

纳米多晶铜微观结构的分子动力学模拟*

梁海弋 王秀喜† 吴恒安 王 宇

(中国科学技术大学材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230026)

(2001 年 12 月 15 日收到)

基于 EAM 镶嵌原子势函数, 采用分子动力学模拟了零温下纳米多晶铜的微观结构. 首先用 Voronoi 几何方法构造了 5 个纳米多晶铜数值模型, 在 300K 弛豫 50ps 并退火至 0K. 然后分析零温下弛豫模型的径向分布函数、原子能量、配位数、原子 Voronoi 体积、以及本征应力分布.

关键词: 纳米多晶铜, 微观结构, 分子动力学

PACC: 6146, 6185

1. 引 言

晶粒粒径是影响金属多晶材料性能最重要的参数之一. 早在上世纪初叶, 人们已经认识到晶粒细化可以改善结构材料的力学性能, 如提高强度、硬度. 自 1984 年 Gleiter 等首次采用惰性气体蒸发原位加压法制备出 Pd, Cu 等纳米多晶固体以来, 纳米多晶材料以其高强度、高硬度和超塑性等优异力学性能, 引起了人们的广泛兴趣.

纳米材料独特的性能源于其独特的微观结构^[1-3], 即纳米级晶粒和大比例晶界. 一般认为晶界的微观结构是导致纳米材料与普通粗晶材料性能不同的主要因素. 晶界一直是研究争论的焦点, 为此人们提出了类气态模型、有序模型以及结构特征分布模型等. 此外纳米材料晶粒结构也与粗晶不同. 实验发现纳米晶粒与理想完整晶体有较大差别, 存在点阵应变, 晶格常数畸变. 由于纳米多晶材料属于非平衡态固体, 制备过程、温度历史以及实验方式都对实验结果有不可忽视的影响, 同时缺陷等各种因素的影响十分复杂. 这导致了不同的实验可能得到不同的结论^[4-6].

分子动力学模拟可以提供深入直观的原子图像, 这对澄清纳米材料微观结构有重要作用. Phillpot

等^[7]用分子动力学模拟了纳米多晶铜的微观结构性能. Swygenhoven 等^[8]模拟分析了纳米多晶铜中大角、小角晶界特征, 结果表明纳米多晶的晶界与粗晶晶界无本质差别. 常明等^[9]模拟研究了纳米多晶铜中晶粒的畸变现象. 最近 Wen 等^[10]模拟了 300K 时粒径尺寸变化对晶粒、晶界微观结构的影响.

本文采用分子动力学模拟分析了零温下纳米多晶铜的微观结构. 首先通过 Voronoi 几何方法构造纳米多晶铜数值模型并加以弛豫, 然后分析其径向分布函数、原子能量、原子配位数、原子 Voronoi 体积、以及本征应力场分布. 为统一起见, 除特殊说明外, 现约定长度基本单位为理想晶体铜的最近邻距离.

2. 分子动力学模拟方法^[11, 12]

模拟过程中利用 Nosé-Hoover 方法进行等温调节^[12], 温度控制在绝对零度. 数值积分方案采用速度形式的 Verlet 算法^[12]. 原子势函数采用镶嵌原子法^[13], 即系统的总能量等于

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \Phi(r_{ij}),$$

式中

$$F(\rho_i) = D\rho_i \ln \rho_i, \quad \rho_i = \sum_j f(r_{ij}),$$

$$\Phi(r_{ij}) = A_1 (r_{c1} - r_{ij})^2 e^{-c_1 r_{ij}},$$

$$f(r_{ij}) = A_2 (r_{c2} - r_{ij})^2 e^{-c_2 r_{ij}},$$

* 国家自然科学基金(批准号: 10172081)资助的课题.

