

表面效应对纳米铜杆拉伸性能影响的原子模拟*

梁海戈 倪向贵 王秀喜

(中国科学技术大学力学与机械工程系, 合肥 230026)

摘要 采用 EAM 势对纳米铜杆的拉伸力学性能进行零温分子动力学模拟, 研究了表面效应对原子能量、截面应力分布的影响。模拟结果表明, 表面原子弛豫降低了纳米杆初始阶段的拉伸弹性模量, 表面效应明显影响截面应力的发展与分布

关键词 纳米杆, 拉伸性能, 分子动力学, 表面效应

中图分类号 TB383, O313

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0833-04

ATOMISTIC SIMULATION OF TENSION PROPERTIES OF NANO CRYSTAL COPPER WIRE UNDER SURFACE EFFECTS

LIANG Haiyi, NI Xianggui, WANG Xiuxi

Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Correspondent: LIANG Haiyi, Tel: (0551)3601245, E-mail: hyl@mail.ustc.edu.cn

Manuscript received 2001-01-03, in revised form 2001-04-05

ABSTRACT A zero temperature simulation of tension properties of nano crystal copper wire has been studied by embedded atom method (EAM) and molecular dynamics. The surface effects on the distribution of atom energy and stress on cross section were investigated. It is found that the initial elastic modulus is decreased by surface relaxation, and the surface effect plays an important role in the evolution and distribution of stress.

KEY WORDS copper nanowire, tension property, molecular dynamics, surface effect

材料的力学性能与其尺度密切相关^[1], Brenner^[2]发现, 金属单晶晶须拉伸强度与晶须直径成反比。尺度减小, 材料中缺陷存在几率降低, 强度提高; 同时尺度的变化可能导致材料内在变形竞争机制的改变, 例如多晶材料晶粒粒径在微米级以上时, 强度主要受位错机制控制, 而粒径进入纳米级后, 材料的屈服主要来源于晶界的滑移^[3]。原子尺度下微观效应起主导作用, 材料的物理化学、力学性能表现出与宏观不同、甚至相反的奇异特性。

微机械 (MEMS) 的发展以及纳米机械 (NEMS) 的出现^[4], 迫切要求对这些原子器件的力学行为作深入的研究。纳米器件体积微小, 比表面大, 有位错源等缺陷, 并且有很高的表面过剩能和表面张应力, 表面原子对整体力学性能的影响举足轻重。纳米杆作为纳米器件的基本构件, 对其力学行为做详细研究具有重要的意义。目前通过实验手段很难测试纳米器件的力学行为, 而利用分子动力学

(molecular dynamics) 模拟技术, 可以基本了解纳米器件的力学机理。本文采用分子动力学模拟纳米铜杆的拉伸力学性能。

分子动力学通过原子间作用力直接模拟原子的运动过程, 使人们能够详细了解模拟体系的演化发展。早期的原子势函数一般采用简单的对势, 但对势无法正确预测弹性常数, 其模拟结果不理想。目前常用的镶嵌原子法 (EAM)、等效介质理论 (EMT) 反映了原子间多体作用的本质^[5], 可以得到更可靠的结果。

1 分子动力学模拟过程

1.1 原子几何构型

如图 1 所示, 纳米铜杆按几何方法构成。x、y、z 坐标轴分别对应面心立方的 [100]、[010]、[001] 晶向。原子构型取 8×8×30 个晶胞, 共 8670 个原子纳米杆。Cu 的晶格常数为 0.361 nm, 杆件尺寸为 2.89 nm×2.89 nm×10.83 nm。

1.2 模拟方法

设理想体系浸在热浴中, 采用 Nose-Hoover 方法^[6]进行等温模拟。原子势函数为镶嵌原子法^[7], 用 Verlet

* 国家教委博士点基金资助项目 97035818

收到初稿日期: 2001-01-03, 收到修改稿日期: 2001-04-05

作者简介: 梁海戈, 男, 1972 年生, 博士生

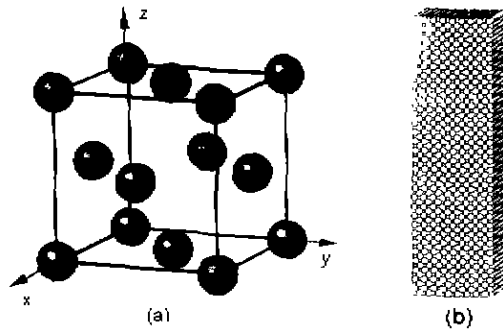


图1 纳米Cu杆初始原子构型
Fig.1 Initial configuration of Cu nanowire

算法的速度形式对 Newton 运动方程数值积分^[6].

