

纳米晶体微观畸变与弹性模量的模拟研究

常 明 杨保和

(天津理工学院光电信息科学系, 天津 300191)

常 皓

(合肥工业大学应用物理系, 合肥 230009)

(1998 年 9 月 29 日收到; 1998 年 11 月 30 日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟纳米晶体铜原子的结构, 又对纳米晶体铜原子进行了 X 射线衍射模拟, 计算了晶粒尺寸和点阵畸变, 还计算了能量分布和弹性模量等. 结果表明不但晶界产生很大的应力场, 而且晶粒内部的畸变也起着与晶界相似的重要作用. 由于原子半径的增加, 导致弹性模量的减少.

PACC: 3520Y; 6120

1 引 言

纳米晶体材料是具有晶粒尺寸直至 100 nm 的多晶体材料, 由于它的特殊的尺寸以及很大的体积分数的原子是处在晶界位置, 因此导致纳米晶体材料的许多高、新性能.

早期的科学工作者得出结论, 认为纳米晶体材料晶界的结构与传统的粗晶粒材料十分不同. 最近有些研究表明, 纳米晶体材料的晶界与传统粗晶粒材料没有根本的差别.

最近几年, 人们广泛感兴趣的是有关纳米晶体材料结构-性能的相互关系, 并开始阐明这些复杂性.

为了进一步对纳米晶体材料的结构、性能进行研究, 本文采用分子动力学计算机模拟, 分别模拟了晶粒度为数纳米的纳米晶体铜原子的一些结构特征.

本文采用的原子间相互作用势函数为 Finnis 等人^[1]推出的多体势, 尽管它比对势计算复杂且模拟时间和难度都有所增加, 但它更适用于纳米晶体的模拟. 通过模拟的结果进行 X 射线衍射的点阵常数、晶粒尺寸和点阵畸变的计算, 还计算了不同晶粒中原子的能量分布和弹性模量等.

弹性模量是材料重要的力学性能指标之一, 尤其是对纳米材料弹性模量的研究, 将对纳米陶瓷材料塑料的产生和韧性的提高提供有力的理论基础.

2 模拟计算的原理与方法

本文采用分子动力学方法, 为了模拟结果准确, 采用 Finnis 等人推出的改型的嵌入原子法(EAM)多体势函数

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

其中 $u(R)$ 为中心对势; f, ϕ 为多体势, 并有

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

同时

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

$$\phi(r) = \sum_{k=1}^2 A_k (R_k - r)^3 H(R_k - r), \quad (4)$$

其中

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0, \\ 1 & x \geq 0, \end{cases} \quad (5)$$

其中 $r_1 > r_2 > r_3 > r_4 > r_5 > r_6$; $R_1 > R_2$; a_k, r_k, A_k, R_k 参看文献[1]. 它不具有通常采用的函数的截止半径, 这从数字计算和物理分析的观点来看, 它是优于通常采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原子多晶体, 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. 晶粒尺寸分别为 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个原子间的距离最少有一个原子的直径. 所有计算元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 $\tau, \tau = 1.0 \times 10^{-14} \text{ s}$, 一般取时间步长为 $\Delta t = 0.2 \tau$.

为了测定模拟弛豫后纳米晶体的结构参数, 本文采用了 X 射线散射理论的模拟方法, 其中 X 射线散射强度由下式决定:

$$I(s) = \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s})] \right|^2, \quad (6)$$

其中 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

$$\mathbf{s} = (2 \sin \theta / \lambda) \mathbf{K}_z, \quad (7)$$

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

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

所以

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

由此(6)式变换为

$$I(\theta) = \left| \sum f_j \exp[4\pi i(\sin \theta / \lambda) l_j] \right|^2. \quad (8)$$

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

测量点阵常数 a 的公式为

$$a = \lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} / (2 \sin \theta). \quad (9)$$

但是纳米晶体的 X 射线衍射线形不完全相同于相应的粗晶粒材料的 X 射线衍射线形,其差别表现在相对强度、峰位、峰形和背底散射强度的变化上.这是由于纳米晶体点阵参数的变化、平均微观应力量级的增大、静态原子位移的增加以及晶体点阵和晶界位错的增加等一些结构特征所致.

