

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.01.025

# [110]、[1 $\bar{1}$ 2]、[1 $\bar{1}\bar{1}$ ]晶向钨纳米线拉伸微结构演变

卢敏, 余冬海, 刘长菊

(江西理工大学理学院, 赣州 341000)

**摘要:** 采用嵌入原子势, 使用分子动力学方法, 模拟研究了 [110]、[1 $\bar{1}$ 2] 和 [1 $\bar{1}\bar{1}$ ] 三个晶向钨纳米线的拉伸弛豫过程的微观破坏机理. 并引入共近邻分析方法、配位数及中心对称参数法来分析它的结构和形状的演化过程. 结果表明: 不同晶向的纳米线拉伸时具有不同的力学性能, [1 $\bar{1}\bar{1}$ ] 晶向具有最大的弹性模量、屈服应变、屈服强度与断裂应变, 其次是 [110] 晶向, 最后是 [1 $\bar{1}$ 2] 晶向. 晶向对弹性模量的影响较小, 但对屈服应变、屈服强度、断裂应变影响较大. 模拟结果还表明: 这三个晶向均具有弹性、损伤、屈服及颈缩断裂四个阶段, 且发现 [1 $\bar{1}$ 2] 晶向具有强化阶段, 即应力随应变的增加而增加, 重新恢复承载能力, 但其断裂应变最小. 并给出了这三种不同晶向拉伸断裂的机理.

**关键词:** 分子动力学; 钨纳米线; 应力应变曲线; 晶向

**中图分类号:** O561.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)01-0147-09

## Microstructure evolution on tensile of tungsten nanowires with different crystal orientations of [110], [1 $\bar{1}$ 2] and [1 $\bar{1}\bar{1}$ ]

LU Min, YU Dong-Hai, LIU Chang-Ju

(Faculty of Science, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Mechanical properties and micro-structure fracture mechanism of tungsten nanowires with crystal orientations of [110], [1 $\bar{1}$ 2] and [1 $\bar{1}\bar{1}$ ] have been investigated with molecular dynamics and embedded atom methods. Simultaneously common neighbor analysis, center symmetry parameters and coordination number have been employed to analysis the evolution of structure. It is concluded that different crystal orientation nanowires have different characters. The elastic modulus, yield strain, yield strength and the fracture stress is decrease in the sequence of [1 $\bar{1}\bar{1}$ ], [110] and [1 $\bar{1}$ 2] crystal orientations. It also reveals that all of the stress-strain curves are classified into four stages: elastic stage, damage stage, yielding stage and failure stage. It concluded that crystal orientation has slightly impact on the elastic modulus but has great effect on the tensile strength, yield strength and ductility. Interestingly, hardening stage has been found in tungsten nanowire with crystal orientation of [1 $\bar{1}$ 2] at yielding stage. That is to say, the strain increases with the increase of stress in the hardening stage, the nanowire with crystal orientation of [1 $\bar{1}$ 2] has the trend that recovers its capability in strength, but consequently results in the least ductility. In the end the tensile failure mechanisms of the three nanowires have been summarized.

**Keywords:** Molecular dynamics; Stress-strain curve; Tungsten nanowire; Crystal orientation

收稿日期: 2016-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(11262006)

作者简介: 卢敏(1964-), 男, 江西于都人, 教授, 研究方向为金属纳米材料结构原子级模拟. E-mail: lumin641122@126.com

# 1 引言

近年来,金属纳米线由于量子限域效应,其性能异于常规体材,以其独特的力、磁、光、电等特性引起了人们的极大关注<sup>[1]</sup>. Stranski-Krastanov 生长模式<sup>[2]</sup>和应变自组装制备技术<sup>[3]</sup>的发展,使得纳米线可以通过表面生长制备而得到更加有效地应用.它们不仅可以提高器件性能,并可望创造出新的纳电子和光电子器件<sup>[4-5]</sup>.

拉伸一直是材料科学研究的重点之一.大量理论与实验证实,由于极高的比表面积,一维金属纳米线的拉伸力学行为与体材料显著不同<sup>[6-17]</sup>.许多研究表明,温度<sup>[6,7]</sup>、应变率<sup>[7-9]</sup>和晶粒尺寸<sup>[10]</sup>是影响纳米线拉伸变形的主要因素.鲁等<sup>[11]</sup>用分子动力学对铜纳米线的拉伸进行了模拟,认为位错局部结构的演化方式和相关临界分解应力的不同,是造成纳米线塑性变形各向异性的主要原因. Cao 等<sup>[12-14]</sup>发现单晶铜纳米线屈服强度与其截面形状和温度有关,多晶纳米线的屈服行为与位错成核于纳米线表面还是晶界处有关.文等<sup>[10]</sup>发现纳米晶体的塑性变形主要是通过晶界滑移与运动以及晶粒的转动来实现的,位错运动起着次要的、有限的作用.另外, Ma 等<sup>[15-16]</sup>研究了不同晶向钨纳米线的拉伸力学性能,对纳米线材料的变形特征和微观破坏机理进行了分析,认为相变是材料强化的重要原因.近年来使用分子动力学方法,对金属纳米线材料拉伸模拟研究,一般采用低密勒指数{100}面和{111}面构成的多面体晶体结构模型.而采用较高指数面切割的晶体结构作为模型研究的尚很缺乏.目前并未对不同晶面构成的纳米线在不同条件下的拉伸展开系统的研究.本工作以{110}、{211}、{111}面为截面的不同晶向钨纳米线为研究对象,采用分子动力学模拟方法,结合 Finnis-Sinclair 型多体势,采用等温加载方式,模拟研究体系在等温拉伸弛豫过程形状演变和力学性能,为钨纳米线的研究与应用提供理论指导.

