

金属纳米线应力分布特征的原子级模拟研究^{*}

文玉华^{1,2)†} 邵桂芳^{2)‡} 朱梓忠²⁾

1) 兰州理工大学, 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 兰州 730050)

2) 厦门大学物理系, 厦门大学理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

3) 重庆工学院计算机学院, 重庆 400050)

(2007 年 5 月 15 日收到, 2007 年 5 月 27 日收到修改稿)

运用分子静力学方法结合量子修正 Sutton-Chen 多体力场研究了 Ni 纳米线在平衡状态下的应力分布特征, 考虑了三种不同取向的纳米线, 即轴线方向分别沿 [100] [110] 和 [111] 方向的纳米线. 计算的结果表明: 由于表面张应力的作用, 纳米线在弛豫过程中沿轴线方向长度发生收缩, 纳米线从表面向中心区域呈现出由张应力向压应力连续分布的特征. 随着纳米线直径的增加, 纳米线的表面区域的张应力先上升, 然后略有下降, 并趋向一个非零的常值; 而中心区域的应力则属于压应力, 其值随着直径的增加显著地减小, 并趋向于零值. 无论是轴向收缩量, 还是表面区域和内部区域的平均应力, 均呈现出在 [100] 纳米线中为最大, 而在 [111] 纳米线中为最小的趋势.

关键词: 纳米线, 应力分布, 分子静力学

PACC: 6146, 6220, 7115Q

1. 引 言

作为最重要的低维纳米结构材料之一, 纳米线具有优异的物性, 预计在未来的纳电子、光电子器件和纳机电系统 (NEMS) 中将具有广泛的应用前景^[1]. 随着材料的特征尺度减小到纳米时, 尺寸效应、表面效应、量子受限效应等相关效应的凸显, 使得纳米线的一些物理性质与常规体材料有很大的不同, 出现许多新奇的特性^[2].

纳米线的力学特征和行为将直接影响到它的应用, 以及由它构成的纳米器件和纳米系统的功能, 因此近年来备受众多研究者的重视. 然而, 由于受实验条件和测试技术的限制, 直接对纳米线进行力学实验和测量还是相当困难的. 目前已有实验通过 SEM, TEM 或 AFM 方法对 Ag, Pb, Au, Si, SiC 和 ZnO 等纳米线在弯曲作用下的力学响应进行了研究, 但这些研究出现了一些相互矛盾的结论. 譬如对杨氏模量的研究结果显示, 随着纳米线直径的增加, 有的结果显示纳米线的杨氏模量是增大的^[3,4], 而另外一些结果则显示是减小的^[5,6], 还有的实验显示 Au, SiC 纳米线的杨氏模量与直径没有关系^[7,8]. 这些实验结

果受到样品制备、实验设备与实验过程的影响, 不同的结论给研究纳米线的力学性质带来了困难.

为了探讨纳米线的本征力学行为, 原子层次的计算机模拟是另一个很有效的途径. 这些模拟方法, 如分子动力学模拟、蒙特卡罗模拟, 经常运用经验或半经验的方法描述原子间相互作用^[5,6]. 在这些经验的或半经验的描述框架里, 其参数通常是通过拟合材料的各种性质, 如弹性常数, 晶格常数, 结合能和空位能等得到的, 因此能够较好的描述材料的许多性质. 目前, 这种模拟方法已经在研究纳米线的力学行为和变形机理等方面取得了成功^[9-12]. 这些研究结果表明纳米线的力学性质表现出显著的尺寸效应和非线性效应.

在已有的有关纳米线力学性质的文献中, 研究者往往忽视纳米线在平衡状态下的力学特征, 而直接去研究和模拟它在外加载荷作用下的力学响应. 但是, 纳米线在平衡态下的力学特征对它的力学行为(尤其是弹性行为), 会产生重要的影响. 因此, 本文以 Ni 纳米线为研究对象, 采用分子静力学方法结合多体相互作用势研究了三种不同取向的纳米线, 即 [100] [110] 和 [111] 纳米线在平衡状态下的应力分布特征, 并探讨了尺寸效应对应力分布的影响和

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10702056) 和兰州理工大学甘肃省有色金属新材料国家重点实验室资助的课题.