† 联系人: E-mail: xxwang@ustc.edu.cn

其中 ρ_i 为第 i 个原子的背景电子云密度, 函数 F 代表原子 i 嵌入到密度为 ρ_i 的背景电子云中的镶嵌能, $\Phi(r_{ij})$ 反映了原子间的排斥作用, r_{c1} 和 r_{c2} 分别表示函数 $\Phi(r_{ij})$, $f(r_{ij})$ 的光滑截断距离. 式中参数 A_1, A_2, C_1, C_2, D 的取值请参见文献 [13].

对计算元胞的三个方向施加周期边界条件, 模拟准无限大纳米多晶铜. 在下面的弛豫过程中, 采用 Parrinello-Rahman 方法 [11] 允许计算元胞尺寸发生自由变化, 以保持零应力状态.

3. 纳米多晶铜弛豫构型的获得

根据 Voronoi 几何方法 [14] 构造了 5 个晶粒随机取向的纳米多晶铜数值材料样品. 所有样品初始尺寸均为 $30a_0 \times 30a_0 \times 30a_0$ (a_0 为铜的点阵常数), 实际尺寸为 $10.84\text{nm} \times 10.84\text{nm} \times 10.84\text{nm}$. 5 块样品包含的晶粒个数分别为 8, 18, 27, 64, 125, 相应等效粒径(按球形等效计算)为 6.72, 5.13, 4.48, 3.36, 2.68nm. 样品依次记为 Cu-8, Cu-18, Cu-27, Cu-64, Cu-125. 样品 Cu-8—Cu-125 包含的原子数分别为 102595, 100982, 99863, 97677, 95192. 将这些纳米多晶初始几何构型在 300K 温度下弛豫, 以消除不合理的局域原子排布. 总共弛豫 25000 步, 相当于 $50 \times 10^{-12}\text{s}$. 此外, 为方便后面纳米多晶铜的微观结构分析, 避免温度引起的涨落影响, 进一步将样品温度从 300K 降低至绝对零度.

图 1 给出了样品 Cu-8 的平均原子能量弛豫曲线. 由于初始纯几何构型中存在大量不合理的局部原子排布, 故弛豫初期平均原子能量极高且出现较大幅度的波折. 随着弛豫过程的发展, 平均原子能量逐步降低并趋于稳定. 最终样品 Cu-8 达到了一种较合理的低能稳态结构. 图 2 给出了 Cu-8 的零温弛豫构型, 图中采用了公共近邻分析法 [15] 区别晶粒和晶界. 其余样品的平均原子能量弛豫曲线以及原子弛豫构型均类似图 1 和图 2.

经过计算知道, 样品 Cu-8—Cu-125 中晶界原子数比例依次为 26.6%, 32.9%, 39.5%, 47.3%, 56.0%, 相对理想晶体的密度分别为 98.57%, 98.34%, 98.00%, 97.93%, 97.65%. 随着粒径减小, 数值样品中晶粒原子比例减少、晶界原子比例增加, 样品密度降低.

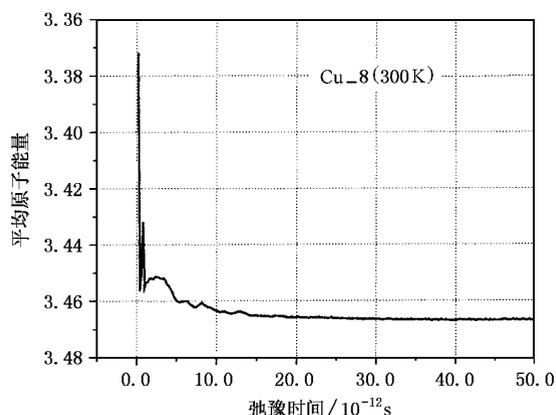


图 1 样品 Cu-8 的平均原子能量弛豫曲线

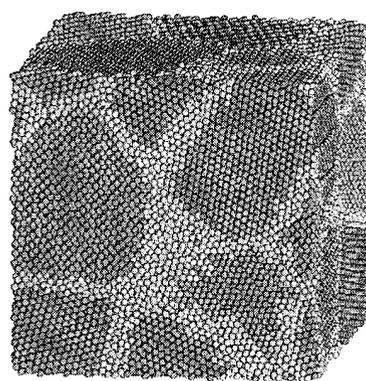


图 2 零温下样品 Cu-8 的弛豫构型

4. 径向分布函数

图 3 A 分别给出了各样品中晶粒、晶界的径向分布函数(radial distribution function, RDF), 图中各峰的横坐标对应于第 n 个原子近邻距离, d 为理想晶体铜的最近邻原子距离.

