

國立臺灣大學工學院土木工程學系

碩士論文

Department of Civil Engineering

College of Engineering

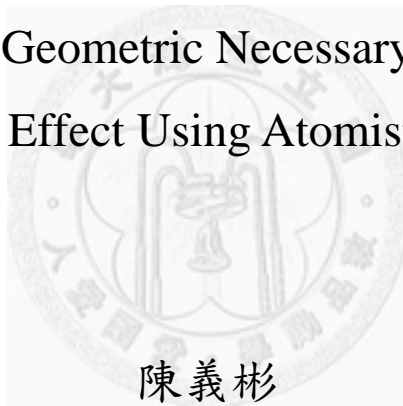
National Taiwan University

Master Thesis

以原子尺度模擬探討幾何必要差排與壓痕探針之尺寸

效應

Investigation of Geometric Necessary Dislocation and  
Indenter Size Effect Using Atomistic Simulation



陳義彬

Yi-Pin Chen

指導教授：陳俊杉 博士

Advisor: Chuin-Shan Chen, Ph.D.

中華民國 101 年 7 月

July, 2012

國立臺灣大學（碩）博士學位論文

口試委員會審定書

以原子尺度模擬探討幾何必要差排與壓痕探針之尺寸效應

Investigation of Geometric Necessary Dislocation and  
Indenter Size Effect Using Atomistic Simulation

本論文係陳義彬君（R99521604）在國立臺灣大學土木工程學系碩(博)士班完成之碩（博）士學位論文，於民國 101 年 7 月 10 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳 俊 杉

（指導教授）

敖 仲 寧

張 怡 玲

陳俊杉  
敖仲寧  
張怡玲

系主任

呂 良 正

呂良正

（簽名）

## 致謝

這篇論文的完成，首要感謝為指導老師陳俊杉教授。碩士班開始即對我投入大量資源：學長姐配置、課程訓練以及計畫參與，並且不時關心我的生活狀況。每當倦怠感生成之時，看著陳老師以身作則勤奮地投入研究工作，自己總能獲得繼續前進的力量。如此物質及精神上的幫助，陳老師是我能完成碩士班學業最重要的嚮導。

感謝口試委員敖仲寧教授及張怡玲教授。敖老師對我論文研究的實驗發展十分透徹，提供珍貴意見使我模擬研究向實驗應用邁進一大步。張老師於短短口試期間便提供我研究各項改善的機會，得以以更加完備的樣貌呈獻論文。

感謝書瑋、佳靚、晴文，帶領我進入分子模擬小小世界，卻能構築出無可限量榜樣。感謝 Kid，被我煩擾了兩年，我的每一步都是倚著你踏出來。感謝濟華，跟著你的時間才慢慢了解什麼是”研究”，如何”研究”。感謝昌弘、柔君、基恩、南方、品岑、承諺、育暉、之謙、瀚嶸，一起忙、一起玩，重要的支柱。感謝 CAE 大大小小老師、助理、學長姐、學弟妹，能在有你們的環境下完成碩士學業，無比榮幸。

最後感謝我的家人，一直以來最直接的支持，以及無可限量的包容。在此以這篇論文獻給他們表達我最誠摯的感謝。

## 中文摘要

奈米壓痕為微觀及奈米尺度中最為普遍之材料強度檢測法。其力學性質隨量測尺度變化而有所改變，與一般連體材料並不相同，被稱之為壓痕尺寸效應。Nix and Gao 以幾何必要差排密度補足應變之幾何不相容，提出應變梯度塑性理論解釋尺寸效應。對於微小奈米尺度實驗有技術上之困難性，以原子尺度模擬探討尺寸效應與幾何必要差排密度為重要之可行之策。

本研究使用半徑 20Å 至 100Å 球形壓痕探針及角錐形壓痕探針檢測 FCC 單晶鎳之奈米薄膜。由原子模擬資訊直接計算硬度，分別與壓痕探針半徑平方根及壓痕深度平方根成反比，成果吻合於應變梯度塑性理論。

為計算幾何必要差排密度，以理論模型之等效塑性區進行擷取差排，各尺寸球形壓痕探針及角錐形壓痕探針所計算出之幾何必要差排密度分別與 Swadener 等人及 Nix&Gao 之理論模型相吻合。本研究之硬度與幾何必要差排密度皆符合理論推導，成功驗證奈米尺度下應變梯度塑性理論與幾何必要差排密度尺寸效應。

關鍵字：壓痕尺寸效應、應變梯度塑性理論、幾何必要差排

## ABSTRACT

Nanoindentation is the most useful test method to probe the strength of materials that are manufactured at micro or nano scales. Unlike the continuum behavior, the mechanical properties exhibit a strong dependency with characteristic length scale, which is also referring to the nanoindentation size effect. Nix and Gao proposed the strain gradient plasticity theory to interpret the size effect by introducing a geometrically necessary dislocation density to overcome the strain incompatibility. Atomistic simulations were conducted to elucidate the relationship between size effect and the geometrically necessary dislocation density in this study.

In this study, spherical indenters with their radius from 20Å to 100Å and Berkovich indenter were exploited to examine the FCC single crystal thin film of Nickel. Hardness was directly obtained from the atomistic simulation that hardness is inversely proportion to the square root of indenter radius and indentation depth respectively. The findings agree with the well-known strain gradient theory.

