

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

金奈米線的機械性質研究



研究生：洪健峰

指導教授：蔡佳霖 博士

中華民國一〇〇年九月

金奈米線的機械性質研究

Investigating the Mechanical Properties of Gold Nanowire

研 究 生：洪健峰

Student : Cheng-Fong Hong

指導教授：蔡佳霖

Advisor : Jia-Lin Tsai

國 立 交 通 大 學

機 械 工 程 學 系



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Mechanical Engineering

September 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 一 〇 〇 年 九 月

金奈米線的機械性質研究

學生：洪健峰

指導教授：蔡佳霖

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

本研究利用分子動力學模擬(Molecular Dynamics, MD)，探討奈米金屬線受到拉伸負荷時，材料變形及差排機制。本文所模擬的材料為金，使用的勢能函數為原子嵌入法(Embedded Atom Method, EAM)，以此計算結構在變形的過程中應力應變關係及其楊氏模數、降伏應變、降伏應力、差排成核等機械性質。模擬的過程中，藉由中心對稱參數(Centro-Symmetry Parameter, CSP)來探討及觀察其金屬滑移平面發展過程，及其滑移面上應力與能量的變化情形。

此外討論尺寸效應、應變率效應及方向性對奈米金屬線應力應變曲線的影響。尺寸效應的部份，因為奈米結構的表面存在表面應力，而表面應力對材料特性有很大的影響，影響程度取決於表面積佔整體結構的比例大小。拉伸應變率主要對奈米線的降伏應變有較大的影

響，且同時對材料的延展性也有不同程度的供獻。奈米尺度下的方向特性對材料的楊氏係數有決定性的影響，因金屬本身即為非等向性材料。

另一方面，本研究除了分析完美結構奈米線外，對含缺陷奈米線有進一步討論與比較。分別模擬了含空孔及含溝槽奈米線對材料機械性質的影響，在本研究發現在缺陷率很小(約 1%)的情況材料楊氏係數幾乎不會造成影響，但降伏應力會有大幅度減少的現象。而奈米線拉伸到臨界應變量的狀態下，使其平衡至穩定並觀察穩定前後的能量變化，探討降伏應力及能量變化的關係。在不同尺寸下單位體積能量變化幾乎保持定值，而在方向性、缺陷率及缺陷型式的部份能量變化都與降伏應力有相同的趨勢。

Investigating the Mechanical Properties of Gold Nanowire

Student: Cheng-Fong Hong

Advisor : Jia-Lin Tsia

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this study, molecular dynamic simulations is used to explore the mechanical properties of nanowire and to investigate the material deformation and dislocation mechanism while the nanowire under tensile load. We chose gold as the simulation material of this research, and embedded atom potential is adopted to describe the atomic interactions. During the nanowire deformation, the young's modulus, yielding strain, yielding stress and the dislocation nucleation properties are of concern. In the simulation process, centro-symmetry parameter of atoms were calculated to quantify and visualize the dislocation plane expansion. On the other hand, the local stress as well as energy variation were also discussed.

The size effect, strain rate effect, and anisotropic behavior were discussed in this study. In part of size effect, the surface stress exist on

nano-scale structure so that the ratio of surface area of total structure dominant the material properties. The strain rate effect will affect the yield strain and yield stress, and the ductility increase with increasing strain rate. The orientation of nanowire plays an important rule of Young's modulus owing to the view point of nano-scale, face-center-cubic structure is an anisotropic material.

In addition to the perfect nanowire structure, the nanowire with defect were also discussed in this research. The mechanical properties of the notch nanowire and the vacancies nanowire were simulated, respectively. The defect rate under 1% models will not change the young's modulus, but the yielding stress decreasing significantly. Under the critical strain of tensile, let it equilibrium to stable state, and find out the potential energy variation before and after equilibrium, and discussing the relation between yielding stress and energy variation. The energy variation per unit volume under different nanowire size are almost consistent and irrelevant to the yield stress, however, the orientation, defect rate, defect type has the same tendency to yield stress.

致 謝

謝謝指導教授 蔡佳霖博士兩年來細心的教誨，並且在研究的過程中不斷的給予建議以及指導，使得論文能夠順利完成，在此致上由衷的感謝。同時感謝清華大學動機系葉孟考教授、台灣科技大學機械工程學系趙振綱教授撥冗擔任學生口試委員，並且給予寶貴的建議，使得此篇論文更加完善。

感謝學長曾世華、王泰元及謝孟哲，在課業及研究上給予許多的協助與指導，以及實驗室所有的夥伴們彼此相互的激勵，一直以來的幫忙與協助，因為有你們，在我的研究所生涯中增添了豐富的色彩及許多歡笑。

感謝曾經幫助過我的朋友們，一點一滴的累積才有今天的我。最後感謝我的家人，有你們的支持才讓我能全心地完成研究所學業，過程中的加油打氣我都僅記在心頭。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
致 謝	v
目 錄	vi
表 目 錄	ix
圖 目 錄	x
第一章 緒論	1
1.1 研究動機與文獻回顧	1
1.2 研究方法	9
第二章 分子動力學基本理論	11
2.1 勢能函數	11
2.1.1 二體勢能函數	11
2.1.2 多體勢能函數	12
2.2 設定初始值	13
2.3 運動方程式	15

2.4 週期性邊界條件及截斷半徑	16
2.5 原子級應力計算	17
2.6 中心對稱參數(Centro-symmetry parameter)	19
2.7 史密德定律(Schmid's law)	20
第三章 完美奈米線模擬	21
3.1 奈米線基本介紹	21
3.2 邊界條件設定	21
3.3 奈米線尺寸效應	22
3.3.1 金塊材模擬	22
3.3.2 奈米線初始結構穩定	23
3.3.3 奈米線拉伸與討論	24
3.4 奈米線應變率效應	27
3.5 奈米線方向性	28
3.6 奈米線能量損耗討論	30
第四章 含缺陷奈米線模擬	32
4.1 金屬缺陷理論	32
4.2 挖空孔奈米線	33

4.3 含溝槽奈米線.....	35
4.4 含缺陷奈米線討論.....	36
第五章 總結	39
參考文獻	42
附 表	48
附 圖	53



表 目 錄

表 1 模擬材料基本設定.....	48
表 2 模擬材料參數表.....	48
表 3 金塊材勁度矩陣參數.....	48
表 4 不同尺寸之應力應變數據.....	49
表 5 應變率計算.....	49
表 6 三晶向楊氏係數.....	49
表 7 不同尺寸臨界應變平衡前後能量差異.....	50
表 8 不同晶向臨界應變平衡前後能量差異.....	50
表 9 缺陷率計算.....	50
表 10 不同缺陷率臨界應變平衡前後能量差異.....	51
表 11 不同缺陷位置臨界應變平衡前後能量差異.....	51
表 12 FCC 滑移系統.....	51
表 13 [100]晶向拉伸之 schmid's factor.....	52
表 14 [110]晶向拉伸之 schmid's factor.....	52
表 15 [111]晶向拉伸之 schmid's factor.....	52

圖 目 錄

圖 2.1 截斷半徑 r_c 示意圖	53
圖 2.2 Centro-Symmetry Parameter 計算之原子示意圖	53
圖 2.3 Schmid's Law 示意圖	54
圖 3.1 金奈米線結構.....	54
圖 3.2 拉伸示意圖	55
圖 3.3 金塊材示意圖.....	55
圖 3.4 6a x 6a 結構應力對時間變化.....	56
圖 3.5 6a x 6a 結構能量對時間變化.....	56
圖 3.6 8a x 8a 結構應力對時間變化.....	57
圖 3.7 8a x 8a 結構能量對時間變化.....	57
圖 3.8 6a x 6a 平衡後結構圖	58
圖 3.9 8a x 8a 平衡後結構圖	58
圖 3.10 12a x 12a 平衡後結構圖.....	58
圖 3.11 16a x 16a 平衡後結構圖.....	58
圖 3.12 平衡應變量對時間關係	59

圖 3.13	不同截面下應力應變關係圖(strain rate= $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$)	59
圖 3.14	不同截面與楊氏係數關係	60
圖 3.15	不同截面與降伏應力關係	60
圖 3.16	金奈米線結構在應變率為 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 下變形圖 ($[100]$ 晶向)	61
圖 3.17	降伏點(strain=0.093) 時其應力變化(a) $t=10\text{ps}$ (b) $t=20\text{ps}$ (c) $t=30\text{ps}$ (d) $t=40\text{ps}$ (e) $t=50\text{ps}$	62
圖 3.18	CSP 分佈圖(a) $\epsilon=0.092$ (b) $\epsilon=0.093, t=10\text{ps}$ (c) $\epsilon=0.093, t=20\text{ps}$ (d) $\epsilon=0.093, t=30\text{ps}$ (e) $\epsilon=0.093, t=40\text{ps}$ (f) $\epsilon=0.093, t=50\text{ps}$	63
圖 3.19	CSP 分佈圖 $\epsilon=0.093$ (a)~(e)分別代表 $t=18 \sim t=22\text{ps}$ (f) $t=35\text{ps}$ (g) $t=40\text{ps}$ (h) $t=45\text{ps}$ (i) $t=50\text{ps}$ (j) $t=80\text{ps}$	64
圖 3.20	鋸齒狀應力示意圖	64
圖 3.21	應變率分別為 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 、 $2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ 、 $2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ 應力應變關係圖	65
圖 3.22	應變率對降伏應力關係	65
圖 3.23	應變率對降伏應變關係	66
圖 3.24	$[100]$ 、 $[110]$ 及 $[111]$ 晶向	67
圖 3.25	8 倍晶格邊長在應變率 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 下應力應變圖 ($[110]$ 晶向)	68

圖 3.26 金奈米線結構變形圖([110]晶向)	69
圖 3.27 [110] 晶向拉伸變形 CSP 圖 (a)strain=0.025 (b)strain=0.03,t=10ps (c) strain=0.03,t=20ps (d) strain=0.03,t=30ps	70
圖 3.28 8 倍晶格邊長在應變率 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 下應力應變圖 ([111]晶向)	71
圖 3.29 金奈米線結構變形圖([111]晶向)	72
圖 3.30 [111] 晶向拉伸變形 CSP 圖 (a)strain=0.027 (b)strain=0.031 (c) strain=0.032 (d) strain=0.033	73
圖 3.31 [100]、[110]、[111]晶向拉伸應力應變圖	74
圖 3.32 坐標軸轉換	74
圖 3.33 奈米線差排成核點 (a) [100] (b) [110]	75
圖 3.34 8 倍晶格常數線寬在臨界應變下勢能變化圖	75
圖 3.35 降伏應力及能量損耗對尺寸關係	76
圖 3.36 降伏應力及能量損耗對方向性關係	76
圖 3.37 8ax8a 不同應變量下溫度變化關係	77
圖 4.1 缺陷示意圖	77
圖 4.2 2x3、2x5 及 2x7 三種空孔率示意圖	78

圖 4.3 穩定前後含空孔結構(a) 2x3 (b) 2x5 (c) 2x7	78
圖 4.4 含空孔奈米線應力應變圖	79
圖 4.5 奈米線缺陷率對降伏應力關係圖	79
圖 4.6 2x3 空孔奈米線在不同應變下結構圖	80
圖 4.7 含 2X3 空孔結構臨界應變 $\epsilon=0.087$ 下 CSP 分佈圖(a)t=10ps (b)t=14ps (c)t=15ps (d)t=16ps (e)t=17ps (f)t=18ps (g)t=20ps (h)t=30ps (i)t=40ps (j)t=50ps	81
圖 4.8 降伏應力及能量損耗對缺陷率的關係.....	82
圖 4.9 含溝槽奈米線示意圖.....	82
圖 4.10 含溝槽奈米線結構穩定.....	83
圖 4.11 含溝槽奈米線拉伸變形圖	83
圖 4.12 含溝槽 CSP 分佈圖 $\epsilon=0.068$ (a)t=10ps(b)t=20 ps (c) t=30ps (d) t=40ps (e) t=50ps.....	84
圖 4.13 含溝槽奈米線臨界應變下勢能能量變化.....	85
圖 4.14 降伏應力及能量損耗對缺陷型式的關係.....	85
圖 4.15 含 2x3 空孔及溝槽應力應變圖	86
圖 4.16 缺陷位置應力集中程度比較 (a)含溝槽缺陷 (b)含空孔 缺陷	86

圖 4.17 奈米線差排成核點 (a) 2x3 notch (b) 2x3 vacancy	
(c) 2x5 vacancy (d) 2x7 vacancy	87



第一章 緒論

1.1 研究動機與文獻回顧

奈米科技主要是利用材料在微小尺度下，因其強烈的表面效應而展現出獨特顯著的物理特性，並與巨觀尺度下材料的特性有很大的差異性，進而帶來全新的科技發展空間。隨著奈米科技的快速發展，帶動微機電元件及微光機電的應用朝微小化發展，其中奈米線在奈米裝置中是最重要的元件，隨尺寸微小化下，奈米線的表面積對體積比大量增加並促使表面效應增強，導致奈米金屬與巨觀金屬材料在機械性質上有很大的差異，因此在設計及製造微小元件時，對於奈米金屬線機械性質的掌握是技術開發的關鍵。而利用金屬奈米線的單軸拉伸實驗是了解材料性質最直接的方法，但由於奈米線尺度的影響，目前還無法有效率地以實驗得知，所以現階段對奈米線的機械性質研究主要还是以原子模擬為主。

Haiss[1]從物理觀念上電子雲的存在來解釋表面應力存在的原因，自由表面上的原子，因為外層已無原子與其相互作用，造成結構的不對稱性，此時會有多餘的電子在表層原子間從重新分佈，造成表面原子間的吸引力更強，表面原子有互相牽伴的力，此即表面應力形

成的主要原因。Gao 等人[2]利用 EAM 多體勢能函數探討銅奈米線在不同狀態下與臨界扭轉角(Critical angle)的關係，其中臨界扭轉角為扭轉過程中，在奈米線表面出現差排成核瞬間的扭轉角度。發現當扭轉速率越快時，其臨界扭轉角也會隨之增加，隨後改變環境溫度及奈米線尺寸大小，而他們的臨界扭轉角均對溫度及尺寸有很大的敏銳性，會隨溫度及尺寸變大而減小。在溫度效應的部份，Luis 及 Herbert[3]討論鐵奈米線在不同溫度下，觀察其降伏應力及降伏應變的關係，因溫度的存在會使原子產生震盪的效應，使整體結構強度大幅下降，隨著溫度增加，材料的降伏應力及降伏應變均會下降。在奈米線應變率的部份，Wen 等人[4]等人利用 Suttner-Chen 多體勢能函數[39]模擬鎳奈米線在受到應變率介於 $1 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ 與 $1.4 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ ，結果發現當應變率低於 $5 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ 時，對降伏應力影響較不明顯，然而當應變率大於 $8 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ 時，結構在降伏後會從 FCC 變成非晶質狀態(Amorphous state)的塑性變形，此外也不會有明顯頸縮的現象發生。Chen 等人[5]研究金奈米線在 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 等晶向的圓形截面在不同應變率及溫度拉伸的過程，奈米線在高應變率下結構從 FCC 轉成 FCO(Face Centred Orthorhombic)結構，進而轉成非晶態(Amorphous state)，因在高應變率下無足夠的穩定時間形成滑移面。此外，這些學者利用 BDT stress 計算並觀察局部應力的變化，隨著應變增加，應力從最奈線中

心部份開始提升，慢慢擴展到表面，另一方面，討論溫度效應對強度的影響，溫度介於 200K~600K，結果顯示隨著溫度上升，最大強度及楊氏係數均會下降，此結果與文獻[3]相同。拉伸過程中<110>奈米線截面會逐漸轉變成橢圓形，而<100>、<110>奈米線則維持圓形，而<111>方向的奈米線截面為有許多孔洞形成，從此可知方向性對奈米線的塑性變形機制有很大的影響。Park 及 Zimmerman[6]利用分子動力模擬 EAM 多體勢能金奈米線在常溫下受到不同應變率及使用不同線寬受到拉伸負荷的結果，發現降伏應變隨線寬越大有下降的趨勢，降伏應力也會隨應變率上升而變大，此結果與文獻[4]相同。Setoodeh 等人[7]利用 EAM 多體勢能研究鎳奈米線，討論結構之體積/表面積(volume/surface,VSR)之比值對降伏應力的影響。事實上，比毫米等級大的結構，此比值相當大，此時表面效應小到可以忽略，但在研究奈米等級結構時，我們必需要將表面效應考慮進來。另一方面，結構拉伸至降伏後，將負載反向壓回至應力為零，隨後再次進行第二次拉伸，發現第二次拉伸後的應力應變曲線與應力回復的曲線幾乎一致。Wu[8]以 EAM 多體勢能模擬金屬銅討論應變率對降伏應力的關係，應變率增加同時降伏應力也會上升，並觀察從奈米線頸縮到最後斷裂時的結構變化，另一方面，計算銅金屬之晶格常數隨溫度變化，發現當溫度上升時，晶格常數呈線性成長。Yong 及 Chen[9]使用

EAM 多體勢能模擬金奈米薄膜，在室溫下，改變金薄膜的厚度 (12~36 倍晶格常數)分別做拉伸模擬，模擬結果楊氏係數介於 30 到 40GPa 之間，發現奈米薄膜的楊氏係數會比塊材低約 50% 到 60%，降伏應力則介於 1.5 GPa 到 2.5 GPa，此外，降伏強度會隨著拉伸應變率變大而上升，此結果與文獻[4]相同。

尺寸效應的部份，Liang 及 Zhou[10]利用 EAM 多體勢能函數模擬銅奈米線，此時線寬長度介於 1.8-7.2 nm，線長 21.7nm，應變率範圍介於 $1.67 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $1.67 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ，對尺寸及拉伸應變率的影響做討論，結果指出較大截面積的奈米線可以提供較多的差排滑動，因此降伏應力會較小，此外，在相同應變率底下，尺寸越大的奈米線越容易產生滑動現象，此結果與文獻[4]相同。在方向性的部份，Park 等人[11]利用 EAM 勢能函數模擬在晶向為<100>及<111>搭配金、銅、鎳奈米線的拉伸與壓縮，過程中並搭配不同的自由表面方向並討論他們的塑性變形模式，而奈米線在高應變速率下的拉伸及壓縮主要分為雙晶變形及差排兩種。Wu[12]以 EAM 多體勢能函數模擬銅奈米線拉伸結果，討論奈米線的尺寸效應(線寬 1.62~9.81nm，線長寬比為 3:1)及溫度效應，隨著奈米線寬越大，彈性模數及降伏應力分別會有上升及下降的趨勢，此現象是表面原子的高能量所造成，因此當奈米線截面尺寸增加時，表面效應降低，奈米銅線的降伏應力會逐漸收斂至與巨觀

塊材的降伏應力接近。Diao 等人[13]利用分子動力模擬金奈米線受單軸拉伸，利用 BDT stress 計算結構局部應力，觀察金奈米線在低溫(2K)初始結構穩定(Structural relaxation)前後<100>方向截面應力分佈圖，發現由於表面應力的存在，在結構最外二層原子處於拉伸狀態(Tensile stress state)，這兩層以內的原子的應力小到可以視為零，而此表面應力也是結構穩定(Structural relaxation)的驅動力，穩定後，外層原子應力下降，對內部原子產生壓縮力(Compressive stress)，內外原子力平衡，整個系統應力值近似零。Ji 及 Park[14]將{100}<100>奈米線心部挖空，形成中空的奈米線(奈米盒子, nanobox)，在固定長度的情況下調整其外徑及內徑的比例，隨後做單軸拉伸，發現在奈米線厚度大於 4nm 時，其破壞的模式會從雙晶變形變為大尺度的塑性變形。

在統計應用方面，Huang 等人[15][16]利用迴歸分析(Regression analysis)，將鎳奈米線的降伏應力、破壞應力、楊氏模數分別對應變率之間的關係分別用方程式做近似曲線，並與數值模擬結果比較，可以得到非常相近的結果。Wang 等人[17][18]探討單晶銅奈米線在不同應變率下的破壞位置，以統計方法得到不同應率下破壞的位置。另一方面模擬不同長度的奈米線在固定應變率下對破壞位置的改變，進一步統計結果，發現當奈米線長度越長，MPBP(Most probable breaking position)的位置由奈米線的中央慢慢移動到奈米線的兩端的部份。

在奈米結構存在缺陷的部份，Wang 等人[19]探討點缺陷對奈米線斷裂位置的影響，利用單晶金奈米線 EAM 多體勢能做模擬，當完美金奈米線應變速率介於 10^9s^{-1} 及 $7 \times 10^{10} \text{ps}^{-1}$ 之間時，其斷裂位置會從中央慢慢移動到兩端的位置，隨後將點缺陷放入奈米線當中，在應變率 $0.1\% \text{ps}^{-1}$ 的模型，缺陷位置放於靠近端點處，在應變率 $7\% \text{ps}^{-1}$ 的模型，缺陷位置放於線中央，進行同樣的拉伸並慢慢增加缺陷比率，結果發現當缺陷比率越大時，奈米線斷裂位置會由原處慢慢移至缺陷處。Lin 等人[20]在金奈米線的拉伸中移除不同尺寸的圓孔，並在不同的溫度下討論其應力應變關係，以及討論應力集中因子，與理論結果做比較，結果發現與模擬結果有相同的趨勢，值也相當接近。Liu 等人[21]討論鎳奈米線受到一剪力方向的應力衝擊後，觀察其內部應力沿著軸向的流動過程，而再進一步加入空孔及改變空孔的形狀及大小，討論其對應力波傳動的影響，而當孔洞變大時，其應力波的峰值也會隨之變大。Wu 等人[22]利用有限元素法連體力學的概念，模擬金屬在放入空孔前後應力應變關係的差異，並觀察得到在初始結構平衡後其空孔附近會有較高的應力值，隨後改變空孔形狀及數量並與數值模擬的結果比較其彈性模數，二者結果都非常近似，顯示其連體力學模擬的準確性。Heino 等人[23]在銅奈米線裡加入點缺陷(Point defect)並搭配不同的晶向做拉伸模擬，觀察其缺陷率(Disorder

rate)對其楊氏係數、破壞應力及破壞應變的關係，在楊氏係數的部份，缺陷率對其影響不大，保持在特定值附近跳動，而破壞應力及破壞應變會隨缺陷率變大而有變小的趨勢。Yang 等人[24]模擬銅奈米金屬板的機械性質，並於中央挖一空孔，討論孔尺寸及形狀對其強度的影響，尺寸越大其強度越弱，而孔在拉伸方向的投影有效面積越大，其強度也會越弱。進一步討論孔的形狀對應力集中強度的影響，發現孔的位置會影響應力集中強度，處越尖端的位子其應力集中程度越強。Mcentire 及 Shen[25]利用 Morse 二體勢能來描述銅奈米線，並事先在結構正中央嵌入一顆原子(Embedded interstitial)，接著做拉伸的模擬，探討降伏及差排滑動的情形，在完全晶體下原子排列方向為 $[7-10-3]$ 的結構而言，主要是藉由單個滑移面滑動，然而，對於 $[2-11]$ 方向，是以類似脆性破壞而沒有差排出現，若預先嵌入原子造成缺陷， $[2-11]$ 會從缺陷處產生二個滑移系統。另一方面並觀察並分析在孔隙附近的原子能量改變情況，發現高能量的區域會沿著滑移原附近原子擴散。Li 等人[26]模擬非均質態(Amorphous state)合金 $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{60}$ ，並在材料的側向挖溝槽(Notch)並改變其溝槽大小，討論其應力應變關係，結果發現因為溝槽的存在造成表面的不完美，使其結構的楊氏係數下降約 30%而破壞應變從原來的 80%下降到 20%，顯示其結構的完整性對其機械性質的重要性。

