

分子动力学模拟纳米晶体铜的结构与性能

孙 伟 常 明¹⁾ 杨保和

(天津理工学院, 天津 300191)

(1997 年 7 月 7 日收到; 1997 年 8 月 28 日收到修改稿)

通过分子动力学方法模拟纳米面心立方晶体铜的结构, 并对模拟的结果进行了不同晶粒尺寸的纳米晶体的密度、能量分布以及弛豫前后的 X 射线衍射、径向分布函数等计算. 结果表明, 大体积分数的晶界和畸变的晶粒是纳米晶体有别于传统的粗晶粒晶体材料结构的重要方面, 由此导致纳米晶体一系列不同性能.

PACC: 3530Y; 6120

1 引 言

1981 年由德国科学家 Gleiter 对纳米晶体合成以来, 随后进行了大量包括 X 射线衍射(XRD), 广延 X 射线吸收精细结构(EXAFS)等方法对这种新材料结构的研究, 并且提出了 GBs 的类气体状态. 然而目前已认识到, 纳米晶体的结构和性能是非常强烈地依赖于材料是如何合成的, 以及它是否已被热处理. 例如, 许多实验手段^[1]都说明存在有不平衡的 GBs, 即结构和性能与粗晶粒材料有很大的不同. 另一方面, 经 Raman 技术等手段观察指出, 在退火材料里, 纳米晶体中 GBs 的原子结构类似于粗晶粒多晶体材料.

材料结构和性能的计算机模拟可以分成两类: (1)连续体模型和(2)原子论模型. 在连续体模型里, 所涉及的研究材料被认为是连续的介质, 所利用的大多是有限元方法. 与此相比, 在原子论的模型模拟中, 所涉及的研究材料被认为是单个原子的聚集体, 并且每一个原子作为独立的研究单元. 目前, 经常利用的原子级模拟方法有两种, 即分子动力学(MD)方法和 Monte Carlo(MC)方法.

本文主要针对弛豫后的纳米晶体铜的结构与性能的描述. 也就是说不主要研究合成十分密集的纳米晶体铜的动力学过程. 我们建立的模式为没有微孔的材料, 已经被退火, 这样 GBs 是在一个某种类似于弛豫基态. 因此它是理论上最高能达到的密度. 对于这样一个高理想化的材料, 我们感兴趣的是, 由于纳米晶体的极端小的晶粒尺寸是如何由几何的约束来修改纳米晶体熟知的未约束的 GBs 以及微小晶粒的结构. 由此, 我们仔细地选择了一个不太复杂的纳米晶体模式系统来进行模拟, 尽可能直接回答这些问题, 同时还纪录了 GBs 的微结构的特点以及微小晶粒结构畸变的基本特点, 这样就使我们能揭示一些基础微结构和模拟性能的物理原因.

¹⁾通讯联系人: 天津理工学院光电信息系, 天津 300191.

2 模拟计算的原理及方法

分子动力学方法即利用牛顿运动方程来模拟材料内原子的运动,以确定系统内每个原子在选定的势函数下发生的瞬时位置和速度的变化情况,并进行系统的能量以及受力统计计算,从而获得不同热力学及动力学下的原子分布组态.即大体来说,模拟过程就是建立合适的原子间势能公式,通过微机进行各种计算使系统达到受力最小,势能最低的平衡态.

从能量的角度看,原子结合成晶体时,晶体的总能量应当比原子在自由状态下的总能量低,晶体才是稳定的.晶体的总能量与自由原子的总能量之差定义为晶体的结合能.即

$$U_b = U - U_a, \quad (1)$$

其中 U 是绝对零度时晶体总能量, U_a 为组成晶体的自由原子的总能量.很明显如自由原子能形成稳定的晶体,结合能应当是负的,其数值 $|U_b|$ 就是把晶体分离为自由原子所需要的能量.结合能大的晶体,原子间的结合比较强.

