

单壁碳纳米管杨氏模量的掺杂效应^{*}

袁剑辉^{1,2)} 程玉民^{1)†}

1) 上海大学上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072)

2) 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410076)

(2006 年 5 月 17 日收到, 2007 年 3 月 8 日收到修改稿)

用分子动力学方法研究了 N, O, Si, P, S 等 5 种杂质对扶手椅型(5,5)和锯齿型(9,0)单壁碳纳米管杨氏模量的影响. 结果表明: 直径为 0.678 和 0.704 nm 的扶手椅型(5,5)和锯齿型(9,0)碳纳米管在无掺杂时其杨氏模量分别为 948 和 804 GPa. 在掺杂浓度 10% 以下, 碳纳米管的拉伸杨氏模量均随掺杂浓度增加近似呈线性下降规律, 下降率以 Si 掺杂最大, N 掺杂最小. 对与 C 同周期的元素掺杂, 随原子序数增加碳纳米管的杨氏模量下降率增大; 与 C 不同周期的元素掺杂, 碳纳米管的杨氏模量随掺杂浓度增加下降率更大, 但随原子序数增加其下降率有所减小. 通过分析掺杂后碳纳米管系统弹性势能的变化规律, 并基于密度泛函理论的局域密度近似确定的原子间电子云耦合作用规律, 对单壁碳纳米管杨氏模量的掺杂效应进行了分析.

关键词: 碳纳米管, 杂质, 杨氏模量, 分子动力学方法

PACC: 6146, 6220

1. 引言

单壁碳纳米管自从 90 年代被 Iijima^[1] 发现以来, 其优异的光学、电学、磁学、热学及力学性能引起了科学界的广泛关注^[2-9]. 碳纳米管具有密度低、尺寸小、弹性大、强度高、性能良好, 这些良好的力学性质已被实验证实, 成为目前纳米力学研究的热点之一, 并有着非常广阔的应用前景^[2-5].

杨氏模量是材料力学性能的基本参数之一, 表征原子间的结合力. 具有共价键结构的碳纳米管, 两个原子间相互作用势函数决定了其理想晶体的弹性性质. 科学家们在碳纳米管杨氏模量的测量方面做了很多实验, 但大部分实验都是进行间接测量. 最早的实验是由 Treacy 等^[10] 完成的, 他们在透射电子显微镜中用电子束加热碳纳米管, 由碳纳米管的振幅得到杨氏模量. Wong 等^[11] 利用原子力显微镜测量了多壁碳纳米管的弯曲力, 通过拟合得到了杨氏模量. Gao 等^[12] 在单根碳纳米管上外加一个交变电压来激发碳纳米管产生振动, 由碳纳米管受迫振动的频率推算出杨氏模量.

随着研究的深入及扩展, 人们开始关注杂质、

缺陷等对碳纳米管的性能影响. 因为完整的碳纳米管在实际制备中几乎无法获得, 管壁中不可避免地含有杂质、缺陷等^[13,14], 其主要原因是在碳纳米管制备过程中由于原材料的纯度、催化剂的使用及制备方法等原因, 使获得的碳纳米管不可避免地含有某些杂质或缺陷. 如用电弧放电法制备的碳纳米管被烧结成束, 束中势必存在一定数量的非晶碳等杂质^[6]; 作为催化剂使用的非碳元素, 也完全可能进入晶格. 杂质原子在碳纳米管中主要以填隙和替代形式存在, 这些杂质的存在会对碳纳米管的力学性质产生较大影响. 在某些情况下, 极少量的杂质可能从根本上改变碳纳米管的性能, 它可使得测量碳纳米管的各种物理和化学性质的结果比较分散, 在导电性质和力学性质方面的测量结果与理论估计值相差甚远. 理论计算和实验表明碳纳米管具有极高的强度和韧性, 但目前对碳纳米管优良力学性质的形成机理尚不十分清楚, 许多关键性基础理论问题尚未解决. 近几年来, 已有大量有关杂质、缺陷等对碳纳米管电学性质影响的报道^[15,16], 但碳纳米管力学性质受各种杂质、缺陷的影响规律如何? 为获取更优良力学性能的碳纳米管, 在制备过程中应重点避免哪些杂质? 目前仍报道甚少.

