

金属 Ni 纳米线凝固行为的分子动力学模拟^{*}

周国荣 高秋明

(中国科学院上海硅酸盐研究所,高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室,上海 200050)

(2006 年 1 月 9 日收到,2006 年 2 月 20 日收到修改稿)

采用 EAM 镶嵌原子作用势,通过经典的分子动力学模拟方法研究了不同冷却速度下的金属 Ni 纳米线的凝固行为,并给出了纳米线在凝固区域的结构演变过程.利用键对分析技术研究了在不同冷却速度下体系中的原子团簇在降温过程中的变化情况.研究表明,纳米线的凝固起始于表面原子,并且随着冷却速度的降低,Ni 纳米线的微观结构从非晶态过渡到多壳螺旋结构,最终达到稳定的面心立方结构.多壳螺旋结构同时具有确定的结晶温度和长程无序、短程有序的非晶结构的特征.

关键词:纳米线,凝固行为,分子动力学,键对分析

PACC:6146,6185

1. 引言

近年来,由于金属纳米线在低维物理的基础研究和技术上作为分子电子器件的应用前景,引起了人们极大的兴趣.然而,现有的实验条件还不允许我们直接观察和研究材料的原子运动,而计算机模拟,如分子动力学模拟为在原子级别上理解各种各样的现象提供了认识,并允许我们预测纳米材料的一些性质,对实验研究是一个非常有益的辅助手段. Tosatti 等人^[1]通过分子动力学模拟研究了超细 Al 和 Pb 纳米线的非晶结构,发现当纳米线的直径降低到一个临界值时,它们的微观结构呈现出一种新颖的多壳螺旋结构. Kondo 和 Takayanagi^[2]在超高真空透射电子显微镜(UHV-TEM)下,用电子束辐射在 Au 薄膜上成功制备了长度为 3 至 15 nm、直径从 0.6 至 1.3 nm 悬浮的 Au 纳米线,并观察到了 Tosatti 等人所预测的多壳螺旋结构.采用基于分子动力学的遗传算法,Wang 等人^[3]对自由状态的无限长 Au 纳米线的结构进行了模拟,研究表明不同直径(D)的 Au 纳米线有不同的结构类型,即螺旋的($D \leq 0.6$ nm),多壳圆柱体($D = 1.0$ — 2.2 nm)和类面心立方结构($D > 2.2$ nm).对 Ni 纳米线的退火模拟^[4]表明,非常细的纳米线为螺旋结构,较粗的纳米线为密排结构,

而当纳米线受到较大的压力时变化为类非晶结构.此外,Ni 纳米线的磁性^[5-7]以及受单向应力时的非晶化^[8]、变形^[9]、弹性和塑性^[10]也被进行了模拟.众所周知,体相金属的熔化开始于表面原子^[11],而对 Au、Ti、Zr 和 Pd 纳米线^[12-15]熔化行为的分子动力学模拟表明,金属纳米线的熔化起始于内部原子.最近,Chen 等人^[16]通过向介孔 VSB-1 中组装金属 Ag 获得了直径约 0.9 nm 的纳米线,但纳米线的微观结构还保持未知.众所周知,冷却过程对固态组织和结构有非常重要的影响,而金属纳米线通常是通过如蒸发或气溶胶的方法在高温过程中制备的,所以研究在不同冷却条件下金属纳米线的微观结构、原子团簇以及热力学的变化具有一定的理论和实践意义.

本文以金属 Ni 纳米线为研究对象,研究了在不同冷却条件下 Ni 纳米线从高温液态到固态的凝固过程中微观结构呈现的不同变化,这对实验室制备具有特定结构和功能的金属纳米线有一定的指导意义.

2. 原子间的相互作用势

镶嵌原子作用势^[17,18](embedded atom method, EAM)是 Daw 和 Baskes 在密度泛函理论和有效介质

^{*}国家自然科学基金面上项目(批准号 20201013),中国科学院创新基金(批准号 SCX200404)资助的课题.

