

单晶铜纳米线屈服机理的原子模拟研究*

徐振海 袁林† 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)

(2008 年 11 月 27 日收到, 2009 年 2 月 24 日收到修改稿)

采用分子静力学方法模拟了 100 单晶铜纳米线的拉伸变形过程, 研究了纳米线屈服的机理. 结果表明: 1) 纳米线初始屈服通过部分位错随机激活的 $\{111\} \parallel 112$ 孪生实现, 后继屈服通过 $\{111\} \parallel 112$ 部分位错滑移实现; 2) 纳米线变形初期不同滑移面上的部分位错在两面交线处相遇形成压杆位错, 变形后期部分位错在刚性边界处塞积, 两者都阻碍位错滑移, 引起一定的强化作用.

关键词: 纳米线, 屈服, 位错, 分子静力学

PACC: 6146, 6220F, 6170L, 7115Q

1. 引言

纳米线作为重要的准一维纳米材料, 由于特征尺度在纳米级, 表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应凸显, 使其性能异于常规体材料, 而呈现许多独特的磁、光、电等物理及化学特性, 在未来的磁介质、光学、纳电子器件、纳机电系统 (NEMS) 及纳米传感器中具有广阔的应用前景^[1]. 纳米线的力学性能 (塑性、强度等) 决定其作为结构材料的应用, 并最终影响其构成的纳米器件的功能, 因而迫切要求对其力学行为有充分的认知. 受实验条件和测试技术的限制, 直接对纳米线进行力学实验和测量相当困难^[2], 而基于原子运动描述的原子模拟方法则成为纳米尺度下研究材料结构和性能的有力工具^[3-14]. Diao 等人^[9]发现表面应力引起截面小于 4 nm^2 的 100 Au 纳米线发生相变, 这种相变使构件展现伪弹性行为及形状记忆效应^[10, 11]. 纳米线变形由弹性向塑性的转变, 即屈服行为直接决定其作为构件的稳定性和塑性成形性, 因此备受研究者的关注. 研究表明, 纳米线屈服机理对应变速率敏感, 应变速率较低时屈服由部分位错滑移实现, 较高时变形后期由孪生主导, 极高时晶体转变为非晶^[12-14].

以上对纳米线的研究多采用分子动力学方法, 关注纳米线的动态响应, 温度引起的热振动对结果有重要影响^[15], 而纳米线在 0 K 平衡态下的力学行为研究对于全面理解其性能有重要意义^[16, 17], 特别是其屈服行为. 因此, 本文采用分子静力学方法模拟了 100 单晶铜纳米线的拉伸变形过程, 目的是获得单晶铜纳米线静态下的屈服机理.

2. 计算模型与方法

计算模型选取 $34a[100] \times 12a[010] \times 12a[001]$ 的单晶铜 (a 为晶格常数) 3 个晶向分别记作 X, Y, Z 方向, 共包含 21563 个原子, X 方向两端各取 4 层原子作为刚性边界原子, 其他表面取作自由边界, 即得到一根有限长的正方形截面纳米线.

原子间相互作用由嵌入原子法 (EAM) 势函数^[18]描述, 系统的应力张量^[19]由下式给出:

$$\sigma^{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[- \sum_{i=1}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}} \right], \quad (1)$$

其中, V, N 和 ϕ 分别是系统的体积、原子数和势能, m_i 和 v_i 分别是第 i 个原子的质量和速度矢量, r_{ij} 是第 i 个原子到第 j 个原子的距离矢量, 指标 α 和 β (取值 X, Y, Z) 表示相应量的分量. 鉴于模拟使用

* 国家自然科学基金 (批准号 50705020), 黑龙江省杰出青年科学基金 (批准号 JC-06-07) 和哈尔滨工业大学科研创新基金 (批准号 2008-33) 资助的课题.

† E-mail: yuanlin@hit.edu.cn

的是分子静力学 (1) 式右边括号内的第一项求和为零, 则任一原子所在位置的应力张量由下式给出:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2V_i} \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}}, \quad (2)$$

其中, V_i 是第 i 个原子的体积.

为了描述模型在指定滑移系的分切应力 (resolved shear stress, RSS) 分布, 引入 Schmid 因子张量

$$s^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(n^\alpha t^\beta + n^\beta t^\alpha), \quad (3)$$

其中, n, t 是指定滑移面法向和滑移方向的单位矢量. 则任一原子所在位置的 RSS 由下式给出:

$$\tau_i = \sum_\alpha \sum_\beta \sigma_i^{\alpha\beta} s^{\alpha\beta}, \quad (4)$$

当滑移系中的 RSS 达到临界值时, 晶体开始滑移.

