

文章编号: 1004-0609(2006)07-1161-05

铅纳米薄膜熔化温度尺寸效应的分子动力学研究^①

齐卫宏^{1, 2}, 汪明朴²

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 利用紧束缚分子动力学的方法研究厚度为 0.5~10.4 nm 自由表面铅纳米薄膜的熔化温度。结果表明, 铅纳米薄膜的熔化温度随着薄膜厚度的减小而降低, 定量的数值结果与热力学模型预测相一致。薄膜厚度大于 3 个原子层时才有确定的熔化温度, 而单原子层膜和双原子层膜在熔化前就已经破裂。对于自由表面的纳米薄膜, 薄膜的熔化从上下表面开始, 并逐渐向薄膜的中心逼近, 这不同于自由表面纳米粒子的熔化过程, 即先表层熔化后内部瞬间熔化。薄膜的熔化开始温度要低于熔化结束温度, 这和相应块体材料的熔化温度明显不同。

关键词: 铅纳米薄膜; 熔化温度; 尺寸效应

中图分类号: TG 111.5

文献标识码: A

Molecular dynamic study on size dependent melting temperature of Pb nanofilms

QI Wei-hong^{1, 2}, WANG Ming-pu²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University,
Zhenjiang 212013, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083 China)

Abstract: The tight-binding molecular dynamics method was used to study the size dependent melting temperature of Pb nanofilms with thickness of 0.5~10.4 nm. The results show that the melting temperature of Pb nanofilms decreases with decreasing the film thickness, and the simulated results are consistent with the predictions of thermodynamic model. The Pb films with more than 3 atomic layers have specified melting temperature, but not for these with less than 3 atomic layers. The melting of nanofilms starts from the surface and then approaches to the center of the films, which is different from those of nanoparticles with free surface (the surface shell melts first, and then the interior core melts instantaneous). Furthermore, the temperature of finishing melting is higher than that of beginning, which is different from those of the corresponding bulk materials.

Key words: Pb nanofilms; melting temperature; size effect

实验^[1-4]和理论^[5-8]研究证明, 纳米微粒的熔化温度依赖于微粒尺寸。对于自由表面纳米微粒, 其熔化温度随着微粒尺寸的减小而降低^[1-3]; 对于镶

嵌在高熔点基体中并与基体形成共格或半共格界面的纳米微粒, 其熔化温度随着微粒尺寸的减小而升高^[4]。一般认为, 纳米微粒熔化温度的变化主要来

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50401010)

收稿日期: 2006-02-16; 修订日期: 2006-04-25

通讯作者: 齐卫宏; 电话: 0511-5856821; E-mail: weihong.qi@gmail.com

自于其大的表面积/体积比。对于块体材料来说,表面积/体积之比很小,对材料结合能等性能的影响可以忽略;但对于纳米微粒来说,表面积/体积之比随着微粒尺寸的减小而增大,对于微粒性能的影响则不能忽略。

纳米薄膜在现代工业中有着非常广泛的用途^[9~11],因此,薄膜的热稳定性问题显得尤为重要。纳米薄膜属于二维纳米材料,其表面积/体积之比也随着薄膜厚度的减小而增大,这就暗示了纳米薄膜的熔化温度也依赖于薄膜厚度。研究表明,自由表面或近自由表面的 Pb^[12]、In^[13]等薄膜的熔化温度随着膜厚度的减小而降低;但对于镶嵌在高熔点基体中并与基体形成共格或半共格界面的 Pb 纳米薄膜,其熔化温度随着薄膜厚度的减小而升高,出现过热现象^[14]。在目前情况下,制备几个纳米厚的薄膜并精确表征其热力学性能仍有比较大的困难,但恰恰在这个尺寸区间,薄膜的热力学性能对于厚度的依赖性特别强。显然,深入了解几个纳米厚的薄膜的熔化过程对于纳米薄膜的制备和应用具有重要的意义。

本文作者利用分子动力学的方法模拟自由表面 Pb 纳米薄膜的薄膜熔化过程,研究熔化温度与薄膜厚度的依赖关系,并将模拟结果与热力学模型进行比较。研究结果将有助于人们从原子层次了解纳米薄膜的熔化特性与热力学稳定性。

