文章编号:1007 - 4252(2023)01 - 0001 - 028　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0003

金刚石纳米线尺寸对表面性能的影响

孙士阳*,柯　龙,车轩墨,徐平平,谭　心
(内蒙古科技大学 机械工程学院,包头 014010)

摘要:本文针对金刚石纳米线的结构与表面性能的关系,通过第一性原理计算,建立了不同形状和尺寸的金刚石纳米线模型,研究了尺寸稳定性和对氧原子的吸附性能。结果表明:金刚石纳米线(111)面在 1~2 原子层表面出现了重构,只有达到一定尺寸时才具有结构稳定性。纳米线整体具有良好的吸附性,但不同表面的吸附性能具有很大差异,纳米线的侧面吸附性要大于表面吸附性能。该研究为纳米金刚石在生物材料的应用提供重要的理论参考。

关键词:金刚石纳米线;第一原理计算;结构稳定性;吸附性能
中图分类号:TB324　　**文献标识码**: A

Effect of diamond nanowires structure on surface properties

SUN Shi-Yang*, KE Long, CHE Xuan-Mo, XU Ping-Ping, TAN Xin
(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Aiming at the relationship between the structure and surface properties of diamond nanowires, diamond nanowires models of different shapes and sizes were established through first-principles calculations, The dimensional stability of diamond is studied and adsorption of oxygen atoms on diamond. The results show that the (111) surface of diamond nanowires is reconstructed on the surface of 1~2 atomic layers, and only when the size reaches a certain level, it has structural stability. The nanowires have good adsorption as a whole, but the adsorption performance of different surfaces is very different, and the side adsorption of nanowires is greater than that of surface adsorption. This study provides an important theoretical reference for the application of nanodiamond in biomaterials.

Key words: Diamond Nanowires; First-principles Calculation; Structural Stability; Adsorption Behavior

0　引言

金刚石因具有负电子亲力、高稳定性、宽带隙以及极好的生物相容性等优异性能,使其在传感器、机械精密加工、生物医疗等方面得到了广泛的应

收稿日期:2022-12-08;　　**修订日期**:2023-02-09
基金项目:内蒙古自然科学基金(2020LH08009);内蒙古高等学校研究项目(NJZY20099).
作者简介:孙士阳(1982-),男,山东省枣庄市人,博士,副教授,主要从事计算材料学,纳米结构与器件研究等(E-mail: sunshy_pyz@126.com).

用[1-3]。随着研究的不断深入,金刚石的尺寸也由微米级发展到纳米级。相比其他颗粒状的材料,纳米线结构在原子及电子结构中有显著的优势,如纳米结构的量子效应及非线性的特性[4],这也进一步扩大了金刚石在科技前沿的应用[5-6]。研究不同纳米线的结构与性质,对金刚石材料的应用具有十分重要意义。

纳米线的制备方法主要包括模板法、反应离子刻蚀法、溅射法[7]、化学气相沉积法[8]等。其中模板法应用最广泛。1997 年,Shiomi[9]以金属铝为模板,成功制备出了金刚石纳米线。Smirnov 等[10]以镍(Ni)纳米颗粒为模板,利用离子刻蚀法制备了有序的金刚石纳米线。Yang 等[11]在掺硼金刚石薄膜上制备出均匀垂直排列纳米柱阵列。硼的掺杂使得纳米线表面的电化学性增强。以上是制备金刚石纳米线的有效方法。但对于纳米线的尺寸与表面性能之间的关系尚不明确,需要耗费巨大实验资源来进行论证。因此, 对金刚石纳米线尺寸与表面性能的研究是有必要的。

金刚石纳米线的尺寸对表面性能的影响涉及纳米线模型的建立及优化,表面能计算以及纳米线表面的吸附计算等。Stampfl 等[12]在密度泛函理论框架下,计算了金刚石(111)表面能和电子结构。于洋[13]等建立了氢吸附金刚石(001)表面模型,研究了吸附前后电荷分布的变化。刘峰斌[14]等人研究了金刚石与不同金属间界面结合性能。Russo [15]等人建立了不同生长方向纳米线结构,研究择优取向对纳米线结构稳定性的影响。Barnard[16]等人通过对金刚石纳米线进行表面氢化,提高了纳米线的结构稳定性。