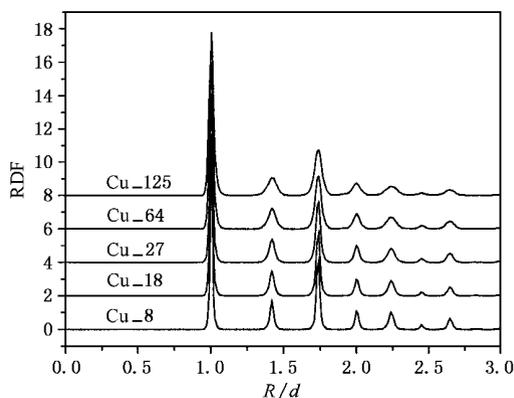


图 3 晶粒的径向分布函数

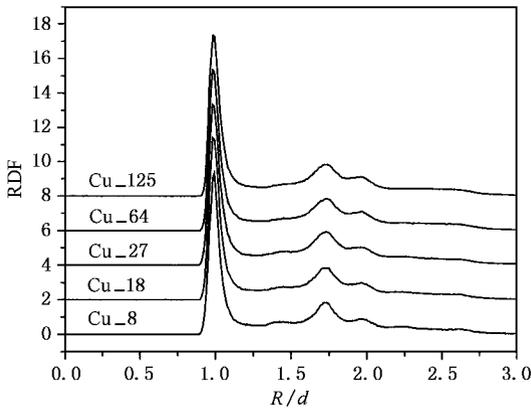


图 4 晶界的径向分布函数

图 3 中各样品的晶粒 RDF 曲线均具有 7 个独立的峰,各峰之间的曲线值为零,这表明各样品中晶粒点阵结构具有良好的长程序,基本保持了较完整的面心立方结构.各峰存在一定的宽化现象,这反映出晶粒原子并没有精确地处于理想点阵位置,晶粒存在某种程度的畸变.另外,粒径减小导致峰的宽化程度和晶格畸变增大,因此晶粒微观结构对粒径尺寸变化有较高的敏感性.

晶界 RDF 曲线的特征与晶粒完全不同.图 4

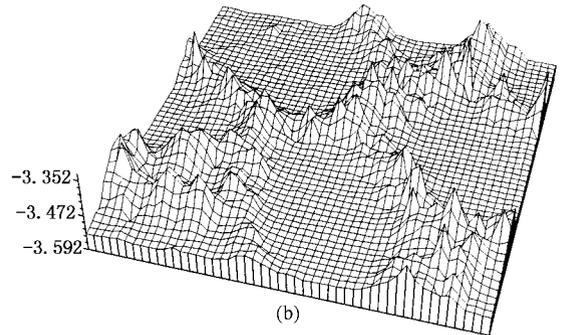
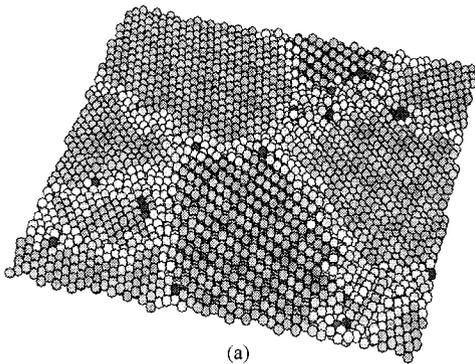


图 5 样品 Cu-8 的横截面以及相应的原子能量分布(单位 eV)

图 6 给出了样品 Cu-8 晶粒、晶界原子能量的统计分布图.晶粒原子能量呈狭窄的对数正态分布,晶界原子能量为对数正态分布,但离散程度较大,接近常规的正态分布.可以预期晶粒原子具有良好的有序性,而晶界原子的混乱程度很高.其余样品 Cu-18—Cu-125 中晶粒、晶界原子能量的分布趋势与图 6 类似.

