



# Fe 掺杂碳纳米管吸附 Al 原子的 第一性原理研究

代利峰<sup>1</sup>, 刘 涛<sup>2</sup>, 龚 亮<sup>1</sup>, 常春蕊<sup>2</sup>, 安立宝<sup>1</sup>

(1. 华北理工大学 机械工程学院, 唐山 063009;

2. 华北理工大学 理学院, 唐山 063009)

**摘 要:** 采用第一性原理对 Al 原子在本征(5,5)型及 Fe 掺杂(5,5)型碳纳米管的吸附行为进行研究, 研究掺杂 Fe 前后碳纳米管吸附 Al 的吸附能、能带结构和电荷分布情况。计算结果表明: 掺杂 Fe 能够增强 Al 在(5,5)型碳纳米管表面的吸附能, 提高 Al 与碳纳米管之间的电荷转移。这主要是因为掺杂 Fe 原子后, Fe 原子与 Al 原子之间形成共价键结合, Al 与碳纳米管之间由物理吸附转变为化学吸附。此类掺杂有望改善 Al 基碳纳米管复合材料界面的电接触性能。

**关键词:** 碳纳米管; 第一性原理; Fe 掺杂; Al 吸附

**文章编号:** 1004-0609(2017)-06-1182-07

**中图分类号:** TN4

**文献标志码:** A

由于具有理想的一维结构和独特的物理、化学性质<sup>[1-3]</sup>, 碳纳米管被认为是制备高性能复合材料的理想增强体<sup>[4-5]</sup>。目前, 国内外已经开展了包括多种金属基碳纳米管复合材料的研究, 其中 Al 基碳纳米管复合材料具有耐腐蚀、低密度、易加工等优良性能, 具有非常广阔的应用前景<sup>[6-7]</sup>。但已有研究表明, Al 金属基体与碳纳米管之间因浸润性差而存在吸附强度低、界面接触电阻高等问题<sup>[8]</sup>。ESPEJEL-MORALES 等<sup>[9]</sup>研究发现碳纳米管表面掺杂 B 原子后形成了缺电子结构, 并减小了碳纳米管的能隙。ZHANG 等<sup>[10]</sup>发现碳纳米管表面掺杂 N 原子后, 增强了碳纳米管的表面活性, 并提高了碳纳米管对 Pd 原子的吸附强度。掺杂能够提高碳纳米管与其他原子之间的电荷转移能力<sup>[11]</sup>, 从而可改善金属基碳纳米管复合材料的电子传输性能。在掺杂原子的选择上, MAQBOOL 等<sup>[12]</sup>研究发现在碳纳米管表面掺杂过渡金属能够提高 Al 金属基体与碳纳米管之间的润湿性; LIM 等<sup>[13]</sup>在研究 Fe、Cu、Mn 等过渡金属与碳纳米管的接触电阻时, 发现 Fe 与碳纳米管有相近的功函数, 接触电阻最低。

在研究碳纳米管与金属的相互吸附作用以及电子输运规律方面, 由于实验条件要求苛刻, 实验数据不易获得, 因此, 通过第一性原理进行理论计算是学者们常常采用的方法。FEDIAI 等<sup>[14]</sup>利用第一性原理对

碳纳米管与 Al 接触界面进行了理论计算, 结果表明碳纳米管与 Al 之间有很高的肖特基势垒。GAO 等<sup>[15]</sup>研究了 Pd 和 Al 与碳纳米管接触界面的电子结构和接触电阻, 结果表明: 提高 Al 与碳纳米管之间的杂化作用能降低它们之间的接触电阻。在碳纳米管表面掺杂的研究中, B、N、Si 是经常采用的掺杂元素, 而掺杂过渡金属的研究却很少, 特别是 Fe 具有与碳纳米管相近的功函数, 并且与碳纳米管的接触电阻相对较低<sup>[13]</sup>。因此, 本文作者采用第一性原理对本征和掺杂 Fe 碳纳米管对 Al 的吸附进行模拟, 研究掺杂 Fe 原子前后碳纳米管对 Al 原子的吸附能, 以及本征和掺 Fe 碳纳米管吸附 Al 原子前后的能带结构和电荷分布, 从而探究掺杂 Fe 对 Al 在碳纳米管表面吸附性能的影响。