## 2 计算方法与模型

### 2.1 计算原理与方法

采用经典力学计算体系中原子的运动轨迹,原子间相互作用采用适合于单晶金属的 Finnis-Sinclair 型多体势<sup>[17-18]</sup>.它拟合了金属原子的晶格常数、结合能、表面能和弹性模量,已成功地运用于纳米材料结构稳定性<sup>[19-20]</sup>等研究中.

本文参数为分子动力学计算 Lammmps 程序库中 Zhou 等<sup>[21]</sup>给出的参数.

系统的总势能表示为

$$U = -\sqrt{\rho_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

其中,  $\rho_i$  是除第  $i$  个原子以外的所有其它原子核外电子在第  $i$  个原子处产生的电子云密度之和,可表示为  $\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$ .

$$\rho_j(r_{ij}) = \sum_{k=1}^2 A_k (R_k - r_{ij})^3 H(R_k - r_{ij}) \quad (2)$$

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^6 a_k (r_k - r_{ij})^3 H(r_k - r_{ij}) \quad (3)$$

其中  $\rho_j(r_{ij})$  是第  $j$  个原子的核外电子在第  $i$  个原子处贡献的电荷密度,  $r_{ij}$  为第  $i$  个原子与第  $j$  个原子间的距离,式中势的有效作用范围通过函数  $H(x)$  来体现,当  $x > 0$  时,  $H(x) = 0$ ; 当  $x < 0$  时,  $H(x) = 1$ .  $A_k, R_k, a_k, r_k$  为常数,且有  $R_1 > R_2, r_1 > r_2 > \dots > r_6$ .

分子动力学的积分算法采用 Verlet 蛙跳算法<sup>[22]</sup>的速度形式,原子间相互作用遵守牛顿第二定律, Verlet 算法的速度形式除了具有好的稳定性和较高的精度,而且在运行过程中只需要在内存中存储一个时刻的变量,所需要的内存较小,减小了对硬件的要求.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + a(t) \Delta t^2 / 2,$$

$$v(t + \Delta t/2) = v(t) + a(t) \Delta t / 2,$$

$$a(t + \Delta t) = -\nabla E(r(t + \Delta t)) / m,$$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \Delta t/2) + a(t + \Delta t) \Delta t / 2, \quad (4)$$

其中,  $r, v, a, m$  分别是原子的位置、速度、加速度和质量,  $\Delta t$  为时间的步长.

### 2.2 计算模型

钨纳米线模型设置如图 1. 体系为沿相互垂直 {110}、{211} 和 {111} 面切割完整晶体形成的细长长方体. 由图 1 可见, 纳米线各个面为矩形, 分别对应体系的 [110]、[1 $\bar{1}$ 2]、[1 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ] 晶向. 模型尺寸为  $8a \times 8a \times 80a$ ,  $a$  为钨的晶格常数,  $a = 3.165 \text{ nm}$ , 较大的长细比可排除端部效应, 原子数分别为 43120, 44429 和 44960.

采用分子动力学的框架下的大规模原子分子并行模拟器(LAMMPS), 分别对三种晶向钨纳米线进行了拉伸模拟. 模拟设置的步长为  $0.002 \text{ ps}$ , 将纳米线的初始温度设定为  $1.0 \text{ K}$ , 并在模拟过程中控制温度为恒温, 避免原子热激活<sup>[23]</sup>. 沿拉伸

方向施加周期性边界条件, 而沿其它非拉伸方向加固定边界条件. 模拟首先使体系在 NVT 系综下弛豫 20000 步, 使体系达到能量最低的平衡状态, 然后在 NVE 系综下以每 1000 步应变率 0.002(1/ps)施加均匀荷载, 较长的步数可以有效消除拉伸加载过程中的激波效应, 拉伸直至材料发生断裂为止. 模拟过程中每 1000 步记录原子在各方向的平均应力、总能量、势能、动能、温度、系统构型和原子坐标位置.

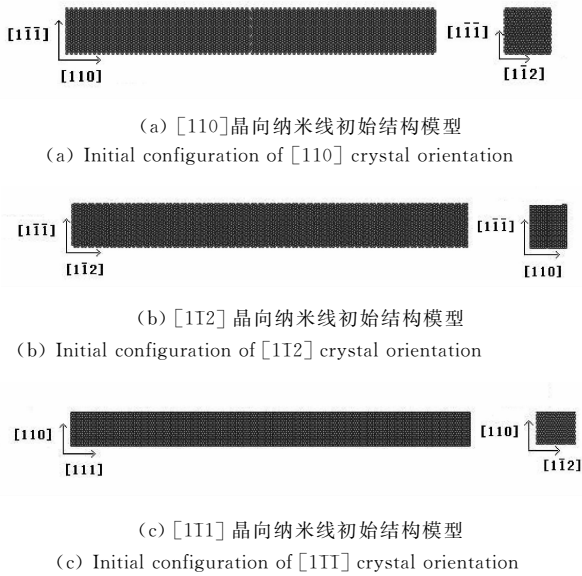


图 1  $[110]$ 、 $[1\bar{1}2]$  和  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向钨纳米线结构模型  
Fig. 1 Initial atomic configurations of tungsten nanowires with crystal orientations of  $[110]$ ,  $[1\bar{1}2]$  and  $[1\bar{1}\bar{1}]$