理论的基础上提出来的,适合模拟金属及其合金原子之间的相互作用,可表示为

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_j f(r_{ij}), \quad (2)$$

式中, $\phi(r_{ij})$ 为传统的对势, $F(\rho_i)$ 是镶嵌一个原子到电子云密度 ρ_i 的嵌入能, ρ_i 是 i 处的电子云密度, $f(r_{ij})$ 为 i 原子周围第 j 个原子贡献的电子云密度, r_{ij} 为 i 与 j 原子之间的距离. 函数的具体形式和参数的选择见文献 [19].

3. 结构分析方法

3.1. 径向分布函数^[20]

径向分布函数(radial distribution function, RDF) 与 X 射线衍射实验得到的干涉函数互为 Fourier 变换, 是理论与实验对照的基本依据, 也是描述液态和非晶态等无序体系的基本函数. 它反映了以一个粒子为中心, 在距离为 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳范围内发现另一个粒子的概率, 描述了一个原子周围其他原子按距离分布的情况.

3.2. 键对分析技术^[21]

键对分析技术(pair analysis technique, PA) 是研究金属材料熔化和凝固过程中微观结构演变规律的一个重要参数. 利用键对分析技术可以很直观地分析由模拟生成的体系中原子键对短程排布的几何特点, 也可以有效地描述液态、晶态、非晶态及其转变过程中几何结构演化的特点. 所谓键对分析技术是指用两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系来描述这对原子, 这里所说的成键并不是化学键, 而是指当两个原子之间的距离小于或等于径向分布函数第一谷所确定的最近邻距离时, 则称这两个原子成键. 键对分析技术采用四个指数($ijkl$)来表征原子对的成键关系. i 表示原子对所属的类型, 即组成根键对的两个原子是否为近邻, 近邻为 1, 非近邻则为 2; j 代表与根键对的两个原子都构成近邻的成键数; k 表示这些近邻原子之间彼此成键的数目; l 是标定在前三个指数都相同而组态的拓扑结构还有差别的情况. 因为体系的每一种不同的相都有它自己的键对指数来表征它的局部结构, 所以这个方法可以区别面心立方(face centered cubic, fcc), 密排六方

(hexagonal close packed, hcp), 体心立方(body centered cubic, bcc) 和二十面体结构之间不同的局部结构. 例如, 1551 键对与五重对称结构相对应, 是二十面体的表征, 1541 键对是一种扭曲的五重对称结构, 对应着缺陷二十面体, 1431 键对表征一定程度的无序性. 这三种键对在液态和非晶态中大量存在; fcc 结构以 1421 为特征键对; 在 hcp 晶体中含有同等数量的 1421 和 1422 键对; 1441 和 1661 键对是 bcc 晶体的特征键对; 1201 和 1311 键对则反映了原子近程分布的菱形对称特征.

4. 分子动力学模拟的基本过程

Ni 纳米线的初始构型用几何方法生成, 原子按理想 fcc 结构排布, 纳米线的横截面(XY 面) 为正方形, Z 向为长度方向, X, Y, Z 坐标轴分别对应 fcc 的 $[100][010][001]$ 晶向. 截面尺寸为 $5a_0 \times 5a_0$, 长度为 $10a_0$, a_0 为 Ni 的晶格常数. 沿 Z 轴施加周期性边界条件, 在其余两个面上保持自由表面. 原子数为 1000 个原子, 时间步长为 5 fs. 在模拟过程中用速度调节法控制温度, 数值积分方案采用速度形式的 Verlet 算法. 首先, 体系在 2200 K 下弛豫 2×10^5 个时间步长, 使其达到平衡状态, 其平均直径大约为 1.99 nm. 然后分别以 $k_1 = 5.4 \times 10^{13}$, $k_2 = 1.6 \times 10^{12}$, $k_3 = 1.6 \times 10^{11}$ 和 $k_4 = 8 \times 10^{10}$ K/s 的冷却速度冷却至 200 K. 在冷却过程中, 每隔一定时间步长记录体系的构型, 平衡 2000 个时间步长后得到径向分布函数.

