

金属纳米线弹性性能的尺寸效应及其内在机理的模拟研究

阳喜元 全军

Simulations of the size effect on the elastic properties and the inherent mechanism of metallic nanowire

Yang Xi-Yuan Quan Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 116201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.116201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单层石墨烯片的非线性板模型

[A nonlinear plate theory for the monolayer graphene](#)

物理学报.2014, 63(15): 156201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156201>

MnPd 合金相变, 弹性和热力学性质的第一性原理研究

[Ab initio calculation of phase transitions, elastic, and thermodynamic properties of MnPd alloys](#)

物理学报.2012, 61(24): 246201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.246201>

外部压力下 β 相奥克托金晶体弹性性质变化的第一性原理研究

[Elastic properties of \$\beta\$ -HMX under extra pressure: a first principles study](#)

物理学报.2012, 61(20): 206201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206201>

金属纳米线弹性性能的尺寸效应及其内在机理的模拟研究*

阳喜元[†] 全军[‡]

(岭南师范学院物理科学与技术学院, 湛江 524048)

(2014年11月13日收到; 2014年12月31日收到修改稿)

本文应用分子动力学(MD)方法和改进分析型嵌入原子模型(MAEAM)研究了Ni, Al和V纳米线的弹性性能尺寸效应及表面对其影响,并计算了相应完整晶格材料的弹性性能.结果表明本文计算完整晶格材料的弹性性能与已有实验和理论的结果相符合.而计算所得各金属纳米线的体模量明显低于相应块体材料的结果,且随纳米线的尺寸增加而呈指数增加,并接近于常数.在此基础上,通过研究Ni, Al和V纳米线表面能的尺寸效应及其分布特征进一步探讨了自由表面在尺寸影响纳米线弹性性能过程中的作用及其内在机理.

关键词: 弹性性能, 尺寸效应, 内在机理, 纳米线**PACS:** 62.23.Hj, 62.20.D-, 64.60.an, 68.35.Gy**DOI:** 10.7498/aps.64.116201

1 引言

作为纳米材料家族中的重要成员,纳米线具有许多优异的力学和电学等性质,在未来纳米光电子和微纳米机电系统(MNEMS)等领域有着广泛的应用前景.已有研究表明:随着材料尺度减小,其尺寸、表面和量子等效效应愈发明显,并在其他方面表现出奇异特性^[1],其原因在于纳米线等具有较小的体表面积比率,造成表面活性较强,导致其微观结构和相关性质不同于块体材料^[2,3].然而,因所采用的研究手段和条件等不同,对纳米线研究所得结果存在较大差异,因此有关纳米线的特异微观结构及其物性的研究是人们所关注的热点问题之一^[4].

弹性性能是探测材料内部微观结构及其他性质的基础,纳米材料能否在MNEMS等领域推广应用取决于它们相关的力学性能及其结构变形行为,因此对纳米材料的有关力学行为具有一定的实际

应用意义.如已有研究^[5-7]表明:随着尺寸变小,纳米材料的弹性模量等性能的尺寸效应明显,其原因由于纳米材料的表面应力^[5,6]和表面弹性^[7,8]等性质所致.而另一些研究探讨了纳米线形变过程的尺寸效应,并详细讨论尺寸对其形变机理的影响.如Peng等^[9]利用扫描电子显微镜研究拉伸镍纳米线的微观结构变化过程,发现它呈现较明显的脆化断裂模式,且断裂强度远高于块体镍材料的,同时其临界剪应力随尺寸减小而增加.Wang等^[10]模拟外加应变的Ni₃Al纳米线形变机理的尺寸效应,发现尺寸不断减小,Ni₃Al纳米线的形变机理逐渐从孪晶形变转为位错滑移,其临界转变尺寸约等于4 nm,与其他纳米线情况类似^[11,12].

相比而言,人们关注载荷条件下纳米线的力学行为和形变机理,忽视其在平衡条件下的力学特征,而平衡条件下的力学特征对材料的实际应用有着重要意义,也是了解纳米材料形变机理的基础.但是在外加载荷条件下,影响纳米线的力学行为和形变过程的因素很多,且这些因素之间的内

* 国家自然科学基金(批准号: 11304276, 11147152)和岭南师范学院人才引进项目(批准号: ZL1405)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: oxyx889@163.com

[‡] 通信作者. E-mail: rgquan0224@gmail.com

在联系复杂, 相互影响和相互制约, 使得解释外加载荷条件下的力学性能和形变尺寸效应的内在机理变得困难. 基于上述原因, 本文以 Ni, Al(fcc) 和 V(bcc) 纳米线为例, 利用改进分析型嵌入原子模型(MAEAM) 研究纳米线的弹性性能尺寸效应及其内在机理.

