

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.11.046

纳米尺度接触过程分子动力学模拟*

杨晓京¹ 詹胜鹏¹ 迟毅林²

(1. 昆明理工大学现代农业工程学院, 昆明 650500; 2. 昆明理工大学机电工程学院, 昆明 650500)

【摘要】 为研究纳米尺度接触过程力学行为,以刚性半球体接触压入单晶硅表面为分析对象,建立分子动力学模型并求解仿真,得到纳米尺度接触过程中微观接触区域的状态变化和接触作用力变化规律。由于粘附力作用,两表面尚未完全接触时,基体原子发生纳米尺度接触所特有的“突跳”现象。随着接触深度增加,基体原子位错和滑移带相继出现,接触区域的硅材料由初期弹性变形转向后期塑性变形。在脱离接触过程中,基体材料有部分弹性恢复,接触完全脱离时,球面仍粘附着部分硅原子。然后利用原子力显微镜,对应分子动力学模拟时的参数条件和接触过程,进行实验对比分析,实验结果表明:分子动力学模拟不但对纳米尺度接触过程力学行为的分析是可行和有效的,而且可以观察到实验无法反映的微观细节。

关键词: 纳米尺度 接触 分子动力学模拟 原子力显微镜

中图分类号: TN304.12; O347 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)11-0250-06

Molecular Dynamics Simulation of Nanoscale Contact Process

Yang Xiaojing¹ Zhan Shengpeng¹ Chi Yilin²

(1. Faculty of Modern Agricultural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

2. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract

In order to study nanoscale contact mechanics behavior, taking the rigid hemispherical surface contacted on and pressed in the silicon surface as the research object, the molecular dynamics model of nanoscale contact process was established. State changing of microscopic contact area and variation law of contact force was acquired. Results showed that the adhesion force caused the hemispherical surface and monocrystalline silicon surface to jump-to-contact when the hemispherical surface has not fully contact with monocrystalline silicon substrate surface. With the increase of contact depth, dislocations and sliding of matrix atoms appeared successively. The initial stage of contact was mainly elastic deformation with some dislocations. The later stage of contact was plastic deformation with lots of dislocation accumulation. In the process of disengagement, the substrate material generated some extent elastic recovery. When the hemispherical surface and the matrix surface were completely out of touch, the contact surface still contacted with some matrix atoms due to adhesion phenomenon. Finally, atomic force microscopy was used to finish comparative analysis of the experiment according to the parameter conditions and the contact process of molecular dynamics. The experimental results showed that molecular dynamics simulation was practicable and effective for analysis of the nanoscale contact mechanics behavior. Moreover, molecular dynamics simulation could acquire the microscopic details that not be observed through the experiment.

Key words Nanoscale, Contact, Molecular dynamics simulation, Atomic force microscopy

收稿日期: 2011-12-03 修回日期: 2012-03-06

* 国家自然科学基金资助项目(11062003)和云南省应用基础研究计划资助项目(2009ZC042M)

作者简介: 杨晓京, 教授, 博士, 主要从事微机电系统研究, E-mail: xjyang@vip.sina.com

引言

与宏观接触行为相比,在微纳机械中,接触力学行为的研究更为重要,直接关系到微纳机械系统的设计、制造、使用寿命及能量供给等诸多方面^[1]。当接触尺度由毫米级减小到微米甚至纳米量级时,表面接触作用发生在微小区域,可能产生新的物理现象。如微尺度效应、表面效应等,微纳尺度接触力学行为表现出一些不同于宏观接触的新特性。因此,研究揭示微纳机械表面接触相互的力学作用规律和机制,对于深刻揭示微纳机械基础及应用问题具有重大意义,是解决微纳机械可靠性与运行寿命的重要保障,也是当前微纳机械亟待解决的重要课题。

