

金纳米管力学性能的分子动力学模拟*

苏锦芳 宋海洋[†] 安敏荣

(西安邮电大学理学院, 西安 710121)

(2012年9月26日收到; 2012年10月31日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法, 研究了金纳米管沿不同晶向拉伸与压缩载荷下的力学性能, 并分析了金纳米管的半径对其力学行为的影响. 在模拟计算中, 采用镶嵌原子势描述金原子之间的相互作用. 模拟结果表明, 在拉伸及压缩过程中, 不同晶向的金纳米管力学性能相差较大, 在拉伸和压缩载荷下金纳米管 $\langle 110 \rangle$ 向的屈服强度最大; 在三个晶向 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 的金纳米管中, $\langle 100 \rangle$ 晶向的金纳米管其屈服强度和杨氏模量都远远小于其他晶向. 研究结果还发现, 当纳米管的半径小于 3.0 nm 时, 金纳米管的屈服强度没有大的变化, 而当半径大于 3.0 nm 后, 随着半径的增大, 其屈服强度明显降低.

关键词: 分子动力学模拟, 金纳米管, 力学性能

PACS: 31.15.xv, 61.46.Np, 62.25.-g

DOI: 10.7498/aps.62.063103

1 引言

纳米材料由于其独特的微结构^[1,2]和特异力学性能如高强度^[3]、超塑性^[4]和高韧性^[5,6], 纳米技术正成为各国科技界所关注的焦点, 被认为是 21 世纪最有前途的研究领域, 其广泛应用于物理、化学、生物、微电子等诸多学科. 对于金属纳米材料, 像 Mo^[7,8], Cu^[9,10], Ni^[11], Fe^[12], Al^[13,14], Mg^[15,16], Pt^[17], Ag^[18] 等力学性能已被广泛研究, 尺寸效应、温度和应变率等会明显地影响其拉伸力学性能, 改变材料的变形机制^[19-21]. 当材料尺寸减小到纳米尺度时, 它的硬度、强度和延展性都会发生很大的变化^[22-24]. 纳米结构的力学性能在未来的纳米电子元件的发展中也占重要的地位. 计算机模拟作为科学研究的重要手段, 已被应用于多方面的学术研究, 并取得丰硕的成果, 计算机模拟方法具有重要的意义. 目前, 在纳米材料力学性能的研究中, 分子动力学模拟^[25]是最为理想的模拟手段之一.

自从日本东京工业大学教授高柳邦夫领导的科研小组宣布成功研制出金的纳米管以来, 由于

其独特的性质而受到全世界科学家的关注, 而对金纳米管力学性能的研究还鲜有报道. 金是良好的导体, 但微观的金纳米结构却不同于块体金属. 类似于碳纳米管^[26-28], 金纳米管也具有其独特的性能, 其在光电传感器中具有较强的优势^[29]. 最近, Yang 等^[30]研究了手性结构的金纳米管结合能及弦张力的影响, Zhang 等^[31]研究了表层与核心层的残余应力和弹性模量对铜纳米管的影响. 因此对金属类纳米管力学性能的研究引起了世界学者们的关注, 而对金纳米管力学性能的研究还鲜有报道. 本文采用分子动力学模拟方法, 研究了金纳米管在拉伸和压缩载荷下的力学性能, 并研究了尺寸效应对金纳米管拉伸变形过程中微观结构的变化和杨氏模量的影响.

2 模拟方法

利用分子动力学方法研究了 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向金纳米管在拉伸与压缩载荷下的力学性能及半径选取 1.2—6.0 nm 之间的金纳米管的拉伸力学行为. 在对三个晶向的研究中, 金纳米管的厚度均为 0.6 nm, 其对应的原子数分别为 6580,

* 国家自然科学基金(批准号: 10902083)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-12-1046)和陕西省青年科技新星计划项目(批准号: 2012KJXX-39)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: gsfshy@sohu.com

6600, 7660, 不同半径下的金纳米管所选原子总数 3480 到 21760 不等.