5. 模拟结果与讨论

图 1 给出了 Ni 纳米线在冷却过程中能量随温

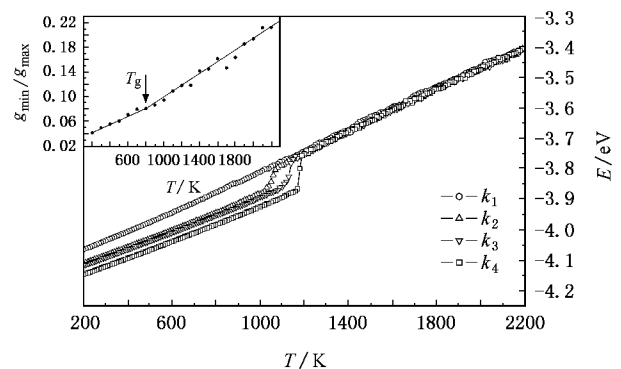


图 1 不同冷却速度下能量随温度的变化(插图为冷却速度为 k_1 时 $g_{\text{min}}/g_{\text{max}}$ 随温度的变化)

度的变化关系.由图可见,在冷却速度为 k_1 时,能量随温度的变化是连续的,对应着非晶的形成.非晶的形成温度由 Wendt-Abraham 参数 R_A ^[22]来确定,定义为 $R_A = g_{\min}/g_{\max}$,即径向分布函数的第一个极小值 g_{\min} 与第一个极大值 g_{\max} 之比.两种斜率不同的直线的交点则为非晶的形成温度 T_g ,约 800 K.另一方面,当冷却速度为 k_2, k_3 和 k_4 时,能量曲线分别在 1060 K, 1140 K 和 1180 K 左右陡降,这表明结晶已经发生.而且,冷却速度越慢,结晶温度越高,但均低于纯 Ni 结晶的实验温度(1726 K).这是由于分子动力学模拟凝固过程容易导致过冷,且冷却速度越快,过冷度越大.从图 1 中还可以看出,在过冷液态区域内,能量和温度的关系几乎不受冷却速度的影响,成核和结晶过程是在短时间内迅速完成的.

图 2 为 Ni 纳米线在不同的冷却速度下 200K 时的径向分布函数曲线.众所周知,径向分布函数第二峰的劈裂是非晶结构存在的特征.从图中可以看出,当冷却速度为 k_1 时, Ni 纳米线的结构为非晶,这与其能量曲线所表明的结果一致.当冷却速度分别为 k_2 和 k_3 时, Ni 纳米线的径向分布函数曲线也都显示出非晶结构的特征,显然这与它们的能量曲线所反映的信息是矛盾的,因为在这两种冷却速度下 Ni 纳米线都有确定的结晶温度.在 k_4 的冷却条件下,径向分布函数显示出明显的晶体特征.

由图 3(a)和图 4(a)中可以看出,当冷却速度为

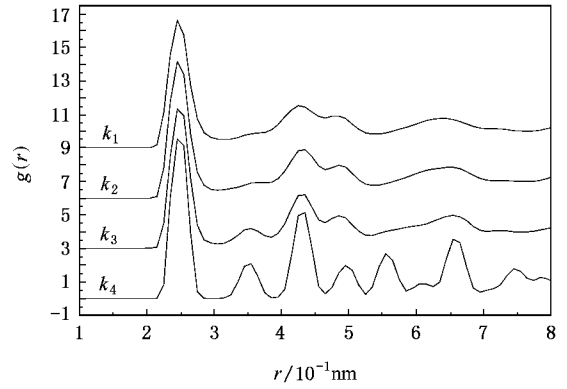


图 2 不同冷却速度下 200 K 时的径向分布函数曲线

k_1 时,纳米线中的原子呈现出无序的随机分布,这与前面的分析结果一致,即纳米线的低温结构为非晶,其直径大约为 1.84 nm.非常快的冷却速度是导致非晶结构形成的主要原因.这是因为过快的冷却速度限制了原子的扩散和结晶的发生,同时体系在短时间内也无法为原子提供足够的能量来克服其自身的势垒,从而导致整个体系的大部分结构由液态保留到固态,并迅速形成了非晶.在 k_2 冷速下,从表面形貌图可以看出非常明显的螺旋结构的特点(图 3(b)),而原子排布图显示出清晰的多壳结构(图 4(b)).也就是说,在这个冷却速度下, Ni 纳米线的结构是一种新颖的多壳螺旋结构(直径约 1.81 nm).由前面的分析已知,这种多壳螺旋结构不仅有确定的