分子动力学方法是一种描述微观现象的有效方法^[2]。采用分子动力学方法来分析微纳尺度表面接触行为,可从原子尺度进行定量分析,不仅能得到被分析系统总的特性和某些值得关注的行为,而且还能像做试验一样进行观察与显示。特别是许多在试验中无法获得的微观和原子尺度上的细节,通过分子动力学方法都可以方便地观察到。把分子动力学方法应用于微纳机械基础理论的研究,目前主要研究了纳米压痕和纳米切削问题^[3-5],虽然纳米尺度接触问题与纳米压痕及切削问题有类似特点,但采用分子动力学方法针对纳米尺度接触过程力学行

为和接触区域状态变化的研究还很少。因此,本文采用分子动力学方法研究纳米尺度接触过程力学行为,以刚性球形表面接触压入单晶硅表面为分析对象,建立分子动力学模型,进行求解与仿真,得到原子在每一时刻的轨迹,观察接触过程中微观接触区域的状态变化和接触作用力变化规律。

1 分子动力学模拟

1.1 模型建立

分子动力学三维模型如图 1a 所示,刚性球形接触表面采用金刚石半球体,球体半径 $R = 2 \text{ nm}$,模型中将金刚石半球体定义为刚性。另一接触表面为单晶硅基体表面,单晶硅基体 X 、 Y 和 Z 方向的晶相指数分别为 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$,其尺寸分别为 $20a \times 20a \times 15a$ (a 为单晶硅晶格常数, $a = 0.357 \text{ nm}$),整个系统共 51 832 个原子。参考 Belak 和 Stowers 分子动力学建模的边界条件^[6-8],本分子动力学模型将基体分成 3 个区域,如图 1b 所示。固定边界层:基体底部 2 个晶胞原子层,模拟过程中不发生位移;热影响区(恒温层):与固定边界区相邻的 4 个晶胞原子层,使系统温度保持恒定,模拟中采用速度修正法将其温度控制在 293 K;牛顿层:热影响区之上的基体原子为自由原子,其运动由牛顿方程加以描述。

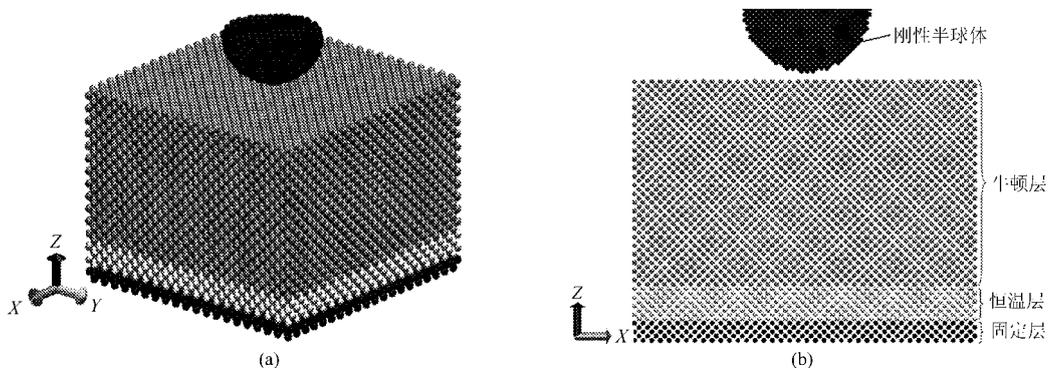


图 1 分子动力学模型

Fig. 1 Molecular dynamics model

(a) 三维模型 (b) 二维模型

1.2 边界条件及势函数

为了减少模拟中因粒子数小于真实系统中粒子数而带来的尺寸效应,在 X 和 Y 方向上采用周期性边界条件,在 Z 方向上采用自由边界条件。

分子动力学模拟中,势函数的选择至关重要,它决定着模拟仿真的成败,根据文献^[9],对于单晶硅的金刚石型立方晶格,可以通过 Tersoff 势函数描述 Si-Si 之间的相互作用,其描述公式为

