

文章编号 1004-924X(2014)11-2959-08

光学石英玻璃纳米级加工性能

郭晓光, 翟昌恒*, 张亮, 金洙吉, 郭东明

(大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁大连 116021)

摘要:提出了一种石英玻璃仿真模型的构建方法,并应用分子动力学(MD)仿真结合纳米压痕实验对石英玻璃进行了纳米级加工性能的研究。通过计算石英玻璃模型的密度和纳米硬度,验证了模型的准确性。对石英玻璃进行了纳米压痕实验,得到了压痕曲线并观察了纳米压痕形貌。最后,对纳米级压痕过程进行了仿真,通过计算配位数研究了损伤层的形成及扩展机理。计算得到的石英玻璃模型的纳米硬度约为 9.7~10.7 GPa,密度约为 2.28 g/cm³,与实际测量结果基本一致。仿真结果表明:石英玻璃有着稳定的塑性变形和少量的弹性变形,且存在压痕的尺寸效应。当压头压下时会形成大量的原子稠密区,失去原来共价键的强度,形成损伤层;而表面形貌主要是由于压头向两侧挤压原子和压头的黏附作用形成的。仿真和实验结果都表明石英玻璃比较适合超精密加工。

关键词:光学玻璃;石英玻璃;纳米压痕;分子动力学;超精密加工

中图分类号:TQ171.731 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20142211.2959

Nano-processing performance of optical glass

GUO Xiao-guang, ZHAI Chang-heng*, ZHANG Liang, JIN Zhu-ji, GUO Dong-ming

(Key Laboratory for Precision & Non-traditional Machining of the Ministry of Education,
Dalian University of Technology, Dalian 116021, China)

* Corresponding author, E-mail: zhaich89@126.com

Abstract: A method for constructing the models of quartz glass was proposed to improve the processability of quartz glass, and Molecular Dynamics (MD) simulation combined with nano-indentation experiments were performed to research on nano-processing performance of the quartz glass. The accuracy of the model was verified by calculating the density and hardness of the quartz glass. Then the nano-indentation experiment was conducted to obtain indentation curves and to observe the morphology of indentation. Finally, a MD simulation of nano-indentation was performed and the formation and extending mechanism of a damage layer was investigated. According to the calculation of density and nano-hardness, it shows that the density is about 2.28 g/cm³ and nano-hardness is about 9.7—10.7 GPa, which is almost consistent with the experimental results. The experiments indicate that the quartz glass has a stable plastic deformation and a small amount of elastic deformation as well as the indentation size effect. When the indenter is depressed, the atomic dense area is formed. Since it losses the strength of the original covalent bonds, so the damaged layer is

收稿日期:2014-01-23;修订日期:2014-02-26.

基金项目:国家重点基础研究发展规划资助项目(No. 2011CB706704);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(No. 20120041110035);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(No. DUT13JR02);国家自然科学基金重大研究计划(No. 91323302)

formed. Moreover, the surface topography is mainly formed by atoms on both sides squeezed with the indenter and the adhesion of the indenter. The simulation and experimental results show that the quartz glass is suitable for ultra-precision machining.

Key words: optical glass; quartz glass; nano-indentation; molecular dynamics; ultra-precision machining