## 1 物理模型与计算方法

### 1.1 物理模型

模拟扶手椅(5,5)型碳纳米管单胞, 共有 100 个 C 原子, 如图 1(a)所示, 并在此基础上构建 Fe 掺杂碳纳米管, 如图 1(b)所示。为了探讨 Al 和本征碳纳米管及 Fe 掺杂碳纳米管之间的相互作用, 将 Al 原子在碳纳米管中选定 C 原子或其掺杂替代 Fe 原子的上方置入

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51172062, 51472074); 河北省引进海外高层次人才“百人计划”资助项目(E2012100005)

**收稿日期:** 2016-05-26; **修订日期:** 2016-11-20

**通信作者:** 安立宝, 教授, 博士; 电话: 0315-8805440; E-mail: lan@ncst.edu.cn

体系, 如图 1(c)所示。为了保证足够的真空空间, 把晶胞参数设置为  $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 12.30 \text{ \AA}$ 。这样, 在本征碳纳米管吸附 Al 原子的相邻晶胞内, Al 原子之间的距离为  $0.678 \text{ nm}$ ; 在掺 Fe 碳纳米管吸附 Al 原子的相邻晶胞内, Al 原子之间的距离为  $0.58 \text{ nm}$ 。这两个距离都远大于 Al 金属晶体中相邻 Al 原子之间的距离 ( $0.286 \text{ nm}$ ), 相邻晶胞内 Al 原子之间的相互作用不会影响吸附性能的计算。

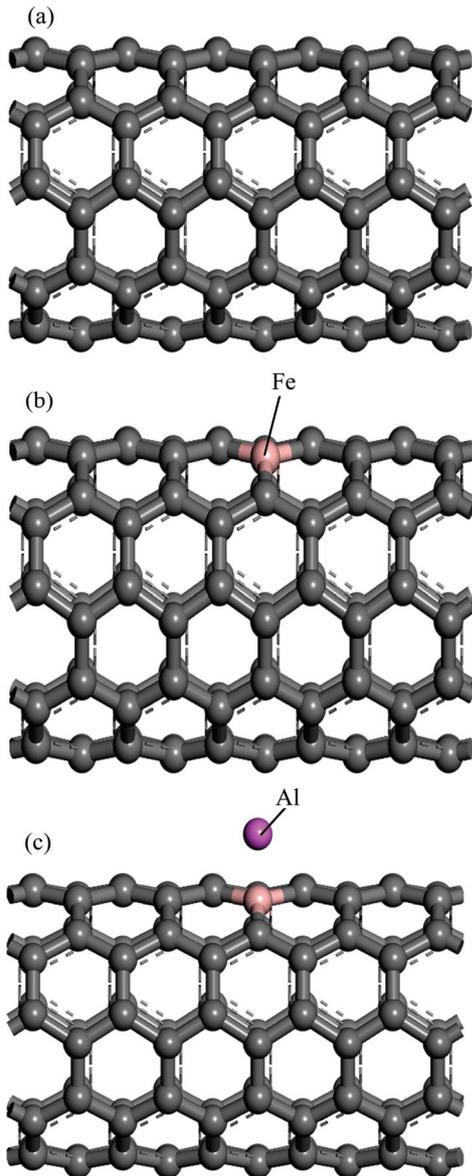


图 1 物理模型

Fig. 1 Physical model: (a) Pure CNT; (b) Fe-doped CNT; (c) CNT adsorbing Al atom

## 1.2 计算方法

采用基于第一性原理的 Materials Studio-CASTEP<sup>[16]</sup>程序完成全部计算。第一性原理的核心是

通过求解 Kohn-Sham<sup>[17]</sup>方程, 求出描述体系状态的电子密度函数  $\rho(r)$ , 据此就可以推出材料的吸附能、能带结构以及电荷转移等情况。

Kohn-Sham 方程表述为<sup>[17]</sup>

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{\text{ext}}(r) \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon \Psi_i(r) \quad (1)$$

式中:  $i=1, 2, \dots, N$  为电子的编号;  $r$  为电子的坐标值;  $\Psi_i(r)$  为第  $i$  个电子的波函数;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  为普朗克常数;  $E_{xc}[\rho]$  为交换关联泛函;  $V_{\text{ext}}(r)$  为第  $i$  个电子的总能;  $\varepsilon$  为电子的基态能量;  $\nabla$  为电场梯度;  $m$  为电子质量。

