

单晶钨纳米线拉伸变形机理的分子动力学研究*

马彬¹⁾ 饶秋华^{1)†} 贺跃辉²⁾ 王世良²⁾

1) (中南大学, 土木工程学院力学系, 长沙 410075)

2) (中南大学, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

(2013年4月19日收到; 2013年5月14日收到修改稿)

利用分子动力学方法, 对本课题组率先采用金属催化的气相合成法制备出的高纯度单晶钨纳米线进行拉伸变形数值模拟, 通过分析拉伸应力-应变全曲线及其微观变形结构, 揭示出单晶钨纳米线的拉伸变形特征及微观破坏机理. 结果表明: 单晶钨纳米线的应力-应变全曲线可分为弹性阶段、损伤阶段、相变阶段、强化阶段、破坏阶段等五个阶段, 其中相变是单晶钨纳米线材料强化的重要原因; 首次应力突降是由于局部原子产生了位错、孪生等不可逆变化所致; 第二次应力突降是发生相变的材料得到强化后, 当局部原子再次产生位错导致原子晶格结构彻底破坏而形成裂口、且裂口不断发展成颈缩区时, 材料最终失去承载能力而断裂. 计算模拟得到的单晶钨纳米线弹性模量值与实测值符合较好.

关键词: 分子动力学, 应力应变曲线, 微观机理, 单晶钨纳米线

PACS: 61.46.HK, 62.20.F-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.62.176103

1 引言

钨纳米线因具有优异的场发射性能、光电性能和力学性能, 已广泛应用于航天、航空、电子、机械、医疗器械等领域^[1-3]. 目前钨纳米线的制备主要采用高温气相沉积法^[4]、电化学蚀刻法^[5]、RF溅射法^[6]等技术, 但都不能很好地控制其生长过程. 本课题组率先将金属催化的气相合成方法用于单晶金属纳米线的合成, 制备出了纯度高且具有单晶结构的钨纳米线(如图1所示), 并通过纳米压痕技术对单晶钨纳米线的弹性模量和硬度进行了测试^[7]. 由于受实验条件和测试技术的限制, 直接对微小的纳米线进行力学性能测量相当困难, 且微观变形机理研究甚少, 因此基于原子层次的计算机模拟方法(如分子动力学模拟、蒙特卡罗模拟等)无疑成为了研究纳米线的最有效途径^[8,9], 其中分子动力学方法因通过计算原子运动的演化过程来揭示纳米结构变形及其内在机理而得到了广泛应用^[10].

本文以自行研制的单晶钨纳米线^[11]为研究对象, 采用分子动力学方法计算模拟其拉伸变形过程, 分析应力-应变曲线和微观结构, 以揭示单晶钨纳米线的拉伸变形特性及微观破坏机理, 为单晶钨纳米线材料的研发与应用提供理论依据.

2 计算方法与模型

分子动力学基本思想是: 首先把物体看成是一个由粒子组成的系统, 在一定的边界条件作用下, 通过粒子间相互作用的经验势, 求出单个粒子所受的外力; 然后代入到描述该粒子系统的动力学方程中, 利用数值方法求出每个时刻粒子的位置和速度, 进而得到粒子系统在整个相空间中的演化轨迹; 最后并对每个粒子的计算结果进行统计意义上的平均, 从而得到粒子系统随时间演化的宏观物理量.

分子动力学关键问题之一是原子间相互作用势的确定. 通常采用 Tersoff 势、Lennard-Jones 势和镶嵌原子势等, 其中镶嵌原子法(embedded atom

* 国家自然科学基金(批准号: 50374082, 51074188)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: raoqh@csu.edu.cn

method, EAM) 因能反映金属原子间多体相互作用而成为模拟纳观金属材料力学行为的有效办法. 分子动力学积分算法采用如 (1) 式所示的 Verlet 蛙跳法 [12] 的速度形式, 不仅精度高, 而且只需要在内存中存储一个时刻的变量.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \mathbf{a}(t)\Delta t^2/2, \\ \mathbf{v}(t + \Delta t/2) &= \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t/2, \\ \mathbf{a}(t + \Delta t) &= -\nabla E(\mathbf{r}(t + \Delta t))/m, \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t/2, \end{aligned} \quad (1)$$

其中, \mathbf{r} , \mathbf{v} , \mathbf{a} , E , t , m 分别为空间位置、速度、加速度、能量、时间和质量.