^{*} 上海市重点学科建设工程(批准号: Y0103)和湖南省教育厅科研计划(批准号: 05C265)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ymcheng@staff.shu.edu.cn

本文用分子动力学方法研究了 N, O, Si, P, S 等 5 种杂质对扶手椅型(5,5)和锯齿型(9,0)单壁碳纳米管杨氏模量的影响.在这 5 种杂质元素中, Si 和 C 的原子半径的差异最大.最近,有实验指出在 C₆₀ 上掺 Si 获得成功^[17],也有相应理论计算结果发表^[18],此外一些研究者探索了在碳纳米管壁上掺 Si 带来的几何及电子结构的变化^[19-21],清华大学周俊哲等^[22]也选择 Si 作为杂质进行碳纳米管顶端的替代式掺杂,计算其几何结构及电子结构的变化等性质.本文采用类似掺杂方法,计算这 5 种杂质对碳纳米管弹性性质的影响.结果表明:直径为 0.678 和 0.704 nm 的扶手椅型(5,5)和锯齿型(9,0)管在无掺杂时,其杨氏模量分别为 948 和 804 GPa.在掺杂浓度 10% 以下,碳纳米管的拉伸杨氏模量均随掺杂浓度增加近似呈线性下降规律,其下降率以 Si 掺杂最大, N 掺杂最小.对与 C 同周期的元素掺杂,随原子序数增加碳纳米管的杨氏模量下降率增大;与 C 不同周期的元素掺杂,碳纳米管的杨氏模量随掺杂浓度增加下降率更大,但随原子序数增加其下降率有所减小.本文通过分析掺杂后碳纳米管系统弹性势能的变化规律,并基于密度泛函理论(DFT)的局域密度近似(LDA)确定的原子间电子云耦合作用规律对单壁碳纳米管杨氏模量的掺杂效应进行了分析.

2. 理论模型

2.1. 分子动力学方法

分子动力学方法的基本思想是对各原子进行 Hamilton 动力学方程的计算.经典 Hamilton 量中包含原子相互作用的势能,所以分子动力学方法的关键是势能函数的选取,核心问题是求解牛顿运动方程组.

对于一个包含 N 个原子的孤立体系,如果体系总的势能用 U 表示,各原子的 Hamilton 动力学方程可表示为

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (1)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (2)$$

式中 q_i 和 p_i 分别表示正则共轭的坐标和动量, H 代表经典 Hamilton 量,即

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U. \quad (3)$$

分子动力学方法模拟过程需要的初始条件是原子的坐标和动量(速度).原子位置通常设置为平衡态的初始值,动量的选择要满足初始温度的条件.采用分子动力学方法研究碳纳米管的生长机理的计算机模拟过程可以分成 4 个阶段:系统中碳原子初始位置、速度的确定;平衡态演化;新原子加入,平衡态演化(本阶段为重复过程);结果分析与计算.

计算弹性常数采用的一般步骤是先计算由于结构变形而产生的微观电子能量的变化,进而根据其经典弹性理论能量的关系导出形变能,即可求出杨氏模量.

采用分子动力学方法模拟碳纳米管的结果是否准确的关键在于原子间相互作用势函数的选取.原子势早期一般采用简单的对势,但对势无法正确描述弹性常数,其结果不理想.20 世纪 80 年代先后提出嵌入原子法(embedded atom method)^[23]、Finnis-Sinclair 方法^[24]、有效介质理论(effectual medium theory)^[25]以及 Glue 势^[26]等方法构筑的原子势函数.这些势函数虽然比传统对势复杂,但更客观地反映了原子间多体作用的本质,可得到较合理的结果,且计算量并未明显增加.