1.3 模拟过程

模拟分两个步骤. 第一步的初始构型弛豫按几何方法生成. 原子间距同理想无限大晶体, 表面原子处于受力不平衡状态而发生弛豫. 纳米杆由于表面原子弛豫, 其横截面和 z 向均发生变化. 这里采用 Parrinello-Rahman^[5] 方法以考虑 z 向自由收缩.

第二步对弛豫过的杆件沿 z 轴均匀拉伸, 每次施加 0.003 的拉伸应变, 然后弛豫 1000 步 (共 $16 \cdot 10^{-12}$ s, 应变率为 $1.87 \cdot 10^{-8}$ /s) 即可达到能量稳定状态. 重复此拉伸、弛豫过程, 直至拉伸应变达到 0.3.

模拟温度控制在绝对零度, 以避免原子热激活引起的复杂影响. 杆的 x 、 y 面为自由面, z 向采用周期边界条件以模拟无限长杆.

2 结果与讨论

2.1 纳米杆的弛豫

纳米杆表面原子的配位数与内部原子不同, 在空间方向失去相邻原子形成断键, 具有很高的表面剩余能. 由于对称性被打破, 表面原子受到向内的拉力, 其平衡位置偏离了理想点阵位置.

图 2a 反映了纳米杆横截面原子位置弛豫前后的变化 (空圆代表弛豫前理想点阵位置, 黑点表示弛豫后的位置). 图 2b 为原子弛豫前后位置变化矢量图 (箭头指向弛豫后的平衡位置). 可以清楚地看见角部区原子向内收缩, 而截面四边中部原子呈外凸趋势. 纳米杆表面虽然受张应力作用, 但并不是所有原子都向内收缩, 这是因为表面张应力的 z 向分量使纳米杆沿长度方向缩短, 引起侧向 Poisson 效应所致. 纳米杆这种弛豫方式使每个原子获得更高的平均电子云密度^[9], 最终杆件趋于总能量最低. 图 3 给出了弛豫后截面原子能量分布. 角部能量高达 -2.4 eV, 四边能量为 -3.0 eV, 中部能量为 -3.54 eV (与理想晶体结合能相同^[6]); 截面的表面能变化区不超过 2 层原子.

图 4 给出了纳米杆的截面应力分布, 其中 σ_x 、 σ_z

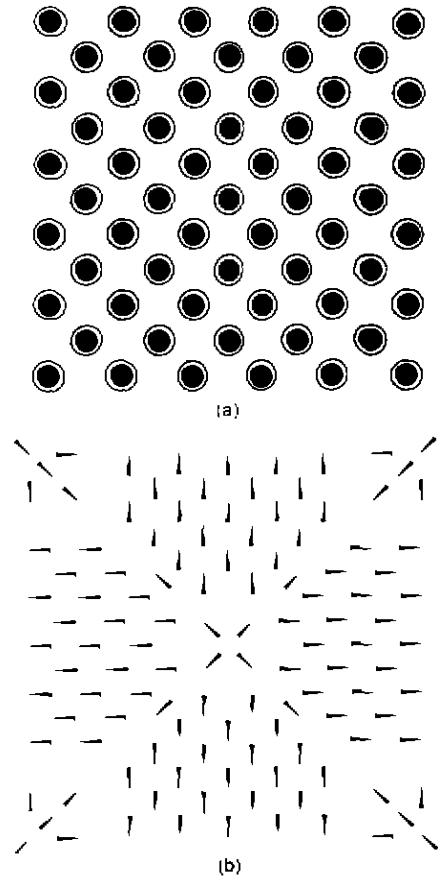


图2 弛豫前后纳米杆横截面原子位置图
Fig.2 Atom positions before and after relaxation
(a) initial positions (open circles) and final positions (solid circles) of Cu atoms
(b) displacement vector plot of Cu atoms

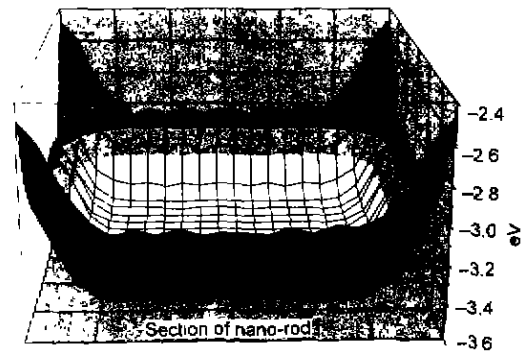


图3 弛豫后截面能量分布
Fig.3 Atomic energy distribution on the cross section of nanowire after relaxation