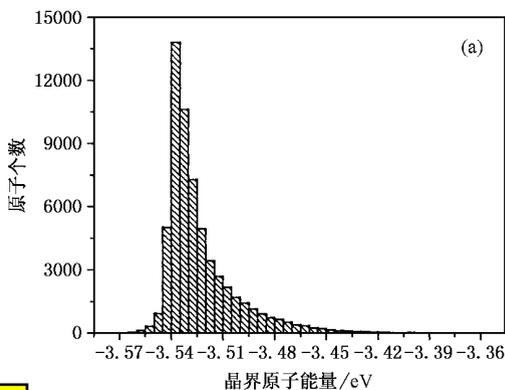
表 1 列出了样品 Cu-8—Cu-125 的原子能量统计

中各样品 RDF 曲线只有明显的第一、三峰,第二、四峰蜕化成微小的突起,其余各峰几乎消失.第一个峰之后的曲线值大于零,这表明晶界结构混乱程度很高,但不同于完全无序的气态结构,仍具有一定的短程序.图 4 中 5 条 RDF 曲线彼此间差异十分微小,仅第二峰处的微弱突起随粒径减小而趋于消失,表明不同粒径样品的晶界结构具有相类似的局部弛豫结构特征.与晶粒情况不同,晶界微观结构几乎不受粒径尺寸变化的影响.

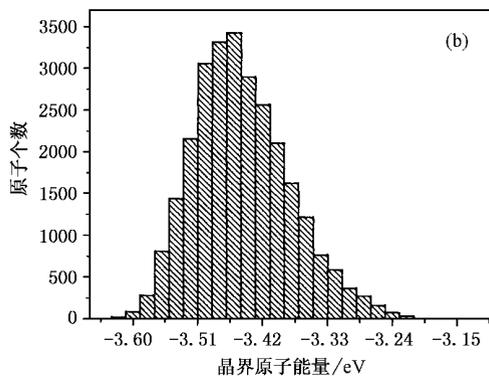
5. 原子能量分布

图 5 为样品 Cu-8 的一个横截面原子组态以及相应的原子能量分布.截面能量分布呈盆地形状,晶粒中心区域能量分布较为均匀平坦,仅在接近晶界的外围区域原子能量有所上升.可以推断晶粒内部的点阵结构较为均匀一致,外围晶格发生较明显的变化.晶界原子能量仅比晶粒能量高约 0.1eV 左右,这与近来的实验观察相一致^[16].晶界原子能量呈环形山状分布,其变化较为剧烈.三叉晶界处的能量与普通晶界能量无明显差别,这表明三叉晶界与普通晶界的微观结构和混乱程度基本一致.

数据.其中晶粒能量平均值略高于理想晶体结合能(-3.54eV).粒径减小则晶粒平均能量提高、分布离散性增强,这表明粒径减小时晶粒的畸变程度增强.晶界平均能量明显大于理想晶体结合能,粒径减小则晶界平均能量和分布离散性降低,这表明小粒径时晶界原子可以达到更低能量的局部弛豫状态.实验上也观察到晶界能随粒径减小而降低的现象^[17].



(a) 晶粒原子能量分布



(b) 晶界原子能量分布

图6 Cu-8 晶粒、晶界能量的分布图

表1 晶粒、晶界的平均原子能量(单位 :eV)

| | | Cu-8 | Cu-18 | Cu-27 | Cu-64 | Cu-125 |
|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 晶粒能 | 平均值 | -3.529 | -3.525 | -3.524 | -3.519 | -3.514 |
| | 均方差 | 0.0169 | 0.0197 | 0.0206 | 0.0227 | 0.0239 |
| 晶界能 | 平均值 | -3.448 | -3.456 | -3.457 | -3.461 | -3.463 |
| | 均方差 | 0.0677 | 0.0658 | 0.0628 | 0.0595 | 0.0573 |