由于 X 射线衍射峰产生的增宽现象,既与仪器因素有关,又与细晶和点阵畸变等因素有关.前者称为仪器增宽,其线形常用 $g(x)$ 表示,后者称为物理增宽,其线形常用 $f(x)$ 表示.对于待测样品的衍射峰形常用 $h(x)$ 表示.三者函数之间有如下的卷积关系:

$$h(x) = g(x) f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(y) f(x-y) dy. \quad (10)$$

而物理宽化函数 $f(x)$ 又是晶粒尺寸函数 $f_L(x)$ 与点阵畸变函数 $f_e(x)$ 的卷积关系,即有

$$f(x) = f_L(x) f_e(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_L(y) f_e(x-y) dy. \quad (11)$$

由此可知,由宽化峰求出晶粒尺寸 L 和点阵畸变 e ,首先从(10)式中退卷积求出物理宽化函数 $f(x)$,然后再由(11)式分别求出晶粒尺寸及点阵畸变所造成的宽化函数.但是由于单峰即一个物理宽化函数 $f(x)$ 退卷积求出的晶粒尺寸函数 $f_L(x)$ 和点阵畸变函数 $f_e(x)$ 将不是唯一的,为了得到唯一性需采用双峰法,但由分析可知,函数峰的背底遭截是必然出现且又是出现误差的原因,不难理解双峰法的误差将是双重误差的叠加,又由于晶体在实际的 X 射线衍射下,两个分别独立的单峰较难获得.目前人们常用测定晶粒尺寸和点阵畸变的方法有:1)近似函数法(现在常用 Voigt 函数法),2)Warren-Avecrbach 的傅氏分析法.第一种方法都是假设晶粒尺寸函数和点阵畸变函数分别为某一已知函数(例如柯西、高斯等函数),从而可由一个峰进行分解.Voigt 函数法^[2]是把上述两个函数都假定为 Voigt 函数(Voigt 函数是柯西与高斯函数的卷积),它是一种简易快速的方法,但误差较大^[3].第二种方法被公认在逻辑构思和数学推理上最为严谨,它没有假设以某种形式的函数代替实验函数.但它不但是多峰法,而且出现不可避免的“Hook”效应,造成一定的误差^[4].本文采用自行编制的软件“单峰傅氏分析法”进行分解,它是一种集各家之长的软件分析法.这个软件首先是利用推理严谨的傅氏法,即描述物理线形的 $f(x)$ 函数可以用 Fourier 级数来表示^[4],并且每个 Fourier 因子 $F(n)$ 都可以表示成晶粒尺寸宽化 Fourier 因子 $F_L(n)$ 和点阵畸变宽化 Fourier 因子 $F_e(n)$,因此有 Fourier 因子乘积 $F(n) = F_L(n) F_e(n)$.并利用多元回归分析消除“Hook”效应.最后进行 Fourier 变换以及柯西函数和高斯函数的假设等,从而使误差达到更小.然后可分别求出晶粒尺寸 L 和点阵畸变 e 宽化峰的积分宽度 β_L, β_e ,再根据下面公式即可分别得到晶粒尺寸 L 和点阵畸变 e 的大小:

$$\beta_L = k' / L \cos \theta, \quad (12)$$

$$\beta_e = k'' \tan \theta. \quad (13)$$

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. 由于纳米晶体晶界与晶粒内部都可能出现畸变, 由此可推知, 不同晶粒的能量分布会有所变化, 这可由能量分布函数 $g(U)$ 来分析. 同样, 材料的弹性模量是从力的角度来反映原子间结合力的量, 原子间结合力越大, 弹性模量也越大. 对于体积弹性模量 B 有

$$B = V(dP/dV) = V(d^2 U/dV^2), \quad (14)$$

V 为元胞体积, $V = 4/3\pi r^3$, $2r_0$ 等于 0 K 时的平均原子间距, 所以

$$B = r/12\pi d/dr(1/r^2 dU/dr) = 1/12\pi r(d^2 U/dr^2),$$

又由于杨氏弹性模量

$$Y = 3(1 - 2\nu)B, \quad (15)$$

其中 ν 为泊桑比, 多体势根据(1)和(2)式, 有

$$df(\phi)/dr = (\phi^{1/2})' = 1/2 \phi^{-1/2} \Sigma \phi'(r),$$

所以

$$d^2 f(\phi)/dr^2 = 1/2 \phi^{-1/2} (\Sigma \phi''(r) - 1/2 \phi^{-1} \Sigma \phi'^2(r)).$$

