

Helical Multi-Shell Structure of Nanowires

Guoling Wei¹, Chuanxiao Peng², Li Wang²

¹Engineering Training Center, Shandong University, Jinan

²School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan

Email: wanglihxf@sdu.edu.cn

Received: Nov. 16th, 2011; revised: Dec. 12th, 2011; accepted: Dec. 14th, 2011

Abstract: Ni nanowires with helical multi-shell structure has been constructed by cylindrical folding method and been relaxed by MD simulation to explore their energy and structural stability. Some of the wires keeps unchanged after full time relaxation, such as (11, 11) (5, 5) and (12, 12) (6, 6) nanowires; some of them transform into another kinds of structure, for example, the (9, 9) (3, 3) wires turn into those like HCP structure, (10, 5) (4, 2) wires transform into those with typical FCC <110> structure. Although no obvious changes occur on the pair correlation function of wires for (9, 6) (3, 2), (12, 8) (6, 4), (12, 10) (6, 5) and (14, 10) (7, 5) wires, the atomic configuration on the cross section are so different from the initial configurations, indicating the unstable structures they own. For wires with (11, 6) (4, 2), (13, 7) (6, 3) and (14, 8) (7, 4) structure, they shows metastable state between helical and FCC structure.

Keywords: Helical Multi-Shell Nanowires; Structural Stability; Molecular Dynamics Simulation

纳米线的螺旋多壳层结构

魏国玲¹, 彭传校², 王 丽²

¹山东大学工程训练中心, 济南

²山东大学材料学院, 济南

Email: wanglihxf@sdu.edu.cn

收稿日期: 2011年11月16日; 修回日期: 2011年12月12日; 录用日期: 2011年12月14日

摘 要: 本文采用卷曲法构造了多壳层纳米线并对其进行分子动力学模拟以探讨其结构的稳定性。根据该方法制作的纳米线, 部分结构经过弛豫后仍稳定存在, 如(11, 11) (5, 5)和(12, 12) (6, 6)纳米线, 结构几乎保持不变; 部分纳米线结构发生较大转变: (9, 9) (3, 3)转变成类似 HCP 结构, (10, 5) (4, 2)转变成了典型的 FCC <110>结构。(9, 6) (3, 2), (12, 8) (6, 4), (12, 10) (6, 5)和(14, 10) (7, 5)结构的纳米线, 弛豫后尽管其偶分布函数变化不显著, 但横截面与初始构型相差较大, 表明这些结构的不稳定性。而(11, 6) (4, 2), (13, 7) (6, 3)和(14, 8) (7, 4)结构处于螺旋结构和面心立方结构的中间状态。

关键词: 多壳层螺旋纳米线; 结构稳定性; 分子动力学模拟

1. 引言

金属纳米线作为准一维纳米材料因其具有新颖特异的物理和化学性质以及在纳米器件研究中的潜在应用前景, 近年来成为纳米领域研究的热点。一维纳米线结构不仅可作为光、电、磁及微电机等发展的结构材料^[1], 且有很大的潜力作为功能性纳米结构元

件、扫描显微镜的探针^[2]及纳米光电元件^[3]。纳米材料的物理与化学性质如: 表面效应、尺寸效应、量子效应及穿隧效应等微观效应, 会随着尺寸的减小而变化, 与宏观时有很大的不同。一维的纳米结构如纳米线、纳米管及纳米碳管等, 其结构微小, 实验困难, 相关的物理与化学性质, 包括力学^[4]、热学^[5]、电磁

学^[6]、光学^[7]等都还需要进一步的研究和探讨。而在设计与制造全新的纳米元件时，必须先了解其物理与化学性质，纳米尺度下的各种元件都极其微小，若以实验进行研究常需耗费大量的资金与设备，而计算机模拟相对比较经济，且近年来由于电脑运算速度的大幅提高，分子模拟技术的愈加完备，计算机模拟已被较多学者采用。其中分子动力学模拟方法能通过原子运动来描述结构演化细节，因而在纳米尺度下分子模拟中得到了广泛的应用。