2 计算模型与技术

2.1 势函数

本文采用 MAEAM 源于 Johnson 等构建的嵌入原子模型(EAM)^[13], 并对其作出了适当修正, 主要修改之处是在体系总能量引入修正项 $M(P)$, 使其有效地能够处理具有负 Cauchy 性质的材料缺陷等问题. MAEAM 体系的总能量为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i, \quad (1)$$

其中, E_i 为体系中单个原子能量. 对于立方结构的金属材料而言, 单个原子总能量为

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) + M(P_i), \quad (2)$$

其中(2)式右边第一项 $F(\rho_i)$ 为嵌入能, 第二项 $\phi(r_{ij})$ 为原子间对势, 第三项 $M(P_i)$ 为新引入的能量修正项. $F(\rho_i)$ 计算方法如下:

$$F(\rho_i) = -F_0 \left[1 - n \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^n. \quad (3)$$

而 fcc 和 bcc 金属的原子间对势 $\phi(r_{ij})$ 分别表示如下:

$$\begin{aligned} \phi(r_{ij}) = & k_0 + K_1 \exp \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_1} \right) \\ & + k_2 \exp \left[2 \cdot \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_1} \right) \right] \\ & + k_3 \exp \left[3 \cdot \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_1} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + k_4 \exp \left[4 \cdot \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_1} \right) \right] \\ & + k_{-1} \exp \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_1} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\phi(r_{ij}) = \sum_{l=-1}^4 k_l \left(\frac{r_{ij}}{r_1} \right)^l. \quad (5)$$

两类原子能量的修正项 $M(P_i)$ 为

$$M(P_i) = -\frac{\alpha P P_e}{(P + P_e)^2}. \quad (6)$$

在(2)–(6)式中, r_1 为第一近邻距离, r_{ij} 为原子 i 与 j 间距离, F_0, n, k_i ($i = -1, 0, 1, 2, 3, 4$) 和 α 为模型参数, 见表 1. ρ_i 和 P_i 分别 i 原子周围的电子密度及其二次项的叠加,

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}), \quad (7)$$

$$P_i = \sum_{j \neq i} f^2(r_{ij}), \quad (8)$$

而电子密度函数为

$$f(r_{ij}) = f_e \left(\frac{r_1}{r_{ij}} \right)^\theta \left(\frac{r_{ce} - r_{ij}}{r_{ce} - r_1} \right)^2, \quad (9)$$

f_e 是可约化量且无量纲, 一般取 1. 对于 V 和 Ni(或 Al) 而言, 其电子密度函数的截尾距离分别为 $r_{ce} = r_3 + 0.545 \times (r_3 - r_2)$ 和 $r_{ce} = r_4 + 0.75 \times (r_4 - r_3)$, 其中 r_2, r_3 和 r_4 分别为第二、三和四近邻原子间距离. 此外, 对于 fcc 和 bcc 晶格来说, (9) 式中 θ 分别等于 4.7 和 4.5.

2.2 计算技术

所有模拟在正则系综(NVT)展开, 这里我们用 Nosé-Hoover 调温技术^[14,15] 来维持体系温度恒定 (~300 K). 而用 Gear 算法^[16] 求解原子运动学方程, 所采用时间步长为 5 fs. 通过 30000 时间步的弛豫使体系到达平衡. 然后对感兴趣的物理量作 5000 时间步的统计以获取宏观量.

表 1 MAEAM 的模型参数

Table 1. The model parameters of MAEAM.

	F_0/eV	n	$\alpha/10^{-3}\text{eV}$	k_{-1}/eV	k_0/eV	k_1/eV	k_2/eV	k_3/eV	k_4/eV
Ni	2.543	0.195	1.789	104.221	-49.549	-31.61	-17.381	13.447	-19.373
Al	2.463	0.380	3.922	61.850	-29.433	-18.470	-11.344	9.463	-12.185
V	3.280	0.730	-9.182	493.975	-476.769	229.634	-43.791	54.775	-258.123

2.3 晶格模型构建

对立方结构晶体, 从某个点开始, 在 $X[100]$, $Y[010]$ 和 $Z[001]$ 方向分别引出基矢 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 和 \mathbf{a}_3 , 通过平移矢量 $K = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$ (l_1, l_2, l_3 为任意整数) 得到尺寸大小为 $40a \times 40a \times 40a$ 完整晶格, 其中 a 为 300 K 时的晶格常数, 如表 2 所示. 在以上构建晶格中的 X, Y 轴方向截取各种尺寸的纳

米线, 由于在 X, Y 轴方向截取尺度大小相等的纳米线而导致周期性破坏, 而沿 $Z[001]$ 轴方向施加周期性边界条件, 获取一个无限长且横截面现状为正方形的纳米线, 如图 1 所示, 其中 (a) Ni/Al 线, (b) Ni/Al 纳米线的横截面; (c) V 线, (d) V 纳米线的横截面. 图 2 (b) 和 (d) 背景颜色分别表示纳米线的内芯区域和表面区域 (约为一个原子层的厚度). 纳米线的初始参数列于表 2.

表 2 三种金属纳米线的横截面尺寸 $\Delta\lambda$ 、原子数 $N (\times 10^3)$ 、晶格常数 a
Table 2. The size $\Delta\lambda$, atom number $N (\times 10^3)$, lattice constant a of three metallic nanowires.