同理对中心对势有

$$d^2 u/dr^2 = u''(r),$$

因为 $U = 1/2 u - f(\phi)$, 故

$$\begin{aligned} B &= 1/(12\pi r) d^2 U/dr^2 \\ &= 1/(12\pi r) (-1/2) \phi^{-1/2} (\Sigma \phi''(r) - 1/2 \phi^{-1} \Sigma \phi'^2(r)) + 1/2 u''(r). \end{aligned} \quad (16)$$

上述由能量的二阶导数推导的弹性模量是利用粗晶粒材料而进行的. 由于纳米晶体有较大体积分数的晶界成分, 一般晶界能是由晶界区域内原子相互作用的核心能和晶界的弹性应变能组成. 对于细观力学而言, 纳米晶体的弹性模量可看作复合材料的等效模量来研究. 本文为了直观, 只从势函数的选择加以对照.

3 模拟结果与讨论

图 1 示出由弛豫后达到平衡的纳米晶体材料根据(8)式计算出的 X 射线衍射图. 图中 1, 2, 3 分别为 1.45, 2.18, 2.62 nm 的 $\langle 111 \rangle$ 晶面的衍射峰, 衍射角 2θ 分别为 38.85° , 40.00° , 40.45° . 由图 1 可看出, 随着晶粒尺寸的减小, 同晶面的衍射峰向左移, 即 θ 角下降, 并且峰宽有所增加. 由(9)式可知, 如 θ 角下降, 那么点阵常数 a 增加. 由于 Δa 较大, 将导致原子体积增长率 ΔV 也较大.

由于点阵常数变化很大, 还使人们觉得: 目前有关纳米晶体材料的结构研究集中在晶界的结构及其对材料性能的影响上; 而对晶粒微观结构的研究却很少, 一般认为纳米晶体中的晶粒具有与粗晶粒晶体相同的结构是不恰当的, 因为当晶粒尺寸小到纳米量级时, 大的体积分数的晶界相所产生的应力场不但影响晶界的邻近部分, 而且还会影响到纳米晶体材料晶粒内的微观结构. 因此, 晶粒内的结构将会改变, 这是需要认真对待的. 又由于在研究纳米晶体材料的晶粒长大时有困难, 这是因为晶粒尺寸不能被准确地确定. 一般确定晶粒尺寸的方法是直接地由电子显微镜观察或由 X 射线峰宽化值来估计. 即直接由 Scherrer 公式(12)计算. 由上述第二部分可知宽化峰是由晶粒尺寸 L 和点阵畸变 e 共同

形成的,因此,为了准确地确定晶粒尺寸 L 就应该对宽化峰进行退卷积的测定.

由于采用计算机模拟的 X 射线散射图谱,因此,不但没有 $K\alpha_1, K\alpha_2$ 的双线干扰,也没有 $\Delta\lambda/\lambda$ 的变化,因此,由布拉格方程的微分式 $\Delta(2\theta) = 2\tan\theta\Delta\lambda/\lambda$,可知由模拟的 X 射线衍射图谱分析问题,没有(10)式的仪器宽化因素的退卷积问题.亦即(10)式的仪器宽化函数 $g(x)$ 即为 δ 函数,那么,(10)式转变为

$$\begin{aligned} h(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y) f(x-y) dy \\ &= f(x) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-y) dy \\ &= f(x), \end{aligned}$$

所以待测样品宽化曲线就是物理宽化曲线,亦即可以直接利用(11)式行退卷积求解晶粒尺寸 L 和点阵畸变 e 的大小.

采用(10)–(13)式,并利用上述软件进行测定,结果如表 1 所示.

