

[110] Au 纳米线在加温过程中结构与热稳定性的原子级模拟研究*

田惠忱¹⁾²⁾ 刘 丽¹⁾ 文玉华^{2)†}

1) (呼伦贝尔学院物理与电子信息学院, 呼伦贝尔 021008)

2) (厦门大学物理系, 厦门大学理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

(2009 年 6 月 10 日收到; 2009 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用分子动力学方法结合量子修正 Sutton-Chen 型多体力场, 对 [110] Au 纳米线在升温过程中的结构与热稳定性进行了研究, 并引入 Lindemann 指数和最小半径来研究它的熔化机理和形状演化. 结果表明: 纳米线在预熔之前, 局部区域发生了由 fcc 到 hcp 的结构转变. 纳米线的预熔首先出现表面上, 然后向内部传播, 最后才完全熔化为液态结构. 纳米线在完全熔化后才开始出现径缩, 并最终断裂成为球形纳米团簇.

关键词: 纳米线, 熔化, 分子动力学

PACC: 6146, 6500, 7115Q

1. 引 言

作为最重要的低维纳米结构材料之一, 纳米线在未来的纳电子、光电子器件和纳机电系统 (NEMS) 中将具有广泛的应用前景^[1]. 随着材料的特征尺度减小到纳米量级时, 尺寸效应、表面效应、量子受限效应等相关效应的凸显, 使得纳米线的性质与常规体材料有很大的不同, 表现出许多新奇的物理特性^[2].

纳米线在制备和合成及应用时, 常处于不同的环境温度中. 它的热稳定性将直接影响以它为基础构建的纳米器件和微纳米机电系统的功能和作用, 因此近年来备受众多研究者的关注. 然而, 由于受实验条件和测试技术的限制, 通过实验直接对纳米线进行热力学测试还是相当困难的. 目前已有实验通过 SEM, TEM 或 AFM 等对金属纳米线在机械拉伸作用下的力学性能进行了研究^[3-5], 但关于热力学性能和热稳定性的实验研究则不多见. 这部分原因在于对纳米线所处环境温度的控制和小尺度纳米线直接操控的困难. 另外, 纳米线所处实验环境的改变和纳米线样品的纯洁度也是影响性质的关键因素, 给准确测定纳米线的本征性质带来了困

难. 相比之下, 原子尺度的计算机模拟在低微纳米结构领域的研究中取得了巨大的成功. 目前, 已有文献对 Au, Ni, Pt, Pd, Zr 等金属以及合金纳米线的热稳定性和熔化过程进行了研究^[6-10]. 结果显示纳米线的熔点随着它的直径的减小而降低, 表现出强烈的尺寸效应^[7]. 对于具有面心立方结构的纳米线而言, 熔化是由表及里, 直至完全熔化^[7]; 而对于具有类似碳纳米管状结构的纳米线, 熔化则是由芯处开始, 然后向表面扩展的^[6,8]. 这表明纳米线的熔化行为与它的结构是密切相关的.

在金属纳米线中, Au 纳米线是研究最多的纳米线之一. 理论计算表明: Au 纳米线在直径较大时, 呈现面心立方结构, 而直径很小时 (大约小于 1.2 nm), 则呈现出类似碳纳米管状的结构更为稳定^[6]. 实验和理论研究均表明: [110] Au 纳米线 (即纳米线的轴线沿 [110] 方向, 下同) 比其他方向的纳米线如 [100] 和 [111] Au 纳米线更稳定^[11,12]. 目前, 大多数的理论研究仅局限于 [100] 纳米线的力学和热力学性质的研究, 且采取模型大多取正方形截面 (这与实验结果有所不同), 而对 [110] 纳米线的理论研究还很缺乏. 因此, 本文将采用分子动力学方法结合多体相互作用势, 研究 [110] Au 纳米线在升温过程中的热稳定性, 并采用 Lindemann 指数和最

* 国家自然科学基金 (批准号: 10702056) 和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yuwen@xmu.edu.cn

小半径来研究它的熔化特性和形状演化.