如图 2 所示, 选取一根正方形截面的钨纳米线, 尺寸为 $8a \times 8a \times 80a$ (a 为晶格常数, $a = 0.316 \text{ nm}$), 初始构型按照理想晶格点阵排列, X, Y, Z 坐标轴分别对应于体心立方晶体的 $[100], [010], [001]$ 晶向, 其中 X 方向采用周期性边界条件, Y, Z 方向采用自由边界条件. 计算模拟时, 采用 Daw 的镶嵌原子势函数 [13,14], 晶格结构采用 bcc 结构. 温度控制在 1 K, 采用 Nose-Hoover 方法进行等温调节 [15], 以避免数值模拟中热激活效应引起的复杂影响. 首先在 1 K 的温度下对产生的纳米晶试样进行分子动力学弛豫, 达到能量最低的稳定构型, 得到自由态的金属纳米丝; 然后在 nve 系统下, 1 K 温度时对纳米线进行单向拉伸模拟. 时间步长取为 2 fs, 沿 X 方向上每隔 1000 步施加均匀的应变荷载, 可有效消除拉伸加载过程中的激波效应. 设定加载率为 0.002 (1/ps), 每隔 2000 个时间步记录一次构型.

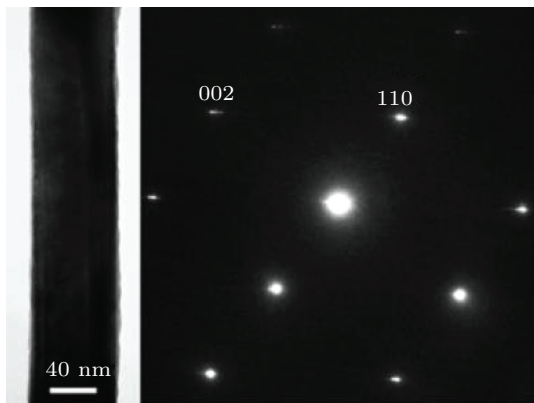


图 1 单晶钨纳米线 TEM 照片和对应的选取电子衍射图谱

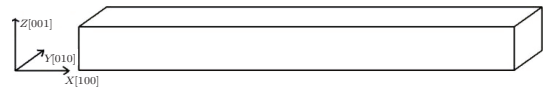


图 2 单晶钨纳米线模型

3 应力-应变曲线及机理分析

图 3 为计算得到的 1 K 温度下单晶钨纳米线的拉伸应力-应变曲线, 根据该曲线的变化特征, 可划分为 AB, BC, CD, DE, EF 共五个阶段, 各分段点对应的应力、应变值列于表 1, 各阶段的变形机理分析如下.

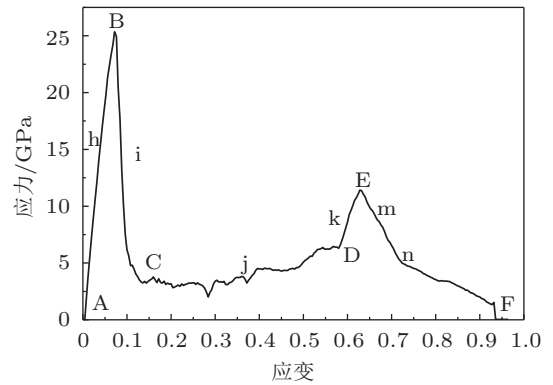


图 3 单晶钨纳米线拉伸应力-应变曲线

表 1 各分段点对应的应力和应变值

分段点	应力值/GPa	应变值/%
A	0.0	0
B	25.4	7.2
C	3.3	13.6
D	6.6	58.4
E	11.4	63.2
F	0.0	93.2

3.1 AB 段 ($\epsilon = 0-7.2\%$)

AB 段为上升段, 在 AB 段选取 h 点 ($\sigma = 15.6 \text{ GPa}$, $\epsilon = 4\%$), 图 4 为对应于 A 点、h 点、B 点的时刻状态图. A 点为起始点, 即系统弛豫平衡后的初始状态, 纳米线原子分布比较均匀; h 点 (过程点) 和 B 点 (最大应力点) 与 A 点相比, 材料只是变细变长, 晶格排列很完整, 原子分布均匀且没有位错. 可见 AB 段为弹性阶段.