6. 原子 Voronoi 体积和配位数

前面计算得到的径向分布函数、原子能量只能间接反映晶粒晶界的微观结构。下面通过 Voronoi 多面体(Voronoi Polyhedra, VP)几何分析法^[18]计算晶粒、晶界的原子 Voronoi 体积和配位数,可以更直观地展示晶粒、晶界原子微观结构特点。

图7绘出了样品 Cu-8 横截面(对应于图5)上的原子 Voronoi 体积分布图。图中晶粒原子体积分布不均,晶格发生畸变。在同一个晶粒内部,局部膨胀和局部压缩现象共存,没有出现整个晶粒均匀变形的情况。晶界原子体积变化剧烈,明显大于晶粒原子体积。晶界密度低于晶粒密度,这可能导致晶界强度低

于晶粒强度,从而晶界更容易发生运动。分子动力学模拟表明晶界滑移是纳米多晶铜发生塑性的主要机理^[11,14]。

表2给出了样品 Cu-8—Cu-125 中原子 Voronoi 体积的统计数据。各样品中晶粒平均原子体积略大于理想晶体铜原子体积(0.7071),粒径减小则晶粒平均原子体积增大、离散度增加。晶界平均原子体积远高于理想晶体铜原子体积,粒径减小则晶界平均原子体积减小、离散度降低。与晶界相比,晶粒的平均原子体积、分布离散度相对较小;粒径减小,两者差别有减小的趋势。粒径 37.5—107nm 的纳米多晶 MgO 的实验结果表明^[19]:晶粒存在膨胀现象,并可能存在各向异性膨胀,粒径增大,晶粒膨胀程度逐渐减弱。图7和表2的结果与该实验现象相一致。

表2 纳米多晶铜的原子 Voronoi 体积

| | | Cu-8 | Cu-18 | Cu-27 | Cu-64 | Cu-125 |
|------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 晶粒原子 | 平均值 | 0.7089 | 0.7097 | 0.7099 | 0.7107 | 0.7114 |
| | 均方差 | 0.0077 | 0.0090 | 0.0097 | 0.0106 | 0.0111 |
| 晶界原子 | 平均值 | 0.7386 | 0.7373 | 0.7348 | 0.7346 | 0.7338 |
| | 均方差 | 0.0326 | 0.0319 | 0.0314 | 0.0296 | 0.0282 |

