

含圆孔纳米薄膜在拉伸加载下变形机理 的原子级模拟研究*

张 杨 张建华 文玉华[†] 朱梓忠

(厦门大学物理系, 厦门大学理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

(2008 年 1 月 20 日收到, 2008 年 4 月 19 日收到修改稿)

采用分子静力学方法结合量子修正的 Sutton-Chen 多体势研究了含圆孔的纳米薄膜在单向加载过程中的力学行为, 并采用共近邻分析方法研究了薄膜的微结构演化过程. 模拟结果表明, 孔洞的引入显著地降低了纳米薄膜的杨氏模量和屈服应力; 在拉伸过程中, 孔洞的形状随着应变的增加逐渐由圆形变为椭圆形, 最终孔洞闭合, 纳米薄膜在进入塑性变形阶段后, 薄膜内部出现原子的堆垛层错, 这种层错结构的出现是肖克莱不全位错在薄膜内部沿着 $\{111\}$ 面的 $[112]$ 方向运动的结果.

关键词: 纳米薄膜, 力学性质, 位错, 分子静力学

PACC: 6220F, 6800, 7115Q

1. 引 言

近 20 年来, 随着微纳米器件的出现和飞速发展, 低维纳米结构材料的力学、电学、光学与磁学等物理性质的研究显得极为重要. 纳米材料展现出一系列优异的性质, 引起了国内外科研工作者的广泛关注^[1-3]. 二维纳米薄膜作为低维纳米材料中的重要一员, 它的结构和性质表现出不同于原子、分子, 也不同于体材料的特性, 亦得到科学家们的特别关注^[4,5].

纳米薄膜在外力场下的力学响应和力学特性, 近年来也引起了人们的高度重视. 实验表明, 纳米薄膜的硬度和强度远低于它的理论值. 这是由于实验中的纳米薄膜存在着各种缺陷, 如空位、杂质、微孔等. 这些缺陷的客观存在破坏了材料的结构完整性, 严重地影响到纳米薄膜的物理性质^[6]. 为了消除缺陷的引入对纳米薄膜性质的影响, 理论计算就显得尤为重要. 在 2004 年, 徐洲等人采用分子动力学模拟研究了不同温度下单晶、多晶铜纳米薄膜的力学性质, 并探讨了晶粒的大小和晶界对其力学性质的影响^[7]. Huang 等人采用分子动力学方法研究了单

晶镍薄膜在单向拉伸下的形变过程, 结果表明自由表面会约束原子的运动, 进而影响到薄膜的力学性能^[8]. Komanduri 等人对不同元素(包括面心立方结构的 Ni, Al, Cu 和体心立方结构的 Fe, Cr, W 等)的单晶纳米薄膜在拉伸下的形变、断裂等性质进行了模拟, 发现应力随着应变的增加先急剧增加, 并达到屈服点, 薄膜出现“颈缩”现象, 并最终发生断裂^[9]. Yang 等人对含有孔洞的纳米薄膜的弹性性质的研究表明, 弹性模量和孔洞的体积分数之间成线性关系; 应力的大小不仅和孔洞周围的原子有关, 还依赖于孔洞的结构参数^[10].

虽然目前已有工作对纳米薄膜展开了研究, 但缺乏对含有微孔等缺陷的纳米薄膜在外载下的弹塑性力学行为和形变机理作进一步的研究. 本文采用分子静力学方法结合量子修正的 Sutton-Chen 多体势对含有圆孔的镍纳米薄膜在单向拉伸载荷下的力学响应进行了模拟, 并结合薄膜的微结构演化过程对应力-应变关系进行了研究.