通过对 AB 段进行线性拟合, 得到单晶钨纳米线的弹性模量为 375 GPa. 本课题组利用纳米压痕

技术测得了不同直径下单晶钨纳米线的弹性模量范围为 100—400 GPa^[7,16], 文献 [17] 通过静态弯曲实验得到不同长度下单晶钨纳米线弹性模量范围为 300—414 GPa. 本文所得的弹性模量值处于现有文献报道的弹性模量范围之内, 计算结果合理可信.

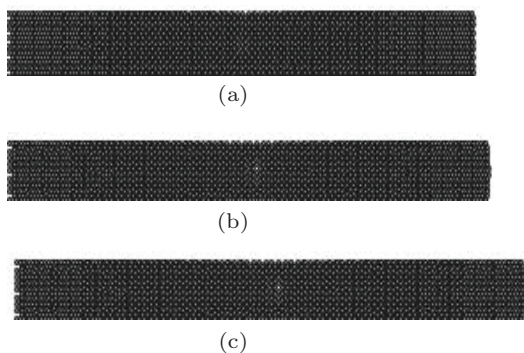


图4 AB段的时刻状态图 (a) A点 ($\epsilon = 0$); (b) h点 ($\epsilon = 4\%$); (c) B点 ($\epsilon = 7.2\%$)

3.2 BC段 ($\epsilon = 7.2\%—13.6\%$)

BC段为下降段, 在BC段选取*i*点 ($\sigma = 13.3$ GPa, $\epsilon = 8.8\%$), 图5为对应于*i*点、*i*点方框1区放大、C点的时刻状态图. *i*点为过程点, 此时材料发生局部变形(见方框1区), 进一步观察表明, 部分原子晶格结构仍然为bcc结构, 且原子排列比较整齐截面没有孪生带(例如I截面仍为正方形); 部分原子晶格结构发生了变化, 出现明显的位错而形成了孪生带(例如II截面原正方形的端点Q处原子向截面内部发生了移动即位错, 直角变形为钝角). C点为应力下降最低点, 此时多处出现孪生截面而导致材料抗载能力最弱. 可见BC段因材料产生了位错、孪生等不可逆的变化而引起材料承载能力下降, 因此称之为损伤阶段.

3.3 CD段 ($\epsilon = 13.6\%—58.4\%$)

CD段为过渡段, 在CD段选取*j*点 ($\sigma = 3.1$ GPa, $\epsilon = 21.6\%$), 图6为对应于*j*点、D点的时刻状态图. *j*点(过程点)与C点相比, 材料孪生截面进一步扩展, 局部变形更加明显. 取未变形处III截面和变形处IV截面观察(如图6(a)所示)可知, III截面仍为初始正方形构型而IV截面为菱形, 表明材料在IV处已产生相变. D点为应力波动的结束点, 此时纳米线相对比较完整, 原子排布相对比较整齐, 其任意截面(如V截面)均为菱形(如图6(b)所示), 表明此时孪生截面已经覆盖整条纳米线. 可见, CD

段应力波动、应变剧增是由于纳米线材料发生了相变所致, 横截面由正方形变为菱形, 故称之为相变阶段.

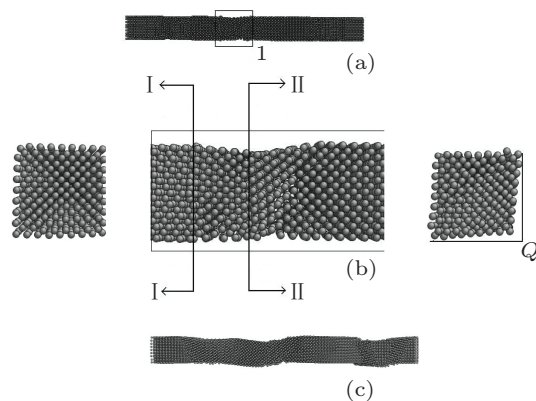


图5 BC段的时刻状态图 (a) *i*点 ($\epsilon = 8.8\%$); (b) *i*点方框1区放大; (c) C点 ($\epsilon = 13.6\%$)

