

包覆镍膜的银粒子过热与熔化的分子动力学模拟及实验研究*

徐枫亭 钟 健 金朝晖 卢 柯

(中国科学院金属研究所快速凝固及非平衡国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 采用分子动力学及镶嵌原子势模拟了包覆于 Ni 膜中的球形 Ag 粒子(含 3055 个原子)的熔化行为. 发现 Ag 粒子与 Ni 膜可形成半共格界面, 从而抑制了粒子的表面熔化, 使其熔点升高至 1330 K, 即相对 Ag 的平衡熔点((1230 ± 15) K)过热 100 K, 而比相应的自由粒子的熔点约高 290 K. 熔化以非均匀形核方式从有缺陷的局部界面处开始, 并向粒子内部推进. 采用热分析方法, 在熔体激冷制备的 Ag/Ni 条带中观察到平均粒径为 30 nm 的 Ag 粒子的过热度为 70 K. 分析表明, 用非均匀形核熔化理论可以很好地解释 Ag 粒子的过热行为.

关键词 过热与熔化 半共格界面 非均匀形核熔化理论 分子动力学模拟 高温差示扫描量热仪

低维材料具有广泛的潜在应用前景, 对其结构及热稳定性的认识日趋重要^[1]. 一般而言, 自由粒子熔点随尺寸减小呈降低趋势, 如直径为 5 nm 的 Au 粒子, 其实测熔点为 Au 晶体平衡熔点的 82.3%^[2]. 最近发现, 如果粒子表面受到适当的约束, 如将其镶嵌于某种高熔点基体中或包覆高熔点金属膜, 其熔点可以高于平衡熔点, 而且随尺寸减小会大幅度提高^[3,4], 这为提高纳米器件及导线的耐高温性提供了借鉴. 分析表明, 实现粒子过热需具备以下条件: (i) 粒子与基体之间无互扩散; (ii) 基体熔点应高于粒子熔点; (iii) 粒子/基体间存在共格或半共格界面. 其中, 稳定的共格或半共格界面的存在是导致过热的关键因素. 因为根据 Lindemann 准则^[5], 界面原子热振动只有在界面匹配良好时才能受到有效的抑制, 从而产生过热.

熔化通常起始于表面^[1], 但从实验上直接观察粒子微观熔化过程是非常困难的, 因此, 对过热粒子而言, 熔化起始于界面还是粒子内部至今尚不完全清楚. 分子动力学(molecular dynamics, 简称 MD)技术使得从原子层次来研究这一问题成为可能^[6]. 本文选择了含有 3055 个原子的球形 Ag 粒子作为模拟对象, 研究了其熔化和过热行为. 此外, 作为对比, 采用热分析方法研究了镶嵌于 Ni 基体的 Ag 纳米粒子的过热和熔化行为.

1 模拟方法

我们采用镶嵌原子方法(embedded atom method, 简称 EAM)获得 Ag-Ni 原子间相互作用势.

2000-04-19 收稿, 2000-10-30 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 59801011, 59841004)和科学技术部(G1999064505)及德国 Max Planck 学会资助项目

对含 N 个原子的 EAM 体系,其总能量为^[7,8] .

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f_j(r_{ij}). \quad (2)$$

镶嵌项 F 和电子密度 f 及双体相互作用 Φ 采用文献[9]中给出的表达式. 对 Ag-Ni 二元合金,由已知同类原子相互作用 Φ^{AgAg} , Φ^{NiNi} 可定义 Ag-Ni 异类原子的双体相互作用势. 一般假设 Φ^{AgNi} 是 Φ^{AgAg} 和 Φ^{NiNi} 简单的代数或几何平均^[7]. 采用代数平均值得到合金势

$$\Phi^{\text{AgNi}} = \Phi^{\text{NiAg}} = \frac{1}{2} (\Phi^{\text{AgAg}} + \Phi^{\text{NiNi}}). \quad (3)$$

通过计算可得到 $\text{Ag}_{50}\text{Ni}_{50}$ 固溶体的混合热约为 0.654 eV, 与 Miedema^[10] 模型计算值 0.581 ~ 0.705 eV 吻合很好, 表明(3)式可以合理计算 Ni-Ag 相互作用. 另外, 利用固液相共存的原理^[11] 计算了 Ag 晶体的平衡熔点 T_0 为 (1230 ± 15) K, 和实验结果 1234 K 相吻合. 这亦表明 Ag 的 EAM 相互作用势具有较高的准确度.

