

## 尺寸效应对 Al 纳米线凝固行为的影响\*

周国荣<sup>1)2)†</sup> 滕新营<sup>1)</sup> 王艳<sup>1)</sup> 耿浩然<sup>1)</sup> 许甫宁<sup>2)</sup>

1) (济南大学, 建筑材料制备与测试技术山东省重点实验室, 济南 250022)

2) (国立庆尚大学, 纳米与先进材料工程学院 i-Cube 中心, 晋州 660-701, 韩国)

(2011 年 11 月 30 日收到; 2011 年 1 月 22 日收到修改稿)

结合 EAM 镶嵌原子作用势, 通过经典的分子动力学模拟研究了不同截面尺寸 Al 纳米线在两种冷却速率下的凝固行为, 并采用键对分析技术探讨了相变过程中原子团簇的演化情况. 结果表明: Al 纳米线的最终结构不仅与冷却速率有关, 还呈现出明显的尺寸效应. 在较快的冷却速率下, 五种截面尺寸的 Al 纳米线均得到了多壳螺旋结构; 而当冷却速率降低以后, 除了  $N_3$  纳米线发生了断裂以外, 其余纳米线的结构随着截面尺寸的增加, 逐渐从多壳螺旋结构经由类 - 六边形多壳结构最终过渡到稳定的晶态结构.

**关键词:** 纳米线, 尺寸效应, 多壳螺旋结构, 键对分析

**PACS:** 61.46.-w, 71.15.Pd, 61.50.Ks

## 1 引言

纳米线由于其独特的结构特征, 在未来的磁介质、光电子器件、纳电子器件、纳机电系统及纳米传感器中具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 随着材料的特征尺度减小到纳米量级时, 表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应凸显, 使其性能异于常规体相材料, 而呈现许多独特的磁、光、电等物理及化学特性. 目前, 受实验条件和测试技术的限制, 直接对纳米线进行实验操作和测量还非常困难, 而基于原子运动描述的计算机模拟方法则成为纳米尺度下研究材料结构和性能的有力工具. 如纳米线的热稳定性<sup>[2]</sup>、磁性<sup>[3]</sup>、声子结构和声电子相互作用<sup>[4]</sup>、力学性质<sup>[5-9]</sup>等都被人们采用计算机模拟的手段进行了深入的研究. 大量的实验和模拟结果表明, 凝固过程对物质的固态组织和微观结构有非常重要的影响, 如张宗宁等<sup>[10]</sup>采用嵌入原子方法的分子动力学, 模拟了熔融  $Cu_{55}$  团簇在 Cu 衬底 (010) 表面上以两种不同降温速率降温过程中的结构变化, 结果发现降温速率对团簇结构的变化有很大影响. 金属纳米线通常是采用如蒸发或气溶胶的方法在高温过程中制备的, 因此研究金属纳米线的微结构在凝固过程中的转变机理是极为重要的. 本课题组先后对 Au, Ni,

Cu, Al 纳米线的凝固行为进行了计算机模拟研究, 发现冷却速率对纳米线的微观结构有十分重要的影响<sup>[11-14]</sup>. 此外, 人们通过研究还发现许多纳米线的结构在直径减小到几个纳米时会表现出明显的尺寸效应. 如 Wang 等<sup>[15]</sup>采用基于分子动力学的遗传算法系统地研究了直径从 0.5—3 nm 的 Au 纳米线的结构和性质, 发现 Au 纳米线的结构表现出明显的尺寸效应, 即螺旋结构 ( $D \leq 0.6$  nm), 多壳圆柱体结构 ( $D = 1.0-2.2$  nm) 和类似 fcc 结构 ( $D > 2.2$  nm). 随后, 人们相继在 Ti<sup>[16]</sup>, Zr<sup>[17]</sup>, Pt<sup>[18]</sup>, Mg<sup>[19]</sup> 纳米线的研究中也发现了类似的尺寸效应. 因此, 为了进一步研究尺寸效应对 Al 纳米线凝固行为的影响, 本文采用分子动力学方法结合多体相互作用势, 研究了长度相同而截面尺寸不同的五种 Al 纳米线在两种冷却速率下的凝固行为, 并采用键对分析技术对凝固过程中原子团簇的演化进行了系统的研究和分析.