2. 模拟方法与过程

本文模拟选取的原子间作用势是量子修正 Sutton-Chen (Q-SC) 型多体力场^[13]. 这个力场的参数通过拟合晶格常数、结合能、弹性常数、声子色散关系、空位形成能和表面能等得到的. 根据 Q-SC 力场, 系统的总势能可以表述成

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \lambda \left[\sum_{j>i} V(R_{ij}) - c \sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

其中, $V(R_{ij})$ 是对势项, 表示 i 原子与 j 原子之间的核-核排斥作用, 它具有以下形式:

$$V(R_{ij}) = \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

ρ_i 是 i 原子的局域电子密度, 由下式给出:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^m. \quad (3)$$

上面三式中, R_{ij} 是 i 原子与 j 原子之间的距离, a_0 是晶格常数, c 是无量纲的参数, λ 是能量的标度因子, n 和 m 是整数且满足 $n > m$. 对于 Au 金属, 这些参数分别为 $n = 11$, $m = 8$, $\lambda = 7.8052 \text{ meV}$, $c = 53.581$, 和 $a_0 = 4.0651 \text{ \AA}$ (此值为 Au 在 0 K 时的晶格常数).

为了构造 [110] Au 纳米线的初始模型, 我们先构造无限大的具有面心立方结构 (fcc) 的 Au 单晶体, 设定纳米线的轴线沿为 [110] 方向, 然后采用给定的半径去截取此单晶体, 截取得到的 [110] Au 纳

米线如图 1 所示. 纳米线模型的长度为 $30\sqrt{2}a_0$, 半径为 $2.85 a_0$, 长度直径比为 7.44, 共包含 4140 个原子. 由图 1 可以看到: 纳米线的截面是由 $\{001\}$ 面和 $\{1\bar{1}0\}$ 面构成的六边形. 由晶体学可知: 面心立方金属的低指数面包括 $\{100\}$, $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 面. 这些面具有低的表面能和高的稳定性, 因此构造的纳米线从能量学的角度看是稳定和合理的. 对构造的纳米线, 我们首先采用分子静力学方法结合共轭梯度算法在 0 K 下将它弛豫到能量极小态. 经过充分弛豫后, 该纳米线处在基态下的稳定状态.

为了研究 Au 纳米线在不同温度下的热稳定性和微结构演化, 我们对 0 K 下弛豫得到的纳米线采用分子动力学模拟升温过程. 温度从 0 K 逐渐升温到 1300 K, 每次温度递增为 $\Delta T = 50 \text{ K}$. 在接近熔化时, 温度增幅缩小为 $\Delta T = 10 \text{ K}$, 以便更为准确地确定熔化温度. 在每个温度下纳米线的弛豫时间均为 200 ps, 上一温度模拟得到的最终构型作为下一温度模拟的起始构型. 在每个温度下弛豫平衡过程中, 取最后的 20ps 对纳米线的物理量进行统计平均. 同时, 纳米线中每个原子的运动轨迹也被记录下来, 为后面的微结构演化分析提供基础. 在升温过程中, 我们采用 Nose-Hoover 调温方法^[14] 把纳米线系统的温度保持在设定值. 牛顿运动方程的积分则采用“蛙跳”算法, 模拟的边界条件沿轴线方向采用周期性边界条件, 其他方向则采用自由边界条件, 模拟时间步长设定为 1.0 fs.

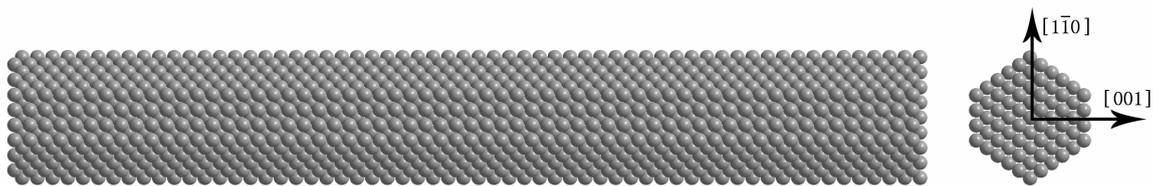


图 1 采用的 [110] Au 纳米线的模型示意图. 轴线方向是 [110] 方向, 并使用周期性边界条件进行延扩 (右图是该纳米线的截面图)

3. 结果与讨论

为了检验 Q-SC 多体力场的有效性, 我们首先模拟了 Au 单晶材料的升温过程. 一般来说, 晶体在发生熔化时, 它的势能会出现跃迁^[15]. 因此, 我们可以通过势能与温度的关系来确定它的熔点. 我们通过模拟得到的 Au 单晶势能随温度的变化曲线 (见图 2), 确定了它的熔点 $T_m = 1380 \text{ K}$. 这一计算值略高于 Au 熔点的实验值 1338 K. 但如果考虑到实验

中 Au 体材料存在着表面和界面等缺陷, 它们在一定程度上降低了 Au 的熔点这一因素, 我们模拟的结果略高于实验值还是合理的. 这表明 Q-SC 多体力势函数能够较好地反映 Au 金属的热力学性质.