### 2.3 分析方法

2.3.1 共近邻分析方法 CNA (common neighbor analysis)<sup>[24]</sup> 1987 年, Honeycutt 和 Anderson 提出共近邻分析方法, 用 4 位数  $ijkl$  来描述分析原子短程排布的几何特点:  $i$  表示 2 个原子构成一个键对,  $j$  表示与键对的 2 个原子都构成近邻原子的数目,  $k$  表示近邻原子之间成键的数目,  $l$  用来唯一确定这种结构. 在液体和非晶态中存在大量键对, 主要有以 fcc 型晶体为特征的 1421 键对; 以 1661 和 1441 为键对为特征的 bcc 键对和以 1422、1421 键对为特征的 hcp 型晶体. 1201 和 1311 等键对反映原子近程分布的菱形对称特征. 绿色表示该原子处于体心立方 bcc 结构, 蓝色表示该原子处于面心立方 fcc 结构, 淡蓝色表示该原子处于六角密排 hcp 结构, 橘色表示该原子处于二十面体 (icosohedral) 结构, 红褐色表示 unknow 原子.

2.3.2 配位数 (CN) 配位数为原子的第一最近邻原子的个数, bcc 结构配位数为 8, fcc 结构配位数为 12, hcp 结构配位数为 12. 对于具有长程有序结构的体系, 配位数的多少体现了该原子周围原子分布密度的大小, 确定配位数的多少常作为结构分析的一种辅助手段.

2.3.3 中心对称参数法 (CSP) 为了正确区分完整晶体、位错、堆垛层错、或表面原子, 本文采用 Kelchner 等人<sup>[25]</sup> 提出的中心对称参数法对研究对象进行分析. 其定义表达式如下:

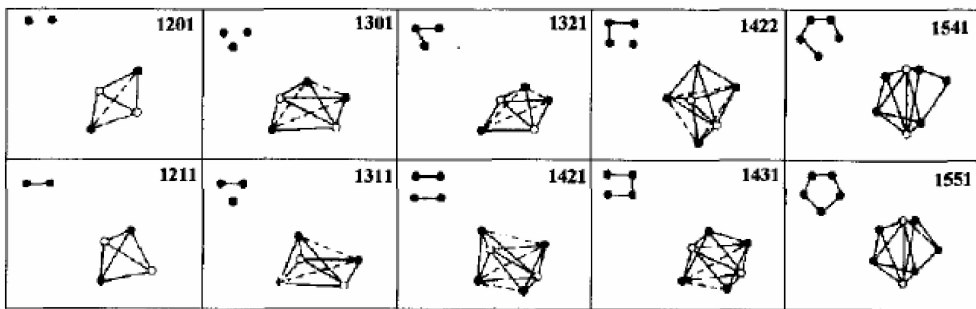


图 2 几种典型共近邻分析的键对  
Fig. 2 Typical CNA bonds

$$P = \sum_{i=1,6} |R_i + R_{i+6}|^2 \quad (5)$$

如果 P 值为 0 则说明原子团结构没有破坏, 对称型没有被打乱; 反之, P 大于 0 时不同的 P 值范围区分位错、堆垛层错, 或表面原子团结构.

### 3 结果与分析

图 3 为  $[110]$ 、 $[1\bar{1}2]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向钨纳米线拉伸时的应力应变曲线. 根据曲线的变化特征, 可分为弹性阶段、损伤阶段、屈服阶段、强化阶段和破坏阶段, 即弹性阶段 ( $ox_1$ 、 $oy_1$ 、 $oz_1$ ), 损伤阶段 ( $x_1 x_2$ 、

$y_1 y_2$ 、 $z_1 z_2$ ), 屈服阶段( $x_2 x_3 x_4 x_5$ 、 $z_2 z_3$ ), 强化阶段( $y_2 y_3$ )、颈缩断裂阶段( $x_5 x_6$ 、 $y_3 y_4$ 、 $z_3 z_4$ ), 与 Ma 等<sup>[15-16]</sup>基本一致.

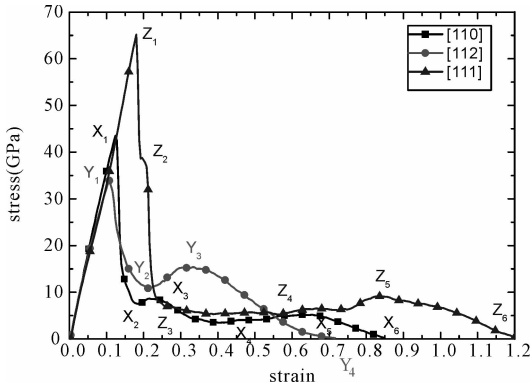


图 3 [110]、[112]、[111] 晶向钨纳米线拉伸应力应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of tungsten nanowires with crystal orientations of [110], [112] and [111]

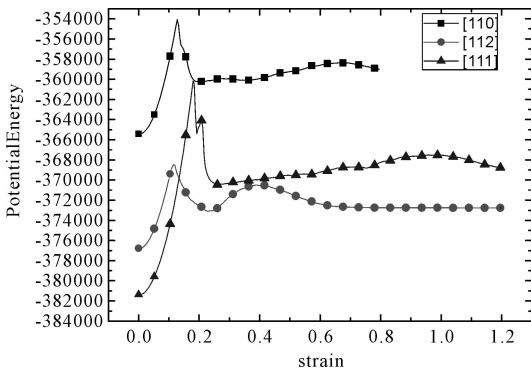


图 4 [110]、[112]、[111] 晶向势能随应变变化曲线

Fig. 4 Potential energy-strain curves of tungsten nanowires with crystal orientations of [110], [112] and [111]

通过对弹性阶段曲线进行拟合, 再根据定义, 容易确定三种不同晶向纳米线的弹性模量、屈服应变、屈服应力和断裂应变, 如表 1 所示. 由表 1 可知, 这三种晶向纳米线的弹性模量, 其值均在静态弯曲测试实验<sup>[26]</sup>和纳米压痕实验的允许范围内. 与 Ma 等<sup>[16]</sup>通过曲线拟合得到[110]晶向纳米线的弹性模量相差很小, 计算结果合理可信. 表 1 结果表明: 不同晶向的纳米线拉伸时具有不同的力学性能, [111] 晶向具有最大的弹性模量、屈服应变、屈服强度与断裂应变, 其次是[110]晶向, 最后是 [112] 晶向. 晶向对弹性模量的影响较小, 但对屈服应变、屈服强度、断裂应变影响较大.