## 2 计算模型与方法

Al 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, 沿 Z 轴施加

\* 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (批准号: BS2011CL004) 和山东省重点学科 (实验室) 基金项目资助的课题.

† E-mail: mse\_zhougr@ujn.edu.cn

周期性边界条件, 在其余两个面上保持自由表面. 纳米线的长度均设为  $10a$  ( $a$  为 Al 的晶格常数), 截面尺寸分别为  $3a_0 \times 3a_0$ ,  $4a_0 \times 4a_0$ ,  $5a_0 \times 5a_0$ ,  $6a_0 \times 6a_0$  和  $7a_0 \times 7a_0$ , 相应的原子数为 360, 640, 1000, 1440 和 1960 个, 分别标记为  $N_3$ ,  $N_4$ ,  $N_5$ ,  $N_6$  和  $N_7$  纳米线. Al 原子之间的相互作用势采用 Voter 和 Chen<sup>[20]</sup> 拟合的镶嵌原子作用势 (embedded atom method, EAM), 该作用势已被广泛地用于如 fcc 单晶 Al 应力诱导相变的原子模拟中<sup>[21]</sup>. 在模拟过程中用速度调节法控制体系的温度, 数值积分方案采用速度形式的 Verlet 算法, 初始速度由指定温度下的 Maxwell-Boltzmann 分布给出, 时间步长为 5 fs. 首先, 让体系在 1500 K 下弛豫  $2 \times 10^5$  个时间步长, 使其达到平衡态. 然后, 以此平衡构型为起点, 分别按照  $k_1 = 10^{11}$  和  $k_2 = 10^{10}$  K/s 的冷却速率降温至 300 K, 在冷却过程中, 每隔一定时间步长记录体系的构型.

为了考察不同截面尺寸 Al 纳米线结构的微观转变机理, 本文采用了键对分析技术 (pair analysis technique, PA)<sup>[22]</sup>, 该方法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. 所谓的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 ( $i j k l$ ) 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 fcc, hcp, 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.

### 3 模拟结果与讨论

图 1 为 300 K 时 Al 纳米线在两种不同冷却速率下的表面形貌图. 如图所示, 当冷却速率为  $k_1 = 10^{11}$  K/s 时,  $N_3$  至  $N_7$  纳米线 (图 1(a1)—(e1)) 均为多壳螺旋结构. 然而, 当冷却速率减小到  $k_2 = 10^{10}$  K/s 时, 五条纳米线中截面积最小的  $N_3$  纳米线发生了断裂; 而  $N_4$  和  $N_5$  纳米线依然为多壳螺旋结构;  $N_6$  纳米线的结构非常奇特, 如图 1(d2), 仔细观察它的截面可以发现, 它仍是一种同轴多壳结构, 但它的每个壳层并不是常见的圆形, 而是一种近似于六边形的壳层; 最后, 显然可以看出, 其中截面尺寸最大的  $N_7$  纳米线中的 Al 原子呈现出有序排列的晶体结构特征.

图 2 为 Al 纳米线分别在  $k_1$  和  $k_2$  冷却速率下 300 K 时的原子排布图. 从图中可以看出: 在较快的  $k_1$  冷速下,  $N_3$  纳米线为空芯的三层壳结构;  $N_4$  纳米线则由三层壳绕轴芯构成, 其轴芯由两个单原子列构成; 而随着截面尺寸的增加,  $N_5$ ,  $N_6$  和  $N_7$  纳米线的壳层数分别增加到了 4, 5 和 6 层, 但轴芯仍然由单原子列构成. 当冷却速率下降到  $k_2$  时, 与图 1 一致,  $N_3$  纳米线发生了断裂;  $N_4$  和  $N_5$  纳米线的壳层数分别为 3 和 4 层, 而轴芯均由双原子列构成;  $N_6$  纳米线则由五个类六边形的壳层按同轴方式排列构成; 显然,  $N_7$  纳米线中的 Al 原子是按照晶体结构的特点有序排列的. 这表明, Al 纳米线的微观结构与 Cu 纳米线一样<sup>[12]</sup>, 均受冷却速率的影响. 同时, Al 纳米线还呈现出明显的尺寸效应. 当冷却速率非常快时, 体系液固相变的过程非常快, 原子运动在极短的时间内受到遏制, 亦即整个体系被迅速“冻结”. 然而, 与体相材料在快速凝固时会获得非晶态结构不同的是, 由于纳米线是一种一维结构材料, 它在快速凝固之后呈现出非常独特的多壳螺旋结构, 这种结构在以往的研究中已经被得到了证实<sup>[15-19]</sup>. 但是, 当冷却速率减小一个数量级后, Al 纳米线中截面尺寸最小的  $N_3$  纳米线发生了断裂, 这表明极细的  $N_3$  纳米线稳定性非常差; 而当截面尺寸增大到一个临界值时 ( $7a_0 \times 7a_0$ ), Al 纳米线凝固后会生成稳定的晶体结构; 而截面尺寸介于二者之间的 Al 纳米线, 随着尺寸的不断增大, 其结构由多壳螺旋结构逐渐过渡到类 - 六边形的多壳结构, 这种非常特殊的类六边形的多壳结构, 可以被看作是由多壳螺旋结构向晶体结构过渡过程中的一个过渡态.