Ag 粒子的热膨胀系数可通过粒子直径随温度变化而得到. 粒子半径定义为

$$R_i = \frac{8 \sqrt{I_i / \pi N m}}{3}, \quad i = x, y, z. \quad (4)$$

其中, I_i 为转动惯量, N 为粒子总数, m 为原子质量. 由于可近似认为粒子是球形, 所以 R_x , R_y 和 R_z 几乎相等, 由此可定义粒子平均直径

$$d = 2(R_x R_y R_z)^{1/3}. \quad (5)$$

在分子动力学模拟中采用微正则系综统计平均(即绝热分子动力学)及五阶预报-校正算法. 时间步长设为 2×10^{-15} s, 升温速率约为 5×10^{11} K/s. 由于采用自由边界条件, Ag 粒子可随温度变化自动调整其形状及尺寸.

2 模拟结果

用一个较小球形 Ag 粒子替换掉较大球形 Ni 粒子的芯部原子即可得到被 Ni 膜包覆的 Ag 粒子. 同时使 Ag 与 Ni 晶格满足简单的平行取向关系, 如 $\text{Ag}[100]//\text{Ni}[100]$, $\text{Ag}[111]//\text{Ni}[111]$. 粒子初始构型包括 3055 个 Ag 原子(芯部)和 10952 个 Ni 原子(膜). Ag 与 Ni 之间最小距离设为 0.2 nm 以保证 Ag 原子有足够空间进行弛豫. 实际上, Ag 粒子并不是严格球形, 其表面还包含很多小面, 如 $\{100\}$, $\{110\}$ 和 $\{111\}$.

首先, 在 300 K 下弛豫 100000 步以使体系趋于平衡状态. 图 1(a)给出了弛豫后的构型. 为消除热振动及热涨落效应, 我们已采用能量最小化方法对体系进行了“淬火”处理. 从图中可清晰地看到粒子与膜已形成良好的半共格界面. 由于 Ag 和 Ni 之间存在晶格错配度(约 16%), Ag 粒子的晶格发生了畸变. Ni 膜很薄而且具有自由表面, 所以在半共格界面形成过程中产生的弹性应变能会通过 Ni 中形成位错而得到部分松弛. 未释放的应变能仍可能储存在 Ag/Ni 界面的缺陷区.

通过记录能量-温度(E - T)曲线(图 1(b))可表征粒子的熔化过程. 为便于比较, 我们同时模拟了自由 Ag_{3055} 粒子的熔化行为. 在相转变以前, 原子的内能随温度呈线性上升趋势. 对于