1 引 言

随着光学技术的发展,光学材料的应用日益广泛,对光学元件的表面质量和加工精度也提出了更高的要求。由于加工过程对光学材料的光学特性影响很大^[1],因此需要最大限度地保证光学元件的表面质量和加工精度。精密与超精密加工技术已成为各国优先发展的重点^[2]。为了达到更高的精度要求,人们不断采用更加微细的观测和模拟方法来研究其加工过程^[3],其中分子动力学方法(Molecular Dynamics, MD)是以固体、液体、气体为模型^[4]计算单个分子运动的方法,它是探索各种现象本质和某些新规律的一种计算机模拟方法,近年来被广泛用于材料纳米结构性能等研究^[5-6]。在光学零件的成形和研抛阶段,经常会出现裂纹和划痕,其形成的过程与纳米压痕类似,所以在实践中经常采用纳米压痕技术来研究裂纹和划痕的产生机理。早在 90 年代初,Oliver 等^[7]人就利用纳米压痕技术来研究微纳尺度材料力学性能,从而极大地促进了材料性能研究的进展。戴欣平等^[8]应用纳米压痕和划痕法测试并分析了单晶蓝宝石(001)面的微纳力学特性。张振宇等^[9]应用 MD 技术研究了碲化镉孪晶对纳米硬度的影响。目前 MD 技术主要应用于具有晶体结构的材料,而对非晶体材料的纳米性能的研究主要依靠相关的实验测试。其中,Pharr 等利用载荷-压深曲线研究了钠钙玻璃的硬度和模量与压入载荷的关系。LISNYAK 等^[10]通过施加重复载荷和冲击载荷,研究了玻璃材料的黏弹特性,得出其黏弹性受到元素组成影响的结论。

本文在此基础上,应用分子动力学模拟技术建立了石英玻璃仿真模型。通过纳米压痕的分子动力学仿真,研究了光学石英玻璃的纳米性能,并进行了纳米压痕实验,验证了理论仿真结果,为超精密加工提供了一种可行的分析方法。

2 光学石英玻璃 MD 仿真模型的建立

石英玻璃是只含有二氧化硅单一成份的特种

玻璃,主要由硅原子和氧原子通过硅氧键连接,形成相应的非晶态结构。由于硅氧共价键的键能很大,结构紧密,所以石英玻璃具有独特的性能,如良好的硬度、穿透性及较高的熔点,尤其透明石英玻璃的光学性能更加优异,在紫外到红外辐射的连续波长范围具有优良的透射比^[11]。石英玻璃一般采用高纯度的硅砂为原料,通过熔融-淬灭方法(加热材料到熔化温度,然后快速冷却到玻璃的固态相)制得。对于非晶态结构,则借鉴石英玻璃的制做过程,利用分子动力学方法对石英晶体升温-退火,模拟石英玻璃的制备,从而建立了 MD 仿真模型。图 1 所示为石英的晶体结构,图 2 所示为构建的 5 nm×5 nm×4 nm 的石英晶体仿真模型。

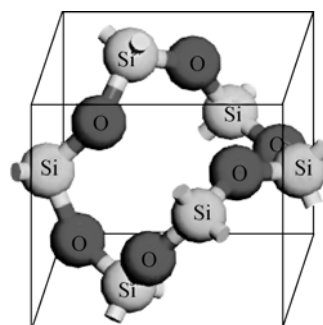


图 1 石英晶体结构

Fig. 1 Structure of quartz crystal

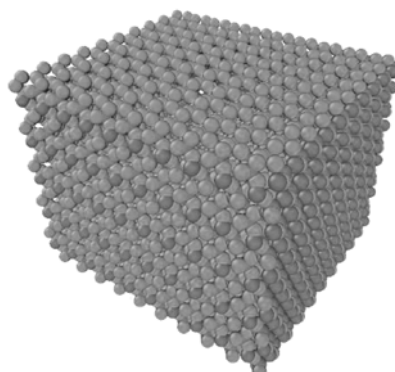


图 2 石英晶体 MD 仿真模型

Fig. 2 MD simulation model of quartz crystal

为了使模型更接近于石英玻璃的实际情况,

进一步对石英玻璃的结构进行了分析。石英晶体的结构是:一个硅原子周围有 4 个氧原子,一个氧原子周围有 2 个硅原子,构成空间的网状结构,硅氧键的键长为 0.162 nm,硅原子直径为 0.117 nm,氧原子的直径为 0.148 nm,原子之间存在微小的间隙。虽然石英玻璃局部上的硅氧原子的排列还是与石英晶体的一样,但是,整体上来看,排列已经不规则,所以宏观上会呈现各向同性。在石英玻璃的结构中,硅氧键的键长为 0.155 nm,这是因为在玻璃的高温形成过程中硅氧键已缩短^[12]。