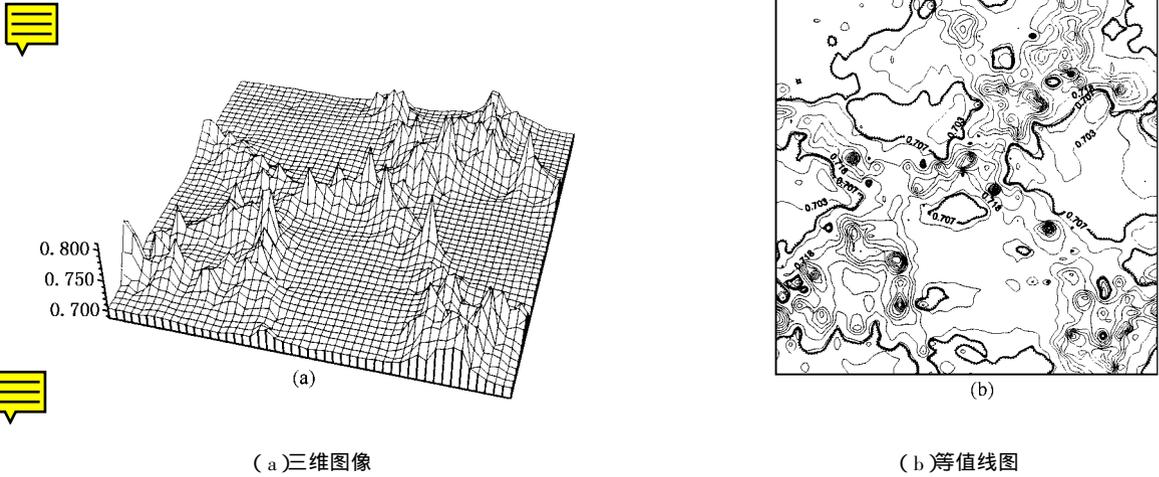


图 7 样品 Cu-8 横截面原子 Voronoi 体积分布图

表 3 纳米多晶铜的原子配位数

| | | Cu-8 | Cu-18 | Cu-27 | Cu-64 | Cu-125 |
|------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 晶界原子 | 平均值 | 11.813 | 11.838 | 11.863 | 11.895 | 11.907 |
| | 均方差 | 0.828 | 0.822 | 0.811 | 0.801 | 0.761 |
| 全部原子 | 平均值 | 11.949 | 11.946 | 11.945 | 11.950 | 11.948 |
| | 均方差 | 0.434 | 0.483 | 0.514 | 0.554 | 0.592 |

表 3 给出了样品 Cu-8—Cu-125 中原子配位数的统计数据. 所有样品中, 全部原子的平均配位数小于 12. 粒径减小, 配位数的分布离散度增加, 但配位数平均值无明显变化趋势. 晶粒原子的配位数全部等于 12 (这是采用公共近邻分析法区分晶粒、晶界的必然结果), 表明晶粒点阵仍然为面心立方结构. 晶界原子配位数始终低于 12; 粒径减小, 晶界原子平均配位数增大、分布离散性降低. 文献 [3] 通过 x 射线吸收精细结构测量 (XAFS) 仪测量了粒径 34nm 和 13nm 纳米多晶铜, 发现其整体平均配位数分别为 11.8 ± 0.3 和 11.9 ± 0.3 , 这一结果与表 3 所列基本一致.

7. 本征应力场

图 8 绘出了样品 Cu-8 横截面 (对应于图 5) 上原子静水压力等值线, 单位为 GPa.

由于晶粒、晶界间复杂的耦合作用, 使纳米多晶铜在自由弛豫态下, 内部存在自相平衡的复杂应力状态. 该应力状态是纳米多晶材料的本质特征, 无法通过其他方法予以消除.

图 8 中晶界区的静水压力变化十分剧烈, 同时

存在拉、压应力. 晶粒区的静水压力分布虽然不均匀, 但与晶界相比要平缓得多, 晶粒内部同时有拉应力和压应力区.

图 8 中的静水压力分布与图 4 中原子体积变化成对应关系, 如晶粒中的拉、压应力区与晶粒的局部膨胀、压缩现象相一致. 晶粒畸变现象与上述本征应力一样, 都是纳米材料的本质特性, 而与其他因素无关.

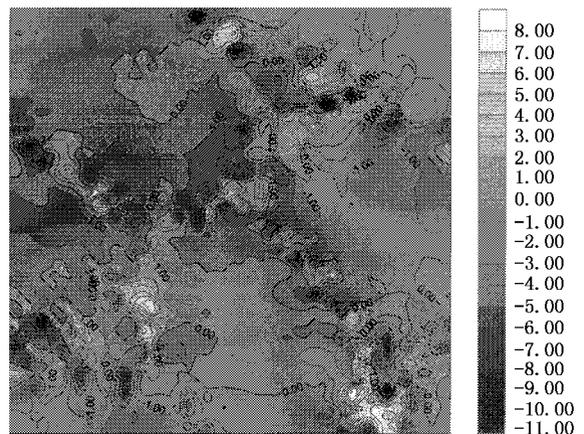


图 8 Cu-8 横截面原子静水压力等值线

进一步计算得到 Cu-8 中晶粒、晶界原子的静水压力平均值分别为 -0.195GPa 、 0.299GPa 。虽然晶粒原子平均静水压力为负值,但这并不表明晶粒体积减小。恰恰相反,由表 2 结果知道晶粒的体积发生了膨胀。