[†] E-mail: yhw@xmu.edu.cn

作用.

2. 模拟方法与过程

为了模拟和计算纳米线在平衡态下的应力分布,我们采用了分子静力学方法并结合量子修正 Suttner-Chen (Q-SC) 型多体力场^[13]. 这个力场的参数通过拟合晶格常数、结合能、弹性常数、声子色散关系、空位形成能和表面能等得到的. 根据 Q-SC 力场,系统的总势能可以表述成

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \lambda \left[\sum_{j>i} V(R_{ij}) - c\sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

其中, $V(R_{ij})$ 是对势项, 表示 i 原子与 j 原子之间的核-核排斥作用, 它具有以下形式:

$$V(R_{ij}) = \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

ρ_i 是 i 原子的局域电子密度, 由下式给出:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^m. \quad (3)$$

上面三式中, R_{ij} 是 i 原子与 j 原子之间的距离, a_0 是晶格常数, c 是无量纲的参数, λ 是能量的标度因子, n 和 m 是整数且满足 $n > m$. 对于 Ni 金属, 这些参数分别为 $n = 10$, $m = 5$, $\lambda = 7.3767 \text{ meV}$, $c = 84.745$ 和 $a_0 = 0.3516 \text{ nm}$ (此值为 Ni 在 0 K 时的晶格常数).

考虑到纳米线的各向异性性质, 本文选取了三种不同取向的 Ni 纳米线, 即轴线分别沿 $[100]$, $[110]$ 和 $[111]$ 方向的纳米线, 它的取向和构型的关系如图 1 所示. 我们采用共轭梯度算法将这些纳米线弛豫到能量极小值, 在计算过程中沿纳米线的轴线方向采用周期性边界条件进行延扩, 而沿半径方向则采用自由边界条件. 系统的应力张量由下式给出:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left\{ \sum_i m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \sum_i \sum_{j>i} F_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta \right\}, \quad (4)$$

这里 V 是系统的体积, m_i 和 v_i 是第 i 个原子的质量和速度, F_{ij} 和 R_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个原子之间的作用力与距离. α 与 β 可以任取 X , Y 和 Z 方向中任意一个. 考虑到我们模拟使用的是分子静力学, (4) 式右边括号内的第一项求和实际上为零. 本文主要关注的是沿轴线方向的力学性质, 所以我们只计算了沿轴线 (即 X 方向) 的正应力 σ_{xx} 分布情况.

对于每个原子所在位置的应力则由下式给出:

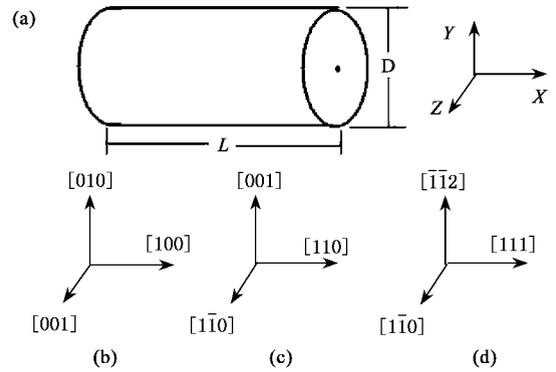


图 1 本文采用的纳米线模型示意图 (X 轴是轴线方向, 沿 X 方向使用周期性边界条件, 其他方向采用自由边界条件). (b)–(d) 表示纳米线的晶向学方向. L 和 D 分别表示纳米线的长度和直径)

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega_i} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} F_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta \right\}, \quad (5)$$

这里, Ω_i 是第 i 个原子的 Voronoi 体积. 这个 Voronoi 体积是由第 i 个原子和它的所有近邻原子构成的一个多面体的体积. 然而, 在弛豫过程中计算每个原子的 Voronoi 体积是一个相当费时的过程, 因此 Srolovitz 提出了一种近似的计算方法^[14], 把 Voronoi 体积等价成球的体积, 此球的半径和体积则由下式给出:

$$r_i = \frac{\sum_{j \neq i} R_{ij}^{-1}}{2 \sum_{j \neq i} R_{ij}^{-2}}, \quad \Omega_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3, \quad (6)$$

这里, r_i 是第 i 个原子的等价半径, R_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个近邻原子之间的距离.

