

# 截斷半徑對銅奈米薄膜壓縮之影響研究

林有鎰\* 吳邦彥\*\* 李建德\*\*

\*德霖技術學院機械工程系教授

\*\*德霖技術學院機械工程系助理教授

## 摘要

本文建立銅奈米薄膜壓縮實驗之分子動力學模式，探討截斷半徑對銅奈米薄膜承受比例壓縮的影響，其中薄膜尺寸為  $14a_0 \times 6a_0 \times 6a_0$ ， $a_0$  為晶格常數，原子總數為 2016 個，壓縮速率為  $-0.000002/\text{步}$ ，系統溫度為 293K。首先求出五種不同截斷半徑( $r_c=2.5、2.75、3.0、3.25、3.5$ )條件下，自由移動區各原子位移和等效應變，其次代入原子級應力公式求出壓縮模擬的等效應力，最後繪出流變應力-應變曲線。結果顯示當  $r_c$  愈大時，壓應力-壓應變曲線斜率愈小。

關鍵字：分子動力學、銅奈米薄膜、比例壓縮、截斷半徑

## Study on Effect of Truncated Radius to Copper Nano-Scale Film under Compression

Yeou-Yih Lin\* Bang-Yenn Wu\*\* Chien-Te Li\*\*

De Lin Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering

\* Professor \*\*Assistant Professor

## Abstract

In this paper, the simulation model of molecular dynamics for copper nano thin film under compression was established to investigate the effect of truncated radii. The atom size is  $14a_0 \times 6a_0 \times 6a_0$ , and total 2016 atoms in the whole structure were used. First, the atomic displacement and equivalent strain in the free motion zone at five different truncated radii( $r_c=2.5、2.75、3.0、3.25、3.5$ ) was found at  $-0.000002/\text{step}$  compressive rate and 293K system temperature. Then, equivalent stress could be calculated by using atomistic stress formula. Finally, flow stress-strain curve of copper nano thin film was plotted according to the stress-strain relationship. The result showed that the truncated radius is larger, the smaller the slope of stress-strain curve.

**Keywords:** *molecular dynamics, copper nano thin film, proportional compression, truncated radius*

## 壹、緒論

近年來科技的進展已朝向具有微米尺度與奈米尺度結構元件的微機電(MEMS)和微光機電(MOEMS)發展[1]。同時這些微米尺度與奈米尺度結構元件是用一些特別的製程所產生，其本身的材質幾乎沒有缺陷。這些理想材料(其缺陷相當少或是沒有而接近理論強度)正是用來製作微機電(MEMS)和微光機電(MOEMS)中奈米結構元件，因此需要探討沒有缺陷的奈米等級材料所製作的奈米結構元件強度與變形行為[2]。

當元件的尺度進入奈米時，物質是由一顆顆不連續的分子或原子組成，尺寸約在原子或奈米( $10^{-9}$  m)等級，此等微小元件若以傳統的連體力學等巨觀方法研究，許多變形機制將會失效。為了瞭解奈米元件的特性，理論分析和研究是必要的，其中分子動力學能夠直接模擬分子間的作用力及運動行為，是一套有效觀察微小元件之微觀尺度的分析方法。

Irving 和 Kirkwood[3]於 1950 年代首次提出分子動力學理論，它是以一勢能模型來描述分子間的作用力，而分子的運動遵循牛頓運動定律，積分運動方程式可以求出各分子的運動軌跡，進而得到相對應的物理性質和動態特性。Alder 和 Wainwright[4][5]、Rahman[6]相繼提出簡單的硬球勢能模型和 Lennard-Jones 軟球勢能模型計算。Verlet[7]提出 Verlet 鄰近表列的方法，大大地減化了分子動力學的計算。