$a/\text{\AA}$	Ni		Al		V	
	3.530		4.060		3.027	
	$(\Delta\lambda \times \Delta\lambda)$	N	$(\Delta\lambda \times \Delta\lambda)$	N	$(\Delta\lambda \times \Delta\lambda)$	N
NW1	$4a \times 4a$	3.24	$4a \times 4a$	3.24	$10a \times 10a$	2.44
NW2	$10a \times 10a$	4.84	$10a \times 10a$	4.84	$12a \times 12a$	3.40
NW3	$12a \times 12a$	6.76	$12a \times 12a$	6.76	$14a \times 14a$	4.52
NW4	$14a \times 14a$	9.00	$14a \times 14a$	9.00	$16a \times 16a$	5.80
NW5	$16a \times 16a$	11.56	$16a \times 16a$	11.56	$20a \times 20a$	8.84
NW6	$18a \times 18a$	14.40	$18a \times 18a$	14.40	$21a \times 21a$	10.60
NW7	$20a \times 20a$	17.64	$20a \times 20a$	17.64	$22a \times 22a$	12.52
NW8	$21a \times 21a$	21.16	$21a \times 21a$	21.16	$24a \times 24a$	16.84
NW9	$22a \times 22a$	25.00	$22a \times 22a$	25.00	$26a \times 26a$	21.80
NW10	—	—	—	—	$30a \times 30a$	33.64

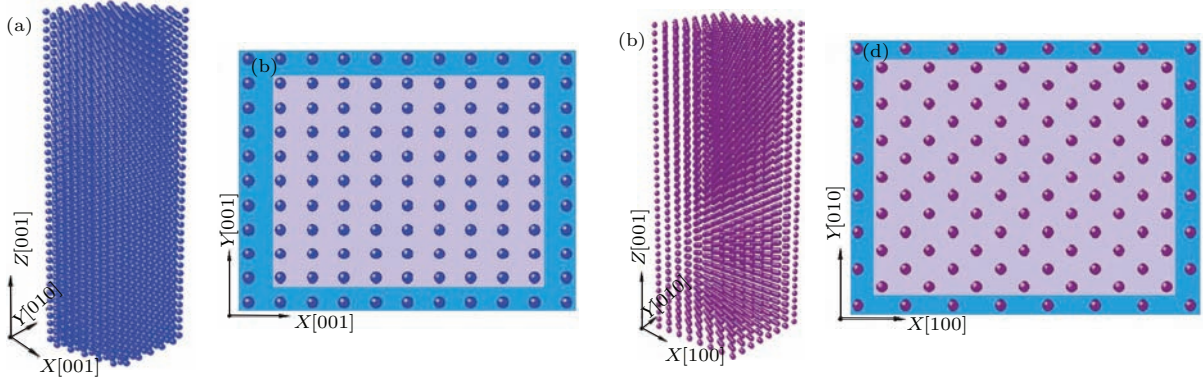


图 1 (网刊彩色) 纳米线的结构图 (a) Ni, Al 纳米线; (b) Ni, Al 纳米线的横截面; (c) V 纳米线; (d) V 纳米线的横截面
Fig. 1. (color online) The structural specimen of nanowire: (a) Ni and Al nanowires; (b) the cross section of Ni and Al nanowires; (c) V nanowire; (d) the cross section of V nanowire.

3 结果与讨论

3.1 块体材料的弹性性能

我们先计算 300 K 块体金属材料的弹性性能, 其计算方法如下^[17]:

$$\Delta E = \frac{V}{2} \sum_{i=1, j=1}^6 C_{ij} e_i e_j, \quad (10)$$

其中, V 是未发生形变的晶格体积, ΔE 为施加微应变 $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ 时晶格总能量的变化, C_{ij} 为弹性常数矩阵. 我们以体模量 B 例来研究立方结构块体金属材料的弹性性能, 对体系施加等静压应变 $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$, 则体模量 B 与微应变 δ 满足

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2. \quad (11)$$

通过计算微应变 δ 引起能量变化 ΔE , 我们对 $\Delta E/V$ 与 δ 进行拟合 (如图 2 所示), 得到 Ni, Al, V

完整晶体的体模量 B 分别等于 181.92 GPa, 76.87 GPa, 161.11 GPa. 此外, 利用 Cagin 等的方法^[18] 求弹性常数 c_{11} , c_{12} , c_{44} , 再由 $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$

计算体模量, 所有结果列于表 3. 比较两种方法所得的体模量, 发现两者基本接近, 也与各金属的实验和理论结果符合.

表 3 Ni, Al 和 V 块体材料的弹性常数和体模量
Table 3. The elastic constants and the bulk moduli of Ni, Al and V bulk materials.

	弹性性能	c_{11}/GPa	c_{12}/GPa	c_{44}/GPa	b/GPa	
Ni	本文结果	249.50	145.60	138.70	180.20	
	理论 ^[19]	241.30	150.80	127.30	181.00	
	实验 ^[20]	246.50	147.30	124.70	180.40	
Al	本文结果	112.12	69.91	51.90	83.98	
	理论 ^[19]	116.80	60.10	31.70	79.00	
	实验 ^[20]	114.00	61.90	31.60	79.00	
V	本文结果	236.43	125.50	52.56	162.48	
	理论 ^[21]	281.72	124.63	36.09	176.99	
	计算 ^[22]	268.30	130.30	51.00	176.30	
	计算 ^[23]	205.00	111.00	30.00	142.33	
	计算 ^[24]	205.00	130.00	5.00	155.00	
	实验 ^[25]	4.2 K	237.00	121.00	58.00	159.67
		270 K	231.65	120.03	44.03	157.24
300 K		230.98	120.17	43.77	157.11	

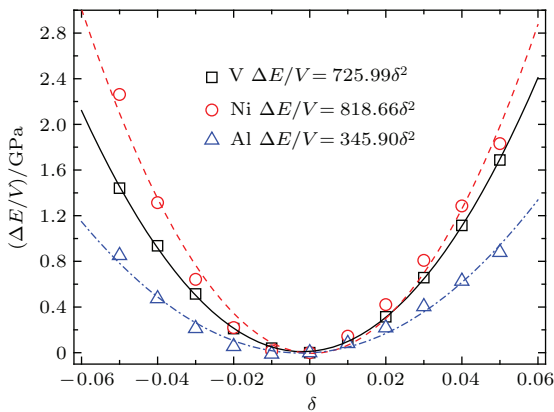


图 2 (网刊彩色) 完整 Ni, Al 和 V 材料的 $\Delta E/V$ 随 δ 的变化
Fig. 2. (color online) The ratio, $\Delta E/V$, versus the microscopic strain, δ , of the perfect Ni, Al and V materials.

