论文

银纳米线初始结构对拉伸形变和断裂分布的影响

赵健伟^{1*}, 李韧², 程娜¹, 侯进²

1. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 中澳先进材料与制造研究院, 嘉兴 314001;

2. 西南交通大学信息科学与技术学院, 成都 610031

* E-mail: jwzhao@mail.zjxu.edu.cn

收稿日期: 2017-03-02; 接受日期: 2017-10-16; 网络出版日期: 2017-11-08

摘要 采用分子动力学方法模拟了4种初始结构的银纳米线沿[111]晶向拉伸的行为. 考察了初始结构对位错产生和发展的影响, 并进一步讨论其与最终断裂位置分布的关系. 结果显示, 单晶银纳米线的初始位错产生于表面并向两端发展, 滑移面到达固定层后受阻, 产生反射. 应力持续集中于纳米线两端, 进而产生颈缩, 并最终导致在两端近似对称的断裂分布. 与其相比, 单孪晶界阻碍滑移发展, 缩短了塑性形变的过程. 位错在孪晶界迅速聚集形成局域熔融团簇, 进而形成颈缩, 而体系的其他位置则没有足够的应变响应时间, 因此断裂集中在孪晶界, 并呈理想的高斯分布. 相对能量较高的小尺寸缺陷对纳米线初始位错的产生和发展无明显影响, 仅在形变中期起到加强作用. 单晶中的小尺寸缺陷没有改变应力分布, 其对断裂分布的相对峰高略有影响. 含缺陷的孪晶纳米线中, 两者相互作用加强了应力集中, 使最终断裂位置分布的半峰宽变窄. 不同初始结构对金属纳米线的影响呈多样性, 其相互作用的强弱也与具体微结构密切相关.

关键词 分子动力学, 银纳米线, 孪晶界, 缺陷, 断裂位置分布

1 引言

器件的微小型化对材料的稳定性和可靠性提出了更高的要求. 材料的形变与失效机理的研究对于避免失效的发生具有重要意义. 金属纳米线作为基本的模型体系, 其初始结构与形变之间的关系已开展了大量的基础研究.

因初始结构不同, 金属纳米线展现了性质上的差异. 孪晶界和缺陷作为金属材料中的特殊微结构得到了广泛的关注. 共格孪晶界是一种特殊的低能态晶界, 其两侧晶体以此对称, 构成镜面关系. 该晶面无畸变, 能量低, 结构稳定, 对形变的影响在于其可有效地阻

碍位错运动. 孪晶界上由于位错引起应力集中, 在持续外应力下, 局域应力随着位错的持续堆积而增大; 当局域应力足够大时, 新的位错又从相邻晶粒内产生, 孪晶界处应力得以释放^[1]. 位错和孪晶界的作用复杂, 当位错穿过孪晶界时, 根据入射位错的性质和类型, 在孪晶界上可产生可滑移位错、固定位错、相邻孪晶内的层错等^[2], 并使共格关系逐步破坏^[3,4]. 从本质上而言, 孪晶界主要是对位错和滑移的动态演化产生制约作用. 与此对照, 材料内部的缺陷空洞是一个局域的高能结构. 缺陷内表面原子因低配位数而具有高势能, 并进一步可转化为初始动能. 因此缺陷可以直接在位错的产生和滑移的发展过程中起到作用. 存在高

引用格式: 赵健伟, 李韧, 程娜, 等. 银纳米线初始结构对拉伸形变和断裂分布的影响. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 143–153

Zhao J W, Li R, Cheng N, et al. The influence of the initial structure in the silver nanowire on the deformation mechanism and the distribution of the breaking positions (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 143–153, doi: [10.1360/N092017-00064](https://doi.org/10.1360/N092017-00064)

能缺陷的材料中, 位错不总是产生于表面, Meyers等人^[5]在快速压缩铜晶粒实验中观测到孔洞附近有位错生长, 并且铜晶界附近的孔洞发射出许多滑移带. Silva等人^[6]利用分子动力学模拟了金纳米线的形变和断裂的过程, 发现形变过程中的高能不稳定缺陷会形变分裂成多个相对稳定的小缺陷从而造成纳米线的颈缩.

以往的研究多集中在缺陷对初始位错的产生, 孪晶界对滑移发展的影响. 然而材料的断裂失效是制约器件应用的关键. 孪晶界和缺陷与断裂位置的关系尤为重要, 如果能够掌握最终的断裂位置与初始结构之间的关系, 则可以优化材料结构或者对材料最易断裂部位加固以延长器件寿命.

以往研究表明, 纳米材料的很多性质均表现出统计分布的特征, 如纳米结的电导^[7], 单原子线的形成^[8], 特别是纳米线的最终断裂位置^[9]. 因此, 单次测量很难给出准确而全面的结果, 系统研究需要大量的样本统计. 在这一点上理论模拟有着实验无法替代的优势. 分子动力学模拟^[10-13]计算效率高, 所含信息丰富, 近年来在材料模拟领域得到广泛的应用. 我们之前的研究发现, 拉伸速度和缺陷率之间存在竞争关系, 形变速率低于 $1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 时2%的原子缺陷率就能改变断裂位置的分布; 形变速率高于 $5.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 时, 金属材料受强烈的对称冲击影响, 因此10%的缺陷率对断裂位置分布的影响也不明显^[14].