2. 模拟方法与过程

本文模拟采取模型尺寸为 $24 a_0 \times 12 a_0 \times 4$

* 国家自然科学基金(批准号: 10702056, 10774124)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yhw@xmu.edu.cn.

a_0 (分别沿着 X, Y, Z 方向) 的含有圆形孔洞的 Ni 纳米薄膜, 孔洞的直径为 $4 a_0$, 其中 $a_0 = 3.516 \text{ \AA}$ 为 Ni 的平衡晶格常数. 薄膜的初始构型是由 5292 个原子构成的一个理想晶体的空间点阵结构, 即面心立方结构 (fcc). 图 1 为纳米薄膜的模型示意图, 在 X 方向上两端采取固定边界条件, Y, Z 方向上采取自由边界条件. 为了作对比, 我们构造了相同结构和尺寸、无孔洞的镍纳米薄膜 (由 5400 个原子构成), 并采用了相同的边界条件.

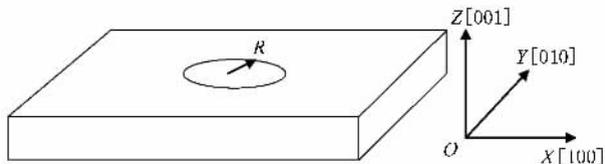


图 1 纳米薄膜的模型图示 (R 为孔洞的半径, X, Y, Z 坐标轴分别对应 $100][010][001$ 方向)

本文采用量子修正的 Sutton-Chen (Q-SC) 型多体势来描述原子之间的相互作用^[11]. 这个力场的参数通过拟合晶格常数、结合能、弹性常数、声子色散关系、空位形成能和表面能等得到的. 根据 Q-SC 力场, 系统的总势能可以表述成

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \lambda \left[\sum_{j>i} V(R_{ij}) - c \sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

其中 $V(R_{ij})$ 是对势项, 表示 i 原子与 j 原子之间的核-核排斥作用, 它具有以下形势:

$$V(R_{ij}) = \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

ρ_i 是 i 原子的局域电子密度, 由下式给出:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^m. \quad (3)$$

上面三式中, R_{ij} 是 i 原子与 j 原子之间的距离, a_0 是晶格常数, c 是无量纲的参数, λ 是能量的标度因子, n 和 m 是整数且满足 $n > m$. 对于 Ni 金属, 这些参数分别为 $n = 10$, $m = 5$, $\lambda = 7.3767 \text{ meV}$, $c = 84.745$ 和 $a_0 = 3.516 \text{ \AA}$ (此值为 Ni 在 0 K 时的晶格常数), 本文在计算时采取的截断距离为 $r_c = 3a_0$.

在本文中, 采用分子静力学方法结合共轭梯度算法来进行计算机模拟. 在对薄膜进行拉伸之前, 首先将纳米薄膜进行弛豫, 以获得系统能量的极小态; 然后将薄膜的 X 方向的两端固定 (两端各固定四层原子), 在 X 方向对薄膜施加拉伸应变, 每次施加的应变为 0.5%. 在每个应变值下, 保持系统在 X 方向上的长度不变, 然后弛豫到此应变下的能量极小态.

在拉伸过程中, 系统的应力张量由下式计算:

$$\bar{\sigma}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N F_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta \right), \quad (4)$$

这里 V 和 N 分别是系统的体积和原子数, m_i 和 v_i 是第 i 个原子的质量和速度, F_{ij} 和 R_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个原子之间的作用力与距离, α 与 β 可以取 X, Y 和 Z 方向中任意一个. 考虑到模拟的是温度为 0 K 时的应力-应变行为 (4) 式右边括号内的第一项求和实际上为零.

3. 结果与讨论

在本文中, 为了研究孔洞的引入对纳米薄膜的力学性质的影响和作用, 我们对两种薄膜, 即无孔洞的纳米薄膜和含圆孔洞的纳米薄膜的力学性质均进行了模拟研究. 通过对这两种薄膜模拟结果的对比, 来探讨孔洞的存在对纳米薄膜性质的影响. 下面将对拉伸过程中的模拟结果从三个方面进行说明, 即能量特征、应力-应变关系与微结构演化的过程.