3.2 体模量

图 3 反映三种纳米线的体模量 B 都随尺寸增加而呈现出指数增长的关系, 最后分别接近各块体材料的体模量 (见表 3). 相比而言, 三种金属纳米线的体模量明显小于其块体材料的值, 意味着表面

对其弹性性能有明显影响. 根据 Sun 等解释^[26], 尺寸较小纳米线, 表/体原子比率较增大, 其原子断键数目相对较多, 纳米线的表面能量增加幅度大. 同时由于纳米线内芯区域原子离表面近, 使其受晶格约束小而导致原子热振动效应明显, 其原子间距增大, 从而降低内芯区域的压应力, 导致弹性性能降低. 此外, 我们还可确定 Ni, Al 和 V 纳米线弹性性能尺寸效应明显的临界尺寸, 分别等于 5.27 nm, 4.33 nm 和 5.65 nm, 即纳米线尺寸超过该临界值, 其弹性性能的尺寸效应不明显.

从热力学角度看, 相同温度下的各纳米线力学性质的温度效应与其块体材料的熔点有密切联系, 即熔点高的, 其弹性性能受温度影响小, 熔点低的, 则相反, 所以 V 纳米线的体模量偏离拟合曲线较小, 而 Ni, Al 纳米线模量的偏离较大. 其原因是: 纳米线的尺寸越小, 表/体原子比率增加, 同时由于表面原子配位数较小, 原子受晶格束缚限制弱, 其振动非谐效应明显, 导致小尺寸纳米线保持较高能量, 且表面效应更明显.

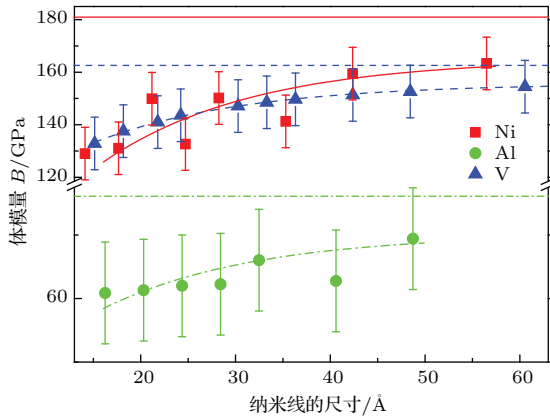


图3 (网刊彩色) 尺寸对Ni, Al和V纳米线体模量的影响, 水平线为各块体的体模量(见表3)

Fig. 3. (color online) the size effect on the bulk moduli of Ni, Al and V nanowires. The horizontal lines denote the values of the bulk materials (as described in Table 3).

3.3 表面能

已有研究^[27]和上述讨论表明表面对纳米材料的弹性性能影响显著. 通过计算Ni, Al和V纳米线的表面能, 进一步了解其弹性性能的尺寸效应. 表面能的计算方法如下:

$$\sigma = \frac{(E_{NW} - N\bar{E}_{bulk})}{A}, \quad (12)$$

其中, E_{NW} 为纳米线的总能量, N 为纳米线的原子数, \bar{E}_{bulk} 为完整晶体的原子平均能量, A 为纳米线的表面积(由于沿轴方向上施加周期性边界条件, 表面积 A 等于所截取纳米线的侧面积之和). 根据(12)式, 我们计算了三种金属纳米线的表面能, 其随尺寸的变化关系如图4所示. 由此我们发现表面能随尺寸变化关系如下:

$$\sigma = \sigma_{\infty} + \frac{\xi}{\lambda_0} \cdot e^{-\frac{\lambda}{\lambda_0}}, \quad (13)$$

其中, σ_{∞} 为当 $\lambda \rightarrow \infty$ 时纳米线表面能的极限值, ξ 为拟合参数, λ_0 拟合常数, 所有参数拟合值列于表4. 将其与有关实验和理论结果比较, 发现纳米线表面能的极限 σ_{∞} 相应块体材料的, 表明纳米材料(尺寸大约小于5.0 nm)的表面能受尺寸影响明显, 与以前研究结论类似^[28,29], 也与本文计算体模量尺寸效应所确定的结果符合.

通过研究发现, 三种纳米线的拟合参数 ξ 是反映了纳米线的自由表面影响其弹性性能的能力强弱, 即 ξ 的数值越大, 表示改变相同尺寸纳米线的弹性性能时需要做的更多功. 从表4中拟合结果看,

三种纳米线的 ξ 大小顺序为 $\xi_V > \xi_{Ni} > \xi_{Al}$, 说明V纳米线的弹性性能随尺寸变化最小, Ni纳米线的次之, Al纳米线弹性性能最容易随尺寸变化, 这与三种金属的块体材料熔点高低次序完全一致, 说明金属纳米材料的熔点和熔化机理与其弹性性能有关, 与Mehl等^[30]理论结果相符合. 因此, 表面是影响纳米材料弹性性能(如体模量等)主要因素, 且随着纳米材料尺寸减小, 其表面效应更显著^[2].