这些研究主要集中于金刚石表面结构与性质,或者纳米尺寸与结构稳定性,却未能完成金刚石纳米尺寸、表面结构和表面性质的完整研究。为了探究金刚石纳米线尺寸和形状对表面性能的影响,本文采用第一原理计算,建立了以(111)面为择优取向的金刚石纳米线模型,研究了结构尺寸和形状对稳定性的影响,并以此获取纳米结构的表面吸附性能。

1　计算模型的建立及优化

采用 VASP[17]软件对不同形状的金刚石纳米线进行研究;电子间的交换相关势,利用广义梯度近似中 PBE[18]法进行描述;利用共轭梯度法[19]对结构进行几何优化;对电子占据率的计算,可采用 Methfessel-Paxton 方法[20];优化后 Smearing 展宽设为 0.05eV;利用 RMM-DIIS 算法[21],优化电子自洽精度,设置为 1×10^{-5}eV;截断能设定为 400eV;离子弛豫步长设为 0.5;原子最大弛豫为 1000 步;控制弛豫晶胞体积和形状根据受力进行变化;采用布里渊区 Monkhorst-Pack 方法[22],优化后 K 点设置为[3×3×3]。

建立两组不同结构的金刚石(111)面的纳米线模型,真空层都设为 20Å。对纳米线底部两层原子进行固定,其余原子保持松弛。一组为同直径不同高度的纳米线,纳米线的直径为 8.970Å,高度为 4.634~29.347Å,具体参数和模型分别如表 1 和图 1 所示。另一组为同高度不同直径的金刚石纳米线,纳米线高度为 4.634Å,直径为 8.970~26.910Å,具体参数和模型分别如表 2 和图 2 所示。弛豫后金刚石纳米线的结构如图 3、图 4 所示。

表 1　不同高度金刚石纳米线的参数

Table 1　The parameters of diamonel nanowires with different height

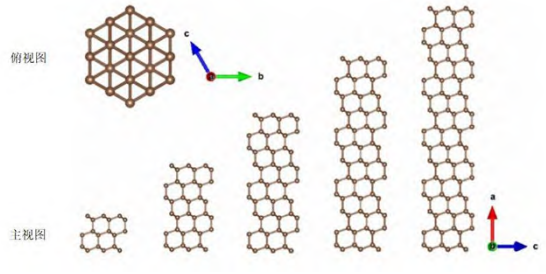
纳米线	h1	h2	h3	h4	h5
直径/Å	8.970	8.970	8.970	8.970	8.970
高度/Å	4.634	10.812	16.990	23.168	29.347
原子数	38	76	114	152	190

表 2　不同直径金刚石纳米线的参数

Table 2　The parameters of diamond nanowires Different diameter

纳米线	d1	d2	d3	d4	d5
直径/Å	8.970	13.455	17.940	22.435	26.910
高度/Å	4.634	4.634	4.634	4.634	4.634
原子数	38	74	122	182	254

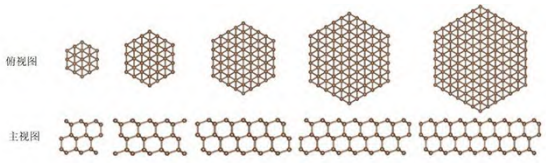
根据金刚石纳米线结构的计算结果,选择结构稳定的纳米线作为吸附模型,如 h1,d1(h1,d1 为同一结构)、d2、h2 进行氧原子的吸附计算,吸附位点如图 5 所示。金刚石纳米线 h1、d1、d2 分别吸附在上表面的三重洞位上(Top,H3,T4),柱周表面的一个侧面吸附位置 Flank-1。金刚石纳米线 h2 吸附在上表面的三重洞位(Top,H3,T4),以及柱周表面