孪晶界和缺陷是两类具有代表性的微观结构. 孪晶界未额外增加体系的势能, 但是改变了晶体排布的周期结构^[1,2], 缺陷周边为低配位原子, 增加了体系的初始能量^[6]. 为了深入了解其对纳米线形变和断裂分布的影响, 本文开展了系统的分子动力学模拟. 研究结果不仅具有科学意义, 对器件设计与优化, 特别是避免器件失效也具有参考价值.

2 模型建立与计算方法

本文建立了4个轴向为[111]晶向的面心立方(FCC)结构的长方体单晶银纳米线, 尺寸为 $6.54 \text{ nm} \times 5.73 \text{ nm} \times 22.09 \text{ nm}$, 侧面为{110}和{112}晶面, 长轴定为z方向, 如图1所示. 其中, 模型1为单晶银纳米线(S-NW); 模型2为含缺陷的银纳米线(NW-V), 由模型一中间去除6个原子, 包含一个直径为0.2 nm的球形孔洞构成; 模型3为孪晶银纳米线(T-NW), 孪晶界

图1 (网络版彩图)沿[111]晶向的Ag纳米线初始构型, 其中S-NW为单晶银纳米线, NW-V为含缺陷单晶纳米线, T-NW为孪晶纳米线, T-NW-V为含缺陷孪晶纳米线

位于纳米线中间; 模型4为含缺陷的孪晶银纳米线(T-NW-V), 为模型2和3的复合结构. 体系总原子数约为5.7万.

采用嵌入原子势(Embedded-atom Method, EAM)^[15]来描述原子间相互作用, 该方法基于密度泛函思想, 考虑到某原子的原子核除了受到周围其他原子核的排斥作用外, 还受到该原子的核外电子及其周围其他原子产生的背景电子的静电相互作用. 采用Johnson^[16-18]发展的EAM势的表达形式, 所有原子组成的体系总能量是

$$E = \sum_i F_i(\rho_i(r_i)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}). \quad (1)$$

这一形式的EAM势较好地描述了存在缺陷时的金属原子间的相互作用力, 其中 $\phi(r_{ij})$ 是原子核之间的两体作用对势, F_i 是把原子 i 嵌入电子密度为 ρ_i 的位置处需要的能量, ρ_i 为体系中其他原子在 i 原子处产生的局域背景电子密度. 体系处在恒定温度150 K下, 用校正因子^[19]标定体系温度. 为模拟纳米材料的真实工作条件, 体系采用自由边界^[20]. 邻近列表的建立采用Cell-linked^[21]和Verlet^[22,23]列表结合的方法. 运动方程的积分用半步跳蛙法^[24,25], 时间步长为2.5 fs. 在晶体形变研究中, 已开发了多种识别局部晶序的方法. 在FCC晶位中, 位错原子的配位数为8, 与体心立方(HCP)原子配位数相同, 但与体相原子配位数12差距明显, 因此利用配位数分析^[26]可以清晰了解位错原子数量在拉伸过程中的变化. 所研究的体系中, 拉伸应力是

在拉伸(z)方向上对 xy 平面上的所有原子求平均. 平均应力采用维里公式展开如下^[27]:

$$\sigma_{\alpha}^{zz} = \frac{1}{\Omega_{\alpha}} \times \left\{ -m_{\alpha} v_{\alpha}^z v_{\alpha}^z + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} \left[\frac{\partial \phi}{\partial r_{\alpha\beta}} + \left(\frac{\partial F}{\partial \rho_{\alpha}} + \frac{\partial F}{\partial \rho_{\beta}} \right) \frac{\partial f}{\partial r_{\alpha\beta}} \right] \frac{r_{\alpha\beta}^z r_{\alpha\beta}^z}{r_{\alpha\beta}} \right\}, \quad (2)$$

其中, σ_{α}^{zz} 是原子 α 在 zz 方向上的张量; Ω_{α} 是原子 α 的平均体积; m 是原子的质量; v_{α}^z 是原子 α 在 z 方向上的速度. ϕ , F 和 ρ 是EAM 势中的参数, 分别对应于对势、嵌入能、所有其他原子在原子 α 或 β 处的电子密度、及原子 α 或 β 在与其中心距离为 $r_{\alpha\beta}$ 处的电子密度.

样品拉伸前, 每个体系在给定温度下自由弛豫以释放内部应力. 结果表明5000步后体系的能量即达到稳定. 为了保证应力释放充分, 每个体系弛豫时间均大于15000步, 以达到平衡状态. 每个体系包含300个样本, 每个样本的弛豫时间彼此相差200步以上. 因此各样本之间彼此独立, 具有随机特征. 样本少于200时, 统计分布峰不明显; 而过多的样本对统计峰改善不大, 但极剧增加计算负担. 而后以 $2.8 \times 10^{11} \% s^{-1}$ 的应变速率, 相当于 $25.5 m s^{-1}$ 的绝对速度沿模型 z 轴两端的固定层向两侧拉伸, 直至断裂. 对于每一个样本每隔500步分别记录应力分布和原子位置, 分析其微观结构. 本文的全部模拟计算都是在自主开发的大规模分子动力学仿真平台NanoMD软件^[28] 完成的, 该软件的可靠性已得到广泛验证^[29-33].