Gulseren^[8]用退火法模拟了无限长的Al和Pb纳米线形成奇异的非晶体结构，包括二十面体密堆和螺旋结构，计算了这些结构的平均原子能量和线半径的关系式。Wang等^[9]用遗传算法研究了超细的Au纳米线结构，对于直径小于3nm的线显示了螺旋多壳特征，而当直径大于3nm，除了表层原子外，纳米线显示了稳定的FCC结构。Tosatti^[10]展示了如何构造螺旋结构模型。并利用FCC(111)平面图，合理地解释了超细纳米线的结构，用(m, n)的形式表示每个壳层的原子结构特征(其中m表示其壳层的原子链数, n代表了手性特征^[11])。单壳Au纳米管的结合能、能带结构、态密度等性能揭示(5, 5)结构的稳定性和螺旋原子链数m与电导性并没有直接的联系^[12]。Iguchi阐明了纳米结构从非螺旋到螺旋转变的模型^[13]。另外有关铜^[14]、银^[15]等纳米线的FCC <110>结构及螺旋结构也有过报道。金属纳米线的单原子链^[16]、单壳纳米管、多壳螺旋结构等都向我们揭示了纳米线的奇异特征。本文参照Tosatti构造纳米线的方法，将FCC(111)面进行卷曲处理，形成多壳层纳米线结构，并采用分子动力学模拟对其结构及其稳定性进行探讨。

2. 计算方法

2.1. 多壳层纳米线的构造

如果超细纳米线的表面是密排的，那么它平展之后就是一张密排面。单壳层纳米线的构造方法在以往的论文中已有过详细描述^[17]。螺旋多壳结构的纳米线，可以看成是由多层FCC结构的(111)面所构成的三角网平面卷曲而形成，如图1所示，其物理模型有点类似碳纳米管的构建方法。Kondo指数^[18]解释了这种多壳结构，如下图可称之为14-7-1结构。但是它不能很好的解释每一壳层的螺旋特征，Tosatti^[10]用

(m, n)的形式表示每一壳层的结构特征很好的克服了这一点，我们以Tosatti指数来表征纳米线的多壳层螺旋结构。如下图可称之为(14, 8)(7, 4)结构，其中(14, 8)表示外壳层结构，(7, 4)表示内壳层结构。

依据卷曲组合的原则我们构造了多种螺旋多壳层纳米线结构，如图2所示。特别说明的是，对于(11, 6)(4, 2)和(13, 7)(6, 3)这样内外壳不同周期的结构，需要对其中一壳层的长度稍做调整。

2.2. 分子动力学模拟

按上述方法构造出多壳层螺旋结构的Ni纳米线，采用周期性边界条件，其中X,Y方向为自由表面，Z方向采用周期性边界条件，模拟过程中原子间相互作用势选用Voter-Chen的镶嵌原子势^[19]，数值积分采用预测修正算法，利用Nose-Hoover方程进行温度调节。为了避免温度效应的影响，模拟温度控制在0K。首先将构造好的纳米线进行初始构型弛豫10,000步，弛豫过程中调整长度方向上的压力为零。当能量达到稳定状态后，记录体系的能量及构型，分析纳米多壳层螺旋结构的稳定性。本文应力均为体系的原子应力平均值。

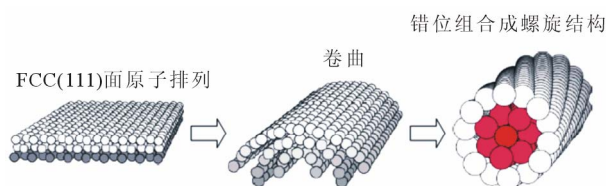


Figure 1. How to make a weird nanowire^[19]
图1. 如何构造螺旋结构的纳米线^[19]

