

多晶银纳米线拉伸变形的分子动力学模拟研究*

袁林[†] 敬鹏 刘艳华 徐振海 单德彬 郭斌

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

(2013年8月4日收到; 2013年8月30日收到修改稿)

纳米尺度金属 Ag 以其独特的导电和导热性, 广泛应用于微电子、光电子学、催化等领域, 特别是在纳米微电极和纳米器件方面的应用. 本文采用分子动力学方法模拟了不同晶粒尺寸下多晶银纳米线的拉伸变形行为, 详细分析了晶粒尺寸对多晶银纳米线弹性模量、屈服强度、塑性变形机理的影响. 发现当晶粒尺寸小于 13.49 nm 时, 多晶 Ag 纳米线呈现软化现象, 出现反 Hall-Petch 关系, 此时的塑性变形机理主要以晶界滑移、晶粒转动为主, 变形后期形成五重孪晶; 当晶粒尺寸大于 13.49 nm 时, 塑性变形以位错滑移为主, 变形后期产生大量的孪晶组织.

关键词: 分子动力学, 银纳米线, 晶界, 塑性变形机理**PACS:** 62.20.F-, 62.23.Hj, 87.10.Tf**DOI:** 10.7498/aps.63.016201

1 引言

纳米尺度金属 Ag 以其独特的导电和导热性, 广泛应用于微电子、光电子学、催化等领域, 特别是在纳米微电极和纳米器件方面的应用. 此外, 金属的塑性变形机理可以解释材料强度与塑性的实质, 以探讨强化金属材料的方法和途径; 另一方面可以为工程实际中的塑性变形问题提供重要的线索和参考, 作为改进工艺或提高加工质量的依据. 因而研究纳米尺度金属 Ag 的塑性变形机理将具有重要的意义.

在传统的粗晶材料中, 主要的塑性变形机理是位错滑移. 粗晶材料的加工硬化现象也是由位错的运动导致的. 位错运动至晶界处, 被晶界阻碍, 进而塞积, 造成应力集中, 产生宏观上的硬化现象^[1]. 随着金属晶粒尺寸的减小, 金属的屈服强度和硬度也会增加. 在一般的材料中, 金属的屈服强度反比于晶粒直径的平方根, 这种关系称为 Hall-Petch 关系^[2]. 从粗晶材料到亚微米级尺度, 材料的硬度得到了很好的量化说明, 进而有人提出纳米尺度材料具有极高的硬度和强度. 也有人通过实验得出在很

小的晶粒尺寸时某些金属呈现软化现象. 但是, 由于制备高质量的纳米晶材料难度非常大, 这种猜测尚未得到证实, 纳米尺度材料的强度与晶粒尺寸的关系尚不明确^[3]. 分子动力学模拟是研究纳米晶金属强有力的工具, 诸如温度、应变速率、晶粒尺寸等对纳米晶材料性能的影响, 都可以通过分子动力学模拟得出^[4].

纳米晶材料与粗晶材料的主要区别在于晶界原子所占的比例, 纳米晶材料的晶界原子占全部原子的很大一部分. 所以相对于粗晶材料的晶内活动主导机理来说, 纳米晶材料的主要塑性变形机理将会改变, 晶间变形机理比例增大^[5]. 在晶粒尺寸较小时, 晶粒内部由于尺寸的限制几乎不能形成位错源, 只能从晶界发射, 最终位错贯穿整个晶粒; 在晶粒尺寸较大时, 晶界变形和位错滑移同时起作用. 所以多晶纳米线的塑性变形相对于单晶来说复杂得多. 李小凡等人^[6]对单晶和多晶钼纳米丝做了拉伸模拟实验, 发现多晶钼纳米丝的屈服强度和弹性模量比单晶低很多, 多晶纳米丝在晶界处发生颈缩和结构转变. 刘小明等人^[7]用 Cu 纳米晶做实验发现位错之间的塞积作用影响晶界的屈服强度:

* 国家自然科学基金 (批准号: 51175110) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: yuanlin@hit.edu.cn