3 结果与讨论

3.1 初始微观结构对宏观性质的影响

材料的微观结构对宏观性质的影响可以通过能量和应力随应变的变化进行分析. 图2给出了4种模型体系的能量随拉伸应变的变化曲线. 在初始阶段, 4个体系的势能几乎重合, 且可以用简谐振子的能量-形变关系精确描述, 说明此阶段体系处于弹性形变区间. 当应变变量大于0.03时, 各体系的势能虽总体仍呈上升趋势, 但表现了明显的随机波动特征. 在相同的温度下, 即原子热运动的平均动能相同, 各体系的高频振幅相当. 但是4种典型微观结构的差异导致各曲线的走向

图2 (网络版彩图)不同初始结构银纳米线在拉伸过程中的势能变化

略有不同. 单晶的两个体系(S-NW和NW-V)在~0.05应变处出现了一个能量释放, 一般认为这是在拉伸进入到塑性形变后, 体系内依次产生多组滑移面从而降低了体系的平均能量. 而孪晶纳米线(T-NW)和孪晶缺陷纳米线(T-NW-V)在应变大于0.03后势能依然缓慢波动上升, 并没有出现较大幅度的势能释放, 这说明孪晶界的存在阻碍了滑移的演化. 因此, 含孪晶界的两个体系在0.2应变前的势能要高于单晶体系. 而当应变超过0.2时, 又显著低于单晶体系, 预示着孪晶体系的高能原子过于集中, 从而导致含孪晶界的纳米线更易于断裂. 具体而言, 缺陷孪晶纳米线在0.35应变处断裂, 孪晶纳米线在0.38处断裂. 而两个单晶纳米线则表现了更好的延展性. 从图2可见, 4个模型体系的拉伸形变行为分为两类, 孪晶界在其中起到制约作用, 而缺陷的作用不明显.

为了进一步探究体系的宏观性质, 并建立其与微观结构的联系, 图3给出了上述4个体系的应力应变曲线. 与势能曲线相对应, 在屈服点(strain $\approx$ 0.03)之前, 4个体系的应力重合, 近乎线性增长. 以往的研究表明了初始结构对屈服行为的影响具有多样性. 同种材料的不同结构可以改变某种弹性行为^[34]. 我们的前期工作也表明密集排列的多重孪晶界可以显著提高金属纳米线的屈服强度^[35]. Cao和Wei^[36]用分子动力学方法研究<111>晶向孪晶Cu纳米线的形变机理时发现孪晶片层厚度越小, 孪晶纳米线的屈服应力越大. Deng和Sansoz^[37,38]类似的模型, 给出了孪晶Cu纳米线其屈服应力和单位长度内的孪晶界个数的线性关系. 上述研究均指出屈服行为与初始位错滑移的关系密切. 而本

图3 (网络版彩图)不同初始结构银纳米线在拉伸过程中的应力应变曲线

文所考察的4个体系的屈服点基本相同,说明孪晶界和缺陷的存在对初始滑移几乎无影响。这也意味着塑性形变中起关键作用的位错滑移并非产生于上述初始结构。

与能量变化类似,屈服点后的4个体系的应力应变关系依据孪晶界可以划分为两类。含孪晶界的纳米线彼此相似,屈服点后应力迅速释放。尽管在0.1~0.2应变区间内缺陷孪晶纳米线(T-NW-V)的应力还略有保持(1.5~2.0 GPa),但随着应变超过0.2,两个孪晶纳米线的应力迅速降低到0,意味着两者塑性形变结束,材料断裂。与之对比,单晶纳米线的塑性特征更为明显。虽然在应力释放的初期两个单晶体系的应力释放速度快于孪晶体系,但当应力滑落至屈服应力的约2/3处(~2.0 GPa),两个单晶体系的应力保持了相当大的应变区间(0.1~0.5),说明其具有良好的塑性。应力保持的应变区间是衡量体系塑性特征的重要指标。单晶体系表现了在0.4的应变范围内,体系均可以保持约2/3的屈服应力,这一区间远远大于孪晶体系。进一步说明孪晶界阻碍了纳米线在拉伸过程中的应力释放,阻碍了初始滑移的持续演化,降低了材料的塑性。Jin等人^[39]也指出孪晶和孪晶界处的晶体结构使得材料塑性降低,脆性变高。Lu等人^[2]的研究证明,可以在材料内部引入缺陷以阻碍位错运动来实现材料的强化。孪晶界作为一种特殊的低能态共格晶界可以加强材料的屈服强度和抗疲劳裂纹能力,但是这些优点的获得可能存在材料塑性降低的代价。

在本文分析比较的4个体系中,含6个原子的缺陷占总原子数比例小。虽形成局域的高能结构,但在宏观力学性质上的作用不明显。缺陷的作用与其数量、

体积和形状有关。Sun等人^[40]通过随机生成不同比率缺陷的方法,发现在2 K温度下,纳米线屈服应力随着缺陷率的增加几乎线性下降。缺陷的影响也被证明具有多样性^[41]。

纳米线形变的最终阶段即为断裂失效。Kadau等人^[42]和Bringa等人^[43]已经研究过应力波在纳米固体材料中的传播。应力波对应于应力沿拉伸轴分布上的应力峰,因此我们通过应力分布探索断裂位置的规律。图4为4个体系沿z轴的应力分布,拉伸后的纳米线作归一化处理。屈服点之前,4个体系的应力分布的移动规律表现了相似的特征,即纳米线上的应力分布相对均匀,随着应变进行应力分布水平整体上升。在屈服点附近应力分布水平达到最大。随着应变进一步增长,应力得到部分释放,其分布水平逐步降低,并且在轴向上的某段位置出现了局部应力集中,即应力峰。应力峰位于最终断裂位置(图中双箭头短划线标记)附近,并有轻微移动。