构成碳纳米管的各个原子之间的相互作用力不是 van der Waals 力,而是共价键,所以广泛采用的经验势是基于键序概念的 Tersoff-Brenner 势函数^[27,28].这种势函数能描述石墨、金刚石材料和碳氢分子等的共价结构和性质,并正确地反映价键的变形和断裂的过程. Tersoff^[27]和 Brenner^[28]给出的碳原子 i 和 j 之间的结合能为

$$E_b = \sum_i \sum_{j>i} [V_r(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_a(r_{ij})], \quad (4)$$

$$\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji}),$$

式中 r_{ij} 是碳原子间距, \bar{B}_{ij} 为多体的键序参数, V_r 和 V_a 为与核与价电子相斥和相吸有关的函数.

$$V_r(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}}{S_{ij} - 1} \exp[-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r - r_0)],$$

$$V_a(r_{ij}) = V_r(r_{ij}) S_{ij}, \quad (5)$$

式中 D, S, β, r_0 为参数, $f_{ij}(r)$ 为对势函数作用的范围,限制到最邻近的原子.

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, & (r < R_{ij}^{(1)}), \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi(r - R_{ij}^{(1)})}{R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)}} \right) \right], & (R_{ij}^{(2)} < r < R_{ij}^{(1)}), \\ 0, & (r > R_{ij}^{(2)}). \end{cases} \quad (6)$$

对于杂质与碳原子之间的作用势,本文采用多体键序参数 \bar{B}_{ij} 修正方法,即

$$\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2} (B_{ij} + B_{ji}) + F_{ij}(N_i^{(n)}, N_j^{(n)}, N_{ij}^{conj}),$$

$$N_i^{(n)} = N_i^{(imp)} + N_i^{(C)}, \tag{7}$$

式中 $N_i^{(imp)}$ 和 $N_i^{(C)}$ 分别表示与 i 原子成键的掺杂原子和碳原子数, $N_i^{(n)}$ 表示 i 原子所有近邻原子数, N_{ij}^{conj} 表示原子 i 与原子 j 是否成键有关的参数^[28]. 利用 Tersoff-Brenner 势函数可求出应变能,进而计算出杨氏模量.

2.2. 电子密度计算方法

碳纳米管结构稳定性主要与各碳原子外层电子云耦合程度密切相关,据量子力学 DFT^[29],原子和由原子组成的稳定体系的基态存在唯一确定的电子云密度分布函数,即

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^N |\psi_j|^2,$$

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \tag{8}$$

式中 N 为体系中的总电子数.

下面采用无量纲的形式,即电荷以电子电荷值 e 为单位,距离用 Bohr 半径 $a_0 = 0.0529$ nm 为单位,能量用 e/a_0 为单位. ψ_j 是方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V + V_H + V_{XC} \right] \psi_j = E_j \psi_j \tag{9}$$

的一组正交归一解,其中 V_{XC} 是各电子间的交换能和相关能且为 $n(\mathbf{r})$ 的函数,关于 V_{XC} 的具体表达式参见文献^[29]. 若体系有 N' 个核,第 m 个原子的原子序数为 Z_m 的核位于 \mathbf{r}_m ,第 m' 个原子的原子序数为 $Z_{m'}$ 的核位于 $\mathbf{r}_{m'}$,则

$$V(\mathbf{r}) = \sum_m^{N'} V_m \equiv \sum_m^{N'} \frac{-Z_m}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|}, \tag{10}$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|}.$$

体系总能量

$$U = \sum_{m < m'}^{N'} \frac{Z_m Z_{m'}}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}|} + \sum_j^N E_j - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'. \tag{11}$$

(11) 式等号右端第一项为各原子核间的库仑能. 当结构处于稳定的基态时,应使 U 取极小值.

3. 掺杂的单壁碳纳米管杨氏模量的计算与分析

3.1. 单壁碳纳米管掺杂模型

如图 1 所示,碳纳米管基本单元被置于长方体晶格内,管的一端位于 xy 面内,另一端位于相对的侧面上,其轴平行于 z 轴,分别通过相对的两侧面心. 为尽量减小碳纳米管之间的影响,选取远大于管径的晶格参数 $a = b = 10$ nm. 根据扶手椅型(5,5)和锯齿型(9,0)结构形式计算出基本单元空间各原子坐标. 选定原子为 C,并适当联键后得到相应的单壁碳纳米管原子结构图,如图 2 所示. 杂质缺陷的设置采用直接替换 C 原子,建立周期性结构单元,优化结构,选取力场(势函数)形式进行分子动力学力学参数模拟计算.