但是模拟结果的准确与否的关键在于材料系统内的原子间相互作用势函数的选取,本模拟采用 Finnis 等推出改型的嵌入原子法(EAM)多体势函数

$$U = (1/2) \sum_i \sum_j u(R_{ij}) - \sum_i f\left(\sum_j \phi(R_{ij})\right), \quad (2)$$

其中 $u(R)$ 是中心对势,而 f, ϕ 为多体势,并有

$$f(\phi) = \phi^{1/2}, \quad (3)$$

同时

$$u(r) = \sum_{k=1}^6 a_k (r_k - r)^3 + H(r_k - r), \quad (4)$$

$$\phi(r) = \sum_{k=1}^2 A_k (R_k - r)^3 + H(R_k - r), \quad (5)$$

其中

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0; \\ 1 & x \geq 0, \end{cases} \quad (6)$$

a_k, r_k, A_k, R_k 参看文献[2].它不具有通常采用的函数的截止半径,这从数字计算以及物理分析的观点来看是优于通常利用的具有截止半径的函数势.

本文模拟的纳米晶体采用面心立方铜的多晶体,即所有原子位于 Wigner-Seitz 型元胞内而形成晶粒成分,晶界结构依赖于相邻晶粒之间取向关系,由于晶界上原子不稳定,逐步弛豫后达到平衡状态,形成平衡的晶界结构.为了简单,本模拟晶粒取向采用 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 三种.晶粒大小分别为 1.45, 2.18, 2.62 nm. 本文采用 27 个 Wigner-Seitz 型计算元胞,任意两个计算元胞边界上相邻的两原子间的距离最少有一个原子的直径.所有计算胞内的原子分别为近 5000, 18000, 32000 个.模拟采用了周期性边界.使体系变成准无限大,更接近于宏观实际.模拟采用的时间单位为 τ , $\tau = 1.0 \times 10^{-14}$ s, 一般取时间步长为 $\Delta t = 0.2 \tau$.

为了测定计算弛豫后纳米晶体的点阵常量等结构参数,我们采用了 X 射线散射理论的方法.其中 X 射线散射强度,即 X 射线散射的干涉函数由下式决定:

$$I(s) = \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s})] \right|^2, \quad (7)$$

式中 N 为系统中原子的数目, $\mathbf{s}$ 为散射矢量, $\mathbf{r}_j$ 为原子 j 的坐标矢量, f_j 为原子散射因子,它是 $\sin \theta / \lambda$ 的函数.

X 射线采用垂直于 YOZ 平面入射,则有

$$\mathbf{s} = (2 \sin \theta / \lambda) \mathbf{K}_z, \quad (8)$$

其中 λ 为辐射波长,本文 $\lambda_{\text{Cu}} = 0.154184 \text{ nm}$. 因为

$$\mathbf{r}_j = h_j \mathbf{K}_x + k_j \mathbf{K}_y + l_j \mathbf{K}_z, \quad (9)$$

所以

$$\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s} = (2 \sin \theta / \lambda) l_j,$$

由此(7)式变换为

$$I(\theta) = \left| \sum f_j \exp[4\pi i(\sin \theta / \lambda) l_j] \right|^2. \quad (10)$$

为了简便,本文采用 $I(2\theta)$ 来表示 X 射线衍射图谱,其中 θ 为布喇格角.

原子径向分布函数 RDF($\mathbf{r}$) 可由下式决定:

$$\text{RDF}(\mathbf{r}) = 4\pi r^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (11)$$

它的物理意义是半径为 r 处单位厚度球壳中原子的统计平均数.

测量点阵常量 a 的公式为

$$a = \lambda \sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)} / (2 \sin \theta). \quad (12)$$

3 结构与能量

具有理想化三维周期性模拟晶胞模式的纳米晶体材料的零温结构,实际是借助于内部能量最小化的算法来确定的.从而产生完全弛豫的原子结构,这样单位晶胞的所有原子上的力和晶胞的所有内部应力消失.进行常压弛豫过程允许单位晶胞体积响应于内部的压力,即允许多晶体的 GBs 膨胀达到它的平衡自由体积.

对于这个系统,我们考虑 3 个较小的晶粒尺寸,表 1 表示不同晶粒尺寸弛豫前和弛豫后的结构参量($a_0 = 0.3615 \text{ nm}$ 为零温铜的点阵常量).