表 1 不同晶粒尺寸纳米晶体铜原子点阵畸变 $e=\Delta d/d$ 的测定

晶粒尺寸/nm	$2\theta/(^{\circ})$	半高宽/ $(^{\circ})$	积分宽/相对强度 $\times$ 角度	点阵畸变
1.45	38.85	1.57	1293	1.37×10^{-2}
2.18	40.00	1.40	1227	1.18×10^{-2}
2.62	40.45	1.25	1069	9.07×10^{-3}

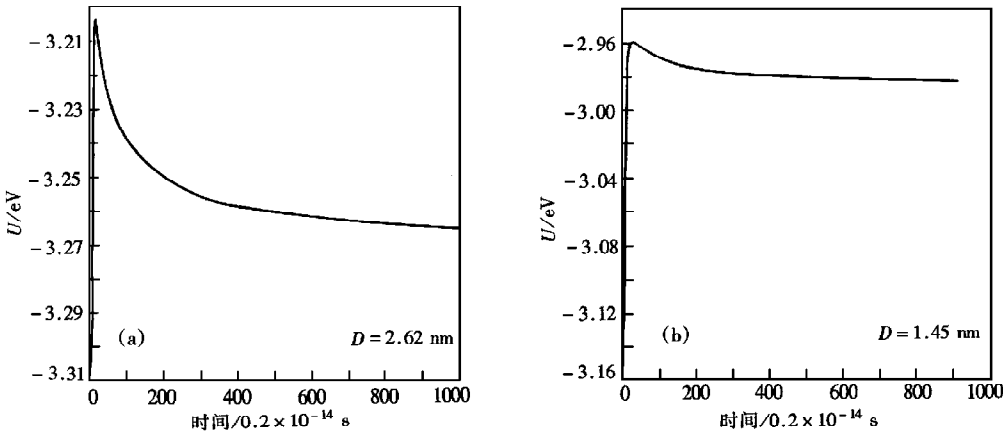


图 2 模拟过程结合能的动态关系曲线 $U_{kl} = -3.518\text{ eV/atom}$

由表 1 可看出,点阵畸变 e 随晶粒尺寸的减小而明显地增大.由于点阵畸变与晶粒细化的宽化机制不同,它不是由非布拉格反射引起,而是由晶面间距变化引起的,即 $e =$

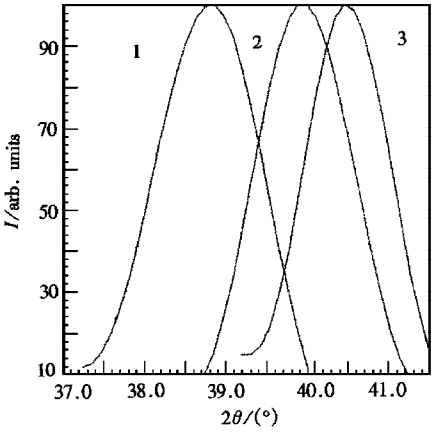


图 1 $\langle 111 \rangle$ 晶面 X 射线衍射图 1,2,3 分别为 1.45,2.18,2.62 nm 晶粒尺寸

$\Delta d/d$. 亦即 e 越大, 晶粒内的间距分布越宽, 晶粒尺寸越小, 则越相近于晶界的分布. 这些结果与不同晶粒尺寸的径向函数分布曲线以及某层原子的分布图符合非常好^[5].

由于在模拟中, 总是要求将模拟晶体的总能量最小, 达到最小值的总能量值/纳米晶体的总原子数, 即为每个原子的平均能量. 图 2 示出不同晶粒尺寸的纳米晶体铜原子模拟过程结合能 U 的动态分布曲线. 由图 2 可看出, 随晶粒尺寸的减小, 纳米晶体的结合能数值增大, 亦即它的结合较弱. 图 2 还表明, 随晶粒尺寸减小, 结合能变化的幅度增大. 这说明随晶粒尺寸减小, 纳米晶体更加趋向于高能量组成. 图 3(a) 和 (b) 分别为 2.62 和 1.45 nm 晶粒尺寸纳米晶体中每个原子的能量分布 $g(U)$ 关系曲线. 它们都只呈现一个峰, 只是 $D=1.45$ nm 的峰宽增加, 且峰的最大值趋向于高能量. 文献[4]中提到的能量分布 $g(U)$ 关系曲线呈现三个峰, 并称它预示了由原子构成的不同类型晶体的周围情况. 它的最低能量峰的中心在 U_{id} (理想晶体结合能 $U_{id} = -3.518$ eV/atom), 对应于晶粒内部, 尽管有稍微的畸变, 但基本是单晶体. 第二个峰由晶粒边界贡献得到. 第三个峰是由于晶粒