相對於傳統的機械系統，奈米系統中亦有一些類似軸形、柱形、樑形、板形等元件，分別承受壓縮、壓縮、彎曲、扭轉等外力作用[8]。Parrinello 和 Rahman[9]對晶體的彈性係數曾做一系列的研究，得到在定應力的統計樣本空間中，彈性應變的起伏漲落會造成彈性係數的變化，而提出定應力分子動力學，但是此法會衍生難以收斂的問題。Lutsko[10]以統計力學的方法推得原子級應力張量，藉此求取局部彈性係數，此後幾乎所有微觀應力的計算，都是以此式為基準。Schotz 等[11]研究含多晶界缺陷對奈米線材機械性質的影響。

本文利用分子動力學建立一套銅奈米薄膜沿  $[100]$  方向作比例壓縮之模式，首先求出五種不同截斷半徑( $r_c = 2.5, 2.75, 3.0, 3.25, 3.5$ )條件下，自由移動區各原子位移和等效應變，其次代入原子級應力公式求出壓縮模擬的等效應力，最後繪出流變應力-應變曲線。

## 貳、理論基礎

### 2.1 物理模式

由於奈米薄膜壓縮實驗有諸多實際上的困難處，非常不容易完成，因此研究上大多利用分子動力學來模擬；又由於比例壓縮容許較大的應變速率，可以節省模擬的時間，且物系伸長的狀況也會比較均勻，因此本實驗的物理模型設為承受單軸沿  $[100]$  方向作比例壓縮之銅奈米薄膜，如圖 1 所示。

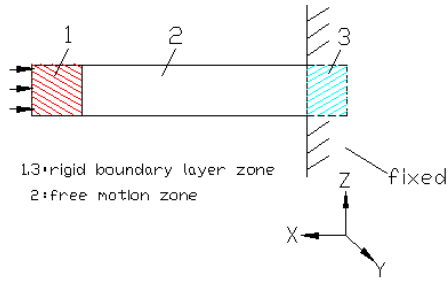


圖 1 單軸比例壓縮之物理模型

比例壓縮中，每個原子的移動距離，表示如下：

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) - \frac{x_i(t)}{L} \times \Delta L \quad (1)$$

其中， $x_i$  為第  $i$  顆原子的  $x$  方向位置， $\Delta L$  為  $x$  方向的位移增量， $L$  為銅奈米薄膜在  $x$  方向的總長。

圖 2 為初始銅奈米薄膜。由於材料是奈米薄膜，因此沿  $x$  方向為奈米尺度，而  $y$  方向和  $z$  方向則為週期邊界。分子動力學模擬時，材料分成自由移動區和剛體邊界層區等二個不同的區域。靠近兩端面部分假設為剛體邊界層，各有 3 層原子，其中右側為剛體固定層、左側為剛體移動層，自由移動區沿  $[\bar{1}00]$  方向作比例壓縮。銅奈米薄膜的尺寸為  $14a_0 \times 6a_0 \times 6a_0$ ，其中  $a_0$  為晶格常數。本文將理想 FCC 單晶銅的原子視為粒子，總粒子數為 2016 個，壓縮速率設為  $-0.000002$ /步，系統溫度為 293K，物理模型參數如表 1 所示。