表 1 [110]、[112]、[111] 晶向纳米线的弹性模量、屈服应变、屈服应力和断裂应变

Table. 1 Elastic moduli, yield strains, yield stresses and fracture strains of tungsten nanowires with crystal orientations of [110], [112] and [111]

晶向	弹性模量 (GPa)	屈服应变	屈服应力 (GPa)	断裂应变
[110]	360.6	12.8%	42.44	85.20%
[112]	320.6	10.8%	33.87	72.6%
[111]	361.4	18.0%	65.17	120.0%

### 3.1 弹性阶段 ( $ox_1$ 、 $oy_1$ 、 $oz_1$ )

在( $ox_1$ 、 $oy_1$ 、 $oz_1$ )阶段, 三种不同晶向的应力随应变呈线性增加, 遵从胡克定律, 斜率基本相同, 杨氏模量相近, 但应力的最高点不同. 图 5 为不同晶向纳米线弹性阶段初末时刻微观结构示意图. 图 5(a, e, i)为不同晶向纳米线驰豫 20000 步后的 CNA 构型图, 也是弹性阶段的起点, 由图可知, 除表面原子为 unknow 原子外其它原子仍为 bcc 结构, 这表明驰豫后的结构没有改变, 在弹性阶段势能也是随应变呈线性增加, 在屈服应变处能量达到最大, 这说明弹性阶段势能增加, 这时的形变是可恢复的, 只是将本征的弹性势能转化为势能. 仔细观察图 5(e), 发现 [112] 晶向纳米线有整体滑移, 这是由于存在初始应力的结果, 其初始应力不为 0.

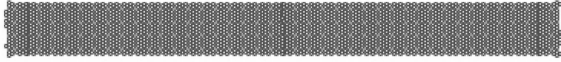
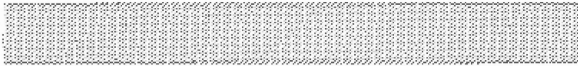
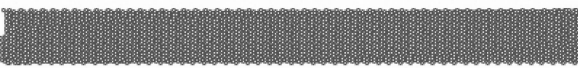
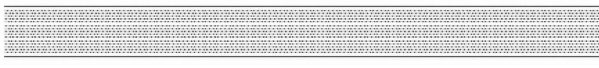
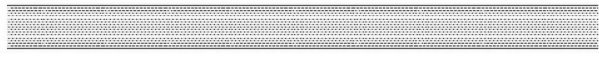
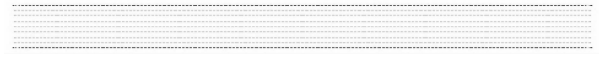
图 5(b, f, j)为不同晶向纳米线在弹性阶段末的微观结构示意图, 相比于驰豫后的各纳米线来看, 各纳米线只是在拉伸应力的作用下变细变长, 仍保持完整晶格, 没有明显的缺陷形成. 如图 5(c, g, k)为 [110]、[112] 和 [111] 晶向纳米线的中心对称参数缺陷图, 这些原子都只是表面原子, 且表面原子仍保持有序结构. 结构的配位数图如图 5(d, h, l), 在各纳米线的边角处不完整, 说明有少量原子的配位数发生改变, 这同时说明结构从边角处开始改变.



(a) [110]晶向纳米线弹性阶段起点 ( $\epsilon = 0$ ) CNA 图  
(a) CNA analysis of [110] crystal orientation in elastic stage

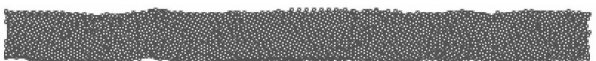
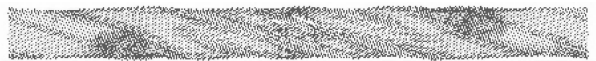


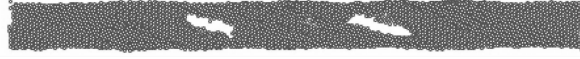
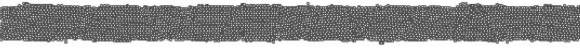
(b) [110]晶向纳米线弹性阶段末 X1 点 ( $\epsilon = 12.8\%$ ) CNA 图  
(b) CNA analysis of [110] crystal orientation in elastic stage end