3.1. 能量特征

图 2 是薄膜中原子的平均能量随应变增加而变化的关系图. 我们从该图可以明显地看到含孔洞的薄膜的能量比无孔洞薄膜的能量要高 0.03 eV 左右. 这一结果是由于孔洞的引进使得薄膜的表面积增加, 而处于表面上的原子能量比薄膜内部原子的能量高, 从而导致孔洞薄膜系统的能量高于无孔洞薄膜系统的能量. 高出的能量值与孔洞的大小是有关的. 孔洞越大, 两者之间的能量差越大.

如果仔细比较图 2 中的两条曲线, 我们可以看到这两种薄膜原子的平均能量随应变变化的异同点. 相同之处在于变化的趋势是很相似的. 随着应变的增加, 两种薄膜的原子平均能量首先缓慢升高, 当应变达到某一临界值时, 能量出现了降低, 之后原子的平均能量呈现多次先上升后下降的“之”字形. 不同之处在于拐点不同. 对于无孔洞薄膜, 能量的首次下降, 出现在应变 $\epsilon = 6.5\%$ (图 2 中的 c 点) 时, 之后亦有两次较为明显的能量变化; 对于有孔洞的薄膜而言, 在应变 $\epsilon = 7.0\%$ (图 2 中的 g 点) 时, 原子的平均能量才首次出现降低, 之后两次能量的变化比前者更为显著和剧烈.

3.2. 应力-应变关系

利用 (4) 式, 可以计算出每个应变对应的系统的

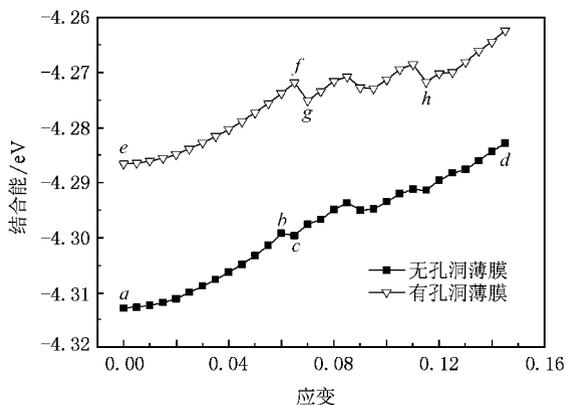


图2 纳米薄膜中原子的平均能量随应变的变化关系图

应力值,从而得到纳米薄膜在加载过程中的应力-应变曲线.图3给出了薄膜在单向拉伸下的应力与应变关系.对于无孔洞薄膜,在应变 $\epsilon < 6.0\%$ 时,应力随着应变的增加近似为线性关系,当应变 $\epsilon = 6.0\%$ (图3中的 *b* 点)时,应力偏离了与应变的线性关系.随着应变的进一步增加,应力显现了下降—上升—下降—上升的振荡变化.而孔洞薄膜在应变 $\epsilon < 7.0\%$ 时,应力与应变的变化仍保持着良好的线性关系,当应变 $\epsilon = 7.0\%$ 时,应力发生了明显的下降,随后应力与应变的变化曲线呈现出“锯齿”状.在应力与应变的线性变化(线弹性)范围内,含孔洞的薄膜的斜率与无孔洞薄膜相比较小,而该斜率实际上表征着纳米薄膜的弹性模量.

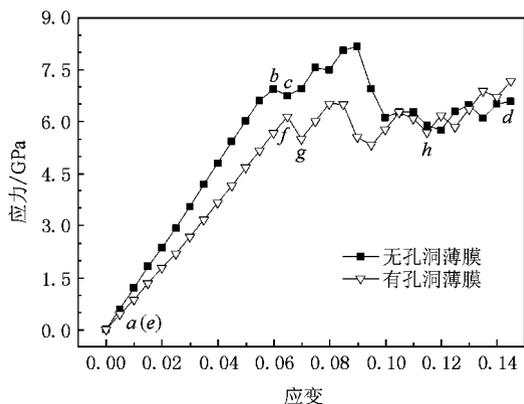


图3 薄膜在拉伸方向上的应力与应变的关系

为了进一步比较他们的弹性模量,我们对无孔洞薄膜在应变 $\epsilon < 6.0\%$ 和有孔洞薄膜在应变 $\epsilon < 7.0\%$ 的应力-应变曲线分别进行了拟合,根据弹性理论,应力可由泰勒级数展开为