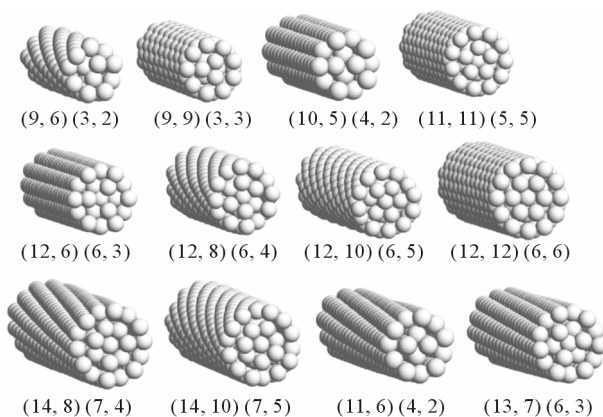


Figure 2. Atomic configuration of Ni multi-shell nanowires
图2. 多壳镍纳米线的原子构型

3. 多壳层纳米线结构及其稳定性

我们用弛豫前后的偶分布函数结合弛豫后纳米线的横截面图来反映弛豫前后纳米线的结构变化，如图3和4所示。图3列出了弛豫后明显发生结构变化的纳米线： $(9, 9) (3, 3)$ 转变成类似 HCP 结构，而 $(10, 5) (4, 2)$ 转变成了典型的 FCC $\langle 110 \rangle$ 结构(FCC $\langle 110 \rangle$ 结构是指横截面按 $\langle 110 \rangle$ 排布的 FCC 晶体)，其偶分布函数显示出了典型的八面体结构的特征峰。而 $(9, 6) (3, 2)$ ， $(12, 8) (6, 4)$ ， $(12, 10) (6, 5)$ 和 $(14, 10) (7, 5)$ 结构，虽然其偶分布函数变化较不显著，但从其横截面上看，和其初始构型相差较大，所以这些结构不是很稳定。在图4中列出了弛豫前后变化较小或较稳定的纳米线结构。从其横截面上看，这些结构较好的保持了初始构型的特征。但 $(11, 6) (4, 2)$ ， $(13, 7) (6, 3)$ 和 $(14, 8) (7, 4)$ 的偶分布函数显示在 0.34 nm 附近出现了代表八面体结构的特征峰，这些结构就处于螺旋结构和面心立方结构的中间状态。而 $(12, 6) (6, 3)$ 结构也出现了类似于 $\langle 110 \rangle \{111\}$ 的密排结构。

图5给出了弛豫后较稳定的纳米线结构的平均原子能量和半径的关系。并构造了三种 $\langle 110 \rangle \{111\}$ 结构原子平均能量作对比。 $\langle 110 \rangle \{111\}$ 是指当 $\langle 110 \rangle$ 晶向纳米线的横截面为菱形结构，且纳米线表面为 $\langle 111 \rangle$ 密排面，如图5所示的 $\langle 110 \rangle_{-3}$ ， $\langle 110 \rangle_{-4}$ ， $\langle 110 \rangle_{-5}$ 所示结构。由于没有不同晶面的交界能^[9]，原子平均能量较低，且结构非常稳定，弛豫前后没有太大的变化。

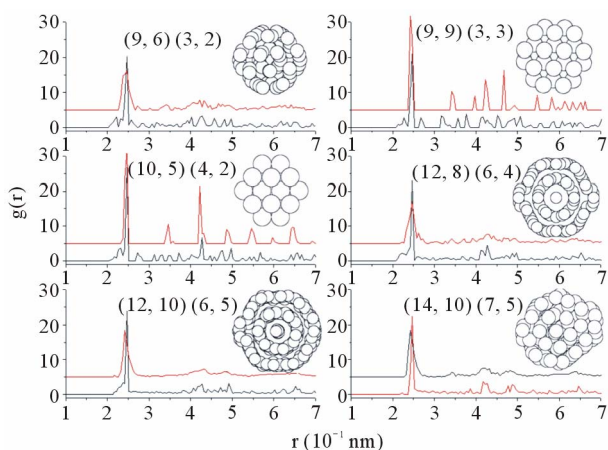


Figure 3. Pair correlation functions of unstable nanowires before (bottom) and after (top) relaxation. A cross section of these relaxed nanowires is also shown
图3. 不稳定的纳米线结构弛豫前(下)后(上)的偶分布函数及弛豫后的横截面图