对比4个样品可以发现,应力峰的形状、产生的时刻和位置是各不相同的。图4(a)对应单晶纳米线,应力分布曲线在0.03和0.32应变时保持在相近的高度。仅当应变量扩大到0.54时,端侧才略微显现钝的应力峰。单晶体系应力峰产生的迟,且峰形平缓说明单晶体内应力聚集效果缓慢,应力在纳米线中间传播无阻碍,仅在两端固定层处缓慢累积,最终导致断裂。缺陷纳米线表现了相似的特征,如图4(b)所示。具有孪晶界的两个体系,即图4(c)和(d),则与单晶体系明显不同。首先应力峰出现的早。图中可知,体系刚过屈服点就已经产生明显的应力峰。例如图中的孪晶纳米线在0.12应变时,孪晶缺陷纳米线在0.06应变时均出现清晰的应力峰。其次,具有孪晶界的纳米线的应力峰较尖锐,尽管这一特征并不十分明显。特别重要的是,应力峰的位置均出现在孪晶界处,这一特征与体系的最终断裂位置和后文要讨论的断裂位置的分布密切相关。由此可以看出孪晶界的存在阻碍了拉伸过程中应力波在纳米线中的自由传播,孪晶界捕捉到应力波,使应力迅速集中,缩短了塑性形变的过程。断裂位置与应力峰保持一致,这与Hoild等人^[44]获得的结论类似。此外,Mandal^[45]利用应力波分析了内涵孔洞的多层组合模型时发现,最大应力集中和剪应力这两个关键参数都发生在孔洞附近,并且与孔洞大小有关。由此可知,孪晶界和缺陷与宏观力学性质密切相关,但其作用强

图4 (网络版彩图)沿纳米线拉伸方向(z 轴)的应力分布曲线。(a)单晶纳米线;(b)缺陷单晶纳米线;(c)孪晶纳米线;(d)缺陷孪晶纳米线

度受到微结构的具体参数的制约。

3.2 拉伸过程中纳米线微观结构的变化

为了进一步了解不同初始结构的纳米线的应变机理,揭示初始结构与初始位错和滑移之间的关系,确定其对体系最终断裂位置分布的影响,我们对形变过程中的各体系相对特征原子数量进行了统计,并进一步分析了不同应变下的体系的原子位图。

图5为按照配位数分析方法^[26]给出了4个样品在拉伸过程中HCP、FCC和其他原子相对数量的变化趋势。其中HCP原子的配位数与位错相当,其变化可以追踪滑移面的产生和演化。弹性拉伸阶段,内部结构无明显变化,各类型原子数目不变。屈服点(Strain $\approx$ 0.03)之后,拉伸进入到塑性形变阶段,系列滑移面依次产生并连续发展,相应的HCP原子数增加,而FCC原子数减少。4个体系的总体变化趋势一致。但是仔细观察图5还是可以明显分辨出4个体系特征原子数量变化趋势的差别。特别是在0.03~0.04的应变区间,4个体系的特征原子数量的变化依然保持一致。说明在此拉伸阶段孪晶界并没有对滑移面的发展起到阻碍作用。

这同时说明滑移面只能产生于体系的侧面,并且与孪晶界保持了一段距离以保证在拉伸进行中滑移面有足够的发展演化空间。当应变量超过0.04后(图5曲线中圆圈所示),4个体系的特征原子数量的变化趋势彼此分离,说明滑移面的发展遵循了不同的规律。不含孪晶的两个体系的HCP原子数持续增长。说明滑移面的总面积在不断加大,这既可能是滑移面数量的增加,也可能是面积的延展,或者两者的共同作用。与之对照,含有孪晶界的两个体系HCP原子数在应变量超过0.04后(图5曲线中圆圈所示)增长变缓。这一特征表明单晶体系的滑移面的产生与发展是连续不断的,而孪晶界的存在阻碍了滑移面的演化使得HCP原子数增幅变缓。另一点值得注意的是,两个单晶体系的HCP原子数在0.05~0.2应变区间更多说明了该体系具有更多组的滑移面,这无疑对其延展性起到了积极的作用。此外,应变大于0.2后,两个单晶体系的HCP原子数略有降低,并在较大的应变区间得到保持,说明纳米线局部出现重结晶现象,这与应力应变曲线上的特征类似。Huang等人^[46]以两铜块相互接触的方式构造了双晶纳米线,并研究了压缩过程中的结构变化。其HCP和FCC

图5 (网络版彩图) 纳米线中不同种类的原子数量随应变量的变化关系

原子数的相对变化也表现出与本文相似的趋势。

为了进一步比较孪晶界和缺陷影响下银纳米线微观结构的变化, 我们对各体系在不同应变阶段的原子排布位图进行了分析, 如图6所示。图6(a)为单晶银纳米线。在拉伸的弹性形变阶段($\text{Strain} < 0.03$), 晶体保持完美结构。经过第一屈服点($\text{Strain} \approx 0.03$)后, 位错产生于纳米线表面。表面原子由于近邻原子的缺失, 受到内向的拉应力作用, 因此对拉伸更敏感。体系大小不同时表面原子的占比也不同, 体系越小表面效应越明显^[47]。随拉伸进行($\text{Strain} = 0.05$), 表面继续产生新的位错, 已有的位错移动扩散, 纳米线内部也会随机产生一些小的缺陷。在应变为0.20~0.23时, 位错扩散到固定层, 发生反射, 彼此叠加, 形成熔融团簇。从应变区间0.05~0.2可以观察到出现了系列的滑移面组, 组内彼此平行, 与另一组相交呈约 40° 。该滑移组的大量出现, 与图5对应的应变区间单晶体系HCP原子数更多一致。滑移组的连续出现也促进了体系的能量降低, 如图2所示。应变超过0.2后, 依旧有大量的滑移面产生, 并明显地在固定端聚集形成团簇, 表现为宏观的应力集中。中间部分依旧不断产生的滑移促进了纳米线继续延展。两端的团簇进一步发展成为颈缩, 导致最终的断裂。