3. 模拟结果与讨论

在本节中, 我们将详细展示有关的计算结果. 我们在运用分子静力学对图 1 中构造的纳米线模型进行弛豫到能量极小态的过程中, 纳米线一般都会发生沿轴线方向缩短的现象, 这与纳米线表面存在较大的表面张应力有关. 在表面张应力的作用下, 纳米线发生长度收缩和表面重构现象已被一些计算模拟所证实^[11, 12]. 这个表面张应力的值和轴向收缩量与纳米线的直径大小是有密切关系的, 在图 2 中我们显示了三种不同取向的纳米线的轴线方向收缩量与直径的变化关系, 所计算的纳米线直径范围均是从 1.76 nm 变化到 17.23 nm. 显然, 对于所有取向的纳米线而言, 它的长度收缩比均是随着直径的增大而减小的, 其中以 $[100]$ 纳米线的变化最为显著. 对于

直径相同的纳米线而言 [100] 纳米线的收缩量最大, 而 [111] 纳米线则最小。这种收缩行为证实了纳米线表面张应力的存在。

纳米线内的应力分布实际上是不均匀的, 靠近表面的区域和中心区域的应力会有所不同。为了证实这一点, 我们计算了直径为 4.56 nm 的 [100] 纳米线内各点沿轴线方向的正应力, 并给出它的横截面上的应力分布图如图 2 中的插图所示。可见在靠近表面的某个厚度区域内, 应力为正(意味着张应力), 而在内部区域的应力为负(意味着压应力), 应力值从最外表面的 13.4 GPa 逐渐减小到中心的 -3.5 GPa。而且在以纳米线的轴心为圆心的, 以 1.8 nm 为半径的范围内, 应力的分布基本上是均匀的。[110] 和 [111] 纳米线的应力分布特征与此是类似的, 所不同的是应力变化的范围有所不同。这表明, 虽然纳米线已经弛豫到平衡态, 但是它的应力分布并不为零, 这些保留在纳米线内的应力必然对它的力学性质产生重要影响, 在我们研究纳米线的弹性力学行为时不能忽略。

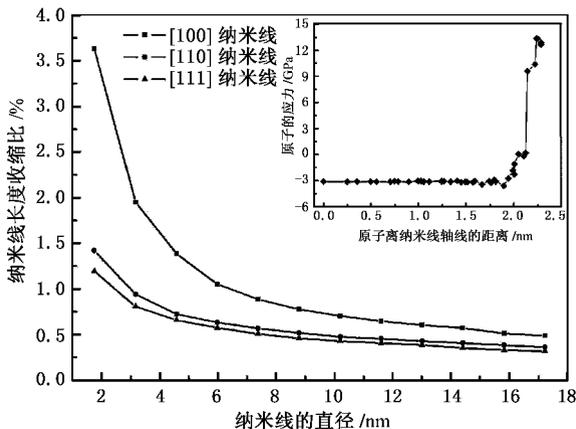


图2 纳米线长度的收缩比与直径的变化关系(图中的插图是直径为 4.56 nm 的 [100] 纳米线的截面应力分布图, 单位为 GPa)

应力分布图虽然能够给出纳米线内应力的具体细节, 但不能反映它的总体特征与直径的变化关系。由图 2 的分析可知, 在靠近纳米线的中心区域与表面区域的应力有着本质的不同(符号截然相反), 因此我们有必要把纳米线划分为中心和表面两大区域来作进一步研究。但是由纳米线的中心向表面的扩展是一个连续的过程, 中间并不存在明确的物理边界, 因此明确地划分这两个区域是很困难的。在此, 我们借助于共近邻分析(common neighbor analysis, CNA)^[15]来区分这两个区域。根据这种方法, 所有的 fcc 型晶体以 1421 为特征键对, 而 hcp 型晶体则以