(h1) (h2) (h3) (h4) (h5)

图 1 不同高度金刚石纳米线模型

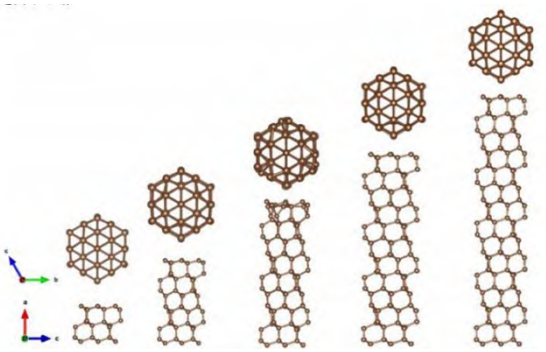
Fig. 1 Models of diamond nanowires with different heights



(d1) (d2) (d3) (d4) (d5)

图 2 不同直径金刚石纳米线模型

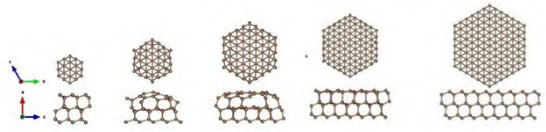
Fig. 2 Models of diamond nanowires with different diameters



(h1) (h2) (h3) (h4) (h5)

图 3 不同高度金刚石纳米线模型优化

Fig. 3 Optimization of models of diamond nanowires with different heights



(d1) (d2) (d3) (d4) (d5)

图 4 不同直径金刚石纳米线模型优化

Fig. 4 Optimization of models of diamond nanowires with different diameters

的两个侧面吸附位点 Flank-2,Flank-3。其中 Top 位于碳原子表面的正上方,H3 位于第四层碳原子正上方,T4 位于亚表层碳原子的正上方。

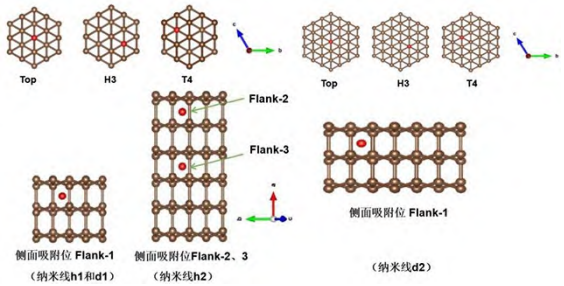


图 5 金刚石纳米线 h1、h2、d1、d2 吸附氧原子吸附位置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of adsorption position of oxygen atoms on diamond na-nowires h1, h2, d1, d2.

吸附能(E_{ad})和表面能(σ_{surf})分别定义:

$$E_{ad} = \frac{E_{surf} + N E_i - E_{tot}}{N} \quad (1)$$

$$\sigma surf = \frac{E_{surf} - N E_{bulk}}{A} \quad (2)$$

式中,E_{surf}为吸附粒子前表面构型总能;N 为吸附粒子的数量;E_i为吸附单原子能量;E_{tot}为粒子吸附后模型的总能量;A 为纳米柱的表面积;E_{bulk}为单元体能量;

2 结果与讨论

3.1 金刚石晶胞前期的优化计算

为了保证计算的可靠性以及对后面的计算做前期的准备,需要对金刚石晶格常数、弹性模量等一系列参数进行优化处理,得出的结果与实验值做对比,计算结果如表 3 所示。

表 3 金刚石弹性常数及弹性模量

Table 3 Elastic Constants and Modulus of Diamond

	A/Å	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	E/GPa	G/GPa
本文值	3.567	1058.632	129.044	567.761	438.907	1029.544	464.156
实验值[23]	3.567	1076	125	576	442	1045	475.5