在討論金屬裂紋(Crack)的部份，Xu 及 Behdinin[27][28]等人探討鎳金屬板的破壞韌性(Fracture toughness)，裂紋建立的方法為利用位移場，在給定裂紋尖端坐標後將每顆原子根據位移場移動，便可得到一包含裂紋的金屬板，隨後改變位移場裡的破壞韌性參數，可以使裂紋慢慢擴展變大，而以裂紋尖端那對原子距離是否超過截斷半徑來判定金屬板裂紋是否開始沿展開，以 EAM 多體勢能模擬，如此可以得到 $K_{I}=0.7436\text{MPa}\sqrt{m}$ 時裂紋開始成長，與公式得到的值 $K_{I}=0.7023\text{MPa}\sqrt{m}$ 誤差僅 5.6%，並隨機在結構中移除原子產生空孔，此時破壞韌性的值會隨空孔比例增加而下降。Karimi 等人[29]探討鎳金屬板存在裂紋及空孔缺陷時對能量釋放率(Energy release rate)的影響，其裂紋建立的方式為在板上特定位置將原子之間作用力移除，使得裂紋上半部與下半部原子彼此間無相互作用，如此在給定應變後則可得到一含有裂紋的結構，裂紋成長判斷的方法為尖端那對原子的間距超過截斷半徑，超過截斷半徑後原子間無作用力即可視為裂紋成長。Zhou 及 Qu[30]討論奈米金屬板在多晶的結構中，其晶界(Twin boundary)分部的密度，對結構的破壞韌性(Fracture toughness)的影響，文中模擬三種不同晶格尺寸分別為 10nm、5nm 及 2nm，結果發現在 2nm 尺寸下會有最大的破壞韌性，其主要影響原因為在裂紋成長時，會受到晶界的阻擾使其不容易沿展，因此越大的晶界密度，能

使結構的韌性增強。Solanki 等人[31]討論鎳金屬板在加入氫原子後，對結構應力集中因子(Stress intensity factor)的影響，結構事先同樣會建立一裂紋，建立的方法為移除原子間作用力，使某區域特定原子忽略其作用力，隨後加入氫原子使其在金屬板中自由擴散，並改變加入氫原子的密度，結果發現當氫原子密度增加後，使得金屬板的滑移差排成核所需的應力下降。此外，氫原子在晶格中的位置會影響整體結構的特性，如變更軟或更脆。此外，Pu 及 Leng[32]探討 TB-SMA、Glue 及 EAM 三種不同多體勢能對金奈米線拉伸的影響，結果發現在 TB-SMA 這個勢能函數對模擬奈米線有較好的結果，從拉伸力的大小觀點來看，模擬拉伸時斷裂所施予的力為 1.5nN，與實驗值 $1.5 \pm 0.3\text{nN}$ 誤差很小，顯示時 TB-SMA 較能準確模擬出真實情況。

1.2 研究方法

本研究以分子動力模擬軟體 LAMMPS[33] 來做模擬並運用 FORTRAN 程式語言做後處理數值運算，主要探討在微觀下金屬奈米線的機械性質與物理特性。第二章介紹分子動力學中所用到的理論，其中包含勢能函數、運動方程式及週期性邊界條件等基本概念。第三章為完美金奈米線在受到拉伸負荷其應力應變模擬，並討論在不同尺

寸、應變率及方向性對其機械性質的影響。第四章則為含缺陷奈米線其缺陷率的討論以及缺陷位置對結構的影響。第五章對完美及含缺陷奈米線做總結。



第二章分子動力學基本理論

2.1 勢能函數

一般分成二體勢能與多體勢能，二體勢能函數單獨考慮個別原子間的作用與使用疊加原理，形式簡單，計算快速；而多體勢能則考慮兩原子間作用時，不只要考慮兩原子之間的距離，更要考慮兩原子間與其它原子間的交互作用影響[34]。以下介紹常見的二體及多體能：

2.1.1 二體勢能函數

(1) Lennard-Jones 勢能[35]，如(2.1.1)式

$$U(r) = k\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (2.1.1)$$

$$k = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{m/(n-m)} \quad (2.1.2)$$

其中 ε 為結合能(Cohesion Energy)、 σ 為原子平衡距離。

一般常用 12-6 L-J 勢能 $m=6$ $n=12$ 可簡化成(2.1.3)式：

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1.3)$$

(2) Morse 勢能[36]如(2.1.4)式

$$U(r) = D[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}] \quad (2.1.4)$$

其中 D 為結合能、 α 材料參數、 r_0 為原子平衡距離、 r 為原子間距離。

二體勢能由於形式簡單，計算量較小，對於一般固體原子定性上的預測還是有一定的功能，因此還是有學者利用二體勢能作金屬原子系統定性的預測。

2.1.2 多體勢能函數

多體勢能較常見的有原子嵌入法 EAM (Embedded atom method) [34]、EMT(Effective-Medium Theory)[37]、EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential)[38]、Sutton-Chen[39]。多體勢能函數雖較為複雜，同時也較耗費計算時間，但其結果相對的較準確。

本文採用 EAM 勢能函數來進行模擬，在考慮電子雲密度分佈下可表示為(2.1.5)式：

$$U_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.1.5)$$

其中 $F(\rho)$ 為鑲嵌函數由材料的原子結構來決定、 ρ_i 為電子雲密度如(2.1.6)式、 ϕ 為二體勢能項如(2.1.7)式。而電子雲密度可由各原

子的密度重疊得到:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (2.1.6)$$

$$\phi_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \quad (2.1.7)$$

$$Z(r) = Z_0 (1 + \eta r^\nu) e^{-kr} \quad (2.1.8)$$

其中 k 、 ν 、 η 分別是伴隨參數，由實驗得知， Z_0 是價電子數。

2.2 設定初始值

在分子動力模擬的微觀系統中，模擬胞室為孤立系統(Isolated system)，胞室內的原子、能量均不能離開此系統，而為了控制系統內之原子、能量、溫度、系統體積、壓力等要素，分為諸多系綜。我們所探討分子動力模擬是動態的問題，除了要滿足邊界條件外，同時也要滿足初始條件。在模擬一開始先利用程式建構出所需的原子模型，並給定一些已知或設定的物理參數，如晶格常數、溫度、截斷半徑等等，然後亂數隨機賦予每一顆原子初始速度，此時進行兩個重要的步驟：

- (1) 速度修正: 初始系統的質心速度為零，系統線動量守恒，其修正方式如(2.2.1)式:

$$v_{ix}^{*new}(0) = V_{ix}^*(0) - \frac{1}{N} \sum_{ix} V_{ix}^*(0) \quad (2.2.1)$$

其中： $v_{ix}^{*new}(0)$ ：第 i 顆原子修正 x 軸偏移量得到的新速度

$V_{ix}^*(0)$ ：第 i 顆原子由亂數產生器產生的速度

(2) 指定溫度所需賦予的速度

孤立系統(Isolated system)溫度應該是保持一定，但因為數值模擬過程中數值方法所累積的誤差，往往會使系統的溫度偏離既定的溫度，此時必需修正系統溫度，修正公式如(2.2.2)式：

$$T^* = \frac{1}{3N} \left\langle \sum V_i^* \cdot V_i^* \right\rangle \quad (2.2.2)$$

其中 T^* 是系統計算溫度的方法如(2.2.3)

$$V_i^{*new} = v_i^* \sqrt{\frac{T_D^*}{T_A^*}} \quad (2.2.3)$$

其中：

T_A^* ：後來系統的溫度

T_D^* ：系統的既定溫度

v_i^* ：粒子後來的速度

V_i^{*new} ：粒子經過修正後的速度

在給定初始速度後，再由給定之勢能函數，算出每一顆原子與原子間的作用力，並由力量得到每一顆原子的加速度，此時系統的初始設定值已全部知道。

2.3 運動方程式

使用 Verlet algorithm[40]來積分牛頓運動方程式，以得到原子的位置、速度等物理量。計算的過程中使用截斷半徑(詳述於 2.4 節)及 Verlet 鄰近表列法來減少運算時間。

原子間作用力計算如(2.3.1)式：

$$F_i = m_i \frac{d^2 r}{dt^2} = - \sum_{j=1}^N \frac{d\Phi(r)}{dr} \frac{r_i - r_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.3.1)$$

其中： F_i 為第 i 顆原子所受到的力

m_i 為第 i 顆原子之質量

Φ 為勢能函數

Verlet algorithm 是將舊位置 $r(t-\delta t)$ 及新位置 $r(t+\delta t)$ 做泰勒級數 (Taylor series) 展開，如(2.3.2)式及(2.3.3)式。

$$r(t + \delta t) = r(t) + r'(t)\delta t + \frac{1}{2!} r''(t) \delta t^2 + \frac{1}{3!} r'''(t) \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.3.2)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - r'(t)\delta t + \frac{1}{2!}r''(t)\delta t^2 - \frac{1}{3!}r'''(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.3.3)$$

將(2.3.2)及(2.3.3)二式加加整理後可得(2.3.4)式

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + r''(t)\delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (2.3.4)$$

由(2.3.4)式只需 $r(t)$ 、 $r(t - \delta t)$ 、 $r''(t)$ 即可求得下一時間步階位置。

而速度則是將 $(t - \delta t)$ 到 $(t + \delta t)$ 之間視為等速度運動，由舊位置

$r(t - \delta t)$ 及新位置 $r(t + \delta t)$ 除以二個時間步階求得如(2.3.5)式。

$$v(t) \approx \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.3.5)$$

2.4 週期性邊界條件及截斷半徑

雖然現今電腦計算能力大幅提升，但仍不足以模擬千萬顆原子的物理行為，若要模擬塊體模型，會因為表面效應而影響結果，在分子動力學中，週期性邊界條件(Periodic boundary condition P.B.C)條件加入後，可以較小的系統來模擬很大的均質系統，其基本概念是將模擬之系統在空間中以週期性複製，以得到較真實的結果。週期性邊界的優點在於模擬主胞室內的粒子數與能量守恆，並簡化複雜的邊界問題。

一般原子間距大於某個距離時，他們之間的作用力便很快地會趨進於零，因此我們可以定義一截斷半徑 r_c ，如圖(2.1)，當原子間距超過此距離時，可以忽略這些原子以減少不必要的計算量。

2.5 原子級應力計算

在應力的計算上，巨觀時的應力計算是利用連體力學的物理模型，與微觀時不同，因此若直接將連體力學所推導出的公式用在分子模擬中會產生錯誤，所以必須使用原子級應力 virial stress[41]來做計算。原子應力方程式可分為兩部份，如(2.5.1)式，第一部份為動能項，第二部份為勢能項，一般用來計算奈米尺度下原子級應力。

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_{tot}} \sum_{\alpha} (m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}) \quad (2.5.1)$$

σ_{ij} 為系統的應力張量、 V_{tot} 為系統體積、 m^{α} 為第 α 顆原子之質量、 v_i^{α} 為第 α 顆原子之 i 方向速度分量、 v_j^{α} 為第 α 顆原子之 j 方向速度分量、 $F_i^{\alpha\beta}$ 為 α 與 β 原子間之 i 方向作用力分量、 $r_j^{\alpha\beta}$ 為 α 與 β 原子 j 方向距離分量。

1971年 Basinski等人[42]進一步提出修正後原子的應力公式，稱為 BDT stress，如(2.5.2)式：

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = \frac{I}{V_{\alpha}} \left[m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} - \frac{I}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right] \quad (2.5.2)$$

V_{α} 為原子 α 的體積，有以下兩種計算方法：

(1) 根據文獻[43]，計算出原子的特徵半徑如(2.5.3)式：

$$V_{\alpha} = \frac{4}{3} \pi a_{\alpha}^3, \quad a_{\alpha} = \frac{\sum_{\beta} r_{\alpha\beta}^{-1}}{2 \sum_{\beta} r_{\alpha\beta}^{-2}} \quad (2.5.3)$$

其中 a_{α} 為原子 α 的平均半徑， $r_{\alpha\beta}$ 為 α 與其鄰近原子 β 之距離，此方法計算量大且較耗費時間。

(2) 根據文獻[5]，計算特徵體積(2.5.4)式

$$V_i = \frac{V}{N} \quad (2.5.4)$$

其中 V_i 為原子體積， V 為系統體積， N 為系統原子數，此方法計算簡單，同時運算速度快。

以上兩種方法用於結構彈性限度內均會有相當的準確性，但考量到模擬的時間，在這裡我們選擇第二種方法來計算原子特徵體積。

為了更有準確求出奈米線在降伏後的應力值，Lin及Pen[44]提出最大局部應力(Maximum local stress, MLS)計算方法，利用BDT stress

將每個原子應力值求出，隨後沿著奈米線軸向將其分成十個等份，分別求出每個區間內的應力平均值，如(2.5.5)式，則最大的應力值即為此時奈米線的真实應力。

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{1}{N_s} \sum_{\alpha} \sigma_{ij}^{\alpha} \quad (2.5.5)$$

其中 N_s 為區間內原子個數。

2.6 中心對稱參數(Centro-Symmetry Parameter)

我們可以利用centro-symmetry parameter[45] 來觀察結構塑性變形的情况，將每一顆原子與其本身周圍原子相對位置的改變量化，用一個參數來表示，藉此觀察結構的改變如(2.6.1)式。

$$P = \sum_{i=1,6} |R_i + R_{i+6}|^2 \quad (2.6.1)$$

其中 R_i 及 R_{i+6} 為所觀察的第*i*顆原子與其鄰近原子的向量，以FCC晶格來說，每一顆原子與其相鄰的原子數有12顆，因此總共可得12組向量，將它們相加後可得知，當原子處於對稱的位置時，其CSP值會非常小，示意如圖2.2。

2.7 史密德定律(Schmid's Law)

在奈米線拉伸過程中，可以利用Schmid's law[47]來判斷FCC的滑移系統，示意圖如2.3。其中拉伸力F的方向與滑移面法向量夾角為 ϕ ，拉伸力F與滑移向的夾角為 λ 。而拉伸力F在滑移面上的分力可表示為 $F \cos \lambda$ ，而滑移面的有效面積為 $A / \cos \phi$ 。如此我們可以計算出滑移面上的剪應力 τ ，如(2.7.2)式。

$$\tau = \frac{F}{A} \cos \lambda \cos \phi = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \sigma m \quad (2.7.2)$$

其中m定義為 Schmid's factor，當m達到最大值時，此時滑移面上有最大的剪應力，滑移面即會在此系統產生。FCC滑移系統為 $\{111\} \langle 110 \rangle$ ，在這情況下有12種組合，如表12。因此當給定拉伸的方向後，我們可以藉由計算Schmid's factor來推斷出可能產生的滑移面。

第三章 完美奈米線模擬

3.1 奈米線基本介紹

奈米線顧名思義即為尺度在奈米(10^{-9} m)的細線，根據組成材料的不同，奈米線可分為三種不同的類型，包括金屬奈米線(Ni、Cu、Au 等)，半導體奈米線(InP、Si、GaN 等)和絕緣體奈米線(SiO_2 、 TiO_2 等)。本模擬所使用的材料為金(Au)，如圖 3.1，其基本設定如表 1，並使用 EAM 多體勢能函數來描述原子間的作用力，其中二體勢能函數截斷半徑為 5.55\AA ，材料參數設定值如表 2，如文獻[34]。

3.2 邊界條件設定

模擬過程邊界條件設定，奈米線沿著軸向為週期性邊界(Periodic boundary condition)，兩側向為自由表面(Free surface)。二端最外層原子設為剛體(Rigid body)其約為1層原子的厚度，拉伸過程中，最左邊($x=0$)原子為固定端，右端原子有最大位移量，而分部於其間的原子沿著軸向給定原子一等比例的位移(Ramp coordinate scaling)，示意圖3.2。拉伸應變率的基本定義[8]如(3.2.1)式

$$strain\ rate = \frac{\varepsilon}{T} \quad (3.2.1)$$

其中 ε : 相對於原長，每次拉伸所給定的應變量

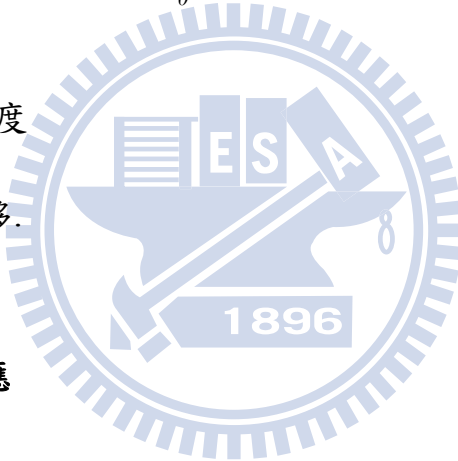
T : 每次拉伸後平衡穩定的時間

其中 ε 可表示為 (3.2.2) 式

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3.2.2)$$

L_0 : 為試件初始長度

L : 給定的定位移.



3.3 奈米線尺寸效應

3.3.1 金塊材模擬

首先建立一個 $15a \times 15a \times 15a$ 的金塊材，如圖 3.3，在溫度為 1K 下執行 NVT 系踪，拉伸速率為 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ ，施加 X 方向應變後所產生之三方向應力 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} ，藉由應力應變關係將這些值帶入(3.3.1)式中可求得勁度矩陣(Stiffness matrix)中之 C_{11} 、 C_{21} 、與 C_{31} (在應變為 0.01 時求得之彈性模數)。再分別依照此流程施加應變於 Y、Z 方

向，即可得到完整的勁度矩陣，如表 3。藉由上述流程所得到之 C 矩陣，運算反矩陣 S，如(3.3.2)式進而求得 E_1 、 E_2 以及 E_3 ，在溫度為 1K 時約為 53.5 GPa；而 300K 時為 41.8 GPa，與文獻[9]，溫度在 300K 金塊材楊氏係約為 40 GPa 在合理誤差範圍內，並與之後奈米線的性質做比較。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.3.1)$$

$$S = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & \frac{-\nu_{21}}{E_2} & \frac{-\nu_{31}}{E_3} \\ \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & \frac{-\nu_{32}}{E_3} \\ \frac{-\nu_{13}}{E_1} & \frac{-\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} \end{bmatrix} \quad (3.3.2)$$

3.3.2 奈米線初始結構穩定

我們將初始奈米線結構在NPT系綜(constant pressure algorithm)，溫度為1K，壓力為0.0 GPa，平衡時間為100ps的情況底下執行運算，則我們可以得到X、Y、Z三方向的應力隨時間變化，此時三方向應力收斂至零。同時我們可以得到一沿著軸向平衡應變量(Equilibrium strain)，此應變量與奈米線截面積大小有關。

在討論奈米線的尺寸效應時，我們採用四種不同大小的截面尺寸，分別為 $6a \times 6a$ 、 $8a \times 8a$ 、 $12a \times 12a$ 、 $16a \times 16a$ 、 $20a \times 20a$ (其中 a 為晶格常數)，在拉伸前執行NPT系綜，使結構達到穩定鬆弛， $6a$ 及 $8a$ 平衡過程三軸應力及能量如圖3.4~3.7。及其平衡後結構圖3.8~3.11。

由結構圖可以發現在不同線寬下，其平衡穩定結果會略有所不同，此結果為表面應力造成其平衡應變量(Equilibrium strain)[13][46]的不同，我們可以得到一應變量對時間的關係圖，如圖3.12。可以明顯發現，當線寬在六倍晶格常數時其結構在平衡時已經產生降伏，由文獻[13]可知，奈米線的壓縮應力與其截面積有關，當截面積越小，其壓縮應力會越大，而當線寬小於一臨界值時，奈米線承受不住此應力大小而產生降伏。

3.3.3 奈米線拉伸與討論

拉伸結果的討論由3.3.2節平衡後得到的結構進一步做拉伸模擬，排除了六倍晶格線寬，因其結構已產生降伏故我們不另做討論。分析 $8a \times 8a$ 、 $12a \times 12a$ 、 $16a \times 16a$ 、 $20a \times 20a$ 四種不同線寬在拉伸速率為 $2E+07s^{-1}$ 下的結果，其應力應變關係圖如3.13，數據如表 4。

此外，我們另外利用單軸NST的方法去做拉伸比較其結果，在 $8a \times 8a$ 的結構下可以得到降伏強度約為 $4.45GPa$ ，降伏應變約為 0.0927 ，

此結果與利用位移控制拉伸的方法誤差很小。

由應力應變圖可發現，當奈米線截面越大時，其結構楊氏係數會越大，如圖3.14，因為奈米線側向自由表面部份佔整體結構的比例會隨著截面積變大而變小，又因其特殊的環境，自由表面周遭的原子比內部原子少而鍵結又較弱[7]，故其楊氏係數會上升並趨近於塊材的值。另一方面，降伏應力則會下降，如圖3.15，其主要原因為截面越大，結構自由表面積則會越大，所能提供的差排成核機會越高[6][10]，造成其降伏應力及應變都會有下降的趨勢。

在拉伸的過程中，因兩側原子受到二端剛體的牽引，因此結構可以保持較規則的排列，相對的，靠近中央的原子，因兩側的拉伸而必需向內側填補，使材料形成頸縮(necking)的現象，結構的拉伸變形如圖3.16。

其拉伸過程中，利用BDT local stress計算原子沿 X 軸方向局部應力變化，觀察 $Z=15\text{\AA}$ (前後約三層原子厚度)的平面在降伏點附近的應力變化，如圖3.17，在降伏前一瞬間($t=10\text{ps}$)，結構達到一高應力且飽和的狀態，隨後內部原子相互拉扯，在降伏發生的時間點($t=20\text{ps}$)，結構應力被釋放，直到 $t=50\text{ps}$ 時，除了差排發生的附近會有較高的應力，其餘部份相對較低。

由差排理論[47]可知，面心立方(FCC)金的滑動平面為 $\{111\}$ 的最

緊密堆積平面，其主要原因為在此面上的單位面積原子密度最高，原子間彼此間距小，鍵結力強，需要較大的力才能夠使其分開，故在此方向上的原子只會有相對移動產生[48]。而每個滑移面分別搭配三個滑移方向，因此總共會有12組滑移系統，如表13。另一方面，利用 Schmid's law 得到的 Schmid's factor在[100]晶向最大值為0.408，如表13，與模擬結果求得值相同。應變率在 $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、截面為 $8a \times 8a$ ，如圖3.18。我們可以看到在 $t=10 \text{ ps}$ 到 $t=20 \text{ ps}$ 之間奈米線發生了差排成核，進一步可以觀察在這段時間內的詳細情況，如圖3.19，從圖(a)可以觀察在 $t=18 \text{ ps}$ 時，在奈米線自由表面附近開始有原子擾動，這即是差排開始發生的位置，與文獻[13][44]敘述差排成核位置由奈米線表面發生符合，而到圖(e) $t=22 \text{ ps}$ 之後由表面慢慢往內部發展形成滑移面。

在降伏區間內，應力成鋸齒狀分佈[4]，示意圖如圖3.20，彈性範圍內，原子會些微偏離原平衡位置，但與其相鄰原子相對位置不會改變，當超過彈性限度原子平面產生滑移時，結構形成差排(路徑1)，結構從相對穩定的排列(a圖)至(b圖)，位勢能會上升同時應力上升達到一高峰值，此為另一降伏應力，當滑移平面越過一個原子達位能最低點時(路徑2)，拉伸造成的差排消失，系統處於另一穩定結構下，同時應力值達到一低值，系統不斷重覆此步驟會形成鋸齒狀應力應變

關係圖，而當應變持續增加時，因頸縮的現象造成截面積會越來越小，差排面的面積也越來越小，能形成的差排應力也相對變小，因此能達到的高峰應力值會持續下降。此應力特性在此以應變率低於 $10^7 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ 時較明顯，因當應變率太大時，因塑性變形滑移量大，無法形成滑移和穩定的過程，此時應力曲線呈現平緩地下降。