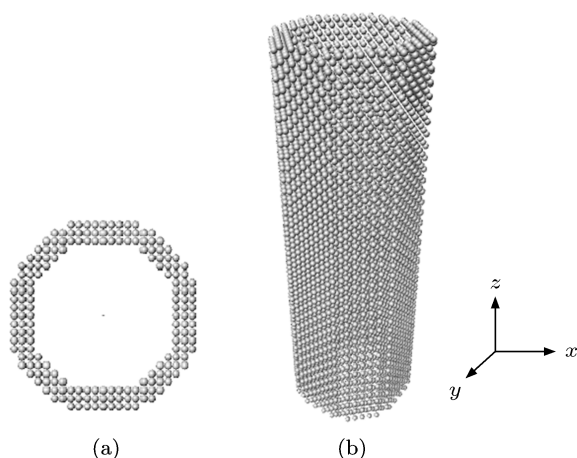


图 1 金纳米管的初始模型 (a) 金纳米管的截面图; (b) 金纳米管的立体图

初始模型如图 1 所示, x, y, z 方向均采用自由边界条件, 程序中采用“热浴法”调节温度, 使系统控制在 0.01 K, 运动方程的积分采用 velocity-verlet 算法 [25]. 分子动力学模拟结果是否准确取决于原子间相互作用势函数的选取. 为了能够对金纳米管进行准确的模拟, 本文原子间相互作用势函数选取镶嵌原子势 (EAM), 系统的总势能表示为

$$E_i = - \left\{ \sum_j \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} + \sum_j A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

这里 ξ 代表有效配位数, r_{ij} 代表两个原子之间的距离, 比截断距离要小, r_0 是最近邻原子距离, 参数 A, p, q 和 ξ 分别由聚合能、晶格常数、体积弹性模量和剪切弹性常数的实验数据决定. 表 1 列出了当前模拟中 Au 的各项参数.

表 1 Au 的相关参数

	A/eV	ξ/eV	p	q	$r_0/\text{\AA}$
Au	0.2061	1.790	10.229	4.036	2.885

在 m 面 n 方向的原子模拟的应力 σ_{mn} 由下式计算得出:

$$\sigma_{mn} = \frac{1}{N_S} \sum_i \left[\frac{m_i v_i^m v_i^n}{V_i} + \frac{1}{2V_i} F_{ij} \frac{r_{ij}^m r_{ij}^n}{r_{ij}} \right], \quad (2)$$

这里 m_i 表示原子 i 的质量, V_i 表示原子 i 指定的体积, N_S 表示在面积 S 范围内所包含的粒子数, S 定义为原子相互作用的范围, r_{ij} 为原子 i 与 j 之间的

距离. (2) 式右边部分第一项代表原子运动动力学的影响, 并且是受温度的影响; 第二部分表示原子间的力和距离.

在模拟分析中采用开放性可视化工具 OVITO (open visualization tool) [32], 用公共近邻分析法 CNA (common neighbor analysis) [33] 分析了原子结构的转变.

3 结果与讨论

在模拟前先对系统进行弛豫, 共弛豫 50000 步, 使其能量最小化. 模拟时使系统保持在 0.01 K, 时间步长选取为 2 fs.

3.1 不同晶向金纳米管力学性质的对比

应力 - 应变曲线关系能反映材料的基本力学性能. 图 2 为 fcc 结构三个不同晶向 $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 金纳米管的拉伸与压缩载荷下的应力 - 应变曲线, 研究的材料具有相同的长度和半径. 图 2 中横坐标代表应变, 纵坐标为金纳米管轴向所受的应力. 在拉伸曲线达到第一个峰值时的应变为临界应变, 此峰值对应的应力为临界应力 (屈服强度), 其所对应的点为屈服点, 屈服强度反映了材料对力作用的承受能力.