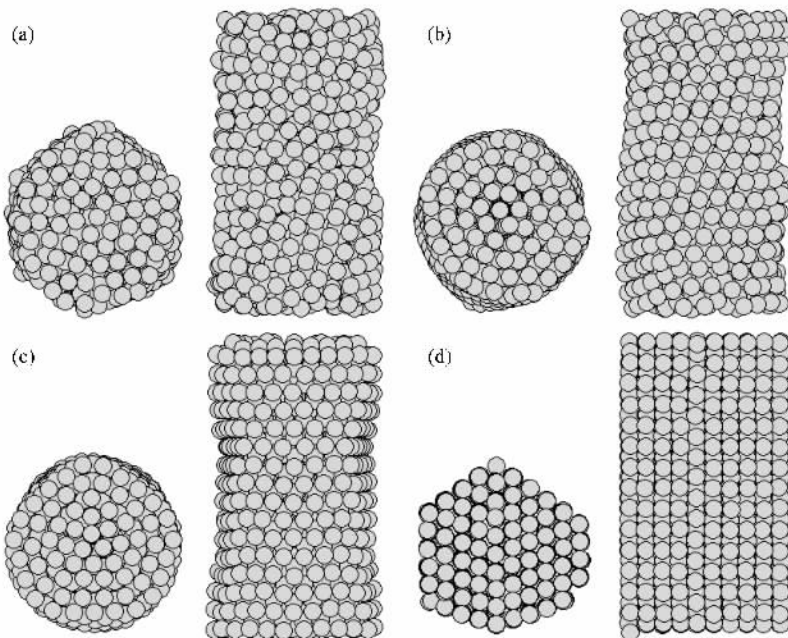


图 3 不同冷却速度下 200 K 时的表面形貌图

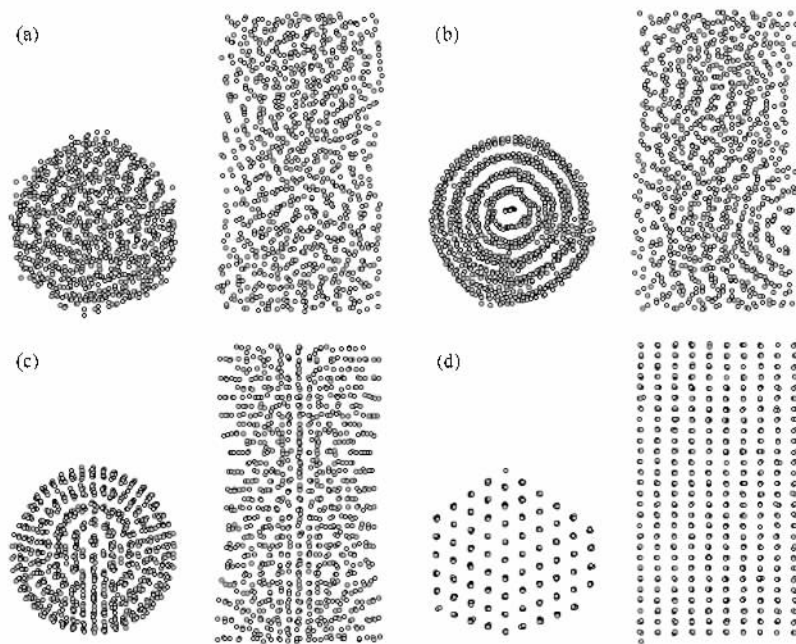
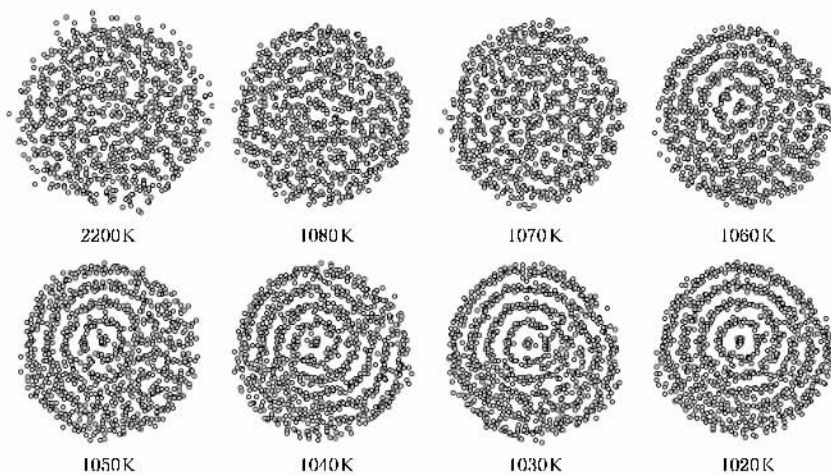


