H W , Wang J B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1506 (in Chinese) 王 磊、张洪武、王晋宝 2007 物理学报 **56** 1506]
- [21] Meng L J , Zhang K W , Zhong J X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1010 (in Chinese) [孟利军、张凯旺、钟建新 2007 物理学报 **56** 1010]
- [22] Jin N Q , Zhang H Y , Li S Y , Zeng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 384 (in Chinese) [金年庆、张海燕、李世影、曾祥华 2007 物理学报 **56** 384]
- [23] Li R , Hu Y Z , Wang H , Zhang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5455 (in Chinese) [李 瑞、胡元中、王 慧、张宇军 2006 物理学报 **55** 5455]
- [24] Wang Y , Li P , Ning X J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2847 (in Chinese) [王 音、李 鹏、宁西京 2005 物理学报 **54** 2847]
- [25] Wang Y , Wang X X , Ni X G , Wu H A 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3120 (in Chinese) [王 宇、王秀喜、倪向贵、吴恒安 2003 物理学报 **52** 3120]
- [26] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879
Tersoff J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 15546
- [27] Tersoff J , Ruoff R S 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 676
- [28] Ding F , Bolton K , Rosen A 2005 *Eur. Phys. J. D* **34** 275

Influence of defects on the melting and premelting of carbon nanotubes *

Zhang Kai-Wang[†] Zhong Jian-Xin

(Department of Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 China)

(Received 16 May 2007 ; revised manuscript received 24 August 2007)

Abstract

We report results of molecular dynamics simulations of melting and premelting of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with different types of point defects , namely , the Stone-Wales defect , vacancy defect , and impurity defect . Using the Lindemann parameter , we found that the melting temperature of perfect SWNTs is around 4800 K . We further show that premelting occurs in the regions close to the defects with premelting temperatures of 2600 K for the Stone-Wales defect and 3200 K for the cavity defect . The SWNTs with Si impurity defects are thermally stable up to 3800 K .

Keywords : melting , premelting , defects , carbon nanotubes

PACC : 6148 , 7115Q , 6550

* Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province , China (Grant No. 05A005) and the Cheung Kong Scholars Programme of China .

[†] E-mail : kwzhang@xtu.edu.cn