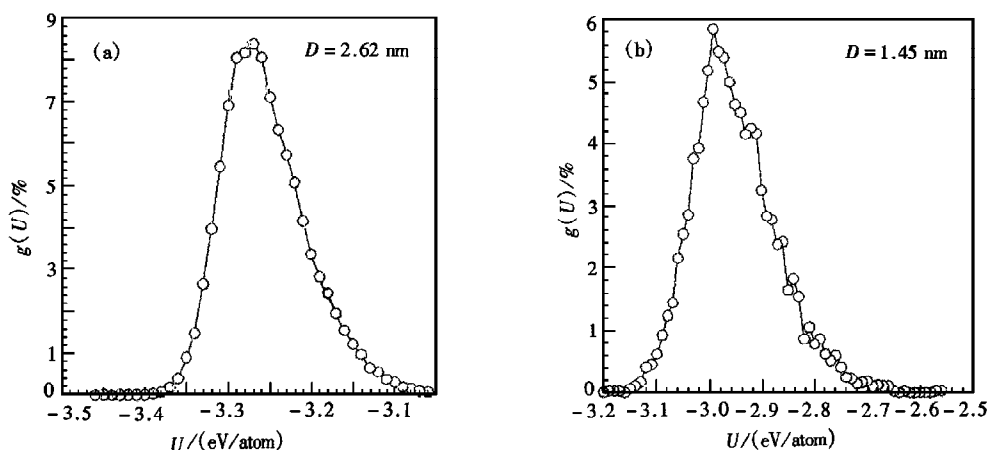


图 3 每个原子能量分布 $g(U)$ 关系曲线

连接处(即 4 个晶粒棱相遇处和 8 个晶粒角相遇点)随晶粒尺寸减小到最小值时, 达到峰面积的完全消失, 说明晶粒边界的重叠, 同时, 剩余的两个峰面积增加. 根据文献[3]表 3 和图 6 以及上面的计算与论述可知, 由于纳米晶体大体积分数的晶界成分, 导致相当数量的错配, 这种错配不仅增加晶界的原子间距, 而且也使应力场向晶粒内延伸. 这样, 虽然晶粒内仍保持晶体点阵, 但点阵已被畸变和膨胀. 即晶粒内的点阵常数和能量不会再是一个常量, 晶粒内原子的能量增加, 并由晶粒区域到晶界有一梯度. 随纳米晶体晶粒尺寸减小, 晶粒内原子与晶界原子的平均能量差别将减小, 亦即纳米晶体有许多高、新性能不只是由于纳米晶体材料有高畸变的大量的晶界成分, 而且晶粒内的畸变也起着与晶界相似的重要作用. 因此, 每个原子的能量分布函数 $g(U)$ 基本归于一个最大值内, 这是与文献[5]中径向分布曲线 RDF 以及图 6 中有关中心层沿 Y 轴每个原子的能量分布曲线相一致. 很明显, 由于在晶粒内与界面中理想晶体堆积的破坏, 甚至在没有任何疏松度的情况下, 这个结果也会单独引起纳米晶体材料密度的减小^[6], 并对晶粒尺寸有很强的依赖性. 图 4 表

明在纳米晶体材料中,每个原子的归一化超过能 $\Delta U/U_{id} = (U - U_{id})/U_{id} = U/U_{id} - 1$ 随晶粒尺寸减小而有明显的提高(图中 U_{id} 为绝对值).这不但表明每个原子超过能在晶粒边界和晶粒连接处有很大的不同,而且晶粒内的原子超过能也在增加.这与表 1 中描述的点阵畸变情况相符合,且与图 3(a)和(b)的能量分布函数一致.所以随晶粒尺寸减小,纳米晶体粒内、晶粒边界处以及晶粒连接处原子的能量都相对地提高.