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (1)$$

$$\text{其中 } V_{ij} = f_c(r_{ij}) (f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})) \quad (2)$$

$$f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda r_{ij}) \quad (3)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B \exp(-\mu r_{ij}) \quad (4)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R) \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - R}{S - R}\right) & (R < r_{ij} < S) \\ 0 & (r_{ij} > S) \end{cases} \quad (5)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (6)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad (7)$$

$$g(\theta_{ijk}) = \frac{1 + c^2}{(d^2 - c^2) [d^2 + (h - \cos\theta_{ijk})^2]} \quad (8)$$

式中 E ——总势能 E_i ——原子 i 势能

i, j, k ——系统中的原子序号

r_{ij} ——原子 i 和 j 的距离

V_{ij} ——原子 i 和 j 的键能

A ——吸引项对偶结合能

B ——排斥项对偶结合能

λ ——吸引项对偶势曲线梯度系数

μ ——排斥项对偶势曲线梯度系数

c, d, h ——弹性常数

R ——原子间距离 S ——截断长度

f_R ——排斥项函数 f_A ——吸引项函数

f_C ——截断函数 b_{ij} ——吸引项系数

ζ_{ij} ——角势能

θ_{ijk} ——键 r_{ij} 和 r_{ik} 之间的键角

β ——键级系数

式中的具体参数见表 1 所示^[9]。

表 1 Si 的 Tersoff 势参数

Tab. 1 Tersoff potential parameters for silicon

参数	数值
A/eV	1.8308×10^3
B/eV	4.7118×10^3
λ/nm^{-1}	24.799
μ/nm^{-1}	17.322
β	1.1000×10^{-6}
n	0.78734
c	1.0039×10^5
d	16.217
h	-0.59825
R/nm	0.27
S/nm	0.30

由于本模型中金刚石半球体设置成刚性,所以 C—C 原子之间相互作用可以忽略^[10]。金刚石 C 和单晶硅 Si 原子之间的相互作用势采用 Morse 势^[11],其公式为

$$\phi(r_{ij}) = D [e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)}] \quad (9)$$

式中 D ——结合能系数

α ——势能曲线梯度系数

r_0 ——分子间作用力为零时的原子间距(平衡态的原子间距)

式中各参数为 $D = 0.435 \text{ eV}$, $\alpha = 46.487 \text{ nm}^{-1}$, $r_0 = 0.19475 \text{ nm}$ 。由式(9)及参数可以得出原子间

距相隔 0.20 nm 时,原子之间几乎没有力的相互作用,所以本文中 Morse 势函数截断半径 $r_c = 0.25 \text{ nm}$ 。

1.3 运动方程数值求解算法

采用基于 Taylor 展开 Velocity-verlet 算法^[12]对牛顿运动方程进行时间积分求解,其公式为

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (10)$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (11)$$

$$a(t + \Delta t) = -\nabla \nabla(r(t + \Delta t)) \frac{1}{m} \quad (12)$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t \quad (13)$$

式中 $r(t), r(t + \Delta t)$ —— $t, t + \Delta t$ 时刻粒子位置

$v(t), v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ —— $t, t + \frac{\Delta t}{2}$ 时刻粒子速度

$a(t), a(t + \Delta t)$ —— $t, t + \Delta t$ 时刻粒子加速度

m ——粒子质量

模拟仿真积分步长选择 $\Delta t = 0.001 \text{ ps}$, 初始化模型各参数,使模型自行弛豫 5 000 步达到能量趋于稳定值,使刚性半球体以 150 m/s 的速度下移,开始计算第 n 步的原子位置和速度,然后通过速度标度法^[13]调节恒温层温度,再计算第 $n + 1$ 步的原子位置和速度,重复上述过程,使刚性半球体下移 1.5 nm(其中 0.3 nm 为刚性半球体接触表面顶端与单晶硅基体接触表面的距离,1.2 nm 为刚性半球体压入单晶硅基体接触表面的深度),最后半球体以 200 m/s 的速度脱离单晶硅基体,半球体停留在距离基体表面 0.8 nm 处。