1421 和 1422 作为特征键对。通过 CNA 结构分析, 我们发现: 在 Ni 纳米线的弛豫过程中, 并未出现 1422 键对。考虑到除了 1421 和 1422 键对外, 其他的键对并不能反映 Ni 纳米线的结构特征, 因此我们把 Ni 纳米线的所有原子划分为两类: fcc 型原子和其他原子。其中, fcc 型原子是指具有局域 fcc 结构的原子, 剩余的原子全部归类为其他原子。这些具有 fcc 结构的原子通常都处在纳米线的内部区域, 而其他原子则处在表面区域。这种分析方法已经广泛地应用在结构分析中, 并被证实是行之有效的方法^[16]。

根据 CNA 分析, 我们计算了表面区域所占的体积比例与纳米线的直径的变化关系如图 3 所示。此图给出了三种取向纳米线的计算结果。正如我们所预料的那样, 随着纳米线直径的减小, 表面所占的体积比例迅速增加。当直径减小到 1.76 nm 时 [100] 纳米线表面区域的体积已经达到 45%, 这意味着接近一半的原子均处在表面区域。通过三种纳米线的对比我们可以看到: 它们体积比例的差别还是很小的, 只是在直径很小时, 才有明显的差异。譬如, 对同样具有 1.76 nm 直径的 [110] 和 [111] 纳米线而言, 表面区域的体积比例分别是 41.3% 和 43.7%。但总体来看, 表面区域的体积比例受纳米线的取向的影响并不是很显著。

我们假设纳米线表面层区域的厚度为 δ , 纳米线的直径为 D , 根据连续介质理论, 表面的体积比例与直径的关系则可以表示成

$$f(D) = 4\delta/D - 4\delta^2/D^2. \quad (7)$$

但实际上, 我们模拟的纳米线是由许多离散的原子组成的, 所以计算出来的体积比例会稍微偏离上述关系。作为近似, 我们采用以下表达式:

$$f(d) = a/D - b/D^2 \quad (8)$$

来拟合计算得到的数值点, 拟合的曲线如图 3 中所示。通过最小二乘法拟合, 我们得到参数 a , b 的值分别如下:

$$\text{对 [100] 纳米线: } a = 0.9260 \text{ nm; } b = 0.2348 \text{ nm}^2;$$

$$\text{对 [110] 纳米线: } a = 0.9522 \text{ nm; } b = 0.4082 \text{ nm}^2;$$

$$\text{对 [111] 纳米线: } a = 1.0249 \text{ nm; } b = 0.4485 \text{ nm}^2.$$

通过以上拟合的结果, 我们可以粗略地估计 [100] [110] 和 [111] 纳米线的表面层厚度 $\delta \approx a/4$ 分别为 $0.66a_0$, $0.68a_0$ 和 $0.73a_0$ (a_0 是 Ni 的晶格常数)。如果考虑到双晶的晶界厚度大约是晶体表面层的两倍, 我们这一结果则和 Phillpot 等人^[17]研究的结果是基本一致的(他们计算得到双晶的晶界厚度

大约为 $1.6a_0$).这一结果也显示表面层大约是由两层原子构成的.

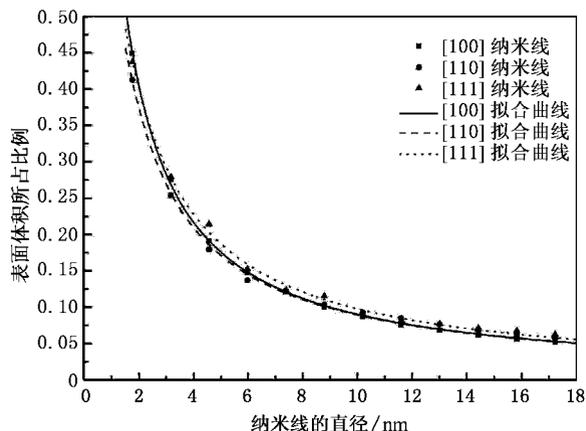


图3 纳米线表面区域的体积比例与直径的变化关系 (图中离散点是计算的结果,曲线是根据拟合得到的结果作出的)