一般杂质元素进入晶体,本应以替代和填隙两种基本形式存在,但考虑填隙式杂质原子与周围稳固的 C 原子间只能以弱键形式相联,对高杨氏模量的碳纳米管而言,影响甚微. 故本文仅考虑替代形式的杂质元素对碳纳米管杨氏模量的影响.

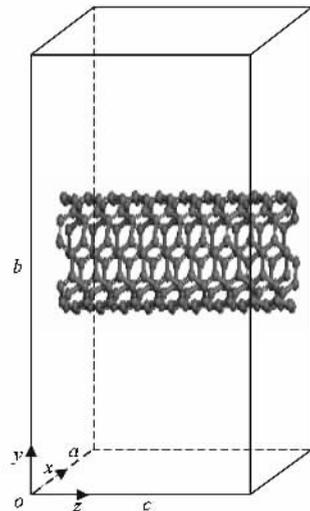


图 1 单壁碳纳米管计算模型

3.2. 单壁碳纳米管杨氏模量的掺杂效应

图 3 和图 4 分别表示扶手椅型(5,5)和锯齿型(9,0)单壁碳纳米管的拉伸杨氏模量 Y 受不同元素掺杂浓度的影响. 可以看到,单壁碳纳米管拉伸杨氏模量很大,无缺陷时扶手椅型(5,5)碳纳米管的杨氏

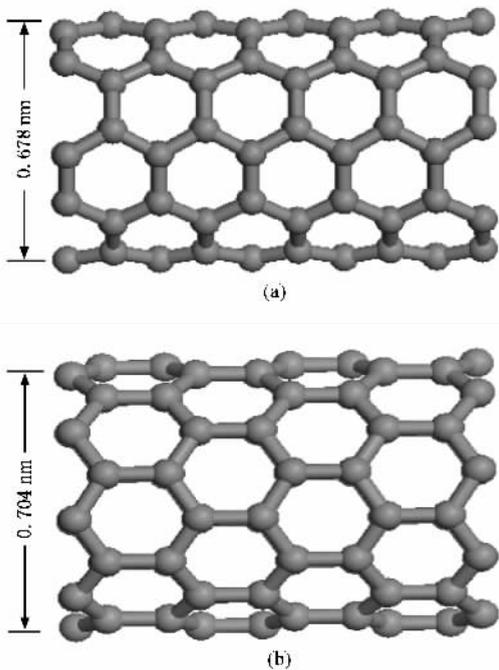


图 2 单壁碳纳米管原子结构 (a) 扶手椅型(5,5), (b) 锯齿型(9,0)

模量高达 948 GPa. 该数值比文献 [30] 中杨氏模量实测值 0.45 TPa 大, 但和近期文献 [31] 报道的杨氏模量 $Y = 0.94$ TPa 非常接近. 其差别可认为是如下原因所造成 (1) 碳纳米管拓扑结构不同, 文献 [30] 中的碳纳米管是多壁碳纳米管 (2) 尺寸不同, 文献 [30] 中的碳纳米管直径为 20 nm, 总长度为 1.95 nm, 自由长度为 0.92 nm (3) 力场模型的系统误差等. 在掺杂浓度 10% 以下, 碳纳米管拉伸杨氏模量随掺杂浓度增加近似呈线性下降规律, 下降率以 Si 掺杂最大, N 掺杂最小. 进一步分析可发现: 与 C 同周期的元素掺杂, 随原子序数增加碳纳米管的杨氏模量下降率增大; 与 C 不同周期的元素掺杂, 碳纳米管的杨氏模量随掺杂浓度增加下降率更大, 但随掺杂原素的原子序数增加其下降率有所减小.