8. 结 论

本文通过分子动力学模拟方法,构造了纳米多晶铜的数值模型,并分析其径向分布函数、原子能量、原子 Voronoi 体积、原子配位数、本征应力场,结论如下:

1. 径向分布函数分析间接表明:晶粒具有完整的面心立方结构,但点阵发生畸变,粒径减小,晶粒畸变程度增加,晶界结构的混乱程度很高,但并不是

完全无序,不同粒径样品的晶界具有相类似的弛豫结构特征。

2. 晶界原子能量略高于晶粒能量。三叉晶界能量与普通晶界能量无明显差别,表明三叉晶界与普通晶界的微观结构和混乱程度基本一致。

3. 原子的 Voronoi 体积分析直接表明:晶粒变形不均匀,存在畸变,粒径减小则晶粒体积增大,晶界密度低于晶粒密度,从而可能导致晶界强度低于晶粒强度。

4. 晶粒原子的配位数等于 12,晶粒为面心立方结构。晶界原子平均配位数低于 12,粒径减小,晶界平均配位数增大。

5. 晶粒、晶界间复杂的耦合作用导致了纳米多晶中存在本征应力和相应的晶粒畸变,这两者都是纳米多晶材料的本质特性。

- [1] Li S Y, Chen X H *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1847 (In Chinese)
[李世燕, 陈仙辉等 1998 物理学报 **47** 1847]
- [2] Zhang L D, Meng G W 2001 *Chin. Phys.* **10** S117
- [3] Politis 2001 *Chin. Phys.* **10** S31
- [4] Zhang L D, Mou J M 2001 *Nanomaterials and Nanostructure.* (Science Press) 194 (in Chinese) [张立德、牟季美 2001 纳米材料和纳米结构(科学出版社) 第 194 页]
- [5] Gleiter H 2000 *Acta Mater.* **48** 1
- [6] Stern E A, Siegel R W *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3874
- [7] Phillpot S R *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 847
- [8] Van Swygenhoven H, Farkas D and Caro A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 831
- [9] Chang M and Yang B H 1999 *Acta Phys. Sin.* **45** 1216 (in Chinese)
[常明、杨保和等 1999 物理学报 **45** 1216]
- [10] Wen Y H, Zhou F X *et al* 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 411
- [11] Liang H Y 2001 *Thesis* (Hefei : University of Science and Technology of China) [梁海弋 2001 工学博士学位论文(合肥 : 中国科学技术大学)]
- [12] Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford : Clarendon Press)
- [13] Doyama M and Kogure Y 1999 *Compt. Mate. Sci.* **14** 80
- [14] Schiøtz J, DiTolla F D and Jacobsen K W 1997 *Nature* **391** 561
- [15] Honeycutt J D and Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [16] Zhao Y H, Lu K *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11117
- [17] Wen Y H, Zhou F X *et al* 2001 *Advances in Mechanics* **31** 47 (in Chinese) [文玉华、周富信等 2001 力学进展 **31** 47]
- [18] Brostow W, Chybicki M *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 13448
- [19] Ye X S, Sha J *et al* 2000 *J. Zhejiang University* **34** 1 (in Chinese)
[叶锡生、沙健等 2000 浙江大学学报(工学版) **34** 1]

Molecular dynamics simulation on microstructure of nanocrystalline copper^{*}

Liang Hai-Yi Wang Xiu-Xi[†] Wu Heng-An Wang Yu

(*Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 15 December 2001)

Abstract

The simulation of microstructure of nanocrystalline copper is carried out by molecular dynamics with embedded atom method (EAM) at zero temperature. Five numerical samples of nanocrystalline copper are produced by a Voronoi construction. These samples are relaxed at 300K for 50ps and annealed to 0K. The radial distribution function, atomic energy, atomic Voronoi volume, coordination number, and intrinsic stress field are analysed.

Keywords : nanocrystalline copper, microstructure, molecular dynamics

PACC : 6146, 6185

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10172081).

[†]To whom correspondence should be addressed.