1 模拟方法

本研究利用 Materials Explorer 分子动力学软件包(该软件由 Fujitsu 公司开发),选用软件势函数库中的紧束缚势函数,并采用正则系综(NVT)进行模拟。Pb 纳米薄膜的初始构形是由理想 Pb 晶体沿[001]方向取不同数量的原子层形成。本研究的纳米薄膜的原子层数为 3、4、6、8、10、12、14、16、18、20、24、28、32、36 和 42 层,每一原子层有 50 个原子(50 乘以原子层数为薄膜的总原子数),面积为 2.475 nm × 2.475 nm,相应的薄膜厚度范围为 0.495 ~ 10.383 nm(表 1)。薄膜表面的晶面指数为(001)。在[100]和[010]方向采用周期性边界条件,而在[001]方向为自由边界(表示薄膜的表面)。模拟步长为 3 fs。在 298 K 运行 2 000 步,使晶格弛豫;然后在运行 48 000 步使体系的温度从 298 K 升高至 700 K。每 10 步记录一次模拟参量的数值。

表 1 不同尺寸 Pb 纳米薄膜的熔化温度

Table 1 Melting temperature of Pb nanofilms with different thicknesses

Number of atomic layer	Film thickness/nm	Simulated melting temperature/K
2	0.495	
3	0.743	
4	0.990	402
6	1.485	467
8	1.980	490
10	2.475	519
12	2.970	525
14	3.465	534
16	3.960	540
18	4.455	548
20	4.950	553
24	5.940	559
28	6.930	568
32	7.920	572
36	8.910	580
42	10.383	584

2 结果与讨论

模拟结果表明,当 Pb 薄膜只有 2 层(0.495 nm)或 3 层原子(0.743 nm)时,其能量随着温度的升高而增大,没有发生突变,这说明 2 层或 3 层原子的 Pb 薄膜没有确定的熔化温度(0.743 nm Pb 薄膜的能量曲线如图 1 所示),能量随温度的升高线性增大(能量在一条直线附近波动),而能量没有突变。但是,当 Pb 薄膜的原子层数大于 3,能量曲线随着温度的升高会发生突变。图 1 中的“A”和“B”分别表示 4 层原子(0.990 nm)和 10 层原子(2.475 nm)薄膜的能量突变点,这是因为,“A”和“B”之前,能量在分别在两条直线附近波动,薄膜基本保持晶态结构,但在“A”、“B”点,直线的斜率发生变化,说明纳米薄膜开始熔化,在“C”、“D”点,直线的斜率再次发生变化,说明熔化结束,薄膜已经是液态。具有确定的熔化温度是晶体材料的一个特征,因此,2 层和 3 层原子的 Pb 薄膜的初始构形虽然也是从理想的晶体中截取,但是,在热力学平衡状态下,其稳定的结构是非晶态。因此,对于 Pb 纳米薄膜来说,存在一个晶态和非晶态的临界尺寸,从本文模拟的结果来看,这个尺寸大约为 1 nm(约为 4 个原子层)。在纳米微粒系统中也有类似的结

构变化。Kim 等^[15] 研究发现, 随着微粒尺寸的增大, Mo 纳米微粒的热力学稳定结构从非晶到 FCC 晶态结构, 再到 BCC 晶态结构。这种现象说明, 纳米薄膜和纳米微粒都属于低维材料, 很多现象比较类似。

图 2 所示为 10 个原子层(2.475 nm) Pb 薄膜在熔化过程中沿[100]方向的原子投影图像。可以看出, 初始组态为理想的晶态(也就是初始设定的结构, 其原子组态与理想的晶体相同, 图 2(a))。当系统在 298 K 弛豫后, 原子在平衡位置振动(图 2(b)), 相应的对偶分布函数如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 298 K 弛豫后的 Pb 薄膜的对偶分布函数图像中有很尖锐的峰, 这说明弛豫后 Pb 薄膜在热力学平衡态的结构仍然是面心立方结构(FCC)。

