

硅纳米颗粒在碳纳米管表面生长的分子动力学模拟^{*}

孟利军[†] 张凯旺 钟建新

(湘潭大学材料与光电物理学院,湘潭 411105)
(2006 年 6 月 1 日收到,2006 年 7 月 29 日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究了硅纳米颗粒在碳纳米管上的生长,并分析了这种复合材料的基本结构.研究表明,由于硅原子和碳纳米管之间的相互作用以及碳纳米管的巨大的表面曲率,硅原子在碳纳米管表面不是形成覆盖碳纳米管的二维薄膜,而是生成具有三维结构的硅纳米颗粒.小纳米颗粒的结构和无基底条件下生成的颗粒结构基本一致.对于大纳米颗粒,不同于无基底条件下形成的球状纳米晶体硅结构,硅纳米颗粒沿管轴方向伸长,其结构为类似于硅晶体的无定形网络结构.

关键词:纳米颗粒,碳纳米管,硅,分子动力学模拟

PACC:6146,7115Q,8715H

1. 引言

近年来,在各种弯曲表面的基底上,如单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、纳米角、纳米纤维、半导体纳米线和金属氧化物纳米棒等表面上,通过化学和物理方法生长各种金属纳米颗粒成为研究的热点^[1-6].这些新涌现的纳米复合材料在燃料电池^[4,5]、催化剂^[1]、微波吸收材料、纳米电子器件和光电子器件^[5]等方面有着广泛的应用前景.这些纳米复合材料的生长机理不同于无基底纳米颗粒和团簇的生长机理^[7-10],人们对它们的形成机理的认识还非常有限.

实验上,生成金属纳米管复合材料主要通过化学^[1-5]和物理^[6]的方法.化学方法是通过化学反应在纳米管上生成金属纳米颗粒,而物理方法是在纳米管上直接沉积气相金属原子获得纳米颗粒-纳米管复合材料的方法.实验结果显示,这些金属纳米颗粒在管上不是形成二维薄膜,而是形成三维晶体结构,即管侧向生长的同时必然伴随颗粒高度的生长,金属纳米颗粒的形状强烈地依赖于金属原子和纳米管之间的相互作用.强相互作用(如 Pt)将形成对称的圆形纳米颗粒^[2-5],而弱相互作用(如 Au)则形成非对称的纳米颗粒,即颗粒沿管横向方向

拉长^[3].

最近,在大量实验的基础上,Zhong 等人^[11]提出了一种建立在连续介质理论基础上的金属纳米颗粒在碳纳米管上的生长机理,发现碳纳米管巨大的表面曲率对确定颗粒的形状起决定性作用.他们认为,由于表面应力的影响,金属纳米颗粒在纳米管表面不会以二维薄膜形式生长,而是以颗粒的三维形式生长.这一研究结果非常好地解释了实验结果,并已被应用于设计实验条件来控制纳米颗粒的大小^[12].

半导体纳米颗粒在光电子学方面具有十分重要的应用.我们预期将半导体纳米颗粒生长在碳纳米管上,可以制成重量轻、柔软性好、接触面积大的新型复合材料.这类纳米材料在光电子技术方面将发挥十分重要的作用.本文采用分子动力学方法,从原子尺度上模拟了随机分布在碳纳米管表面的硅原子经过平衡和多次退火生成硅纳米颗粒的过程,并分析硅纳米颗粒的基本结构.

2. 分子动力学模拟与势模型

分子动力学模拟是在原子、分子水平上求解多体问题的重要的计算机模拟方法,通过求解所有粒子的牛顿运动方程,可以模拟与原子运动路径相关的基本过程,从而获得多粒子系统的动态特性.在分

^{*} 湖南省教育厅重点项目(批准号 05A005)资助的课题.

[†] E-mail: ljmeng@xtu.edu.cn

子动力学模拟中关键是选取合适的势模型和对运动方程采用有效的积分方法.