随着位错网格密度的增加, 位错之间的塞积作用增强, 界面的屈服强度得到提高. Li 等人^[8]用分子动力学模拟研究了均匀压缩下单晶 Al 中 fcc 到 bcc 的相变, 结果显示在应力超过 250 GPa 时, fcc 结构不稳定, 容易朝 bcc 结构转变. 转变机理主要包括压缩, 剪切, 滑移和晶格转动. Xie 等^[9]用分子动力学研究了晶界滑移对超细晶结构钢铁冲击韧性的影响. 发现 $\{001\}/\{110\}$ 和 $\{110\}/\{111\}$ 型晶界滑移能够提高冲击韧性. 并发现沿着晶界的位错运动时晶界滑移的潜在原因. 马文等人^[10]用分子动力学模拟了纳米多晶金属样本的构建过程, 发现样本的能量和残余内应力都接近实验制备的纳米多晶金属.

本文主要研究不同晶粒尺寸下纳米尺度多晶 Ag 纳米线的变形行为, 观察晶粒尺寸对多晶 Ag 纳米线的力学性能和塑性变形机理的影响.

2 模拟方案

本文使用 Voronoi 法构建出拉伸方向无表面效应的多晶纳米线模型, 如图 1 所示. 1908 年, Georgy Fedoseevich Voronoi 首先提出了 Voronoi 法的概念^[11]. 之后由于计算机技术的高速发展, Voronoi 法在生物、化学、结晶学等领域得到广泛应用, 使得很多无序结构的研究得到快速发展. Voronoi 图构造的方法主要有两种, 即细胞生长法和几何法. 几何法比细胞法更为准确, 应用较多. 本文采用的是几何法构建多晶模型. 模型的晶粒中心与晶体学取向随机选择. 按照晶粒尺寸的不同共建立五个 Ag 纳米线模型, 其晶粒尺寸分别为 5.72 nm, 7.49

nm, 12.08 nm, 13.49 nm, 18.77 nm, 22.51 nm, 如表 1 所示.

分子动力学计算采用美国 Sandia 国家实验室的开放源代码 LAMMPS^[12] 进行模拟, 模拟采用的是 EAM 势函数^[13]. 模拟过程中在模型的拉伸方向 (x 方向) 上施加周期性边界条件, 在其他两个方向上施加自由边界条件. 在拉伸之前先对模型进行能量最小化处理, 达到势能最低状态后, 再在 300 K 下进行模拟退火处理, 以消除不合理的原子配置, 并释放内部应力, 将初始内应力降低为接近零的状态. 上述过程结束后便对模型进行拉伸, 拉伸过程中采用 Nose-Hoover 控温法将模拟温度控制为 0 K. 施加在每个模型上的应变速率均为 $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. 每次拉伸完成后弛豫 1 ps, 弛豫结束后进行下一步的拉伸, 如此反复, 直至纳米线断裂.

模拟完成后, 用 atomeye 软件进行模拟结果的可视化处理. 可视化过程中使用角度分布函数法^[14]对原子进行着色.

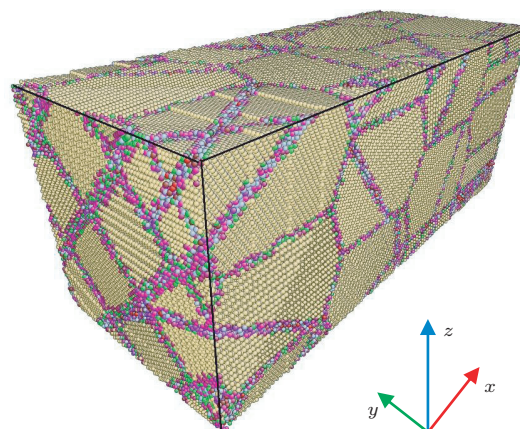


图 1 多晶纳米线模型图

表 1 多晶 Ag 纳米线拉伸模型参数

晶粒尺寸/nm	晶粒数/个	长 (x 方向)/nm	宽 (y 方向)/nm	高 (z 方向)/nm	原子数量/个
5.72	8	18.1836	7.1509	7.1509	46047
7.49	16	29.0120	11.6457	11.6457	206247
12.08	16	46.3784	18.5922	18.5922	865420
13.49	16	51.4964	20.6394	20.6394	1205850
18.77	6	51.4964	20.6394	20.6394	1217284
22.51	8	68.0556	27.1814	27.1814	2800379