表 1 不同晶粒尺寸弛豫前和弛豫后的结构参量¹⁾

	C/a_0	C/nm	N	D/a_0	D/nm
1	3.65	1.32	4857	4.00	1.45
2	5.64	2.04	17826	6.03	2.18
3	6.83	2.47	31876	7.23	2.62

¹⁾ N 是模拟晶胞总的原子数; C , D 分别表示弛豫前和弛豫后平均的晶粒尺寸.

下面我们讨论整个多晶体上平均的结构和能量,包括综合的径向分布函数,以及材料的归一化密度等.图 1 是不同晶粒尺寸的纳米晶体材料的归一化密度,即实际纳米晶体密

度 ρ 与理想晶体 ρ_{id} 之比: ρ/ρ_{id} 为归一化密度.

由图 1 可明显地看出, 纳米晶体中密度与晶粒尺寸有着很好的递增关系, 它的密度依赖于晶粒尺寸的减少. 这是由于完整晶体在界面的堆积遭到破坏而造成纳米晶体的疏松. 纳米晶体宏观密度的减少, 必然可由微观原子级的点阵常量 a 的增大反映出来. 图 2 是由弛豫后达到平衡, 晶粒尺寸为 2.62 nm 的纳米晶体材料根据(10)式计算出的 X 射线衍

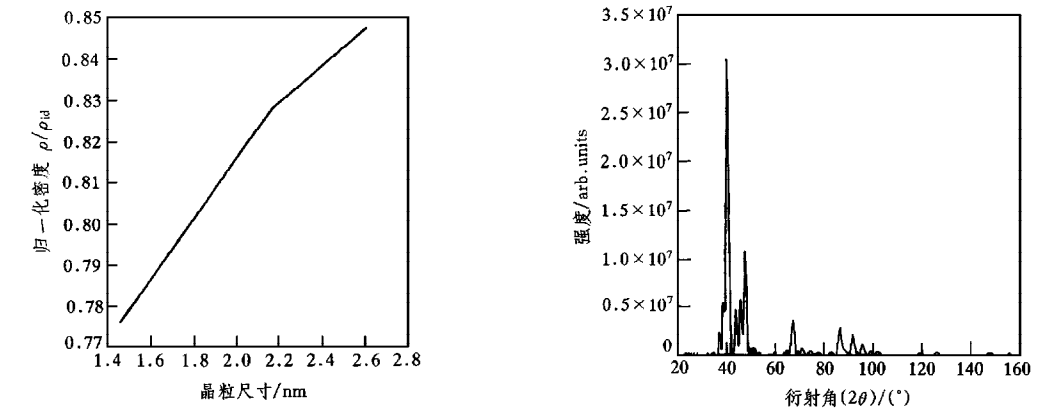


图 1 不同晶粒尺寸纳米晶体的归一化密度

图 2 X 射线衍射曲线(2.62 nm)

射图谱, 从图 2 中各峰可明显看出, 纳米晶体呈有序状态. 通过图 2 中模拟计算的 X 射线衍射曲线利用(12)式得到表 2 的计算结果: 随着晶粒尺寸的减少, 点阵常量 a 增加. 由图 2 中峰的宽化等现象还可得到有关晶粒畸变等信息^[3]. 很明显, 表 2 中的计算结果与图 1 宏观的归一化密度符合得非常好, 这充分说明建立材料的外在性能与内在结构之间的定量关系是可行的.

表 2 由 X 射线衍射计算的结构参量						
晶粒尺寸/nm	衍射角 $\theta/(\circ)^{1)}$	点阵常量 a/nm	增长率 Δa	原子体积 V/nm^3	增长率 ΔV	原子体积比 $V_{id}/V^{2)}$
1.45	19.425	0.401	0.111	0.016	0.371	0.733
2.18	19.998	0.390	0.080	0.015	0.261	0.796
2.62	20.227	0.386	0.069	0.0144	0.222	0.822

¹⁾ 由(111)晶面模拟计算; ²⁾ $V_{id} = a_0^3/4$, $\rho/\rho_{id} = V_{id}/V = a_0^3/a^3$.