3.4 奈米線應變率效應

在探討奈米線的應變率效應時，我們事先將奈米線的截面大小固定，討論截面積為 $8\text{a} \times 8\text{a}$ 的奈米線，改變拉伸應變率大小，在應變率分別為 $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ，其平衡穩定時間如表 5 所示，每步拉伸的應變量均為 0.1%，改變其平衡穩定的時間，拉伸結果之應力應變關係如圖 3.21。由應力應變圖可以發現材料的降伏應力及降伏應變量會隨著拉伸應變率提升而有變大的趨勢，此結果與文獻 [4][10] 符合，其模擬材料使用金屬鎳及金屬銅，而結果同樣顯示奈米線的應變率效應會對材料的降伏應力及降伏應變造成影響，並且有相同上升的趨勢。由文獻 [4] 的說明，奈米線降伏應力隨著應變率上升而有變大的現象，但在不同應變率區間內，其降伏應力上升幅度也會有所改變，二個明顯的分界點在應變速度為 $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 及 $8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。

由圖 3.21 可發現，在不同應變率下，其楊氏係數並不會受到影

響，會保持在一個定值，其主要原因為彈性區間內其彈性變形速度極快，幾乎接近光速，遠大於所施予的應變率大小[49]，故楊氏係數在此不受影響，此模擬結果與實驗結果[52][53]相同。

另一方面，結構降伏應力會隨變應率上升而變大，其主要原因為任何一種金屬結構其本身的塑性變形產生都需一段平衡穩定的時間，如果施予的應變速率太快，滑移在整個結構中發展就會受阻，因為其滑移面還沒充分擴展時又再給予下一步的應變[50]，這個現象會造成其降伏應力及降伏應變提高，如圖 3.22、3.23。

3.5 奈米線方向性

在奈米等級下看面心立方結構(Face center cubic)原子排列會有不同方向性的差異，因此沿著不同方向拉伸模擬出來的材料機械性質也會有所不同，這與巨觀下的材料特性有很大的差異[11]。因此除了先前討論的[100]晶向外，在這裡另外討論[110]及[111]兩者不同晶向排列的奈米線，如圖3.24。利用相同的拉伸方法，在截面大小為 $8a \times 8a$ 下，應變率固定在 $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 比較不同晶向機械性質的差異。[110]晶向應力應變如圖3.25，拉伸變形如圖3.26，CSP分佈如圖3.27，由CSP圖看出在[110]晶向拉伸結果，其滑移面主要還是在 $\{111\}$ 滑移面上，這與文獻[11]結果符合，因為其 $\{111\}$ 為FCC的最緊密堆積平面。利用

Schmid's law 得到的 Schmid's factor在[110]晶向最大值為0.408，如表14，與模擬結果觀察到的滑移面求得的值相同。另一方面，[111]晶向應力應變如圖3.28，拉伸變形如圖3.29，CSP分佈如圖3.30，由CSP圖看出在[111]晶向的塑性並沒有很明顯的滑移面產生，而利用 Schmid's factor在[111]晶向最大值為0.272，如表15。根據文獻[25]的說明，利用 Schmid's factor推測滑移系統時，結構必需要提供足夠的規模的滑移面，也就是系統尺度要在微米或微米以上，如此才能準確地預測出真實的滑移系統。

另一方面，比較三個不同晶向的應力應變關係如圖3.31，可觀察三個晶向其楊氏係數大小依次是 [111]、[110] 及 [100]，最低的晶向[100]楊氏係47.2 GPa，最高的晶向[111]其楊氏係數106.8 GPa，這說明了奈米線方向性的存在，而文獻[51]實驗值金的降伏應力值約為0.12 GPa，與模擬結果的差異主要為實驗上缺陷的存在造成，其楊氏係數與降伏應力如表6。此外，降伏強度大小依次為[100]、[110]及[111]，其中[100] 晶向降伏強度達到4.46 GPa，而[111]降伏強度3.18 GPa，發現[100]晶向的彈性限度範圍比另外兩方向還大，[100]降伏應變約為0.093，而[111]晶向降伏應變約為0.032。

另一方面，我們利用BDT stress，計算奈米線在差排成核瞬間的原子點應力狀態，透過應力轉換如(3.5.1)式轉到原子對應到的滑移面

上，計算出在滑移方向的剪應力，示意圖如圖3.32。

$$\sigma_{i'j'} = a_{i'l} a_{j'm} \sigma_{lm} \quad (3.5.1)$$

奈米線差排成核可利用CSP圖來觀察得到，如圖3.33，(a)(b)分別為[100]及[110]晶向，圓形虛線框為成核點。分別轉至原子所在的滑移系統上，可以得到在滑移面上的剪應力，計算後在[100]晶向8a下 $\sigma_{1'2'} = 2.64 \text{ GPa}$ 、12a下 $\sigma_{1'2'} = 2.49 \text{ GPa}$ 、16a下 $\sigma_{1'2'} = 2.35 \text{ GPa}$ 、20a下 $\sigma_{1'2'} = 2.61 \text{ Pa}$ ，在[110]晶向 $\sigma_{1'2'} = 2.75 \text{ GPa}$ ，誤差均不大。

3.6 奈米線能量損耗討論

為了清楚了解奈米線差排前後的能量變化，我們計算結構的勢能能量在臨界應變量下，將其平衡 100 ps 後，其前後的能量差。

在奈米線尺寸的部份我們計算結構在8倍晶格常數臨界應變平衡前後的勢能能量變化 $\Delta E = 118.6 \text{ eV}$ ，如圖3.34，換算單位體積後約為 $6.82 \times 10^{-4} \text{ eV/\AA}^3$ (體積取最初建立之模型體積)。同樣的，12a、16a、20a尺寸下能量損耗分別為262.6 eV、453.5 eV及732.1 eV，如表7。這邊的能量損耗會隨著尺寸變大而有變大的趨勢，因為越大的尺寸提供相對較大的滑移面造成大規模滑動。而在計算出單位體積的能量後，不同尺寸下12a、16a及20a能量損耗分別為 6.66×10^{-4} 、 6.52×10^{-4} 及 6.73

$\times 10^{-4} \text{ eV/\AA}^3$ ，由於單位體積提供的滑移面是固定的，顯示出尺寸對滑移程度的影響不大。降伏應力及能量損耗對尺寸的關係如圖3.35，由圖看出降伏應力會隨尺寸變大而減小，而能量損耗則幾乎保持一定值，誤差不大。

在奈米線方向性的部份，[100]、[110]及[111]三個方向在臨界應變量下平衡前後的能量差如表8。從能量可以發現到在[111]方向的奈米線其滑移後能量損耗最小。可從滑移面的形成來說明，因為在[111]方向的拉伸時，奈米線滑移面與拉伸方面呈垂直狀態，因此幾乎不會有滑移面產生，破壞主要是呈現非晶質態(Amorphous state)的塑性變形，因此相較於其它二方向能產生完整的滑移面來說能量損耗非常小。降伏應力及能量損耗對方向性關係如圖3.36，降伏應力在[111]晶向有最小值，與能量損耗有相同的趨勢。

另一方面，在 $8\text{a} \times 8\text{a}$ 應變率為 $2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 下不同應變量對溫度的關係如圖3.37，當結構發生降伏瞬間，系統的溫度會驟升與文獻[10]的結果相同，主因為拉伸所做的功轉換成原子的動能，而使原子速度上升同時使系統溫度上升，隨後很快就會回到所給定的溫度1K。

第四章 含缺陷奈米线模拟

4.1 金属缺陷理论

一般而言，实际情况中的完美晶体其实不存在，但缺陷的存在对于晶体的机械性质影响不能完全忽略。因此，在材料的研究上必须考量更多层面。一般金属缺陷可分为以下三类：

- (1) 点缺陷：空位(Vacancy)、置入性缺陷(Interstitial)等。
- (2) 线缺陷：差排(Dislocation)。
- (3) 面缺陷：晶界(Grain boundary)。

缺陷对材料性质有一定的影响程度，因此当晶体结构中存在缺陷时，势必对其结构特性有一定的影响，而控制缺陷位置能有更进一步的讨论空间。一般而言，缺陷种类虽然分为点缺陷、线缺陷及面缺陷，但本研究奈米线内只单纯假设存在点缺陷中的空位进行分析。实际上最简单也最容易发生的即为晶格的空位，为晶格中失去该有的原子或离子，也称为肖特基缺陷(Schottky defect)[47]。依照结构缺陷率(Disorder rate)的定义[23]:

$$Disorder\ rate = \frac{n}{N} \times 100\%$$

其中 n 代表空孔數目(移除原子數)

N 代表系統總原子數

除了空孔的缺陷率會對結構造成影響，另一方面，空孔出現的模式，如集中成團或隨機在奈米線中分佈也會對材料機械性質有很大的影響，本研究的缺陷都以集中的型態建構為主。

4.2 挖空孔奈米線

本研究含缺陷奈線模擬主要以點缺陷空孔為主，其缺陷位置均給在奈米線的結構中央，穿過厚度方向的孔洞，示意如圖 4.1。在這裡我們設定三個不同缺陷率如表 9，移除後原子結構如圖 4.2 (數字代表原子的數目)。

建立初始結構後，同樣地，第一步我們會將其執行 NPT 系綜 (constant pressure algorithm)，溫度為 1K，壓力為 0.0 GPa，平衡時間為 100ps 的情況底下執行運算，則我們可以得到 X、Y、Z 三方向的應力隨時間變化關係，此時三方向應力收斂至零，平衡結構如圖 4.3。這裡要注意的是結構平衡後必須保持完整，不能讓它有滑移面的產生，隨後進行拉伸。

將初始狀態穩定後結構做拉伸模擬，拉伸的方法如同完美結構，

沿拉伸方向給等比例位移，拉伸結果應力應變如圖 4.4。可以明顯觀察到當奈米線的孔洞越大時，降伏應力及降伏應變都有變小的趨勢，說明點缺陷的存在確實影響了結構的強度。2x3 空孔與完美結構的降伏應力降低約 0.5 GPa，2x7 空孔降伏應力甚至降低了 1.45 GPa，降幅約 30%，缺陷率對降伏應力關係如圖 4.5。至於應力應變圖的斜率(楊氏係數)部份，三種缺陷的曲線在彈性區間內幾乎重疊，可以發現在本研究所設定的缺陷率對於結構楊氏係數的影響不大，在彈性區間內仍然保持材料本身的特性，與文獻[23]模擬結果相同。

另一方面，我們可以觀察在不同應變量下的結構變化，如圖 4.6，此圖為孔洞為 2x3 的結構。可以清楚看到在臨界應變量 0.087 下，結構產生差排滑移的現象。為了更清楚看出差排成核的確切時間及位置，我們可以畫出在應變為 0.087 時隨著時間變化的 Centro-symmetry parameter 圖，發現如圖 4.7(c)可以觀察得到在平衡時間為 15 ps 時，在表面孔洞附近的原子產生擾動，然而在時間為 17 ps 時，圖(e)，可以看出部份受擾動原子已由表面慢慢往結構內部延展開來，時間在 30 ps 時，圖(h)，慢慢由空孔延伸到兩端點，到時間為 50 ps，圖(j)時，已經可以看出很明顯的滑移面形成。

另一方面，我們可以討論結構在不同缺陷率下其本身塑性變形(差排滑移)的程度。我們將孔洞為 2x3 的結構在應變為 0.087 下跑穩定，

執行 NPT 系綜，溫度 1 K，時間持續 100 ps 直到結構能量達到穩定。同樣地，2x5 及 2x7 分別在臨界應變下跑穩定，可得能量變化如表 10，可以看出當結構缺陷率越大，結構傾向滑移程度較小，從能量角度看，缺陷率越大其平衡前後能量損耗也會越小，降伏應力及能量損耗對缺陷率的關係如圖 4.8。

4.3 含溝槽奈米線

在 4.2 節我們討論到奈米線含缺陷對機械性質的影響，而目前給定缺陷位置均在奈米線的結構正中央，模擬結果在這個情況下對結構的強度部份確實有很大的影響，降伏強度最大降幅約 30%。實際上，缺陷形式雖然以空孔為主，但存在的位置對於其結構的影響仍值得我們討論，接下來我們會將改變缺陷位置並對其做分析。

初始結構的部份，這裡我們將缺陷位置放至奈米線的邊緣上，其缺陷的大小為 2x3，如圖 4.9。同樣地，將它做結構穩定 NPT 系綜，溫度 1 K，時間持續 100 ps，三方向應力隨時間變化趨近於零，平衡前後結構如圖 4.10，同樣結構平衡後仍要維持穩定，即無降伏產生。將穩定後結構接著做等比例位移拉伸，在不同應變量下結構變形如圖 4.11。

另一方面，我們利用 Centro-symmetry parameter 來觀察結構差排

成核的情況，在臨界應變 0.068 時其 CSP 在不同的時間下如圖 4.12。

我們可以發現，在時間 10 ps 下，圖(a)，在溝槽附近有部份原子產生擾動(差排成核)，在時間 20 ps 時，圖(b)，差排滑移面已由溝槽往結構內部延展，此現象與文獻[54]結果相符，即差排會從溝槽附近產生。穩定至時間為 50 ps 下，圖(e)，完整的滑移面已經可以很清楚地觀察得到，而滑移面為{111}最緊密堆積平面。

在能量損耗的部份，在臨界應變下穩定 100ps 的時間，能量隨時間變化如圖 4.13，可以得到系統計算能量損耗約 52.89eV，經過單位體積(體積同為初始結構體積)換算約為 $3.06 \times 10^{-4} \text{ eV/\AA}^3$ 。降伏應力及能量損耗對缺陷型式的關係如圖 4.14。

4.4 含缺陷奈米線討論

現今對於奈米材料的觀點還存在許多不確定性，而許多學者觀點認為，奈米材料結構本身含有大量點缺陷。在此研究中將奈米尺度下之材料中點缺陷視為奈米材料本身之本質，換言之即點缺陷為奈米尺度下之唯一基本缺陷，且奈米材料中亦無差排的缺陷形式存在於結構體。

本章討論含空孔奈米線在不同缺陷率下對其結構的影響，進而改變缺陷位置討論其影響。在含空孔奈米線強度的部份，沿著拉伸軸向

空孔的有效面積越大，即拉伸過程中能夠承受的截面必然越小，使其拉伸後的強度也會越弱，使其很快就產生降伏，此結果與文獻[24]相同。故即使在相同缺陷率下，改變空孔的形狀也會對結構的強度有很大的影響。另一方面，空孔存在的位置同時也會影響結構差排成核的位置，由圖4.7可以很清楚的觀察到結構差排成核的位置。因為缺陷的存在，成核點主要分部在空孔周遭，故缺陷位置對結構破壞位置有很大的影響。破壞的位置跟拉伸的應變率有關本研究沒有另外做討論，此現象在文獻[19]有詳細說明。

在討論缺陷位置的部份，含空孔及溝槽二者的應力應變圖比較如圖4.15，可以明顯看出二者的差異性。在降伏應力的部份，含空孔的應力值約為 3.96 GPa (完美結構為4.46 GPa)，而含溝槽應力值則降至 3.04 GPa，因此缺陷位置在結構強度的部份影響非常大。進一步利用 BDT stress對奈米線局部應力做分析，我們取出奈米線沿 Z 軸方向中央約三層的厚度計算原子上的應力分佈。選擇在二者臨界應變量的結構，而溝槽的臨界應變量為 0.068 對應到應力值約 3.04 GPa，空孔臨界應變為 0.087 對應的應力值約 3.96 GPa，如圖4.14。我們可以計算缺陷附近的應力集中因子，如圖4.16，在溝槽附近的原子應力可達14.8 GPa，空孔附近的原子應力約 9.32 GPa，因此，應力集中比分別為 4.86 和 2.35。很明顯的，溝槽的結構因為應力集中程度較強，

而且本身結構的不對稱性，使其相較於空孔結構的降伏提早發生。在彈性區間內，二者的曲線依舊非常相符，因此缺陷位置對楊氏係數幾乎沒有影響。

臨界應變下穩定100 ps 前後的能量損耗，如表11。比較可發現能量損耗大小依序是完美結構、含空孔奈米線及含溝槽奈米線，由此可知，雖然含溝槽奈米線其本身因為應力集中的影響使它提早發生降伏，而穩定後結構的滑移程度沒有其它二者來的劇烈。

本研究所建立的模型缺陷率最大只有1.02%而且為集中的模式，對機械性質的影響只有在降伏應變及降應變有明顯降低的趨勢，而在楊氏係數的部份，當缺陷率達16%而缺陷隨機分佈[23]，在[100]方向的奈米線楊氏係數有明顯的增大的現象，而主要原因為[100]奈米線是一個非均質(Anisotropic)奈米線，而當缺陷增加大到一定程度後已經失去原有的方向特性，彷彿讓它變成一個均質的結構，因而楊氏係數會有變大的現象。

此外，觀察奈米線差排成核點，如圖4.17(a)~(d)，圓形虛線框為成核點，可發現均為在缺陷位置附近。同樣地，利用(3.5.1)式計算出應力在滑移面上的剪應力(a)到(d)分別為2.37GPa、2.29GPa、2.57GPa及2.33GPa，之間的誤差不大。

第五章 總結

近年來有許多學者都不斷地鑽研奈米尺度下之材料性質，單一金屬結構於奈米尺度下，是否會因為尺寸效應與表面效應而改變材料的楊氏係數。本研究主要在探金奈米線受到單軸拉伸時，其應力應變關係討論，以及其塑性變形的產生。

以分子動力學來模擬巨觀的拉伸試驗，在微觀世界中奈米線會存在一壓縮預應力，與巨觀拉伸試驗一開始近乎為零有很大的不同。在應力應變曲線中，分子動力學模擬出來的結果並沒有像巨觀應力曲線那樣平滑，會有微小應力震盪的現象，是因為拉伸過程中原子各別在相對位置作平衡所以造成了曲線的微小震盪。在彈性區間內，原子雖然有小幅的移動，不過每顆原子與其相鄰原子的相對位置並不會改變，在降伏點時，此時原子相對位置還未改變，原子間勢能達到極值，下一時間點原子瞬間滑移成核產生差排，應力值達最高後開始下降，而其滑移平面為 $\{111\}$ 面心立方的最緊密堆積平面。及其滑移平面不斷重覆差排、滑動、形成另一個穩定結構的過程，此為降伏後應力應變關係成鋸齒狀的主要原因。進一步改變模擬的奈米線尺寸後，降伏應力會隨尺寸變大而變小，而主要原因為尺寸變大時，奈米線的表面積因此而變大，使得差排成核的機率大大增加，而楊氏係數在 $[100]$

方向會隨尺寸變大而有增加的趨勢，原因為其表面積對總體積的比值會隨尺寸變大而減少，當減至趨近於零時，此時材料的表面效應對結構影響已經非常小，材料性質接近塊材。拉伸應變率的部份，分子模擬的結果與巨觀實驗的結果有相同的趨勢，即楊氏係數不會隨應變率變化而改變，它會在一定值上下跳動。應變率對降伏強度有較顯著的影響，因為滑移面的生成需要一段時間，應變率太大時，滑移面無法生成以致於降伏強度不斷增加。此外，奈米線的強度及塑性變形的模式，會因原子的排列(方向性)而有很大的差異。

在討論能量損耗的部份，雖然尺寸越大的奈米線其降伏後能量損耗會越大，但如果我們將能量去除上系統體積後，發現在不同尺寸下單位體積的能量差別不大，說明奈米線單位體積的滑移程度是與尺寸無關的。在方向[111]的奈米線能量損耗明顯會比[100]方向來得小，因為在[111]方向幾乎沒有滑移面生成。

奈米線含缺陷的模型討論空孔率對其結構強度的影響，發現空孔率越大的奈米線，其降伏強度也會明顯地下降，但對結構的楊氏係數幾乎沒影響，在小缺陷率(約1%)以下的情況，材料在降伏前仍維持線彈性。另一方面比較缺陷位置的影響性，發現相同缺陷率下含構槽的奈米線強度比含空孔奈米線小很多，因含構槽奈米線有更強的應力集中效應。此外可以觀察得到奈米線的缺陷排成核位置與缺陷位置有很密

切的關係，幾乎都會從缺陷附近最先開始發生差排成核的現象。而能量損耗則以缺陷率最大的模型最小，即空孔越大其滑移程度規模最小。



參考文獻

- [1] W. Haiss, 2001, Surface Stress of Clean and Adsorbate-Covered Solids, *Report on Progress in Physics*, Vol. 64, pp. 591-648.
- [2] Y. Gao, F. Wang, T. Zhu and J. Zhao, 2010, Investigation on the Mechanical Behaviors of Copper Nanowires under Torsion, *Computational Materials Science*, Vol. 49, pp. 826-830.
- [3] L. Sandoval and H. M. Urbassek, 2009, Solid-Solid Phase Transitions in Fe Nanowires Induced by Axial Strain, *Nanotechnology*, Vol. 20, p. 325704.
- [4] Y. H. Wen, Z. Z. Zhu and R. Z. Zhu, 2008, Molecular Dynamics of Study of the Mechanical Behavior of Nickel Nanowire: Strain Rate Effects, *Computational Materials Science*, Vol. 41, pp. 553-560.
- [5] D. L. Chen and T. C. Chen, 2005, Mechanical Properties of Au Nanowires under Uniaxial Tension with High Strain-Rate by Molecular Dynamics, *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 2972-2981.
- [6] H. S. Park and J. A. Zimmerman, 2005, Modeling Inelasticity and Failure in Gold Nanowires, *Physical Review B*, Vol. 72, p. 054106.
- [7] A. R. Setoodeh, H. Atariani and M. Khosrownejad, 2008, Nickel Nanowires under Uniaxial Loads: A Molecular Dynamics Simulation Study, *Computational Materials Science*, Vol. 44, pp. 378-383.
- [8] H. A. Wu, 2006, Molecular Dynamics Study of the Mechanics of Metal Nanowires at Finite Temperature, *European Journal of Mechanics A/Solids*, Vol. 25, pp. 370-377.
- [9] Y. Gan and J. K. Chen, 2009, Molecular Dynamics Study of Size, Temperature and Strain Rate Effects on Mechanical Properties of Gold Nanofilms, *Applied Physics A*, Vol. 95, pp. 357-362.

- [10] W. Liang and M. Zhou, 2003, Size and Strain Rate Effects in Tensile Deformation of Cu Nanowire, *Nanotechnology*, Vol. 2, pp. 324-327.
- [11] H. S. Park, K. Gall and J. A. Zimmerman, 2006, Deformation of FCC Nanowires by Twinning and Slip, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.54, pp. 1862-1881.
- [12] H. A. Wu, 2006, Molecular Dynamics Study on Mechanics of Metal Nanowire, *Mechanics Research Communications*, Vol. 33, pp. 9-16.
- [13] J. Diao, K. Gall, M. L. Dunn and J. A. Zimmerman, 2006, Atomic Simulations of the Yielding of Gold Nanowires, *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 643-653.
- [14] C. Ji and H. S. Park, 2006, Geometric Effects on the Inelastic Deformation of Metal Nanowires, *Applied Physics Letters*, Vol. 89, p. 181916.
- [15] D. Huang, P. Qiao and F. Asce, 2011, Mechanical Behavior and Size Sensitivity of Nanocrystalline Nickel Wires Using Molecular Dynamics Simulation, *Journal of Aerospace Engineering*, Vol. 24, pp. 147-153.
- [16] D. Huang, Q. Zhang and P. Qiao, 2011, Molecular Dynamics Evaluation of Strain Rate and Size Effects on Mechanical Properties of FCC Nickel Nanowires, *Computational Materials Science*, Vol. 50, pp. 903-910.
- [17] D. Wang, J. Zhao, S. Hu, X. Yin, S. Liang, Y. Liu and S. Deng, 2007, Where, and How, Does a Nanowire Break?, *Nano Letters*, Vol. 7, pp. 1208-1212.
- [18] Y. Liu, J. Zhao and F. Wang, 2009, Influence of Length on Shock-Induced Breaking Behavior of Copper Nanowires, *Physical Review B*, Vol. 80, p. 115417.
- [19] F. Wang, Y. Gao, T. Zhu and J. Zhao, 2011, Shock-Induced Breaking in the Gold Nanowire with the Influence of Defects and

Strain Rates, *Nanoscale*, Vol. 3, pp. 1624-1631.