3 结果分析

不同晶粒尺寸下多晶银纳米线拉伸应力应变曲线如图 2 所示. 拉伸的初始阶段为弹性变形, 从

图中可以看出, 晶粒尺寸越小, 弹性模量越小. 这是因为晶粒尺寸越小, 晶界原子所占比例越大, 而晶界原子由于错排度较大而具有较小的弹性模量^[15,16]. 随着应变量的增加, 拉伸应力上升至一峰

值, 然后逐渐降低至稳定应力状态. 在分子动力学模拟中, 纳米线由于高速拉伸, 其屈服强度远高于实验值, 为了消除这种影响, 利用平均流变应力与晶粒尺寸的关系来研究晶粒尺寸对银纳米线屈服强度的影响. 计算银纳米线应变在屈服应变与10%之间时的平均流变应力, 得出流变应力与晶粒尺寸之间的关系如图3所示. 发现随着晶粒尺寸的减小, 流变应力增大至1.617 GPa, 然后逐渐下降. 当晶粒尺寸大于13.49 nm时, 多晶Ag纳米线遵循Hall-Petch关系; 当晶粒尺寸小于13.49 nm时, 多晶Ag纳米线呈现软化现象, 即反Hall-Petch关系. 在目前的研究工作中, 很多纳米尺度材料的反Hall-Petch关系临界近似值已被发现, 如纳米晶Al为10 nm^[17], 纳米晶Cu为10—15 nm^[18].

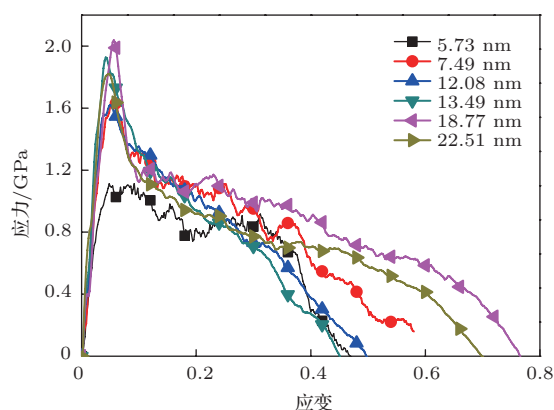


图2 不同晶粒尺寸下多晶银纳米线拉伸应力应变曲线

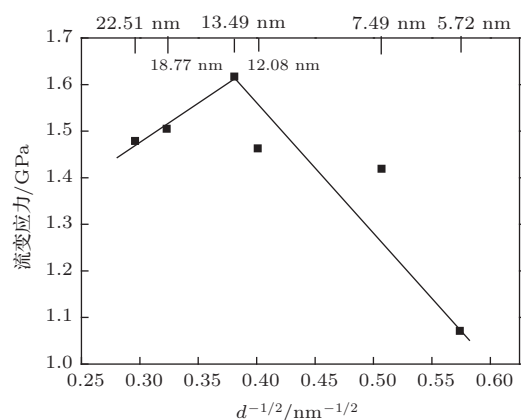


图3 多晶银纳米线流变应力与晶粒尺寸的关系(d 表示晶粒直径)

银纳米线的软化是由塑性变形机理的转变引起的. 材料由粗晶转变为纳米晶时, 塑性变形机理由位错滑移主导转变为晶界变形主导. 为说明这一现象, 选择晶粒尺寸为5.72 nm和18.77 nm的多晶

银纳米线来具体分析其拉伸变形过程.