图 2 中也给出了 [110] Au 纳米线在升温过程中的势能随温度的变化关系. 从该图可以看到: 纳米线在低温时, 势能随温度上升而呈现线性增加; 当温度达到 950 K 时, 势能与温度的关系明显偏离了线性关系, 势能上升的速度加快. 当温度上升到 1010—1020 K 之间时, 势能出现了急剧升高, 由此

我们确定纳米粒子的熔点在 1010—1020 K 之间. 这一值比 Au 体材料的熔点低了 370 K 左右. 纳米线的熔点低于体材料的现象已被许多研究所证实^[6-10]. 一般来说, 纳米线的熔点是随着半径的减小而减小, 呈现显著的尺寸效应^[7], 这与纳米线的结构特征 (如高比例的表面积) 是密切相关的.

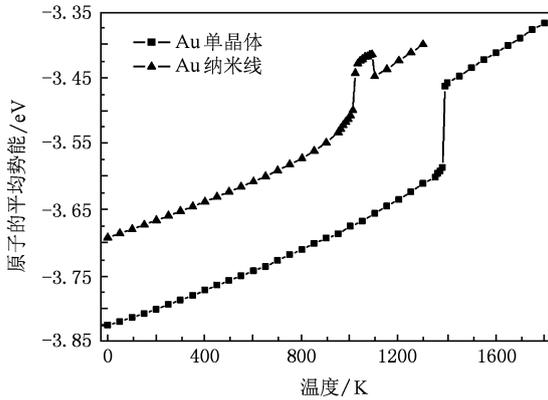


图 2 Au 纳米线和体材料的势能随温度的变化关系

在温度高于 1020 K 时, 势能随温度的升高又出现了连续的上升. 当温度达到 1100 K 时, 势能却出现了急剧下降. 势能在此时出现反常的降低与纳米线的形态有直接的关系. 通过分析它的弛豫态结构, 我们发现纳米线在该温度下发生了断裂, 熔为一个球形团簇. 由于熔为团簇后的表面积减小, 降低了表面能, 从而导致系统总势能的减小. 而一旦熔为团簇后, 继续加温将引起系统能的连续上升, 如图 2 所示.

纳米线在升温过程中能量的变化与它的结构是密切相关的. 为了说明这一点, 我们选择了 [110] Au 纳米线在五个典型温度下的弛豫态结构来加以分析 (见图 3). 从图中可以看到, 在 300 K (即常温) 下, Au 纳米线保持着良好的 fcc 晶体点阵结构, 相比图 1 中未弛豫的原子排列构型, 它的形状和结构并没有明显的改变. 这种良好的有序排列可以保持到 750 K 左右. 在 800 K 时, 我们发现 Au 纳米线沿轴线方向出现弯曲, 同时在上半部分的原子排列出现了堆垛层错, 部分原子突出在表面上. 由局部的晶序分析 (CNA) 得知, 这些原子由初始的 fcc 结构转变成 hcp 结构. 这种现象在以前的理论模拟研究中也出现过^[8,10]. 其原因在于温度的升高引起晶格的膨胀, 进而引起纳米线内部的压应力积聚. 当内应力达到一定值时, 会驱动肖克莱不全位错的运动, 导致纳米线内部 hcp 结构的出现.