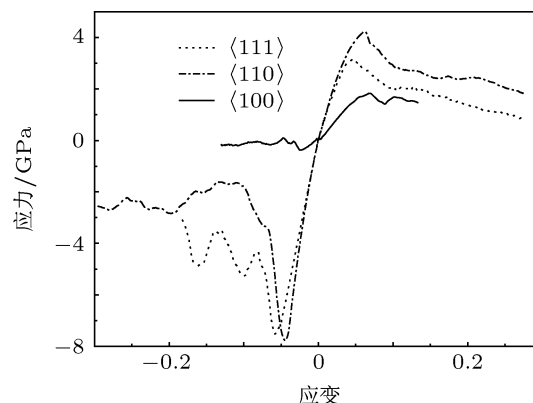


图 2 不同晶向金纳米管拉伸与压缩的应力 - 应变曲线

屈服点把应力 - 应变曲线分成了两部分如图 2, 一部分是屈服点之前的弹性阶段, 一部分是屈服点之后的塑性阶段, 这主要是由于不同阶段的变形机制不同. 在弹性阶段, 由于表面应力的存在使得拉伸载荷或压缩载荷未超出金纳米管的弹性限度; 在屈服点处应力下降, 这是因为此时部分晶格由于载荷的作用不再按规则的 fcc 结构排列, 位错开始发射, 纳米管在拉伸或压缩载荷下积累的能量随着位

错的移动而释放, 导致了应力的下降. 应力应变曲线在达到屈服点后都有一个下降的过程, 拉伸载荷下, $\langle 110 \rangle$ 向的纳米管在塑性阶段其平均流动应力高于其他晶向, 说明 $\langle 110 \rangle$ 向的金纳米管具有较高的延展性, Coura 等^[34] 在实验上通过 HRTEM 观察到的金纳米线拉伸也有类似现象, 由图 2 的应力应变曲线也说明了不同晶向的金纳米管其力学性能有显著的不同.

为了进一步探索此刻的变形机制, 图 3(a) 和图 3(b) 分别给出了在拉伸和压缩载荷下, 三个不同晶向 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 的金纳米管在屈服点处的原子结构. 图中可以明显地观测到在拉伸的两端开始发射位错, 但是大部分原子仍处于原初始位置. 模拟结果显示, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向金纳米管在拉伸载荷下的临界应力分别为 1.83, 4.24, 3.13 GPa, 在压缩载荷下的临界应力分别为 0.37, 7.79, 7.52 GPa.

可以看出 $\langle 100 \rangle$ 晶向在拉伸和压缩下的屈服强度都很小, 这是因为金单晶各晶面之间的间距是不同的, 各晶面的原子密度也不同. $\langle 100 \rangle$ 面的金纳米管其面原子间距大, 面密度最小, 位错发射所需要克服的势垒最大, 易发生脆性断裂. 杨氏模量是固体材料中重要的性能参数, 被视为衡量材料弹性变形的难易程度的指标, 其值越大, 使材料发生弹性变形的应力越大, 即材料的刚度越大. 杨氏模量相当于应力 - 应变曲线线性阶段的斜率, 可以从应变小于 0.02 的拉伸结果中线性拟合得出. 图 3(a) 中三个晶向的金纳米管对应的杨氏模量分别为 33.26, 100.39, 91.55 GPa. 从模拟结果可看出, 在加载载荷下 $\langle 100 \rangle$ 晶向的金纳米管杨氏模量远远低于 $\langle 110 \rangle$ 向和 $\langle 111 \rangle$ 向的金纳米管, $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 向的金纳米管应力 - 应变曲线总体走势一致, 因此, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向的金纳米管的力学性能优于 $\langle 100 \rangle$ 晶向.