图 4 不同冷却速度下 200 K 时的原子排布图

结晶温度,而且具有长程无序、短程有序的非晶结构的特点.当冷却速度降低到 k_4 时,表面形貌图(图 3(d))和原子排布图(图 4(d))都显示出非常规则的晶体结构的特征.在 k_3 冷速下,纳米线的结构近似于同轴圆柱体(图 3(c)),且轴向原子的分布较 k_2 冷速时更趋规则,故从原子排布图上看,纳米线的截面是由一系列离散的点按环形排列所构成(图 4(c)),其直径约为 1.80 nm.此外,与多壳螺旋结构的纳米线一样,它也同时具有确定的结晶温度和非晶结构的特点,因此它可以看作是处于多壳螺旋结构和规则的晶体结构之间的一个过渡态.

为了观察 Ni 纳米线的凝固过程,我们追踪了纳米线在凝固区域的结构演化.图 5 给出了 k_2 冷速下 Ni 纳米线的微观结构随温度的降低由液态到固态的相变过程.从图中可以看出,在 2200 K 至 1080 K 的液态区域, Ni 纳米线中的原子处于无序的随机分布.当温度降低到 1070 K 时,纳米线的表面原子开始收缩凝固并形成了纳米线的最外壳层,但内部原子依然处于液态无序状态.随着温度的进一步降低,在 1060 K 时出现了明显的壳层结构,纳米线的结构从液态转变到了固态,其标志就是由单原子列构成的轴芯的生成.伴随着温度的继续降低,纳米线中的

图 5 冷却速度为 k_2 时 Ni 纳米线凝固过程的结构演变图

原子分布渐趋规则,至 1020 K 时 Ni 纳米线的微观结构与 200 K 时已基本一致.在后面的分析中我们会从体系中存在的键对数量上给出进一步的证据.显然,与纳米线的熔化起始于内部原子不同,纳米线的凝固开始于表面原子,即是一个由表及里、从外到内的凝固过程.