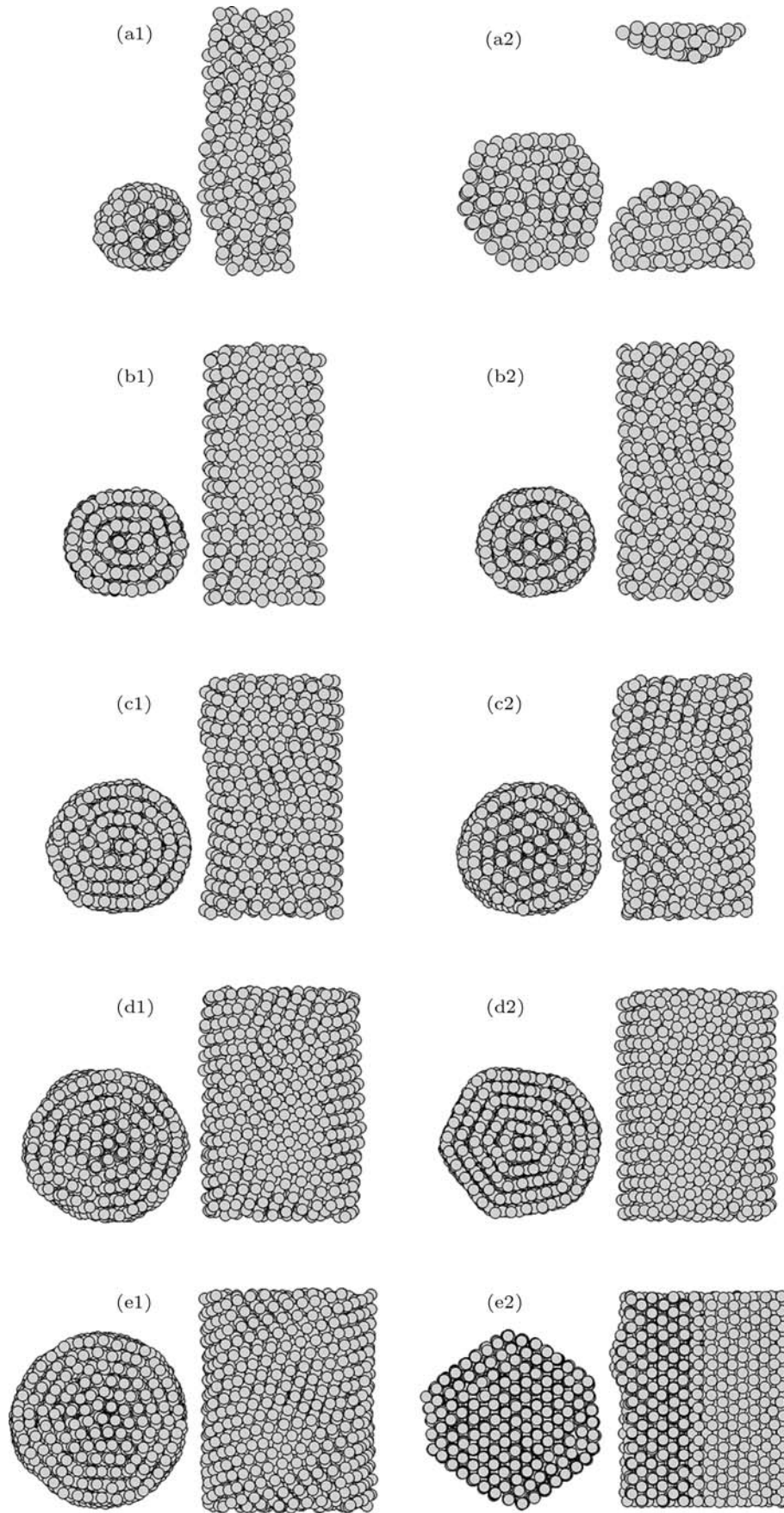


图1 Al纳米线在  $k_1$  和  $k_2$  冷速下 300 K 时的表面形貌图 (a—e 对应  $N_3$ — $N_7$ )

