

文章编号: 1000-0887(1999) 05\_0525\_06

# 纳米晶体弹性模量的模拟研究<sup>\*</sup>

孙 伟, 常 明, 杨保和

(天津理工学院, 天津 300380)

(王彪推荐)

摘要: 通过分子动力学(MD)方法模拟纳米晶体(1~3nm)的结构, 并对模拟的结果进行了 X 射线衍射的点阵常数、结合能及弹性模量等模拟计算。结果表明纳米晶体无论是晶界和晶粒都与传统的粗晶粒晶体材料没有根本的区别, 只是由于晶粒尺寸变小以及晶界的体积分数等的作用而导致诸如弹性模量大幅度减少等一系列不同性能

关键词: 分子动力学(MD); 纳米晶体材料; X 射线; 弹性模量

中图分类号: O313 文献标识码: A

## 引 言

自 80 年代初由德国科学家 H. Gleiter 教授提出纳米晶体的概念以来, 世界各国先后对这种新材料给予极大的关注。特别是近年来, 关于纳米晶体的研究与日剧增, 纳米晶体不仅成为材料科学和凝聚态物理领域中的热点, 而且也是在许多领域亟待开发的高科技, 越来越多的工作表明纳米晶体材料对新材料的设计与发展, 以及人们对固体材料本质结构性能的认识都具有十分重要的价值。

如何在原子和纳米尺度上阐述纳米材料结构与性能的关系是材料科学和凝聚态物理领域当前所面临的首要解决的问题。但是要解决此问题, 首先应确定纳米晶体材料的结构。晶粒的细化导致结构内有序区域范围缩小, 界面原子增多, 缺陷密度增加。早期的科学工作者得出结论, 纳米晶体材料晶界的结构与传统的粗晶粒材料是十分不同的。最近也有些研究表明, 纳米晶体材料的晶界与传统粗晶粒材料没有根本的不同。

现在, 人们已经把“计算机模拟”看成自然科学在“实验”和“解析理论”以外的第三分支。使用计算机作为科学研究的工具使科学工作者能够以一种同传统方法稍微不同的方式提出问题 and 解决问题。它能够同前两种传统的方法互相补充。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; 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。

为了进一步对纳米晶体的结构以及性能进行研究, 我们采用了分子动力学(MD)计算机模

\* 收稿日期: 1997\_10\_07; 修订日期: 1998\_04\_10

基金项目: 天津市自然科学基金项目

作者简介: 孙伟(1953~), 女, 讲师, 教研室主任, 已发表论文 10 篇。

拟, 由于分子动力学方法是原子级别上的计算机模拟技术, 所以它符合实际微观结构, 因此模拟结果准确可靠, 从而愈来愈受到人们的重视。但以往由于微机的容量以及运算速度的限制, 不能够完全准确地模拟纳米晶粒的实际尺寸。微机硬件的发展以及软件的不断改进使得实际模拟成为可能。

工程上, 弹性模量是度量材料刚度的系数或表征金属材料对弹性变形的抗力。其值愈大, 则在相同应力下产生的弹性变形愈小。为了计算一些构件的挠度, 以及为了防止机器零件因过量弹性变形而造成失效, 我们需要知道材料的弹性模量。因此, 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, 还将对纳米陶瓷材料塑性的产生和韧性的提高提供可靠的理论基础。

## 1 模拟计算的原理及方法

MD 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:

$$U_{\text{tot}} = U_N + U_P, \quad (2)$$

其中,  $U_{\text{tot}}$  为原子在位置  $R_i$  的总势, 其中  $U_N$  为多体势,  $U_P$  为传统的对势, 并有:

$$U_N = -A f(\rho) \quad (f(\rho) = \rho^{1/2}), \quad (3)$$

$$\text{其中} \quad \rho = \sum \phi(R_i) \quad (i \neq 0), \quad (4)$$

$$\text{以及} \quad U_P = \frac{1}{2} \sum V(R_i) \quad (i \neq 0), \quad (5)$$

同时

$$\left. \begin{aligned} \phi(r) &= (r-d)^2 + \beta(r-d)^3/d \quad (r \leq d), \\ \phi(r) &= 0 \quad , \text{讲} \quad (r > d), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$(a < d < \sqrt{2}a \quad a \text{ 为晶体点阵常数})$ ,