$$\sigma = a + b\epsilon + \alpha(\epsilon^2) \approx b\epsilon, \quad (5)$$

其中 σ 是应力,在无应变时应力 σ 应为零,即 $a = 0$; 当应变值较小时,可以忽略二阶及以上的高阶项.我们采用最小二乘法对计算结果进行拟合:对于无孔洞薄膜 $b = 118.89$ GPa;对于有孔洞薄膜 $b = 92.87$ GPa.显然,孔洞的引入在一定程度上削弱了薄膜在 $[100]$ 方向的杨氏模量,即弹性模量下降了 21.9% .这一变化趋势与文献^[10]的结果是一致的.

在应力首次下降时,纳米薄膜的层间原子出现了滑移.我们可以通过对拉伸前后原子坐标的变化,推断出原子的滑移面和滑移方向.假设滑移方向为 $[hkl]$, h, k, l 为整数,它们之间没有公约数.我们得出两种薄膜的滑移方向均为 $[211]$,相应的滑移面为 $\{111\}$.根据位错理论^[12],我们可以计算出薄膜在滑移方向上的分切应力

$$\tau_p = \frac{F_p}{S} = \frac{F}{S_0} \cos\lambda \cos\varphi = \sigma_0 \cos\lambda \cos\varphi, \quad (6)$$

其中 S 为滑移面的面积, F_p 为外力在滑移方向上的分力, $\sigma_0 = \frac{F}{S_0}$ 为薄膜沿着拉伸方向的正应力, λ 为滑移方向与外力 F 之间的夹角, φ 为外力 F 与滑移面法线方向间的夹角.在本文中,外力 F 沿着 $[100]$ 方向,所以 $\cos\lambda = \frac{\sqrt{6}}{3}$, $\cos\varphi = \frac{\sqrt{3}}{3}$.在应变为 5.5% 时,无孔洞薄膜在拉伸方向承受着未滑移前最大的正应力,即屈服应力 $\sigma_0 = 6.61$ GPa.根据(6)式可知无孔洞薄膜在滑移方向上的分切应力为 $\tau_p \approx 3.12$ GPa.而有孔洞薄膜在未滑移前所承载的最大应力值为 $\sigma_0 = 6.14$ GPa,相应的分切应力为 $\tau_p \approx 2.89$ GPa.与无孔洞薄膜的分切应力相比,孔洞的引入使得薄膜的分切应力下降了 0.23 GPa,即减小了 7.4% .这项应力的减小,意味着孔洞的引入使得纳米薄膜更容易发生滑移事件.

3.3. 微结构演化过程

应力-应变关系给出了纳米薄膜在拉伸过程的力学响应,但不能给出两者之间关系变化的内在原因.为了阐明变化原因,我们需要对薄膜在拉伸前后的结构作进一步的分析.在此,借助于共近邻分析(common neighbor analysis, CNA)^[13]来作结构分析.根据这种方法,所有的 fcc 型晶体以 1421 为特征键对,而 hcp 型晶体则以 1421 和 1422 作为特征键对.在运用该方法时,考虑到在 Ni 纳米薄膜的拉伸过程中,除了 1421 和 1422 键对外,其他的键对并不能反映 Ni 纳米薄膜的结构特征.因此我们把 Ni 纳米薄

膜中的所有原子划分为三类: f_{cc} 型原子、 h_{cp} 型原子和其他原子. 其中, f_{cc} 型原子是指具有局域 f_{cc} 结构的原子, h_{cp} 型原子是指具有局域 h_{cp} 结构的原子, 剩余的原子全部归类为其他原子. 这种分析方法已经广泛地应用在结构分析中, 并被证实是行之有效的方法^[14].