3.3. 结果分析

当多个原子因为化学键的作用, 从原来单独存在的原子结合成分子或是原子团时, 原本呈现球形对称的电子云也因为化学键的作用而重新分布, 因此我们定义总电子密度减去原子在未成键前的电子密度为变形电子密度. 通常原子的内层电子受到原子核的束缚力较大, 因此原子间形成化学键时内层电子并不会有很大的改变, 但是价电子却很容易在

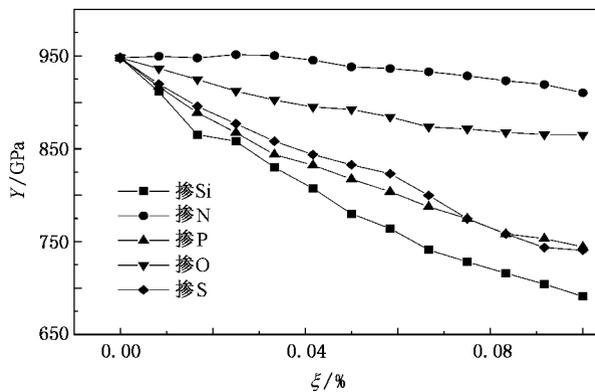


图 3 扶手椅型(5,5)单壁碳纳米管拉伸杨氏模量 Y 与不同元素掺杂浓度 ξ 的关系

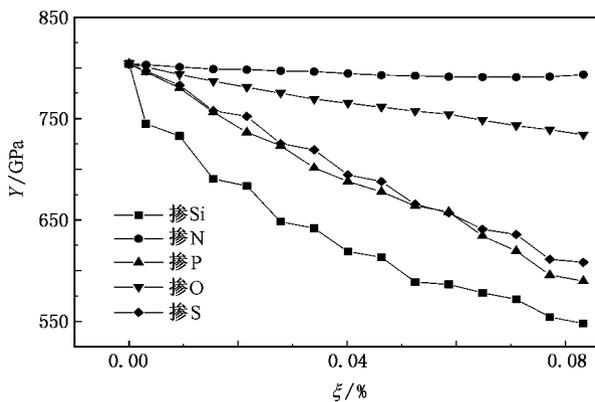


图 4 锯齿型(9,0)单壁碳纳米管拉伸杨氏模量 Y 与不同元素掺杂浓度 ξ 的关系

原子团聚集时参与成键而发生变形, 此种变形在某种程度上恰可以反映出原子之间的化学键形式或是孤立电子对的位置信息等. 因 (9,0)管和 (5,5)管的杨氏模量受杂质影响具有相似变化规律, 故在此仅分析 (5,5)管化学键受杂质的影响.

图 5 为采用 LDA 方法模拟对不同元素掺杂的 (5,5)碳纳米管模型进行分析得到的变形电子云密度分布状态可视化图形. 从图 5 可明显看出, N 掺杂碳纳米管的变形电子云分布状态非常接近无掺杂碳纳米管, σ 键方向电子云耦合作用减弱, 同时增加了 π 键方向电子云耦合作用 (杂质及近邻原子中心处, 呈现电子云遮盖). π 键方向电子云的出现, 可能来源于 σ 键方向电子云的转移. O 杂质原子位置 σ 键方向电子云影响较大, π 键方向电子云耦合仍然存在, 但有所减弱. 可以认为与 C 同周期的其他杂质原子, 随原子序数的增加, 杂质处 σ 键和 π 键均随之减弱, 但 π 键减弱相对缓慢. 与 C 不同周期的 Si, P, S

杂质原子,不仅杂质位置 σ 键和 π 键方向电子云受到较大影响,而且波及到次近邻原子。Si、P、S 杂质处电子云分布状态差别不大,但杂质 Si 近邻原子呈现出较强的 π 键电子云耦合作用,影响到次近邻原子露出较多,表明 σ 键也受到较大影响。可明显看出,原子序数较大的杂质 S 的近邻 C 原子 π 键耦合作用相对较弱,但对次近邻原子 σ 键耦合作用影响

较小。对碳纳米管而言 σ 键和 π 键对其杨氏模量均可能产生影响,但对杨氏模量的贡献主要来源于 σ 键。可以认为,对于与 C 不同周期的杂质原子,杂质处 σ 键和 π 键所受影响较大,但差别不大。随原子序数的增加,杂质邻近原子 π 键减弱,次近邻 σ 增强。各杂质原子附近电子云耦合程度与图 3 结果基本上存在定性对应关系。