在分子动力学模拟方法中我们采用了 Tersoff 多体势来描述 Si-Si, Si-C, C-C 之间的相互作用. 大量理论计算和模拟结果证明, 对于 C-Si 系统, Tersoff 多体势是符合得非常好的势. Tersoff 多体势的具体细节在许多文献中有具体讲述^[13-16], 它的一般形式如下:

$$\Phi = \sum_i \sum_{j>i} f_i [a_{ij} V_i(r_{ij}) - b_{ij} V_a(r_{ij})], \quad (1)$$

其中排斥项

$$V_i(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij});$$

吸引项

$$V_a(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij});$$

其他参数

$$a_{ij} = \epsilon_{ij} (1 + \beta_i^n \tau_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n_i}},$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^m \xi_{ij}^m)^{-\frac{m_i}{2n_i}},$$

$$\tau_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_k(r_{ik}) \delta_{ik} g(\theta_{ijk}),$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_k(r_{ik}) \tilde{\omega}_{ik} g(\theta_{ijk}) \exp[\sigma_{ik}(r_{ij} - r_{ik})];$$

角函数

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos\theta_{ijk})^2};$$

截断函数

$$f_i(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & (r_{ij} < R_{ij}), \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right) \right], & (R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}), \\ 0, & (S_{ij} < r_{ij}). \end{cases}$$

我们直接采用软件 Material Explore 3.0 (UltraVersion) 进行分子动力学模拟, 势函数的各个参数在软件中具体给出. 运动方程的数值积分采用 5 阶 Gear 预测修正算法, 温度控制采用速度标度方法, 模拟步长为 1 fs, 截断半径为 1 nm, 采用周期性边界条件. 模拟过程中, 为了得到能量上最终的稳定结构, 我们进行了多次高温模拟退火.

3. 计算模拟结果

3.1. 小纳米颗粒

我们首先构造初始结构, 把硅原子随机分布在原胞含 540 个碳原子的 (9, 0) 型碳纳米管 (CNT) 中部

的表面, 硅原子间的距离在 0.2—0.25 nm 之间, 硅碳原子间的距离在 0.2 nm 左右. 为了得到不同大小纳米颗粒, 本文列举三种碳硅体系的分子动力学模拟: CNT-Si₆₀, CNT-Si₁₂₃, CNT-Si₁₉₁. 平衡温度选择 3000 K, 平衡 10 ps 后, 经过 5 次高温模拟退火, 典型退火率为 50 K/ps, 40 K/ps, 30 K/ps. 图 1, 图 2, 图 3 给出了三个体系的最终模拟结果. 从图 1 可以看出, Si₆₀ 结构非常类似于在没有碳纳米管条件下用紧束缚分子动力学 (TBMD) 方法得到的结果^[8]. 硅纳米颗粒包含许多亚单元, 如双金字塔形 (bipyramids Si₇), 盖帽八边形 (capped octahedral Si₈, Si₉) 和三帽三棱锥 (tricapped trigonal prism Si₁₀) 等^[17] 结构, 这些亚单元彼此松散地连接在一起构成局部空心笼状结构. 同时, 在管与颗粒接触的区域, 硅原子较稀疏, 这反映管巨大的表面曲率对颗粒的生长有影响. 对 Si₁₂₃ 和 Si₁₉₁, 最终模拟结果如图 2, 3 所示, 其结构与 Si₆₀ 基本相似, 但仔细观察, 内部硅原子与四个近邻原子形成共价键, 构成表面扭曲的无定形结构. 结果表明这种纳米颗粒是由小团簇松散连接在一起的, 这个结果与真空条件下的实验结果一致^[18].