根据 CNA 的分析结果, 我们给出了薄膜在不同应变下的原子结构图(见图 4). 对无孔洞薄膜选取四个点, 即图 4(a)–(d)(图 2 中 a, b, c, d), 来显示其结构的变化过程; 对于有孔洞的薄膜, 我们同样选取四个点, 即图 4(e)–(h)(图 2 中 e, f, g, h), 来描述该薄膜的结构随应变的演变过程. 通过图 4 的对比, 可以看到无孔洞薄膜和有孔洞薄膜结构变化的异同. 相同之处在于: 薄膜随着应变的增加, 均出现了一定程度的滑移和“颈缩”现象. 不同之处在于: 前者在应变 $\epsilon = 6.0\%$ 时(图 4(b)), 出现了局部微小的位错滑移, 且首先出现在中心区域附近; 而后的滑移现象出现在应变 $\epsilon = 7.0\%$ (图 4(g)), 首先出现在孔洞四周. 随着应变的逐渐增加, 孔洞的形状也发生了明显的变化: 由圆形变为椭圆形, 最终孔洞闭合

(图 4(h)).

从图 4 中还可以看到, 在拉伸过程中, 当应变达到某一临界值时, 纳米薄膜内部出现了大量的 h_{cp} 型原子. 此类原子的有序排列意味着薄膜内部出现堆垛层错. 这种层错结构的出现是肖克莱不全位错在纳米薄膜内部沿着 $\{111\}$ 面的 112 方向运动的结果. 对于具有 f_{cc} 晶体结构的材料来讲, 滑移偏向于在 $\{111\}$ 面上的 110 方向发生, 此时的柏氏矢量小, 因而需要的能量也小. 然而, 本文模拟中首先观察到的是不全位错沿着 112 方向运动, 这是因为沿这个方向需要驱动此位错运动的能量更小. 对于无孔洞薄膜, 在应变 $\epsilon = 6.0\%$ 时, 由于薄膜发生了局部微小的位错滑移, 导致薄膜在中心区域出现了 h_{cp} 结构, 这使得无孔洞薄膜的拉伸应力的增加速度有所减缓(图 3 b 点), 但对薄膜的平均能量没有明显的影响(图 2 的 b 点); 当应变为 6.5% 时, 薄膜出现了大面积位错滑移, 出现更多的 h_{cp} 型原子(图 4(c)). 这是由于随着拉伸的进行, 在 $\{111\}$ 面上又发生了一系列的滑移事件. 由图 4 还可以看到: 滑移沿着 $\{111\}$ 四个系列面中的其中的两个面发生的, 而其他