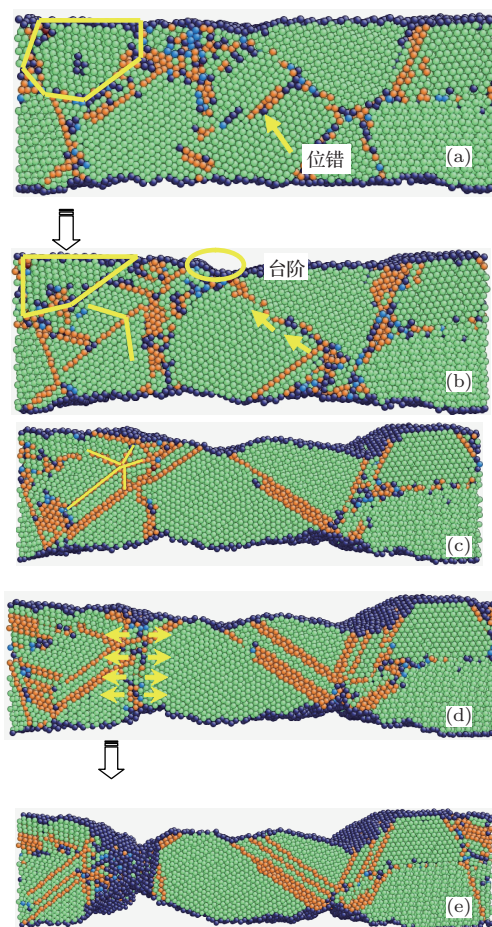


图4 晶粒尺寸为5.72 nm多晶银纳米线的拉伸变形过程 应变量为(a) 4.6%; (b) 13.4%; (c) 26.8%; (d) 31.2%; (e) 43.6%

图4为晶粒尺寸为5.72 nm时多晶Ag纳米线的拉伸变形过程, 由图4表明, 整个变形过程, 产生的位错数量极少, 变形主要发生在晶界处. 在应变量为4.6%时进入塑性变形阶段, 从晶界处发射位错, 如图4(a)所示, 随后的变形以晶界变形为主, 由于晶界的运动部分晶粒逐渐减小, 如图4(a), (b)中黄色轮廓线所示, 而相邻晶粒在切应力诱导下发生孪生变形, 形成孪晶组织. 图4(b)中箭头所指两相邻晶粒由于晶界间切应力的作用作相对滑移, 在表面留下较长台阶. 同时也伴随着晶粒的转动, 如图5所示, 晶粒取向趋向于与拉伸方向一致, 这在小晶粒尺寸纳米晶铜中也发现了此现象^[19]. 当应变增加至26.8%时, 纳米线中出现了五重孪晶组织, 如图4(c)所示, 五重孪晶对位错的发射的转播起到阻碍作用, 造成五重孪晶附近局部应力达到最大, 结果使五重孪晶附近组织迅速发展成为颈缩^[20,21]. 在应变量为31.2%时, 五重孪晶附近晶界

处原子由于活动较剧烈, 在拉伸应力作用下, 沿拉伸方向作相反运动, 逐渐发展成为图 4(e) 所示的颈缩. 直到最后纳米线断裂, 晶粒内部仍保持完美晶格结构.