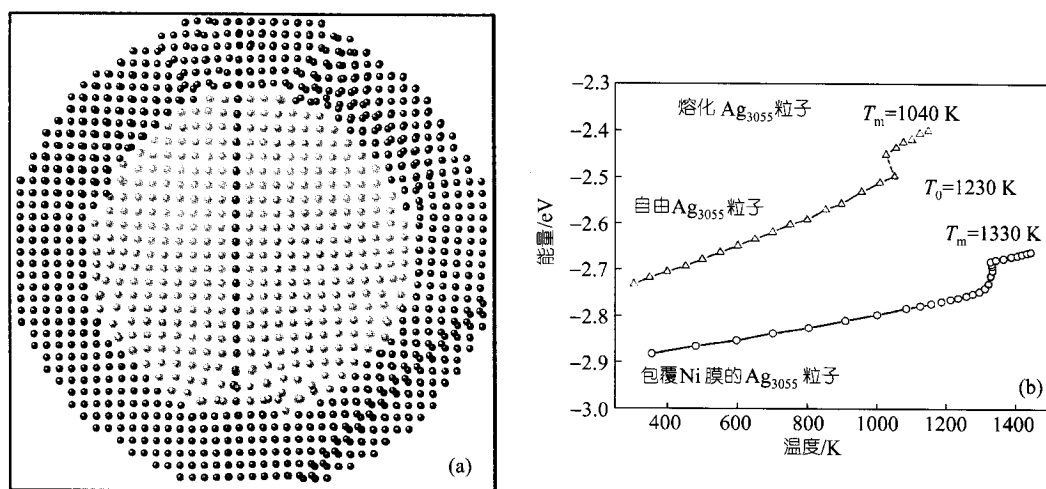


图1 300 K等温弛豫后的原子构型截面图(a)和平均原子内能-温度曲线(b)

包覆的 Ag 粒子,其平均原子内能小于自由 Ag 粒子,且斜率亦小. 随着温度升高,在 $E-T$ 曲线上有明显的突变,这表明粒子已经熔化,且熔化为一级相变. 包覆 Ag 粒子的熔点为 1330 K,比自由 Ag 粒子熔点(1040 K)高 290 K,比金属 Ag 晶体平衡熔点(1230 K)高 100 K. 也就是说,采用分子动力学模拟方法我们对包覆 Ni 膜的 Ag 粒子实现了 100 K 的过热. $E-T$ 曲线中在熔点处出现了回复(即能量升高时温度反而降低),这是因为对整个体系采用了绝热条件,而熔化是一个很强的吸热过程,则熔化时体系将部分动能转变为部分潜热,致使温度下降. 当整个粒子完全熔化后,温度则又会随着内能升高而上升.

为了观察熔化的微观过程,图 2 给出了过热 Ag 粒子在 4 种不同温度下原子构型的横截面图. 我们通过能量最小化对其进行了适当的淬火处理. 图 2(a) ~ (d) 的能量变化分别为 -2.73, -2.69, -2.685 和 -2.68 eV,对应的温度则为 1322, 1335, 1333 和 1328 K. 在 1322 K, Ag 粒子仍保持晶态;随着温度升高,熔化从界面缺陷处开始形核并向内推进;温度进一步升高,液相核即可自发长大,形成液-固相界,并向粒子另一端推移. 在液相长大的过程中,固液界面并不以单纯的球面方式推移,在 Ag/Ni 界面处推移更快(图 2(c)). 另外,当 Ag 粒子熔化时,靠近 Ni 的两层 Ag 原子仍具有晶格排列,这是典型的异相液固界面层化效应. 由此可得,粒子熔化时,系统应获得足够的形核功以在一些高能界面处(界面处的缺陷)形成液相核,并且要有足够的驱动力使液相核长大. 由于半共格界面的存在,包覆粒子的熔化必须在较高的温度下才能发生. 对自由粒子来说,表面原子能量很高,熔化可在低于平衡熔点的温度下进行.

为进一步理解包覆粒子及自由粒子熔化行为的差异,本文计算了不同温度下粒子的直径;为了作比较,还模拟了理想单晶体 Ag 的过热与熔化行为(采用零压分子动力学及三维周期性边界条件). 在这个单晶体中选取了一个含有 3055 个原子的球形粒子,也计算了其直径变化. 显然,这个粒子的膨胀行为代表着大块 Ag 金属的膨胀. 计算结果如图 3 所示. 自由粒子的直径最小,这符合实验及其他分子动力学观察到的自由表面收缩效应. 在温度低于 800 K 时,与其他两种情况相比,包覆粒子的直径变化有较大不同. 300 K 时,包覆粒子直径为 4.65 nm,而