2 模拟结果与分析

2.1 纳米尺度接触区域状态变化分析

当刚性半球体接触表面顶端下降到距离单晶硅基体接触表面 0.18 nm 时,球体上的 C 原子开始与基体表面上的 Si 原子有力的相互作用,如图 2a 所示,可以看到基体表面有原子被吸附,这主要是由表面粘附力引起的;随着半球体向下趋近,更多的基体原子被拉出表面,如图 2b 所示,在粘着力作用,接触表面原子之间发生了“突跳”现象,这是纳米尺度接触所特有的现象;球体和基体接触后,由于 C 和 Si 原子斥力的作用,与球面发生接触作用的基体原子晶格结构开始被破坏,当晶格被破坏到一定程度,基体晶格产生位错,这时候 Si 材料主要发生弹性变形。伴随着球体进一步下降,位错现象更加严重,出现滑移带,滑移带最先出现在与半球面接触基体的两侧,如图 2c 所示;当接触深度达到 1.2 nm 时,此

时球体与单晶硅接触作用深度最大,如图 2d 所示,可以看到有大量的位错堆积,此时 Si 材料产生了塑性变形。

刚性半球体移出单晶硅基体接触表面相互脱离过程中,刚开始基体的位错有些调整,这主要是由于

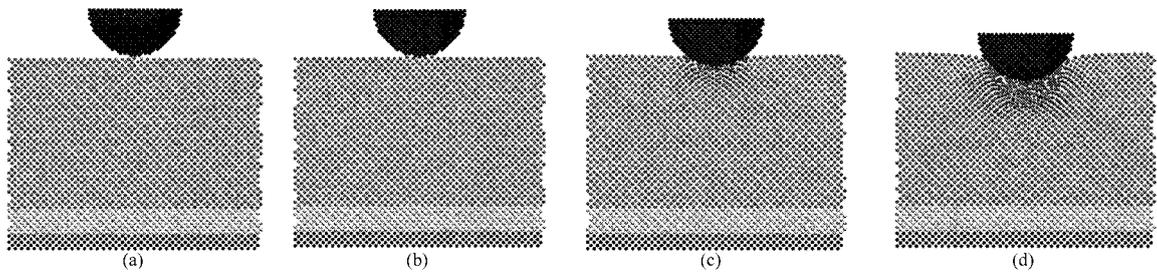


图 2 接触过程中基体原子的变化

Fig. 2 Variation of substrate atoms for contact process

(a) 球面与单晶硅基体表面相距 0.18 nm 开始有粘附力 (b) 球体与基体表面接触 (c) 位错和滑移带产生 (d) 位错堆积,产生塑性变形

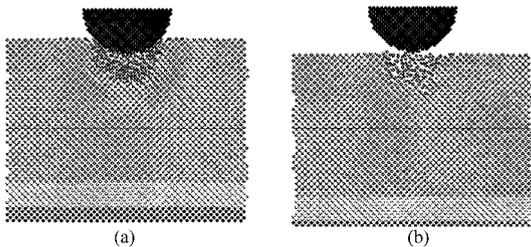


图 3 脱离过程中基体原子的变化

Fig. 3 Changing of substrate atoms for disengagement

(a) 接触脱离时,位错调整,部分弹性恢复

(b) 球体完全脱离基体

2.2 纳米尺度接触过程作用力分析

通过求半圆球体所有原子在 Z 方向上的作用力之和就可得到接触作用力 P ,相应地求出不同位移 δ 下(对应时间)的作用力 P ,就可以得到接触作用过程中作用力-位移($P-\delta$)曲线如图 4 所示,规定半球体向下的压力为正,向上的拉力为负。