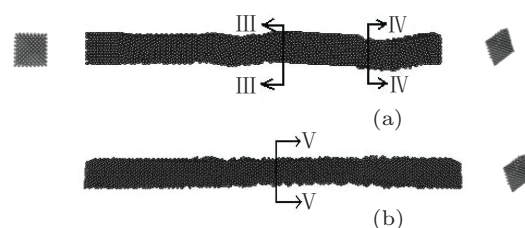


图6 CD段的时刻状态图 (a) *j*点 ($\epsilon = 21.6\%$); (b) D点 ($\epsilon = 58.4\%$)

3.4 DE段 ($\epsilon = 58.4\%—63.2\%$)

DE段为上升段, 在DE段选取*k*点 ($\sigma = 9.7$ GPa, $\epsilon = 60.8\%$), 图7为*k*点、E点的时刻状态图. *k*点(过程点)、E点(DE段最大应力点)与D点相比, 只是长度变长, 晶格排列和原子分布都没有发生进一步的变化, 应力随着应变的增加而逐渐增大. 可见, DE段材料在经历了相变、孪生区覆盖整条纳米线后, 重新恢复了承载能力, 故称之为强化阶段. 对于本文的单晶钨纳米线材料, 强化阶段的最大应力值(E点)小于其弹性阶段的最大应力值(B点), 且该段的斜率也比弹性阶段(AB段)要小.

3.5 EF段 ($\epsilon = 63.2\%—93.2\%$)

EF段为下降段, 在EF段选取*m*点 ($\sigma = 10.8$ GPa, $\epsilon = 64\%$)、*n*点 ($\sigma = 5.2$ GPa, $\epsilon = 72\%$), 图8为对应于*m*点、*m*点方框2区放大、*n*点、F点的时刻状态图. *m*点为过程点, 此时材料大部分原子排列相对比较整齐, 但已出现裂口(如图8(a)

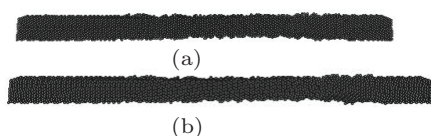


图7 DE段的时刻状态图 (a) k点 ($\epsilon = 60.8\%$); (b) E点 ($\epsilon = 63.2\%$)

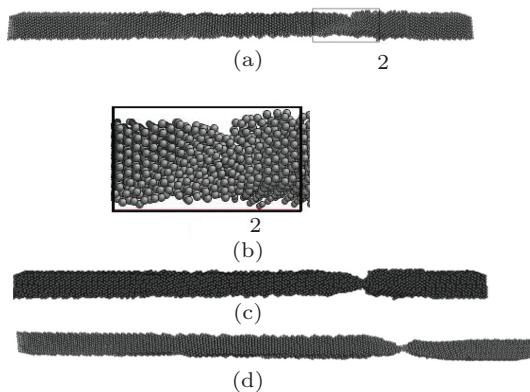


图8 EF段的时刻状态图 (a) m点 ($\epsilon = 64\%$); (b) m点方框2区放大; (c) n点 ($\epsilon = 72\%$); (d) F点 ($\epsilon = 93.2\%$)

所示). 进一步观察可知, 裂口是由于局部原子再次发生位错导致原子晶格结构彻底破坏而形成了不规则排列的孪生带所致 (如图 8(b) 所示). n 点也为过程点, 此时裂口不断发展形成颈缩区, 承载能力逐渐降低. F 点为破坏点, 随着颈缩区不断增大, 原子滑移加剧最终导致材料完全失去抗载能力而断裂. 可见, EF 段称之为破坏阶段, 总应变为 93.2%,

表明该单晶钨纳米线为强延性材料.

4 结论

1. 利用分子动力学方法, 对本课题组率先采用金属催化的气相合成法制备出的高纯度单晶钨纳米线进行拉伸变形数值模拟, 得到了该单晶钨纳米线的拉伸应力-应变全曲线. 该曲线可划分为五个阶段: 弹性阶段、损伤阶段、相变阶段、强化阶段、破坏阶段, 其中相变是单晶钨纳米线材料强化的重要原因.

2. 通过对单晶钨纳米线拉伸应力应变-曲线的弹性阶段线性拟合, 得到了其弹性模量为 375 GPa, 该值与本课题组通过纳米压痕技术测得的弹性模量值符合较好.