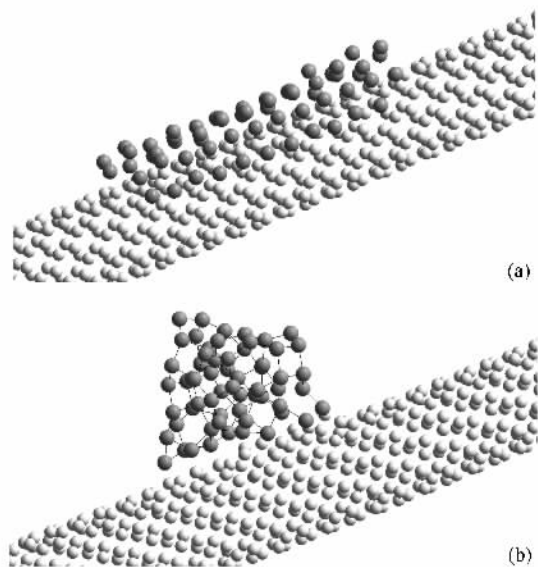


图 1 小纳米颗粒 Si₆₀ 的分子动力学模拟 (a) 初始结构; (b) 最终模拟结果

在平衡和退火后, 我们计算了硅纳米颗粒 Si₁₉₁ 稳定结构的径向分布函数. 径向分布函数如图 4 所示. 通过比较, 可以看到径向分布函数的第一个峰值出现在 0.235 nm 处, 这个结果比用 TBMD 方法在无纳米管条件下得到的结果 0.236 nm 要小, 等于由实

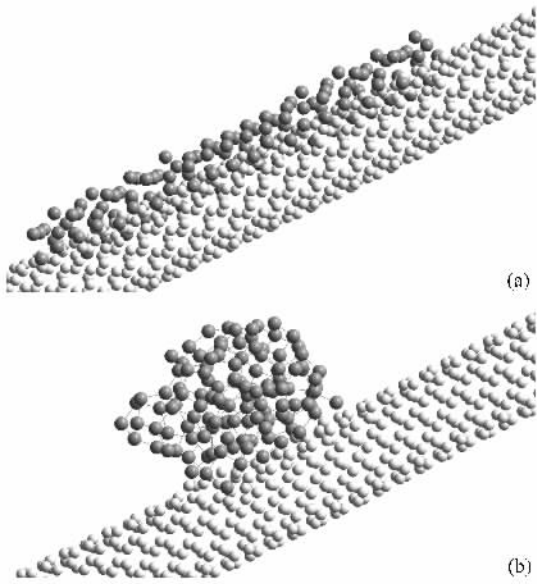


图 2 小纳米颗粒 Si_{123} 的分子动力学模拟 (a) 初始结构；(b) 最终模拟结果

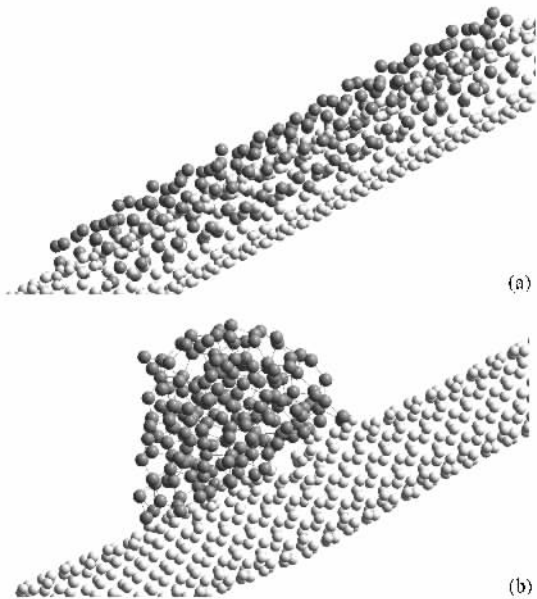


图 3 小纳米颗粒 Si_{191} 的分子动力学模拟 (a) 初始结构；(b) 最终模拟结果

验测得晶体晶格常数计算所得的最近邻原子之间的距离。第二个峰值出现在 0.375 nm ，小于晶体硅的次近邻距离 (0.384 nm)，与由 TBMD 方法得到的结果基本一致，但峰值要小得多，说明次近邻原子出现在 0.375 nm 处的概率很小，其他位置对关联函数只有很小的波动，说明在其他位置原子分布比较均衡。我们同样计算了 Si_{60} 和 Si_{123} 径向分布函数，发现结果