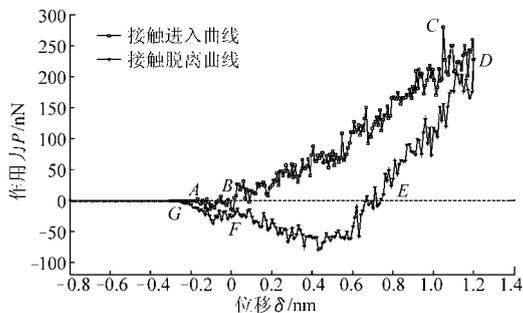


图 4 作用力-位移模拟曲线

Fig. 4 Simulation curves of $P-\delta$

2.2.1 接触压入阶段

半球体从 0.3 nm(球体顶端与基体表面距离)的位置下降到 A 处时间内,C 和 Si 原子没有力的相互作用,当球体下降到 A 处(球体距离基体表面 0.18 nm),开始有粘附力产生,对应图 2a 所示;AB 段主要是粘附力的作用,球体吸引基体原子,故存在

材料有一定的弹性恢复,如图 3a 所示;当球体上移到距离基体表面 0.7 nm 左右,球体和基体原子吸引力开始占主导地位,在球体完全与基体脱离接触时,半圆球体接触表面上仍有一些 Si 原子粘附在上面,如图 3b 所示。

向上的拉力。AB 段之间也有正的压力,主要是因为模拟中采用半球体形状,当球体的最顶端几个原子靠近基体表面,吸引力占主要地位,出现引力峰值。随着球体的下降,球体最下面的几个原子和基体原子由引力转成斥力,而远离基体的球体 C 原子和 Si 原子的引力比较微弱,所以就产生了一个正的压力峰值。BD 段为球体接触压入基体,接触作用越深,接触压力越大。

2.2.2 接触脱离阶段

DE 段,球体和基体的原子主要还是接触压力,此过程中滑移带有所减少,有部分弹性恢复,对应图 3a,到 E 点(0.7 nm 左右)时接触作用力 $P=0$,随后球体和基体原子吸引力开始占主导地位,当球体移到位移为 0 处(F 点)时,仍有引力的作用,直到球体脱离基体距离基体表面 0.25 nm 时(G 点)引力才完全消失。

残余位移 l_{BE} 不仅与材料的塑性变形有关,也与球体原子吸引基体 Si 原子有关;另外曲线上出现许多锯齿状(pop-in 现象),这与晶格重构、相变及位错的产生密切相关,每当接触作用力增大并超过 Si 原子之间的结合键力的临界值而使其运动时,导致晶体变形,原子点阵出现滑移,此时作用力会出现陡降至一个较低水平的波动,而且这种作用力的波动在整个接触过程中不断重复出现。

3 实验对比分析

针对纳米尺度刚性球形表面与单晶硅表面接触力学行为的分子动力学模拟分析结果,进行实验验证对比分析。

实验仪器采用原子力显微镜,原子力显微镜除了用于原子级形貌检测之外,由于它在测量中对力

极为敏感,还可以测量表面纳米尺度范围内的力学性质,例如微弹塑性变形、微硬度、接触面积,以及探针与试样间的作用力等。利用原子力显微镜探针与试件之间形成球面-平面的接触形式,以不同的法向位移进行接触过程实验,测试作用力,对分子动力学模拟进行验证。

实验在昆明理工大学材料科学与工程学院实验中心进行,采用岛津SPM9500原子力显微镜。对应分子动力学模拟时的参数条件和接触过程,确定的实验方案为:AFM探针选择超尖探针,针尖曲率半径为2 nm,弹性系数42 N/m,共振频率320 kHz;基体试件选择单晶硅片,单面抛光,选择(001)面,即一面较亮,一面较暗,选择对亮面进行实验。原子力显微镜工作模式为力曲线模式,垂直下移探针,针尖移到距离基体表面附近处,出现吸引力即开始记录,然后使探针针尖压入样品表面1.5 nm,如果压入深度不易精确控制,可适当多压入一定深度,然后提取 ± 1.5 nm段的数据作分析,随着针尖与样品表面距离的变化,AFM在力曲线模式下,得到检测电压差和探针位移关系的力-位移曲线,经转化,把电压参数转化为针尖与样品间作用力,得到力-位移关系曲线。图5为作用力-位移实验曲线。