根据 CNA 结构分析,我们可以明确地将纳米线的表面区域和中心区域区分开来,那么这些区域在平衡状态下的平均应力就可以直接计算得到.本文中的平均应力由下式给出:

$$\bar{\sigma}_{xx} = \left(\sum_{i=1}^M \Omega_i \right)^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=K(j \neq i)}^N F_{ij}^x R_{ij}^x \right\}. \quad (9)$$

对于纳米线的中心区域(9)式中求和项 M 是属于此区域内的原子数,而 N 是纳米线的总原子数.由此我们可以看到,上式中的第一项括号内的结果实际上就是纳米线中心区域的体积.对于纳米线表面区域的平均应力计算,则只需把求和的 M 限定为表面区域内的原子数,然后进行计算即可.

依据上述定义,我们计算了三种不同取向的纳米线表面区域和内部区域的平均应力随着直径的变化关系,并把结果显示在图4中.可以看到,纳米线中心区域的平均应力是压应力(负值),而表面区域的平均应力是拉应力(正值).这一结果和图2中的应力分布是一致的,并且这两个平均应力值与纳米线的尺寸密切相关.随着纳米线直径的减小,中心区域的平均压应力急剧地减小,并且趋向于零值,而表面的平均拉应力却表现出先增加,然后略微减小,最后趋向一个非零的常值.由此我们可以设想:当直径趋向无穷大时,纳米线实际上就变成了体材料,其内部的应力必然趋于零,但表面上的原子由于配位数的减小和近邻原子对称性的降低,表面应力是不会趋于零的.尽管处于平衡态下纳米线的这两个平均应力并不为零,但纳米线总的平均应力却是近似为零的.

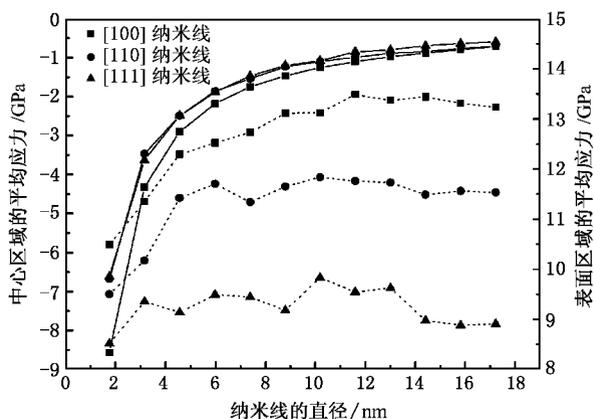


图4 纳米线的平均应力与直径的变化关系 实线连线表示中心区域,虚线连线表示表面区域

下面我们进一步比较三种纳米线的应力特征.从图4可以看到,无论是在中心区域还是表面区域,[100]纳米线的平均应力都是最大的,而[111]纳米线的平均应力是最小的.我们知道,纳米线内部的压应力是由于在对我们对初始模型进行弛豫时,纳米线由于表面张力的作用而发生了收缩,从而引起内部的晶格压缩,所以中心区域表现出压应力.表面区域的张应力则与表面区域原子的配位数以及这些近邻原子间的相对位置是密切相关的.为了说明这一点,我们分别计算了直径为4.56 nm的三种纳米线表面区域原子的配位数(平均值)分别为8.5,8.64和8.73.这一结果似乎说明了配位数越少,表面的张应力越高.但是,实际上表面张力不仅与配位数的多少有关,还与近邻原子的分布和对称性有关.正是由于表面区域原子的配位数减小和对称性的降低,才导致了表面应力的出现.虽然中心区域的原子配位数(应为12)要高于表面区域的原子配位数,而且中心区域原子排列的对称性要明显高于表面原子的对称性,但由于在弛豫过程中,内部的晶格沿轴线方向产生收缩,而沿横界面方向有所膨胀,所以还是引起了这一区域原子排列的对称性降低,导致了内部压应力的产生.通过图2和图4的对比就可以看出,这种压应力随着晶格压缩量的变大而迅速增加.