模拟时首先由共轭梯度法将模型自由弛豫到能量最低, 由于表面应力的作用, 模型缩短为 121.8 Å 时达到稳定状态, 然后每一加载步两端刚性边界原子相对位移 $0.15a$ 后固定不动, 再将模型弛豫到能量最低, 如此反复, 直至断裂.

纳米线变形引起的晶体缺陷由原子所属晶体结构类型变化识别, 而晶体结构类型由 Ackland 方法^[20]判定, 其判据是中心原子到配位原子的角度关系.

3. 结果与讨论

图 1 是纳米线拉伸至断裂 (在第 162 加载步) 过程的应力-应变曲线. 纳米线具有大的比表面积使其变形前即存在 0.01 GPa 的拉应力; 在拉伸载荷的作用下, 纳米线首先发生弹性变形, 应力随应变线性增大, 在第 21 步达到峰值 8.1 GPa. 线性拟合此前的数据点, 得到弹性模量约为 88 GPa, 与 Lin 的模拟结果^[21]相近; 在第 22 步应力陡然降低为 1.8 GPa, 表明纳米线发生初始屈服, 之前的应力峰值可看作屈服应力, 而后, 应力又随应变线性增大到某一极值后陡然降低, 表明纳米线弹性变形后再次屈服, 如此反复, 使曲线呈锯齿状.

图 2 是纳米线在第 22 步初始屈服后的表面形貌, 大量的台阶显示在晶体表面, 且关于 $(01\bar{1})$ 晶面对称——原子列从 xy 面上沉陷 (如 MN), 在 xz 面上浮现 (如 KL), 反之亦然. 鉴于这种对称性, 将原子半径适当缩小后, 纳米线构形向 $(01\bar{1})$ 晶面平行投影得到图 3, 图中每一原子列对应于一原子面, 灰色

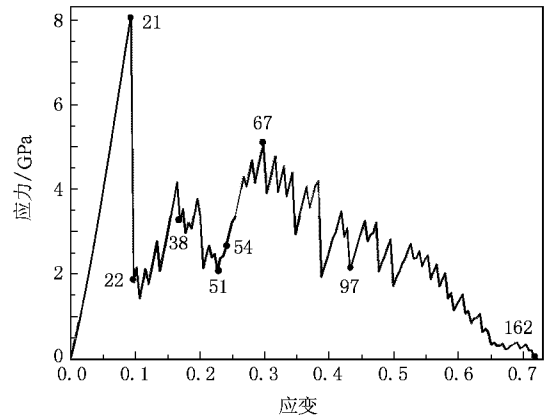


图 1 纳米线拉伸过程的应力-应变曲线 (曲线上数字表示加载步)

和黑色原子分别处于面心立方 (fcc) 和密排六方 (hcp) 结构, 处于其他晶体结构的原子则没有显示, 包括表面原子和图中右上角 R 处的 $[\bar{1}01\bar{1}]$ 取向原子列. 可见 fcc 晶体中出现大量的 (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ hcp 原子面, 两两成对形成孪晶带, 表明纳米线的初始屈服是由孪生引起的.

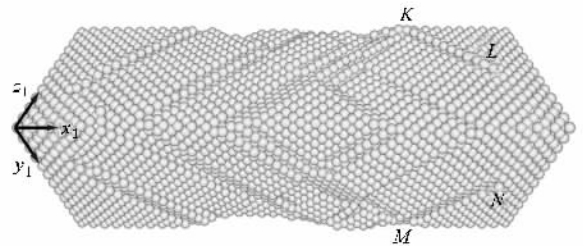


图 2 纳米线初始屈服后的表面形貌 (坐标系: $x_1 = [100], y_1 = [0\bar{1}0], z_1 = [00\bar{1}]$)

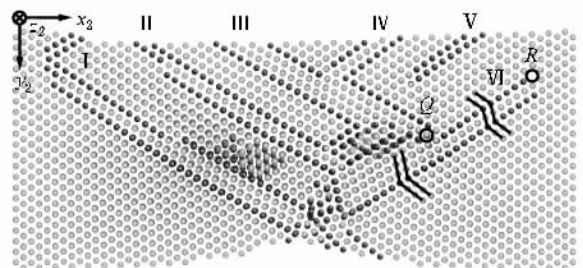


图 3 纳米线初始屈服后形成相互搭接的孪晶带 (原子所属晶体结构: 黑色为 hcp, 灰色为 fcc; 坐标系: $x_2 = [100], y_2 = [0\bar{1}\bar{1}], z_2 = [01\bar{1}]$; 罗马数字标示不同的孪晶带)