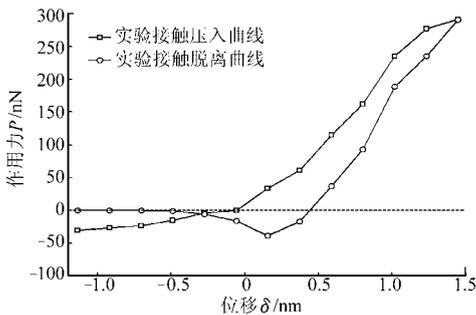


图5 作用力-位移实验曲线

Fig. 5 Experimental curves of $P-\delta$

从实验曲线中可看出,当探针针尖球面与试件表面接近但尚未接触时,此时,两表面之间的作用力为引力,在两表面距离为1.134 8 nm时球面受到向下的引力为30.33 nN,随着距离的不断减小,有斥力产生,引力与斥力的合力仍表现为引力,只是随之变小,在两表面距离为0.273 7 nm时为4.25 nN,两表面距离为0.058 5 nm时作用力为0。随着接触的发生,探针针尖球面压入试件表面,产生了接触压力,随着接触深度的增加,接触压力增大,当两表面接触深度为0.372 1 nm时,接触作用力为61.25 nN,当两表面接触深度为0.802 6 nm时,接触作用力为162.22 nN,当两表面接触深度为1.233 1 nm时,接触作用力为277.50 nN。

脱离接触时,随着接触深度的不断减小,接触压

力也随之减小,受试件表面接触区的弹性变形、塑性变形的影响。例如,当两表面接触深度减小为1.233 1 nm时,接触作用力为235.11 nN,当两表面接触深度减小为0.802 6 nm时,接触作用力为93.28 nN,当两表面接触深度减小为0.372 1 nm时,由于试件表面接触区的塑性变形,此时,两表面已脱离接触,接触压力作用消失,作用力表现为吸引力,大小为17.23 nN。

为方便对比模拟结果和实验结果,提取模拟数据和实验数据,分别作出在接触压入和脱离接触两个阶段模拟和实验的作用力-位移曲线对比图,如图6与图7所示,从图中可看出,模拟与实验所反映的纳米尺度接触过程力学行为变化的规律和趋势是一致的,接触表面处于非常接近但又尚未接触时,表面之间的作用力表现为引力,随着接近距离的不断减小,有斥力产生,引力与斥力的合力仍表现为引力,只是大小随之变小,随着接触的发生,探针针尖球面压入试件表面,产生了接触压力,随着接触深度的增加,接触压力增大。脱离接触时,随着接触深度的不断减小,接触压力也随之减小,但由于塑性变形的影响,产生了不可恢复的变形,接触压力的变化规律与接触压入阶段不同。实验表明,虽然因实验条件和环境以及模拟中参数的选择等各方面的因素影响,模拟和实验曲线存在误差,但实验和模拟的作用力-位移曲线变化规律趋势一致,因此分子动力学模拟对纳米尺度接触过程力学行为的分析是可行和有