模拟玻璃形成过程,体系的 X,Y,Z 3 个方向为周期性边界条件。模拟的初始温度设置为室温(300 K),以 2 K/s 的速度对系统升温至 5 000 K,再以 5 K/s 的速度使系统冷却到室温。应用适合硅(Si)和氧(O)原子的 Tersoff 势能函数对体系进行描述。Tersoff 势能函数^[13]为:

$$v_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (1)$$

其中: $f_c(r_{ij})$ 为原子间相互作用的截断函数, $f_A(r_{ij})$ 为吸引项对偶势, $f_R(r_{ij})$ 为排斥项对偶势, b_{ij} 为低价函数, r_{ij} 为原子*i,j*之间的距离。

$$f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}),$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}),$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R_{ij}) / (S_{ij} - R_{ij})], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases},$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}),$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h_1 - \cos(\theta_{ijk}))^2]}, \quad (3)$$

式中: A_{ij} 为吸引项对偶势结合能, B_{ij} 为排斥项对偶势结合能, λ_{ij}, μ_{ij} 分别为吸引项和排斥项对偶势势能曲线梯度系数。 S_{ij}, R_{ij} 为截断长度,同时低价函数 b_{ij} 表现了共价键键级。 β 为键级系数, c, d 和 h_1 为弹性常数, ζ_{ij} 为角势能, θ_{ijk} 为原子*i,j,k*之间的键角。

模拟后,石英晶体由晶态转变成了非晶态的石英玻璃,模拟中的相变温度约为 1 200 K,图 3 所示为模拟过程系统温度与体积变化曲线。

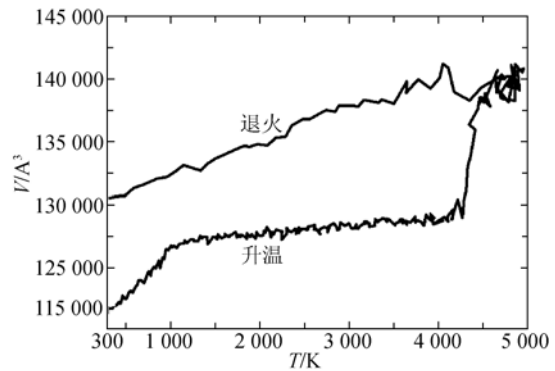


图 3 系统温度与体积变化曲线

Fig. 3 Curves of system temperature and volume

在室温下,随着温度的提高,系统中原子的热运动加剧,导致原子间作用加剧,体系发生膨胀。到 1 300 K 时,系统体积变化基本不变,石英晶体发生一级相变。在系统模拟温度到达约 4 200 K 时,系统体积急剧增加,此时发生了二级相变,形成了高温态结构。在系统温度达到 5 000 K 后,对系统进行退火处理,直至温度达到室温,最终得到非晶态石英玻璃模型。图 4 所示为石英玻璃的形成过程。

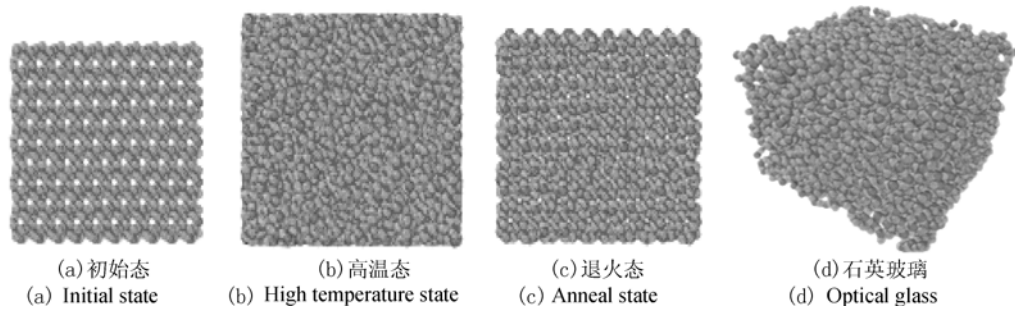


图 4 石英玻璃形成过程

Fig. 4 Formation of quartz glass

根据质量、体积和密度间的关系,求出所构建的石英玻璃的密度为:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{\frac{m_1}{V_1}}{\frac{m_2}{V_2}}, \quad (4)$$