$\rho(r)$  定义如下<sup>[17]</sup>:

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (2)$$

式中: \* 代表共轭函数。

求解式(1)得到  $\Psi_i(r)$  后, 根据式(2)求出新的  $\rho(r)$ 。实际求解 Kohn-Sham 方程是一种自洽过程, 当输出的  $\rho(r)$  与前一次计算结果的差值小于一定收敛精度时, 即可认为得到自洽结果。设置自洽场单原子的收敛能量为  $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$ 。由上述式(1)可知, 找出合理的交换关联泛函  $E_{xc}[\rho]$  是求解的关键, 选择了常用广义梯度泛函(Generalized gradient approximation, GGA)<sup>[18]</sup>, GGA 公式如下所示:

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int f_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3 r \quad (3)$$

式中:  $f_{xc}$  为交换关联函数。

为了减少体系的平面波基数, 采用超软赝势<sup>[19]</sup>描述离子实与价电子之间的相互作用。平面波截断能取为  $240 \text{ eV}$ , 体系总能和电荷密度基于 K 网格点为  $1 \times 1 \times 6$  的布里渊区<sup>[20]</sup>进行积分计算。

模型结构优化采用 Damped MD<sup>[21]</sup>算法, 并进行以下优化参数的设置: 晶体最大应力收敛标准为  $0.1 \text{ GPa}$ , 原子间最大相互作用力收敛标准为  $0.05 \text{ eV}$ , 单原子能量收敛标准为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , 原子间最大位移收敛标准为  $2 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 。满足以上收敛标准即完成结构优化。

研究 Al 与本征碳纳米管、Fe 掺杂碳纳米管的吸附能, 其吸附能  $E$  计算公式如下所示<sup>[22]</sup>:

$$E = E_{\text{T}(\text{CNT})} + E_{\text{A}} - E_{\text{TA}(\text{CNT})} \quad (4)$$

式中:  $E_{\text{T}(\text{CNT})}$  为吸附前碳纳米管的总能;  $E_{\text{A}}$  为单个吸

附原子 Al 的能量;  $E_{TA(CNT)}$  是碳纳米管吸附 Al 原子后的总能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺杂对(5,5)型碳纳米管几何结构及吸附能的影响

(5,5)型碳纳米管在进行几何优化后 C—C 键长在 0.140~0.142 nm 之间, Al—C 初始键长设为 0.188 nm, 对吸附 Al 的碳纳米管构型几何优化获得总能量, 并通过计算得出 Al 与本征碳纳米管的吸附能为 1.25 eV。掺 Fe 后, Fe—C 键与 C—C 键相比, 键长和键角产生了变化, 掺 Fe 后的碳纳米管会在表面形成一个局部的凸形变。为了研究掺杂 Fe 原子对 Al 原子的吸附能的影响, Fe—Al 初始距离设为 0.237 nm。几何优化后的掺 Fe 碳纳米管中, Al 原子将向与碳纳米管轴向垂直的 Fe—C 键中间位置移动。表 1 所列为 Al 原子与本征碳纳米管距离最近的 C 原子在几何优化前后的距离, 以及 Al 原子与掺 Fe 碳纳米管中的 Fe 原子在几何优化前后的距离。表 2 所列为 Al 原子与本征和掺 Fe 碳纳米管的吸附能。与本征碳纳米管的 1.25 eV 吸附能相比, 掺杂 Fe 原子后碳纳米管对 Al 原子的吸附能提高了 85%。因此, 掺 Fe 有助于提高 Al 与碳纳米管的吸附能。

表 1 Al 原子与本征碳纳米管距离最近的 C 原子和掺 Fe 碳纳米管中的 Fe 原子之间的距离

Table 1 Distance between adsorbed Al atom and nearest C atom of pristine CNT and Fe atom of Fe-doped CNT

Condition	Minimum Al-C distance/nm	Al-Fe distance/nm
Before geometrical optimization	0.188	0.237
After geometrical optimization	0.231	0.226