(c)  $[110]$  晶向纳米线弹性阶段末 X1 点 CSP 缺陷图(c) CSP analysis of  $[110]$  crystal orientation in elastic stage end(d)  $[110]$  晶向纳米线弹性阶段末 X1 点 CN=8 图(d) CN = 8 analysis of  $[110]$  crystal orientation in elastic stage end(e)  $[112]$  晶向纳米线晶向纳米线弹性阶段起点 ( $\epsilon = 0$ ) CNA 图(e) CNA analysis of  $[112]$  crystal orientation in elastic stage(f)  $[112]$  晶向纳米线晶向纳米线弹性阶段末 Y1 ( $\epsilon = 10.8\%$ ) CNA 图(f) CNA analysis of  $[112]$  crystal orientation in elastic stage end(g)  $[112]$  晶向纳米线弹性阶段末 Y1 点 CSP 缺陷图(g) CSP analysis of  $[112]$  crystal orientation in elastic stage end(h)  $[112]$  晶向纳米线弹性阶段末 Y1 点 CN=8 图(h) CN=8 analysis of  $[112]$  crystal orientation in elastic stage end(i)  $[111]$  晶向纳米线弹性阶段起点 ( $\epsilon = 0$ ) CNA 图(i) CNA analysis of  $[111]$  crystal orientation in elastic stage(j)  $[111]$  晶向纳米线弹性阶段末 Z1 点 ( $\epsilon = 18.0\%$ ) CNA 图(j) CNA analysis of  $[111]$  crystal orientation in elastic stage end(k)  $[111]$  晶向纳米线弹性阶段末 Z1 点 CSP 图(k) CSP analysis of  $[111]$  crystal orientation in elastic stage end(l)  $[111]$  晶向纳米线弹性阶段末 Z1 点 CN=8 图(l) CN analysis of  $[111]$  crystal orientation in elastic stage end图 5  $[110]$ 、 $[112]$  和  $[111]$  纳米线弹性阶段初末时刻微观结构示意图Fig. 5 Micro-structures of elastic stage of tungsten nanowires with crystal orientations of  $[110]$ 、 $[112]$  and  $[111]$ 

### 3.2 损伤阶段 ( $x_1 x_2$ 、 $y_1 y_2$ 、 $z_1 z_2$ )

在 ( $x_1 x_2$ 、 $y_1 y_2$ 、 $z_1 z_2$ ) 阶段, 应力随应变增大而急剧减小, 材料抗载能力的快速下降, 同时能量随应变增加而减少. 图 6 是不同晶向纳米线损伤阶段末微观结构图,  $[110]$  晶向纳米线已经出现 fcc (蓝色) 和 hcp (淡蓝) 结构, 但此时仍以 bcc 结构原子居多, 且在局部有晶界滑移, 见图 6(a).  $[110]$  晶向纳米线均出现多处位错和层错, 在缺陷密度较大处位错较多, 且位错原子已经从表面延伸到内部, 如图 6(b).  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线与  $[110]$  相类似也出现了 fcc (蓝色) 和 hcp (淡蓝色) 结构, 这时 unknow 原子增多如图 6(c) 所示, 表明在拉伸过程中原子结构发生改变, 位错增多. 从  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线的 CSP 图 6(e) 可以看出,  $[1\bar{1}2]$  纳米线有位错线的形成, 这是由于在这一位错线的方向上的剪切应力较大形成,  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米的 CN 图表明出现了较大空洞, 这也正是 CSP 图中位错较多的地方, 这说明位错的产生也导致了配位数的改变. 而  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线原子位错却是从内部和外部同时发生, 且均匀遍布整个纳米线, 并非在某些部位集中生成, 这就避免了集中应力的产生, 这可能是  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线断裂应变最大的原因. 还观察到  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线原子处非常混乱, 见图 6(g, h). 这三种钨纳米线有序部位的原子排列已经与原来不同, 这说明原子经过了重新排列, Komanduri 等<sup>[27]</sup> 已经报道了这一现象. 原子重新排列是引起材料应力急速下降的主要原因. 在这一阶段, 由于产生了位错等不可逆的变化而引起体系承载能力下降, 因此称之为损伤阶段<sup>[15,16]</sup>.

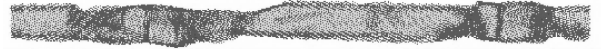
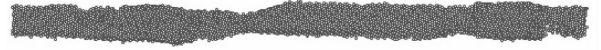
(a)  $[110]$  晶向纳米线损伤阶段末 X2 点 ( $\epsilon = 18.4\%$ ) CNA 图(a) CNA analysis of  $[110]$  crystal orientation in damage stage end(b)  $[110]$  晶向纳米线损伤阶段末 X2 点 CSP 缺陷图(b) CSP analysis of  $[110]$  crystal orientation nanowire in damage stage end(c)  $[110]$  晶向纳米线损伤阶段末 X2 点 CN=8 图(c) CN analysis of  $[110]$  crystal orientation in damage stage end(d)  $[112]$  晶向纳米线晶向纳米线损伤阶段末 Y2 ( $\epsilon = 21.6\%$ ) CNA 图(d) CNA analysis of  $[112]$  nanowire crystal orientation in damage stage end

(e)  $[112]$  晶向纳米线损伤阶段末 Y2 点 CSP 缺陷图(e) CSP analysis of  $[112]$  crystal orientation in damage stage end(f)  $[112]$  晶向纳米线损伤阶段末 Y2 点 CN=8 图(f) CN analysis of  $[112]$  crystal orientation in damage stage end(g)  $[111]$  晶向纳米线损伤阶段末 Z3 点 ( $\epsilon = 26\%$ ) CNA 图(g) CNA analysis of  $[111]$  crystal orientation in damage stage end(h)  $[111]$  晶向纳米线损伤阶段末 Z3 点 CSP 缺陷图(h) CSP analysis of  $[111]$  crystal orientation in damage stage end(i)  $[111]$  晶向纳米线损伤阶段末 Z3 点 CN=8(i) CN analysis of  $[111]$  crystal orientation in damage stage end  
图 6  $[110]$ ,  $[112]$  and  $[111]$  晶向纳米线损伤阶段末微观结构图Fig. 6 Micro-structures of tungsten nanowires with crystal orientations of  $[110]$ ,  $[112]$  and  $[111]$  in damage stage