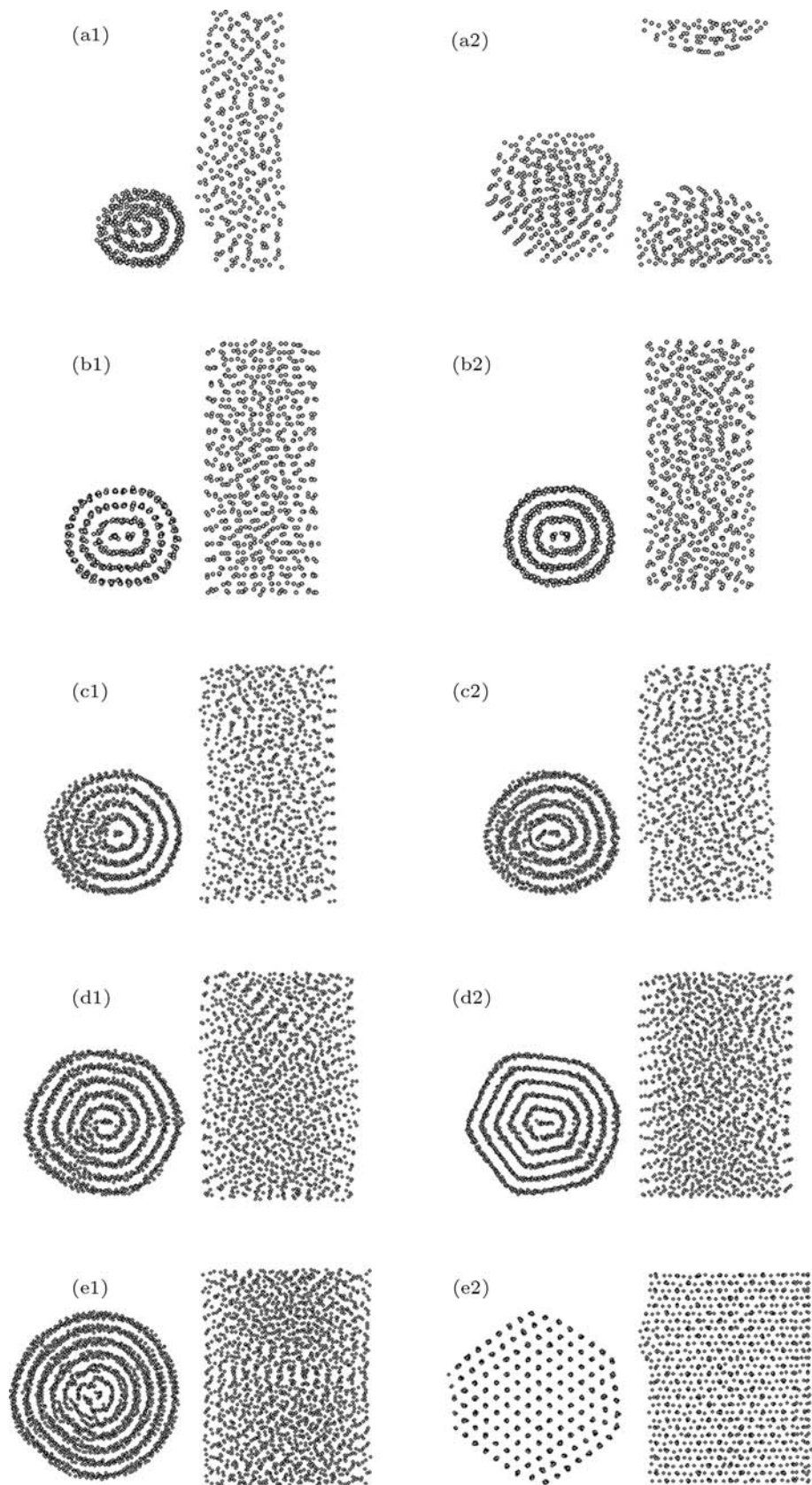


图2 Al纳米线在  $k_1$  和  $k_2$  冷速下 300 K 时的原子排布图 (a—e 对应  $N_3$ — $N_7$ )