图 3 中(a)和(b)分别为弛豫前和弛豫后晶粒尺寸为 2.62 nm 的径向分布函数 RDF(r), 从图 3 中可看到弛豫后的所有的峰都已被宽化弥散, 并且第一与第二近邻原子的峰宽化为一个峰. 这是由于在 GBs 和晶粒连接处即三交叉处原子的位移以及晶粒内原子的畸变所造成. 有关原子级异常细节的性质的信息可从峰位置和形状推断出. 例如, 由于晶体的密度减少, 它的峰也朝向大的距离方向偏移. 因为 RDF 曲线中第一近邻与第二近邻的峰重叠, 因此, 我们可利用公式 $N = (1/\text{SUM}) \sum_i 4\pi r_i^2 p_i \Delta r$ 求出径向分布函数第一、二峰下的面积, 从而得到第一、二近邻原子的配位数. 其中 p_i 为距离是 r_i 时的原子数, SUM 为模拟纳米晶体的总原子数. 从表 3 的计算结果来看, 晶界原子的配位数虽然随

晶粒尺寸减少而减少,但还是短程有序的.这是由于在晶界处原子配位结构与完整晶格不同,通常表现为原子位移距离增大,导致近邻配位数减少.整个晶体的配位数随晶粒尺寸的减小而减少,这不只是由于晶界体积分数的增加,晶粒内的畸变也起到一定的作用.图 4 是系统内原子结构横截面的图解,它通过 27 个晶粒中 9 个的中心.图4中实心圆表明中心层配位数少于15的原子排列图,它们基本是在相对窄

表 3 晶体与晶界配位数

晶粒尺寸/nm	配位数	
	晶体	晶界
1.45	14.3	10.90
2.18	14.8	10.92
2.62	15.3	11.07

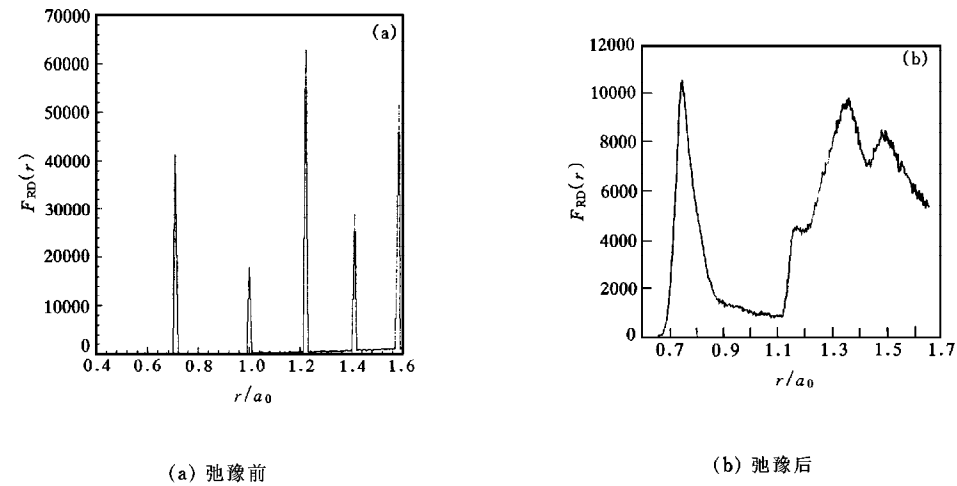


图 3 径向分布函数 RDF(r)(2.62 nm)

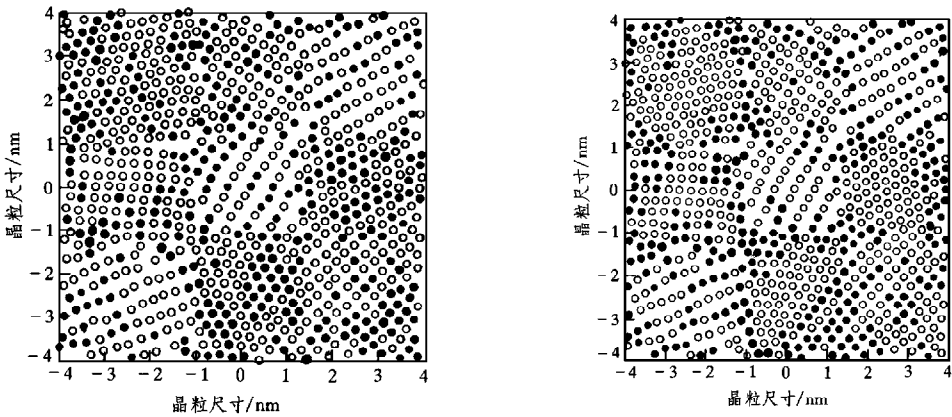


图 4 中心层配位数排列(2.62 nm)