### 3.3 屈服阶段 ( $x_2, x_3, x_4, x_5, z_2, z_3$ )

在 ( $x_2, x_3, x_4, x_5, z_2, z_3$ ) 阶段,  $[110]$  和  $[11\bar{1}]$  晶向纳米线应力与能量都随应变呈在一定范围内小幅变化且变化趋势相近, 如图 3 和图 4 所示. 图 7 是相变阶段末不同晶向纳米线的微观结构, 图 7(a)  $[110]$  晶向纳米线已出现多处裂口和颈缩, 颈缩处的截面已经发生改变, 且出现因滑移而引起的台阶现象, 位错在这些裂口和颈缩处增多且相比损伤阶段更集中, 缺陷更明显, 如图 7(b) 所示. 而  $[11\bar{1}]$  晶向纳米线的位错分布不均匀, 如图 7(e), 这说明在拉伸过程中伴随着位错的产生和迁移. 同时发现  $[110]$  和  $[11\bar{1}]$  晶向纳米线出现 fcc (蓝色) 和 hcp (淡蓝色) 结构处的位置与损伤阶段处不同, 这也是由于位错产生与迁移导致局部结构发生变化的结果. 比较  $[110]$  晶向纳米线的 CN 图和 CSP 图, 缺陷大都在表面, 只有在裂口和颈缩处的位错深入到了内部, 内部原子的配位数可以看出仍等于 8, 这表明  $[110]$  晶向纳米线的位错行为是从

表面到内部, 而  $[11\bar{1}]$  晶向纳米线的 CSP 图表明拉伸位错的产生是由内部和表面同时发生的.

(a)  $[110]$  晶向纳米线相变阶段末 X5 点 ( $\epsilon = 65.6\%$ ) CNA 图(a) CNA analysis of  $[110]$  crystal orientation in yielding stage end(b)  $[110]$  晶向纳米线相变阶段末 X5 点 CSP 缺陷图(b) CSP analysis of  $[110]$  crystal orientation in yielding stage end(c)  $[110]$  晶向纳米线相变阶段末 X5 点 CN=8 图(c) CN analysis of  $[110]$  crystal orientation in yielding stage end(d)  $[111]$  晶向纳米线相变阶段末 Z5 点 ( $\epsilon = 84\%$ ) CNA 图(d) CNA analysis of  $[111]$  crystal orientation in yielding stage end(e)  $[111]$  晶向纳米线相变阶段末 Z5 点 CSP 缺陷图(e) CSP analysis of  $[111]$  crystal orientation in yielding stage end(f)  $[111]$  晶向纳米线相变阶段末 Z5 点 CN=8 图(f) CN analysis of  $[111]$  crystal orientation in yielding stage end图 7  $[110]$ 、 $[11\bar{1}]$  晶向纳米线相变阶段末微观结构图Fig. 7 Micro-structures of tungsten nanowires with crystal orientations of  $[110]$  and  $[11\bar{1}]$  in yielding stage end

### 3.4 强化阶段 ( $y_2, y_3$ )

在 ( $y_2, y_3$ ) 阶段,  $[11\bar{2}]$  晶向纳米线呈现  $[110]$ 、 $[11\bar{1}]$  晶向纳米线不同变化, 其应力随应变的增加也增加, 重新恢复荷载能力, 称之为强化阶段. 与之前 Ma 等的研究发现  $[100]$  晶向纳米线存在强化阶段相同<sup>[15]</sup>.  $[11\bar{2}]$  晶向纳米线应力应变曲线和势能变化曲线, 没有经历相变阶段而直接进入了强化阶段, 在强化阶段, 材料的所承受的应力随应变的增大有稍微增大的趋势, 即在拉伸的后期纳米线有重新恢复荷载的能力, 势能也相应随应变有所增加. 如图 8(b) 纳米线具有较多的位错和

位错线, 两处颈缩处配位数为 8 的原子明显少于纳米线的其他位置, 如图 8(c). 虽然从应力应变曲线中  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线没有明显的相变阶段, 但是从结构中可以看出强化阶段同样有相变阶段颈缩处的截面已经发生变化的特征. 绝大部分原子仍处在原来的 bcc 结构且缩处的原子极其混乱, 如图 8(a) 所示.

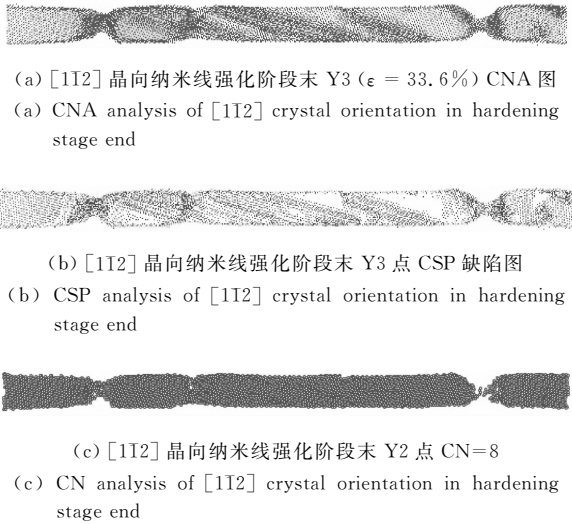


图 8 强化阶段  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线结构示意图

Fig. 8 Micro-structure of tungsten nanowires with crystal orientation of  $[1\bar{1}2]$  in hardening stage end