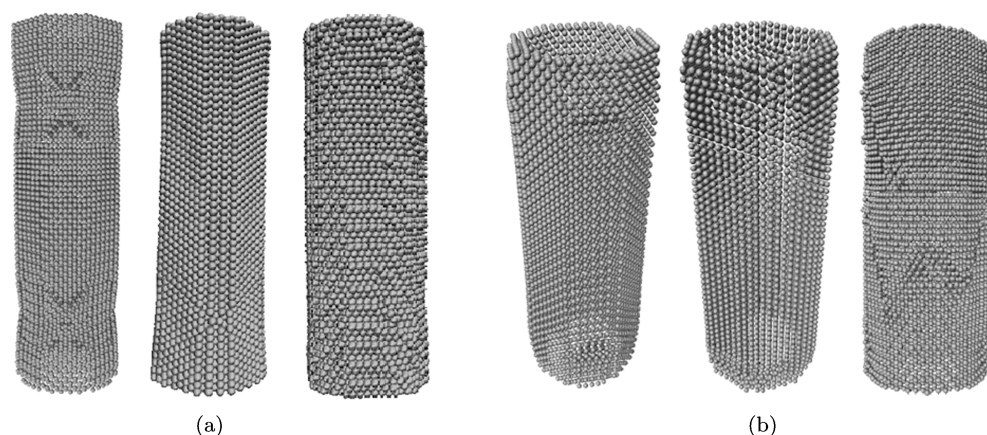


图 3 载荷下 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向金纳米管刚刚发生位错时的原子结构 (a) 拉伸载荷下, 从左到右分别为 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向的金纳米管; (b) 压缩载荷下, 从左到右分别为 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 晶向的金纳米管

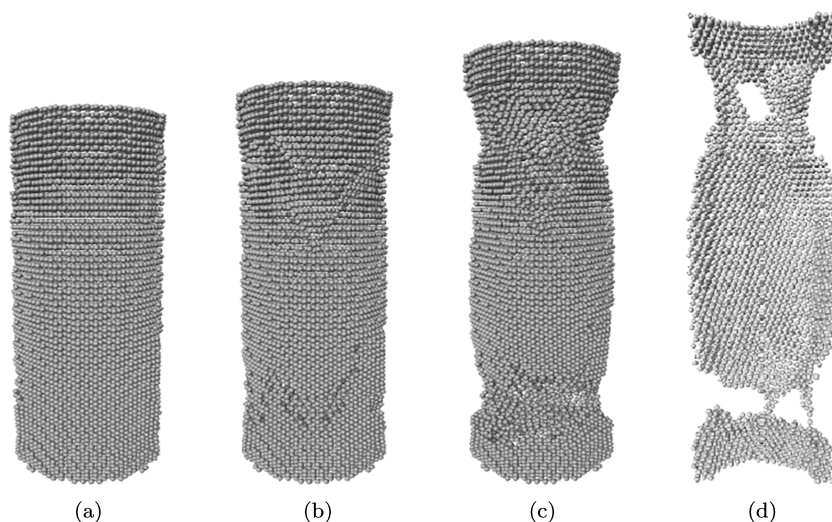


图 4 拉伸载荷下 $\langle 111 \rangle$ 向金纳米管不同应变的原子结构 (a) 应变为 0 时的拉伸模型; (b) 应变为 0.020 时的拉伸模型; (c) 应变为 0.055 时的拉伸模型; (d) 应变为 0.288 时的拉伸剖面图

为了探索金纳米管在载荷下的形变过程,图4给出了拉伸载荷下〈111〉向不同应变下的原子结构,图4(a)—(c)分别表示金纳米管受到拉伸应变为0, 0.020, 0.055时的原子结构,分别对应于图2中的〈111〉向的初始点、屈服点和拉伸应变0.055处,图4(d)为拉伸应变为0.288时的原子剖面图.图4(a)为金纳米管在未受到拉伸时的原子模型,此时原子全部处于原初始位置,图4(b)为屈服点处的原子模型,可以看出金纳米管此时发生了一定的形变,位错开始发射.在弹性阶段,应力-应变呈线性变化,在这一阶段金纳米管处于弹性形变.在塑性形变的过程中,金原子在发生位错、滑移的同时不断地重组,以使整个金纳米管达到新的稳态.随着拉伸的继续,会出现颈缩现象,颈缩区域原子发生重构,形成晶格不完善的结构如图4(c),此时应变为0.055.随着位错的大量出现,原子不再按严格的规则排列,拉伸两端的颈缩部分出现空洞接着呈现单原子排列如图4(d),与实验上观察到的金纳米线拉伸^[34]的结果相符,直至局部断裂.