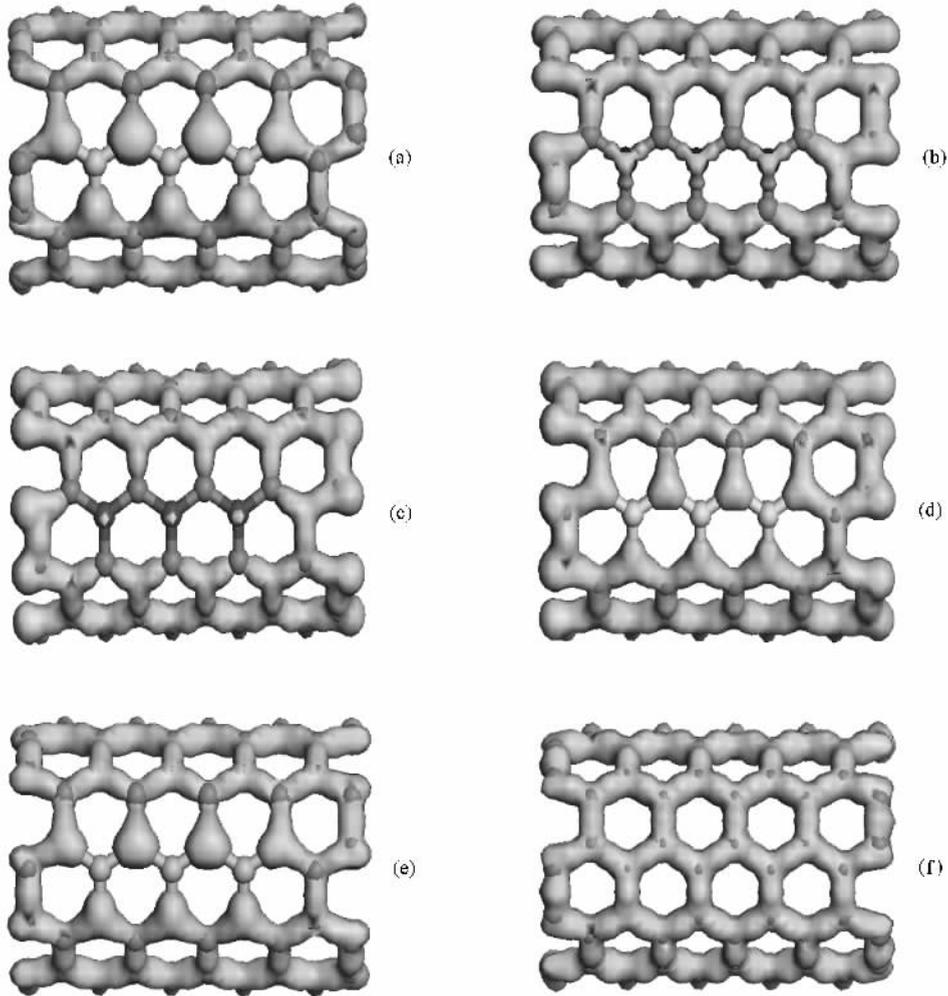


图 5 不同元素掺杂的扶手椅型(5,5)单壁碳纳米管变形电子云密度分布状态 (a)掺 Si,(b)掺 N,(c)掺 O,(d)掺 S,(e)掺 P,(f)未掺杂

为了进一步分析掺杂浓度对单壁碳纳米管的杨氏模量的影响,选择影响较大的 Si 掺杂进行研究。图 6 是在温度为 298 K 下不同 Si 掺杂比率对单壁碳纳米管(5,5)弹性势能影响的模拟结果。从图 6 可以看出,随着掺杂比率的增加,碳纳米管系统弹性势能减小。这是因为杂质比率增加,对其近邻成键影响增大,结构变得松弛,在相同外界拉伸应力条件下系统变形大,应变大,表现为杨氏模量下降。系统应变造