为了进一步研究孪生的机理, 将孪晶带 VI 的 4 层 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 原子取出得到图 4 来考察原子的运动情况. 图中虚线右侧原子变形前后没有相对移动, 孪生仅

发生在左侧. c 层原子固定不动, d 层原子可能的运动对应于 $(\bar{1}11)$ 晶面上的 3 个部分位错滑移, 即 $b_1 = a/\sqrt{3}[\bar{1}1\bar{2}]$, $b_2 = a/\sqrt{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 和 $b_3 = a/\sqrt{6}[211]$, 实际运动则取决于孪生前(第 21 步)不同滑移系的 RSS 分布. 由图 5 可知, 在拉伸载荷的作用下, 原子间距在长对角线方向 $[211]$ 晶向增大, 在短对角线方向减小, 加之自由表面和刚性边界的作用, 对于 b_3 , 在刚性边界 FD 附近 RSS 较大(最大值 1.52 GPa); 对于 b_1 , 在自由表面 DE , GH 及长对角线附近 RSS 较大(最大 5.75 GPa), 且平均值显著大于前者; 对于 b_2 , 由于纳米线构形的对称性, 其 RSS 分布与 b_1 时关于长对角线对称. 因此, d 层原子将选 b_1 或 b_2 方向滑移. 图 4 显示 d 层原子实际上从一侧表面萌生 Burgers 矢量为 b_1 的部分位错, 带动其上各层原子一同运动, 由于纳米线尺寸甚小, 不会形成扩展位错即滑移出晶体. 同理, e 层带动其上各层相对 d 层滑移 b_2 , f 层在直线 PQ 左侧部分带动其上各层相对 e 层滑移 b_2 , 结果形成图 2 所示的表面台阶 KL , MN 和图 3 所示 R 处的“未知”晶体结构, 其配位数为 11 (处在 d, e, f 层上的配位原子数分别为 4, 6, 3). 值得注意的是, 常规孪生要求每层孪生面相对于其毗邻面滑移相同的 Burgers 矢量, 即部分位错统一激活(monotonic activation of partials, MAP), 而最近 Wu 等人在纳米晶铜中发现一种新的孪生现象, 提出部分

位错随机激活(random activation of partials, RAP)机理, 即每层孪生面相对于其毗邻面滑移的 Burgers 矢量不相同^[22]. 显然, 这里纳米线的孪生由 RAP 机理实现.

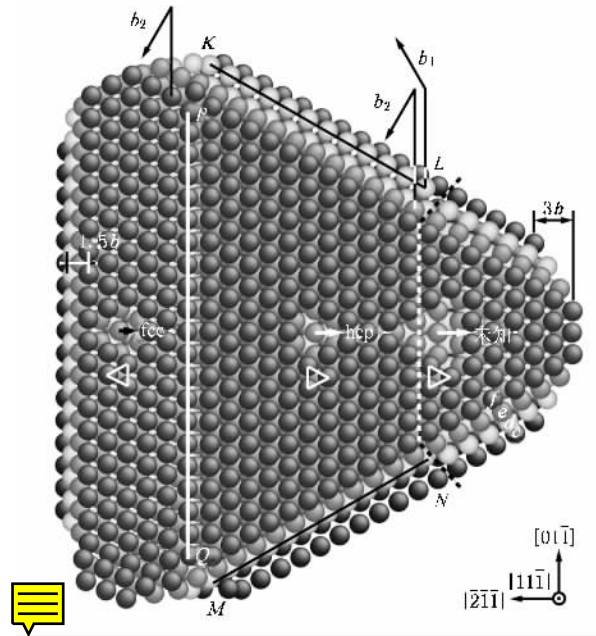


图 4 孪晶带 VI 的部分原子构形. 沿 $[\bar{1}11]$ 晶向 4 层原子依次标记为 $c-f$, 同层原子颜色相同, f, d 对应于图 3 中孪晶带 VI 的上、下孪生面. 左右两端原子未变形前皆处在 (100) 晶面; 上部从原子中心引出的箭头表示 Burgers 矢量(仅指示方向, 长度为显示方便已适当放大); r 层部分原子被去除以利于观察 e 层原子的晶体结构.