以及

$$\left. \begin{aligned} V(r) &= (r-c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2) \quad (r \leq c), \\ V(r) &= 0 \quad (r > c), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

其中  $c$  类似于  $d$ , 以及  $A, \beta, c_0, c_1, c_2$  等参看文献[1]。

从(2)~(7)式可知, 原子间结合能是原子间距离的函数。我们知道, 原子间结合力为结合能的一次导数, 即  $f = dU/dr$ , 而结合能的二次导数  $(d^2U/dr^2)_{r=r_0}$  是原子结合力曲线在  $r_0$  处

的斜率,  $2r_0$  等于晶体在  $0K$  时的平均原子间距。对一定晶体材料来说, 它是一个恒量, 即材料的弹性模量。对于体积弹性模量  $B$  有:

$$B = - V(dP/dV) = V(d^2U/dV^2)_{r_0},$$

其中  $V$  为元胞体积,  $P$  为压强。利用 Wigner-Seitz 的元胞法可知体心立方 bcc 结构只包含一个原子, 它的元胞是一个 12 面体元胞, 中心有一个原子, 8 个六角形平面是中心原子和 8 个最近邻原子的连线的垂直平分面, 4 个正方形平面是中心原子至次近邻的原子连线的垂直平分面。这个多面体可近似看作球体, 以  $r_s$  代表和多面体同体积的球体半径。整个晶体就是这种多面体的堆积, 所以  $4/3\pi r_s^3$  就是一个原子的体积。 $r_0$  是使  $U(r_s)$  为极小值时的  $r_0$  值, 即  $(dU/dr_s)_{r_0} = 0$ , 所以有:

$$B = r_s(12\pi)d/dr_s(1/r_s^2 dU/dr_s)_{r_0} = 1(12\pi r_s)(d^2U/dr_s^2)_{r_0}.$$

由于材料的弹性模量是从力的角度来反映原子间结合力的量, 原子结合力越大, 弹性模量也越大。弹性模量还可看作是原子离开平衡位置时所需要的功。

对于我们采用的多体势函数来说, 体积弹性模量  $B$  有:

$$B = 1/(12\pi r_s)d^2U_{tot}/dr^2. \tag{8}$$

因为,  $dU_N/dr = (-A\rho^{1/2})' = -1/2A\rho^{-1/2} \sum \Phi(r),$  (9)

所以,  $d^2U_N/dr^2 = -1/2A\rho^{-1/2}(\sum \Phi''(r) - 1/2A\rho^{-1} \sum \Phi^2(r)),$  (10)

同理有:  $d^2U_P/dr^2 = V''(r),$  (11)

因此,  $B = 1/(12\pi r_s)d^2U_{tot}/dr^2 =$   
 $1/12\pi r_s(-1/2A\rho^{-1/2}(\sum \Phi''(r) - 1/2A\rho^{-1} \sum \Phi^2(r)) + V''(r)),$  (12)

又由于弹性模量  $E$  和体积弹性模量  $B$  有关系  $E = 3(1-2\nu)B$ ,  $\nu$  为泊桑比。由此我们可以模拟计算出工程上的弹性模量。

本文模拟的纳米晶体采用体心立方铁的多晶体, 即所有原子位于晶格而形成晶粒成份, 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 1nm, 1.6nm, 2.2nm, 2.8nm。计算胞内的原子为 2500, 10000, 23000, 45000 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  $\tau$ ,  $\tau = 1.0 \times 10^{-14}s$ , 一般取时间步长为  $\Delta t = 0.3\tau$ 。

为了测定计算弛豫后纳米晶体的点阵常数等结构参数, 我们采用了 X 射线散射理论的方法。其中 X 射线散射强度由下式决定:

$$I(s) = \left| \sum_{j=1}^N \exp[2\pi i(r \cdot s)] \right|^2, \tag{13}$$

$N$ : 系统中原子的数目,  $s$ : 散射矢量,  $r$ : 原子  $j$  的坐标,  $|s| = 2\sin\theta/\lambda$ ,  $\lambda$ : 为辐射波长。

为了简便本文采用  $I(2\theta)$  来表示不同纳米晶体的 X 射线衍射图谱,  $\theta$ : 衍射角测量点阵常数  $a$  的公式为:

$$a = \lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} / (2\sin\theta) \tag{14}$$