为了更深入地探讨 Al 纳米线微观结构的尺寸依赖性,我们选择了  $k_2$  冷速下的一组 Al 纳米线作为研究对象,由于  $N_3$  纳米线在此冷却速率下发生了断裂,故仅对  $N_4$  至  $N_7$  纳米线进行了详细的分析和讨论.

图 3 给出了 Al 纳米线在从 1500 K 向 300 K 降温过程中的径向分布函数曲线. 由图中可以看出,在温度从 1500 K 降至 600 K 的过程中,四种纳米线的径向分布函数均呈现出液态所固有

的峰形,表明体系在这一温度区间处于液态. 而随着温度的进一步降低,  $N_4$ ,  $N_5$  和  $N_6$  纳米线径向分布函数的第二峰均在 500 K 时发生了劈裂,而径向分布函数的第二峰发生劈裂是典型的非晶态结构特征,这表明在降低到该温度时,体系转变成了非晶态结构. 而截面尺寸最大的  $N_7$  纳米线则在 500 K 时出现了明显的晶体结构的特征峰,表明其最终结构为晶态,这与图 1 和图 2 的分析结果是完全一致的.

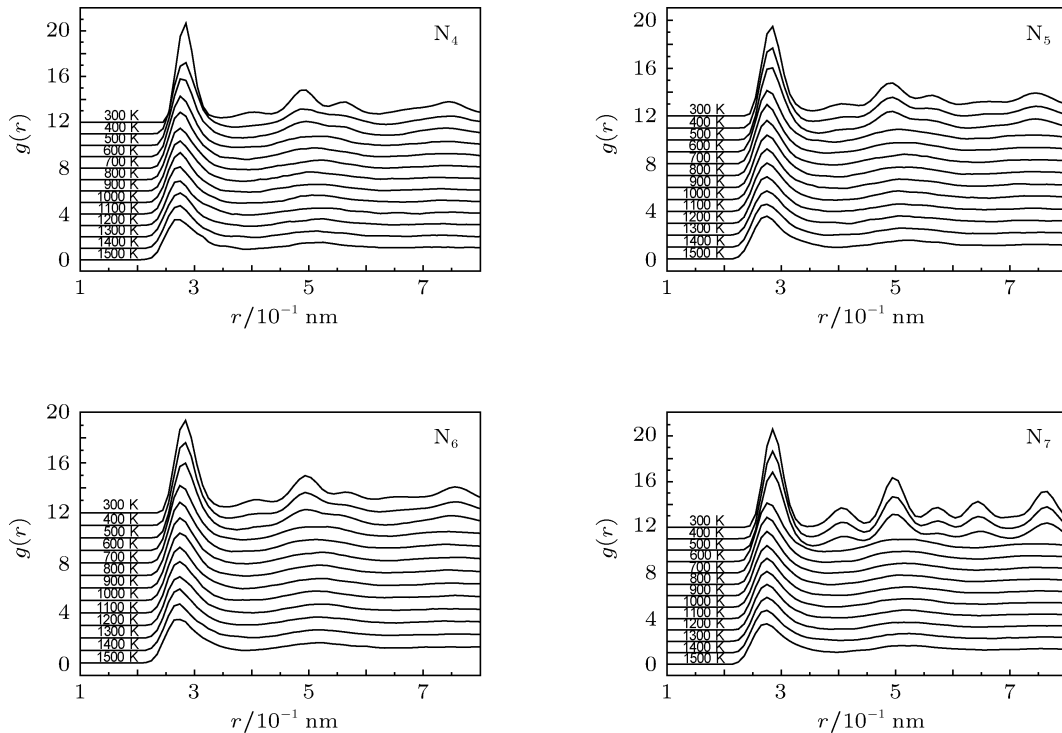


图 3 在  $k_2$  冷速下 Al 纳米线降温过程中的径向分布函数曲线

为了进一步分析原子团簇在 Al 纳米线凝固过程中的演化情况,我们应用了键对分析技术. 图 4 给出了体系中主要键对的相对数目随温度的变化情况. 1431 键对表征了体系在一定程度上的无序性. 由图 4(a) 可知,在 1500 至 600 K 的降温区间,1431 键对的相对数目随着温度的降低而逐渐升高,在 600 K 时达到了最高点,这表明在液态区域,温度越低,1431 键对的数目越多. 而在 600 至 500 K 的降温过程中,1431 键对的相对数目发生了陡降,尤其是截面尺寸最大的  $N_7$  纳米线降低的幅度最大,而截面尺寸最小的  $S_4$  纳米线降低的幅度最小.  $N_5$  和  $N_6$  纳米线尽管尺寸不同,但降低的幅度基本相当,且稍大于  $N_4$  纳米线而远小于  $N_7$  纳米线. 这表明,体系的无序性随着纳米线截面尺寸的增大而迅速减小. 与 1431 键对的变化类似,表征二