3.2 截面尺寸对金纳米管力学性能的影响

为了解截面尺寸对纳米管拉伸力学性能的影响,图5给出了7种不同半径下的金纳米管拉伸的应力-应变曲线,此处列出的金纳米管的半径分别为1.2, 2.2, 3.0, 4.0, 4.4, 5.0, 6.0 nm.由7种不同尺寸金纳米管的比较可看出,在拉伸载荷下,金纳米管在半径小于3.0 nm时,杨氏模量变化不大,在113 GPa到117 GPa之间上下浮动,屈服强度在4.46 GPa到4.75 GPa之间变化,尺寸效应对金纳米管的杨氏模量和屈服强度影响均不明显,在半径大于3.0 nm时,金纳米管的屈服强度明显降低.这主要是因为直径较小的金纳米管曲率较大,其层间相互作用较大,使得其力学性能优越.金纳米管表面原子占相当大的比例,这些表面原子配位数比较少,在空间方向失去原子价键形成断键,有很高的表面

剩余能,引起相应的表面张力.另外,表面原子的弛豫还会增加纳米管的预压应力,截面尺寸较小的金纳米管会产生更多的预压应力,需要较多的拉伸应力来克服预压应力,因此截面尺寸小的金纳米管屈服强度较大.随着截面尺寸的增加,金纳米管的预压应力减少,其局部原子的活动自由度增大^[35],位错发生的概率提高,从而使得金纳米管强度降低,即金纳米管承受载荷作用能力下降.

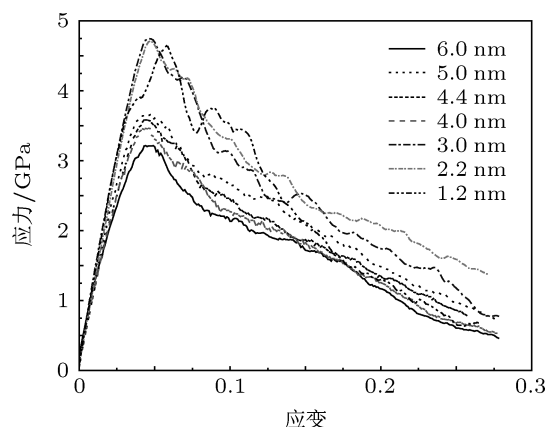


图5 不同半径下金纳米管的应力-应变曲线

4 结论

本文采用分子动力学方法对金纳米管的力学性能进行了研究和分析,在模拟中,采用EAM势描述金原子之间的相互作用.根据计算结果,分析了金纳米管沿不同晶向拉伸与压缩的力学性能,及金纳米管的半径对其力学行为的影响.研究表明,不同晶向的金纳米管在拉伸及压缩过程中力学性能相差较大,〈100〉向的金纳米管的力学性能相对其他晶向比较弱,其屈服强度和杨氏模量都远远小于其他晶向.当纳米管的半径小于3.0 nm时,金纳米管的屈服强度没有大的变化,而当半径大于3.0 nm后,随着半径的增大,其屈服强度明显降低.

- [1] Liu Y L, Gui L J, Jin S 2012 *Chin. Phys. B* **21** 096102
 [2] Zhou G R, Teng X Y, Wang Y, Geng H R, Hur B Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 066101 (in Chinese) [周国荣, 滕新营, 王艳, 耿浩然, 许甫宇 2012 物理学报 **61** 066101]
 [3] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K 2009 *Science* **323** 607
 [4] McFadden S X, Mishra R S, Valiev R Z, Zhilyaev A P, Mukherjee A K 1999 *Nature* **398** 684
 [5] Zhang X, Wang H, Scattergood R O, Narayan J, Koch C C, Sergueeva

- A V, Mukherjee A K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 823
 [6] Wang Y M, Chen M W, Zhou F H, Ma E 2002 *Nature* **419** 912
 [7] Jia M, Lai Y Q, Tian Z L, Liu Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1139 (in Chinese) [贾明, 赖延清, 田忠良, 刘业翔 2009 物理学报 **58** 1139]
 [8] Wang J M, Hu W Y, Li X F, Xiao S F, Deng H Q 2010 *Comput. Mater. Sci.* **50** 373
 [9] He A M, Shao J L, Wang P, Qin C S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8836 (in Chinese) [何安民, 邵建立, 王裴, 秦承森 2010 物理学报 **59** 8836]