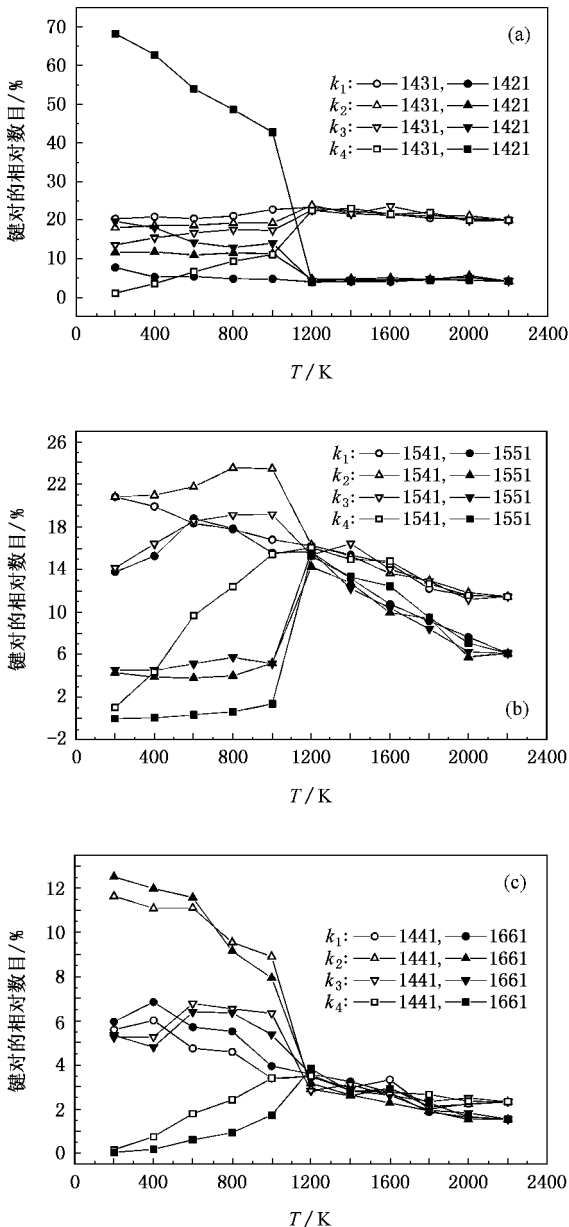


图 6 不同冷却速度下键对的相对数目随温度的变化

为了进一步分析 Ni 纳米线的凝固行为以及原子团簇在冷却过程中的变化,图 6 给出了体系中主要键对的相对数目随温度的变化情况.由能量变化曲线已知, Ni 纳米线在四种冷却速度下的液固转变温度均低于 1200 K,为描述的简便起见,我们定义

2200 K 至 1200 K 的温度区间为液态区域.在液态区域的降温过程中,各键对相对数目的变化几乎不受冷却速度的影响.表征 fcc 结构的 1421 键对的相对数目基本保持不变,而表征体系无序性的 1431 键对和表征 bcc 结构的 1441 和 1661 键对的相对数目则缓慢升高,而表征二十面体的 1551 键对和表征缺陷二十面体的 1541 键对的相对数目迅速升高.然而各键对的相对数目在 1200 K 至 200 K 的降温区间却表现出巨大的差别.当冷却速度为 k_1 时,随着温度的降低,1421,1541,1441 和 1661 键对的相对数目缓慢上升,而 1431 键对的相对数目则缓慢下降,1551 键对的相对数目先升高,至 600 K 时又开始下降.在整个降温过程中,各键对的相对数目没有出现非常剧烈的变化.200 K 时,1431,1541 和 1551 键对的总和占 54.9%,这表明在快速冷却条件下,这三种键对都不同程度地从高温液态传递到了非晶纳米线中,体现了高温液态结构与非晶态结构之间的相关性.在 k_2 和 k_3 冷速下,在 1200 K 至 1000 K 的降温过程中,1421,1541,1441 和 1661 键对的相对数目陡然升高,而 1431 和 1551 键对的相对数目则突然下降.在随后的降温过程中,当冷却速度为 k_2 时,1421,1431 和 1551 键对的相对数目基本保持不变,而 1541 键对的相对数目缓慢减少,1441 和 1661 键对的相对数目则持续升高.200 K 时,代表有序结构的 1421 键对占 11.6%,而代表无序结构和二十面体结构的 1431,1541 和 1551 键对的总和占 43.1%.这说明了多壳螺旋结构的纳米线同时具有部分晶体和非晶结构特征的主要原因;在 k_3 冷速下,1421 键对的相对数目随温度的降低持续升高,1431,1541,1551,1441 和 1661 键对的相对数目则随温度的降低而缓慢减少.200 K 时,1421 键对占 19.7%,而 1431,1541 和 1551 键对的总和占 32.3%.这表明同轴圆柱体结构的有序性强于多壳螺旋结构,但因其属于过渡态结构,其存在性还有待进一步实验验证.当冷却速度降低至 k_4 时,1421 键对的相对数目在 1000 K 时急剧升高,并随温度的降低继续上升,至 200 K 时达 68.3%;1551 键对的相对数目在 1000 K 时急速下降,并随温度的降低而缓慢减小直至 200 K 时完全消失;1431,1541,1441 和 1661 键对的相对数目从 1200 K 时的最高点随温度的下降而快速减少,至 200 K 基本消失.这表明在此冷速下,200 K 时 Ni 纳米线的主要结构为 fcc 结构.值得指出的是,1541 和 1551 键对在从 1200 K 至 200 K 的降温过程中呈现

出反向变化的特点,且在 200 K 时 1541 键对的相对数目远远大于 1551 键对,这是因为在一维纳米线中,由于空间结构的限制,原子团簇中体积较大的二十面体团簇易出现缺陷,从而导致体系中的缺陷二十面体的数量明显多于二十面体,尤其是在固态.