分别为原子应力张量沿坐标 x 、 z (图 1a) 的分量. 从图 4a 可以看出, σ_x 在表面区域为拉应力 (角部最大), 在截面中部是较均匀的压应力, 两者相互平衡. 同时 σ_z 导致纳米杆初始构型长度缩短 1.53% (以弛豫后长度为标准). 图 4b 为 σ_x 的截面分布. x 表面区域 (图中截面的左右边)

法向平均应力接近零; y 表面 (图中截面的上下边) 张应力很大, 在中点处达到峰值. 由于对称性, σ_y 的截面分布同于 σ_x , 只是方向旋转了 90° , 故没有另外附图. 由图 4 注意到表面张应力区约在一层原子范围内, 基本上只有最外层原子受拉, 其应力值已经接近或超过杆件整体屈服应力.

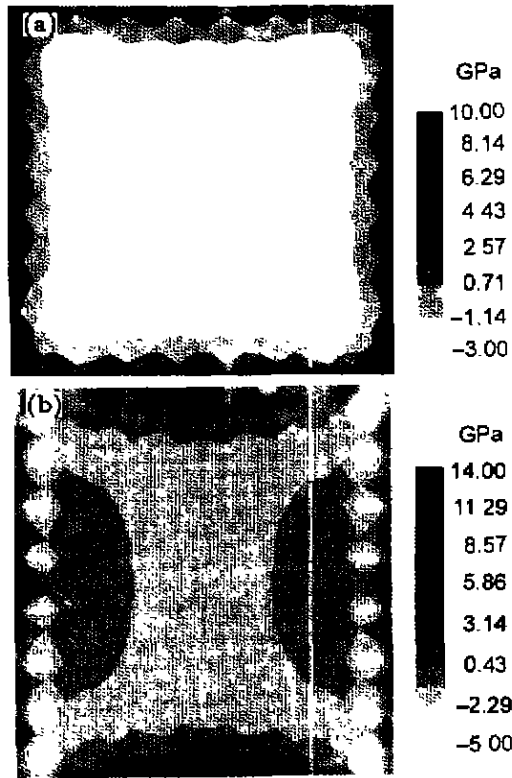


图 4 弛豫后截面应力分布

Fig.4 Stress distribution on the cross section after relaxation
(a) distribution of stress σ_x
(b) distribution of stress σ_y

由于表面张应力的存在, 无外载时纳米杆也不是零应力状态 (与宏观尺度下完全不同). 纳米杆这种本征应力将可能影响某些力学行为, 导致与宏观不同的现象.

2.2 纳米杆的拉伸加载过程

图 5 给出了纳米杆的拉伸应力 - 应变曲线, 其中纵轴为杆内所有 N 个原子的 z 向原子应力平均值, 即

$$\bar{\sigma}_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_z^i$$

应力 - 应变关系基本呈线性. 当应变为 0.123 时, 应力达到峰值 9.73 GPa (直径 $1.25 \mu\text{m}$ 的 Cu 晶须拉伸强度约 $2.94 \text{ GPa}^{[2]}$). 此后由于一些滑移系 $\{111\}\{110\}$ 开动, 出现堆垛层错, 应力突然下降, 杆件释放的应变能被位错所消耗, 继续拉伸则导致大量的小规模滑移事件, 杆件的拉伸模量没有明显变化, 曲线仍按滑移前的斜率上升, 但应力水平基本维持在 4 GPa 左右, 类似于宏观材

料的塑性流动. 应变为 0.3 时杆件仍没有断裂趋势, 表现出良好的延性.

值得注意的是, 在应变约为 0.0154 处应力 - 应变曲线有个转折点, 即第一次滑移前的直线段分为两个线性部分 (见图 5 中的局部放大图). 第一段斜率为 52.19, 第二段斜率为 83.92. 前面已经知道表面应力的存在使杆件初始构型长度缩短 1.53%, 正好是约等于转折点的应变值. 显然, 表面原子弛豫导致纳米杆初始拉伸模量降低.

从图 6 可以观察到生成的堆垛层错和表面原子台阶. 另外, 应变增大使杆件总能量提高, 但原子能量的截面分布趋势却没有明显变化 (始终类似图 3). 很明显, 表面能量高是位错产生于自由表面的原因.