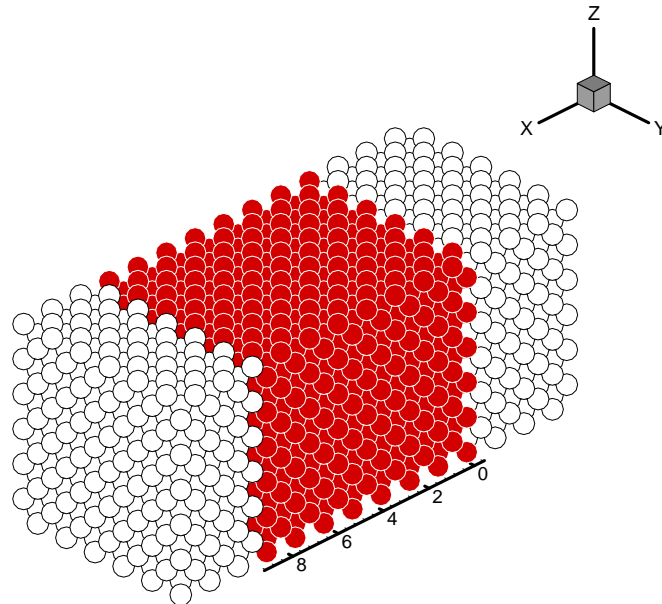


圖 2 初始銅奈米薄膜

表 1 物理模型參數

架構	3D
工件材料	Cu
工件尺寸	$14a_0 \times 6a_0 \times 6a_0$ ， $a_0$ 為晶格常數
晶格常數	$3.6147 \text{ \AA}$
勢能函數	Morse 勢能
時間步階	1 fs
應變速率	-0.000002/步
系統溫度	293K
壓縮負荷條件	單軸比例壓縮
壓縮方向	$[\bar{1}00]$

### 2.2 分子動力學模擬

本文採用二體勢能之 Morse 勢能函數來描述銅原子間的交互作用力，定義如下：

$$\Phi(r) = D \left\{ e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right\} \quad (2)$$

式中， $D$  為結合能， $\alpha$  為材料參數， $r$  為第  $j$  顆原子對於第  $i$  顆原子的距離， $r_0$  為平衡距離，以上參數如表 2 所示。

表 2 Morse 勢能函數之參數

參數	$D$ (eV)	$\alpha$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$r_0$ ( $\text{\AA}$ )
Cu	0.3429	1.3588	2.87

將 Morse 勢能函數微分，並取其負值而得到分子間作用力，表示如下：

$$F(r) = -\frac{\partial\Phi(r)}{\partial r} = -D \left\{ -2\alpha e^{-2\alpha(r-r_0)} + \alpha e^{-\alpha(r-r_0)} \right\} \quad (3)$$

以上 Morse 勢能函數和分子間作用力之關係如圖 3 所示。

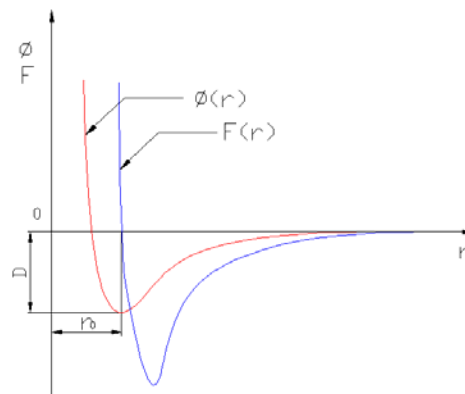


圖 3 Morse 勢能函數和分子間作用力之關係示意圖

在初始位置方面，本文以銅 FCC 晶格當作每個粒子的初始位置。而在粒子初始速度方面，以古典馬克斯威爾速度分佈率表示，如下：[12]

$$\frac{N(v_x)dv_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi \cdot k \cdot T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2 \cdot k \cdot T}\right) dv_x \quad (4)$$

式中， $N$  為系統的粒子總數， $N(v_x)$  為速度  $v_x$  之粒子數， $m$  為粒子質量， $k$  為 Boltzmann 常數， $T$  為系統既定溫度。

為保持一定的系統溫度，速度需要適時修正，表示如下：

$$v_i^{*new} = v_i^* \sqrt{\frac{T_D^*}{T_A^*}} \quad (5)$$

式中， $V_i^{*new}$  為粒子修正後速度， $T_D^*$  為系統預期溫度， $T_A^*$  為系統實際溫度，表示如下：

$$T_A^* = \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i v_i^* \cdot v_i^* \right\rangle \quad (6)$$

本文以 Gear 五階預測-修正法計算粒子的位置、速度和加速度；為加快分子動力學模擬的速度，採用 Verlet 表列法和截斷半徑的技巧。

作用在  $m$  平面和  $n$  方向之原子級應力，表示如下：[4]

$$\sigma_{mn} = \sigma_{mn1} + \sigma_{mn2} = \frac{1}{N_s} \left[ \frac{mv_i^m v_i^n}{V_i} \right] - \frac{1}{2V_i} \sum_j \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{x_{ij}^m x_{ij}^n}{r_{ij}} \quad (7)$$