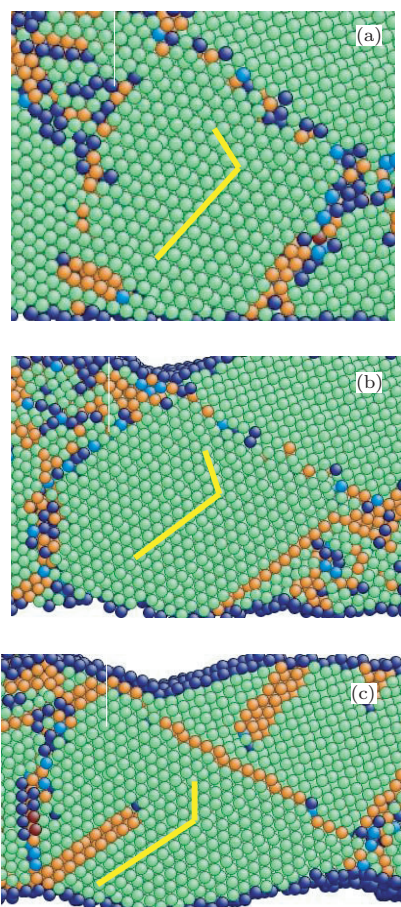


图5 晶粒尺寸为 5.72 nm 时多晶 Ag 纳米线的拉伸变形过程中应变量为 (a) 0.6%, (b) 13%, (c) 20.6% 时的晶粒转动

晶粒尺寸为 18.77 nm 的多晶 Ag 纳米线变形过程如图 6 所示. 按照角度分析法判别缺陷原子和完美晶格, 绿色原子表示为完美晶格结构, 橘红色原子为 hcp 结构原子或者晶界, 蓝色代表在位错或者部分晶界原子. 应变量为 3.2% 时纳米线从晶界处发射第一条部分位错, 而直到应变量为 5.6% 时宏观上表现出屈服, 这是由于纳米线在屈服前发生了微应变, 屈服应力为 2.038 GPa. 纳米线的屈服以全位错的形成开始, 如图 6(a) 所示, 全位错在晶粒内部形成, 在主滑移面上运动, 到达相对晶界处被晶界阻碍, 造成应力的上升. 图 6(b) 为应变量为 10% 时的纳米线原子结构图, 此时纳米线内部产生大量位错, 次滑移系也开动, 两不平行滑移面上的部分位错相交形成位错锁, 内禀层错相邻平行滑移

面上发射部分位错, 诱导内禀层错形成外禀层错. 随着应变量的增加, 外禀层错相邻平行滑移面上也发射部分位错, 诱导外禀层错形成孪晶组织. 一些位错滑移至晶界处被晶界吸收或者留下层错, 滑移至表面时留下台阶, 台阶的增大和晶界原子的剧烈活动, 在切应力作用下造成颈缩的形成, 在应变量为 69% 时纳米线表现出明显颈缩现象, 晶粒内部形成大量的孪晶组织, 颈缩的进一步加剧造成纳米线的断裂.

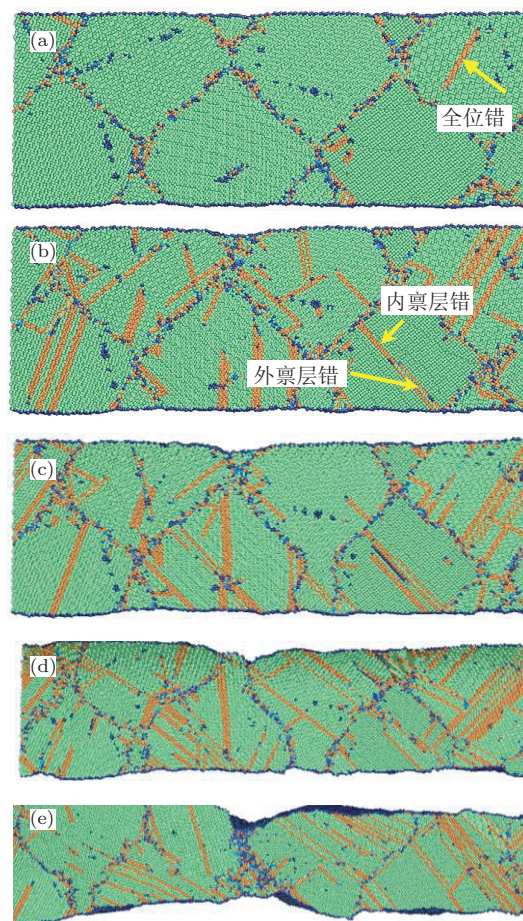


图6 晶粒尺寸为 18.77 nm 时多晶 Ag 纳米线拉伸变形过程应变量为 (a) 5.6%; (b) 10%; (c) 15.4%; (d) 35%; (e) 69%

通过上述分析得知, 纳米线的塑性变形机理与晶粒尺寸有很大关系, 晶粒尺寸大于 13.49 nm 时, 纳米线的塑性变形机理为位错滑移主导, 整个变形过程产生大量的位错, 变形后期形成大量的孪晶组织, 颈缩的形成由台阶的增大和晶界处原子的移动导致; 当晶粒尺寸小于 13.49 nm 时纳米线的塑性变形机理由位错主导转变为晶界主导, 以晶界滑移和晶粒取向的改变为主, 变形后期形成五重孪晶导致纳米线的断裂.

4 结 论

多晶 Ag 纳米线的拉伸力学性能在晶粒尺寸小于 13.49 nm 时出现反 Hall-Petch 关系, 此时, 其塑性变形主要以晶界滑移、晶粒转动以及晶粒尺寸的改变为主, 变形后期形成五重孪晶导致纳米线断裂; 晶粒尺寸大于 13.49 nm 时, 塑性变形以位错滑移为主, 变形后期产生大量的孪晶组织, 台阶的增大和晶界处原子的移动造成颈缩的产生, 导致纳米线断裂.