- [20] S. Y. Lin, T. H. Wang, T. H. Fang and W. L. Chen, 2010, Effects of Pores and Temperature on Mechanics of Gold Nanowires Using Molecular Dynamics, *Current Applied Physics*, Vol. 10, pp. 5-9.
- [21] Y. Jia, H. Liu and L. Yu, 2009, Propagation of Stress Wave in Nickel Single Crystals Nanofilm with Cavity Via Molecular Dynamics, *Proceedings of the IEEE International Conference on Automation and Logistics Shenyang*, pp. 1401-1405.
- [22] H. A. Wu, G. R. Liu and J. S. Wang, 2004, Atomistic and continuum Simulation on Extension Behaviour of Single Crystal with Nano-Holes, *Modeling and Simulation in Material Science and Engineering*, Vol. 12, pp. 225-233.
- [23] P. Heino, H. Hakkinen and K. Kaski, 1998, Molecular-Dynamics Study of Copper with Defects under Strain, *Physical Review B*, Vol. 58, pp. 641-652.
- [24] X. Yang, T. Zhou and C. Chen, 2007, Effective Elastic Modulus and Atomic Stress Concentration of Single Crystal Nano-Plate with Void, *Computational Materials Science*, Vol. 40, pp. 51-56.
- [25] R. S. Mcintire and Y. L. Shen, 2006, An Atomics Analysis of Incipient Metal Plasticity During Tensile Loading, *Molecular Simulation*, Vol. 32, pp. 857-867.
- [26] Q. K. Li and M. Li, 2006, Molecular Dynamics Simulation of Intrinsic and Extrinsic Mechanical Properties of Amorphous Metals, *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 1005-1010.
- [27] Y. G. Xu, K. Behdinan and Z. Fawaz, 2004, Molecular Dynamics Calculation of the J-Integral Fracture Criterion for Nano-Sized Crystals, *International Journal of Fracture*, Vol. 130, pp. 571-582.
- [28] Y. G. Xu, K. Behdinan and Z. Fawaz, 2004, Stepwise Equilibrium and Adaptive Molecular Dynamics Simulation for Fracture

Toughness of Single Crystals, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol.15, pp. 933-939.

- [29] M. Karimi, T. Roarty and T. Kaplan, 2006, Molecular Dynamics Simulations of Crack Propagation in Ni with Defects, *Modeling Simulation Material Science Engineering*, Vol. 14, pp. 1409-1420.
- [30] H. Zhou and S. Qu, 2009, The Effect of Nanoscale Twin Boundaries on Fracture Toughness in Nanocrystalline Ni, *Nanotechnology*, Vol. 21, p. 035706.
- [31] K. N. Solanki, D. K. Ward and D. J. Bannmann, 2011, A Nanoscale Study of Dislocation Nucleation at the Crack Tip in the Nickel-Hydrogen System, *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 42, pp. 340-347.
- [32] Q. Pu, Y. Leng, L. Tesetseris, H. S. Park, S. T. Pantelides and P. T. Cummings, 2007, Molecular Dynamics Simulations of Stretched Gold Nanowires: The Relative Utility of Different Semiempirical Potentials, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 126, p. 144707.
- [33] S. J. Plimpton, 1995, Fast Parallel Algorithms for Short Range Molecular Dynamics, *Journal of Computation Physics*, Vol. 117, pp. 1-19.
- [34] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, 1986, Embedded-Atom-Method- Functions for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their Alloys, *Physical Review B*, Vol. 33, pp.7983-7991.
- [35] J. E. Lennard-Jones, 1931, Cohesion, *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 43, pp. 461-482.
- [36] I. G. Kaplan, 2003, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Wiley.
- [37] T. C. Choy, 1999, *Effective Medium Theory: Principles and Applications*, Oxford Press.

- [38] M. Z. Bazant and E. Kaxiras, 1997, Environment Dependent Interatomic Potential for Bulk Silicon, *Physics Review B*, Vol. 56, p. 85427.
- [39] A. P. Sutton and J. Chen, 1990, Long-Range Finnis-Sinclair Potentials, *Philosophical Magazine Letter*, Vol. 61, pp. 139-146.
- [40] B. J. Alder and T. E. Wainwright, 1959, Studies in Molecular Dynamics. I. General Method, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 31, pp. 459-466.
- [41] J. A. Zimmerman, E. B. Webb, J. J. Hoyt, R. E. Jones, P. A. Klein and D. J. Bammann, 2004, Calculation of Stress in Atomistic Simulation, *Modeling Simulation Material Science Engineering*, Vol. 12, pp. 319-332.
- [42] Z. S. Basinski, M.S. Duesbery and R. Taylor, 1971, Influence of Shear Stress on Screw Dislocations in a Model Sodium Lattice, *American Journal of Physics*, Vol. 49, pp. 2160-2180.
- [43] N. Miyazaki and Y. Shiozaki, 1996, Calculation of Mechanical Properties of Solids Using Molecular Dynamics Method, *International Journal Series A-Mechanics and Material Engineering*, Vol. 39, pp. 606-612.
- [44] Y. C. Lin and D. J. Pen, 2007, Atomic Behavior Analysis of Cu Nanowire Under Uniaxial Tension with Maximum Local Stress Method, *Molecular Simulation*, Vol. 33, pp.979-988.
- [45] C. L. Kelchner, S. J. Plimpton and J. C. Hamilton, 1998, Dislocation Nucleation and Defect Structure During Surface Indentation, *Physical Review B*, Vol. 58, pp. 11085-11088.
- [46] J. Diao, K. Gall and M. L. Dunn, 2003, Surface Stress Induced Phase Transformation in Metal Nanowires, *Nature Materials*, Vol. 2, pp. 656-660.
- [47] J. P. Hirth and J. Lothe, 1982, *Theory of Dislocations*, Wiley, New

York.

- [48] 王忠, 機械工程材料, 2005, 北京清華大學出版社.
- [49] 王純敏, 考慮應變速率的強度分析, 2010, 上海科技大學.
- [50] 章榮建, 機電技術, 2008, 南平出版社, 第二期出版.
- [51] W. D. Callister, 1994, *Materials Science and Engineering*, Wiley, New York.
- [52] J. Gaspar, M. E. Schmidt, J. Held and O. Paul, Evaluation of the Mechanical Properties of Aluminum Thin Films as a Function of Strain Rate Using the Wafer-Scale Microtensile Technique, 2009, *Materials Research Society*, Vol. 1139.
- [53] K. Jonnalagadda, N. Karanjaokar, I. Chasiotis, J. Chee and D. Peroulis, 2010, Strain Rate Sensitivity of Nanocrystalline Au Films at Room Temperature, *Acta Materialia*, Vol. 58, pp. 4674-4684.
- [54] Y. Umeno, T. Shimada and T. Kitamura, 2010, Dislocation Nucleation in a Thin Cu Film from Molecular Dynamics Simulations: Instability Activation by Thermal Fluctuations, *Physical Review B*, Vol, 82, pp. 104-108.
- [55] B. Wu, A. Heidelberg and J. J. Boland, 2005, Mechanical Properties of Ultrahigh-Strength Gold Nanowire, *Nature Materials*, Vol. 4, pp. 525-529.

附表

表 1 模擬材料基本設定

晶格常數(a)	4.08 Å
原子模型	FCC結構
系統溫度	1.0 K
變形條件	等位移拉伸變形

表 2 模擬材料參數表[34]

Z_0	K	η	ν	n_s
11.0	1.4475	0.1269	2.0	1.0809

表 3 金塊材勁度矩陣參數

C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃
174.2	174.2	174.2	136.9	136.9	136.9

單位:GPa

表 4 不同尺寸之應力應變數據

Size	8a	12a	16a	20a
Yield stress(GPa)	4.46	4.28	4.19	4.16
Yield strain	0.093	0.085	0.080	0.079
Young's modulus(GPa)	47.20	49.90	51.50	51.77

a: 晶格常數

表 5 應變率計算

Strain Rate(s^{-1})	2×10^{-7}	2×10^{-8}	2×10^{-9}
Strain/Step	0.1%	0.1%	0.1%
Equilibrium Time (ps)	50	5	0.5

表 6 三晶向楊氏係數

Orientation	[100]	[110]	[111]	Exp.[55]
Yield stress(GPa)	4.46	3.67	3.18	3.5-5.6
Young's modulus(GPa)	47.20	89.18	106.81	70 ± 11

表 7 不同尺寸臨界應變平衡前後能量差異

Size	8a	12a	16a	20a
Energy loss(eV)	118.6	260.6	453.5	732.1
Energy loss/vol	6.82E-4	6.66E-4	6.52E-4	6.73E-4

表 8 不同晶向臨界應變平衡前後能量差異

Orientation	[100]	[110]	[111]
Energy loss(eV)	118.6	61.9	20.1
Energy loss/vol	6.82E-4	3.56E-4	1.12E-4

表 9 缺陷率計算

State	Vacancies	Disorder %
perfect	0	0.0
2x3	51	0.44
2x5	85	0.73
2x7	119	1.02

表 10 不同缺陷率臨界應變平衡前後能量差異

Energy	perfect	2x3	2x5	2x7
Energy loss(eV)	118.6	108.3	89.5	68.4
Energy loss/vol	6.82E-4	6.27E-4	5.22E-4	4.01E-4

表 11 不同缺陷位置臨界應變平衡前後能量差異

Energy	perfect	2x3 vacancy	2x3 notch
Energy loss(eV)	118.6	108.3	52.89
Energy loss/vol	6.82×10^{-4}	6.27×10^{-4}	3.06×10^{-4}

表 12 FCC 滑移系統

Plane	(111)			(-1 -1 1)		
Direction	[0 -1 1]	[1 0 -1]	[-1 1 0]	[0 1 1]	[-1 0 1]	[1 -1 0]
System	a1	a2	a3	b1	b2	b3

Plane	(-111)			(1 -1 1)		
Direction	[0 -1 1]	[-1 0 -1]	[1 1 0]	[0 1 1]	[1 0 -1]	[-1 -1 0]
System	c1	c2	c3	d1	d2	d3