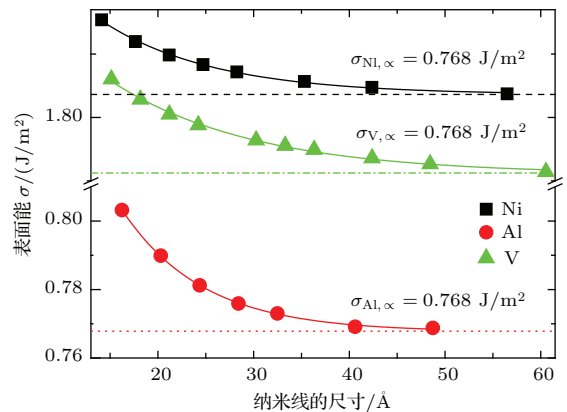


图4 (网刊彩色) 尺寸对纳米线表面能的影响(虚线分别表示纳米线表面能的极限)

Fig. 4. (color online) The size effect on the surface energy of nanowire, the dashed lines represent the terminal values of the surface energy of nanowire.

表4 (13)式的拟合参数和表面能的参考值

Table 4. The fitted parameters of Eq. (13) and the referenced values of the surface energy.

	$\sigma_{\infty}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$\xi/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{\AA}$	$\lambda_0/\text{\AA}$
Ni	本文结果	1.84	4.58 11.74
	参考值	1.58 ^[31] , 2.879 ^[32] , 1.308 ^[33] , 2.982 ^[34] , 2.45 ^[35] , 1.94 ^[36]	
Al	本文结果	0.77	2.11 8.42
	参考值	0.958 ^[32] , 1.16 ^[35] , 0.86 ^[40] , 0.92 ^[41] , 0.93 ^[42] , 0.98 ^[42]	
V	本文结果	1.71	5.97 14.92
	参考值	1.738 ^[33] , 2.55 ^[35] , 2.596 ^[37] , 1.733 ^[38] , 1.831 ^[39]	

3.4 表面对纳米线弹性性能影响

根据文献^[33]对纳米薄膜表面厚度的假设, 我们定义纳米线表面区域的厚度尺寸约为一个原子层的厚度, 如图1(b)和(d)所示, 纳米线被分成内芯和表面等区域. 我们分别计算Ni, Al和V纳米线内芯区域和表面区域的势能随尺寸变化. 现以最大尺寸(对Ni, Al和V都是指NW6)与最小尺寸

(NW1, 见表 2) 纳米线为例, 通过分析其内芯区域与表面区域的势能差来研究表面对弹性性能的影响. 现以钒纳米线为例来说明其内芯区域和表面区域的原子平均势能差的计算方法. 其原子平均势能尺寸减小的变化趋势如图 5 中嵌入图所示, 其中红色圆圈点线表示表面区域原子势能随尺寸变化, 而黑色方框点线表示内芯区域原子势能随尺寸变化, 水平虚线对应每一区域的最大尺寸与最小尺寸的纳米线平均势能, 黑斜线方柱表示内芯区域的原子势能差, 红斜线方柱表示表面区域的原子势能差. 与图 4 比较, 无论是表面区域, 还是其内芯区域, 其原子平均势能随纳米线的尺寸减小而呈指数减小, 只是内芯区域平均势能减小幅度相对弱些. 各纳米线平均势能差的结果如图 5 所示. 其嵌入图显示 V 纳米线的内芯区域的原子平均能随尺寸变化幅度较小, 大约等于 0.05 eV, 接近于完整晶体的平均势能 ($E_V = -5.272$ eV), 镍、铝纳米线的情况类似, 表明内芯区域晶格是维持纳米线弹性性能的主要因素. 而表面区域的原子平均势能处于 (-4.42—-4.36 eV), 远高于完整晶体的势能, 其变化幅度约为 0.08 eV. 由此判断表面是降低纳米线弹性性能的主要因素, 而其内芯区域起着维持其弹性性能的作用. 随着尺寸减小, 体表原子比率增大, 内芯区域原子所受约束减弱, 该区域原子振动的非谐效应增强, 使得内芯区域原子能量增大, 导致表面效应更加明显, 与断键理论所得的结论符合 [44].

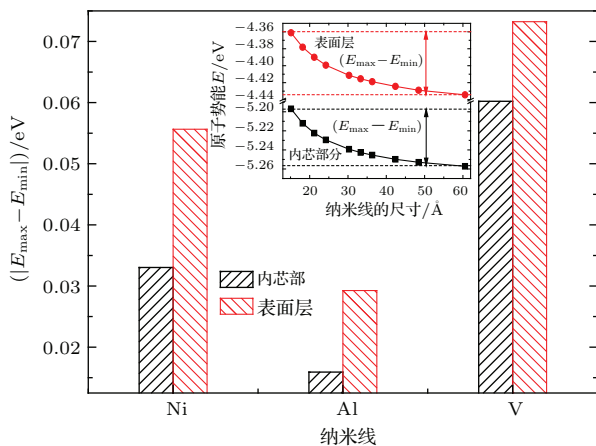


图 5 (网刊彩色) Ni, Al 和 V 纳米线内芯和表面等区域的平均势能差

Fig. 5. (color online) The difference of the averaged energy between the inner core and surface regions of Ni, Al, and V nanowires.