式中， $\sigma_{mn1}$  和  $\sigma_{mn2}$  為原子運動衝撞區域平面對某區域平面所造成的衝量變化和原子間勢能函數所產生的作用力對某區域平面所造成的影響， $N_s$  為  $S$  範圍內的粒子總數， $m$  為粒子質量， $v_i^m$  和  $v_i^n$  為  $i$  原子速度  $v_i$  在  $m$  方向和  $n$  方向的速度分量， $r_{ij}$  為應力計算範圍內的  $i$  原子對  $j$  原子間的相對距離， $x_{ij}^m$  和  $x_{ij}^n$  為  $r_{ij}$  在  $m$  方向和  $n$  方向的相對距離分量， $V_i$  為區域粒子體積，表示如下：

$$V_i = \frac{4\pi}{3} a_i^3 \quad (8)$$

式中， $a_i$  為區域粒子半徑，表示如下：

$$a_i = \frac{\sum r_{ij}^{-1}}{2 \sum r_{ij}^{-2}} \quad (9)$$

根據原子的位置，計算出銅奈米薄膜在每個時間步階裡沿  $x$  方向的平均長度，因此應變量可以表示如下：

$$\varepsilon_x = \frac{L(t) - L}{L} \quad (10)$$

式中， $L$  和  $L(t)$  分別為銅奈米薄膜在  $x$  方向的初始長度和  $t$  時間的平均長度。

## 參、結果與討論

由於分子動力學的計算所牽涉到的尺度都相當微小，為簡化計算並避免電腦在計算時產生溢位，因此將各項相關參數，予以無因次化，如表 3 所示。[12]

表 3 無因次化物理參數

距離	作用力	時間步階	應力	速度	能量	質量	溫度
$r^* = \frac{r}{r_0}$	$F^* = F \frac{r_0}{D}$	$dt^* = dt \sqrt{\frac{D}{mr_0^2}}$	$\sigma^* = \sigma \frac{r_0^3}{D}$	$v^* = v \sqrt{\frac{m}{D}}$	$E^* = \frac{E}{D}$	$m^* = 1$	$T^* = T \frac{k}{D}$

由圖 3 可知，銅原子間的作用力是隨著它們之間的距離而迅速減少，當距離超過 2.5 倍原子間平衡距離( $r_0$ )時，原子的作用力相當微小，故本節取截斷半徑為 2.5 倍的平衡距離(即  $r_c^* = 2.5$ )，當距離超過時即不予計算。

### 3.1 $r_c = 2.5$

#### (1)流變應力-應變曲線

本計劃採用銅奈米薄膜結構沿 x 方向的比例壓縮，每一時間步階之施加應變量設為 -0.000002，應變速率為每秒  $-2 \times 10^9$ 。圖 4 為銅奈米薄膜結構在  $r_c = 2.5$  的條件下，經分子動力學和(7)~(10)式模擬所得的流變應力-應變曲線，其三階多項式回歸公式如下：

$$\bar{\sigma} = -0.7063 + 55.2930 * \bar{\epsilon} + 84.9946 * \bar{\epsilon}^2 + 531.3897 * \bar{\epsilon}^3 \quad (11)$$