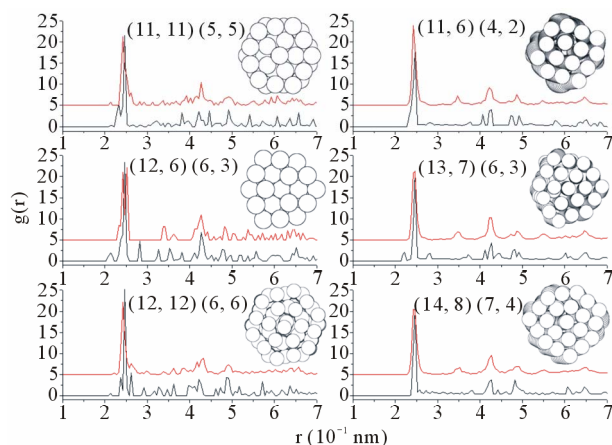


Figure 4. Pair correlation functions of more stable nanowires before (bottom) and after (top) relaxation. A section diagram of these relaxed nanowires is also shown in the Figure
图4. 较稳定的纳米线结构弛豫前(下)后(上)的偶分布函数及弛豫后的横截面图

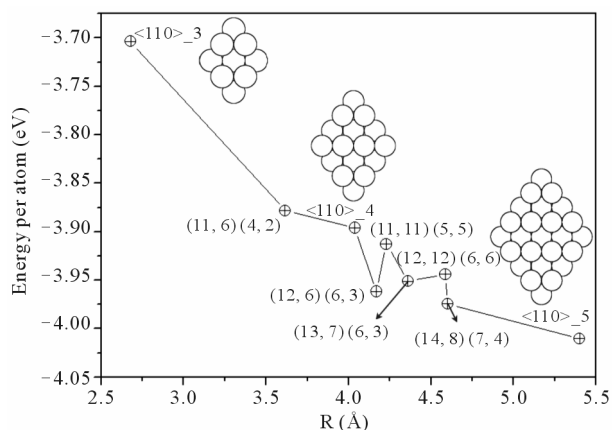


Figure 5. Energy per atom as a function of radii R for relaxed stable nanowires Three kinds of FCC $\langle 110 \rangle \{111\}$ structure are also shown for comparison
图5. 较稳定纳米线的半径与平均原子能量关系，并与三种 FCC $\langle 110 \rangle \{111\}$ 结构的能量作对比

纳米线螺旋半径逐渐增加，可以看到其所对应的原子平均能量在不断降低。在 $(12, 6) (6, 3)$ 处出现了能量和半径关系的局部极小。表面原子弛豫导致纳米线在无外载的自由状态下存在表面张应力内部压应力的本征应力状态^[20]。较小的体系尺寸意味着表面原子所占比例较大，较高的表面能，使得原子平均能量随体系的增大而减小。严格地讲，即使对于这些较稳定的多壳结构，弛豫前后的结构多少也有差别，仍以初始构型的名称命名似乎有所不妥。另外，不同的内外壳层可以组合出很多种螺旋多壳结构，所有这些结构很难一一列举，即使内外壳层是相同的组合，如果稍微调

整壳层间原子的相对位置,也很难保证弛豫后能得到相同的结构。因此,对于稳定的螺旋多壳的纳米线结构我们只是作了初步地探讨。

4. 结论

卷曲法能正确构造出多壳层螺旋纳米线,而通过该方法构造的纳米线经结构弛豫后,发现部分结构较稳定,弛豫前后结构无太大变化,如(11, 11) (5, 5)和(12, 12) (6, 6)结构;部分结构极不稳定,弛豫过程中发生结构转变,如(9, 9) (3, 3)转变成类似 HCP 结构, (10, 5) (4, 2)转变成了典型的 FCC $\langle 110 \rangle$ 结构;而(9, 6) (3, 2), (12, 8) (6, 4), (12, 10) (6, 5)和(14, 10) (7, 5)结构纳米线,虽然其偶分布函数变化不显著,但截面图与初始构型相差较大,表明这些结构的不稳定性。(11, 6) (4, 2), (13, 7) (6, 3)和(14, 8) (7, 4)的偶分布函数显示出代表八面体结构的特征峰,这些结构处于螺旋结构和面心立方结构的中间状态。而(12, 6) (6, 3)结构也出现了类似于 $\langle 110 \rangle$ {111}的密排结构。在具有较稳定结构的纳米线中,随着纳米线尺寸的增加,其能量值逐渐降低,截面形状为菱形的 $\langle 110 \rangle$ {111}纳米线表现出较低的能量和较高的结构稳定性,弛豫前后结构几乎没有变化。

参考文献 (References)

[1] M. Kawamura, N. Paul, V. Cherepanov and B. Voigtländer. Nanowires and nanorings at the atomic level. *Physical Review Letters*, 2003, 91(9): Article ID 096102.