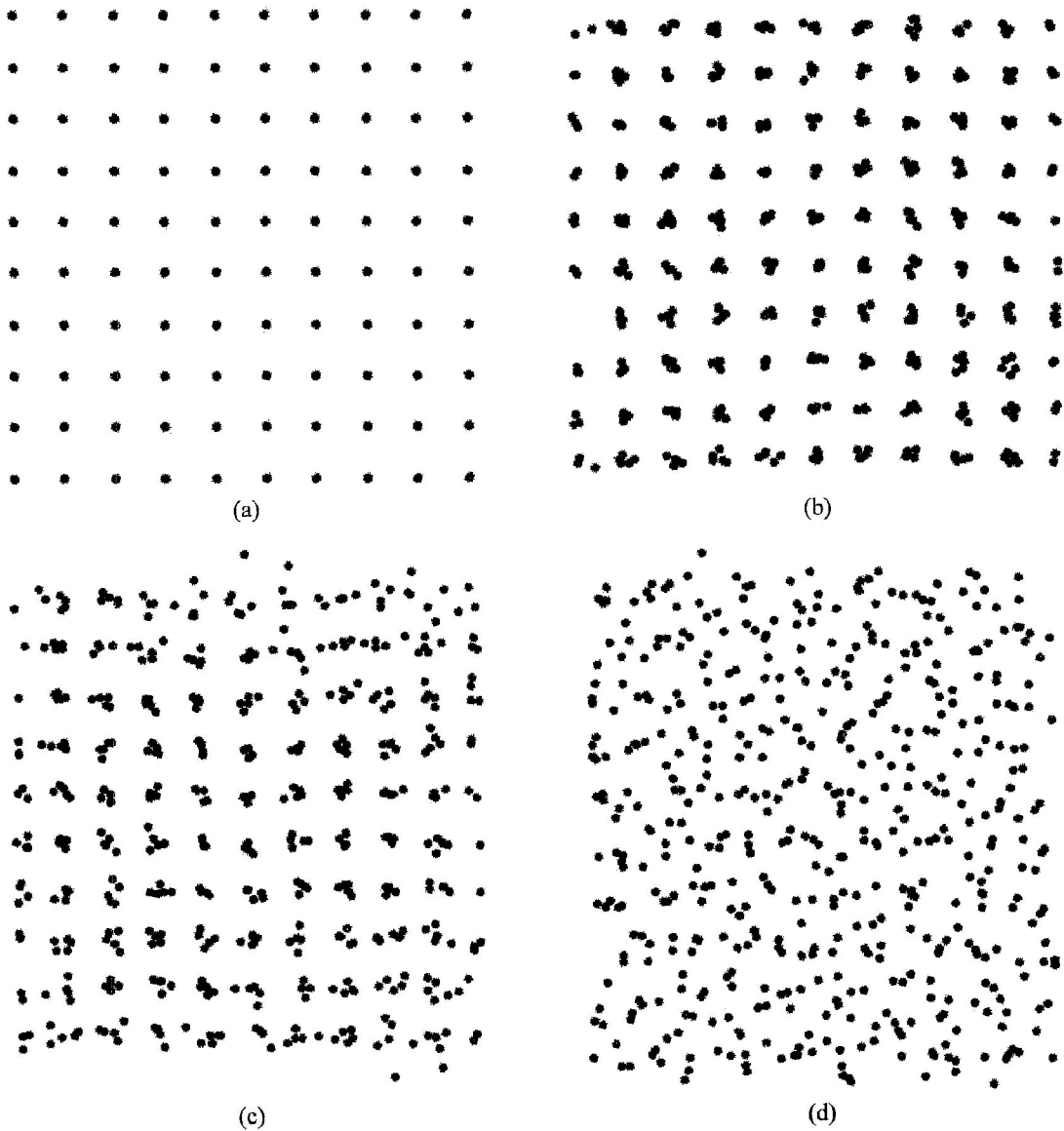


图 2 10 层原子 Pb 纳米薄膜熔化过程中的原子组态图

Fig. 2 Snapshots of Pb nanofilms of 10 atomic layers during melting
(a) —Initial configuration without relaxation; (b) —Atomic configuration at 298 K after relaxation;
(c) —Atomic configuration at 519 K; (d) —Atomic configuration at 546 K