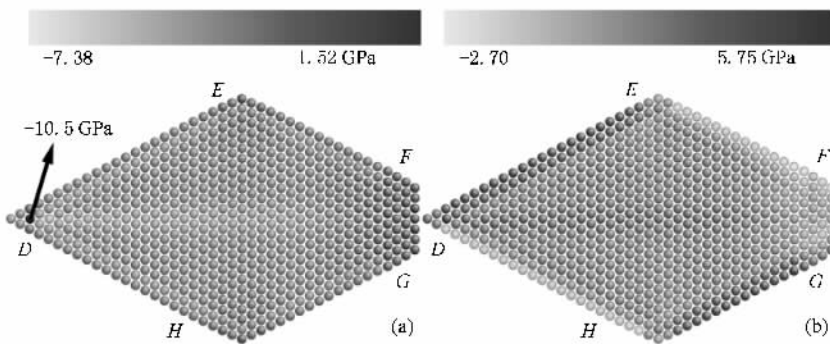


图 5 第 21 步时图 4 中 d 层原子在不同滑移系的 RSS 分布图 (a) 滑移系 $(\bar{1}11)[211]$ (b) 滑移系 $(\bar{1}11)[\bar{1}2\bar{1}]$

注意到图 4 中原子列 PQ 对应于图 3 中 Q 处, 为孪晶带 VI, III 交汇处 $(\bar{1}11)$ 滑移面上的部分位错 b_2 与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面上的部分位错 $a/\sqrt{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 在这里相遇, 发生反应

$$\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] = \frac{a}{3}[\bar{1}00], \quad (5)$$

形成 (011) 晶面上的压杆位错以降低应变能, 由于其

不可运动性, 阻碍了原部分位错的扩展, 使孪晶带 III 终止于孪晶带 VI 的一孪生面, 而不能穿越, 形成搭接的结构, 呈现强化作用; 但在第 38 步 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面上的部分位错 $a/\sqrt{6}[\bar{1}1\bar{2}]$ 形核, 与压杆位错反应

$$\frac{a}{3}[\bar{1}00] + \frac{a}{6}[\bar{1}1\bar{2}] = \frac{a}{6}[\bar{1}1\bar{2}], \quad (6)$$

形成 $(\bar{1}11)$ 滑移面上的部分位错, 压杆位错消失, 原

被阻碍位错可继续滑移。

综上所述,纳米线通过部分位错随机激活的 $\{111\}$ 112 孪生初始屈服,形成相互搭接的孪晶带,继续观察拉伸过程中原子构形演化可知,后继屈服时,新的 $\{111\}$ 112 部分位错在孪晶带内部形核,与之前的部分位错构成全位错,滑移出晶体,使孪晶带的宽度变窄直至消失,在孪生面外侧形核,则使孪晶带变宽;在其他区域形核,则形成内禀层错。由于同时开动的部分位错不在相互毗邻的滑移面,所以变形不是孪生。在第 38—51 步,孪晶带 I, IV—VI 相继消失,在第 54 步孪晶带 II, III 贯穿整个晶体,由于没有压杆位错的束缚,应力降到较低的水平。随着

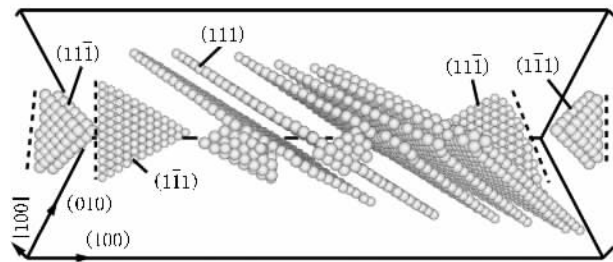


图 6 纳米线在第 67 步时的原子构形透视图(仅显示 hcp 原子,虚线标示位错线位置)

应变增加,部分位错在 $(1\bar{1}1)$ 与 $(11\bar{1})$ 晶面形核趋势加剧,由于刚性边界原子的约束,位错滑移终止于边界附近(如图 6 所示),引起应力的升高,随后被阻止的位错只能反向滑移出表面,但同时边界附近又有新的位错塞积,如此反复,直至第 97 步纳米线颈缩已十分严重,位错滑移仅局限于颈缩处,应力逐渐减小,直至断裂。