## 2 模拟结果和讨论

图 1 是晶粒尺寸为 2.2nm 弛豫前和弛豫后某层原子的排布及取向关系图。图 2 是由弛豫

后达到平衡后, 晶粒尺寸 1.6nm 的纳米晶体材料根据(13)式计算的 X 射线衍射图谱, 从图中各峰可看出, 不仅晶粒内部呈有序状态, 而且晶界也呈短程有序<sup>[2]</sup>. 从中还可得到有关弛豫后纳米材料的点阵常数以及微观应力等信息. 纳米晶体材料的弹性模量常数已被发现减少 30% 或更少. 这些结果被解释为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<sup>[3]</sup>. 在弹性模量值的减少方面, 一些科学工作者解释为在样品中疏松的级别和裂缝的状态<sup>[4]</sup>. 图 3 就是由弛豫后的纳米晶体根据公式(12)和关系  $E=3(1-2\nu)B$  计算得到的不同晶粒尺寸的弹性模量, 由图中的数据可明显地看到它与一般多晶体的弹性模量相差很多(一般为 210Gpa), 这些值与其他的实验结果符合的非常好.

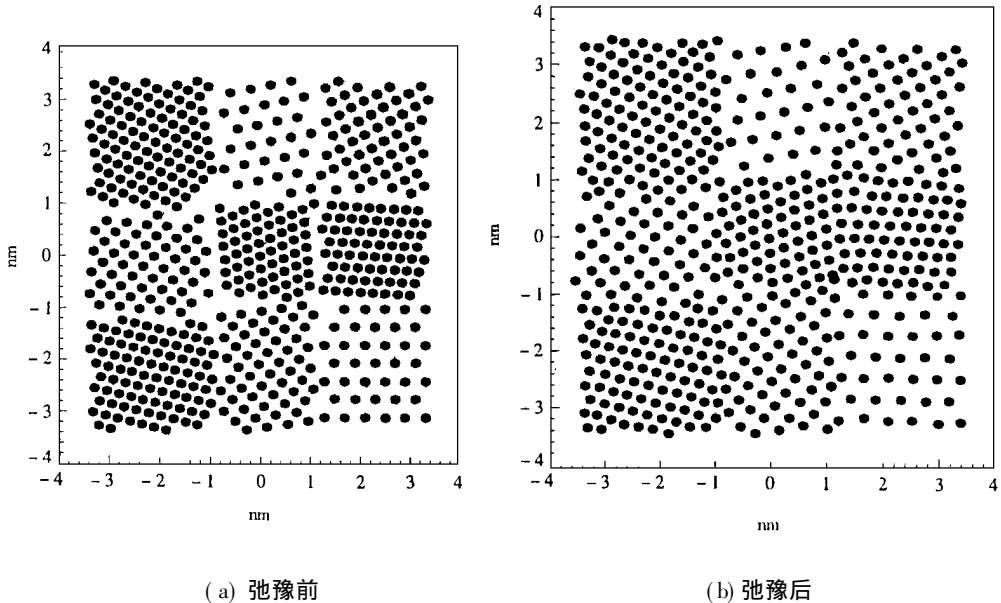


图 1 晶粒尺寸 2.2nm 的纳米晶体中几层原子的排布取向关系

表 1 不同晶粒尺寸的纳米晶体材料模拟计算的有关数据

晶粒尺寸 $G/\text{nm}$	衍射角* $\theta/\text{deg}$	点阵常数 $\text{nm}$	增长率 $\Delta a$	增长率 $\Delta V$	能量 $U^{**}$ $\text{ev/atom}$	能量变化 $\Delta$ $\text{ev/atom}$
1	28.702	0.338	0.179	0.64	-3.09	1.19
1.6	28.535	0.320	0.116	0.39	-3.58	0.70
2.2	29.968	0.312	0.088	0.29	-3.74	0.54
2.8	30.426	0.304	0.061	0.19	-3.84	0.44