从图 6 中我们发现纳米线内芯和表面等区域的能量分布特征差异明显, 由此判断三种纳

米线表面厚度很小, Ni, Al 和 V 纳米线的表面厚度分别约等于 $0.68a$ ($\sim 2.41\text{\AA}$), $0.78a$ ($\sim 3.18\text{\AA}$) 和 $0.80a$ ($\sim 2.42\text{\AA}$), 其中 a 为晶格常数 (见表 2), 结果与文等 [45] 和 Phillpot 等 [46] 的接近, 说明在图 1 中对纳米线的表面区域厚度假设的正确性. 由于表层能量分布曲线呈锯齿形状, 意味着纳米线表面粗糙, 原因是表面各原子所受应力不均以及表面原子重构等造成. 同时, 表面区域原子配位数较少及其

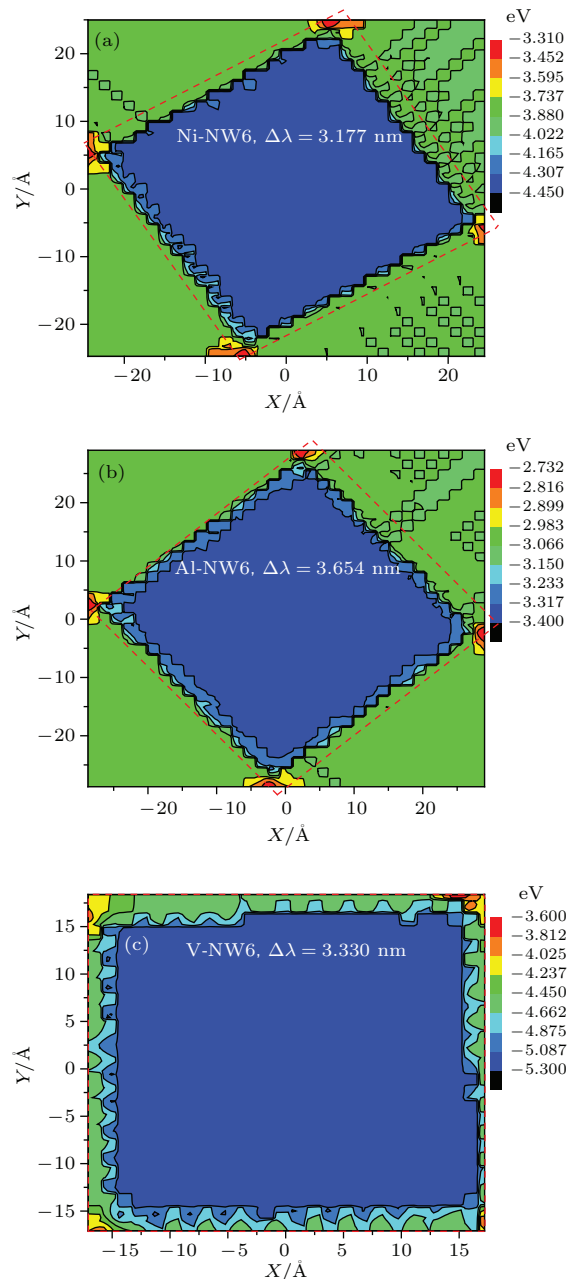


图 6 (网刊彩色) 纳米线横截面的能量分布, 红色虚线方框为纳米线弛豫前晶格边沿所在位置 (a) Ni; (b) Al; (c) V

Fig. 6. (color online) The energy distribution of the cross section of nanowire: (a) Ni; (b) Al; (c) V.

所在处的结构对称性遭到破坏,使得它们受到向内表面张力,造成各纳米各表面呈现出收缩状态(对比图6中各红色虚线方框)导致原子平均能也较高.由于表面张力向内压缩,内芯区域在垂直于Z轴方向原子间距减小而表现为压应力,这可通过比较纳米线内芯区域和块体材料的能量大小来说明,在图2中当应变 $\delta=0$ 时,我们计算Ni, Al和V晶体内部各原子的平均能量分别等于 -4.400 eV, -3.350 eV, -5.274 eV.由图6能量分布, Ni, Al和V纳米线的内芯区域平均能量分别处于 -4.307 eV,

-3.317 eV, -5.087 eV.通过比较,纳米线内芯区域的原子能量高于对应的完整晶体原子能量,由此可推断纳米线的内芯区域处于压应力状态,与文等[45]结论符合.

此外,由图7我们发现纳米线内芯区域的能量随其尺寸减小而呈指数升高,意味着其结构稳定性随尺寸减小而变差,说明内芯区域的压应力减小,根据已有研究结果[47]判断弹性性能减少,证实内芯区域是阻止纳米线弹性性能减小的原因.对于大尺寸纳米线,其体表原子比率较大,且晶体结构完整,受表面影响较小,内芯区域较大压应力维持其弹性性能恒定.对于小尺寸纳米线,其表/体原子比率大,表面效应明显,内芯区域原子间距较大导致压应力较弱,内芯区域对弹性性能影响不明显,表面对其弹性性能的影响其主要作用.此外,小尺寸纳米线因其原子受到晶格约束弱,导致其振动的非简谐效应强[12],从而有效地减小纳米线的弹性性能.