表 13 [100]晶向拉伸之 schmid's factor

System	a1	a2	a3	b1	b2	b3
m	0	0.408	0.408	0	0.408	0.408

System	c1	c2	c3	d1	d2	d3
m	0.408	0.408	0.408	0	0.408	0.408

表 14 [110]晶向拉伸之 schmid's factor

System	a1	a2	a3	b1	b2	b3
m	0.408	0.408	0	0.408	0.408	0

System	c1	c2	c3	d1	d2	d3
m	0	0	0	0	0	0

表 15 [111]晶向拉伸之 schmid's factor

System	a1	a2	a3	b1	b2	b3
m	0	0	0	0.272	0	0

System	c1	c2	c3	d1	d2	d3
m	0	0	0.272	0.272	0	0

附圖

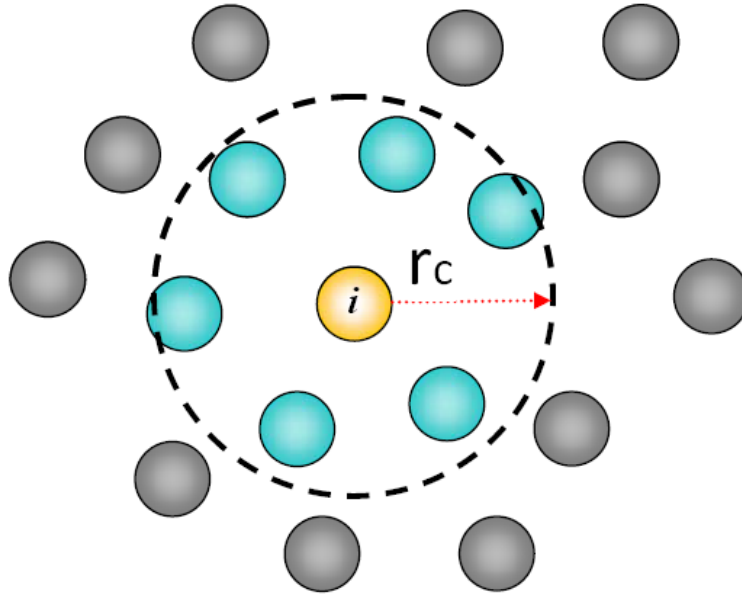


圖 2.1 截斷半徑 r_c 示意圖

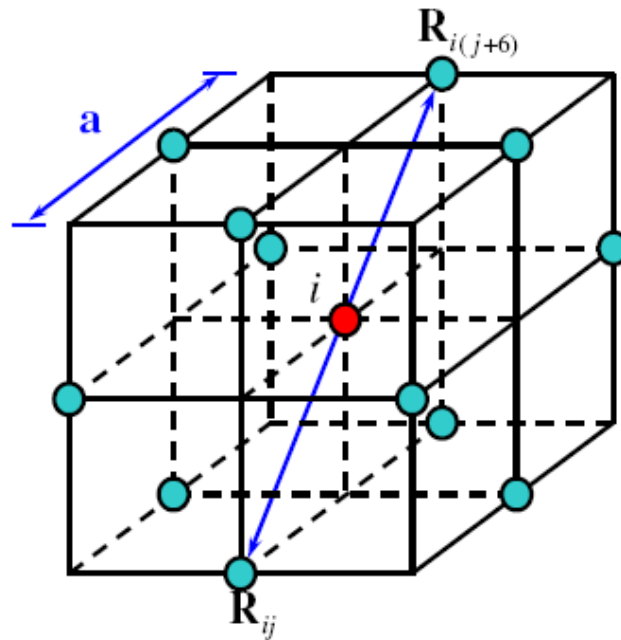


圖 2.2 Centro-Symmetry Parameter 計算之原子示意圖

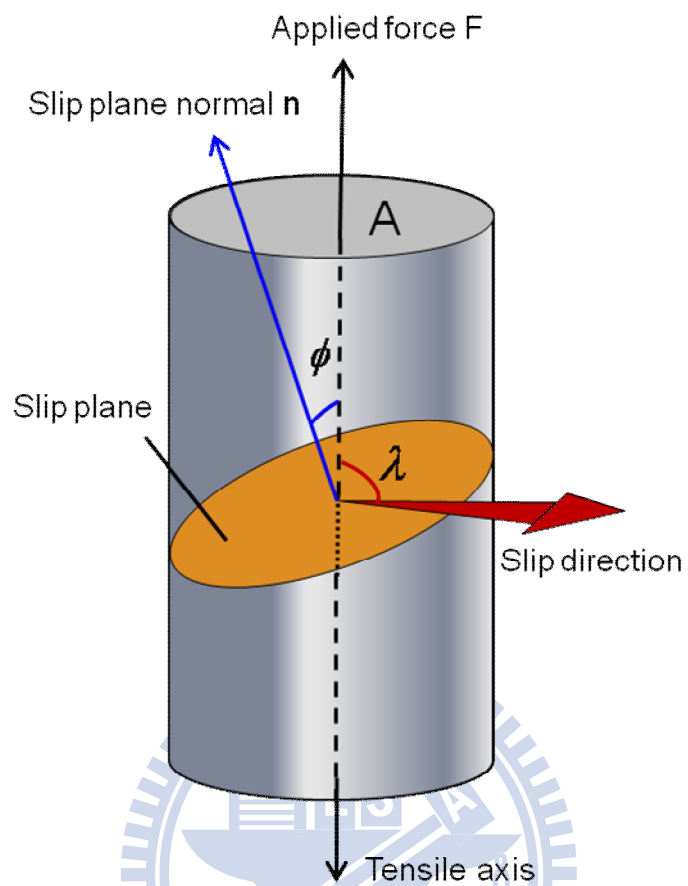


圖 2.3 Schmid's Law 示意圖

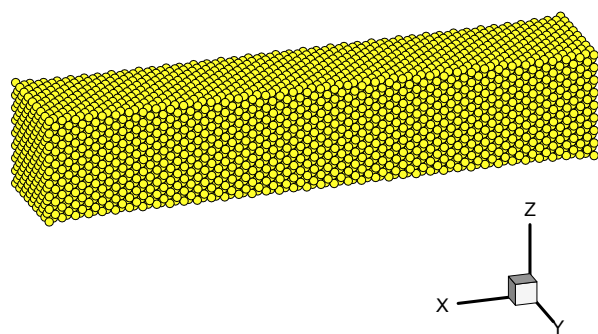


圖 3.1 金奈米線結構

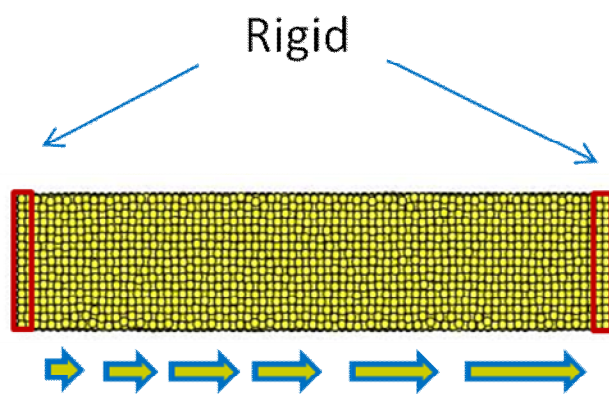


圖 3.2 拉伸示意圖

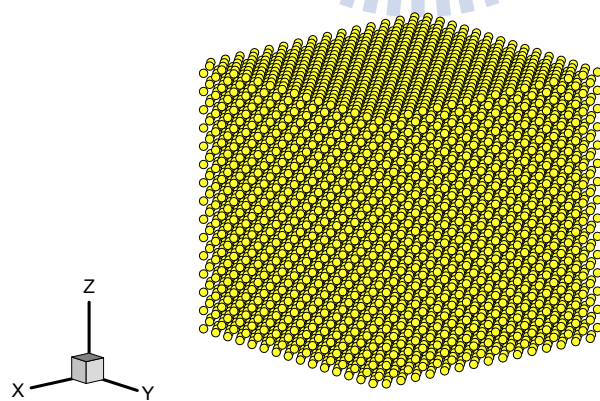


圖 3.3 金塊材示意圖

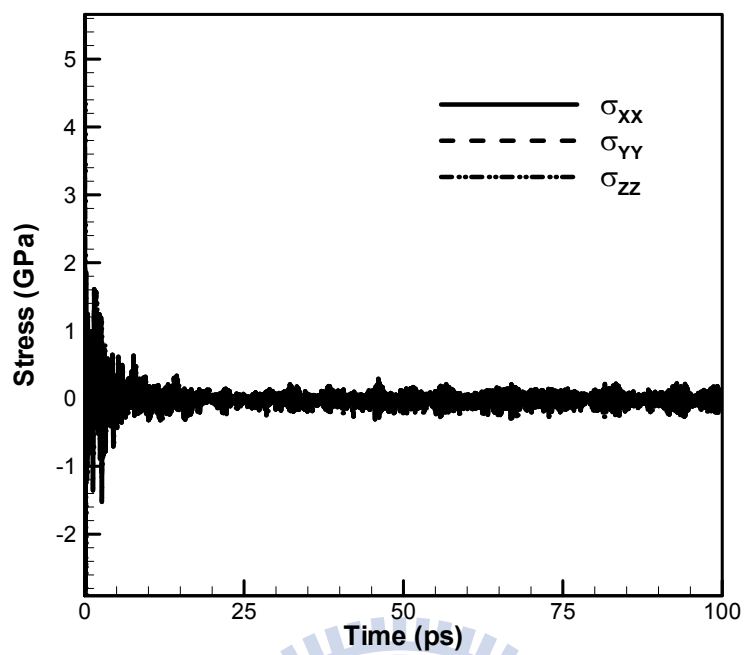


圖 3.4 6a x 6a 結構應力對時間變化

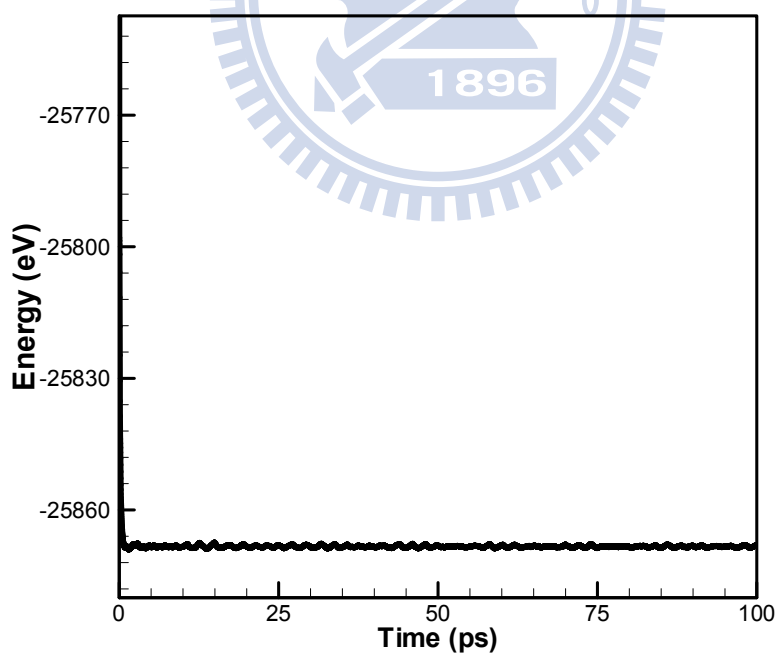


圖 3.5 6a x 6a 結構能量對時間變化

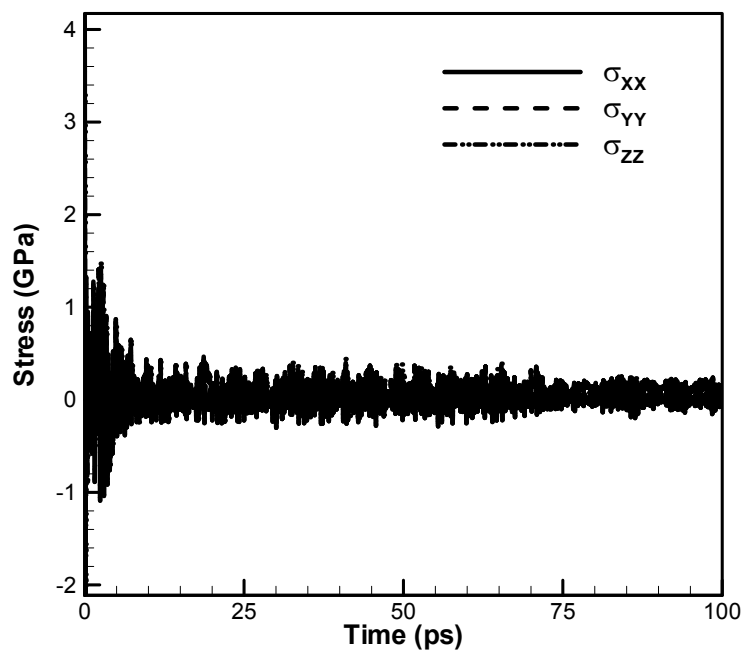


圖 3.6 8a x 8a 結構應力對時間變化

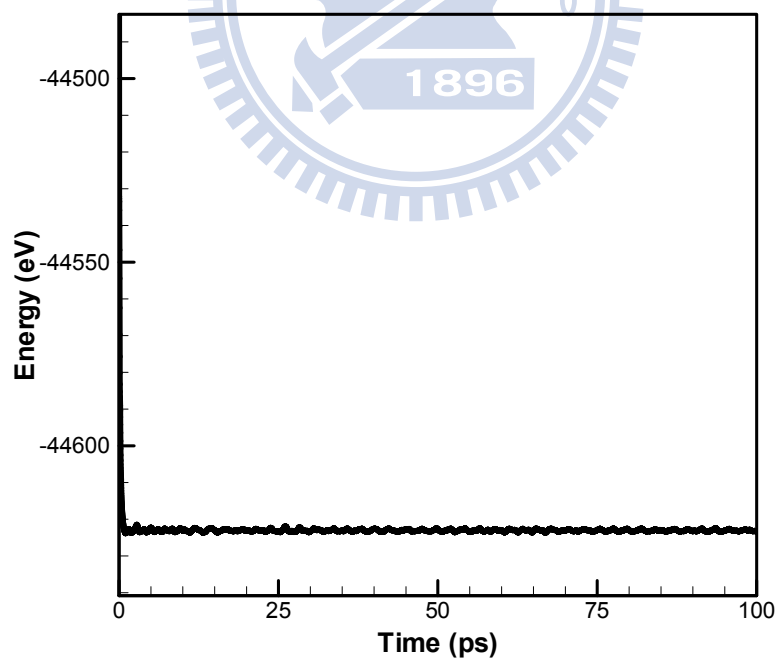


圖 3.7 8a x 8a 結構能量對時間變化

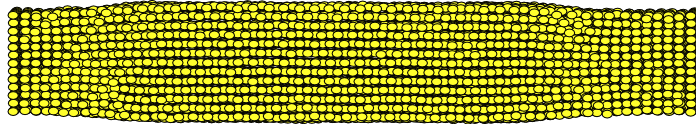


圖 3.8 $6a \times 6a$ 平衡後結構圖

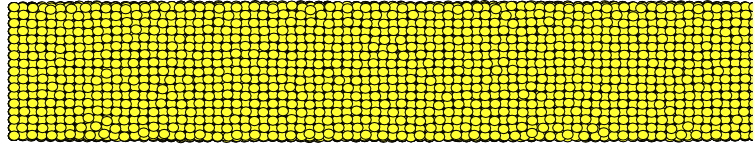


圖 3.9 $8a \times 8a$ 平衡後結構圖

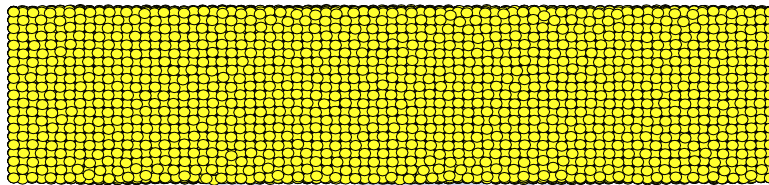


圖 3.10 $12a \times 12a$ 平衡後結構圖

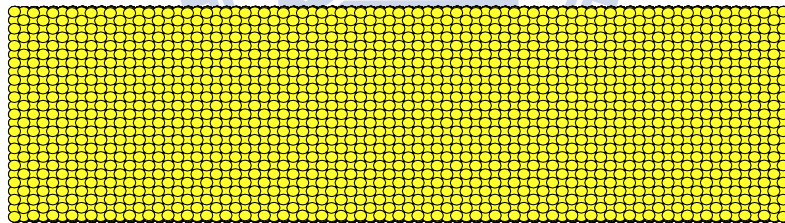


圖 3.11 $16a \times 16a$ 平衡後結構圖

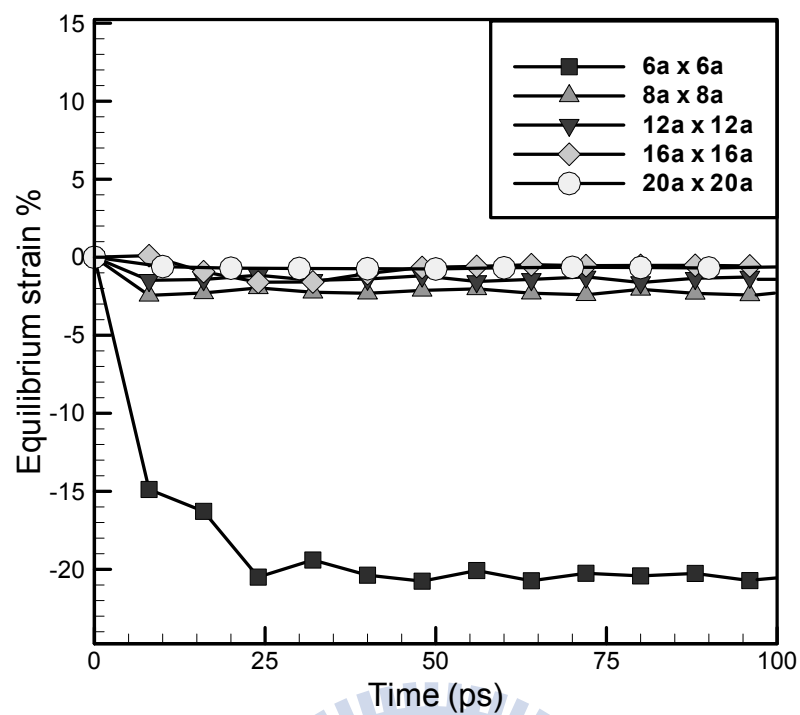


圖 3.12 平衡應變量對時間關係

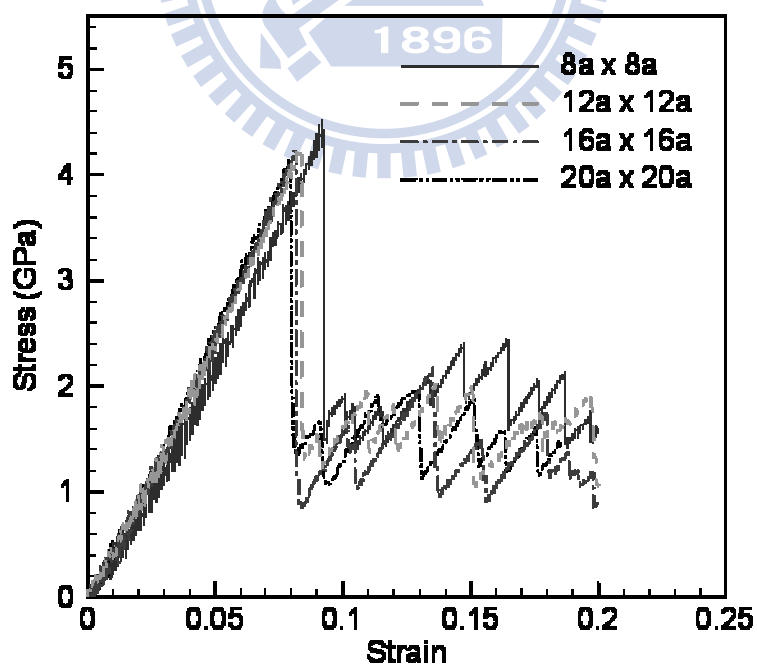


圖 3.13 不同截面下應力應變關係圖(strain rate= $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$)

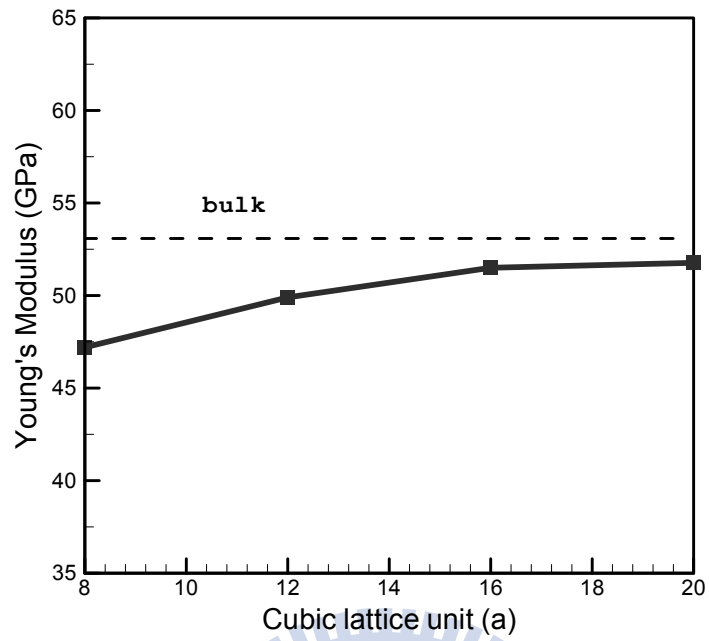


圖 3.14 不同截面與楊氏係數關係(strain rate= $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$)

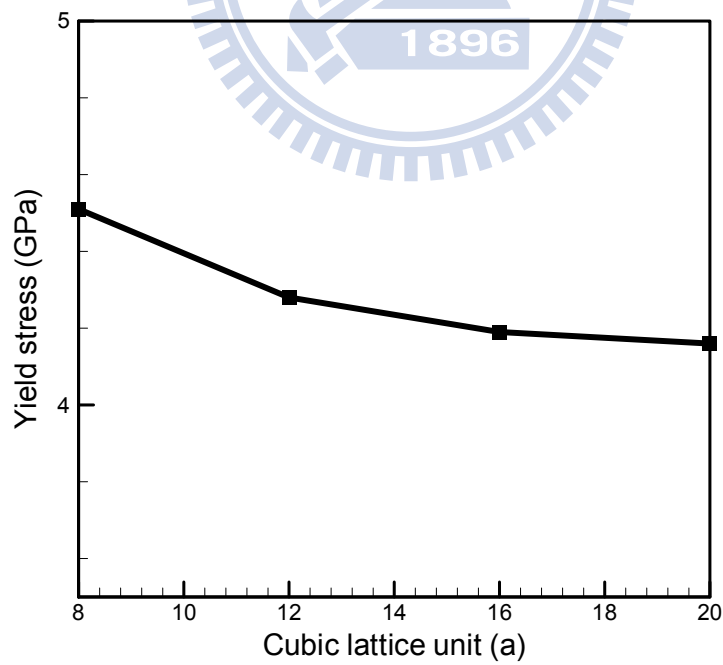


圖 3.15 不同截面與降伏應力關係(strain rate= $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$)

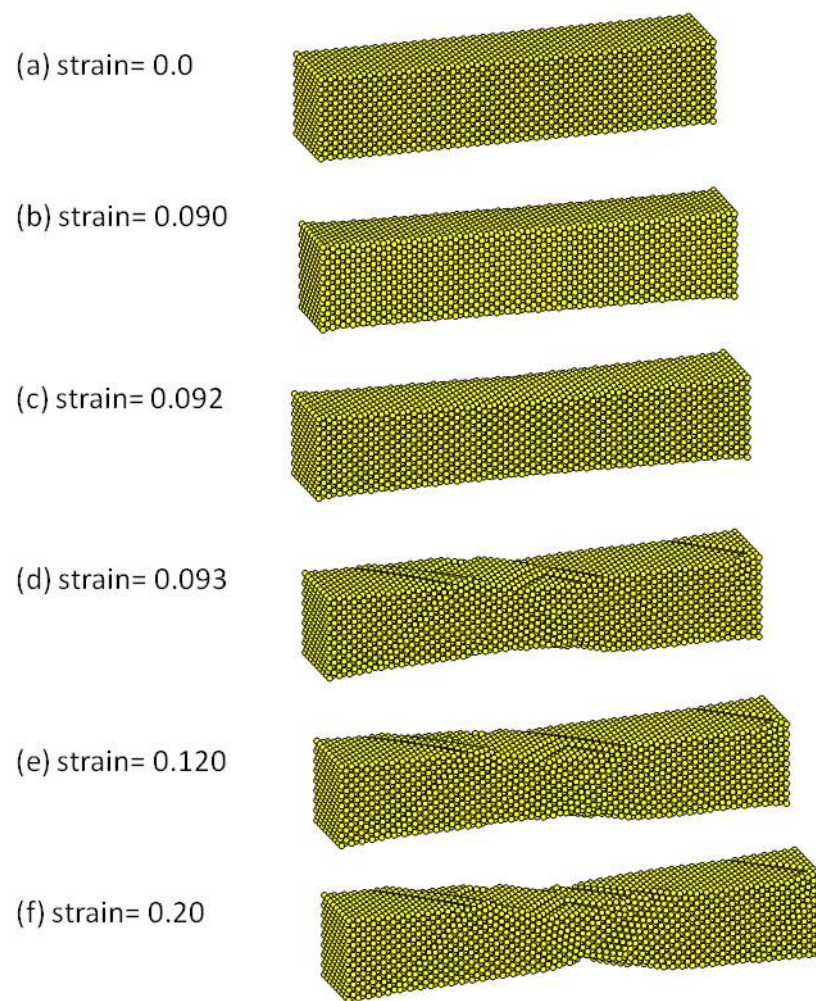


圖 3.16 金奈米線結構在應變率為 $2 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 下變形圖 ([100]晶向)

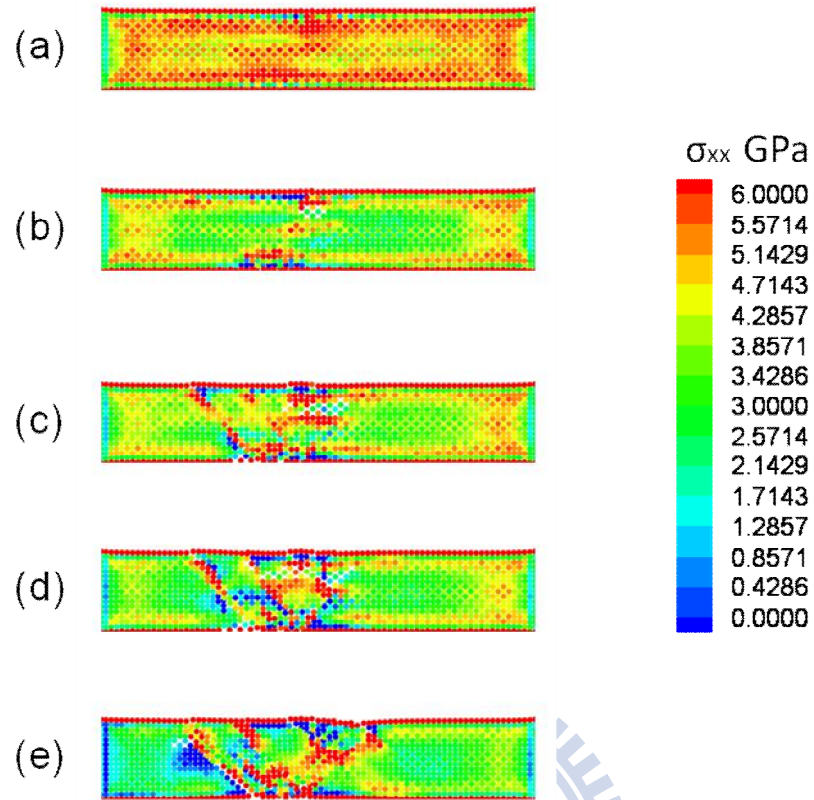


圖 3.17 降伏點(strain=0.093) 時其應力變化(a) $t=10\text{ps}$ (b) $t=20\text{ps}$
(c) $t=30\text{ps}$ (d) $t=40\text{ps}$ (e) $t=50\text{ps}$

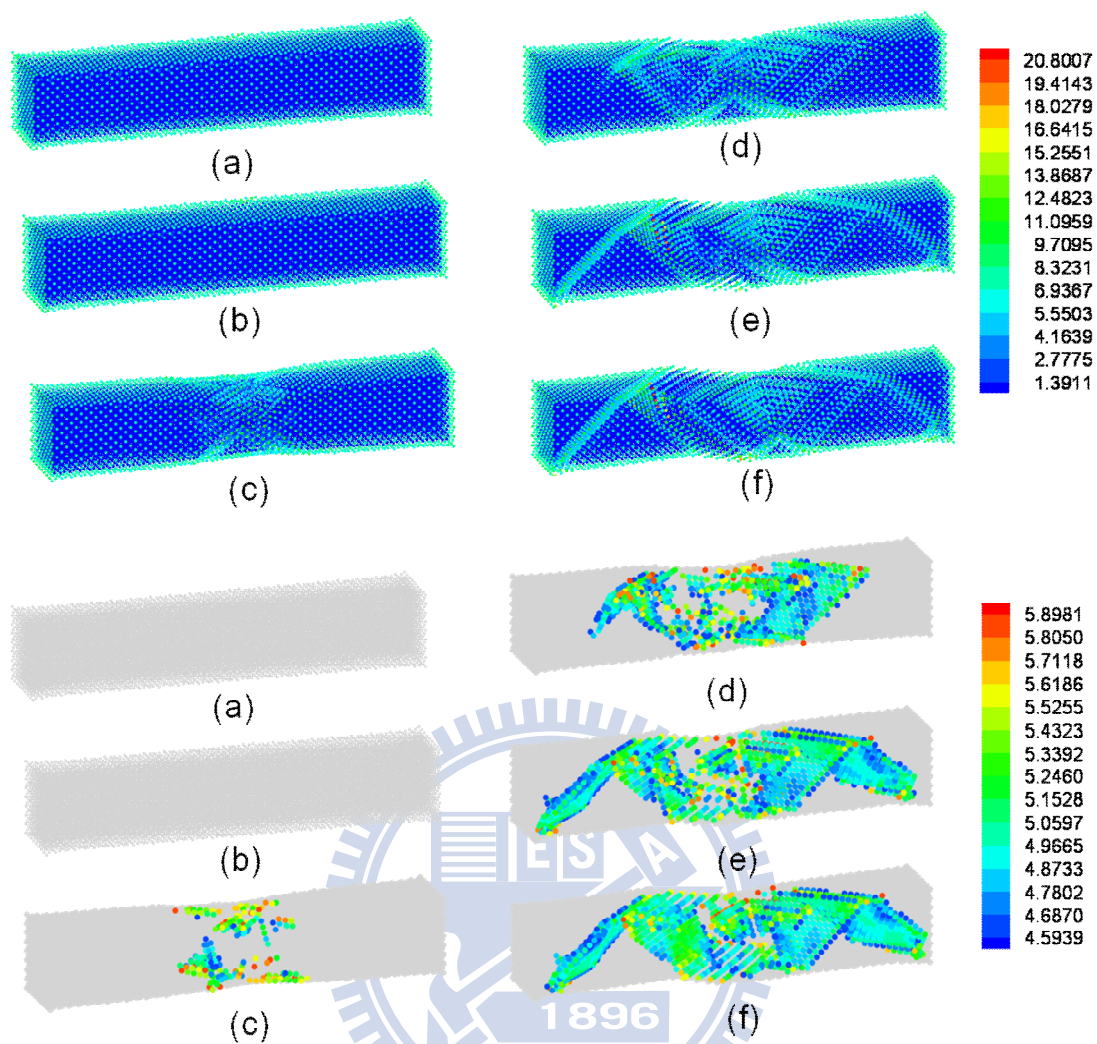


圖 3.18 CSP 分佈圖(a) $\epsilon=0.092$ (b) $\epsilon=0.093$ $t=10\text{ps}$ (c) $\epsilon=0.093$ $t=20\text{ps}$ (d) $\epsilon=0.093$ $t=30\text{ps}$ (e) $\epsilon=0.093$ $t=40\text{ps}$ (f) $\epsilon=0.093$ $t=50\text{ps}$

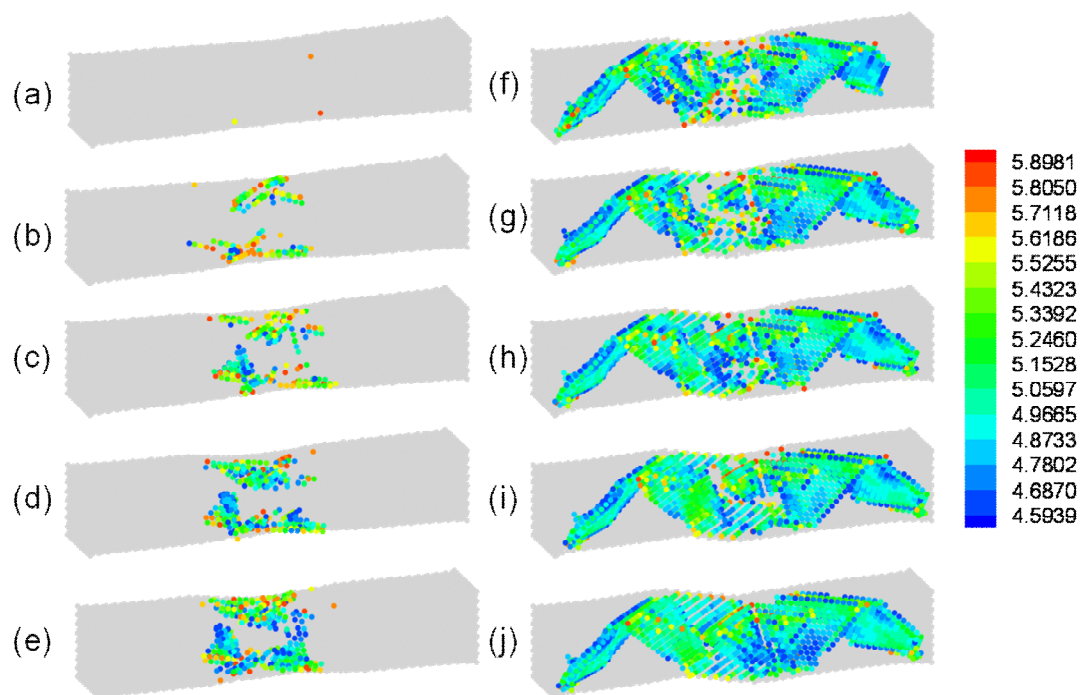


圖 3.19 csp 分佈圖 $\varepsilon=0.093$ (a)~(e)分別代 $t=18\sim t=22\text{ps}$

(f) $t=35\text{ps}$ (g) $t=40\text{ps}$ (h) $t=45\text{ps}$ (i) $t=50\text{ps}$ (j) $t=80\text{ps}$