十面体的 1551 键对和表征缺陷二十面体的 1541 键对的相对数目在液态区域随着温度的降低而缓慢地升高(图 4(b)). 然而在温度降低到 600 K 以下时,1541 和 1551 键对的变化增呈现出很大的差别. 对于  $N_4$ ,  $N_5$  和  $N_6$  纳米线,1541 键对的相对数目在 600 至 500 K 的降温区间出现急剧上升,并在 400 K 时达到最高,然后稍有降低,在 300 K 时仍保持较高的含量. 与此正好相反,1551 键对的相对数目在 600 至 500 K 的温度区间发生陡降,并随着温度而降低而持续降低,300 K 时其含量小于 3%. 这表明,在这三种多壳结构的纳米线进入固态以后,由于纳米线一维空间的尺寸条件所限,体系中的二十面体会因缺陷的大量出现而迅速转化为缺陷二十面体. 而对于  $N_7$  纳米线,1551 键对的相对数目在 600 至 500 K 的温度区间发生

急剧下降,并在随后的降温过程中逐渐减小为0;而1541键对的相对数目则在600至300K的降温过程中迅速下降,至300K时约占3%.这表明, $N_7$ 纳米线中含有非常少的缺陷二十面体结构,但不含有二十面体结构.1421是fcc晶体的特征键对,而hcp晶体中含有等量的1421和1422键对.如图4(c)所示,1421和1422键对的相对数目在液态区域基本上保持不变,而进入固态以后则表现出明显的差别.对于 $N_4$ , $N_5$ 和 $N_6$ 纳米线,1422键对的相对数目随着温度的降低而略有降低;但对 $N_7$ 纳米线,则在600至500K的降温区间发生陡降,并在随后的降温过程中基本保持不变.1421键对的相对数目在600至500K的降温过程中出现急剧上升,并随着温度的继续降低而升高.其中 $N_4$ 纳米线上升的幅度最小;截面尺寸最大的 $N_7$ 纳米线则上升的最大,最终占体系的67%; $N_5$ 和 $N_6$ 纳米线上升的幅度基本相同.这表明, $N_7$ 纳米线的最终结构为fcc晶体结构,而在多壳结构的 $N_5$ 和 $N_6$ 纳米线的最终结构中,1421键对的相对数目约占30%,在液态和非晶态中大量存在的1431,1541和1551键对的总合也约占30%,这表明在这两个纳米线中,表征无序和二十面体结构的键对数目同表征有序晶体结构的键对数目达到了基本

相当的程度.而在三层壳螺旋结构的 $N_4$ 纳米线中,1421键对约占15%,而1431,1541和1551键对的总合则约占37%,这表明在这个纳米线中表征无序和二十面体序的结构占优.也就是说,随着纳米线截面尺寸的增加,表征无序性和二十面体序的键对数目在逐渐减少,而表征有序性的晶体结构的键对数目在逐渐增加.