表 2 本征和掺 Fe 碳纳米管对 Al 原子的吸附能

Table 2 Adsorption energies of Al atom on pristine and Fe-doped CNTs

Material	Adsorption energy/eV
Al/CNT	1.25
Al/Fe-doped CNT	2.31

### 2.2 Al 原子吸附对(5,5)型碳纳米管能带结构的影响

图 2 所示为 Al 原子吸附前后本征和掺 Fe(5,5)型碳纳米管的能带结构及态密度图。如图 2(a)所示, 吸附 Al 原子前本征(5,5)型碳纳米管的导带价带之间存在近 0.3 eV 的微小能隙, 与王昆鹏等<sup>[23]</sup>的计算结果接近。对图 2(c)的分析表明, 掺杂 Fe 后碳纳米管的费米能级降到了价带以下, Fe<sup>3+</sup>在代替 C<sup>4+</sup>后形成空穴, 从而使 Fe 原子的 3d 轨道电子在费米能级附近形成受主能级。通过对比吸附 Al 原子前后的能带结构和态密度图, 分析吸附 Al 原子后碳纳米管能带结构的变化, 表明 Al 原子在碳纳米管表面吸附时存在电荷转移。分析图 2(a)和(b)中的能带结构图发现, Al 原子的吸附提高了本征碳纳米管的费米能级, 从而使碳纳米管导带底在费米能级以下, 图 2(b)的分波态密度图表明 Al 原子的 3p 轨道电子出现在导带中的空带能级。掺 Fe 后碳纳米管形成空穴状态, 吸附 Al 原子后, Al 原子的 3p 轨道电子填充于掺 Fe(5,5)型碳纳米管空穴中, 如图 2(c)和(d)所示。分波态密度图 2(d)中, Fe 原子 3d 轨道电子和 Al 原子 3p 轨道电子在费米面附近峰值有重叠, 说明 Fe 与 Al 之间是化学吸附。

能带结构分析表明, Fe 原子掺杂降低费米能级改变了碳纳米管的能带结构, 并在费米能级附近形成半满能带。吸附 Al 原子后, Al 原子提供的自由电子填充于碳纳米管费米能级附近。

### 2.3 Al 原子与(5,5)型碳纳米管间的电荷转移

由于 Mulliken 布居分析<sup>[24]</sup>能够描述原子间的电荷转移情况, 对(5,5)型碳纳米管吸附 Al 原子后进行了 Mulliken 布居分析。Mulliken 布居理论表明, 若布居数绝对值较大, 则原子间有共价键存在; 若布居数绝对值很小或布居数接近于 0, 则表示原子间不存在化学键<sup>[24]</sup>。在本征和掺 Fe(5,5)型碳纳米管吸附 Al 原子后的 Mulliken 布居分析研究中, 通过对 Al 原子与本征碳纳米管和掺 Fe 碳纳米管的电荷转移情况分析, 可进一步了解 Al 原子的吸附情况。研究表明, 对掺杂体系而言, 掺杂 Fe 原子及周围原子的电荷分布发生了较大变化。表 3 所列为本征(5,5)型碳纳米管吸附 Al 的布居数, 其中 Al 原子与最近的 3 个 C 原子的平均距离为 0.234 nm, 布居数为 0.07~0.09, 说明在未掺杂碳纳米管中 Al—C 之间几乎没有化学键形成。掺杂 Fe 原子后, 在(5,5)型碳纳米管中 Al—Fe、Fe—C、Al—C 布居数如表 4 所示, Fe—C 的布居数约为 0.3 大于 0, 说明 Fe—C 之间形成了共价性杂化结构, 并保持了相对的几何稳定性。Al—C 的布居数为 0.02, Al—Fe 的布居数为 0.51, 表明 Al—C 之间无共价作用, 而