根据 Voigt-Reuss-Hill 理论[24],弹性常数与实验值平均误差为 2.09%,弹性模量与实验值平均误差为 2.57%,弹性常数与弹性模量误差均在 5%以内。因此,计算模型及参数选择是合适的。

3.2　不同结构纳米线表面性能的计算

3.2.1 纳米线表面能的计算

同高度不同直径的纳米线优化时,部分晶体表面原子结构发生了改变,使得原子间距离发生变化(重构现象),这种现象可能会导致表面对称性改变。如纳米线 d2(13.455Å)和纳米线 d3(17.940Å)优化,纳米线上表面(1 至 2 层原子)的结构出现了重构现象,但当纳米线直径增加到 d4(22.435Å)时,纳米线的表面结构没有发生严重的偏离,整体结构也趋于稳定。对同直径不同高度优化时,大部分金刚石纳米线的整体结构保持稳定状态,由此形成的纳米结构阵列保持一定的周期性。但纳米线局域部分也存在表面结构的改变,如纳米线 h3(16.990Å)在最上层表面收缩成类似椭球形结构(类富勒烯结构)。当纳米线高度增加到 h4(23.168Å)时,纳米线结构基本上趋于稳定。

计算纳米线的表面能主要是为了进一步探究金刚石纳米线的尺寸与表面性能之间的联系,通过计算不同结构纳米线的表面能,来判断金刚石纳米线模型的稳定性。表 4 为纳米线表面能的计算结果。

表 4　金刚石纳米线表面能

Table 4 Surface Energy of Diamond Nanowires

纳米线	h1/d1	h2	h3	h4	h5	d2	d3	d4	d5
σ_{surf}/(eV/Å^2)	0.362	0.279	0.342	0.355	0.358	0.284	0.233	0.255	0.244

由表 4 可知,两种不同形状的纳米线,其表面能较小且都保持在 0.233~0.362eV/Å^2 范围。纳米线的表面能越小,表面与内部间的分子受力也就越平衡,金刚石纳米线结构也越稳定。

3.2.2 纳米线表面吸附性能的计算

目前来说,并没有对纳米线结构与表面性能关系的深入研究。特别是针对纳米线不同表面吸附性的差异未见报道。本文通过对(h1、h2、d1、d2)4 种位置的氧吸附进行研究,以获取金刚石纳米线不同表面的吸附性,计算结果如表 5 所示。

表 5　金刚石纳米线的吸附能

Table 5 Adsorption Energy of Diamond Nanowires.

纳米线类型	吸附位置					
	Top	H3	T4	Flank-1	Flank-2	Flank-3
(h1/d1)/eV	6.351	4.844	3.550	8.169	-	-
d2 /eV	5.153	4.684	6.286	9.008	-	-
h2 /eV	6.410	5.081	4.426	-	8.097	8.538

对同高度不同直径表面吸附能计算,结果为上表面三重洞位的吸附能平均为 5.145eV,侧面的吸附能平均为 8.589eV。对同直径不同高度表面吸附能计算,结果为上表面三重洞位中的吸附能平均为 5.110eV,侧面的吸附能为 8.268eV 左右。根据计算结果可以得出纳米线周表面的吸附能力大于表面的吸附能。正是由于金刚石纳米线周表面存在较强的吸附性,使得其在生物细胞检测、捕获、修复等领域越来越引起重视。该研究结果为纳米线在生物材料的应用提供了理论支撑。

4　结论

本文采用第一性原理计算研究了金刚石纳米线的尺寸稳定性,分析了表面结构对氧原子的吸附性能:

(1)尺寸较小的金刚石纳米线在上表面(1 至 2 层原子)出现了结构重构现象。当增加纳米线的尺寸时,纳米线的表面结构趋于稳定,整体结构没有发生严重的偏离。

(2)金刚石纳米线侧面的吸附能要大于上表面

的吸附能,说明金刚石纳米线不同表面吸附能存在一定差异,可通过结构设计实现金刚石不同表面同时吸附不同物质的应用。

参考文献:

[1] Luo D,Wu L,Zhi J. Fabrication of boron- doped diamond nanorod forest ele-ctrodes and their applicati-on in nonenzymatic amperometric glucose biosensing [J]. ACS Nano, 2009,3(8):2121-2128.