缺陷纳米线的滑移面的产生和发展 and 单晶纳米线类似, 如图6(b)所示。尽管缺陷在热力学上拥有了局域高能结构, 但其作用并不显著。从图中我们看到, 滑移面的产生($\text{Strain} = 0.04$)与发展均未受到缺陷的影响。但在0.07和0.18应变的两幅图中, 也可以观察到由缺陷诱导产生的滑移面。但相比较于由表面产生的大量滑移面组, 缺陷的作用还相当微弱。可见相比较高能

的侧面, 面积有限的局域高能缺陷对纳米线的拉伸形变机理仅起到微弱的修饰作用。但是缺陷过大, 或者缺陷的密度过高, 以至于接近表面的制约作用, 其影响依然可以变得显著^[40,48]。在两个单晶纳米线体系中, 滑移面仅在端侧反射并叠加, 同时产生更为无序的原子团簇, 颈缩均发生在两端固定层附近, 并进一步导致最终的断裂。

原子排布位图可以直观地展现孪晶界对滑移面的阻碍作用。图6(c)和(d)的两个孪晶纳米线在弹性拉伸阶段结构也没有明显的变化。当应变达到0.04时, 纳米线的侧面远离孪晶界处出现了初始的滑移面。而此时, 孪晶界和缺陷对位错的产生和初始滑移面的发展均无影响, 这与前文讨论的图5中特征原子数在0.03~0.05应变区间的变化趋势一致。但当应变进一步增大时, 初始滑移面延伸到孪晶界, 并在此聚集, 形成一定宽度的HCP原子区, 如图6(c)中应变为0.09的原子排布位图所示。滑移面延伸到孪晶界即被捕捉, 仅部分发生反射, 而穿越孪晶界的几率非常小。与两个单晶体系不同, 孪晶纳米线中没有产生大量滑移面组分散能量和应力, 因此0.05~0.2应变区间孪晶界纳米线的平均能量略高, 且无明显的能量释放。此外, 微观原子排布位图也阐明了沿 z 轴应力分布曲线中应力在孪晶界集中的特征(图4(c)和(d))。当应变到达0.12处, 孪晶界在影响位错发展的同时自身也遭到了一定程度的破坏形成位错核, 并加速增殖。连同已聚集的位错形成纳米线的颈缩, 进而导致最终的断裂。从图6(c)可以明显看出孪晶界对滑移面的发展在拉伸初期起到阻碍作用, 但是在中后期由于位错、缺陷等高能结构的聚集, 孪晶界对颈缩和断裂起到了加速作用。因此不难推断, 孪晶纳米线的断裂位置分布相比较单晶纳米线具有更大的确定性。在这一阶段, 我们也注意到局域高能的缺陷作用并不明显, 如图6(d)所示。缺陷孪晶纳米线中, 孪晶界的影响远超过直径为0.2 nm缺陷的影响。原则上, 孪晶界和缺陷存在一定竞争关系, 来自于表面的位错向孪晶界发展, 并受其阻挡; 而内部缺陷会产生滑移并且向外传播。而随着拉伸进行到形变后期, 孪晶界结构遭到破坏, 孪晶界和缺陷相互作用促进了纳米线的断裂。

3.3 初始结构对断裂位置和断裂应变的影响

本文研究的核心问题是断裂分布特征与初始结构

图6 (网络版彩图)具有典型微观结构的纳米线在拉伸形变过程中的结构变化. (a) 单晶纳米线, 应变依次为0.02, 0.04, 0.05, 0.20, 0.23, 0.37, 0.45和0.65; (b) 缺陷单晶纳米线, 应变依次为0.02, 0.04, 0.07, 0.18, 0.20, 0.30, 0.34和0.55; (c) 孪晶纳米线, 应变依次为0.02, 0.04, 0.09, 0.10, 0.12, 0.17, 0.26和0.32; (d) 缺陷孪晶纳米线, 应变依次为0.02, 0.04, 0.06, 0.11, 0.15, 0.20, 0.22和0.27

和拉伸初期形变的关系, 其研究意义在于掌握制约材料失效的初始结构的作用机理, 影响范围, 从而降低材料失效风险, 延长器件寿命. 对于一个纳米线体系, 已经证明一次拉伸的断裂位置不可预测, 但是多样本的断裂位置统计则具有分布的特征, 且分布规律与拉伸速度^[49]、体系温度和拉伸晶向^[50]、晶体长度^[51]等有着紧密的联系. 本文研究的体系拉伸速度设为 25.2 m s^{-1} , 处于准平衡态拉伸的范围, 且体系温度为150 K, 介于低温脆性与高温黏弹性之间, 因而具有代表性. 图7给出了4个体系断裂分布的统计直方图, 每个体系共对300个样本进行统计, 断裂位置是以给定一端的原子数与总原子数的比值($N_{\text{given}}/N_{\text{total}} \times 100\%$)来确定. 模拟中也尝试改变样本数量, 但少于200个样本难以给出较为光滑连续的直方图分布曲线, 而多于400个样本不仅产生巨大的计算量, 对分布曲线的改善作用也不明显.