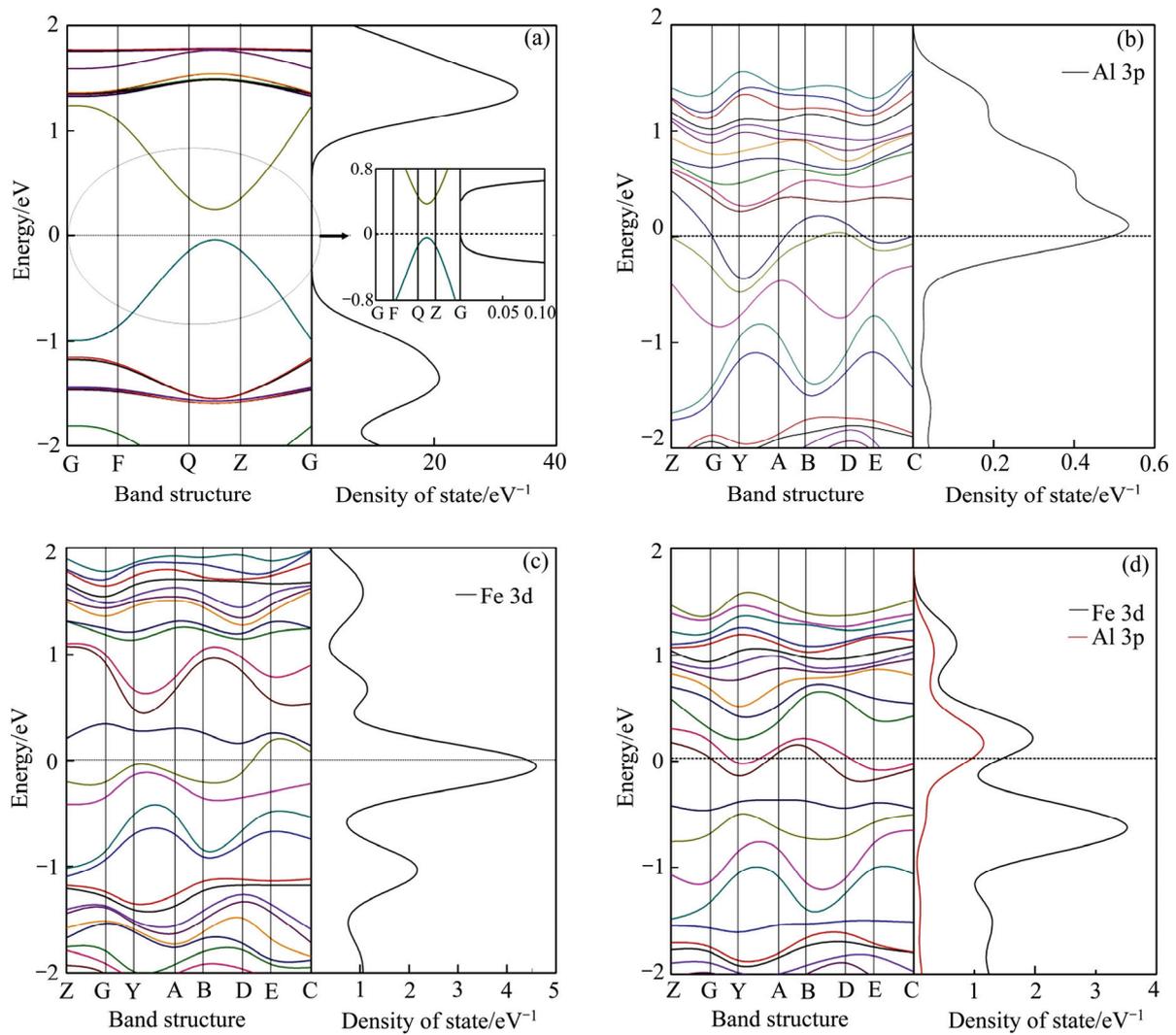


图 2 能带结构及态密度图

Fig. 2 Diagram of energy band structure and density of states: (a) Pristine CNT before adsorbing an Al atom; (b) Pristine CNT after adsorbing Al atom; (c) Fe-doped CNT before adsorbing Al atom; (d) Fe-doped CNT after adsorbing Al atom

表 3 吸附 Al 原子的本征(5,5)型碳纳米管布居数分析

Table 3 Population analysis of pristine (5,5) CNT adsorbing Al atom

Bond	Population	Bond length/nm
C—C(1)	1.09	0.141
C—C(2)	1.08	0.142
C—C(3)	1.08	0.142
Al—C(a)	0.09	0.231
Al—C(b)	0.07	0.235
Al—C(c)	0.07	0.235

Note: C(1), C(2), C(3) are nearest three C atoms from selected C atom; C(a), C(b), C(c) are nearest three C atoms from Al atom.