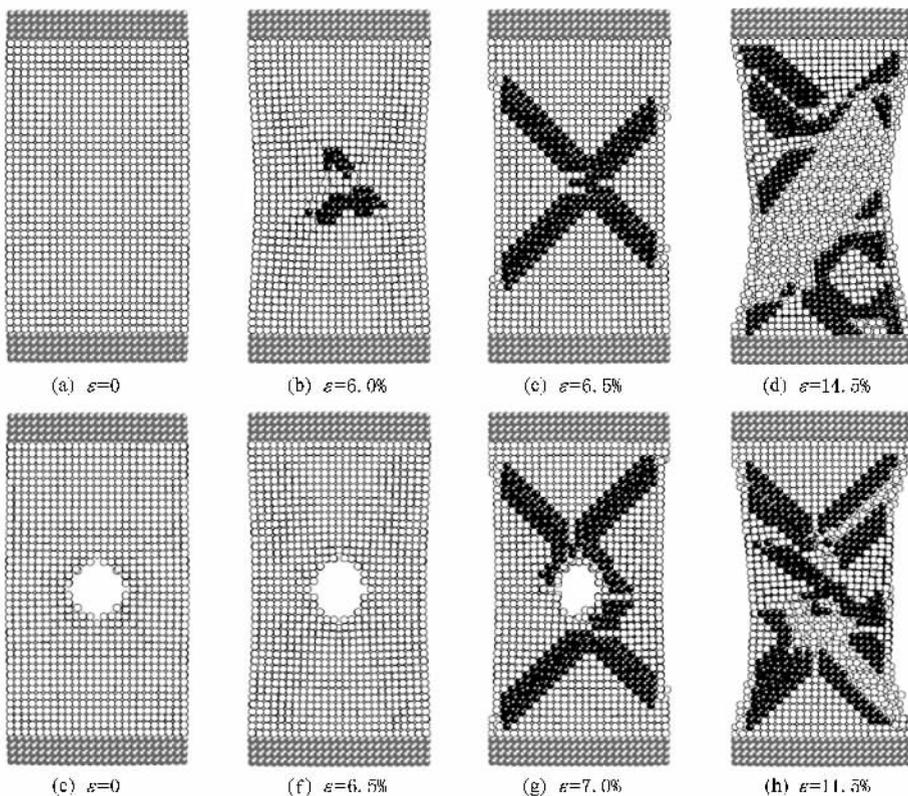


图 4 薄膜在不同应变下的微结构图 (a)–(d)为无孔洞薄膜的结构 (e)–(h)为孔洞薄膜的结构(图中的黑色小球代表在密排六方结构(h_{cp})原子, 白色小球代表在面心立方结构(f_{cc})原子和其他原子, 灰色小球代表拉伸时固定的原子)

两个面由于需要更大的驱动力,使得滑移难以进行.这些滑移导致薄膜原子不断的重新排列,使得系统的能量和应力随应变出现了多次波动(见图2和图3).对于有孔洞的薄膜而言,由于孔洞的引入能够更好地释放薄膜内部因拉伸产生的应力,所以在应变为6.5%时薄膜内部并没有出现位错滑移;当应变达到7.0%时,薄膜在孔洞的四周开始出现大量有序排列的hcp型原子,这意味着薄膜内部的原子层间发生了滑移.由于出现滑移的面积较大,致使薄膜原子的平均能量(图2中的 g 点)与应力(图3中的 g 点)出现了明显的降低.

图5给出了薄膜中各种原子占有所有原子的比例随着应变的增加而变化的关系.图中仅给出了fcc原子和hcp原子的计算结果.由该图可知,微结构数值比的每一次改变,意味着薄膜的结构发生了变化.例如,无孔洞薄膜在应变0与5.5%之间时,原子具有fcc结构的数值为68.6%,在应变6.0%时,该值下降到60.9%.结合图4,我们知道无孔洞薄膜在中心区域附近出现了微小的滑移(见图4(b)),由此使得部分fcc原子转变为hcp原子,使得hcp型原子的比例由0上升到2.1%.而含孔洞薄膜则在应变为7.0%时,fcc型原子的比例由65.5%下降到52.8%,此时薄膜的孔洞周围发生了明显的滑移(见图4(g)).由图5还可以看出,在应变小于6.0%时,孔洞薄膜中fcc型原子所占的比例与无孔洞薄膜的相比有明显地下降.这是因为孔洞的引入破坏了薄膜的fcc结构,增加了薄膜的表面积,使得更多的原子出现在表面上.在整个拉伸过程中,由于孔洞的引入,薄膜较容易发生滑移,使得孔洞薄膜原子出现hcp结构的比例发生了显著的变化.当应变大于11.5%时,由于孔洞的闭合,两种薄膜在结构上没有太明显

的差别,导致薄膜原子出现在同种结构上的数值有了较好的符合.