成系统原子间距的变化。当原子之间的距离较大时,原子间会出现某种形式的引力;当原子之间的距离较小时,由泡利不相容原理引起的电子云的斥力就会迅速起作用。这两种相反的作用决定着平衡状态时的原子间距。在平衡位置附近,一对原子间的净作用力与其间距相对于平衡值的偏移成正比。系统体积一定时,分子平衡间距基本不变,系统能量增大,说明分子间弹性较大。这与以上所述碳纳米管拉伸

杨氏模量随掺杂浓度增加近似呈线性下降的规律基本符合。

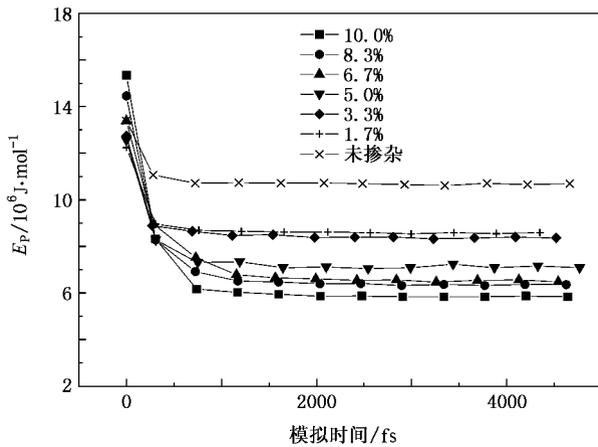


图6 不同 Si 掺杂浓度对单壁碳纳米管(5,5)系统弹性势能 E_p 的影响 $T = 298\text{K}$

4. 结 论

扶手椅型(5,5)和锯齿型(9,0)单壁碳纳米管在无杂质时杨氏模量分别为 948 和 804 GPa,在掺杂浓度 10% 以下杨氏模量均随掺杂比率增加近似呈线

性下降规律.通过 N, O, Si, P, S 等 5 种掺杂元素对碳纳米管杨氏模量影响研究发现:Si 掺杂引起的单壁碳纳米管的杨氏模量下降率最大, N 掺杂最小.对与 C 同周期的元素掺杂,随原子序数增加碳纳米管的杨氏模量下降率增大;与 C 不同周期的元素掺杂,碳纳米管的杨氏模量随掺杂浓度增加下降率更大,但随原子序数增加其下降率有所减小.

通过对掺杂后碳纳米管系统在恒温状态下弹性势能变化的研究了解到,随着掺杂浓度的增加,碳纳米管系统弹性势能随之减小,结合强度减弱,因而弹性减小.由 DFT 确定的原子间电子云耦合作用规律了解到:N 掺杂碳纳米管的变形电子云分布状态基本接近无掺杂碳纳米管,杂质处 σ 键减弱但增加 π 键方向电子云耦合作用加以弥补.与 C 同周期的元素掺杂,随原子序数的增加,杂质处 σ 键和 π 键均随之减弱,但 π 键减弱相对缓慢.与 C 不同周期的元素掺杂,杂质处 σ 键和 π 键所受影响较大,但差别不大,其影响不仅涉及近邻原子,同时波及到次近邻原子.随原子序数的增加,杂质邻近原子 π 键减弱,次近邻 σ 键增强.对碳纳米管而言, σ 键和 π 键对其杨氏模量均可能产生影响,但对杨氏模量的贡献主要来源于 σ 键.掺杂后的碳纳米管弹性势能变化及电子云耦合作用规律和杨氏模量计算结果基本符合.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [3] Walters D A, Ericson L M, Casavant M J, Liu J, Colbert D T, Smith K A, Smalley R E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3803
- [4] Chen M J, Liang Y C, Li H Z, Li D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2676
- [5] Lü G W, Cheng B L, Shen H, Chen Y J, Zhou Y L, Chen Z H, Yang G Z 2006 *Chin. Phys.* **15** 1815
- [6] Journet C, Master W K, Bernier P, Loiseau A, Lamy M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer J E 1997 *Nature* **388** 756
- [7] Zhang L Y, Peng Y J, Jin Q H, Wang Y F, Li B H, Ding D T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4193 (in Chinese) [张立云、彭永进、金庆华、王玉芳、李宝会、丁大同 2006 物理学报 **55** 4193]
- [8] Xie G Q, Han X, Long S Y, Tian J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4192 (in Chinese) [谢根全、韩旭、龙述尧、田建辉 2005 物理学报 **54** 4192]
- [9] Fang J H, Liu L W, Kong W J, Cai J Z, Lü L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1071
- [10] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [11] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M 1997 *Science* **277** 1971
- [12] Gao G H, Cagin T, Goddard W A 1998 *Nanotechnology* **9** 184
- [13] Meunier V, Lambin P 2000 *Carbon* **38** 1729
- [14] Tang Y H, Lin L W, Guo C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4197 (in Chinese) [唐元洪、林良武、郭池 2006 物理学报 **55** 4197]
- [15] 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]
- [16] Orlikowski D, Nardelli M B, Bernholc J, Roland C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14194
- [17] Fye J L, Jarrold M F 1997 *J. Phys. Chem.* **101** 1836
- [18] Billas I M L, Massobrio C, Boero M, Parrinello M, Branz W, Tast F, Malinowski N, Heinebrodt M, Martin T P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6787
- [19] Baierle R J, Fagan S B, Mota R, Silva A J R, Fazzio A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085413
- [20] Mavrandonakis A, Froudakis G E, Schnell M, Mühlhäuser M 2003 *Nano Lett.* **3** 1481
- [21] Fagan S B, Mota R, Da Silva A J R, Fazzio A 2004 *Nano Lett.* **4** 975
- [22] Zhou J Z, Wang C Y 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 2706 (in Chinese) [周俊哲、王崇愚 2005 科学通报 **50** 2706]
- [23] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [24] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Phil. Mag.* **A 50** 45