### 3.5 颈缩断裂阶段 ( $x_5 x_6$ 、 $y_3 y_4$ 、 $z_3 z_4$ )

在( $x_5 x_6$ 、 $y_3 y_4$ 、 $z_3 z_4$ )阶段, 是应力随应变增大而降为零的阶段. 图 9 是不同晶向纳米线在破坏阶段末的微观结构示意图. 这时由于相变和强化阶段缺陷较多的裂口发展成的颈缩区导致晶格结构的彻底破坏, 在应力持续作用下导致纳米线最终从裂口发展成颈缩, 最终被拉断. 拉断时的应变称为断裂应变, 各纳米线的断裂应变见表 1. 在这三种晶向的纳米线中, 最先拉断的是  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线, 其次是  $[110]$  晶向纳米线,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线最后被拉断, 断裂应变依次为 72.6%, 85.2% 和 120%, 这说明这三个晶向钨纳米线都是属于较好的延性材料.  $[110]$  和  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线的断裂位置在强化阶段和相变阶段位错最集中的地方, 应力比较集中, 导致最先断裂. 同时, 在断裂处和位错较多处的原子也显示出非晶结构, 导致  $[110]$  和  $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线局部非晶断裂. 而  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线的缺陷分布分布均匀, 类似非晶态<sup>[29]</sup>, 有可能是因为整体非晶断裂. 断裂过程有新结构的形成和迁移, 如图 9(a, d, g) 不同晶向纳米线的 CNA 图出现了

icosohedral (橘黄色)结构的形成, 这预示着 icosohedral 结构的形成是钨纳米线材料断裂的表征.

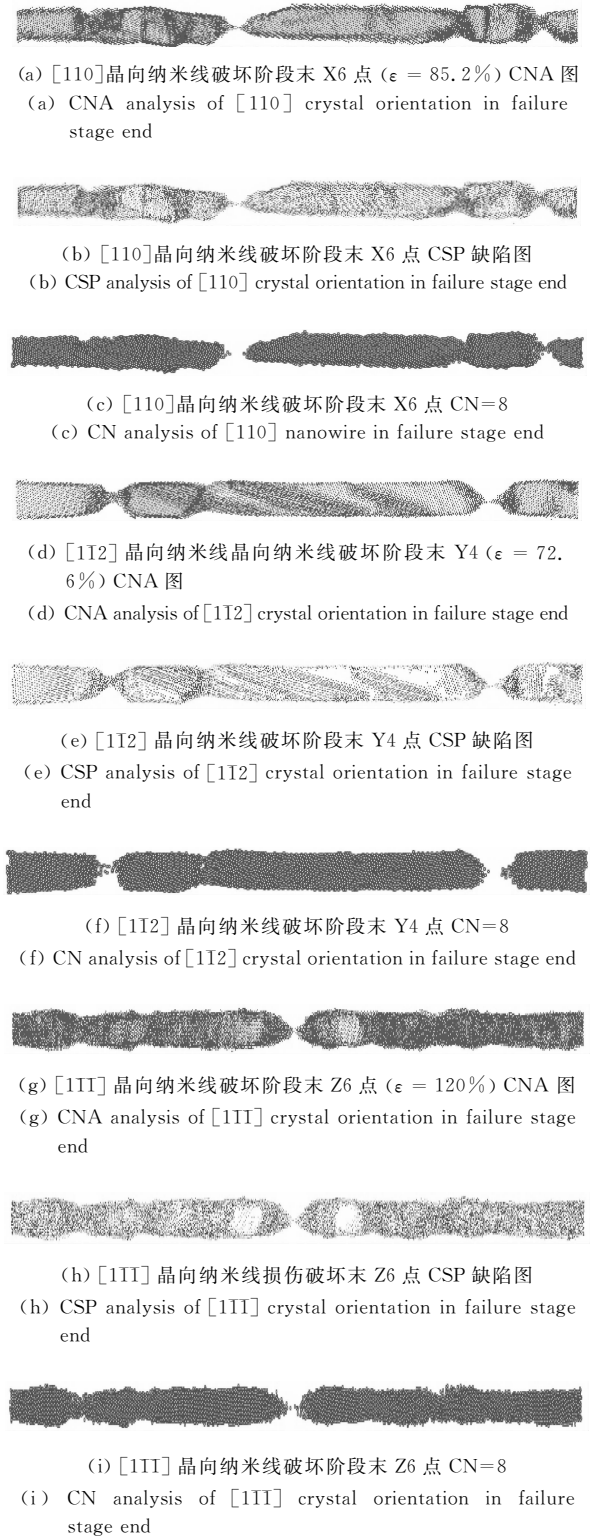


图 9  $[110]$ 、 $[1\bar{1}2]$  和  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线破坏阶段微观结构图

Fig. 9 Micro-structure of tungsten nanowires with crystal orientations of  $[110]$ 、 $[1\bar{1}2]$  and  $[1\bar{1}\bar{1}]$  in failure stage end

## 4 结 论

采用分子动力学模拟方法, 选用 Finnis-Sinclair 型多体势, 计算原子之间作用力, 以  $\{110\}$ 、 $\{211\}$ 、 $\{111\}$  面为截面的不同晶向钨纳米线为研究对象, 采用等温加载方式, 模拟研究了体系在等温拉伸弛豫不同时刻微结构的演变过程。

(1) 通过对不同晶向钨纳米线的应力应变曲线弹性阶段的拟合, 得到了  $[110]$ 、 $[1\bar{1}2]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线的弹性模量分别为 360.6GPa, 320.6GPa, 361.4GPa. 计算得到的弹性模量值与实测结果吻合较好。