由图7(a)可知, 对于单晶银纳米线体系, 平均的断裂位置靠近两端(0.1和0.9), 且统计分布的直方图可以近似用高斯曲线拟合, 峰值给出最可几断裂位置^[49]. 从图中我们也可以看到有数个样本的断裂位置离散分

布于纳米线各处. 这些离散的样本对于分析纳米材料的一般行为无疑不具有代表性. 最可几的断裂位置与宏观应力波的传播有关, 高速拉伸产生的冲击作用引起纳米线局部的非晶化现象. 持续拉伸过程中, 应力波叠加形成波包, 在纳米线的某处形成应力集中. 单晶纳米线准平衡态对称拉伸在纳米线两端产生更大的应力梯度, 导致纳米线在两端断裂. 统计的断裂分布曲线也与沿 z 轴的应力分布有直接的联系.

尽管具有局域高能的缺陷并没有对上文所述的宏观性质和微观结构的变化带来显著影响, 但其是否对具有大量样本的统计分布特征产生影响是一个值得关注的问题. 在含0.2 nm缺陷银纳米线断裂位置分布直方图中, 分布曲线表现出两端不对称的特征, 如图7(b)所示. 尽管本文考察的金属纳米线从宏观上是对称的, 但是FCC结构中原子层的堆垛结构按照ABCABC周期排布, 从而表现了微观的不对称特征. 缺陷的存在, 在一定程度上放大了这种不对称性. 类似的不对称断裂位置的统计分布也见于Wang等人^[14]对断裂分布与缺陷率关系的研究中, 当应变率是 $1.0 \times 10^{12} \% \text{ s}^{-1}$, 缺陷率为0%时, 断裂分布在中间位置展现出完美的高斯分布

图7 (网络版彩图)不同体系断裂位置统计直方图. (a) 单晶纳米线; (b) 缺陷单晶纳米线; (c) 孪晶纳米线; (d) 缺陷孪晶纳米线

特征,当缺陷率上升至2%时,断裂位置移动到两端0.3和0.7处,两处表现出不对称高斯分布的特征,并且随着缺陷率的升高不对称现象更加明显.由此可知,不对称分布来源于体系的不对称结构,增大样本数并不能改善不对称分布的特征.

图7(c)和(d)分别给出两个含孪晶界的银纳米线的断裂位置分布,均呈完美高斯分布的特征,这也与前文所述应力峰集中于孪晶界附近的现象一致.其最可几断裂位置与孪晶界位置一致.该结果表明,宏观特征的应力集中确定了断裂位置的统计分布,而初始结构特别是孪晶界直接制约了应力峰,从而决定了最终的断裂位置.

孪晶界的存在阻碍了滑移面的发展,使得纳米线没有足够的应变释放应力.因此孪晶界区域的机械冲击重叠加强,而后产生颈缩和最终的断裂.断裂位置的分布受到孪晶界这一特殊结构的制约.与单晶纳米线相比,形变机理由滑移向局域非晶化转变.孪晶界是一个结构屏障,虽然没有能量上的差异,但会阻碍滑移面的动态发展.与此对照,具有高能的0.2 nm的缺陷仅在形变过程中产生少量的滑移面,微弱地修饰了断裂分布特征.因此,其对纳米线拉伸过程中应力的传播无显著影响.小尺寸缺陷在纳米线拉伸形变过程

中起到的作用是修饰和补充的,单晶中引入的小尺寸缺陷没有使断裂位置发生偏移,仅改变了统计峰的不对称性.而在孪晶界纳米线中,缺陷孪晶纳米线的峰高增加9%.含缺陷的孪晶纳米线中,缺陷使得断裂分布更为集中.

断裂应变从另一个侧面展示了初始结构对材料的影响,图8给出了4个体系断裂应变的统计分布.从分布特征上看,所有体系均偏离高斯形式,所符合的分布函数尚不清楚,但曲线分布的起点对于单晶以及缺陷单晶体系在0.3应变变量附近,而孪晶纳米线的断裂分布起点则缩短至~0.2,说明孪晶界束缚了滑移面的传递,没有给纳米线提供足够的应变反应条件以释放来自拉伸的冲击.从另一角度,也说明单晶及缺陷单晶有更好的延展性.300个样本的统计结果表明单晶纳米线的延展上限达到1.4应变变量,断裂应变的分布更宽.而孪晶纳米线仅延展到1.1甚至缺陷孪晶纳米线的最大断裂应变变量只有0.8,断裂应变分布更集中.这进一步证明了初始的孪晶界阻碍了纳米线形变,导致其延展性变差.图8也进一步表明缺陷的影响相对微弱.尽管缺陷不能对分布的基本特征产生本质的影响,但是其修饰作用也值得关注,在单晶体系中,缺陷的存在使断裂分布更为集中,而在孪晶界纳米线体系中,缺

图 8 (网络版彩图)不同体系断裂应变统计直方图. (a) 单晶纳米线; (b) 缺陷单晶纳米线; (c) 孪晶纳米线; (d) 缺陷孪晶纳米线

陷的存在使最大的断裂应变由1.1缩短到0.8. 因此, 缺陷的影响更体现在统计意义上.