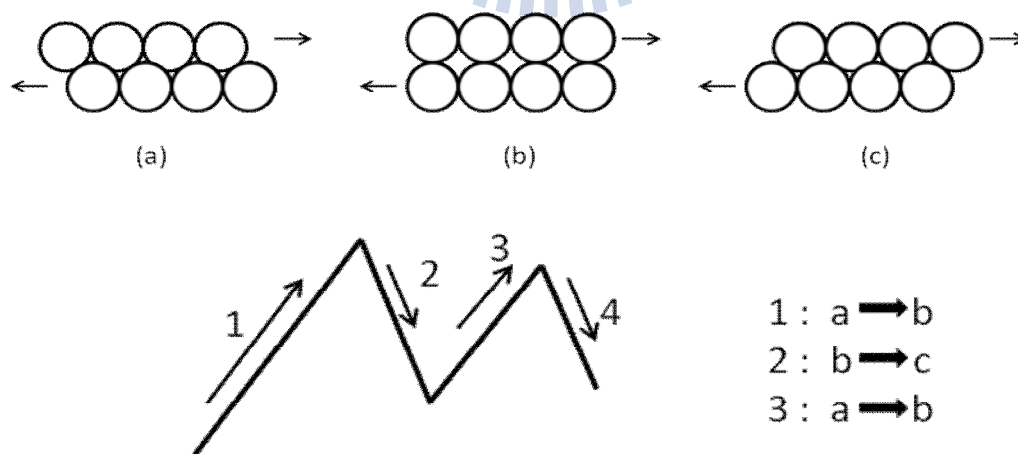


圖 3.20 鋸齒狀應力示意圖

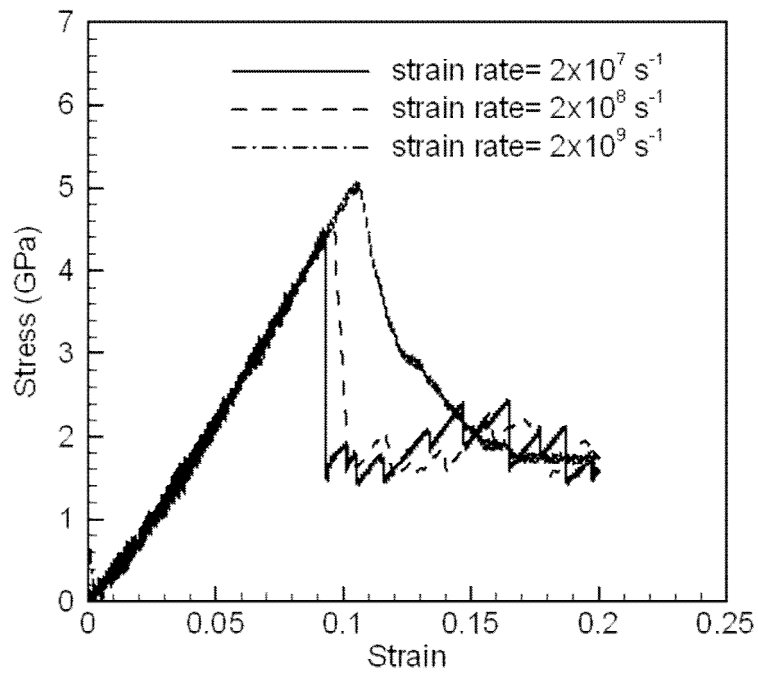


圖 3.21 應變率分別為 $2 \times 10^7 \text{ S}^{-1}$ 、 $2 \times 10^8 \text{ S}^{-1}$ 、 $2 \times 10^9 \text{ S}^{-1}$ 應力應

變關係圖

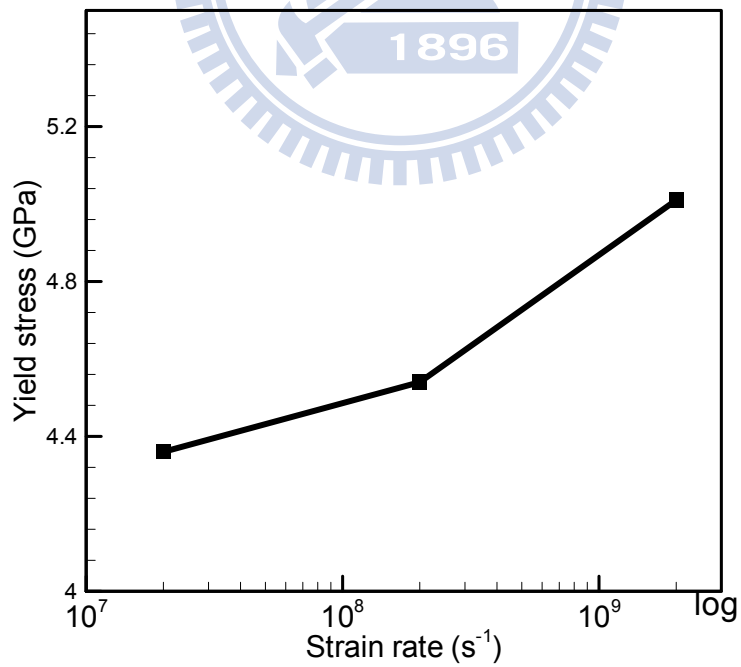


圖 3.22 應變率對降伏應力關係

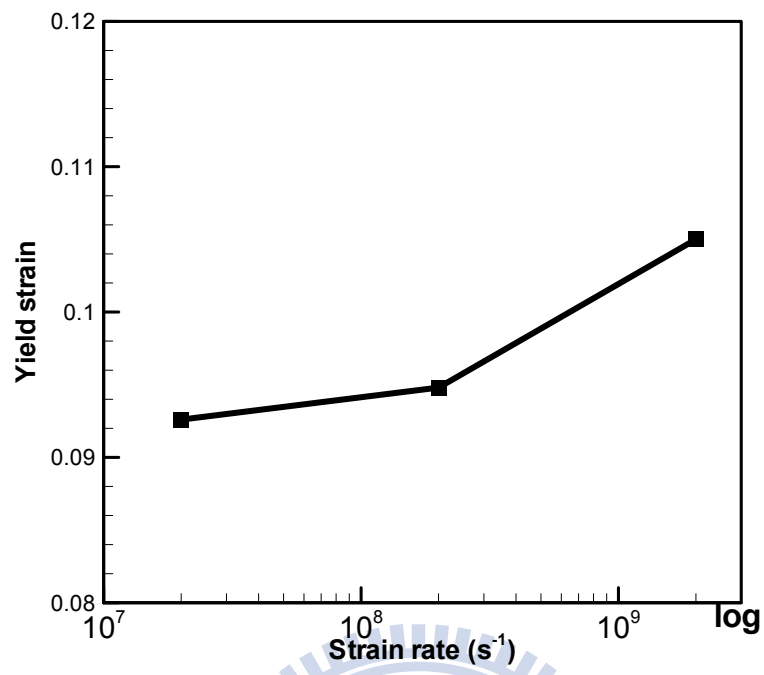


圖 3.23 應變率對降伏應變關係

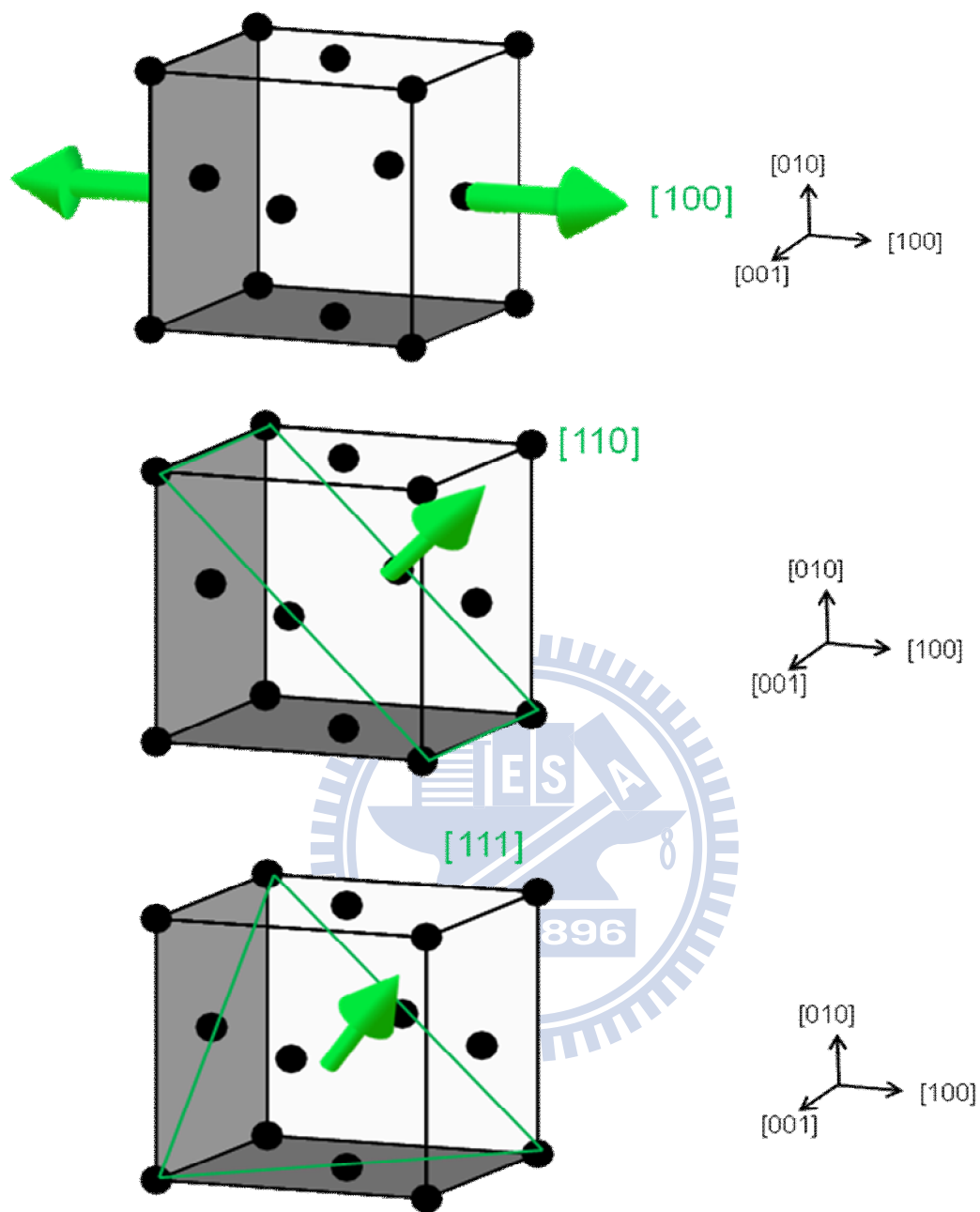


圖 3.24 $[100]$ 、 $[110]$ 及 $[111]$ 晶向

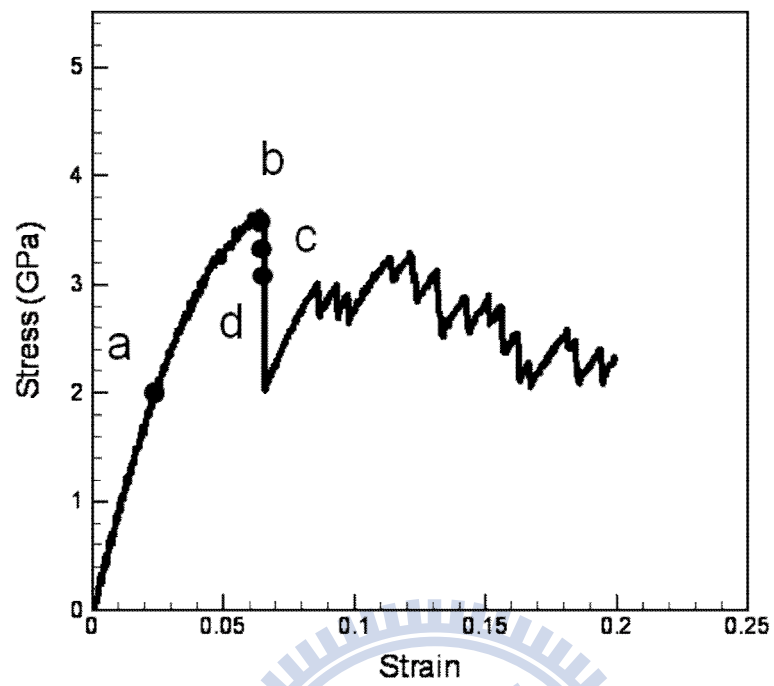


圖 3.25 8 倍晶格邊長在應變率 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 下應力應變圖([110] 晶向)

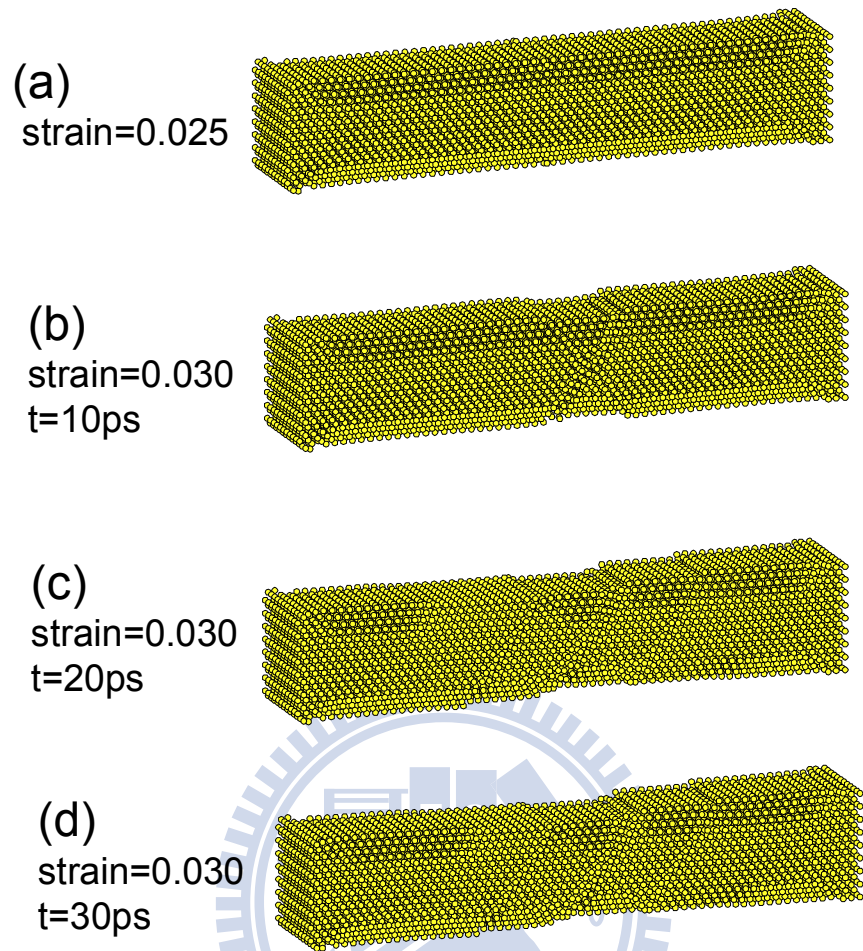


圖 3.26 金奈米線結構變形圖([110]晶向)

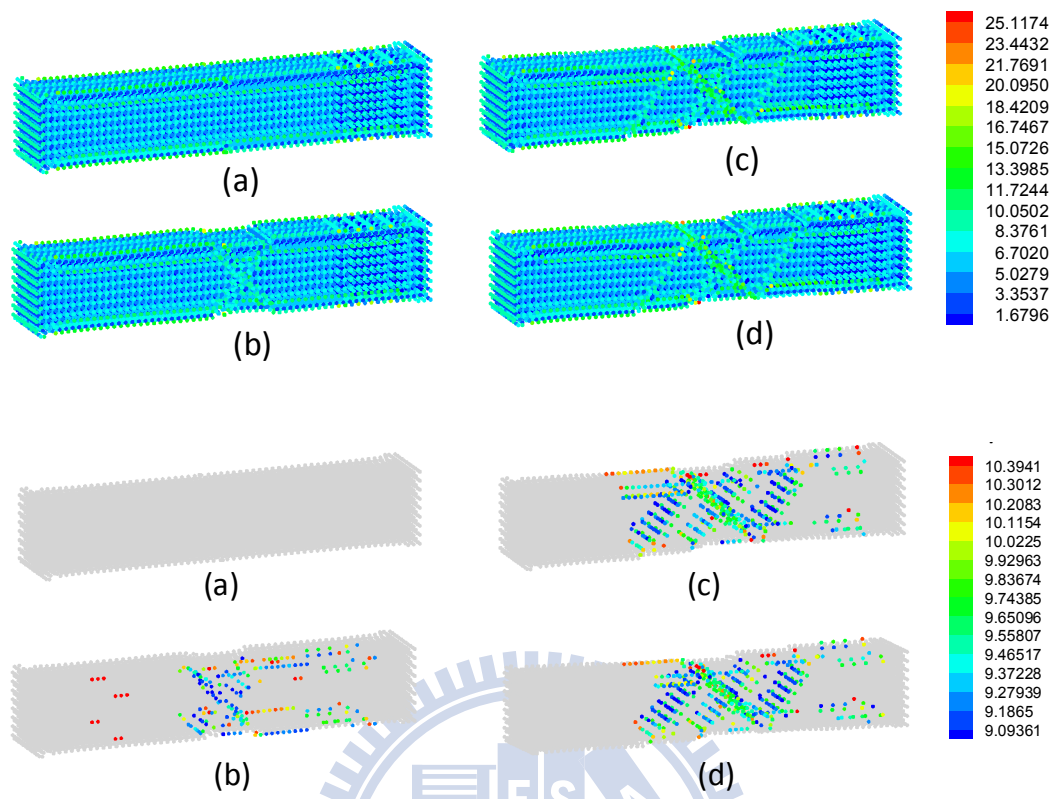


圖 3.27 [110] 晶向拉伸變形 CSP 圖 (a)strain=0.025
(b)strain=0.03,t=10ps (c) strain=0.03,t=20ps (d) strain=0.03,t=30ps

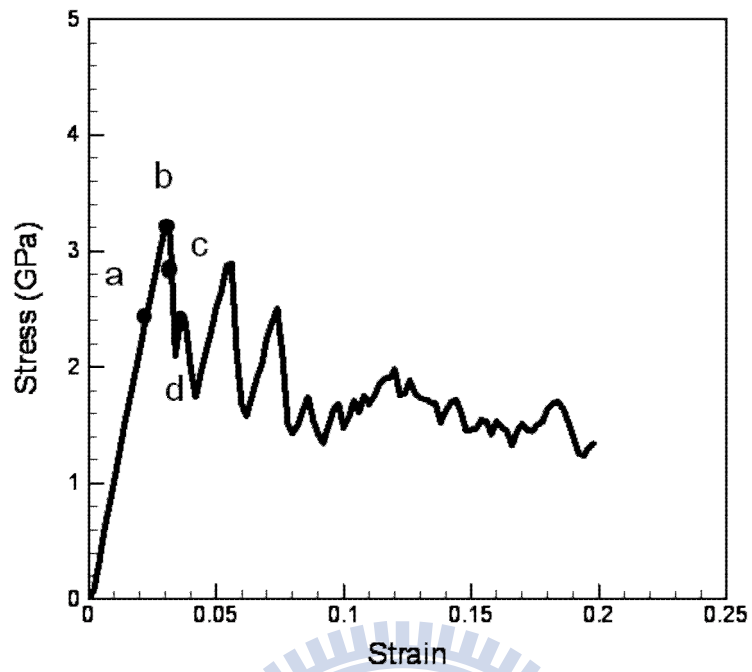


圖 3.28 8 倍晶格邊長在應變率 $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 下應力應變圖([111]晶

向)

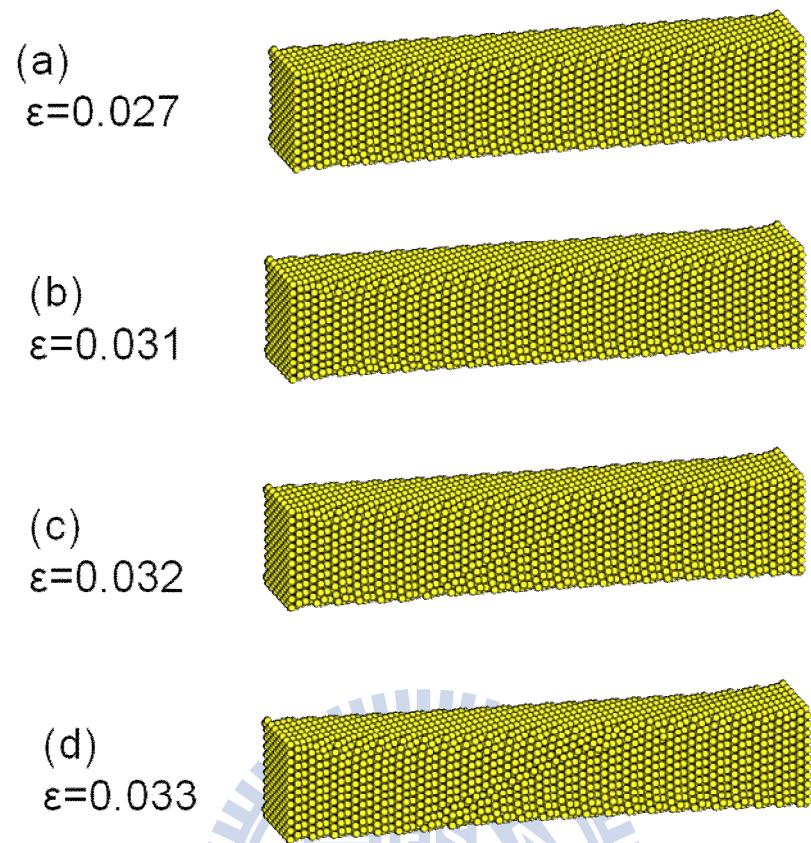


圖 3.29 金奈米線結構變形圖([111]晶向)

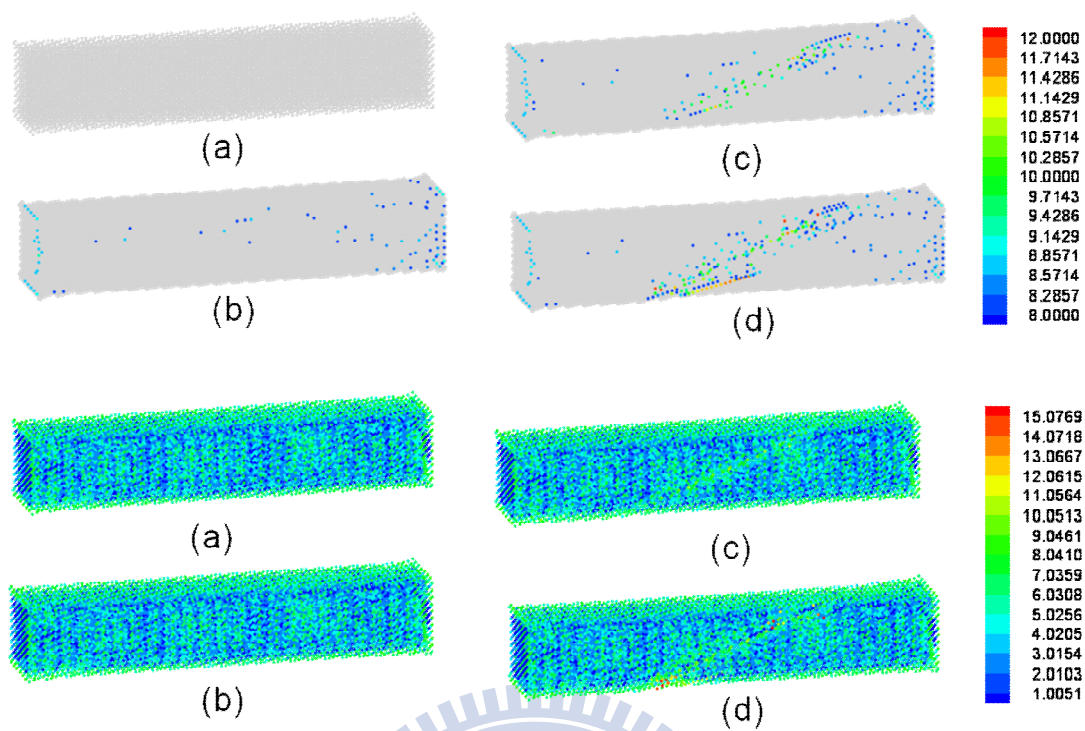


圖 3.30 [111] 晶向拉伸變形 CSP 圖 (a)strain=0.027
(b)strain=0.031 (c) strain=0.032 (d) strain=0.033