其中:体系并未发生原子丢失现象,石英晶体与石英玻璃质量相同($m_1 = m_2$)。 V_1 为体系弛豫后石英晶体的体积,约为 112.8 nm^3 , V_2 为经升温退火后形成的石英玻璃的体积,约为 130.800 nm^3 。已知石英晶体的实际密度约为 2.65 g/cm^3 ,以此作为最初所形成的石英晶体的密度,经计算石英玻璃的密度约为 2.285 g/cm^3 ,而实际的石英玻璃的密度为 2.2 g/cm^3 ,说明所形成的石英玻璃模型与理论模型在物理性能上十分接近。由模型可以看出石英玻璃的密度变小,体积变大,硅氧键的键长却变短,所以石英玻璃的内部存在许多微观的空隙,而实际上石英玻璃内部的微观空隙的平均直径约为 0.24 nm 。在石英玻璃的成形加工和研抛阶段,通常会产生裂纹和划痕。由于其形成过程类似于纳米压痕,所以可以通过压痕实验和仿真来进一步分析其形成过程,更好地指导精密和超精密加工。

3 石英玻璃纳米压痕实验

实验材料采用 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的标准石英玻璃样片,经过抛光达到一定的表面粗糙度。实验仪器为 Tribo-Indenter 纳米压痕仪。仪器参数为:载荷分辨率 3 nN ;可实现的最小载荷接触力 100 nN ;可实现的最大载荷 12.6 mN ;位移分辨率 0.4 nm ;可实现的最小位移 0.2 nm ;可实现的最大位移 $0.5 \mu\text{m}$;热漂移 $< 0.05 \text{ nm/s}$ 。实验设备如图 5 所示。

使用 150 nm 针尖半径的 Berkovich 压头,以均匀的加载速率(即加载力均匀的增大),加载到一定大小,保持一段时间,然后用和加载时相同的速率卸下载荷。记录下每个时刻的压深与压头受力。

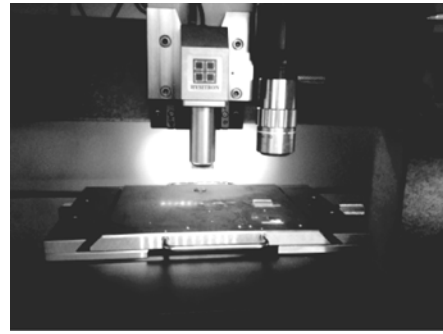


图 5 Tribo-Indenter 纳米压痕仪

Fig. 5 Tribo-Indenter nano-indentation

4 石英玻璃纳米压痕的 MD 仿真

一般纳米压痕过程分为加载、保持和卸载 3 个阶段。加载过程中,压头以恒定速度 (10 m/s) 向下压入石英玻璃 MD 仿真模型,在 Y 方向上,把石英玻璃模型下方 1 nm 深度的原子层作为固定层。作用过程中石英玻璃原子间的相互作用由 Tersoff 势能函数描述,每个原子受到的压头为:

$$F_r = -k(r-R)^2, \quad (5)$$

其中: k 是压头作用力常数,为 5.0 nN/\AA^2 , r 为原子到压头中心的距离, R 为压头半径,当 $r > R$ 时,作用力为 0。

保持过程中,压头静止在最大压深处保持一段时间,使得压头与石英玻璃模型压痕充分接触,压头下方原子达到稳定状态。卸载过程中,压头以相同速度 (10 m/s) 远离石英玻璃 MD 模型。具体仿真参数如表 1 所示。