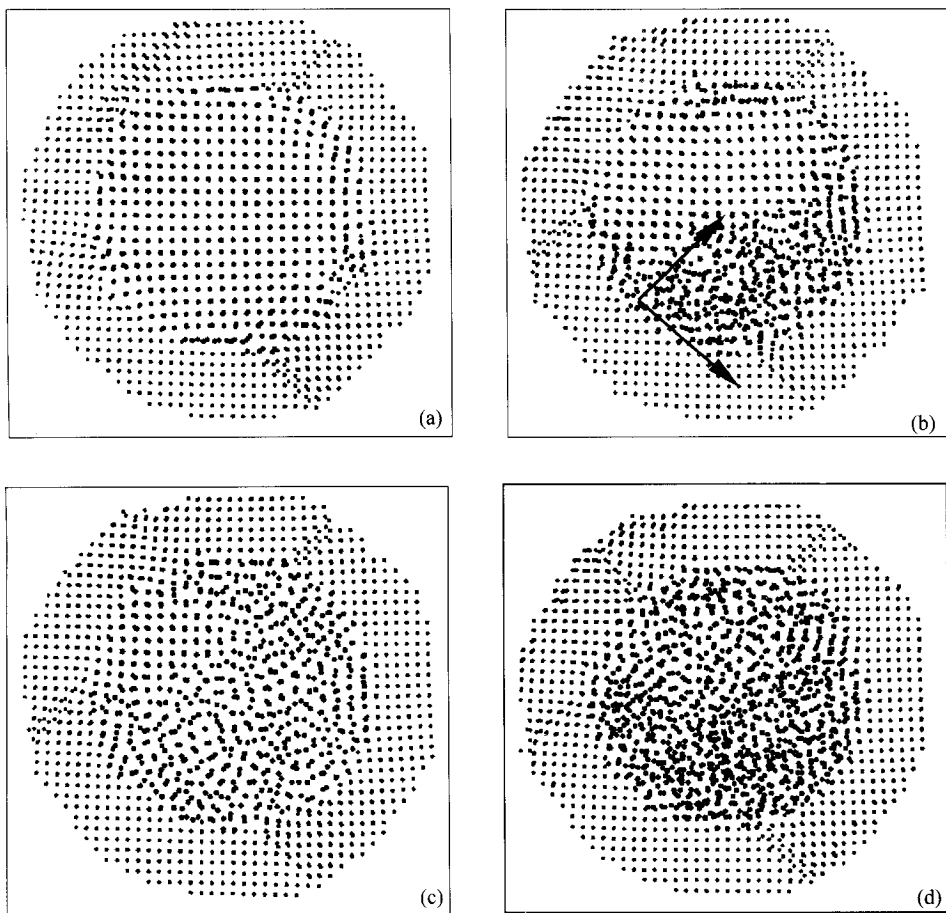


图 2 不同温度下包覆 Ni 膜的 Ag 粒子的原子截面构型图

自由粒子直径为 4.60 nm, 这说明在形成低能量的半共格界面中, Ag 粒子的平均直径稍微膨胀. 当整个粒子熔化后, 继续升温, 三者的膨胀行为区别不大.

由图 3 可进一步计算出相应体系的线性热膨胀系数. 低温 (≤ 800 K) 时, 大块 Ag, Ni 的热膨胀系数分别为 13.8×10^{-6} 和 $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 包覆 Ag 粒子的热膨胀系数为 $11.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 小于晶体 Ag 的热膨胀系数, 大于晶体 Ni 的热膨胀系数. 自由 Ag 粒子的热膨胀系数最大, 为 $18.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3 实验研究

纯度为 99.95% 的镍和 99.99% 的银按 9:1 (质量比) 配比, 在水冷铜坩锅中经电弧熔炼成合金锭. 在氩气保护下, 采用单辊激冷设备将合金锭重熔后甩成条带. 辊速为 25 m/s. 条带宽为 2~3 mm, 厚度为 30~40 μm . 样品结构经过透射电子显微镜和 X 射线衍射定量分析, 发现 Ag 和 Ni 互不相溶, Ag 粒子均匀地分布在 Ni 基体中. Ag 粒子的尺寸分布为 10~45 nm, 平

均粒径为 30 nm. 少部分 Ag 粒子形状规则, 与基体形成低能界面; 大部分 Ag 粒子则为无规则界面的粒子.