[2] C. L. Cheung, J. H. Hafner, T. W. Odom, K. Kim and C. M. Lieber. Growth and fabrication with single-walled carbon nanotube probe microscopy tips. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(21): 3136-3138.

[3] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi and H. Kakibayashi. Growth and optical properties

of nanometer—Scale GaAs and InAs whiskers. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(2): 447-462.

[4] J. Schiøtz, K. W. Jacobsen. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. *Science*, 2003, 301(5638): 1357-1359.

[5] K. R. S. Sankaranarayanan, V. R. Bhethanabotla and B. Joseph. Molecular dynamics simulation study of the melting of Pd-Pt nanoclusters. *Physical Review B*, 2005, 71(19): 195415.

[6] F. Patolsky, B. P. Timko, G. Yu, Y. Fang, A. B. Greytak, G. Zheng and C. M. Lieber. Detection, stimulation, and inhibition of neuronal signals with high-density nanowire transistor arrays. *Science*, 2006, 313(5790): 1100-1104.

[7] G. Schider, J. R. Krenn, W. Gotschy, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, A. Leitner and F. R. Aussenegg. Optical properties of Ag and Au nanowire gratings. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90: 3825-3830.

[8] O. Gülseren, F. Ercolessi and E. Tosatti. Noncrystalline structures of ultrathin unsupported nanowires. *Physical Review Letters*, 1998, 80(17): 3775-3778.

[9] B. L. Wang, S. Y. Yin, G. H. Wang, A. Buldum and J. J. Zhao. Novel structures and properties of gold nanowires. *Physical Review Letters*, 2001, 86(10): 2046-2049.

[10] E. Tosatti, S. Prestipino. Weird gold nanowires. *Science*, 2000, 289(5479): 561-563.

[11] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso and F. D. Di Tolla. String tension and stability of magic tip-suspended nanowires. *Science*, 2001, 291(5502): 288-290.

[12] R. T. Senger, S. Dag and S. Ciraci. Chiral single-wall gold nanotubes. *Physical Review Letters*, 2004, 93(19): Article ID 196807.

[13] Y. Iguchi, T. Hoshi and T. Fujiwara. Two-Stage formation model and helicity of gold nanowires. *Physical Review Letters*, 2007, 99(12): Article ID 125507.

[14] J. Jia, D. Shi, B. Wang and J. Zhao. Structural properties of silver nanowires from atomistic descriptions. *Physical Review B*, 2007, 76(16): Article ID 165420.

[15] D. Cheng, W. Y. Kim, S. K. Min, T. Nautiyal and K. S. Kim. Magic structures and quantum conductance of [110] silver nanowires. *Physical Review Letters*, 2006, 96(9): Article ID 096104.

[16] D. S. Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. Garcia and J. M. Soler. Stiff monatomic gold wires with a spinning zigzag geometry. *Physical Review Letters*, 1999, 83(19): 3884-3887.

[17] L. Wang, C. X. Peng and J. H. Gong. Molecular dynamics study of the mechanics for Ni single-wall nanowires. *European Journal of Mechanics ASolids*, 2009, 28(4): 877-881.

[18] Y. Kondo, K. Takayanagi. Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires. *Science*, 2000, 289(5479): 606-608.

[19] S. P. Chen, A. F. Voter. Investigation of the effects of boron on Ni₃Al grain boundaries by atomistic simulations. *Journal of Materials Research*, 1990, 5(5): 955-970.

[20] N. A. Melosh. Ultrahigh-density nanowire lattices and circuits. *Science*, 2003, 300: 112.