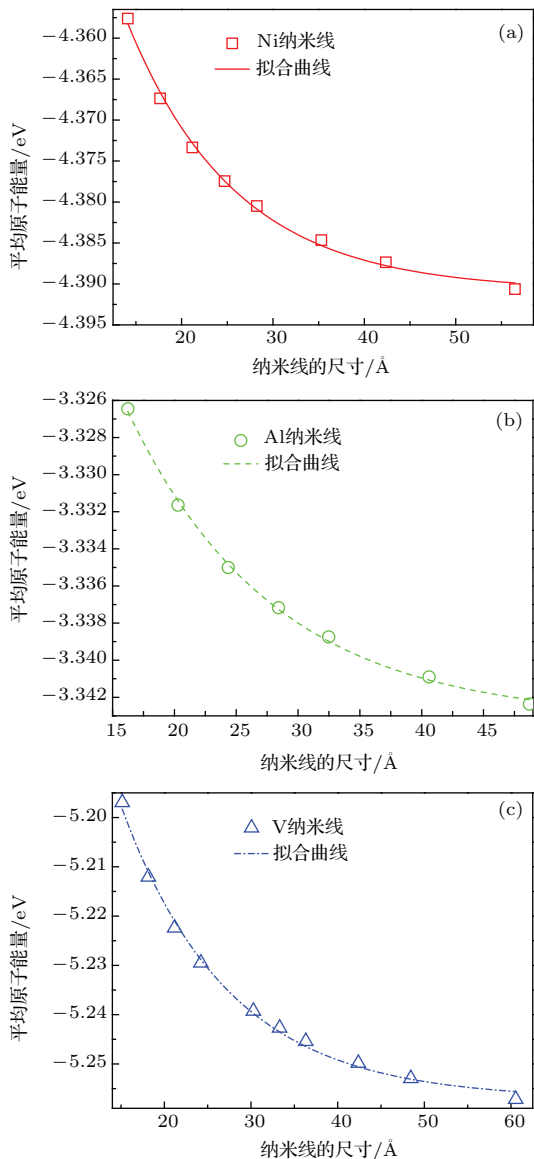


图7 (网刊彩色) 纳米线内芯区域的原子能量随其尺寸变化 (a) Ni; (b) Al; (c) V

Fig. 7. (color online) The size dependence of the atom energy of the inner core region of nanowire: (a) Ni; (b) Al; (c) V.

4 结 论

本文应用MD和MAEAM研究尺寸对Ni, Al和V纳米线弹性性能的影响以及表面在其中所起的作用,得到如下结论: 1) 块体Ni, Al和V材料的弹性常数和体模量,与已有实验和理论结果接近; 2) 分析三种金属纳米线体模量和表面能随其尺寸增加的变化,发现纳米线的体模量随其尺寸增加而呈指数增加,而表面能则随其尺寸增加而指数减小,最后体模量和表面能随着尺寸无限变大而接近于常数,并得出了纳米线尺寸效应明显的临界尺寸约为5.0 nm; 3) 通过研究纳米线的内芯和表面等区域平均原子势能随尺寸变化,结合纳米线横截面的原子能量分布,详细讨论表面在尺寸影响纳米线弹性性能内在机理的作用,即尺寸较大的纳米线,由于表/体原子比较低导致表面区域的断键原子数比率较低,表面张力指向内部,其内部晶格区域压应力显著升高,导致较大的弹性性能,而小尺寸纳米线则因表/体原子大和晶格内部原子振动的约束弱,使内芯区域原子压应力小和原子振动的非简谐效应强,导致其具有小的弹性性能.