随着温度继续升高, 纳米线开始出现熔化, 这种熔化起始于表面, 然后向内部区域扩展. 在 1000 K 时, 表面的原子排列已经明显出现部分混乱和无序. 这种混乱和无序随着温度的升高会进一步的加剧. 当温度高于纳米线的熔点时, 纳米线整体熔为液态结构. 液态的纳米线具有一定的流动性, 无法保持原有的截面形状, 继续升将导致纳米线的形状发生明显的变化. 在 1050 K 时, 我们可以看到纳米线的中间变粗, 而两边变细. 这是由于两边的原子向中间聚集造成的. 进一步的加温将导致更多的原子向中间聚集, 使得纳米线在变细的位置断裂, 最终形成球形的纳米团簇, 如图 3 中 1100 K 所示. 当液态纳米线熔为球形团簇后, 表面积减小, 原子的平均配位数增加, 从而降低了系统的势能. 这就是图 2 中纳米线的势能在熔点之后出现降低的原因.

上述研究表明: 纳米线在完全熔化前出现了表面预熔现象. 为了进一步研究表面预熔及熔化发生的过程, 我们引进了 Lindemann 指数^[16] 来进行表征. 对于由 N 个原子构成的系统, 第 i 个原子的 Lindemann 指数由下式给出:

$$\delta_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j(j \neq i)} \frac{\sqrt{\langle R_{ij}^2 \rangle - \langle R_{ij} \rangle^2}}{\langle R_{ij} \rangle}. \quad (4)$$

系统的 Lindemann 指数则由下式给出:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_i \delta_i. \quad (5)$$

这里, $\langle \rangle$ 表示时间平均. 对于纳米结构熔化时, 该指数在 0.03—0.05 之间^[17]. 在本文中, 我们取 0.03 作为判断熔化的临界值.

根据 (4) 式, 我们可以得到每个原子的 Lindemann 指数. 图 3 的右图是左边五个温度下纳米线中原子的 Lindemann 指数分布, 图中虚线是临界值 0.03 的分界线. 由图可以看到, 在 300 K 和 800 K 时, 纳米线中所有原子的 Lindemann 指数均远小于临界值. 这说明纳米线没有发生预熔. 在 1000 K 时, 部分原子的 Lindemann 指数超过了临界值, 说明它们已经开始熔化. 通过进一步的分析发现, 这些原子均有规律地聚集在纳米线的表面上, 意味着表面出现了熔化现象. 这种熔化行为随着温度的升高会逐渐向其他表面区域及内部发展. 在 1050 K 时, 我们可以看到所有原子的 Lindemann 指数均超过了临界值, 而且纳米线两端原子的 Lindemann 指数总体要高于中间原子的 Lindemann 指数. 这可以从它的形态来进行分析. 从图 3 左边的 1150 K 时纳米线的构型可以看到: 两端的半径比中间要明显小, 两

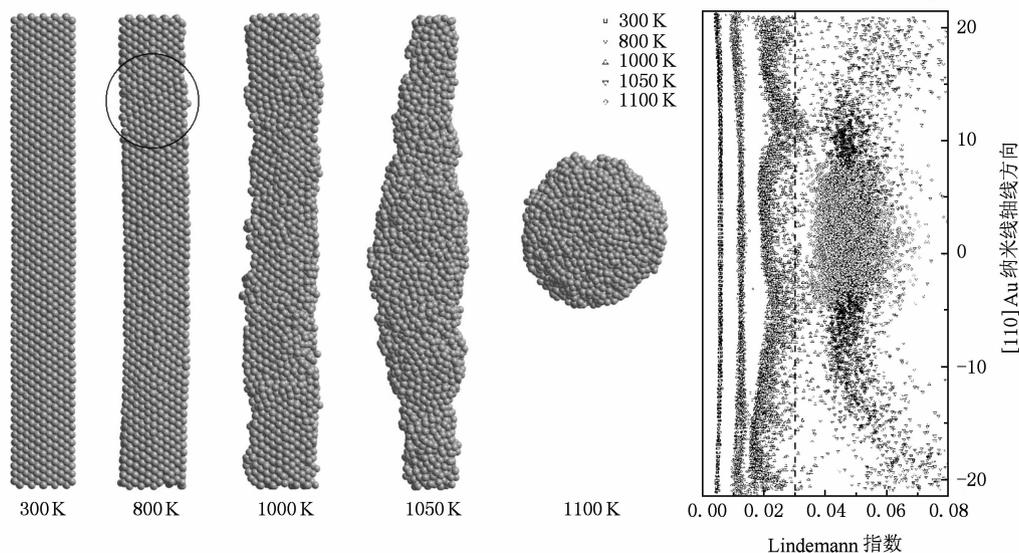


图3 [110]Au 纳米线在不同温度下的弛豫态构型与原子的 Lindemann 指数分布(圆圈内是发生结构转变的区域)