采用高温差示扫描量热仪 (DSC 404 C, Netzsch 公司) 对 Ag 的熔化行为进行了研究. 实验的温度范围为 323 ~ 1473 K, 升温速率为 20 K/min, 氩气流量为 75 mL/min. 为了清楚地观察到过热现象, 样品质量选为 198.46 mg. 量热仪经纯 In, 纯 Au 和纯 Ni 校温. 图 4 为升温过程中样品的热分析曲线. 曲线上有两个明显的吸热峰. 第 1 个峰 (T_{m1}) 的起始温度为 1234 K, 峰值温度为 1238 K, 它对应着 Ag 粒子的平衡熔化峰. 第 2 个峰 (T_{m2}) 的峰值温度为 1308 K. 这个峰值温度比第 1 个吸热峰的峰值温度高了 70 K, 比 Ag 的热力学平衡熔点高了 74 K. 也就是说在 Ag/Ni 样品中实现了 Ag 的过热, 其过热度至少为 70 K. 利用原位 X 射线衍射实验也证实了 Ag 粒子可以大幅度过热^[12].

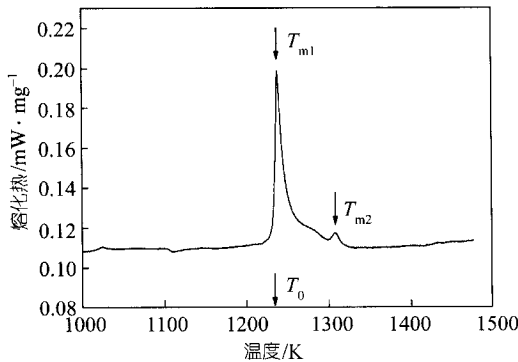


图 4 升温速率为 20K/min 时 Ag/Ni 条带样品中 Ag 纳米粒子的熔化热分析曲线

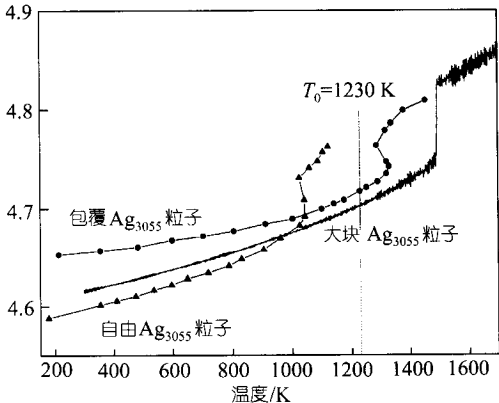


图 3 不同状态下的 Ag₃₀₅₅ 粒子的直径-温度曲线

如前所述, 与基体具有共格或半共格界面的规则粒子才有可能大幅度的过热. 所以第 1 个峰可能主要来源于样品中无规则 Ag 粒子的熔化吸热, 第 2 个峰则来源于样品中规则 Ag 粒子的熔化吸热. 比较两个吸热峰的面积, 第 1 个峰的面积明显要大于第 2 个峰的, 这也与样品结构中无规则 Ag 粒子数目远多于规则 Ag 粒子数目的事实相吻合.