表 4 吸附 Al 原子的掺 Fe(5,5)型碳纳米管布居数分析

Table 4 Population analysis of Fe-doped (5,5) CNT adsorbing Al atom

Bond	Population	Bond length/nm
Al—Fe	0.51	0.226
Fe—C(1)	0.29	0.177
Fe—C(2)	0.29	0.177
Fe—C(3)	0.30	0.182
Al—C(a)	-0.02	0.232
Al—C(b)	-0.02	0.232
Al—C(c)	0.02	0.234

Note: C(1), C(2), C(3) are nearest three C atoms from Fe atom; C(a), C(b), C(c) are nearest three C atoms from Al atom.

Al—Fe 之间存在共价键。由表 5 原子间电荷转情况可知, Fe 原子掺杂增加了 Al 原子与碳纳米管之间的电荷转移量。

表 5 掺 Fe(5,5)型碳纳米管吸附 Al 原子体系中电荷转移情况

Table 5 Charge transfer in systems of pristine and Fe-doped (5,5) CNTs adsorbing Al atom

Material	Charge transfer of Al atom with all C atoms/e	Charge transfer of Fe atom with Al atom/e	Charge transfer of CNT with Al atom/e
Pristine CNT	1.41	—	1.41
Fe-doped CNT	0.90	1.52	2.42

为了进一步说明掺杂后 Fe 与 Al 原子之间的相互作用, 进行 Fe 与 Al 原子之间的电荷密度分析。图 3 所示为电荷密度图, 图中颜色由蓝到红变化表示电荷的富集程度提高, 当电荷密度有效重叠达到  $1.000 \times 10^{-1} e/\text{\AA}^3$  以上时表示形成了化学键<sup>[25]</sup>。图 3 所示为 Fe 与 Al 原子之间的电荷密度值在  $2.000 \times 10^{-1}$  上下, 电荷密度发生了有效重叠, 可见 Al 原子与掺杂 Fe 碳纳米管形成的是化学吸附, 这与上述电荷转移分析得出的结果一致。因此, 掺 Fe 有利于 Al 与碳纳米管之间的电荷转移。

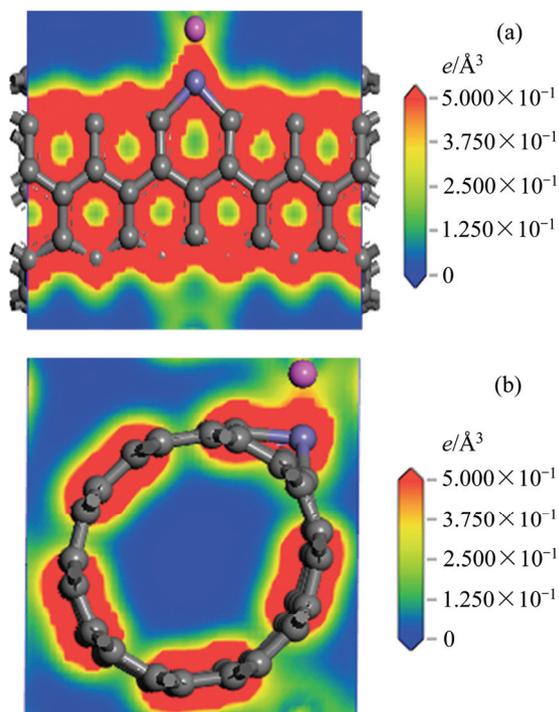


图 3 电荷密度图

Fig. 3 Charge density contour: (a) Axial figure; (b) Transverse figure

### 3 结论

1) 采用第一性原理, 模拟研究 Al 原子在扶手椅 (5,5)型碳纳米管外壁的吸附情况。通过结合能分析发现, Al 原子与掺杂 Fe 的(5,5)型碳纳米管的结合能提高 85%。

2) 能带结构计算表明, 掺 Fe 后(5,5)型碳纳米管的电学性质有了明显改变, 碳纳米管的费米能级降到了价带以下形成半满能带, 碳纳米管呈现出明显的金属性, 并使 Al 原子提供的自由电子填充于碳纳米管费米能级附近。

3) 电荷转移分析表明, Al 与掺杂 Fe 原子之间形成了化学吸附, 掺 Fe 碳纳米管比本征碳纳米管更有利于 Al 与碳纳米管之间的电荷转移。因此, 对碳纳米管进行 Fe 掺杂可以改善 Al 基碳纳米管复合材料的电接触性能。