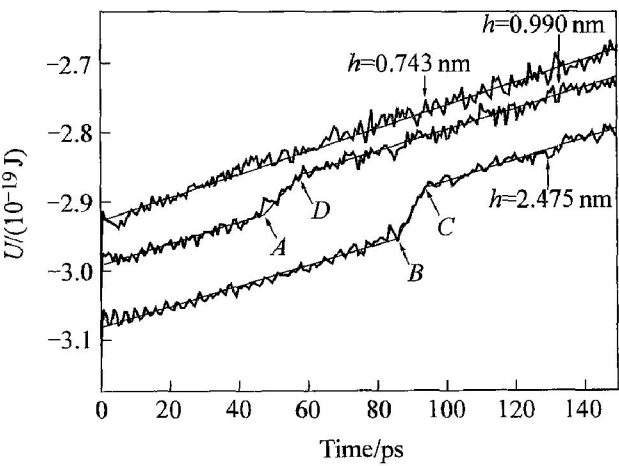


图 1 不同厚度 Pb 纳米薄膜在升温过程中的能量变化
Fig. 1 Energy variation of Pb nanofilms with different thicknesses during temperature increasing

将体系的温度从 298 K 升高至 519 K。如上所述, 519 K 正好是熔化开始温度, 相应的原子组态如图 2(c) 所示。与 298 K 时原子组态不同的是, 519 K 时表面原子在[100]和[010]方向的长程有序消失, 但此时内部原子仍然在其平衡位置振动, 振幅明显增大。从图 1 所示的能量曲线来看, 薄膜也是从 519 K 开始熔化, 这和原子组态图所示的一致。显然, 薄膜的熔化是从表面开始, 并逐渐向薄膜中心延伸。换句话说, 薄膜随着温度的升高, 表面开始无序化, 然后, 内部逐渐无序化。519 K 时薄膜的对偶分布函数如图 3 所示, 与 298 K 时的函数图像相比, 第 1 峰高度降低, 而其余的峰几乎消失。由于对偶分布函数给出的是平均的图像, 峰的变化说明薄膜的长程有序消失, 而短程有序仍然和 298 K 时相近。Xiao 等^[16]模拟了纳米微粒的熔化, 研究表明, 纳米微粒的熔化也是从表面开始, 但是纳米微粒的熔化可以分为先表面熔化而后内部瞬间熔化, 这不同于纳米薄膜的表面熔化逐渐相内部扩展的过程有所不同。

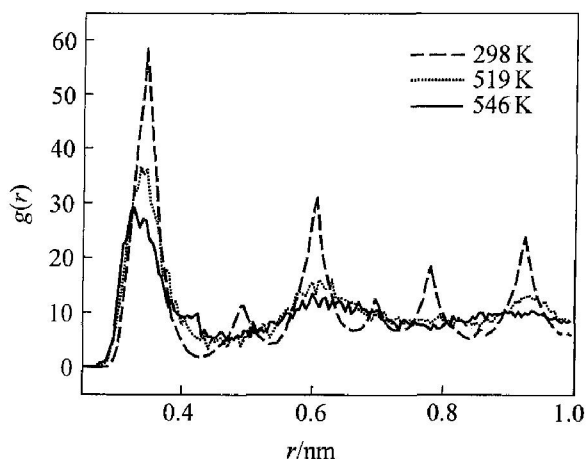


图 3 10 层原子纳米薄膜在不同温度时的对偶分布函数

Fig. 3 Pair correlation function of Pb films with 10 atomic layers at different temperatures

图 2(d) 所示为 10 个原子层的薄膜在 546 K 时的原子组态, 相当于能量曲线(图 1)中“C”点所示, 相应的对偶分布函数如图 3 所示。546 K 时, 薄膜中的原子完全无序。对于块体材料来说, 熔化温度是一个常数, 在熔化过程中没有变化; 但对于纳米薄膜来说, 熔化过程中温度仍然上升。这个现象说明, 纳米薄膜由于受到大的表面积/体积之比的影响, 其熔化特性已经不同于块体材料。另外, 从对偶分布函数来看, 546 K 时曲线的第一峰与 519 K 时第一峰相似, 也就是固态在即将熔化时第一近邻与液态的第一近邻类似, 因此, 凡是依赖于第一近