- [25] Jacobsen K W , Norskov J K , Puska M J 1987 *Phys. Rev. B* **35** 7423
- [26] Ercolessi F , Parrinello M , Tosatti E 1988 *Phil. Mag. A* **58** 213
- [27] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [28] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [29] Mahan G D , Subbaswamy K R 1990 *Local Density Theory of Polarizability* (New York , London : Plenum Press) p9
- [30] Xie S S , Li W Z , Pan Z W , Chang B H , Sun L F 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1153
- [31] Belytschko T , Xiao S P , Schatz G C , Ruoff R S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235430

The effect of impurities on the Young 's modulus of single-walled carbon nanotubes^{*}

Yuan Jian-Hui^{1,2)} Cheng Yu-Min^{1)†}

¹ *Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics , Shanghai University , Shanghai 200072 ,China*

² *School of Physics and Electronic Science , Changsha University of Science and Technology , Changsha 410076 ,China*

(Received 17 May 2006 ; revised manuscript received 8 March 2007)

Abstract

The molecular dynamics method was used to investigate the effect of the impurities N , O , Si , P and S on the Young 's moduli of armchair (5 , 5) and zigzag (9 , 0) single-walled carbon nanotubes . The results show that the Young 's moduli of armchair (5 , 5) and zigzag (9 , 0) single-walled carbon nanotubes are 948 and 804 GPa , respectively . When the impurity concentration is less than 10% , the Young 's moduli are approximately linearly decreasing with increasing of the impurity concentration , and the greatest decreasing ratio is induced by the impurity Si and the smallest by the impurity N . The decreasing rate of the Young 's modulus increases with increase of the impurity atomic number when the impurity element is of the same period with the element C . The effect of the impurities on the Young 's modulus of carbon nanotubes is the stronger when the period of the impurity element is different with the element C , and the decreasing rate of the Young 's modulus decreases slightly with increasing of the impurity atomic number . The reasons are analyzed by the laws of the Young 's potential energy variation of carbon nanotubes with impure and the electron cloud coupling between two atoms from the theory of the local density approximation based on the density functional theory .

Keywords : carbon nanotubes , impurities , Young 's modulus , molecular dynamics method

PACC : 6146 , 6220

^{*} Project supported by the Foundation of Priority Academic Discipline of Shanghai , China (Grant No. Y0103) and the Scientific Research Program of the Education Bureau of Hunan Province , China (Grant No. 05C265) .

[†] Corresponding author. E-mail : ymcheng@staff.shu.edu.cn