### REFERENCES

- MITTAL M, KUMAR A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 203: 349–362.
- POLLACK A, ALNEMRAT S, CHAMBERLAIN T W, KHLOBYSTOV A N, HOOPER J P, OSSWALD S. Electronic property modification of single-walled carbon nanotubes by encapsulation of sulfur-terminated graphene nanoribbons[J]. Small, 2014, 10(24): 5077–5086.
- CHEN H, ZHANG L, CHEN J, BECTON M, WANG X, NIE H. Effect of CNT length and structural density on viscoelasticity of buckypaper: A coarse-grained molecular dynamics study[J]. Carbon, 2016, 109: 19–29.
- 何天兵, 胡仁伟, 何晓磊, 李沛勇. 碳纳米管增强金属基复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(10): 91–101.  
HE Tian-bing, HU Ren-wei, HE Xiao-lei, LI Pei-yong. Progress in research on carbon nanotube reinforced metal matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(10): 91–101.
- 王伟, 陈小华, 熊伊娜, 易斌, 陈传盛, 刘云泉, 颜海梅. 碳纳米管铜基复合颗粒的制备[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1429–1434.  
WANG Wei, CHEN Xiao-hua, XIONG Yi-na, YI Bin, CHEN Chuan-sheng, LIU Yun-quan, YAN Hai-mei. Preparation of carbon nanotube embedded in copper composites particles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1429–1434.
- YANG X, LIU E, SHI C, HE C, LI J, ZHAO N, KONDOH K.

- Fabrication of carbon nanotube reinforced Al composites with well-balanced strength and ductility[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 563: 216–220.
- [7] LI H, FAN J, GENG X, LI B, LIANG C, WANG H, LI Y, QIAO Z, KANG J. Alumina powder assisted carbon nanotubes reinforced Mg matrix composites[J]. *Materials and Design*, 2014, 60: 637–642.
- [8] 易健宏, 鲍瑞, 李才巨, 沈韬, 刘意春, 陶静梅, 谈松林, 游昕. 碳纳米管增强 Cu 和 Al 基复合材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(5): 1209–1219.
- YI Jian-hong, BAO Rui, LI Cai-ju, SHEN Tao, LIU Yi-chun, TAO Jing-mei, TAN Song-lin, YOU Xin. Research progress of CNTs reinforced Cu/Al matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(5): 1209–1219.
- [9] ESPEJEL-MORALES R A, LÓPEZ-MORENO S, CALLES A G, MORÁN-LÓPEZ J L. Structural, electronic, vibrational, and elastic properties of SWCNTs doped with B and N: An ab initio study[J]. *The European Physical Journal D*, 2013, 67(8): 164-1–164-8.
- [10] ZHANG Y, ZHANG J, SU D S. Substitutional doping of carbon nanotubes with heteroatoms and their chemical applications[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(5): 1240–1250.
- [11] ZHANG G, TAI H, XIE G, JIANG Y, ZHOU Y. A carbon monoxide sensor based on single-walled carbon nanotubes doped with copper chloride[J]. *Science China Technological Sciences*, 2013, 56(10): 2576–2580.
- [12] MAQBOOL A, HUSSAIN M A, KHALID F A, BAKHSH N, HUSSAIN A, KIM M H. Mechanical characterization of copper coated carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites[J]. *Materials Characterization*, 2013, 86: 39–48.
- [13] LIM S C, JANG J H, BAE D J, HAN G H, LEE S, YEO I, LEE Y H. Contact resistance between metal and carbon nanotube interconnects: effect of work function and wettability[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(26): 264103-1–264103-3.
- [14] FEDIAI A, RYNDYK D A, CUNIBERTI G. Electron transport in extended carbon-nanotube/metal contacts: Ab initio based Green function method[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(16): 165404-1–165404-11.
- [15] GAO F, QU J, YAO M. Electrical contact resistance at the carbon nanotube/Pd and carbon nanotube/Al interfaces in end-contact by first-principles calculations[J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2011, 133(2): 020908-1–020908-4.
- [16] SHI L B, XU C Y, YUAN H K. A CASTEP study on magnetic properties of C-doped ZnO crystal[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(17): 3187–3191.
- [17] LEVY M, ZAHARIEV F. Ground-state energy as a simple sum of orbital energies in Kohn-Sham theory: A shift in perspective through a shift in potential[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(11): 113002-1–113002-5.
- [18] 王鑫, 王欣, 尹倩倩, 吴波, 林玮, 唐电. Ru 掺杂 Zr 基二元氧化物的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2014(5): 1327–1332.
- WANG Xin, WANG Xin, YIN Qian-qian, WU Bo, LIN Wei, TANG Dian. First-principles study of Zr-based binary oxide doped with Ru[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(5): 1327–1332.
- [19] OLSEN R J, VIGNALE G. The quantum mechanics of electric conduction in crystals[J]. *American Journal of Physics*, 2010, 78(9): 954–960.
- [20] 郭连权, 刘虹辰, 刘嘉慧, 马贺, 李大业, 刘冰冰. 单壁碳纳米管的电子结构与声子谱的第一性原理计算[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(12): 3777–3782, 3787.
- GUO Lian-quan, LIU Hong-chen, LIU Jia-hui, MA He, LI Da-ye, LIU Bing-bing. First-principles calculation of electronic structure and phonon spectrum of single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(12): 3777–3782, 3787.
- [21] NAKAMURA Y, HANZAWA T, NOMURA T, TAKADA T. Performance-based placement of manufactured viscoelastic dampers for design response spectrum[J]. *Frontiers in Built Environment*, 2016, 2: 10-1–10-16.
- [22] 张变霞, 杨春, 冯玉芳, 余毅. 碳纳米管吸附铜原子的密度泛函理论研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(6): 4066–4071.
- ZHANG Bian-xia, YANG Chun, FENG Yu-fang, YU Yi. A density functional theory study of the absorption behavior of copper on single-walled carbon nanotubes[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(6): 4066–4071.
- [23] 王昆鹏, 师春生, 赵乃勤, 杜希文. B(N)掺杂单壁碳纳米管的 Al 原子吸附性能的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(12): 7833–7840.
- WANG Kun-peng, SHI Chun-sheng, ZHAO Nai-qin, DU Xi-wen. First-principle study of the effect of boron (nitrogen)-doping on adsorbing characteristics of aluminum on single-walled carbon nanotubes[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(12): 7833–7840.
- [24] 刘晨吉, 贾云龙, 刘红, 吴一, 刘磊, 郑树凯. B 掺杂 SrTiO<sub>3</sub> 电子结构的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(3): 616–622.
- LIU Chen-ji, JIA Yun-long, LIU Hong, WU Yi, LIU Lei, ZHENG Shu-kai. First-principles calculations on electronic structures of B-doped SrTiO<sub>3</sub>[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(3): 616–622.
- [25] 张建东, 杨春, 陈元涛, 张变霞, 邵文英. 金原子掺杂的碳纳米管吸附 CO 气体的密度泛函理论研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(10): 106102-1–106102-6.
- ZHANG Jian-dong, YANG Chun, CHEN Yuan-tao, ZHANG Bian-xia, SHAO Wen-ying. A density functional theory study of absorption behavior of CO on Au-doped single-walled carbon nanotubes[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(10): 106102-1–106102-6.