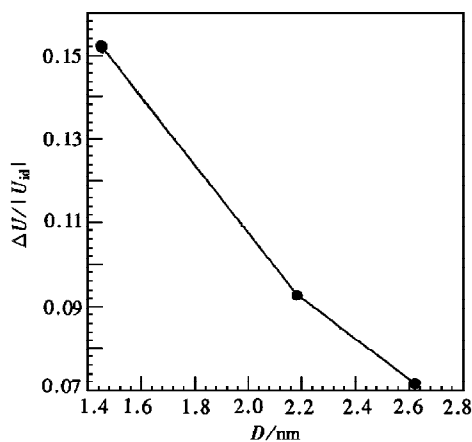


图 4 晶粒尺寸与归一化超过能

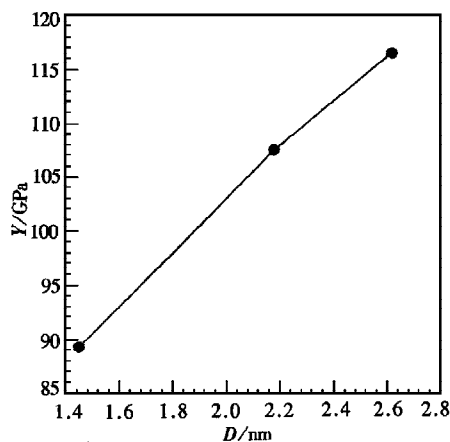


图 5 晶粒尺寸与杨氏弹性模量

有关纳米晶体结合的问题还可以从力的角度,例如从弹性模量来说明.纳米晶体材料的弹性模量常数已被发现减小 30% 或更小.这些结果被认为是在晶界区域由于平均原子间距的增加而导致晶界大的自由体积.在杨氏模量值的减小方面,一些科学工作者还有另外一些解释,认为在样品中存在疏松和裂缝的状态^[7].

图 5 为弛豫后的纳米晶体铜原子根据(16)式计算首先得到的是体积弹性模量 B ,然后再利用(15)式计算得到的是不同晶粒尺寸杨氏弹性模量(其中 $\nu=0.364$).由图 5 数据可明显地看出它与一般多晶体的弹性模量相差很大(一般为 125 GPa),这些值与其他的实验结果符合非常好.当然这主要是由于上述晶界原子间距变大的原因.但是,由上面模拟结果分析可知,纳米晶体晶粒的原子间距同样变大,它对弹性模量减小的影响也不能低估.弹性模量的减小,即材料抵抗弹性变形的能力下降.

4 结 论

1. 纳米晶体材料不只是具有小晶粒尺寸的多晶体.一旦晶粒尺寸和晶界尺寸变成可比较的长度比例,则将出现新的物理效应.

2. 由于大的体积分数的晶界相所产生的应力场,导致纳米晶体材料中晶粒的结构变化还可以表现为晶粒内点阵发生膨胀或畸变.随晶粒尺寸减小,点阵畸变程度增大.由能量分布函数可知,随晶粒尺寸减小,晶界与晶粒结构的区别越来越小.

3. 随晶粒尺寸减小,纳米晶体的弹性模量明显地下降,即材料抵抗外力的能力下降.

因此,提高了诸如纳米陶瓷的低温韧性的可能性.

- [1] G. J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, M. W. Finnis, *Phil. Mag.*, **A56**(1987), 735.
- [2] J. Langfort, *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978), 10.
- [3] 常明、许守廉, 物理学报, **42**(1993), 446 [Chang Ming, Xu Shou-lian, *Acta Physica Sinica*, **42**(1993), 446(in Chinese)].
- [4] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*(Dover, New York, 1990).
- [5] 孙伟、常明、杨保和, 物理学报, **47**(1998), 591 [Sun Wei, Chang Ming, Yang Bao-he, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 591(in Chinese)].
- [6] J. Wang, D. Wolf, S. R. Phillpot, *Phil. Mag.*, **A73**(1996), 528.
- [7] V. Kristic, U. Erb, G. Palumbo, *Scr. Metall. Mater.*, **29**(1993), 1501.

SIMULATION AND DISCUSSION OF THE LATTICE DISTORTION AND ELASTIC MODULUS OF NANOCRYSTALS

CHANG MING YANG BAO-HE

(*Department of Optoelectronics and Information Science,
Tianjin Institute of Science and Technology, Tianjin 300191*)

CHANG HAO

(*Department of Applied Physics, Hefei Institute of Technology, Hefei 230009*)

(Received 29 September 1998; revised manuscript received 30 November 1998)

ABSTRACT

This paper reports a molecular dynamics simulation for atomic structure of copper nanocrystals, in which the grain size and lattice distortion were computed by X-ray diffraction simulation, and the distribution of energy and elastic modulus was calculated. The results show that the lattice distortion was stored not only at grain boundaries but also in the grain. The increase of atomic radius leads to the reduction of the elastic modulus of the nanocrystals.

PACC: 3520Y; 6120