4 讨论

模拟过程中, 包覆 Ag 粒子熔化的一个显著特征是熔化开始于 Ag/Ni 界面, 也就是说, Ag/Ni 界面为熔化提供了非均匀形核位置, 所以我们将用形核理论对过热 Ag 粒子的熔化行为进行讨论. 在经典非均匀形核理论中, 通常假设液相形核是在平界面上形成球冠形状. 而在本文中研究的 Ag 粒子很小, 且 Ag/Ni 界面呈球面, 故假设液相核是由一个双球冠组合更为合理. 图 5 给出了非均匀形核熔化过程中, Ag 粒子固体缺陷/基体 Ni(DS)、Ag 粒子固体缺陷/液相 Ag(DL) 及基体 Ni/液相 Ag(LS) 界面能在熔化前后保持平衡的示意图. 它们满足方程 $\gamma_{DS} = \gamma_{LS}\cos\theta + \gamma_{DL}$. 为了方便计算, 进一步假设两个球冠的半径相等. 根据文献[13],

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta), \tag{6}$$

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_v + \Delta E_{hom})^2}, \tag{7}$$

则可计算出

$$f(\theta) = \frac{4\left(1 - \cos \frac{\theta}{2}\right)^2 \left(1 + \cos \frac{\theta}{2}\right)^3}{\left(2 + \cos \frac{\theta}{2}\right)^2}. \quad (8)$$

类似于凝固过程,我们假设在均匀及非均匀形核熔化过程中临界形核功相等. 由单位体积形核功公式 $\Delta G_v = \frac{L(T_m - T_0)}{T_0}$, 可得均匀及非均匀熔化产生的过热度的关系为

$$\left(L \frac{\Delta T_{\text{het}}}{T_0} + \Delta E_{\text{het}}\right)^2 = f(\theta) \left(L \frac{\Delta T_{\text{hom}}}{T_0} + \Delta E_{\text{hom}}\right)^2, \quad (9)$$

其中 $L = 11.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta E_{\text{hom}} = 3.86 \times 10^{-2} \text{ L}^{[14,15]}$, MD 观测的过热度 $\Delta T_{\text{hom}} = 259 \text{ K}$ (将分子动力学对理想单晶体的模拟过热度视为均匀形核熔化可导致的过热度^[15]), $\Delta T_{\text{het}} = 100 \text{ K}$. 对于非均匀形核, ΔE_{het} 难于估算, 取其最大值, 即等于 ΔE_{hom} . 由方程(8)和(9)算出非均匀形核的 θ 约为 89° , 与模拟中观察结果相吻合(图 2(b)). 值得一提的是, 对均匀及非均匀形核熔化两种情况, 可以认为 ΔE 导致的过热度相同, 约为 47 K . 所以由半共格界面约束导致的过热可达 50 K , 与应变能差异导致的过热相当.

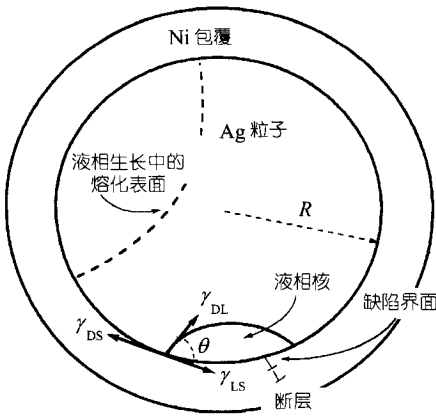


图 5 包覆 Ni 的 Ag 粒子熔化形核及长大示意图

对自由粒子, Couchman 等^[16]认为熔化时首先在表面形成一层亚稳液相, 此时熔点由下式给出:

$$\frac{T_0 - T_m(R)}{T_0} = - \frac{3(\gamma_{\text{LV}} - \gamma_{\text{SV}})}{LR}. \quad (10)$$

当液相层向粒子内部推进, 熔点可由下式给出:

$$\frac{T_0 - T_m(R)}{T_0} = \frac{2\gamma_{\text{LS}}}{LR}. \quad (11)$$

(10)和(11)式中 γ_{LV} , γ_{SV} 及 γ_{LS} 表示液-气、固-气及固-液界面能, 对于 Ag, $\gamma_{\text{LV}} = 0.91$, $\gamma_{\text{SV}} = 1.065$, $\gamma_{\text{LS}} = 0.184 \text{ J/m}^2$ ^[17], 对于我们研究的 Ag 粒子, 由这两个方程预测的熔点分别为 1006 和 1053 K . MD 模拟给出的熔点 $T_m = 1040 \text{ K}$, 更接近于(11)式的计算结果.