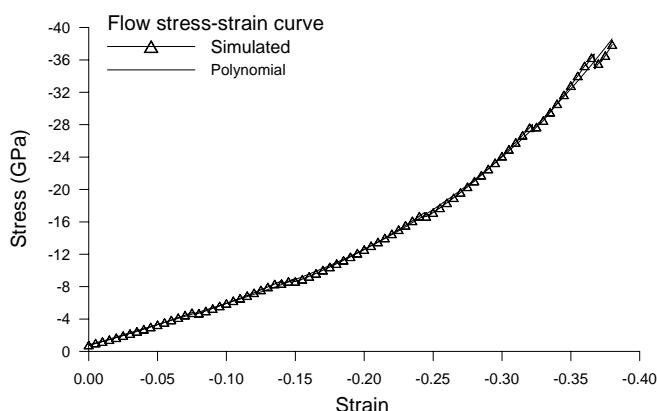
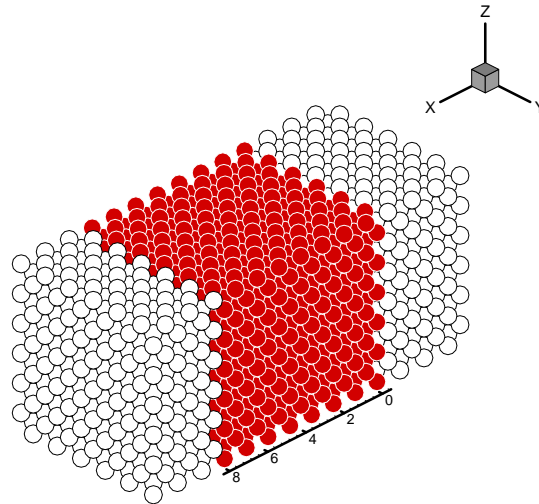


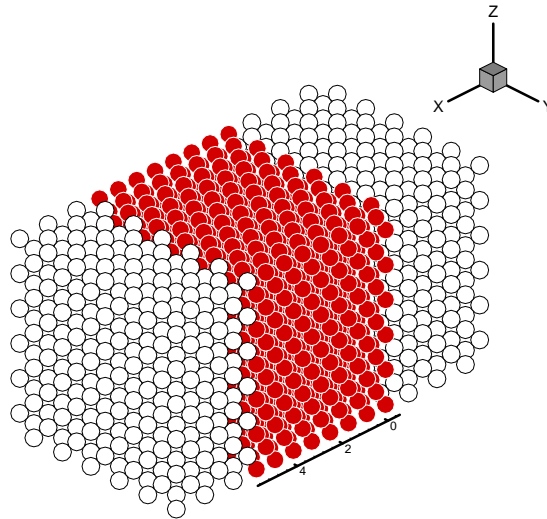
圖 4 銅奈米薄膜結構承受比例壓縮之流變應力-應變曲線( $r_c = 2.5$ )

#### (2)變形歷程

圖 5 為銅奈米薄膜結構在  $r_c = 2.5$  的條件下，經分子動力學模擬所得的變形歷程。由於銅原子比例移動的速率大於銅原子在晶格中的振盪速率，因此銅奈米薄膜結構的外型除了沿著 x 方向縮短外，幾乎沒有任何的變化；又由於銅原子間的距離是等比例的均勻減少，因此材料不可能從某個位置斷裂。



(a) 50000 步



(b) 190000 步

圖 5 銅奈米薄膜結構變形歷程( $r_c = 2.5$ )

### 3.2 靈敏度分析

#### (1) 流變應力-應變曲線

本節為了解  $r_c$  大小對自由移動區的應變和應力的影響，針對五種  $r_c$  ( $=2.5$ 、 $2.75$ 、 $3.0$ 、 $3.25$ 、 $3.5$ ) 進行靈敏度分析。

由圖 6 可知當  $r_c$  取的愈大時，由公式(7)可知在應力計算範圍內，當  $i$  原子對  $j$  原子間的  $r_{ij}$  範圍愈大時，會使應力數值愈小，因而導致壓應力-壓應變曲線斜率也相對的變小。