3. 单晶钨纳米线的拉伸变形微观机理为: 当材料经过弹性阶段达到最大应力值后, 局部原子产生了位错、孪生等不可逆变化而引起材料的承载能力下降; 随着孪生截面进一步扩展至覆盖整条纳米线时, 横截面由正方形完全变成为菱形即相变, 出现应力波动、应变剧增; 相变后的纳米线重新恢复了承载能力; 当材料局部原子再次产生位错导致原子晶格结构彻底破坏而形成裂口、且裂口不断发展成颈缩区时, 材料最终失去承载能力而断裂.

- [1] Wang S L, He Y H, Tang Y W, Huang B Y 2004 *China. Tungsten. Industry* **19** 48 (in Chinese) [王世良, 贺跃辉, 汤义武, 黄伯云 2004 中国钨业 **19** 48]
- [2] Umnov A G, Shiratori Y, Hiraoka H 2003 *Appl. Phys.* **77** 159
- [3] Pedrom F J C, Fang X S, Wang S L, He Y H, Yoshio B M M, Zou J, Huang H, Dmitri G 2009 *Microscopy. Res. Techn.* **72** 93
- [4] Sreeram V, Hari C, Mahendra K S 2003 *J. Amchem. Soc.* **125** 10792
- [5] Olivier L G, Joachim W A, Moon-Chul J 2002 *Nano. Lett.* **2** 191
- [6] Tansel K, Wang P I 2005 *Thin. Solid. Films* **493** 293
- [7] Huang H, Wu Y Q, Wang S L, He Y H, Zou J, Huang B Y, Liu C T 2009 *Mater. Sci. Eng. A* **523** 193
- [8] Wen Y H, Zhang Y, Zhu Z Z 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 1834 (in Chinese) [王玉华, 张杨, 朱梓忠 2008 物理学报 **57** 1834]
- [9] Zhou G R, Gao Q M 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 1499 (in Chinese) [周国荣, 高秋明 2007 物理学报 **56** 1499]
- [10] Wu H A, Wang X X, Ni X G 2002 *Acta. Metall. Sin* **38** 1219 (in Chinese) [吴恒安, 王秀喜, 倪向贵 2002 金属学报 **38** 1219]
- [11] Wang S L, He Y H, Fang X S, Zou J, Wang Y, Huang H, Costa P M F J, Song M, Huang B Y, Liu C T, Liaw P K, Bando Y, Golber D 2009 *Adv. Mater.* **21** 2387
- [12] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of liquids* (Oxford: Clarendon Press) p78
- [13] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [14] Zhou X W, Johnson R A, Wadley H N G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 1
- [15] William G H 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [16] Hou L Z, Wang S L, Chen G L, He H Y, Xie Y 2013 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (In-press)
- [17] Volker C, Claus C R, Jorg P, Merten N, Oliver A, Klemens B, Matthias H, Jochen W, Srdjan M, Andrew J S, Achim W H 2008 *J. Nanomater* **638947** 1

Molecular dynamics simulation of tensile deformation mechanism of the single crystal tungsten nanowire*

Ma Bin¹⁾ Rao Qiu-Hua^{1)†} He Yue-Hui²⁾ Wang Shi-Liang²⁾

1) (School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China)

2) (State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 19 April 2013; revised manuscript received 14 May 2013)

Abstract

Molecular dynamics method was used to simulate tensile deformation of the high-purity single-crystal tungsten nanowire prepared by the metal-catalyzed vapor-phase reaction method first proposed by our research group. Stress-strain curve and microscopic deformation structure were analyzed in order to reveal the tensile deformation characteristics and microscopic failure mechanism of the single-crystal tungsten nanowire. Results show that the whole stress-strain curve can be classified into five stages: elastic stage, damage stage, phase transition stage, hardening stage and failure stage, where the phase transition is the main reason for hardening of the single-crystal tungsten nanowire. The first stress drop is caused by irreversible change of the local atomic dislocation and twinning, and the second stress drop is due to lattice structure failure resulting from the local atomic dislocation of the strengthened material and the development of split-forming necking area leading to the fracture of single-crystal tungsten nanowires. Calculated result of the elastic modulus is in good agreement with the test results of elastic modulus of the single-crystal tungsten nanowire.

Keywords: molecular dynamics, stress-strain curve, microscopic mechanism, single-crystal tungsten nanowire

PACS: 61.46.HK, 62.20.F-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.62.176103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50374082, 51074188).

† Corresponding author. E-mail: raoqh@csu.edu.cn