与 Si_{191} 基本相同。通过对硅纳米颗粒径向分布函数的分析，可以看到硅纳米颗粒的结构为类似于硅晶体的无定形网络结构。

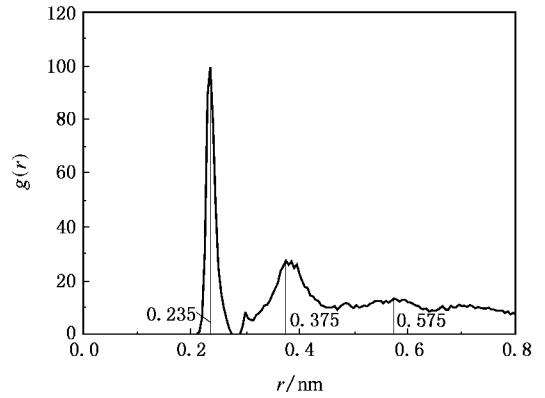


图 4 Si_{191} 稳定结构的径向分布函数

3.2. 大纳米颗粒

Ledoux 等人研究表明，在没有基底的情况下，形成的大硅纳米颗粒的结构是表面存在重构的金刚石晶体结构，另外原子力显微镜图像表明其形状是球形的^[19]。为了在碳纳米管上获得大硅纳米颗粒，我们构造了原胞包含 1080 个原子的碳纳米管，将 281 个硅原子和 417 个硅原子分别随机放在碳纳米管中部的表面。选择平衡温度为 3500 K ，平衡时间 10 ps ，采用典型退火率 100 K/ps 和 50 K/ps ，经过 5 次高温退火。图 5 是大纳米颗粒的最终稳定模拟结果。从图 5 中可以看出，虽然碳纳米管表面形成了大纳米颗

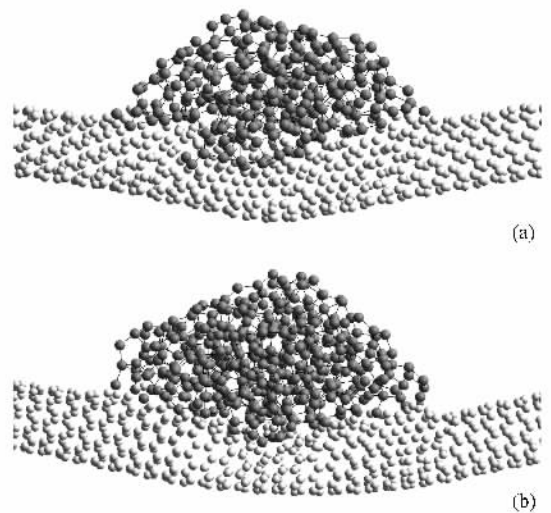


图 5 大纳米颗粒分子动力学模拟结果 (a) CNT- Si_{281} (b) CNT- Si_{417}

粒,但硅纳米颗粒内部没有形成很好的金刚石结构.通过计算大纳米颗粒稳定结构的径向分布函数,发现与小纳米颗粒的结果基本相同.仔细观察颗粒内部区域,可以发现,绝大部分硅原子周围都是与四个最近邻原子形成类似于硅晶体的无定形网络结构.颗粒不是圆形的,而是沿管轴方向伸长,并且碳纳米管存在严重变形,这反映大硅纳米颗粒和碳纳米管之间存在很强的相互作用.

4. 结 论

采用分子动力学模拟方法在原子尺度上模拟了硅原子在碳纳米管上的形成过程,并分析了获得的硅纳米颗粒的基本结构.研究表明,由于硅原子和纳米管之间的相互作用以及纳米管巨大的表面曲率,硅原子层在纳米管表面不会形成二维薄膜,而是形成具有三维结构的纳米颗粒.小纳米颗粒(颗粒半径

小于纳米管半径)的结构和无基底条件下生成的颗粒结构基本一致.对大纳米颗粒(颗粒半径尺寸大于纳米管半径)表面弯曲应力对硅颗粒的结构产生明显的影响,颗粒沿管轴方向伸长,其结构不同于无基底条件下的球状晶体纳米硅结构,而是类似于硅晶体的无定形网络结构.