参考文献

- [1] Van Swygenhoven H 2002 *Science* **296** 66
- [2] Schiøtz J, Di Tolla F D, Jacobsen K W 1998 *Nature* **391** 561
- [3] Schiøtz J, Jacobsen K W 2003 *Science* **301** 1357
- [4] Li X F, Hu W Y, Xiao S F, Huang H Q 2008 *Phys. E* **40** 3030
- [5] Van Swygenhoven H, Caro A, Farkas D 2001 *Scrip. Mater.* **44** 1513
- [6] Li X F, Hu W Y, Xiao S F, Liu H Q 2009 *Chin. J. Nonfe. Met.* **19** 1982 (in Chinese) [李小凡, 胡望宇, 肖时芳, 邓辉球 2009 中国有色金属学报 **19** 1982]
- [7] Liu X M, You X C, Liu Z L, Nie J F, Zhuang Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1849 (in Chinese) [刘小明, 由小川, 柳占立, 聂君峰, 庄苗 2009 物理学报 **58** 1849]
- [8] Li L, Shao J L, Li Y F, Duan S Q, Liang J Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 026402
- [9] Xie H X, Liu B, Yin F X, Yu T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 010204
- [10] Ma W, Zhu W J, Zhang Y L, Chen K G, Deng X L, Jing F Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4781 (in Chinese) [马文, 祝文军, 张亚林, 陈开果, 邓小良, 经福谦 2010 物理学报 **59** 4781]
- [11] Si L Y, Deng G Y, Lv C, Liu X H 2009 *J. Mater. Metal.* **8** 193 (in Chinese) [司良英, 邓关宇, 吕程, 刘相华 2009 材料与冶金学报 **8** 193]
- [12] Plimpton S 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
- [13] Williams P L, Mishin Y, Hamilton J C 2006 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **14** 817
- [14] Ackland G J, Jones A P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 054104
- [15] Pan Z L, Li Y L, Wei Q 2008 *Acta Mater.* **56** 3470
- [16] Yuan F P 2012 *Sci China-Phys Mech Astron* **55** 1657
- [17] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L, Kadau D, Entel P, Kreth M, Westerhoff F, Wolf D E 2004 *Metal Mater Trans A* **35A** 2719
- [18] Wei Y J, Gao H J 2008 *Mater. Sci. & Eng. A* **478** 16
- [19] Zheng Y G, Zhang H W, Chen Z, Lu C, Mai Y W 2009 *Phys. Lett. A* **373** 570
- [20] Gao Y J, Fu Y Q, Sun W, Sun Y L, Wang H B, Wang F Y, Zhao J W 2012 *Comp. Mater. Sci.* **55** 322
- [21] Jiang S, Zhang H W, Zheng Y Y, Chen Z 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 335

Molecular dynamics simulation of polycrystal silver nanowires under tensile deformation^{*}

Yuan Lin[†] Jing Peng Liu Yan-Hua Xu Zhen-Hai
Shan De-Bin Guo Bin

(*School of Materials Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(Received 4 August 2013; revised manuscript received 30 August 2013)

Abstract

Metal silver in the nanoscale range is widely used in the fields, such as microelectronics, optoelectronics, catalysis etc., due to its unique electrical and thermal conductivity, especially in nano-electrodes and nano-devices. Tensile deformation behavior of polycrystalline silver nanowires, in various grain size, is simulated using molecular dynamics method. Effect of grain size on elastic modulus, yield strength, and plastic deformation mechanism of polycrystalline silver nanowire is analyzed in detail. Results indicate that polycrystalline silver nanowires show a softening for grain sizes smaller than 13.49 nm, a reverse Hall-Petch relationship. At this stage, the plastic deformation is dominated by ‘sliding’ at the grain boundaries and rotating of grains; moreover, a five-fold twin is formed at the later stage of deformation. While the plastic deformation mechanism changes to dislocation sliding, when the grain size is larger than 13.49 nm, and a large number of twins are formed at the later stage of deformation.

Keywords: molecular dynamics simulation, nanowire, grain boundary, plastic deformation mechanism

PACS: 62.20.F-, 62.23.Hj, 87.10.Tf

DOI: 10.7498/aps.63.016201

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51175110).

[†] Corresponding author. E-mail: yuanlin@hit.edu.cn