### 4 结论

本文采用了经典的分子动力学方法,结合EAM作用势,对五种截面尺寸的Al纳米线在两种冷却速率下的凝固行为进行了计算机模拟研究,并应用了键对分析技术,系统地考察了原子团簇在液固相变过程中的演化情况.研究表明:Al纳米线的最终结构不仅与冷却速率有关,还具有非常明显的尺寸效应.在较快的冷却速率下,五种截面尺寸的Al纳米线均得到了多壳螺旋结构;而随着冷却速率的降低,截面尺寸最小的 $N_3$ 纳米线不稳定,在凝固过程中发生了断裂;并且,随着截面尺寸的不断增大,Al纳米线的最终结构由多壳螺旋结构过渡到类六边形多壳结构;当尺寸增大到 $7a_0 \times 7a_0$ 时则为规则的fcc晶体结构.从原子团

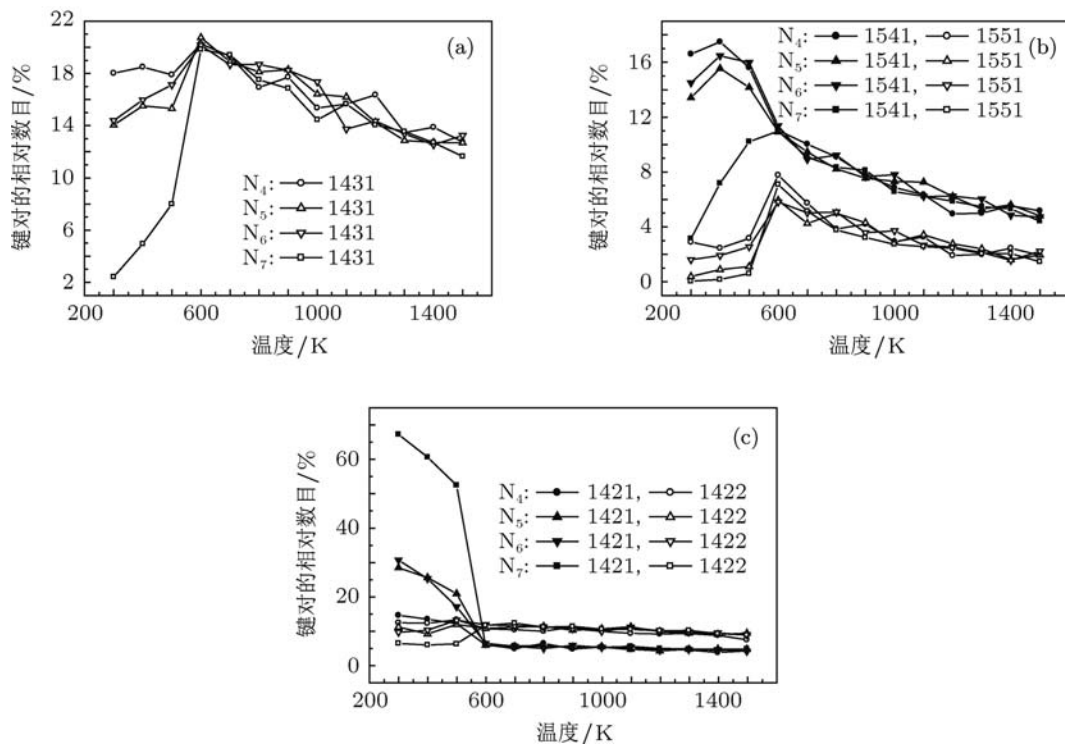


图4 在 $k_2$ 冷却下Al纳米线中主要键对的相对数目随温度的变化关系

簇的演化过程可知,随着纳米线截面尺寸的增加,表征无序性和二十面体序的键对数目在逐渐减少,而表征有序性的晶体结构的键对数目在逐渐增加.最后,截面尺寸较小的 Al 纳米线具有多壳螺旋结构的特征,且在一定的截面尺寸范围内可以稳定地存在. 而已有研究指出,这种多壳螺旋结构中传

导电子的量子传输在与量子设备相关的应用中有很重要的作用<sup>[23]</sup>. 因此,我们相信,这种截面尺寸较小、且比较稳定的多壳螺旋结构的 Al 纳米线可能在未来的量子设备中具有非常重要的潜在应用价值.