参考文献

- [1] Iijima S, Qin L C, Hong B H, Bae S C, Youn S Y, Kim K S 2002 *Science* **296** 611
- [2] Arivalagan K, Ravichandran S, Rangasamy K 2011 *Int. J. Chem. Tech. Res.* **3** 534
- [3] Zhang J Y, Liang X, Zhang P, Wu K, Liu G, Sun J 2014 *Acta Mater.* **66** 302
- [4] Ouyang G, Wang C X, Yang G W 2009 *Chem. Rev.* **109** 4221
- [5] Zheng X P, Cao Y P, Li B, Feng X Q, Wang G F 2010 *Nanotechnology* **21** 205702
- [6] Sadeghian H, Goosen J F L, Bossche A, Van Keulen F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 231908
- [7] Asthana A, Momeni K, Prasad A, Yap Y K, Yassar R S 2011 *Nanotechnology* **22** 265712
- [8] Yao H Y, Yun G H, Fan W L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 106201
- [9] Peng C, Ganesan Y W, Lu Y, Lou J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 063524
- [10] Wang Y J, Gao G J, Ogata S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 041902
- [11] Yu Q, Qi L, Chen K, Mishra R K, Li J, Minor A M 2012 *Nano Lett.* **12** 887
- [12] Chen L Y, Richter G, Sullivan J P, Gianola D S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 125503
- [13] Hu W Y, Masahiro F. 2002 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **10** 707
- [14] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [15] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [16] Swope W C, Anderson H C, Berens P H, Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [17] Wang S Q, Ye H Q 2003 *J. Phys. : Condens. Matt.* **15** 5307
- [18] Cagin T, John R R 1988 *Phys. Rev. B* **38** 7940
- [19] Mishin Y 2004 *Acta Mater.* **52** 1451
- [20] Simmons G, Wang H 1977 *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties* (Cambridge MA: MIT Press) pp7–12
- [21] Li X Q, Zhang H L, Lu S, Johnsson B, Vitos L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014105
- [22] Li X Q, Zhang C, Zhao J J, Johnsson B 2011 *Comp. Mater. Sci.* **50** 2727
- [23] Mehl M J, Papaconstantopoulos D A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4519
- [24] Söderlind P, Eriksson O, Wills J M, Boring A M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5844
- [25] Bolef D I, Smith R E, Miller J G 1972 *Phys. Rev. B* **3** 4100
- [26] Sun C Q 2003 *Prog. Mater. Sci.* **48** 521
- [27] Jing G Y, Duan H L, Sun X M, Zhang Z S, Xu J, Li Y D, Wang J X, Yu D P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235409
- [28] Kumar K S, Swygenhoven H V, Suresh S 2003 *Acta Mater.* **51** 5743
- [29] Liu S S, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2621
- [30] Mehl M J, Osburn J E, Papaconstantopoulos D A, Klein B M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10311
- [31] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [32] Wang B, Zhang J M, Lu Y D, Gan X Y, Yin B X, Xu K W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016601 (in Chinese) [王博, 张建民, 路彦冬, 甘秀英, 殷保祥, 徐可为 2011 物理学报 **60** 016601]
- [33] Zhang B W, Hu W Y, Shu X L 2003 *Theory of Embedded Atom Method and Its Application to Materials Science—Atomic Scale Materials Design Theory* (Changsha: Hunan University press) pp18–25 (in Chinese) [张邦维, 胡望宇, 舒小林 2003 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用——原子尺度材料设计理论 (长沙: 湖南大学出版社) 第18—25页]
- [34] Bozzolo G, Ferrante J, Noebe R D, Good B, Honeyc F S, Abel P 1999 *Comp. Mater. Sci.* **15** 169
- [35] de Boer F R, Room R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K 1988 *Cohesion in metals: Transition Metal Alloys* (North-Holland: Amsterdam) pp1–45
- [36] Kumikov V K, Khokonov Kh B 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 1346
- [37] Tyson W R, Miller W A 1977 *Surf. Sci.* **62** 267
- [38] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Phil. Mag. A* **50** 45
- [39] Guellil A M, Adams J B 1992 *J. Mater. Res.* **7** 639
- [40] Zhang F Y, Teng Y Y, Zhang M X, Zhu S L 2005 *Corr. Sci. Prot Tech.* **17** 47 (in Chinese) [张芳英, 腾英元, 张美霞, 朱圣龙 2005 腐蚀科学与防护技术 **17** 47]
- [41] Rodriguez A M, Bozzolo G, Ferrante J 1993 *Surf. Sci.* **289** 100
- [42] Mutasa B, Farkas D 1998 *Surf. Sci.* **415** 312
- [43] Ouyang G, Li X L, Tan X, Yang G W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 031904
- [44] Huang W J, Sun R, Tao J, Menard L D, Nuzzo J M, Zuo J M 2008 *Nat. Mater.* **7** 308
- [45] Wen Y H, Shao G F, Zhu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1013 (in Chinese) [文玉华, 邵桂芳, 朱梓忠 2008 物理学报 **57** 1013]
- [46] Phillpot S R, Wolf D, Glieter H 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 847
- [47] Yang X Y, Xiao S F, Hu W Y 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 094303

Simulations of the size effect on the elastic properties and the inherent mechanism of metallic nanowire*

Yang Xi-Yuan[†] Quan Jun[‡]

(Physics Science and Technology School, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China)

(Received 13 November 2014; revised manuscript received 31 December 2014)

Abstract

In this paper molecular dynamics (MD) method and the modified analytical embedded atom model (MAEAM) are used to investigate the size effect on the elastic properties of Ni, Al and V nanowires and the role the free surface plays. For convenience of comparison, the elastic properties of these corresponding perfect bulk materials are also studied. Results obtained indicate that the calculated values of the elastic properties of these perfect materials are in good agreement with those previously given theoretical and experimental ones. But the calculated bulk moduli of the nanowires, which are lower than those of the perfect materials, increase exponentially with increasing size of the nanowire and are nearly close to a constant (180.20 GPa for the Ni nanowire, 83.98 GPa for the Al nanowire and 162.48 GPa for the V nanowire). Meanwhile, the surface energy of the nanowire decreases exponentially with the increase of its size and reaches a minimal value ($1.84 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ for the Ni nanowire, $0.77 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ for the Al nanowire, and $1.71 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ for the V nanowire), which is consistent with the corresponding bulk material. And the critical value of the size, which has a distinct effect on the elastic properties and the surface energy, is about 5.0 nm for all nanowires. On this basis, the free surface dependence of the elastic properties of these metallic nanowires and the inherent mechanisms are further discussed by exploring the size effect on the surface energies of Ni, Al and V nanowires and their distribution characteristics, showing that the free surface plays a more and more important role in the diminution of the elastic properties of nanowires as the size decreases. The mode of the surface impacting on the elastic properties of nanowire is described as follows: The surface first reduces the compressional stress of the internal core region of nanowires and then the reduced compressional stress results further in the decrease in the elastic properties of nanowires.

Keywords: elastic properties, size effect, inherent mechanism, nanowire

PACS: 62.23.Hj, 62.20.D-, 64.60.an, 68.35.Gy

DOI: 10.7498/aps.64.116201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304276, 11147152), and the Talent Project of Lingnan Normal University (Grant No. ZL1405).

[†] Corresponding author. E-mail: oxyx889@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: rgquan0224@gmail.com