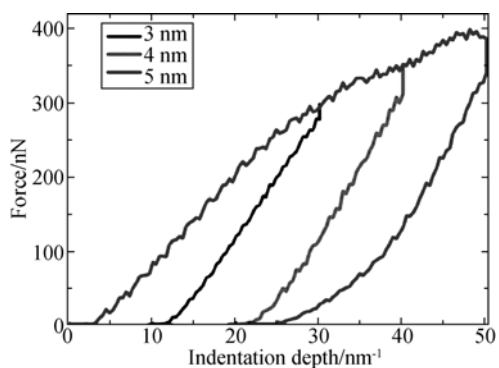
表 1 石英玻璃纳米压痕 MD 仿真参数

Tab. 1 MD simulation parameters of quartz glass nano-indentation

边界条件	X, Z 方向周期性边界条件, Y 方向紧缩型边界
系综	NPT
模拟温度	室温 (300 K)
石英玻璃模型大小	$25 \text{ nm} \times 15 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$
压头形状、尺寸	圆柱圆周边,半径为 5 nm
最大压深	$3 \text{ nm}, 4 \text{ nm}, 5 \text{ nm}$
时间步长	$1 \text{ fs} (10^{-15} \text{ s})$
模拟步数	约 120 万步

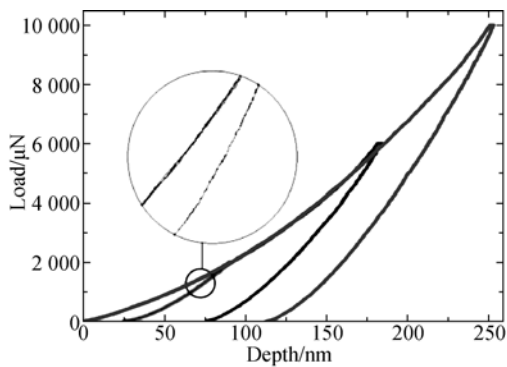
5 结果分析与讨论

通过纳米压痕的分子动力学仿真,利用式(5)记录下每时刻的压头法向受力大小和压头深度,绘制仿真的纳米压痕载荷位移曲线。采用相同大小的压头,保持相同的压头速度,加载最大深度分别为 3,4 和 5 nm,其载荷位移曲线如图 5(a)所示。采用 Tribo-Indenter 纳米压痕仪,对标准石英玻璃片进行纳米压痕实验,最大载荷分别为 2,6 和 10 mN,加载时间为 10 min,其载荷位移曲线如图 5(b)所示(彩图见期刊电子版)。



(a)MD 仿真曲线

(a) Curves of MD simulation



(b)实验曲线

(b) Curves of experiment

图 5 纳米压痕载荷位移曲线

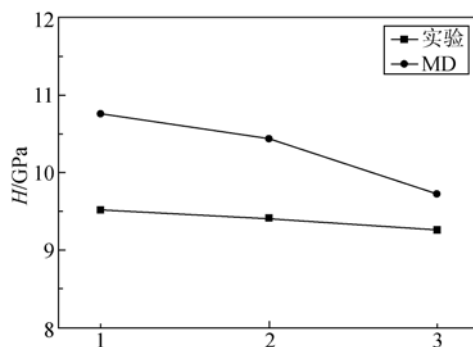
Fig. 5 Curves of nano-indentation load-displacement

在 MD 仿真过程中,随着压头的逐渐下压,载荷和位移呈指数关系增长,而在加载过程中存在一定范围的波动,但并未出现 Pop-in^[14]现象,在卸载过程中,未出现明显的突退现象,不存在 Pop-out^[15]现象,这与实验曲线相符合。虽然