- 
- [1] Sarkar J, Khan G, Basumallick A 2007 *Bull. Mater. Sci.* **30** 271
- [2] Tian H C, Liu L, Wen Y H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1952 (in Chinese) [田惠忱, 刘丽, 文玉华 2010 物理学报 **59** 1952]
- [3] Lu H P, Han M G, Deng L J, Liang D F, Ou Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2090 (in Chinese) [陆海鹏, 韩满贵, 邓龙江, 梁迪飞, 欧雨 2010 物理学报 **59** 2090]
- [4] Sun W F, Li M C, Zhao L C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7291 (in Chinese) [孙伟峰, 李美成, 赵连城 2010 物理学报 **59** 7291]
- [5] Jing Y H, Meng Q Y 2010 *Physica B* **405** 2413
- [6] Alavi A, Mirabbaszadeh K, Nayebi P, Zaminpayma E 2010 *Comput. Mater. Sci.* **50** 10
- [7] Davila L P, Leppert V J, Bringa E M 2009 *Scripta Materialia* **60** 843
- [8] Yang Z Y, Lu Z X, Zhao Y P 2009 *Comput. Mater. Sci.* **46** 142
- [9] Peng C X, Gong J H, Wang L 2009 *Comput. Mater. Sci.* **46** 229
- [10] Zhang Z N, Liu M L, Li W, Geng C J, Zhao Q, Zhang L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S067 (in Chinese) [张宗宁, 刘美林, 李蔚, 耿长建, 赵骞, 张林 2009 物理学报 **58** S067]
- [11] Zhou G R, Gao Q M 2005 *Solid State Commun.* **136** 32
- [12] Zhou G R, Gao Q M 2006 *Solid State Commun.* **138** 399
- [13] Zhou G R, Gao Q M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1499 (in Chinese) [周国荣, 高秋明 2006 物理学报 **55** 1499]
- [14] Zhou G R, Li B Q, Geng H R, Teng X Y, Chen G L 2007 *Acta Phys. Cham. Sin.* **23** 1071 (in Chinese) [周国荣, 李蓓琪, 耿浩然, 滕新营, 陈广立 2007 物理化学学报 **23** 1071]
- [15] Wang B L, Yin S Y, Wang G H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2046
- [16] Wang B L, Yin S Y, Wang G H, Zhao J J 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L403
- [17] Wang B L, Wang G H, Zhao J J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235406
- [18] Li H, Pederiva F, Wang G H, Wang B L, 2003 *Chem. Phys. Lett.* **381** 94
- [19] Li H, Pederiva F, Wang G H, Wang B L 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 2214
- [20] Voter A F, Chen S P 1987 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **82** 175
- [21] Li L, Shao J L, Duan S Q, Liang J Q 2011 *Chin. Phys. B* **20** 046402
- [22] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [23] Kondo Y, Takayanagi K 2000 *Science* **289** 606

# Size effect on the freezing behavior of aluminum nanowires\*

Zhou Guo-Rong<sup>1)2)†</sup> Teng Xin-Ying<sup>1)</sup> Wang Yan<sup>1)</sup>  
Geng Hao-Ran<sup>1)</sup> Hur Bo-Young<sup>2)</sup>

1) (*Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials University of Jinan, Jinan 250022, China*)

2) (*i-Cube Center, School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, South Korea*)

(Received 10 May 2011; revised manuscript received 15 July 2011)

## Abstract

The freezing behaviors of Al nanowires with different section sizes and cooling rates are studied by using the classic molecular dynamics simulation via embedded atom potentials. In order to investigate the evolution of the local clusters in the transformation of Al nanowires, the pair analysis technique is employed. The simulation results indicate that the final structure of Al nanowires is strongly affected not only by cooling rate, but also by the size effect during solidification from liquid. At a rapid cooling rate, the final structures are all helical multi-shelled structures. However, at a slower cooling rate, the structure changes from helical multi-shelled to crystalline via near-hexagonal shell structure with the increase of section size except that the thinnest Al nanowires break down.

**Keywords:** nanowires, size effect, helical multi-shelled structure, pair analysis

**PACS:** 61.46.-w, 71.15.Pd, 61.50.Ks

---

\* Project supported by the Promotive Research Fund for Excellent Young and Middle-aged Scientist of Shandong Province, China (Grant No. BS2011CL004) and Key Subject (Laboratory) Research Foundation of Shandong Province, China.

† E-mail: mse\_zhougr@ujn.edu.cn