图 7 给出了 σ_z 截面分布的应变发展图. 随着应变的加大, 截面四边的表面应力发展最快, 超过了角部的应力值, 并率先向内发展, 这导致截面中部由初始较均匀的压应力状态逐步发展为不均匀的拉应力状态; 截面对角线部分应力相对较低, 截面中心的应力值最低. 整个加载过程中, 同自由弛豫状态下一样, 表面原子应力远高于内部原子, 并大大超过杆件平均屈服应力; 高拉应力区没有向内

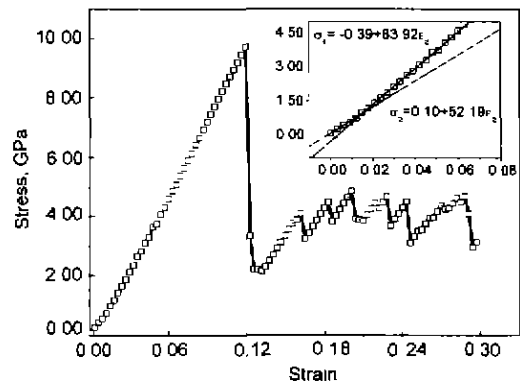


图 5 应力应变曲线

Fig.5 Stress-strain curve

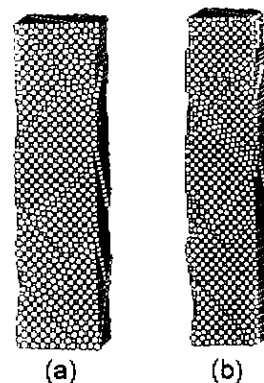


图 6 纳米杆拉伸后的原子组态

Fig.6 Atomic configurations in Cu nanowire at strains of 0.123 (a) and 0.240 (b)

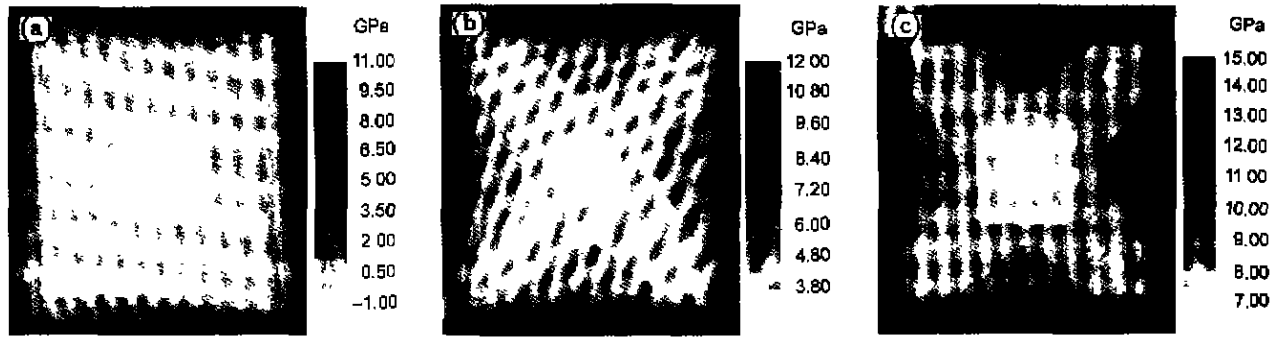


图7 应力 σ_z 的截面分布

Fig.7 Distributions of stress σ_z on the cross section at strains of 0.03 (a), 0.075 (b) and 0.12 (c)

发展的趋势, 始终限于表面层原子.

3 结论

纳米杆表面张应力的存在使表面原子发生弛豫, 杆长度缩短, 杆截面呈对角收缩的四边外凸形状. 弛豫状态下, 纳米杆表面应力、表面剩余能均很大, 并存在表面受拉、内部受压的本征应力状态. 弛豫导致纳米杆初始拉伸模量降低. 在弛豫态和拉伸过程中, 表面高能区局限于表面两层原子, 表面高应力区局限于表面一层原子. 拉伸过程中, 截面应力分布不均匀.

参考文献

- [1] Bazant Zdenek, Er-Ping Chen. *Adv Mech.* 1999; 29: 383
- [2] Brenner S S. *J Appl Phys.* 1956; 27: 1484
- [3] Schiotez, Francesco D.Di, Karsten W. Jacobsen. *Nature.* 1998; 391: 561
- [4] Craihead H G. *Science.* 2000; 290: 1532
- [5] Hafner J. *Acta Mater.* 2000; 48: 71
- [6] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon Press, 1987: 284
- [7] Masao Doyama, Kogure Y. *Comput Mater Sci.* 1999; 14: 80
- [8] Parrinello M, Rahman A. *J Appl Phys.* 1981; 52: 7182
- [9] Cammarata R C. *Prog Surf Sci.* 1994; 46(1): 1