4 结论

利用分子动力学方法研究了不同初始结构的银纳米线沿[111]晶向拉伸的形变行为. 对比研究了孪晶界和缺陷对形变的影响, 揭示宏观力学、初始位错产生和移动、断裂位置分布之间的关系. 由模拟结果可知, 孪晶界的影响体现在滑移面演化的动态特征上,

而局域高能缺陷仅在统计分布上产生可以观察到的影响. 其中, 单晶纳米线表现出较好的延展性, 表面原子活性高, 易产生初始位错. 滑移面演化发展到纳米线两端处反射和叠加形成颈缩, 导致最终断裂. 大量样本统计的断裂位置分布也集中在两端处. 孪晶界的存在阻碍了滑移面的发展, 从宏观上表现为应力集中, 故缩短了塑性形变的过程, 增加了纳米线的脆性. 本文提出的具有特征初始结构的纳米线的形变机理, 以及具有统计特征的研究方法为纳米器件的研究和优化建立基础.

参考文献

- 1 Meyers M A, Chawla K K. Mechanical Behavior of Materials. In: Upper Saddle River, Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999
- 2 Lu L, Lu K. Metallic materials with nano-scale twins. *Acta Metall Sin*, 2010, 11: 1422–1427
- 3 Shen Y F, Lu L, Lu Q H, et al. Tensile properties of copper with nano-scale twins. *Scripta Mater*, 2005, 52: 989–994
- 4 Lu L, Schwaiger R, Shan Z W, et al. Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper. *Acta Mater*, 2005, 53: 2169–2179
- 5 Meyers M A, Aifantis E C. Dynamic fracture (spalling) of metals. *Science*, 1983, 28: 1–96
- 6 Silva E Z D, Silva A J R D, Fazzio A. Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires. *Phys Rev B*, 2004, 30: 73–76
- 7 Xu B, Tao N J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science*, 2003, 301: 1221–1223
- 8 Liu Y H, Wang F Y, Zhu T M, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of crystal orientation on the formation probability of silver monoatomic chains during stretching. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, 27: 1341–1345

- 9 Starostenkov M D, Aish M M. Features of deformation and breaking for Ni nanowire. *LoM*, 2014, 4: 89–92
- 10 Wu H A, Soh A K, Wang X X, et al. Strength and fracture of single crystal metal nanowire. *Key Eng Mater*, 2004, 261-263: 33–38
- 11 Park H S, Zimmerman J A. Modeling inelasticity and failure in gold nanowires. *Phys Rev B*, 2005, 72: 054106
- 12 Walsh P, Li W, Kalia R K, et al. Structural transformation, amorphization, and fracture in nanowires: A multimillion-atom molecular dynamics study. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3328–3330
- 13 Olsson P A T, Melin S, Persson C. Atomistic simulations of tensile and bending properties of single-crystal bcc iron nanobeams. *Phys Rev B*, 2007, 76: 224112
- 14 Wang F, Gao Y, Zhu T, et al. Shock-induced breaking in the gold nanowire with the influence of defects and strain rates. *Nanoscale*, 2011, 3: 1624–1631
- 15 Daw M S, Baskes M I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys Rev Lett*, 1983, 50: 1285–1288
- 16 Johnson R A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals. *Phys Rev B*, 1988, 37: 3924–3931
- 17 Johnson R A. Relationship between defect energies and embedded-atom-method parameters. *Phys Rev B*, 1988, 37: 6121–6125
- 18 Johnson R A. Alloy models with the embedded-atom method. *Phys Rev B*, 1989, 39: 12554–12559
- 19 Rapaport D C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004
- 20 陈正隆. 分子模拟的理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 21 Morales J J, Rull L F, Toxvaerd S. Efficiency test of the traditional MD and the link-cell methods. *Comp Phys Commun*, 1989, 56: 129–134
- 22 Verlet B L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Health Phys*, 1967, 22: 79–85
- 23 Verlet B L. Computer “experiments” on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys Rev*, 1968, 165: 201–214
- 24 van Gunsteren W F, Berendsen H J C. Computer simulation as a tool for tracing the conformational differences between proteins in solution and in the crystalline state. *J Mol Biol*, 1984, 176: 559–564
- 25 Quentrec B, Brot C. Angular correlations and rotational motion in computer-simulated liquid nitrogen. *Phys Rev A*, 1975, 12: 272–281
- 26 Tsuzuki H, Branicio P S, Rino J P. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Comp Phys Commun*, 2007, 177: 518–523
- 27 Wu H A. Molecular dynamics study of the mechanics of metal nanowires at finite temperature. *Eur J Mech-A/Solids*, 2006, 25: 370–377
- 28 Zhao J, Yin X, Liang S, et al. Ultra-large scale molecular dynamics simulation for nano-engineering. *Chem Res Chin Univ*, 2008, 24: 367–370
- 29 Zhao J W, Wang F Y, Jiang L Y, et al. Breaking behavior of a bicrystal copper nanowire studied using a fourier transformation method. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25: 1835–1840
- 30 Ni W B, Zhao J W, Liu Y H, et al. Atomic simulation of the bending deformation of a single-crystal simply supported nano-beam. *Adv Mater Res*, 2009, 79-82: 1185–1188
- 31 Sun W, Zhang J J, Zhao J W. Molecular dynamics simulation of a nanosized device. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 29: 1931–1936
- 32 Gao Y, Wang F, Zhu T, et al. Investigation on the mechanical behaviors of copper nanowires under torsion. *Comp Mater Sci*, 2010, 49: 826–830
- 33 Zhao J W, Murakoshi K, Yin X, et al. Dynamic characterization of the post-breaking behavior of a nanowire. *J Phys Chem C*, 2015, 112: 20088–20094
- 34 Mets M, Antsov M, Zadin V, et al. Structural factor in bending testing of fivefold twinned nanowires revealed by finite element analysis. *Phys Scr*, 2016, 91: 115701
- 35 Sun Y L, Gao Y J, Sun Q, et al. Simulation of tensile deformation of twin silver nanowires based on molecular dynamics. *Acta Phys-Chim Sin*, 2015, 31: 1880–1887
- 36 Cao A J, Wei Y G. Atomistic simulations of the mechanical behavior of fivefold twinned nanowires. *Phys Rev B*, 2006, 74: 67–84
- 37 Deng C, Sansoz F. Near-ideal strength in gold nanowires achieved through microstructural design. *ACS Nano*, 2009, 3: 3001–3008
- 38 Deng C, Sansoz F. Enabling ultrahigh plastic flow and work hardening in twinned gold nanowires. *Nano Lett*, 2009, 9: 1517–1522
- 39 Jin Z H, Gumbsch P, Albe K, et al. Interactions between non-screw lattice dislocations and coherent twin boundaries in face-centered cubic metals. *Acta Mater*, 2008, 56: 1126–1135
- 40 Sun Y, Sun W, Fu Y, et al. The deformation behaviors of silver nanowires including 3D defects under tension. *Comp Mater Sci*, 2013, 79: 63–68
- 41 Figueroa E, Tramontina D, Gutiérrez G, et al. Mechanical properties of irradiated nanowires—A molecular dynamics study. *J Nucl Mater*, 2015, 467: 677–682
- 42 Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, et al. Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves. *Science*, 2002, 296: 1681–1684
- 43 Bringa E M, Caro A, Wang Y, et al. Ultrahigh strength in nanocrystalline materials under shock loading. *Science*, 2005, 309: 1838–1841