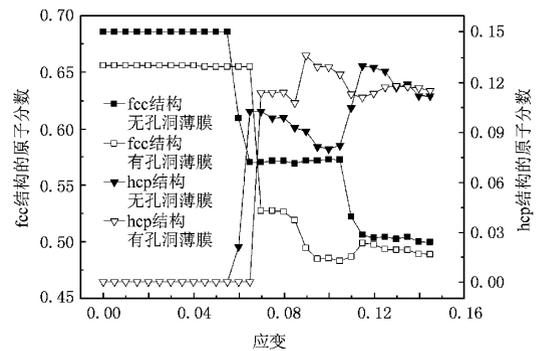


图5 薄膜原子的微结构数值比与应变的关系

4. 结 论

本文应用分子静力学方法模拟了含圆孔的纳米薄膜在单向拉伸下的应力-应变行为,并结合共近邻分析方法分析了薄膜的微结构演化过程.模拟的结果表明:

1. 含孔洞薄膜的原子平均能量比无孔洞薄膜的原子平均能量要高;
2. 孔洞的引入,显著降低了薄膜的弹性模量,降低了薄膜的屈服应力;
3. 在拉伸过程中,孔洞的形状随应变的增加发生了明显的变化,即由圆形变为椭圆形,最终孔洞闭合;
4. 由薄膜的结构分析得知,纳米薄膜在拉伸过程中,内部的肖克莱不全位错沿着 $\{111\}$ 面上的 $[211]$ 方向发生了滑移,导致薄膜内部出现堆垛层错.

[1] Gleiter H 1989 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223

[2] Gleiter H 2000 *Acta Mater.* **48** 1

[3] Sankaranarayanan S K R S, Bhethanabotla V R, Joseph B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 134117

[4] Fang T H, Chang W J, Weng C I 2006 *Materials Science and Engineering A* **430** 332

[5] Shodja H M, Pahlavani L, Hamed E 2007 *Mechanics of Materials* **39** 803

[6] Wu H A, Liu G R, Wang J S 2004 *Materials Science and Engineering* **12** 225

[7] Xu Z, Wang X X, Liang H Y, Wu H A 2004 *Acta Phys. Sin.* **53**

3637 [in Chinese] 徐 洲、王秀喜、梁海弋、吴恒安 2004 物理学报 **53** 3637]

[8] Huang D, Tao W M, Guo Y M 2004 *Chinese Journal of Nonferrous Metals* **14** 1850

[9] Komanduri R, Chandrasekaran N, Raff L M 2001 *Mechanical Sciences* **43** 2237

[10] Yang X H, Zhou T, Chen C Y 2007 *Computational Materials Science* **40** 51

[11] Qi Y, Cagin T, Kimura Y, Goddard W A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3527

[12] Chen J H 1984 *Dislocation Theory* (Shanghai Science and Technology Publication) [in Chinese] 32 [陈进化 1984 位错基

础(上海科学技术出版社)第 32 页]

[14] Schiotz J , Di Tolla F D , Jacobsen K W 1998 *Nature* **391** 561

[13] Honeycutt J D , Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950

The deformation mechanism of nanofilm with void under tensile loading : An atomistic simulation study^{*}

Zhang Yang Zhang Jian-Hua Wen Yu-Hua[†] Zhu Zi-Zhong

(*Department of Physics , Institute of Theoretical Physics and Astrophysics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China*)

(Received 20 January 2008 ; revised manuscript received 19 April 2008)

Abstract

In this paper , we employ molecular static approach with quantum corrected Sutton-Chen many-body potential to study the mechanical behavior of nickel nanofilm during uniaxial loading , and investigate its microstructure by common neighbor analysis methods. The simulated results show that the existence of void significantly weakens the Young 's modulus and yield stress of nanofilm ; with the increased strain , the shape of void changes from circular into elliptical , and the void is eventually entirely closed. The plastic deformation of nanofilm is characterized by {111} glide associated with Shockley partial dislocations , resulting in the formation of stacking faults.

Keywords : nanofilm , mechanical property , dislocation , molecular static approach

PACC : 6220F , 6800 , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 10702056 , 10774124) and Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University , China (NCETFJ).

[†] Corresponding author , E-mail : yhwen@xmu.edu.cn