在 MD 模拟中, 4.65 nm 的 Ag 粒子的过热度为 100 K , 而在实验中, 平均粒径 30 nm 的 Ag 粒子的过热度为 70 K . 这说明过热具有尺寸效应. 对于镶嵌粒子的熔化, 在(10)式中如果将气相(V)考虑成基体(M), 即 γ_{LV} 和 γ_{SV} 分别由 γ_{LM} 和 γ_{SM} 代替, 当 $(\gamma_{\text{LM}} - \gamma_{\text{SM}})$ 的值大于零时, 随着粒径 R 的减小, $T_m(R)$ 就越大, 即过热度越大. 在实验过程中, 过热度的影响因素可能更为复杂, 如样品中的微观缺陷、实验的升温速率等等.

5 结论

用分子动力学及镶嵌原子势方法, 模拟了包覆 Ni 膜银粒子的熔化行为. 包覆 Ni 时, Ag/Ni 的半共格界面导致 Ag 粒子熔点比大块平衡熔点高 100 K , 比相应自由 Ag 粒子的熔点高

290 K; 且熔化从 Ag/Ni 界面形核并迅速推向粒子内部. 采用热分析方法, 在熔体激冷制备的 Ag/Ni 条带中观察到 Ag 粒子的过热度为 70 K. Ag 粒子的过热行为可以用非均匀形核熔化理论进行解释.

参 考 文 献

- 1 Cahn R W. Melting and the surface. London: Nature, 1986, 323: 668 ~ 669
- 2 Borel J P. Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters. Surf Sci, 1981, 106: 1 ~ 9
- 3 Däges J, Gleiter H, Perepezko J H. Superheating of metal crystals. Phys Lett A, 1986, 119: 79 ~ 82
- 4 Gråbæk L, Bohr J, Andersen H H, et al. Melting, growth, and faceting of lead precipitates in aluminum. Phys Rev B, 1992, 45: 2628 ~ 2637
- 5 Ubbelohde R. Melting and Crystal Structure. Oxford: Clarendon Press, 1965
- 6 Jin Z H, Sheng H W, Lu K. Melting of Pb clusters without free surfaces. Phys Rev B, 1999, 60: 141 ~ 149
- 7 Daw M S, Baskes M I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. Phys Rev Lett, 1983, 50: 1285 ~ 1288
- 8 Foiles S M. Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method. Phys Rev B, 1985, 32: 7685 ~ 7693
- 9 Mei J, Davenport J W, Fernando G W. Analytic embedded-atom potentials for fcc metals: Application to liquid and solid copper. Phys Rev B, 1991, 43: 4653 ~ 4658
- 10 Niessen A K, Boerr de F R, Boom R, et al. Model predictions for the enthalpy of transition metal alloys II. CALPAD, 1983, 7: 51 ~ 69
- 11 Ercolessi F, Andreoni W, Tosatti E. Melting of small gold particles: Mechanism and size effects. Phys Rev Lett, 1991, 66: 911 ~ 914
- 12 Zhong J, Zhang L H, Jin Z H, et al. Superheating of Ag nanoparticles embedded in Ni matrix. Acta Materialia, 2001, 49: 2897 ~ 2904
- 13 Porter D A, Easterling K E. Phase Transformation in Metals and Alloys. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1992. 193
- 14 Lu K, Li Y. Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal. Phys Rev Lett, 1998, 80: 4474 ~ 4477
- 15 Jin Z H, Lu K. Melting of surface-free bulk single crystal. Philo Mag Lett, 1998, 78: 29 ~ 35
- 16 Couchman P R, Jesser W A. Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals. Nature, 1977, 269: 481 ~ 483
- 17 Pluis B, Frenkel D, van der Veen J F. Surface-induced melting and freezing II. A semiempirical Landau-type model. Surf Sci, 1990, 239: 282 ~ 300