- [10] Wang G H, Pan H, Ke F J, Xia M F, Bai Y L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 259
- [11] Huang D, Zhang Q, Qiao P Z 2011 *Comput. Mater. Sci.* **50** 903
- [12] Wang Z G, Wu L, Zhang Y, Wen Y H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096105 (in Chinese) [汪志刚, 吴亮, 张杨, 文玉华 2011 物理学报 **60** 096105]
- [13] Pastor-Abia L, Caturla M J, SanFabian E, Chiappe G, Louis E 2011 *Phys. Rev. B* **83** 165441
- [14] An M R, Song H Y, Su J F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 106202
- [15] Song H Y, Li Y L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 226201 (in Chinese) [宋海洋, 李玉龙 2012 物理学报 **61** 226201]
- [16] Song H Y, Li Y L 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 054322
- [17] Ao B Y, Xia J X, Chen P H, Hu W Y, Wang X L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 026103
- [18] Liu Y H, Gao Y J, Wang F Y, Zhu T M, Zhao J W 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 1341 (in Chinese) [刘云红, 高亚军, 王奋英, 朱铁民, 赵健伟 2011 物理化学学报 **27** 1341]
- [19] Gleiter H 1995 *Nanostruct. Mater.* **6** 3
- [20] Qin Kun, Yang L M, Hu S S 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2581
- [21] Deng C, Sansoz F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 155430
- [22] Siegel R W 1996 *Mater. Sci. Forum.* **235–238** 851
- [23] Sanders P G, Youngdahl C J, Weertman J R 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **234–236** 77
- [24] Koch C C, Malow T R 1999 *Mater. Sci. Forum.* **312–314** 565
- [25] Honeycutt R W 1970 *Methods Comput. Phys.* **9** 136
- [26] Li R, Hu Y Z, Wang H, Zhang Y J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4253
- [27] Song H Y, Zha X W 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 225402
- [28] Song H Y, Zha X W 2009 *Phys. Lett. A* **373** 682
- [29] Yang G M, Xu G L, Li Y T, Xu F, Chang Y B, Yang Y H 2010 *Mater. Rev.* **24** 81 (in Chinese) [杨光明, 徐国良, 李月婷, 徐凤, 常艳兵, 杨云慧 2010 材料导报 **24** 81]
- [30] Yang J H, Li B, Zhang Q J, Chen L 2012 *Phys. Lett. A* **376** 2707
- [31] Zhang J, Wang C Y, Chowdhury R, Adhikari S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 093109
- [32] Stukowski A 2010 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
- [33] Faken D, Jonsson H 1994 *Comput. Mater. Sci.* **2** 279
- [34] Coura P Z, Legoas S B, Moreira A S, Sato F, Rodrigues V, Dantas S O, Ugarte D, Galvao D S 2004 *Nano Lett.* **4** 1187
- [35] Horstermeyer M F, Baskes M I 1999 *J. Eng. Mater. Technol.* **121** 114

Molecular dynamics simulation on mechanical properties of gold nanotubes*

Su Jin-Fang Song Hai-Yang[†] An Min-Rong

(School of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710061, China)

(Received 26 September 2012; revised manuscript received 31 October 2012)

Abstract

The tensile and compressive mechanical properties of gold nanotubes in different crystal orientations as well as the tensile mechanical properties of the same thickness of gold nanotubes at different radius are investigated using the molecular dynamics simulation method. In the simulation, we select embedded atom method as the interatomic potential function. The result shows that mechanical properties in the tensile and compressive process in different crystallographic orientations are dramatically different from each other, where the yield strength of the direction $\langle 110 \rangle$ is the highest and the yield strength and the Young's modulus in the direction $\langle 100 \rangle$ are less than in the $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ crystal orientation. The yield strength has no major changes when the radius is less than 3.0 nm, but it obviously decreases with the increase of the radius when the radius is larger than 3.0 nm.

Keywords: molecular dynamics, gold nanotubes, mechanical property

PACS: 31.15.xv, 61.46.Np, 62.25.-g

DOI: 10.7498/aps.62.063103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10902083), the Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-12-1046), and the New Scientific and Technological Star of Shaanxi Province, China (Grant No. 2012KJXX-39).

[†] Corresponding author. E-mail: gsfshy@sohu.com