图 5 中心层能量分布(2.62 nm)

的所有含有错位原子的 GBs 区域,以及晶粒连接处,从图 4 中还能看到,晶粒内原子的配位数也出现减少的现象.这些都与测量中清楚表明的在纳米晶体材料中有疏松现象存在相符合.

与图 4 中心层相应的能量分布的略图显示在图 5. 图 5 中实心圆表示能量大于或等于 -3.26 eV/atom 的原子, 而空心圆表示能量小于 -3.26 eV/atom 原子. 正如所料, 高能原子与图 4 里错位的区域, 即与 GBs 和晶粒连续处基本符合.

图 6 是中心层沿 Y 轴每个原子的能量分布图, 与上述结论一样, 晶界区域能量高, 晶粒内区域能量低.

图 7 是不同晶粒尺寸纳米晶体中每个原子的平均能量以及超过能(超过能: $(E - E_{id})/|E_{id}|$, $E_{id} = -3.518 \text{ eV}$). 很明显两个曲线基本上是递增关系. 这是由于随着晶粒尺寸的减少, 晶界的体积分数增加, 随之整体的原子能量增加.

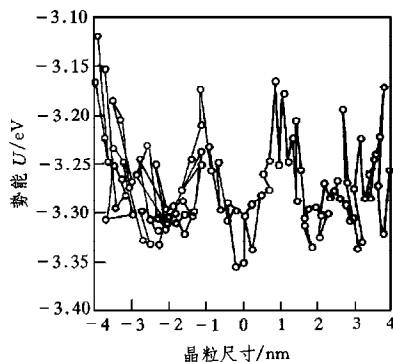


图 6 沿 Y 轴能量分布(2.62 nm)

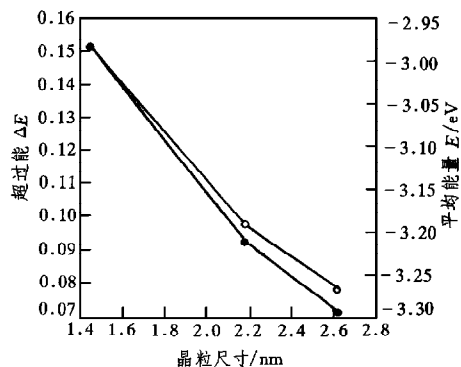


图 7 原子平均能量与超过能

4 结 论

1. 纳米晶体晶界与晶粒内的密度, 随晶粒尺寸的减小而减小. 与此相反, 晶界与晶粒内的能量, 随晶粒尺寸的减小而增加.

2. 通过 X 射线衍射, 径向分布函数以及配位数等计算, 说明纳米晶体晶界与晶粒内出现较严重的畸变现象.

3. 上述晶界与晶粒的密度、能量等结构的变化在纳米晶体材料的性能中起着重要的作用.

[1] J. Wang, D. Wolf, S. R. Phillpot, *Phil. Mag.*, **A73**(1996), 517.

[2] G. J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, M. W. Finnis, *Phil. Mag.*, **A56**(1987), 735.

[3] Chang Ming, Sun Wei, *Acta Physica Sinica*, **47**(1997), 7(in Chinese).

THE MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION FOR THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE COPPER

SUN WEI CHANG MING YANG BAO-HE

(*Tianjin Institute of Science & Technology, Tianjin 300191*)

(Received 7 July 1997; revised manuscript received 28 August 1997)

ABSTRACT

This paper presents a molecular dynamics simulation for the atomic structure of nanocrystalline copper. The density, energy distribution, X-ray diffraction patterns and radial distribution function were calculated as functions of grain size in the nanocrystal. The results show that the large volume fraction of the boundaries and the distortion of the grains make the properties of nanocrystals different from those of materials consisting of coarse grains.

PACC: 3530Y; 6120