- 44 Holian B L, Straub G K. Molecular dynamics of shock waves in three-dimensional solids: transition from nonsteady to steady waves in perfect crystals and implications for the rankine-hugoniot conditions. *Phys Rev Lett*, 1979, 43: 1598–1600
- 45 Mandal N K. On the low cycle fatigue failure of insulated rail joints (IRJs). *Eng Failure Anal*, 2014, 40: 58–74
- 46 Huang R, Shao G F, Wen Y H. Cold welding of copper nanowires with single-crystalline and twinned structures: A comparison study. *Phys E-Low-dimensional Syst Nanostruct*, 2016, 83: 329–332
- 47 Wang F, Liu Y, Yin X, et al. The interface and surface effects of the bicrystal nanowires on their mechanical behaviors under uniaxial stretching. *J Appl Phys*, 2010, 108: 074311–074311
- 48 Liu Y, Zhao J. The size dependence of the mechanical properties and breaking behavior of metallic nanowires: A statistical description. *Comp Mater Sci*, 2011, 50: 1418–1424
- 49 Wang D, Zhao J, Hu S, et al. Where, and how, does a nanowire break? *Nano Lett*, 2007, 7: 1208–1212
- 50 Liu Y, Wang F, Zhao J, et al. Theoretical investigation on the influence of temperature and crystallographic orientation on the breaking behavior of copper nanowire. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 6514–6519
- 51 Liu Y, Zhao J, Wang F. Influence of length on shock-induced breaking behavior of copper nanowires. *Phys Rev B*, 2009, 80: 115417

The influence of the initial structure in the silver nanowire on the deformation mechanism and the distribution of the breaking positions

ZHAO JianWei¹, LI Ren², CHENG Na¹ & HOU Jin²

¹China-Australia Institute for Advanced Materials and Manufacturing, College of Material and Textile Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China;

²School of Information Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

The tensile behaviors of the silver nanowires with four typical initial structures along with the [111] direction have been investigated by using molecular dynamics simulation. The effects of the initial structures on the generation and propagation of the dislocations have been analyzed systematically, and the relationship between the initial structures and the distribution of the final breaking positions has been discussed. The simulation results revealed that the initial dislocations are generated at the surface and propagate toward the two ends in the single silver nanowire. The reflection from the fixed layers stimulates the stress concentration at the two ends, leading to the necking and the nearly symmetric distribution of the final breaking positions as summarized from 300 samples. However, the existence of the twin boundary impedes the evolution of the dislocations, shortens the process of the plastic deformation. The dislocations are, therefore, accumulated in the region of the twin boundary, generating locally melted clusters and necking. The statistic analysis of the final breaking positions shows a good Gaussian distribution close to the twin boundary. The vacancy with a small size does not exert obvious effect on the formation of the dislocations, although some minor effects can be found during the deformation process. The small vacancy in the single crystal nanowire does not change the stress distribution along the nanowire long axis, and only slightly modifies the final breaking distribution. In the twin nanowire with a small vacancy, both specific structures contribute to the stress concentration at the twin boundary, narrowing the wave length of the breaking position distribution. It is also concluded that the effects of the initial structures present diversity, and the initial structures are also correlated to the effect strength.

molecular dynamics simulation, silver nanowire, twin boundary, vacancy, distribution of the breaking position

doi: 10.1360/N092017-00064