端原子的近邻数也将比中间小,所以受到来自其他原子的约束较小.这些约束力小的原子在温度的驱动下更容易迁移和运动,因此具有更高的 Lindemann 指数.在 1100 K,原子的 Lindemann 指数相比 1050 K 时有所减小.此时,纳米线变成团簇之后,其内部和表面的原子配位数都有所增加,在降低了他们势能的同时,也增加了来自其他原子的约束,从而使得原子的 Lindemann 指数降低.

由(5)式,我们也得到了纳米线系统的 Lindemann 指数随温度的变化曲线,图 4(a)给出了它们之间的关系.由此图可以看到:在 950 K 以下时,Lindemann 指数随着温度的升高基本成线性增加,表明纳米线没有出现熔化现象.当温度高于 950 K 时,我们发现 Lindemann 指数明显偏离了之前的线性关系,上升的趋势加快.这意味着此时纳米线的表面开始出现了预熔,并带动纳米线系统的 Lindemann 指数升高. Lindemann 指数在 1010 K 和 1020 K 之间也出现了跃迁.跃迁后纳米线的 Lindemann 指数已经超过了临界值 0.03,意味着纳米线已经完全熔化.熔化之后,纳米线的 Lindemann 指数随着温度的升高会继续上升,之后在 1100 K 时也出现了急剧下降.这与纳米线断裂成团簇的结果是一致的.

通过上面的分析,我们可以看到:纳米线在熔为液态之后才发生断裂.实际上,纳米线的断裂是渐进的过程.为了说明这点,我们研究了纳米线在升温过程中半径的变化.在这里,我们关注的是沿

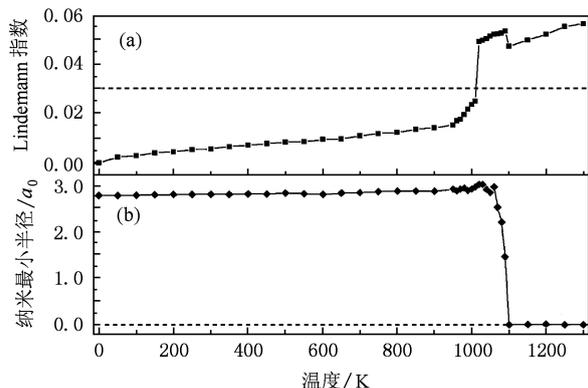


图4 纳米线的 Lindemann 指数(a)与最小半径(b)随温度的变化关系

纳米线轴线方向的最小半径变化.最小半径是通过下面方式统计得到的:沿着纳米线的轴线方向,我们计算不同位置的横截面面积,然后折算成同等面积的圆,从而得到此圆的半径;每个温度和时刻下,沿着不同纳米线的轴线方向半径必然存在最小值,此值我们就定义为纳米线在此时的最小半径.通过计算最小半径,可以监测纳米线何时出现径缩和熔化断裂.图 4(b)显示了最小半径随着温度的变化关系.由此图可以发现:在 950 K 以下时,纳米线的半径是单调增加的.这归结于温度升高引起纳米线沿径向的晶格膨胀.这也说明在低于此温度时,纳米线是保持固态结构的.当高于 950 K 时,纳米线的最小半径出现波动,时大时小.根据前面的分析,我们知道此时纳米线的表面开始熔化,并逐渐向内部扩

展. 由于部分原子的熔化, 导致纳米线的最小半径呈现一定程度的波动. 当温度超过 1060 K 时, 纳米线的最小半径则开始出现连续的下降, 直至 1100 K 时变为零(意味着纳米线已经断裂). 如果把半径出现连续下降的临界温度定义为径缩出现的温度, 我们就可以发现: 径缩是在纳米线的完全熔化后才出现的. 也就是说, 纳米线在熔化之前, 是不会发生径缩现象的. 纳米线一旦出现径缩, 就容易在此处发生断裂. 从这点上看, 纳米线的熔化断裂情况与它的拉伸断裂过程是很相似的^[18].