\* 由(200)晶面模拟计算, \*\* 参考文献[1],  $U = -4.28\text{ev/atom}$

表 1 中分别是由 1nm、1.6nm、2.2nm、2.8nm(200) 晶面衍射峰计算得到的衍射角、点阵常数以及纳米晶体材料能量等信息. 由表中可明显地看出, 随着晶粒尺寸的减小, 衍射角  $\theta$  角下降. 由公式(14)可知, 如  $\theta$  角下降, 那么点阵常数  $a$  增加. 由于  $\Delta a$  ( $\Delta a = a/a_0 - 1$ ,  $a_0$  为完整晶体的点阵常数,  $a_0 = 0.28665\text{nm}$ ,  $a$  为弛豫后纳米晶体点阵常数) 很大, 将导致原子体积增长率  $\Delta V$  ( $\Delta V = a^3 - a_0^3$ ) 也很大. 由于  $P = - (dU/dV)$ , 所以外界压力将对纳米材料起到一定的影响, 即  $P\Delta V$  将在自由能里发挥重要作用. 例如, 使用扫描隧道显微镜 (STM) 的结果必须要小心, 这是由于纳米晶体的能量高, 在被测量时, STM 针尖的高隧道电流密度触发晶体, 破

坏了纳米晶体的晶粒与晶界力的平衡, 促使原子移动, 以达到晶粒间相互作用力新的平衡, 从而得到一个新的低能量的重排结构。这不仅影响测量工作的准确性, 而且对纳米晶体材料本身起到不良的作用。同时, 也表明  $\Delta a$  或  $\Delta V$  是描述材料力学性能的重要参数。

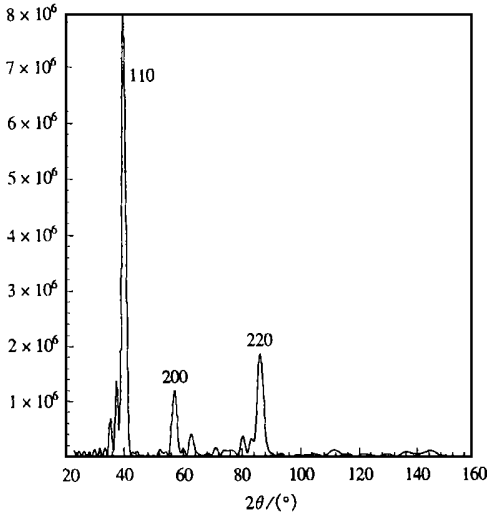


图2 晶粒尺寸 1.6nm 的 X 射线衍射图谱

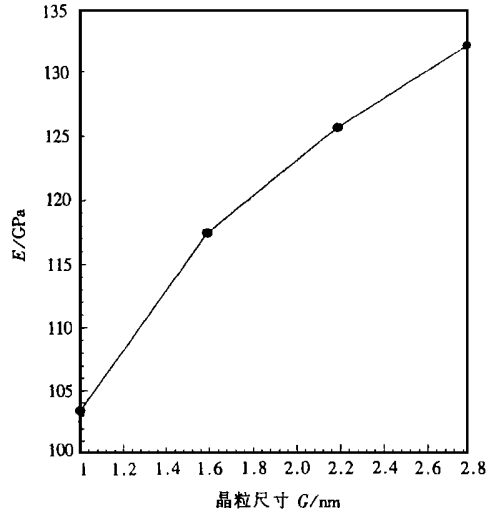


图3 晶粒尺寸  $G/\text{nm}$  与弹性模量  $E/\text{GPa}$  的关系曲线

由图 4 的关系曲线可充分说明, 随着晶粒尺寸的降低, 即随着点阵常数或原子体积的增加, 导致纳米晶体材料对弹性形变能力的降低。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而知, 纳米晶体晶粒的原子间距同样变大, 它对弹性模量减少的影响也是不能低估的。弹性模量的下降, 即材料抵抗外力的能力下降, 上述的结构重排现象充分地说明了这个问题。