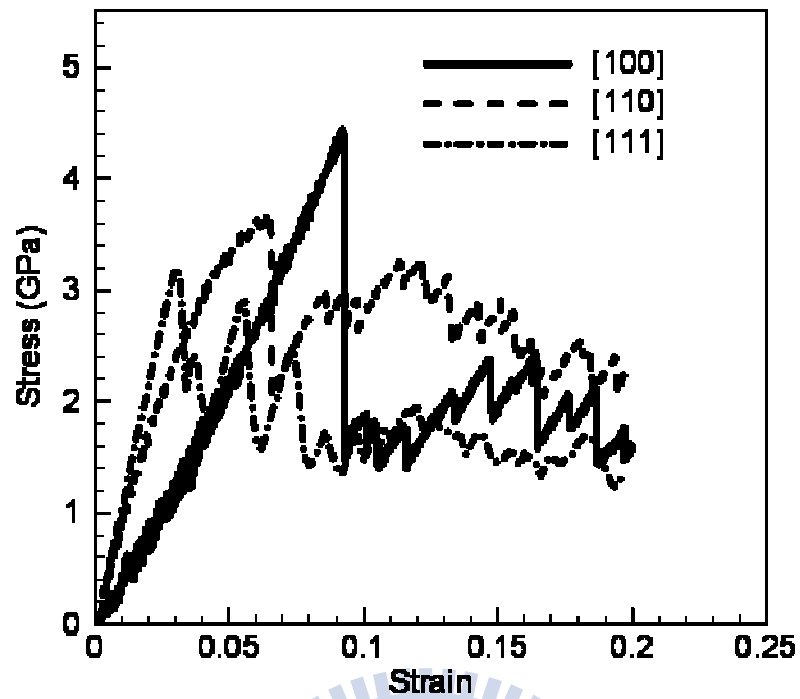


圖 3.31 [100]、[110]、[111]晶向拉伸應力應變圖

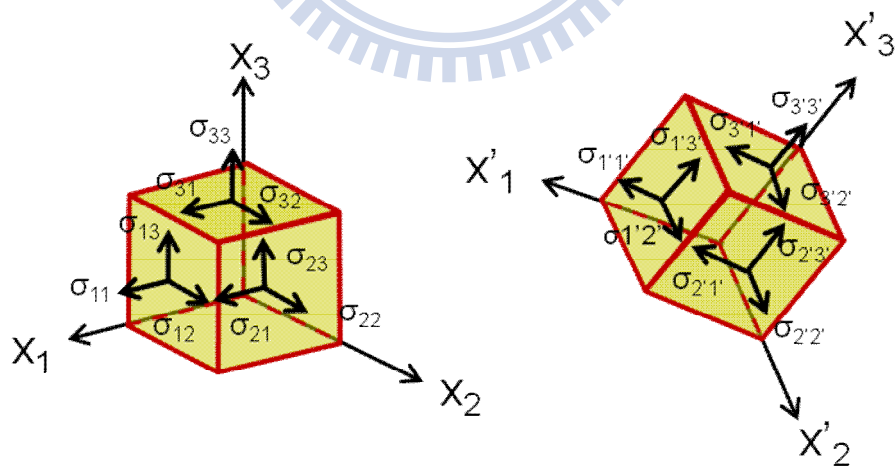


圖 3.32 坐標軸轉換

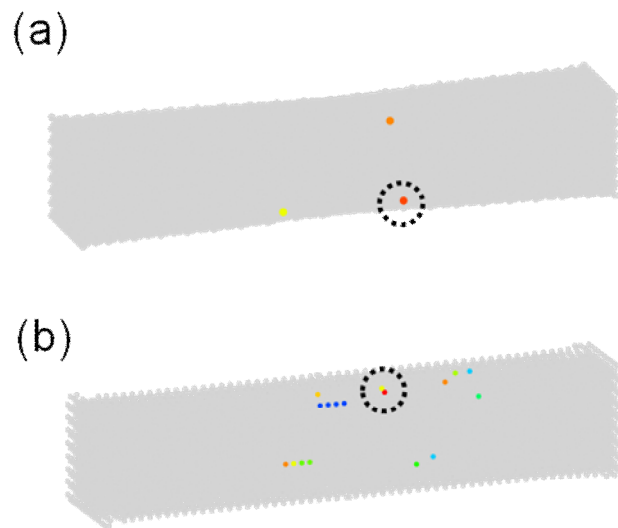


圖 3.33 奈米線差排成核點 (a) [100] (b) [110]