4. 结 论

本文运用分子静力学方法结合量子修正 Suttent-Chen 多体力场研究了 Ni 纳米线在平衡状态下(不受外力)的应力分布特征.我们考虑了三种不同取向的纳米线,即轴线方向分别沿[100],[110]和[111]方向的纳米线,研究的纳米线直径从1.76 nm

变化到 17.32 nm. 计算的结果表明, 纳米线在弛豫过程中, 由于表面张力的作用, 沿其轴线方向长度会发生收缩, 纳米线内部的应力由表面向中心区域呈现出由张应力向压应力连续分布的特征. 为了研究不同区域的应力分布特征, 我们采用了共近邻分析技术来划分表面区域和中心区域. 在此基础上的研究显示, 随着纳米线直径的增加, 纳米线的表面区域的

张应力先上升, 然后略有下降, 最后趋向一个非零的常值, 而中心区域的应力则属于压应力, 其值随着直径的增加显著减小, 并趋向于零值. 无论是轴向收缩量, 还是表面区域和内部区域的平均应力, 均呈现出在 [100] 纳米线中为最大, 而在 [111] 纳米线中为最小的趋势. 这一结果和纳米线的结构以及原子的配位数、原子排列的对称性均有密切的关系.

-
- [1] Kondo K, Takayanagi K 2000 *Science* **289** 606
- [2] Iijima S, Qin L C, Hong B H, Bae S C, Youn S Y, Kim K S 2002 *Science* **296** 611
- [3] Nilsson S G, Borrisé X, Montelius L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3555
- [4] Li X, Ono T, Wang Y, Esashi M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3081
- [5] Cuenot S, Fretigny C, Demoustier-Champagne S, Nysten B 2004 *Phys. Rev. B* **69** 165410
- [6] Chen C Q, Shi Y, Zhang Y S, Zhu J, Yan Y J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 075505
- [7] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M 1997 *Science* **277** 1971
- [8] Wu B, Heidelberg A, Boland J J 2005 *Nature Materials* **4** 525
- [9] Zhou L G, Huang H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1940
- [10] Miller R E, Shenoy V B 2000 *Nanotechnology* **11** 139
- [11] Liang H, Upmanyu M, Huang H 2005 *Phys. Rev. B* **71** 241403
- [12] Ikeda H, Qi Y, Cagin T, Samwer K, Johnson W L, Goddard W A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2900
- [13] Wen Y H, Zhu Z Z, Zhu R Z, Shao G F 2004 *Physica E* **25** 47
- [14] Srolovitz D, Maeda K, Vitek V, Egami T 1981 *Philos. Mag. A* **44** 847
- [15] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [16] Schiotz J, Di Tolla F D, Jacobsen K W 1998 *Nature* **391** 561
- [17] Phillpot S R, Wolf D, Gleiter H 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 847

The stress characteristics of metal nanowires : an atomistic simulation study^{*}

Wen Yu-Hua¹†, Shao Gui-Fang²‡, Zhu Zi-Zhong²

1) (*State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China*)

2) (*Department of Physics , Institute of Theoretical Physics and Astrophysics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China*)

3) (*Department of Computer Science , Chongqing Institute of Technology , Chongqing 400050 , China*)

(Received 15 May 2007 ; revised manuscript received 27 May 2007)

Abstract

In this paper , we have used molecular statics calculations with the quantum corrected Sutton-Chen type many-body force field to study the stress distribution characteristic of nickel nanowires with [100] , [110] and [111] crystallographic orientations in equilibrium state. The simulated results show that tensile stress on the surface of the nanowires causes them to contract along the length. It can be seen that the stress is tensile in surface region while compressive in core region. With the increasing of diameter , the average stress in core region is compressive and strongly decreased to approach to zero , while the surface tensile stress first increases , and then tends to a non-zero constant. The contraction ratio of length , and average stress in core and surface are always largest for [100] nanowire and smallest for [111] nanowire.

Keywords : nanowire , stress distribution , molecular statics approach

PACC : 6146 , 6220 , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10702056) and the State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials , Lanzhou University of Technology .

[†] E-mail : yhwen@xmu.edu.cn