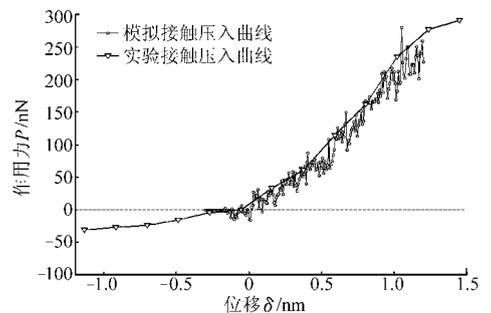


图6 接触压入模拟和实验作用力-位移曲线

Fig. 6 Contrast curves of contact

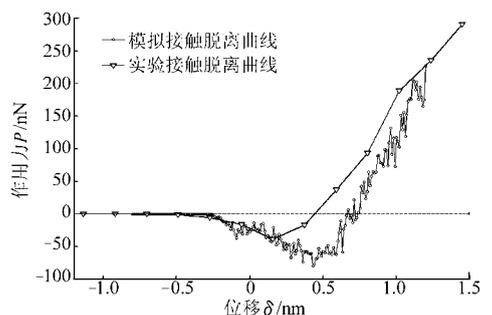


图7 脱离接触模拟和实验作用力-位移曲线

Fig. 7 Contrast curve of disengagement

效的,而且,分子动力学模拟可以观察到实验无法反映的微观细节。

4 结论

(1)当刚性半球体接触表面趋近单晶硅基体表面时,球体上的 C 原子与基体表面上的 Si 原子有粘附力作用。随着接触作用深度的进一步增加,在粘附力的作用下,基体原子发生纳米尺度接触所特有的“突跳”现象。

(2)在球体与基体的接触过程中,接触作用力随着球体接触深度增加而增大,随着接触深度的不

断增加,基体相继出现位错和滑移带,滑移带最先出现在与半球体接触基体的两侧。接触初期主要是弹性变形,有变形晶格及位错现象产生;后期主要是塑性变形,有大量晶格破坏及位错堆积。

(3)脱离接触过程中,随着接触深度的不断减小,接触压力也随之减小,滑移带也相应减少,由于塑性变形的影响,接触压力的变化规律与接触压入阶段不同,当接触深度为 0.7 nm 左右,接触作用力 $P=0$,随后球体和基体原子吸引力开始占主导地位。直到球体脱离基体表面 0.25 nm 左右(G 点)引力完全消失,作用力变为零。

参 考 文 献

- 1 周仲荣,雷源忠,张嗣伟. 摩擦学发展前沿[M]. 北京:科学出版社,2006.
- 2 温诗铸. 纳米摩擦学[M]. 北京:清华大学出版社,2001.
- 3 Landman U, Luedtke W D, Burnham N A, et al. Atomic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, fracture [J]. Science, 1990, 248: 454 ~ 461.
- 4 Smith R, Christopher D, Kenny S D, et al. Defect generations and pile-up of atoms during nanoindentation of Fe single crystal [J]. Phys. Rev. B., 2003, 67(24): 245405.
- 5 梁迎春,盆洪民,白清顺. 单晶 Cu 材料纳米切削特性的分子动力学模拟[J]. 金属学报, 2009,45(10):1 205 ~ 1 210. Liang Yingchun, Pen Hongmin, Bai Qingshun. Molecular dynamics simulation of nanometric cutting characteristics of single crystal Cu[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009,45(10):1 205 ~ 1 210. (in Chinese)
- 6 Belak J, Glosli J N, Boercker D B, et al. Molecular dynamics simulation of mechanical deformation of ultra-thin metal and ceramic films[C]//1995 Spring Meeting of the Materials Research Society (MRS), San Francisco, 1995: 17 ~ 21.
- 7 Brown N J, Fuchs B A, Hed P P, et al. The response of isotropic brittle materials to abrasive processes[C]//Proceedings of 43rd Annual Symposium on Frequency Control, New York, 1989: 611 ~ 616.
- 8 Glosli J N, Belak J, Philpott M R. Molecular dynamics modeling of ultra-thin amorphous carbon films[C]//Proceedings of the Fourth International Symposium on Diamond Materials Pennington, 1996: 25 ~ 37.
- 9 Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems [J]. Phys. Rev. B, 1989, 39(18): 5 566 ~ 5 568.
- 10 Zhu Pengzhe, Hu Yuanzhong, Ma Tianbao, et al. Study of AFM-based nanometric cutting process using molecular dynamics [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(23): 7 160 ~ 7 165.
- 11 Cheong W C D, Zhang L C. Molecular dynamics simulation of phase transformation in silicon monocrystals due to nanoindentation [J]. Nanotechnology, 2000, 11(3): 173 ~ 180.
- 12 Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- 13 Hoffmann K H, Schreiber Michael. Computational physics: selected methods, simple exercises, serious application [M]. Berlin and New York: Springer-Verlag, 1996: 268 ~ 326.