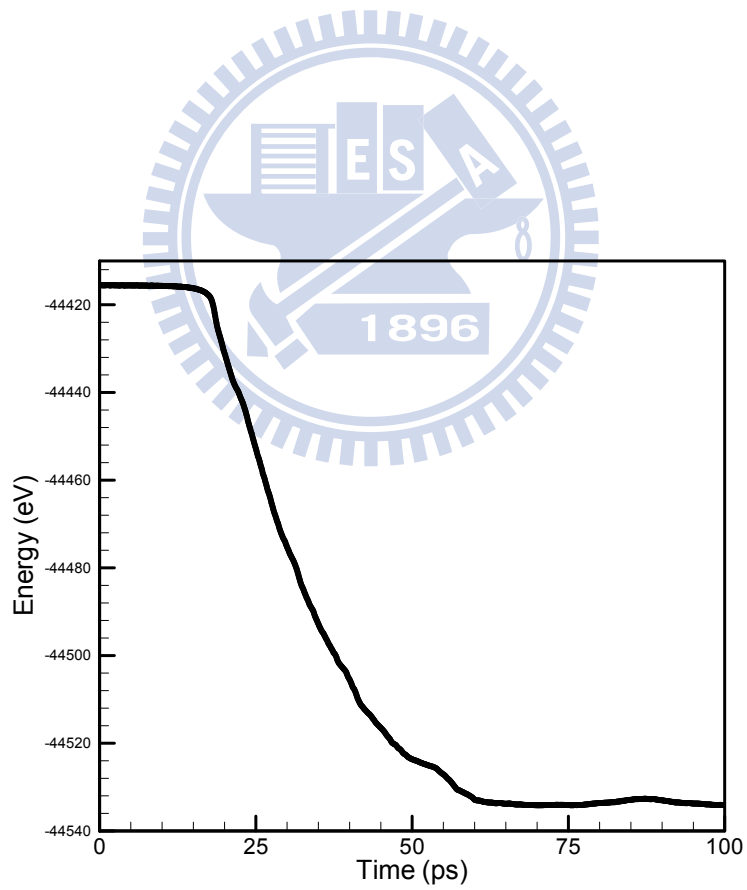


圖 3.34 8 倍晶格常數線寬在臨界應變下勢能變化圖

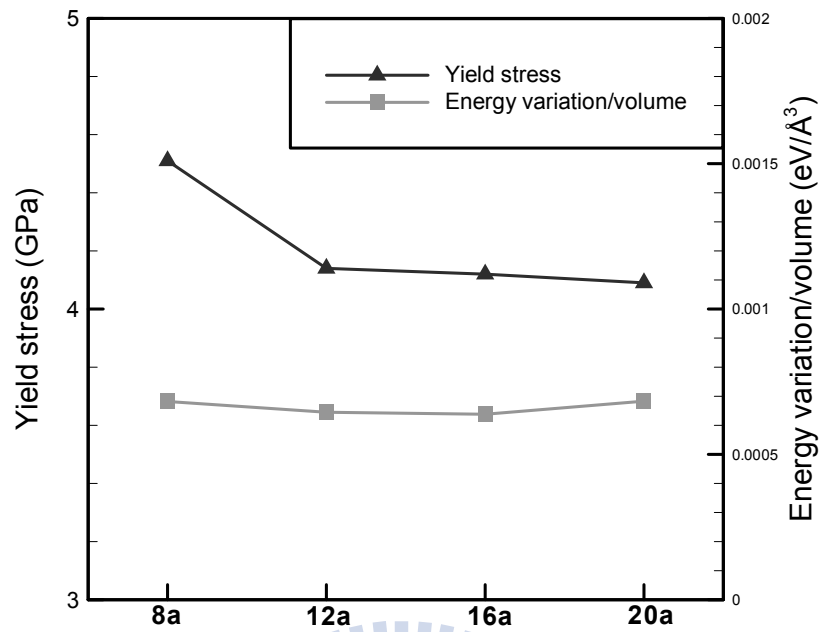


圖 3.35 降伏應力及能量損耗對尺寸關係

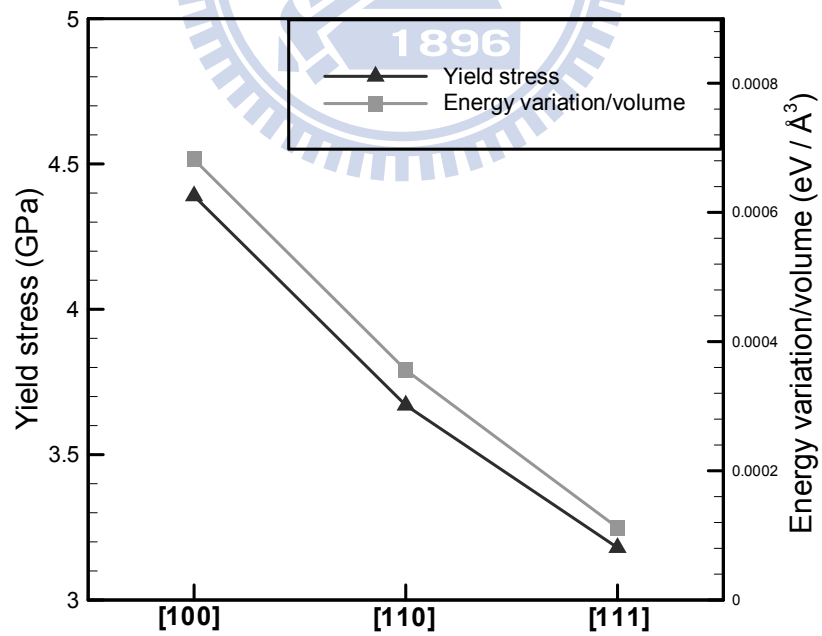


圖 3.36 降伏應力及能量損耗對方向性關係

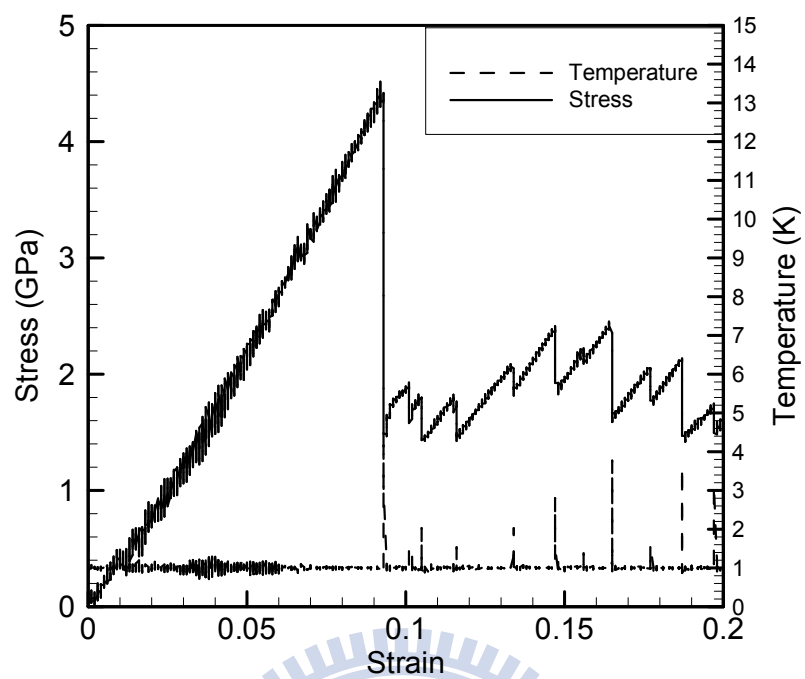


圖 3.37 8ax8a 不同應變量下溫度變化關係

Carve out atoms through the thickness

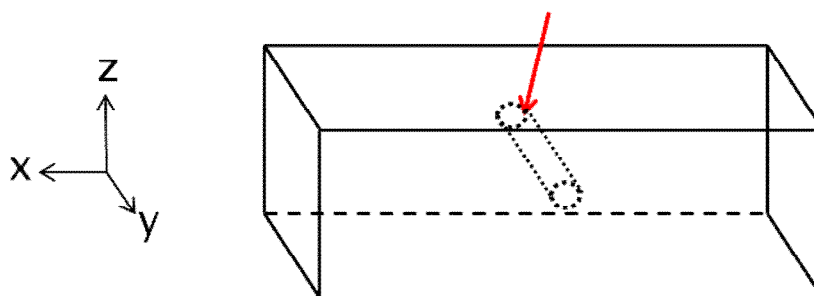


圖 4.1 缺陷示意圖

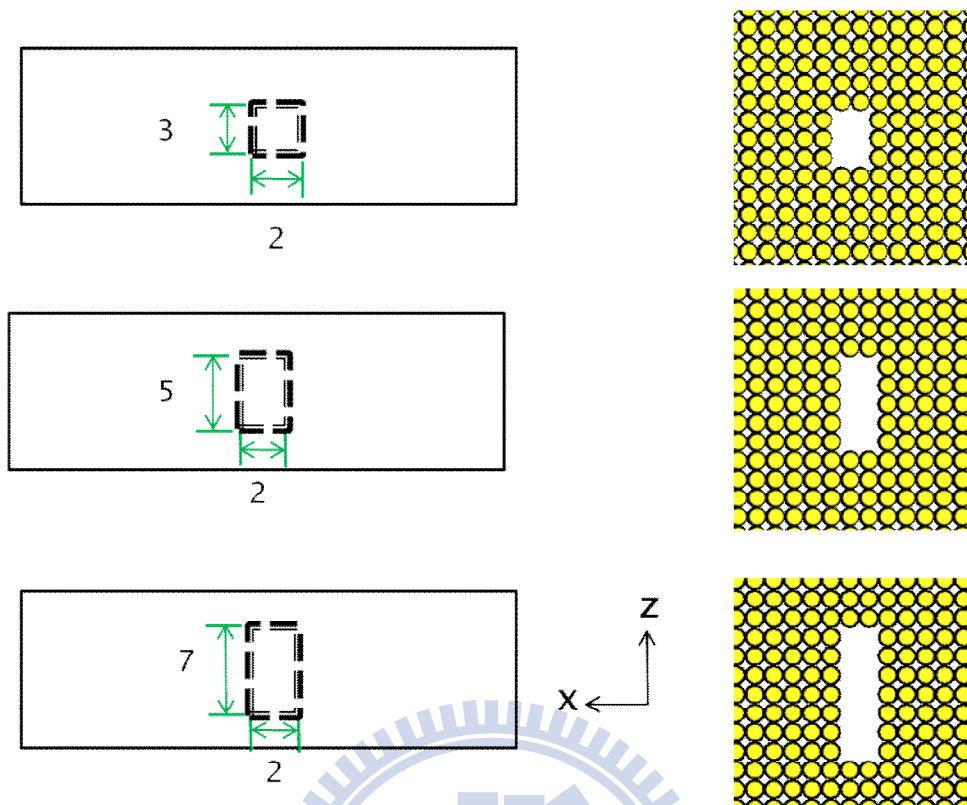


圖 4.2 2x3、2x5 及 2x7 三種空孔率示意圖

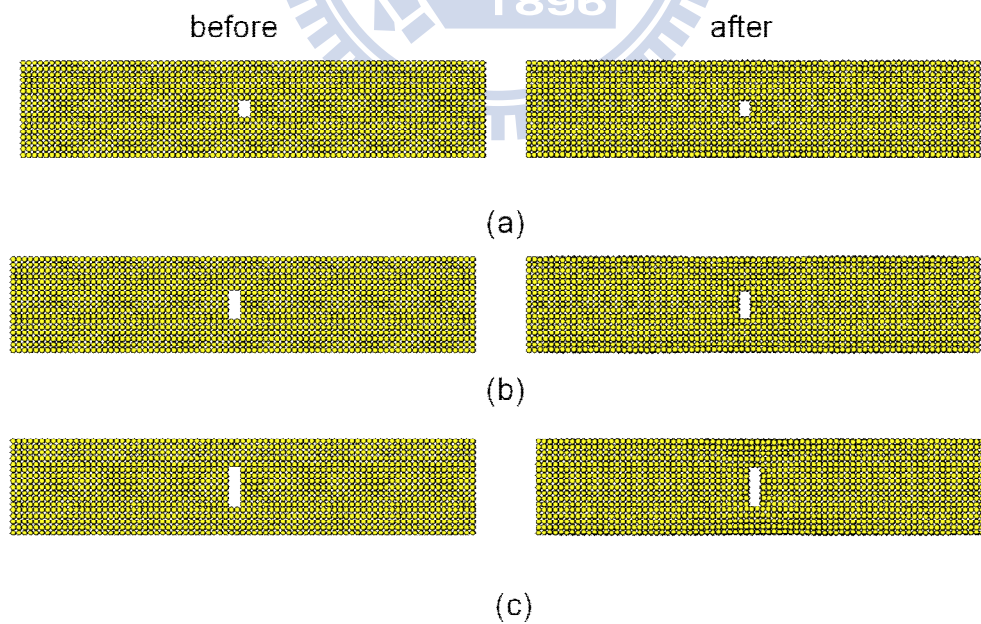


圖 4.3 穩定前後含空孔結構(a) 2x3 (b) 2x5 (c) 2x7

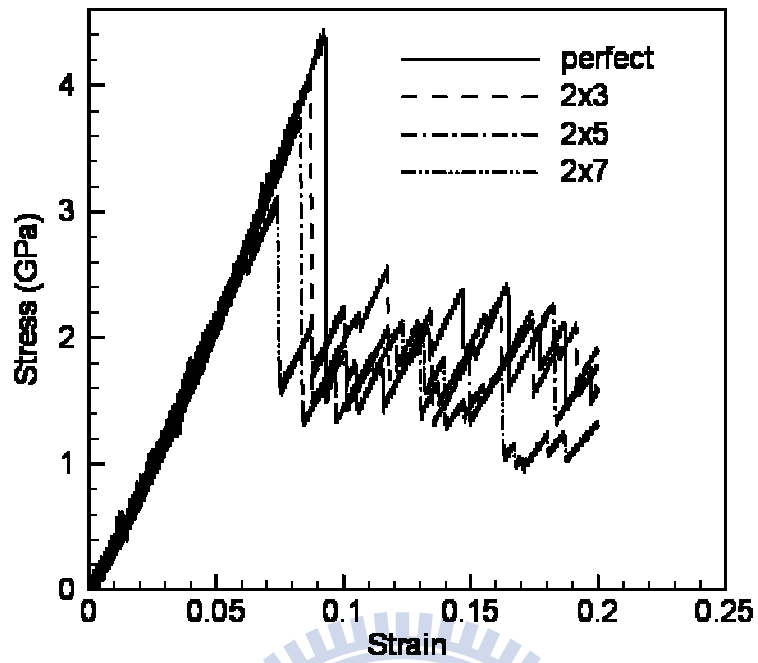


圖 4.4 含空孔奈米線應力應變圖

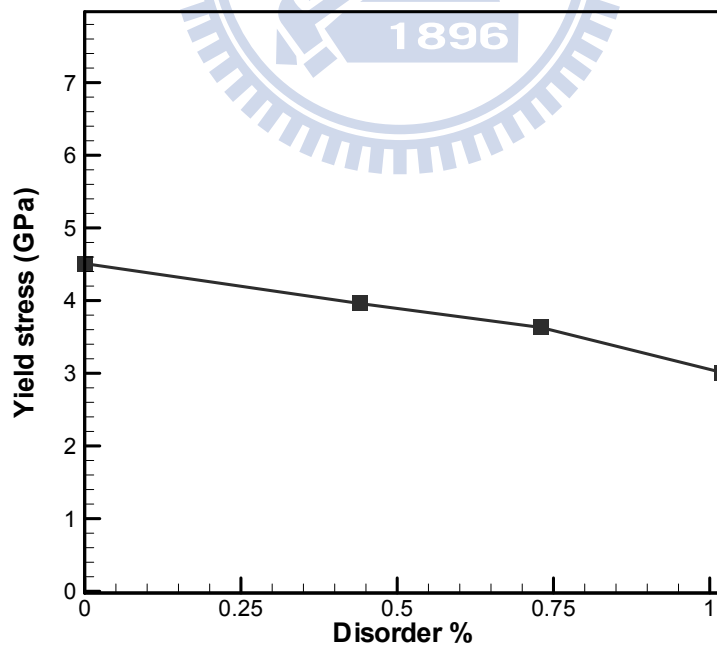


圖 4.5 奈米線缺陷率對降伏應力關係圖

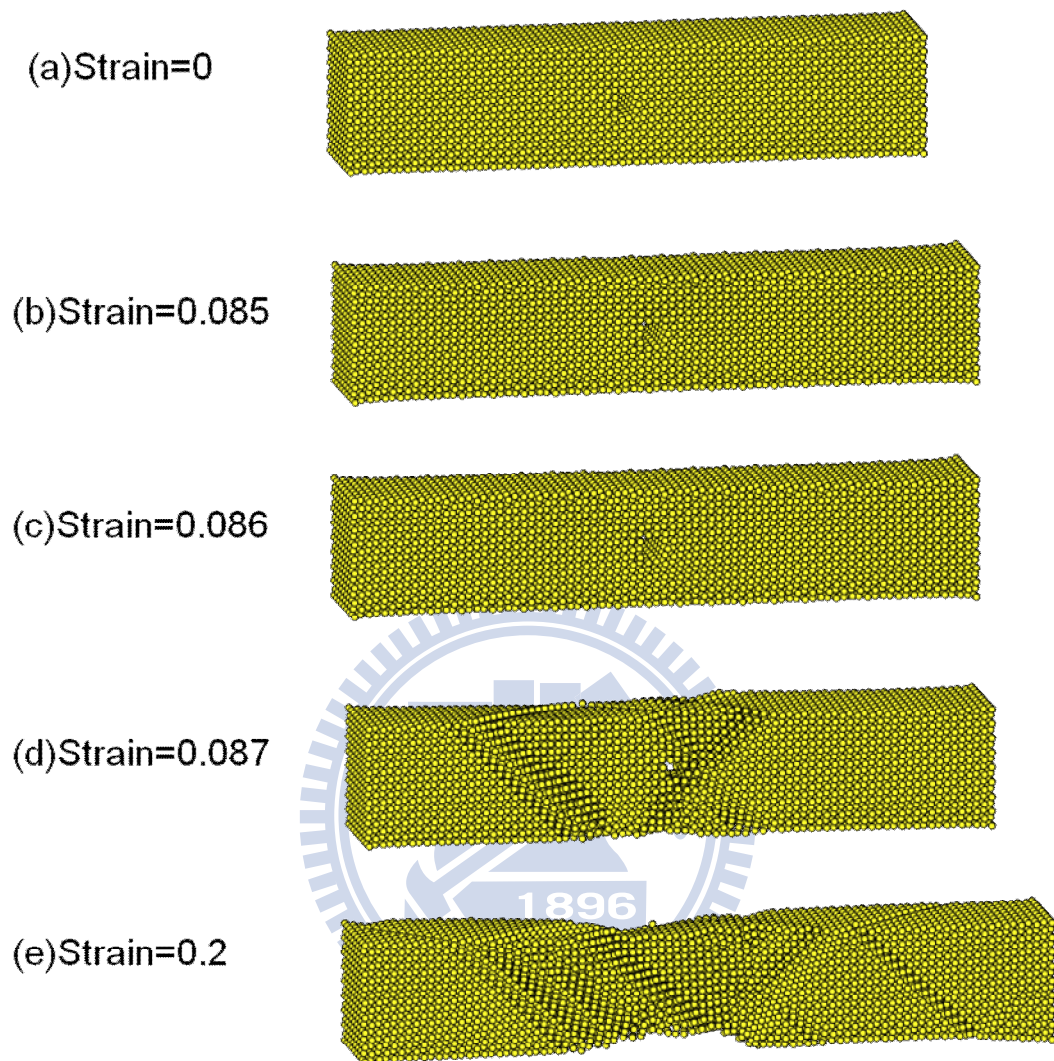


圖 4.6 2x3 空孔奈米線在不同應變下結構圖

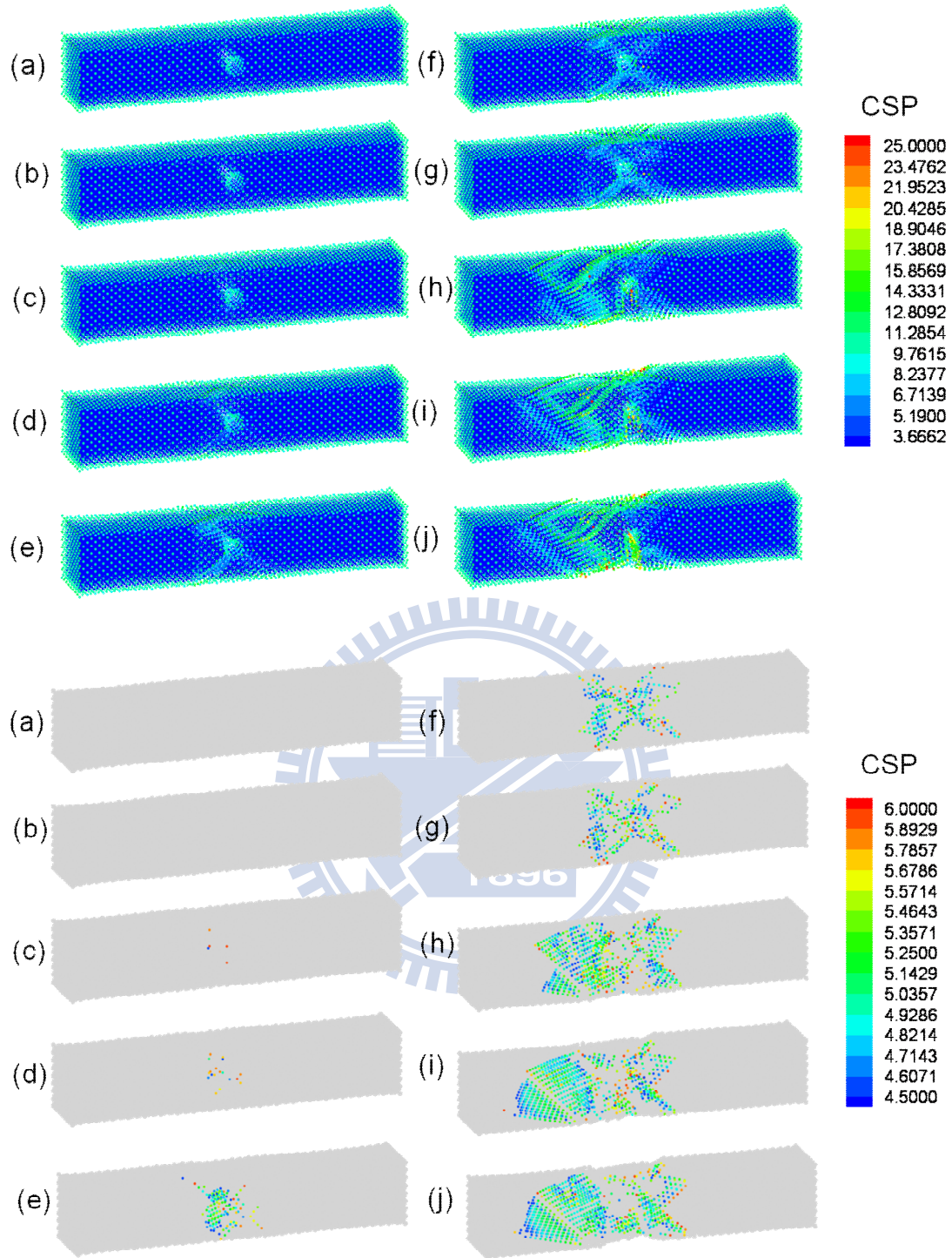


圖 4.7 含 2X3 空孔結構臨界應變 $\epsilon=0.087$ 下 CSP 分佈圖(a)t=10
(b)t=14 (c)t=15 (d)t=16 (e)t=17 (f)t=18 (g)t=20 (h)t=30 (i)t=40
(j)t=50

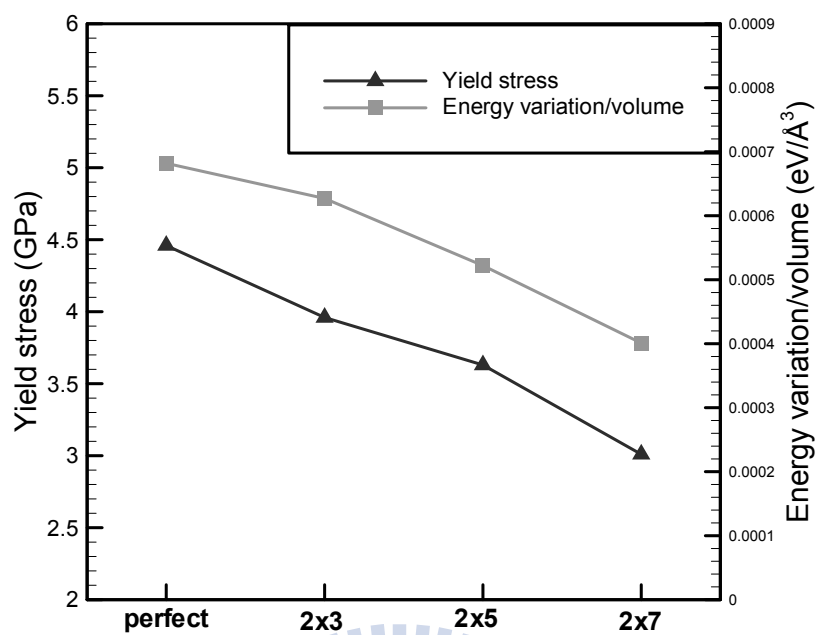


圖 4.8 降伏應力及能量損耗對缺陷率的關係

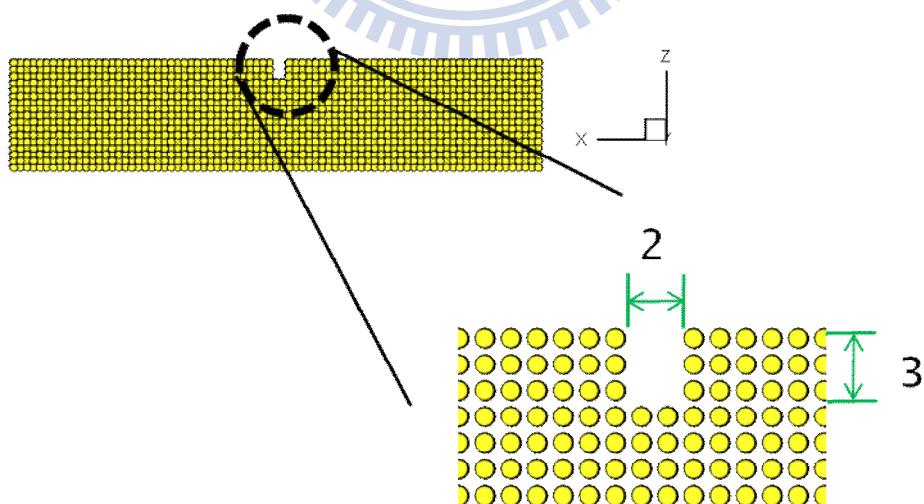


圖 4.9 含溝槽奈米線示意

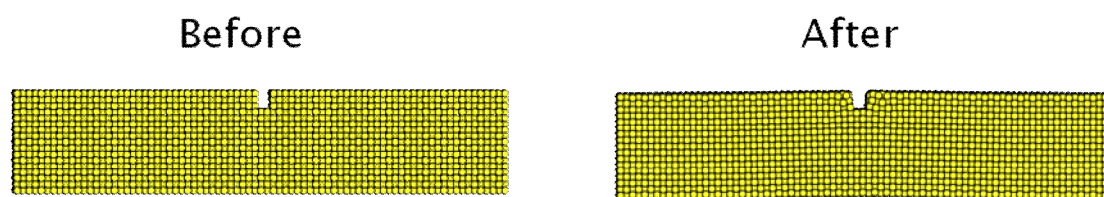


圖 4.10 含溝槽奈米線結構穩定

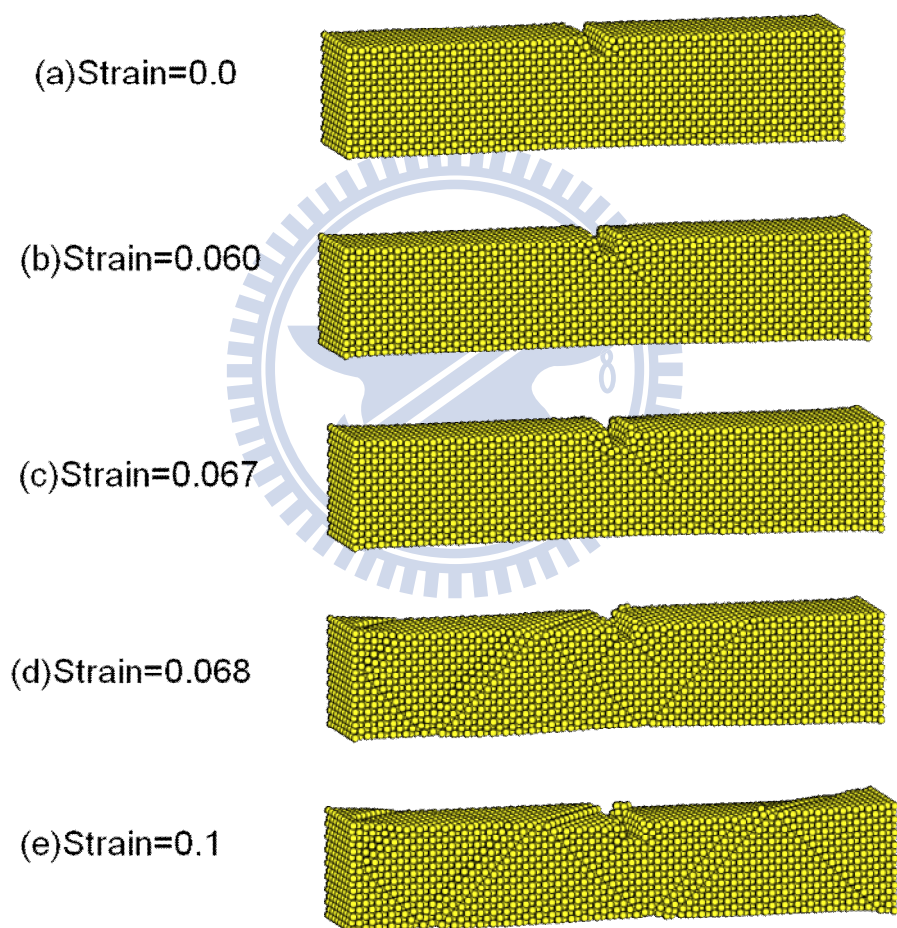


圖 4.11 含溝槽奈米線拉伸變形圖

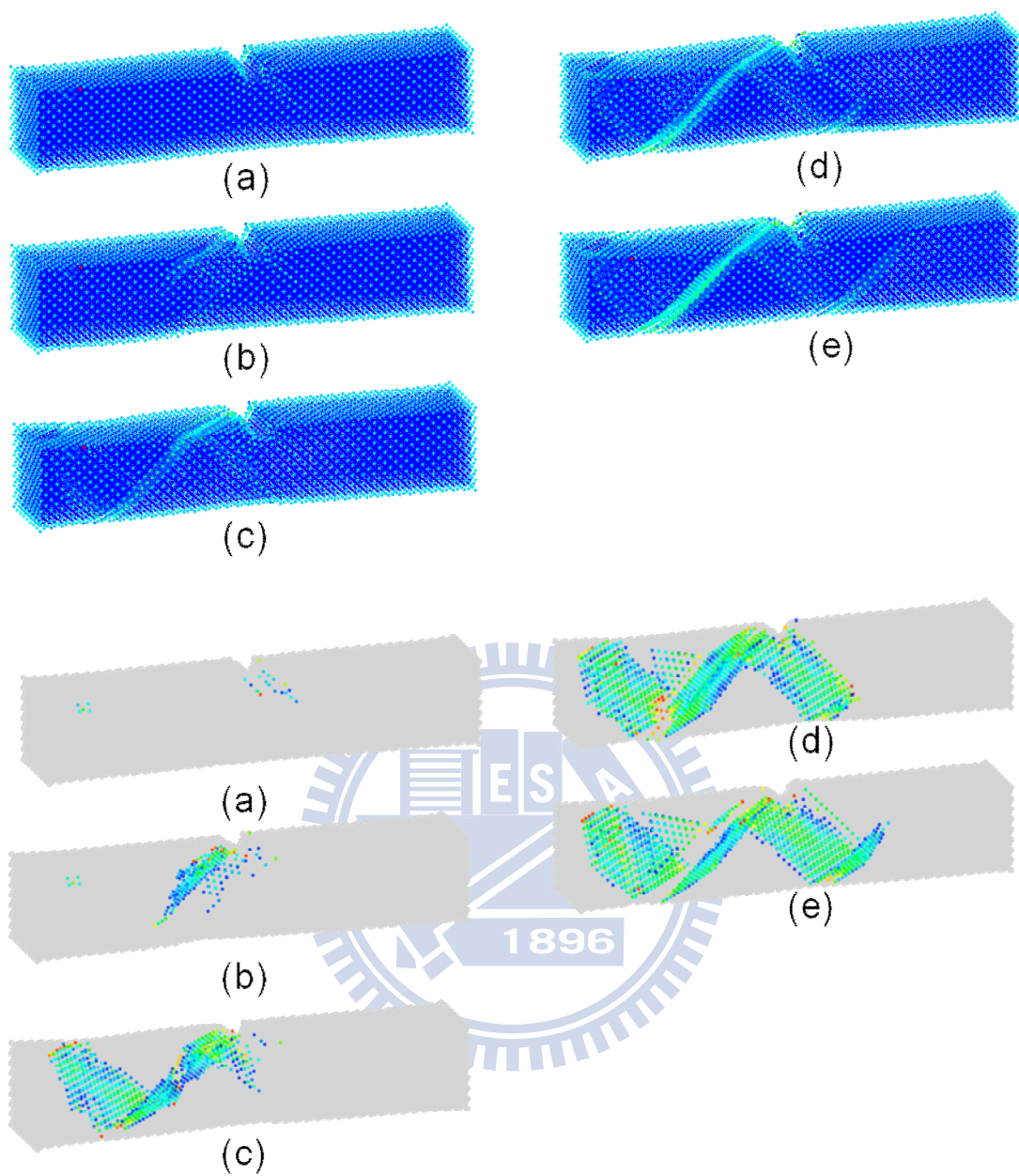


圖 4.12 含溝槽 CSP 分佈圖 $\varepsilon=0.068$ (a) $t=10\text{ps}$ (b) $t=20\text{ ps}$
(c) $t=30\text{ps}$ (d) $t=40\text{ps}$ (e) $t=50\text{ps}$

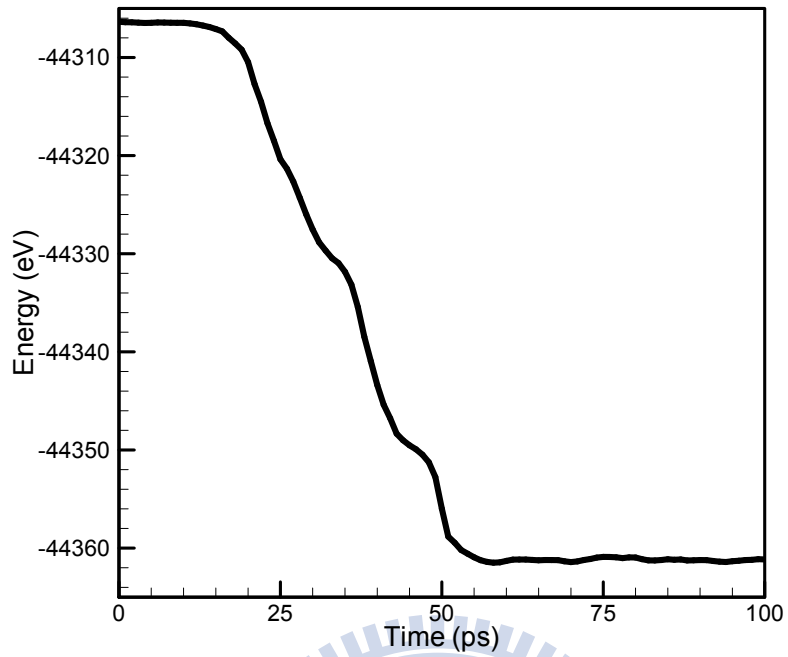


圖 4.13 含溝槽奈米線臨界應變下勢能能量變化

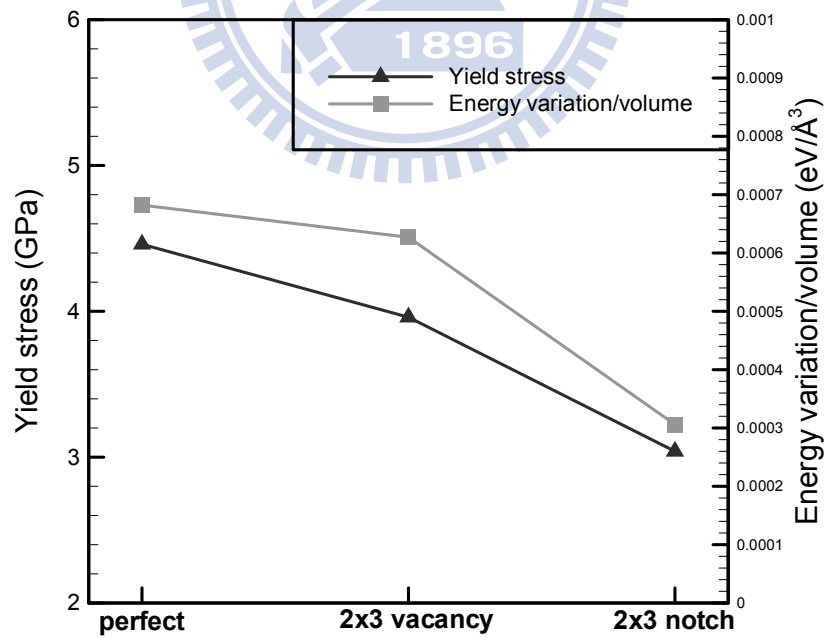


圖 4.14 降伏應力及能量損耗對缺陷型式的關係

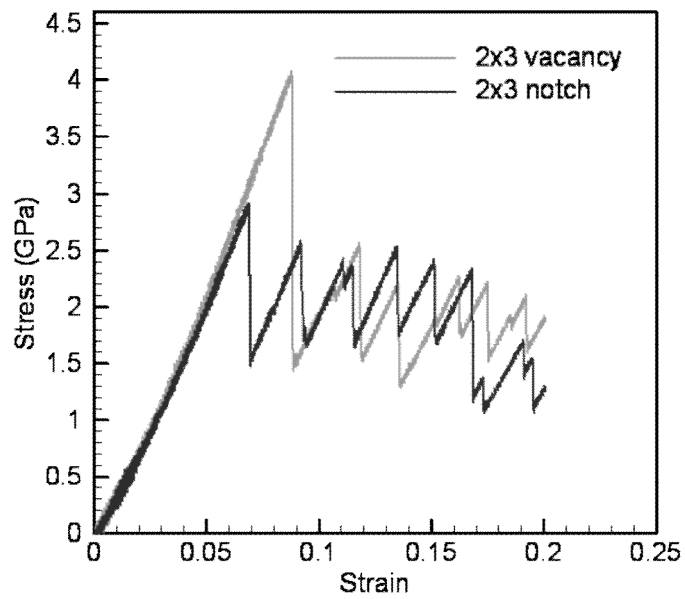


圖 4.15 含 2x3 空孔及溝槽應力應變圖

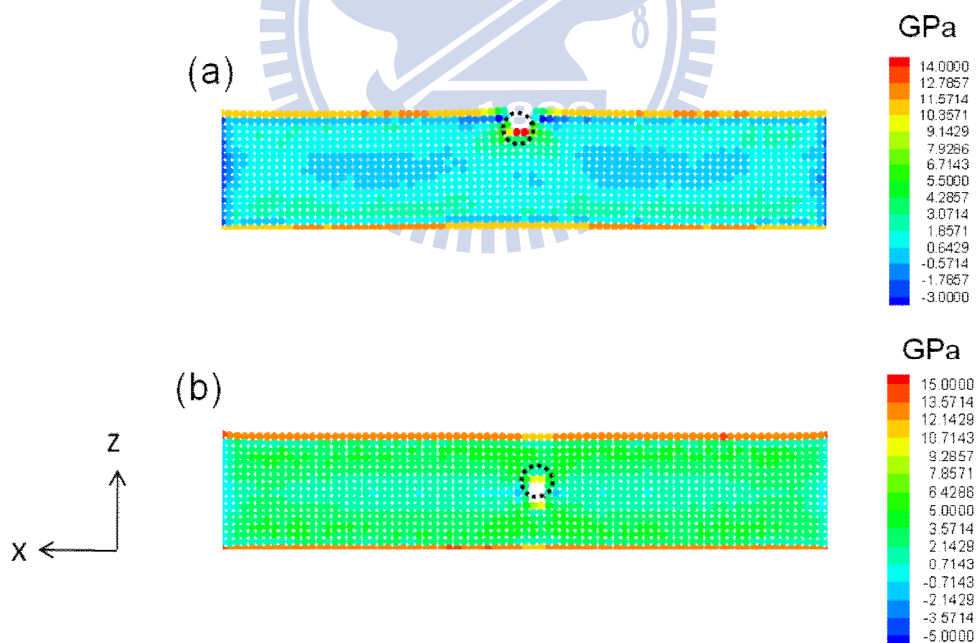


圖 4.16 缺陷位置應力集中程度比較 (a)含溝構缺陷 (b)含空孔

缺陷

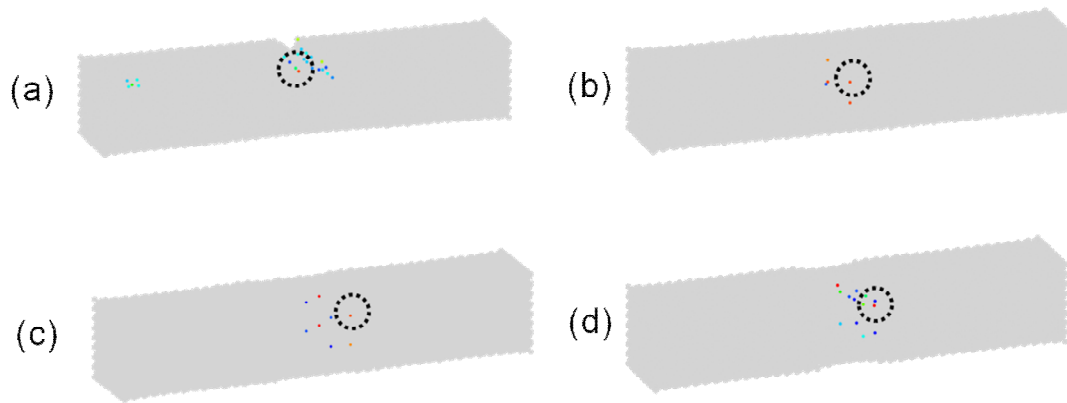


圖 4.17 奈米線差排成核點 (a) 2x3 notch (b) 2x3 vacancy
(c) 2x5 vacancy (d) 2x7 vacancy