(2) 结果表明: 不同晶向的纳米线拉伸时具有不同的力学性能,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向具有最大的弹性模量、屈服应变、屈服强度与断裂应变, 其次是  $[110]$  晶向, 最后是  $[1\bar{1}2]$  晶向. 晶向对弹性模量的影响较小, 但对屈服应变、屈服强度、断裂应变影响较大. 模拟结果还表明: 这三个晶向均具有弹性、损伤、屈服及颈缩断裂四个阶段, 且发现  $[1\bar{1}2]$  晶向具有强化阶段, 即应力随应变的增加而增加, 重新恢复承载能力, 但其断裂应变最小。

(3) 用共邻近分析法、配位数和中心对称参数, 分析了不同晶向钨纳米线的原子结构演变. 三种不同晶向纳米线拉伸过程中均有 fcc、hcp 和 icosohedral 等新原子结构形成, 且 icosohedral 结构的形成可以被看作是钨纳米线断裂的表征. 原子发生了重新排列导致应力的首次下降,  $[110]$ 、 $[1\bar{1}2]$  晶向纳米线的位错在裂口和颈缩处位错最多, 导致集中应力最后形成局部断裂. 而  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线的位错均匀分布, 各处的应力均匀可能是  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线最后断裂的原因,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  晶向纳米线在整个拉伸过程中整体原子排列都非常混乱, 有可能属于非晶断裂。

### 参考文献:

[1] Ma Y Z, Shi Y B, Liu W S. Structure characterization and properties research of tungsten whiskers/nanowires [J]. Mater Rev, 2012, 26(2): 25.

[2] Gilmer G H, Huang H, Roland C. the film deposition: fundamentals and modeling [J]. Comput Mater Sci, 1998, 12: 354.

[3] Seifert W, Carlsson N, Miller M, et al. in-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode [J]. Prog Crys Growth Charact Mater, 1996, 33: 423.

[4] Sarlar J, Khan G G, Basumallick A. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template [J]. Bull Mater Sci, 2007, 30: 271.

[5] Craihead H G. Nanoelectromechanical systems [J]. Science, 2000, 290: 1532.

[6] 韩志萍, 袁林, 单德彬等. 纳米尺度拉伸变形行为的分子动力学模拟 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(10): 1677.

[7] Koh S J A, Lee H P, Lu C. Molecular dynamics simulation of a solid platinum nanowire under uniaxial tensile strain: Temperature and strain-rate effects [J]. Phys Rev B, 2005, 72: 085414.

[8] Wen Y H, Zhu Z Z, Zhu R Z. Molecular dynamics study of the mechanical behavior of nickel nanowire: Strain rate effects [J]. Comput Mater Sci, 2008, 41(4): 553.

[9] 徐洲, 王秀喜, 梁海弋. 纳米丝的应变率和尺寸效应的分子学模拟 [J]. 材料研究学报, 2003, 17(3): 262.

[10] 文玉华, 周富信, 刘日武等. 纳米晶铜单向拉伸变形的分子动力学模拟 [J]. 力学学报, 2002, 34(1): 29.

[11] 鲁红权, 张俊乾, 范镜泓. 不同晶向金属纳米线拉伸力学性能的分子动力学研究 [J]. 固体力学学报, 2011, 32(5): 433.

[12] Cao A, Wei Y G, Mao S X. Alternating starvation of dislocations during plastic yielding in metallic nanowires [J]. Scr Mater, 2008, 59(2): 219.

[13] Cao A, Wei Y G. Atomistic simulation of the mechanical behavior of fivefold twinned nanowires [J]. Phys Rev B, 2006, 74(21): 214108.

[14] Cao A, Ma E. Sample shape and temperature strongly influence the strength of metallic nanopillars [J]. Acta Mater, 2008, 56(17): 4816.

[15] 马彬, 饶秋华, 贺跃辉等. 单晶钨纳米线拉伸变形机理的分子动力学研究 [J]. 物理学报, 2013, 56(17): 176103.

[16] Ma B, Rao Q H, He Y H. Effect of crystal orientation on tensile mechanical properties of single-crystal tungsten nanowire [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2014, 24: 2904.

[17] Finnis M W, Sinclair J E. A simple empirical N-body potential for transition metals [J]. Philos Mag A, 1984, 50: 45.

[18] Ackland G. J, Vitek V. Many-body potentials and atomic-scale relaxations in noble-metal alloys [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 10324.



- [19] 卢敏, 许卫兵, 侯春菊等. 银纳米杆高温熔化断裂弛豫性能的原子级模拟研究[J]. 物理学报, 2010, 59: 6377.
- [20] 卢敏, 黄惠莲, 余冬海等. 不同晶面银纳米晶高温熔化的各向异性[J]. 物理学报, 2015, 64: 106102.
- [21] Zhou X W, Johnson R A, Wadley H N G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers [J]. Phys Rev B, 2004, 69: 1.
- [22] Allen M P, Tildenley D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [23] 黄丹, 陶伟明, 郭乙木. 镍单晶纳米丝单向拉伸的分子动力学模拟[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(3): 1.
- [24] Honeycutt J D, Andersen H C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters [J]. J Phys Chem, 1987, 91: 4950.
- [25] Kelchner C L, Plimpton S J, Hamilton J C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation[J]. Phys Rev B, 1998, 58: 11085.
- [26] Huang H, Wu Y Q, Wang S L, *et al.* Mechanical properties of single crystal tungsten microwhiskers characterized by nanoindentation [J]. Mater Sci Eng A, 2009, 523: 193.
- [27] Komanduri R, Chandrasekaran N, Raff L M. Molecular dynamics simulation of uniaxial tension of some single-crystal cubic metals at nanolevel [J]. Int J Mech Sci, 2001, 43: 2237.