4. 结 论

本文采用分子静力学方法模拟了 100 单晶铜纳米线的拉伸变形过程,通过应力-应变关系的分析和原子构形变化的观察,研究了纳米线屈服的机理。结果表明:1) 纳米线初始屈服通过 $\{111\}$ 112 孪生实现,由于其构形的对称性,孪生时每层孪生面相对于其毗邻面滑移可选两个不同方向的 Burgers 矢量,即部分位错随机激活;而后继屈服则通过 $\{111\}$ 112 部分位错滑移实现。2) 纳米线初始屈服后在内部形成相互搭接的孪晶网络,不同滑移面上的部分位错在两面交线处相遇形成压杆位错,变形后期部分位错在刚性边界处塞积,两者都阻碍位错滑移,引起一定的强化作用。

[1] Sarkar J, Khan G, Basumallick A 2007 *Bull. Mater. Sci.* **30** 271
 [2] Wu B, Heidelberg A, Boland J J 2005 *Nat. Mater.* **4** 525
 [3] Zhang K W, Meng L J, Li J, Liu W L, Tang Y, Zhong J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4347 (in Chinese) [张凯旺、孟利军、李俊、刘文亮、唐 翌、钟建新 2008 物理学报 **57** 4347]
 [4] Zhou G R, Gao Q M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1499 (in Chinese) [周国荣、高秋明 2007 物理学报 **56** 1499]
 [5] Yang Q L, Zhang G C, Xu A G, Zhao Y H, Li Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 940 (in Chinese) [杨其利、张广财、许爱国、赵艳红、李英骏 2008 物理学报 **57** 940]
 [6] Cao L X, Wang C Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 413 (in Chinese) [曹莉霞、王崇愚 2007 物理学报 **56** 413]
 [7] Liu X M, Liu Z L, Nie J F, You X C, Zhuang Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1849 (in Chinese) [刘小明、柳占立、聂君峰、由小川、庄 茁 2009 物理学报 **58** 1849]
 [8] Wu H A, Ni X G, Wang Y, Wang X X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1412 (in Chinese) [吴恒安、倪向贵、王 宇、王秀喜 2002 物理学报 **51** 1412]
 [9] Diao J K, Gall K, Dunn M L 2003 *Nat. Mater.* **2** 656
 [10] Lao J J, Moldovan D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 0931089

[11] Ji C J, Park H S 2007 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **4** 578
 [12] Diao J K, Gall K, Dunn M L 2004 *Nano Lett.* **4** 1863
 [13] Lin Y C, Pen D J 2007 *Nanotechnology* **18** 395705
 [14] Peng C X, Wang L, Zhang Y N 2007 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **23** 517
 [15] Wang D X, Zhao J W, Hu S, Yin X, Liang S, Liu Y H, Deng S Y 2007 *Nano Lett.* **7** 1208
 [16] Wen Y H, Shao G F, Zhu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1013 (in Chinese) [文玉华、邵桂芳、朱梓忠 2008 物理学报 **57** 1013]
 [17] Zhang Y, Zhang J H, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7094 (in Chinese) [张 杨、张建华、文玉华、朱梓忠 2008 物理学报 **57** 7094]
 [18] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
 [19] Zimmerman J A, Webb III E B, Hoyt J J, Jones R E, Klein P A, Bamnann D J 2004 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** S319
 [20] Ackland G J, Jones A P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 054104
 [21] Lin Y C, Pen D J 2007 *Mol. Simul.* **33** 979
 [22] Wu X L, Liao X Z, Srinivasan S G, Zhou F, Lavernia E J, Valiev R Z, Zhu Y T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 095701

Atomistic simulation of yield mechanism of single crystal copper nanowires^{*}

Xu Zhen-Hai Yuan Lin[†] Shan De-Bin Guo Bin

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

(Received 27 November 2007 ; revised manuscript received 24 February 2009)

Abstract

Molecular statics simulation was used to study the yielding mechanism of 100 oriented single crystal copper nanowires under tension. The results show that , the yield of nanowires is initially realised via $\{111\}112$ twinning from random activation of partials , and subsequently via slip of $\{111\}112$ partial dislocation ; in addition , the partial dislocations on different planes successively slip and meet to form stair-rod dislocation at the initial stage of plastic deformation , while some partial dislocations are piled up near the rigid boundary at the later stage of plastic deformation , both of which hinder dislocation slip , resulting in strengthening of the single crystal copper nanowires.

Keywords : nanowire , yield , dislocation , molecular statics

PACC : 6146 , 6220F , 6170L , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50705020) , the Excellent Youth Foundation of Heilongjiang Scientific Committee , China (Grant No. JC-06-07) , and the Natural Scientific Research Innovation Foundation in Harbin Institute of Technology (Grant No. 2008.33).

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