邻的物理性能, 在熔化过程中几乎不会发生变化。

厚度在 0.99 nm 至 10.383 nm 范围内的 Pb 薄膜的熔化温度列于表 1, 并绘制于图 4。与纳米微粒的性能类似, 自由表面 Pb 纳米薄膜的熔化温度随着薄膜厚度的减小而降低。类似于纳米微粒, 纳米薄膜温度的降低同样可以用依赖于微粒尺寸的表面积/体积之比来解释。下面, 将本文的模拟结果与作者先前提出的热力学模型^[17]计算结果进行比较。热力学模型的基本思路介绍如下。

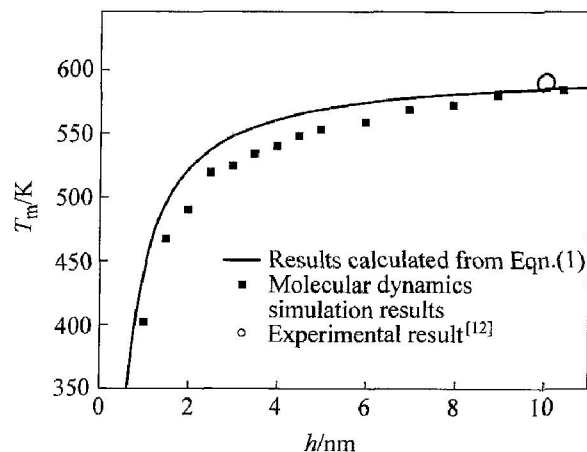


图 4 Pb 纳米薄膜熔化温度与薄膜厚度的关系

Fig. 4 Melting temperature of Pb nanofilms as function of film thickness

通过考虑纳米晶表面原子与内部原子对于结合能的不同贡献, 纳米晶的原子结合能(E_p)可以写为 $E_p = E_b [1 - N/(2n)]$ ^[14] (式中 E_b 为相应块体材料的结合能, N 和 n 分别为表面原子数和纳米晶的总原子数)。由于结合能和熔化温度都可以描述材料结合键的强弱, 若材料在熔化前没有发生相变, 则熔化温度和结合能近似具有线性关系, 因此, 纳米晶的熔化温度(T_{mp})也应有相类似的关系式^[5], 即 $T_{mp} = T_{mb} [1 - N/(2n)]$, 式中 T_{mb} 为相应块体材料的熔化温度。对于盘形纳米微粒来说, $N/n = 3/4 \cdot d \cdot [1/h + 2/l]$ (式中 d 为原子直径, h 为厚度, l 为直径), 如果 $l \gg h$, 盘形纳米微粒就变为纳米薄膜, 也就有 $N/n = (4/3) \cdot d/h$ 。因此, 纳米薄膜熔化温度的热力学计算式为^[17]

$$T_{mp} = T_{mb} \left[1 - \left[\frac{2}{3} \right] \frac{d}{h} \right] \quad (1)$$

块体 Pb 晶体的熔化温度和原子直径分别为 600.7 K^[18] 和 0.387 0 nm (利用原子体积计算得到)^[19], 将这两个数据代入式(1), 就可以计算出纳米薄膜熔化温度与薄膜厚度的依赖关系, 计算结果如图 4 所示。显然, 本文的模拟结果和热力学模型

的计算结果符合得比较好, 这说明了两个问题: 一是证明了本文建立的热力学模型能够预测纳米薄膜熔化温度的尺寸效应; 二是表明了纳米薄膜熔化温度的降低来自于大的表面积/体积比(因为热力学模型就是建立在考虑纳米晶表面积/体积比基础之上的)。作为比较, 图 4 中也给出了 10.0 nm 厚 Pb 薄膜熔化温度的实验数据。可以看出, 实验值和模拟数据的变化趋势基本一致。另外, 模拟结果和模型预测结果仍有少许差异, 主要原因可能是热力学模拟没有考虑晶格弛豫, 而分子动力学模拟过程充分考虑了晶格弛豫。