MD 仿真和纳米压痕实验在尺度和加载方式上存在一定的区别,但载荷位移曲线却十分相似。通过载荷位移曲线,可以得到石英玻璃在变形时,会发生稳定的弹性和塑性变形,材料内部性质稳定,具有稳定的材料变形规律,适合于超精密加工。另一方面,根据 MD 仿真曲线,计算石英玻璃的纳米硬度,应用纳米硬度计算式(6)得到石英玻璃纳米硬度:

$$H = \frac{P}{A}, \tag{6}$$

其中: H 为纳米硬度, P 为载荷大小, A 为压痕投影面积, $A = 2 \times L_z \times \sqrt{R^2 - (R - d)^2}$, L_z 为 Z 方向的投影长度, R 为压头圆弧半径, d 为压入深度。结合实验数据绘制纳米硬度曲线如图 6 所示。



(1 点为 MD 压深 3 nm,实验 2 mN;2 点为 MD 压深 4 nm,实验 6 mN;3 点为压深 5 nm,实验 10 mN)

图 6 纳米硬度曲线

Fig. 6 Curves of nano-hardness

MD 仿真结果的纳米硬度为 9.7~10.7 GPa,实验结果为 9.3~9.5 GPa。曲线的变化趋势表明随着压痕深度的增大,材料的纳米硬度逐渐降低,石英玻璃在纳米压痕过程中也存在尺寸效应^[16]。一般的尺寸效应是由于载荷的增大,导致压痕位错的大量出现,发生塑性变形引起的纳米硬度变化。

为进一步研究石英玻璃的纳米加工性能,应用可视化软件 ovito 对 MD 仿真过程进行分析,对石英玻璃原子进行原子配位数计算,取截断半径为 0.25 nm。分别对加载过程、保持过程和卸载过程进行计算,根据配位数多少绘制原子颜色,

配位数越多颜色越深,最终生成 MD 纳米压痕仿真过程,如图 7 所示。进一步分析可得,当压头刚压入石英玻璃时,石英玻璃只发生弹性变形,这时压痕下方仅仅是原子的滑移,并未发生位错现象。随着压头的逐渐深入,在压痕下方会出现原子的密集堆积,而这种密集的堆积现象是由于石英玻璃的内部结构存在许多的微观空隙,压头的压入使这些空隙变小甚至消失,也就是原子的稠密化,此时原子并不仅是发生滑移现象,还出现了少量的位错区域。当压头完全压入石英玻璃时,压痕下方滑移现象减小,形成了大量的位错区域,这时石英晶体发生了塑性变形,损伤层厚度约为 3.9 nm。在最大深度保持过程中,位错区域并未向下延伸,

损伤层厚度基本不变。在卸载的过程中,压痕处发生了一定的回弹的现象,并形成了最终的损伤层,损伤层的原子已经失去了以前的弹性,但是损伤层周围的原子依然保持原有的弹性,所以会对损失处的原子造成一定的挤压,使得损伤面积略有减小,但损伤层厚度会扩大至 4.6 nm,并有逐渐增大的趋势。完全卸载后损伤层厚度稳定在 4.9 nm,损伤面积也稳定至最小。损伤区实际就是原子稠密区,这些地方的原子由于原子间距离的变化,所以失去了以前共价键的强度,强度的下降使得进行石英玻璃加工时,出现这些现象的部位容易被破坏。所以在加工时,切削厚度一定要控制在合理的范围内,尽量使原子稠密区减小。