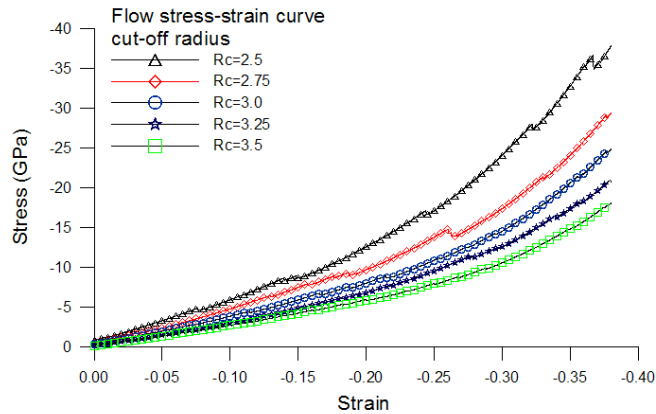


圖 6 銅奈米薄膜結構之流變應力-應變曲線比較

(2) 流變應力-應變回歸分析

由圖 6 的塑流應力-應變曲線經三階多項式回歸分析，得到  $r_c$  和塑流應力-應變曲線的關係式，如表 4 所示。

表 4 不同  $r_c$  之塑流應力-應變回歸公式

$r_c$	塑流應力-應變回歸公式
$2.5r_0$	$\bar{\sigma} = -0.7063 + 55.2930 * \bar{\epsilon} + 84.9946 * \bar{\epsilon}^2 + 531.3897 * \bar{\epsilon}^3$
$2.75r_0$	$\bar{\sigma} = 0.1929 + 65.8725 * \bar{\epsilon} + 201.2286 * \bar{\epsilon}^2 + 606.1404 * \bar{\epsilon}^3$
$3.0r_0$	$\bar{\sigma} = 0.1118 + 51.8125 * \bar{\epsilon} + 164.8118 * \bar{\epsilon}^2 + 528.4469 * \bar{\epsilon}^3$
$3.25r_0$	$\bar{\sigma} = -0.0084 + 33.1543 * \bar{\epsilon} + 52.0485 * \bar{\epsilon}^2 + 284.1386 * \bar{\epsilon}^3$
$3.5r_0$	$\bar{\sigma} = 0.1483 + 36.9079 * \bar{\epsilon} + 110.0060 * \bar{\epsilon}^2 + 361.9188 * \bar{\epsilon}^3$

肆、結論

銅奈米薄膜經由本文所建立的比率壓縮模式的模擬和分析，得到以下結論：

1. 由於銅原子比例移動的速率大於銅原子在晶格中的振盪速率，因此銅奈米薄膜結構的外型除了沿著 x 方向縮短外，幾乎沒有任何的變化；又由於銅原子間的距離是等比例的均勻減少，因此材料不可能從某個位置斷裂。
2. 當  $r_c$  愈大時，壓應力-壓應變曲線斜率愈小。



## 伍、參考文獻

1. B. Bhushan, "Handbook of Micro/Nano Tribology," CRC Press, New York, 1995.
2. R. Komanduri, A. Chandrasekaran and L. M. Raff, "Molecular dynamics (MD) simulation of uniaxial tension of some single-crystal cubic metals at nanolevel," Int. J. of Mechanical Sciences, Vol.43, pp.2237-2260, 2001.
3. J. H. Irving and J. G. Kirkwood, "The Statistical Mechanical Theory of Transport Properties. IV. The Equations of Hydrodynamics," J. Chem. Phys., Vol.18, pp.817-823, 1950.
4. B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase Transition for a Hard Sphere System," J. Chem. Phys., Vol.27, pp.1208-1209, 1957.
5. B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in Molecular Dynamics (I) General Method," J. Chem. Phys., Vol.31, pp.459-466, 1959.
6. A. Rahman, "Correlations in the Motions of Atoms in Liquid Argon," Phys. Rev., 136A, Vol.136, pp.405-411, 1964.
7. L. Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlations Function," Phys. Rev., Vol.165, pp.201-214, 1968.
8. K. E. Drexler, "Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation," John Wiley & Sons, Inc., USA, 1992.
9. M. Parrinello and A. Rahman, "Strain Fluctuations and Elastic Constants," J. Chem. Phys., Vol.76, No.5, pp.2662-2666, 1982.
10. J. F. Lutsko, "Stress and Elastic Constants in Anisotropic Solids: Molecular Dynamics Techniques," J. Appl. Phys., Vol.64, No.3, pp.1152-1154, 1988.
11. J. Schotz, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen and O. H. Nielsen, "Mechanical Deformation of Nanocrystalline Materials," Philosophical Magazine Letters, Vol.74, No.5, pp.339-344, 1996.
12. J. M. Haile, "Molecular Dynamic Simulation: Elementary Methods," John Wiley & Sons, Inc., USA, 1992.