## First principles study of adsorption of Al atoms on Fe doped carbon nanotubes

DAI Li-feng<sup>1</sup>, LIU Tao<sup>2</sup>, GONG Liang<sup>1</sup>, CHANG Chun-ru<sup>2</sup>, AN Li-bao<sup>1</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China;

2. College of Sciences, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** The first principles theory was applied to investigate the adsorption behavior of Al on pristine and Fe-doped (5,5) CNTs. The computation results of adsorption energy, energy band structure, and charge distribution of the pristine and Fe-doped (5,5) CNTs reveal that doping Fe atoms increases adsorption energy of Al atoms on (5,5) CNTs and enhances the charge transfer between Al atoms and CNTs. The improvement is mainly due to the formation of covalent bonds between Fe and Al atoms, leading to a chemical adsorption between Al and CNTs instead of a physical one. Fe doping could be beneficial to improving electrical contact behavior of CNT-reinforced Al matrix composites.

**Key words:** carbon nanotube; first principles; Fe doping; Al adsorption

**Foundation item:** Projects(51172062, 51472074) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(E2012100005) supported by the Hundred Talents Program of Hebei Province, China

**Received date:** 2016-05-26; **Accepted date:** 2016-11-20

**Corresponding author:** AN Li-bao; Tel: +86-315-8805440; E-mail: lan@ncst.edu.cn

(编辑 王 超)