6. 结 论

1. 冷却速度对 Ni 纳米线的微观结构有重要的影响,随着冷却速度的降低,Ni 纳米线的结构由非

晶态过渡到多壳螺旋结构,最后到稳定的 fcc 结构.

2. 多壳螺旋结构的 Ni 纳米线同时具有确定的结晶温度和长程无序、短程有序的非晶结构的特征.

3. Ni 纳米线的凝固开始于表面原子,是一个由表及里、从外到内的过程.

4. 键对分析表明,1421 键对的相对数目随着冷却速度的降低而增加,即冷却速度越慢,体系的有序性越高.此外,一维纳米线中缺陷二十面的数量远远大于二十面体的数量,这也是由纳米线本身的尺寸特点所决定的.

-
- [1] Gülseren O , Ercolessi F , Tosatti E 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3775
- [2] Kondo Y , Takayanagi K 2000 *Science* **289** 606
- [3] Wang B L , Yin S Y , Wang G H , Buldum A , Zhao J J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2046
- [4] Zhang H Y , Gu X , Zhang X H , Ye X , Gong X G 2004 *Phys. Lett. A* **331** 332
- [5] Hertel R 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **249** 251
- [6] Hertel R , Kirschner J 2004 *Physica B* **343** 206
- [7] Vázquez M , Nielsch K , Vargas P , Velázquez J , Navas D , Pirola K , Hernández-Vélez M , Vogel E , Cartes J , Wehrspohn R B , Gäsele U 2004 *Physica B* **343** 395
- [8] Branício P S , Rino J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16950
- [9] Wen Y H , Zhu Z Z , Shao G F , Zhu R Z 2005 *Physica E* **27** 113
- [10] Wang B L , Shi D N , Jia J M , Wang G H , Chen X S , Zhao J J 2005 *Physica E* **30** 45
- [11] Wang H L , Wang X X , Liang H Y 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 4863 (in Chinese) 王海龙、王秀喜、梁海弋 2005 物理学报 **54** 4863]
- [12] Wang J L , Chen X S , Wang G H , Wang B L , Lu W , Zhao J J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 085408
- [13] Wang B L , Wang G H , Chen X S , Zhao J J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 193403
- [14] Li H , Wang B L , Wang J L , Wang G H 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3431
- [15] Li H , Wang B L , Wang J L , Wang G H 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8990
- [16] Chen Z , Gao Q M , Wu C D , Ruan M L , Shi J L 2004 *Chem. Commun.* **17** 1998
- [17] Daw M S , Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [18] Daw M S , Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [19] Voter A F , Chen S P 1987 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **82** 175
- [20] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (New York : McGraw-Hill) p292
- [21] Honeycutt J D , Anderson H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [22] Wendt H R , Abraham F F 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1244

Freezing of Ni nanowires investigated by molecular dynamics simulation *

Zhou Guo-Rong Gao Qiu-Ming

(*State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure , Shanghai Institute of Ceramics , Graduate School , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China*)

(Received 9 January 2006 ; revised manuscript received 20 February 2006)

Abstract

The freezing of Ni nanowires at different cooling rates was studied by classical molecular dynamics simulation via embedded atom potential method. The structure evolution of Ni nanowires in the freezing region was also presented. In order to distinguishing the local clusters in the cooling process of Ni nanowires formed at different cooling rates the bond , pair analysis is employed. The simulation results indicate that the freezing of the nanowires starts from the surface and the structure of the nanowires changes from amorphous to fcc crystal via helical multi-shelled structure along with the decrease of cooling rate. The helical multi-shelled structure possesses not only the short-range order and long-range disorder of amorphous structure but also a definite crystallization temperature.

Keywords : nanowires , freezing , molecular dynamics , bond pair analysis

PACC : 6146 , 6185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20201013) and the Creative Foundation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. SCX200404).