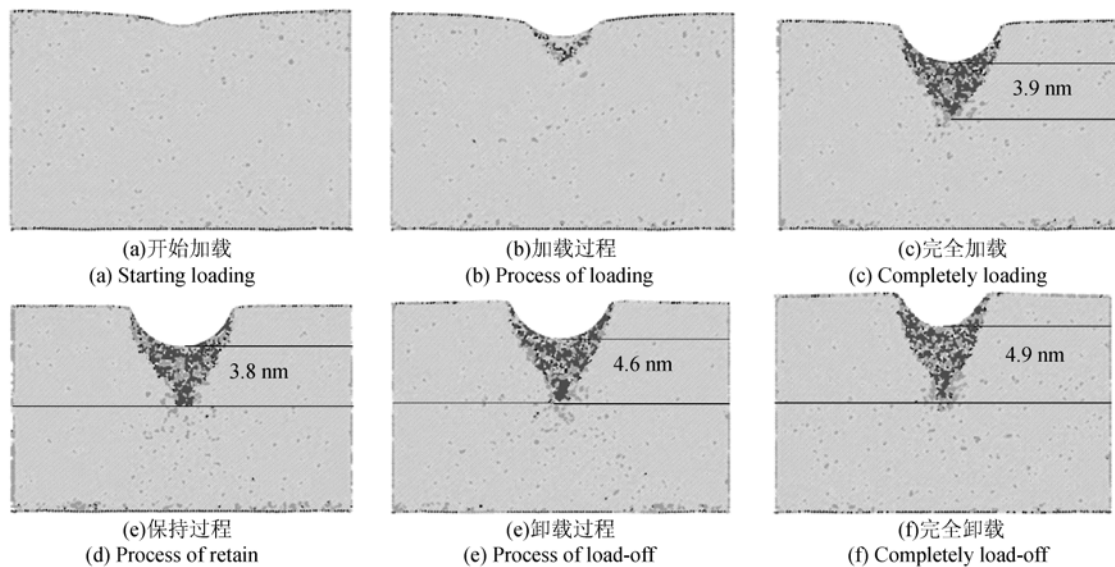
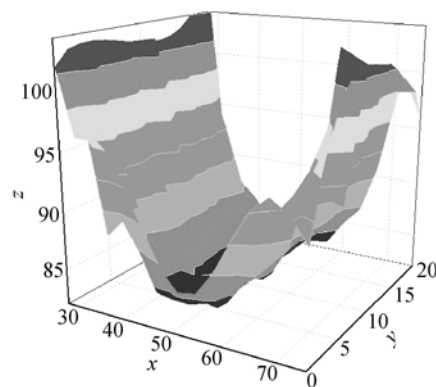


图 7 MD 纳米压痕过程损伤层形成过程

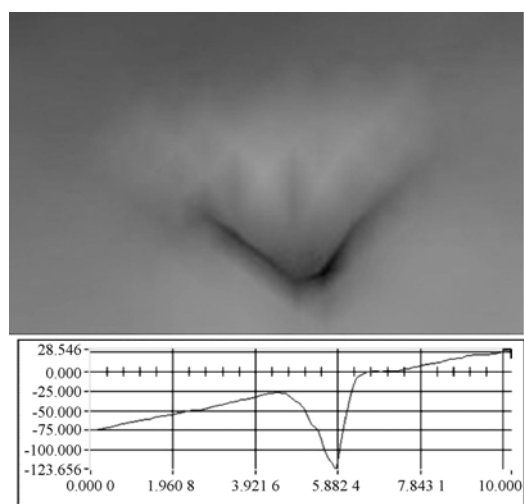
Fig. 7 Formation process of damage layer by MD

最终形成的纳米压痕形貌,如图 8 所示。尽管压头的形状不同导致压痕的形状不同,但仿真结果与实验结果在压痕周围都存在略微的隆起。这是由于在加载过程中,压头的进入挤压石英玻璃原子向两侧滑移,造成压头周围聚集大量原子。当卸载过程压头逐渐脱离石英玻璃时,由于失去压头作用力,原子会发生一定的位置移动,同时存在原子与压头之间的黏附作用,导致压痕周围堆积了少量原子,形成了隆起。



(a) 仿真形貌

(a) Simulation morphology



(b) 实验形貌

(b) Experimental morphology

图 8 纳米压痕形成表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of nano-indentation

参考文献:

- [1] 黄坤涛,房丰洲,宫虎. 超精密车削表面微观形貌对光学特性的影响[J]. 光学精密工程, 2013,21(1): 102-106.
HUANG K R, FANG F ZH, GONG H. Effect of sursafe microscopic topology generated by ultra-precision turning on optical characteristics [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21 (1): 102-106. (in Chinese)
- [2] 袁哲俊,王先逵. 精密和超精密加工技术[M]. 北京:机械工业出版社, 2010.
YUAN ZH J, WANG X K. *Precision and Ultra Precision Machining* [M]. Beijing: China Machine Press, 2010. (in Chinese)
- [3] 黑沫,鲁亚飞,张智永,等. 基于动力学模型的快速反射镜设计[J]. 光学精密工程, 2013, 21(1): 54-60.
HEI M, LU Y F, ZHANG ZH Y, *et al.*. Design of fast steering mirror based on dynamics model [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013,21(1):54-60. (in Chinese)
- [4] C.基泰尔. 固体物理导论[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
KITTEL C. *Introduction to Solid State Physics* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011. (in Chinese)
- [5] TANATA H, SHIMADA S, HIGUCHI M, *et al.*. Mechanism of cutting edge chipping and Its suppression in diamond turning of copper [J]. *Annals of the CIRP*, 2005, 54(1): 51-54.
- [6] TANATA H, SHIMADA S, ANTHONY L. Requirements for ductile-mold machining based on deformation analysis of mono-crystalline silicon by molecular dynamic simulation [J]. *Annals of the CIRP*, 2007, 56(1): 53-56.
- [7] OLIVER WC, PHARR GM. An improved technique for detennining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *J. Master Res.*, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [8] 戴欣平,赵萍,文东辉. 单晶蓝宝石的延性研磨加工[J]. 光学精密工程, 2012, 20(6): 1317-1323.
DAI X P, ZHAO P, WEN D H. Ductile lapping of single crystal sapphire [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(6): 1317-1323. (in Chinese)
- [9] ZHANG ZH Y, ZHANG X ZH, GUO X G, *et al.*. Hardening mechanism of twin boundaries during nanoindentation of soft-brittle CdTe crystals [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69: 457-460.
- [10] LISNYAK V V, DUB S N, STRATHCHUK D A, *et al.*. Nanoindentation study on viscoelasticity in cesium tungstophosphate glasses [J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 1905-1908.
- [11] 宋冬生,王雷. 石英玻璃紫外波段折射率测量[J]. 应用光学, 2011, 32(6): 706-708.
SONG D SH, WANG L. Refractive index meas-

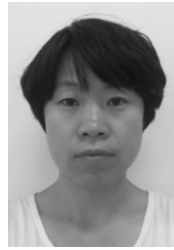
- urement for quartz glass in ultraviolet band [J]. *Journal of Applied Optics*, 2011, 32(6): 706-708. (in Chinese)
- [12] 叶大年, 李哲, 郝伟. 变质反应中硅氧键总平均值的变化[J]. *科学通报*, 2001, 46(1):61-63.
YE D N, LI ZH, HAO W. Changes in the silicon-oxygen bond metamorphic reactions overall average [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46(1):61-63. (in Chinese)
- [13] TERSOFF J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potential for multicomponent systems [J]. *Physical Review B*, 1989, 39(8): 5566-5568.
- [14] LI CH, ZHANG L CH. Mechanical behaviour characterisation of silicon and effect of loading rate on pop-in: A nanoindentation study under ultra-low loads[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 506:125-129.
- [15] CHANG L, ZHANG L CH. Deformation mechanisms at pop-out in monocrystalline silicon under nanoindentation[J]. *Acta Material*, 2009, 57:2148-2153.
- [16] SANGWALK. On the reverse Indentation size effect and microhardness measurement of solids [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 63: 145-152.

作者简介:



翟昌恒(1989—),男,硕士研究生,主要从事超精密加工技术和分子动力学仿真方面的研究。E-mail: zhaich89@126.com

导师简介:



郭晓光(1976—),女,博士,副教授,1998年于北方交通大学获得学士学位,2002年,2008年于大连理工大学分别获得硕士、博士学位,主要从事超精密加工技术和分子动力学仿真方面的研究。E-mail: guoxg@dlut.edu.cn.