我们的研究结果与 Zhong 等人建立在连续介质理论基础上的理论结果^[11]是一致的,主要表现在,由于表面弯曲应力的影响,硅在纳米管表面不是生成二维薄膜,而是生成三维纳米颗粒.此外,由于硅碳的相互作用较弱,大纳米颗粒是不对称的,即沿管轴方向伸长.值得强调的是,原子尺度上的分子动力学模拟给出了许多连续介质理论无法获得的重要信息,包括颗粒的形成条件、颗粒的原子结构、硅-碳纳米管的界面结构和碳纳米管的形变,这些原子尺度上的研究将对控制半导体纳米颗粒与碳纳米管复合材料生长的实验研究提供重要的理论依据.

- [1] Serp P, Corrias M, Kalck P 2003 *Appl. Catal. A* **253** 337
- [2] Ye X R, Lin Y H, Wang C M, Engelhard M H, Wang Y, Wai C M 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 908
- [3] Choi H C, Shim M, Bangsaruntip S, Dai H J 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 9058
- [4] Yoshitake T, Shimakawa Y, Kuroshima S, Kimura H, Ichihashi T, Kubo Y, Kasuya D, Takahashi K, Kokai F, Yudasaka M, Lijima S 2002 *Physica B* **323** 124
- [5] Matsumoto T, Komatsu T, Arai K, Yamazaki T, Kijima M, Shimizu H, Takasawa Y, Nakamura J 2004 *Chem. Commun.* (Cambridge) **1** 840
- [6] Kong J, Chapline M G, Dai H J 2001 *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) **13** 1384
- [7] Liu Y Z, Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真、罗成林 2004 物理学报 **53** 592]
- [8] Yu D K, Zhang R Q, Lee S T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245417
- [9] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, Zhu F, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3910 (in Chinese) [张晓丹、赵颖、高艳涛、朱锋、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍 2004 物理学报 **54** 3910]
- [10] Gao X Y, Li R, Chen Y S, Lu J X, Liu P, Feng T H, Wang H J, Yang S E 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 98 (in Chinese) [郜小勇、李瑞、陈永生、卢景霄、刘萍、冯团辉、王红娟、杨仕娥 2006 物理学报 **55** 98]
- [11] Zhong J X, Stocks G M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 133105
- [12] AuBuchon J F 2006 *Nano. Lett.* **6** 324—328
- [13] Tersoff J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 632
- [14] Ohira T, Ukai O, Noda M, Takeuchi Y, Murata M, Yoshida H 1996 *MRS Symp. Proc.* **408** 445—450
- [15] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [16] Smith R 1992 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **67** 335
- [17] Panda B K, Mukherjee S, Behera S N 2001 *Phys. Rev. B* **63** 045404
- [18] Hbrecht M, Huisken F 1999 *Phys. Rev. B* **59** 2975
- [19] Ledoux G, Guillois O, Porterat D, Reynaud C, Huisken F, Kohn B, Paillard V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15942

Molecular dynamics simulation of formation of silicon nanoparticles on surfaces of carbon nanotubes^{*}

Meng Li-Jun[†] Zhang Kai-Wang Zhong Jian-Xin

(Faculty of Materials & Optoelectronics Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)

(Received 1 June 2006 ; revised manuscript received 29 July 2006)

Abstract

In this paper , we have studied the formation of silicon nanoparticles on surfaces of carbon nanotubes by molecular dynamics simulation. We found that , due to the Si-nanotube interaction and the enormous curvatures of carbon nanotubes , Si atoms on the surface of a carbon nanotube prefer to form a three-dimensional nanoparticle rather than a thin film covering the nanotube. Small Si nanoparticles have similar atomic structures as are found in Si nanoparticles grown without any substrate. Large Si nanoparticles are elongated in the axial direction of the nanotube and have amorphous network structures of Si , different from the crystalline structure of Si nanoparticles without considering Si-nanotube interaction.

Keywords : nanoparticle , carbon nanotube , silicon , molecular dynamics simulation

PACC : 6146 , 7115Q , 8715H

^{*} Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province , China (Grant No.05A005).

[†] E-mail : ljmeng@xtu.edu.cn