另外, 从本研究结果可以看出, 自由表面纳米薄膜熔化温度的降低主要是由于表面效应引起的。对于非自由表面纳米薄膜(镶嵌在高熔点基体中的纳米薄膜)的熔化温度, 其表面原子与基体原子成键, 根据热力学模型预测, 其熔化温度将随着薄膜厚度的减小而升高, 表现出过热现象^[8]。

3 结论

1) 自由表面 Pb 纳米薄膜的熔化温度将随着薄膜厚度的减小而降低, 且熔化温度的降低主要来自于大的表面积/体积之比。

2) 2 层或 3 层原子的 Pb 纳米薄膜在热力学平衡时是非晶结构, 没有固定的熔化温度; 4 层原子以上的 Pb 薄膜在热力学平衡时是晶态结构, 有固定的熔点。

3) Pb 纳米薄膜的熔化开始温度低于熔化结束温度; 熔化从表面开始, 并逐渐趋近于薄膜中心, 这不同于纳米微粒的先表面熔化而后内部瞬间熔化过程。

REFERENCES

- [1] Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1954, 9(3): 359 - 363.
- [2] Ohashi T, Kuroda K, Saka H. In situ electron microscopy of melting and solidification of indium particles embedded in an iron matrix[J]. Philosophical Magazine B, 1992, 65(5): 1041 - 1052.
- [3] Sasaki K, Saka H. In situ high-resolution electron microscopy observation of the melting process of In particles embedded in an Al matrix[J]. Philosophical Magazine A, 1991, 63(6): 1207 - 1220.
- [4] Sheng H W, Ren G, Peng L M, et al. Superheating and melting-point depression of Pb nanoparticles embedded in Al matrices[J]. Philosophical Magazine Letters, 1996, 73(4): 179 - 186.
- [5] Nanda K K, Sahu S N, Behera S N. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems[J]. Physical Reviews A, 2002, 66(1): 13208.
- [6] Jiang Q, Zhang S, Zhao M. Size-dependent melting point of noble metals[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82(1): 225 - 227.
- [7] Qi W H, Wang M P, Zhou M, et al. Surface area-difference model for thermodynamic properties of metallic nanocrystals[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2005, 38(9): 1429 - 1436.
- [8] Qi W H, Wang M P. Size and shape-dependent superheating of nanoparticles embedded in a matrix[J]. Materials Letters, 2005, 59(18): 2262 - 2266.
- [9] Goldstein A N. The melting of silicon nanocrystals: Submicron thin-film structures derived from nanocrystal precursors[J]. Applied Physics A—Materials Science & Processing, 1996, 62(1): 33 - 37.
- [10] Pauchard L, Bonn D, Meunier J. Dislocation-mediated melting of a two-dimensional crystal[J]. Nature, 1996, 384(6605): 145 - 147.
- [11] Chiu R L, Chang P H. Thickness dependence of refractive index for anodic aluminium oxide films[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16(2): 174 - 178.
- [12] Tsuboi T, Seguchi Y, Suzuki T. The melting temperature of thin lead films[J]. Journal of The Physical Society of Japan, 1990, 59(4): 1314 - 1321.
- [13] Krausch G, Detzel T, Bielefeldt H, et al. Growth and melting behavior of thin films on Ge(100)[J]. Applied Physics A—Materials Science & Processing, 1991, 53(4): 324 - 329.
- [14] Akhter J I, Jin Z H, Lu K. Superheating in confined Pb(110) films[J]. Journal of Physics—Condensed Matter, 2001, 13(35): 7969 - 7975.
- [15] Kim H K, Huh S H, Park J W, et al. The cluster size dependence of thermal stabilities of both molybdenum and tungsten nanoclusters[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 354(1-2): 165 - 172.
- [16] Xiao S F, Hu W Y, Yang J Y. Melting behaviors of nanocrystalline Ag[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43): 20339 - 20342.
- [17] Qi W H. Size effect on melting temperature of nanosolids[J]. Physica B—Condensed Matter, 2005, 368(1-4): 46 - 50.
- [18] Seitz F, Turnbull D. Solid State Physics[M]. Academic Press, 1964. 326.
- [19] Kittel C. Introduction to Solid State Physics[M]. 7th ed. New York: Wiley, 1996. 173.

(编辑 陈爱华)