4. 结 论

本文采用分子动力学方法结合量子修正

Sutton-Chen 型多体力场, 对由 $\{001\}$ 面和 $\{1\bar{1}0\}$ 面构成的 $[110]$ Au 纳米线的热稳定性进行了计算机模拟研究. 我们引入 Lindemann 指数和最小半径来研究它的熔化过程与形状演化. 研究表明: 受温度引起晶格膨胀的影响, 纳米线局部区域的晶体结构在 800 K 时发生了 fcc 结构向 hcp 结构的转变. 纳米线的表面在 950 K 时开始出现表面预熔, 并在 1020 K 时完全熔化为液态结构. 纳米线在熔化之后才开始出现径缩现象. 径缩发生在在 1060 K, 并导致纳米线在 1100 K 时完全断裂, 变成液态纳米团簇. 纳米线的熔点明显低于体材料的熔点值, 并且熔化首先出现在表面上, 然后逐渐向内部区域扩展. 本文的研究将为 Au 纳米线的实验研究和应用提供理论依据.

-
- [1] Kondo Y, Takayanagi K 2000 *Science* **289** 606
- [2] Li R Q, Pan C L, Wen Y H, Zhu Z Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2752 (in Chinese) [李仁全、潘春玲、文玉华、朱梓忠 2009 物理学报 **58** 2752]
- [3] Marszalek P E, Greenleaf W J, Li H, Oberhauser A F, Fernandez J M 2000 *PNAS* **97** 6282
- [4] Wu B, Heidelberg A, Boland J J 2005 *Nature Mater.* **4** 525
- [5] Doua R, Derby B 2008 *Scripta Mater.* **59** 151
- [6] Wang J L, Chen X S, Wang G H, Wang B L, Lu W, Zhao J J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 085408
- [7] Wen Y H, Zhu Z Z, Zhu R Z, Shao G F 2004 *Physica E* **25** 47
- [8] Hui L, Wang B L, Wang, J L, Wang G H 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8990
- [9] Wang X W, Fei G T, Zheng K, Jin Z, Zhang L D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 173114
- [10] Sankaranarayanan S K R S, Bhethanabotla V R, Joseph B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 2430
- [11] Liu J, Duan J L, Toimil-Molares E, Karim S, Cornelius T W, Dobrev D, Yao H J, Sun Y M, Hou M D, Mo D, Wang Z G, Neumann R 2006 *Nanotechnology* **17** 1922
- [12] Liu S S, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2621
- [13] Tian H C, Liu L, Wen Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4080 (in Chinese) [田惠忱、刘 丽、文玉华 2009 物理学报 **58** 4080]
- [14] Evans D J, Holian B L 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4096
- [15] Wen Y H, Fang H, Zhu Z Z, Sun S G 2009 *Phys. Lett. A* **373** 272
- [16] Wen Y H, Fang H, Zhu Z Z, Sun S G 2009 *Chem. Phys. Lett.* **471** 295
- [17] Zhou Y Q, Karplus M, Ball K D, Berry R S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2323
- [18] Wen Y H, Zhu Z Z, Zhu R Z 2008 *Comp. Mater. Sci.* **41** 553

An atomistic simulation of structure and thermal stability of [110] Au nanowire during continuous heating*

Tian Hui-Chen¹⁾²⁾ Liu Li¹⁾ Wen Yu-Hua^{2)†}

1) (*College of Physics and Electronics, Hulunbeier College, Hulunbeier 021008, China*)

2) (*Department of Physics and Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 10 June 2009; revised manuscript received 29 June 2009)

Abstract

We have used molecular dynamics method with quantum corrected Sutton-Chen type many-body potentials to study the structure and thermal stability of [110] Au nanowires, and investigate its melting mechanism and shape evolution by introducing the Lindemann index and the minimum radius. The results show that the transformation from fcc to hcp structure occurs in local regions of nanowire before premelting. The melting starts from surface and evolves into interior region, resulting in the overall melting of the nanowire. Subsequently, the neck occurs and induces the final breaking of nanowire into a spherical cluster.

Keywords: nanowire, melting, molecular dynamics

PACC: 6146, 6500, 7115Q

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10702056) and Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University, China (NCETFJ).

† Corresponding author. E-mail: yhw@xmu.edu.cn