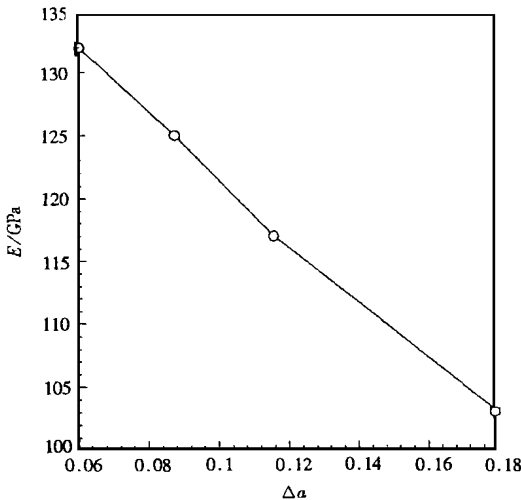


图4 弹性模量与  $\Delta a$  的关系曲线

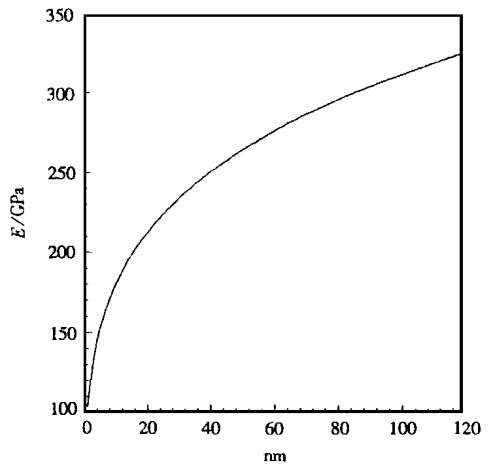


图5 几何回归的关系曲线

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。由表中可看出随着晶粒尺寸的减小,纳米晶体的结合能数值减小,也就是说它的结合比较弱。表中也很明显地说明,随晶粒尺寸的减小,结合能变化的幅度  $\Delta U$  为 0.44~ 1.19eV。这说明纳米晶体的高能量组成,但从上面分析的结果可知,这种高能量的组成,不只是由于纳米晶体材料有高畸变的大量的晶界成分的原因,而且晶粒内的畸变也起着与晶界相似的重要的作用。所以说,随着晶粒尺寸的减小,纳米晶体中的原子的能量相对地高,因此,这种结构是不稳定的。

我们根据最小二乘法回归不同类型的拟合曲线。从拟合的曲线结果来看,用几何回归比直线与指数回归的要好。回归方程  $Y = 103.9X^{0.235}$ ,图 5 即为此方程的关系曲线。由图中可粗略地说明,纳米晶体材料的结构与一般粗晶粒晶体没有质的区别,只是量的变化。

### 3 结 论

1) 无论是晶粒与晶界都和传统的粗晶粒材料没有本质的区别,只是由于晶界的体积分数的不同,由此纳米晶体材料产生一系列优于传统的多晶体材料的物理与力学性能。也就是说,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,则新的物理效应将出现。

2) 纳米晶体材料的弹性模量不但与原子间距有关,也与原子间作用力即原子间的结合的强弱有关。

3) 随着晶粒尺寸的减小,纳米晶体的弹性模量明显地下降,即材料抵抗外界力的能力下降。因此,提高了诸如纳米陶瓷的强度和韧性的可能性。

### 参 考 文 献

- [1] Finnis M W, Sinclair J E. A simple empirical N\_body potential for transition metals[J]. Phil Mag, 1984, A50(1): 45~ 55.
- [2] Finnis M W, Sinclair J E. A simple empirical N\_body potential for transition metals(Erratum)[J]. Phil Mag, 1986, A53: 161.
- [3] 常明,孙伟等.模拟纳米晶体、原子分布及 X 射线散射理论图案[J].物理学报,1997,46(7): 46~ 47.
- [4] Krstic V, Erb U, Palumbo G. Sci Metall Mater, 1993, 29: 1501.

## Simulation and Study of the Modulus of Elasticity of Nanocrystalline Materials

Sun Wei, Chang Ming, Yang Baohe

(Tianjin Institute of Science & Technology, Tianjin 300380, P R China)

**Abstract:** In this paper a molecular dynamics simulations for atomic structure of nanocrystals(1\_3nm) by which the lattice parameter of X-ray diffraction are provided, cohesive energy and modulus of elasticity were computed. The results show that the structure of grain and grain boundaries in the same in both nanocrystal and coarse grain materials. The decrease of grain size and the increase volume fraction of grain boundaries lead to a series of different features, the modulus of elasticity of nanocrystalline materials have been found to be much reduced.

**Key words:** molecular dynamics; nanocrystal; X-ray; modulus of elasticity