[2] Yang N,Jiang X. Diamond nanostructures and nanoparticles:Electrochemical P-roperties a-nd applications[M]. Berlin:Springer, 2016: 299-330.

[3] 赵万林.纳米金刚石颗粒合成技术研究进展[J].粉末冶金工业 2020,30(04):83-87.

[4] 陆延青,肖 敏,彭茹雯,等. 人工微结构中的量子、类量子效应及功能集成光子芯片研究进展[J]. 中国基础科学,2020,22(1):11-24.

[5] Chen X F, Zhang W J. Diamond nanostructures for drug delivery, bioimaging, and biosensing.[J]. Chemical Society reviews, 2017,46(3).

[6] Luo D, Wu L, Zhi J. Fabrication of boron- doped diamond nanorod forest electrodes and their application in nonenzymatic amperometric glucose biosensing [J]. ACS Nano, 2009,3(8):2121-2128.

[7] 余东海, 王成勇, 成晓玲, 等. 磁控溅射镀膜技术的发展[J]. 真空, 2009, 46(002): 19-25.

[8] 张旺玺.化学气相沉积法合成金刚石的研究进展[J].陶瓷学报,2021,42(04):537-546.

[9] Shiomi H. Reactive ion etching of diamond in O_2 and CH_4 plasma,and fabrication of porous diamond for field emitter cathodes[J]. Japanese Journal of Applied Physics,1997, 36(36):7745-7748.

[10] Smirnov W, Kriele A, Yang N, et al. Aligned diamond nanowires:Fabrication and chara cterisation for advanced applications in bio and electrochemistry[J]. Diamond & Related Materials,2010,19(2):186-189.

[11] Zou Y S, Yang Y, Zhou Y L, et al. Surface nanostructuring of boron-doped diamond films and their electrochemical performance[J].Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(9): 7914-7919.

[12] Stampfl C, Derry T E, Makau N W. Interaction of diamond (111)-(1 x 1) and (2 x 1) surfaces with OH: a first principles study [J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2010, 22(47).

[13] 于 洋, 徐力方, 顾长志. 氢吸附金刚石(001)表面的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2004, 53(8): 2710-2714.

[14] 刘峰斌, 汪家道, 陈大融,等. 不同密度氢吸附金刚石(100)表面的微观结构[J]. 物理学报, 2010, 59(9): 6556-6562.

[15] Barnard A S,Russo S P, Snook I K. From nanodiamond to diamond nanowires: structural properties affected by dimension [J]. Philosophical Magazine, 2004, 84(9): 899-907.

[16] Barnard A S, Russo S P, Snook I K. Bucky-wires and the instability of diamond (111) surfaces in one-dimension [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004, 4(1-2): 151-156.

[17] Yang W, Peng K, Zhou L, et al. Finite element simulation and experimental investigation on thermal conductivity of diamond/aluminium composites with imperfect interface [J]. Computational Materials Science, 2014, 83 (2):375-380.

[18] Perdew J P, Burke K,Ernzerhof M. Generalized gradient approximation madesi-mple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18):3865-3868.

[19] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations:molecular dynamics and conjugate gradients[J].Review of Modern Physics,1992,64(4):1045-1097.

[20] Methfessel M, Paxton A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integrationin metals[J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1989, 40 (6):3616-3621.

[21] Hendrik J, Monkhorst, James D P. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B,1976, 13 (12):5188.

[22] Maniopoulou A, Davidson E, Grau C R. Introducing k-point parallelism into VASP[J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(8):1696-1701.

[23] 基尔泰. 固体物理导论[M].项金钟,吴兴惠,译.北京:化学工业出版社,2009:24.

[24] Kawarada H. Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces[J]. Surface Report,1996, 26(7):205-206.