In order to calculate the geometrically necessary dislocation density, an equivalent plastic zone size was chosen to meet the theoretic requirement. In present work, diverse radius of spherical indenter and Berkovich indenter indicated that the geometrically necessary dislocation density showed a great agreement with the theory proposed by Swadener et al and Nix&Gao

respectively. The hardness and geometric necessary dislocation density extracted directly from atomistic simulation were both agreed with the theory. It can be concluded that the strain gradient plasticity of size effect and geometric necessary dislocation density were valid at atomistic scale.

Keyword: Nano indentation size effect, Strain gradient plasticity, Geometrically necessary dislocation density.



## 目錄

口試委員審定書.....	#
致謝.....	#
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
目錄.....	4
圖片目錄.....	6
<b>第一章 緒論.....</b>	<b>9</b>
1.1 研究背景與動機.....	9
1.2 研究目的.....	11
1.3 論文架構.....	11
<b>第二章 文獻回顧與理論方法.....</b>	<b>13</b>
2.1 微米尺度理論方法.....	13
2.2 原子尺度模擬幾何必要差排擷取 .....	17
<b>第三章 模擬研究方法.....</b>	<b>20</b>
3.1 分子動力方法.....	20
3.2 壓痕探針勢能.....	21
3.3 系統平衡態.....	23
3.4 硬度計算.....	23
3.5 差排擷取.....	25
3.6 塑性區差排密度.....	27
<b>第四章 模擬實作.....</b>	<b>29</b>
4.1 模擬實作軟體.....	29
4.2 模擬環境設置.....	29
4.3 實作模擬流程.....	31

4.3.1 壓痕流程.....	31
4.3.2 模擬資訊擷取 .....	32
<b>第五章 結果與討論.....</b>	<b>38</b>
5.1 壓痕之差排滑移.....	38
5.2 差排與量測硬度變化.....	40
5.3 邊界與試體尺寸.....	42
5.4 尺寸效應成果-球形壓痕探針 .....	44
5.5 尺寸效應成果-角錐形壓痕探針 .....	53
<b>第六章 結論與展望.....</b>	<b>56</b>
6.1 總結.....	56
6.2 未來展望.....	57
參考文獻.....	58





## 圖片目錄

圖 1.1 角錐形壓痕探針尺寸效應(Nix and Gao(1998)[13]) .....	10
圖 1.2 球形壓痕探針尺寸效應(Swadener 等人(2002)[19]).....	10
圖 2.1 壓痕差排生成區域示意圖(Nix and Gao (1998)[13]) .....	14
圖 2.2 壓痕幾何必要差排增生之環狀面積.....	14
圖 2.3 幾何必要差排增生示意圖 .....	14
圖 2.4 角錐形壓痕探針尺寸效應現象(Nix and Gao(1998)[13]) .....	15
圖 2.5 圓錐形與球形壓痕差排生成示意(Swadener 等人(2002)[19])...	16
圖 2.6 球形壓痕探針尺寸效應現象(Swadener 等人(2002)[19]).....	17
圖 2.7 原子尺度模擬幾何必要差排(Hua and Hartmaier(2010)[8]).....	18
圖 3.1 角錐形壓痕探針示意圖 .....	22
圖 3.2 角錐形壓痕探針勢能示意.....	22
圖 3.3 壓痕探針勢能示意.....	24
圖 3.4 空間座標投影之三角網格法.....	24
圖 3.5 CNA 判別結晶體原子與無序原子 .....	25
圖 3.6 試體缺陷網格結構.....	25
圖 3.7 試體差排網格結構.....	26
圖 3.8 試體差排原子結構.....	26
圖 3.9 Swadener 等人塑性區 .....	27
圖 3.10 非微小變形塑性區.....	28
圖 4.1 實作模擬環境.....	29
圖 4.2 壓痕試體+Z 表面(視角 +Z 及 +X , 壓痕探針半徑 40Å).....	31
圖 4.3 半徑 40Å 壓痕探針試體抗力 .....	32
圖 4.4 半徑 40Å 壓痕探針接觸面積.....	32
圖 4.5 半徑 40Å 壓痕探針試體硬度.....	33

圖 4.6 半徑 40Å 壓痕探針試體總差排長度和 .....	35
圖 4.7 半徑 40Å 壓痕探針塑性區差排長度和 .....	35
圖 4.8 半徑 40Å 壓痕探針塑性區體積 .....	35
圖 4.9 半徑 40Å 壓痕探針塑性區差排密度 .....	36
圖 4.10 模擬實作流程圖 .....	37
圖 5.1 差排增生(視角 +Y , 壓痕探針半徑 40Å).....	38
圖 5.2 差排滑移(視角 -Z , 壓痕探針半徑 40Å).....	39
圖 5.3 壓痕試體網格化(壓痕探針半徑 40Å).....	39
圖 5.4 半徑 40Å 壓痕探針試體量測硬度 .....	40
圖 5.5 細部量測硬度變化 .....	40
圖 5.6 差排滑移(視角 +X , 壓痕探針半徑 40Å).....	41
圖 5.7 週期性邊界條件壓痕差排 .....	42
圖 5.8 自由邊界條件壓痕差排 .....	43
圖 5.9 試體厚度之硬度比較 .....	43
圖 5.10 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 20Å) .....	44
圖 5.11 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 40Å) .....	44
圖 5.12 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 60Å) .....	45
圖 5.13 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 80Å) .....	45
圖 5.14 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 100Å) .....	46
圖 5.15 球形壓痕尺寸效應 .....	46
圖 5.16 球形壓痕差排密度尺寸效應 .....	47
圖 5.17 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 20Å) .....	49
圖 5.18 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 40Å) .....	50
圖 5.19 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 60Å) .....	50
圖 5.20 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 80Å) .....	51

圖 5.21 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 $100\text{\AA}$ ).....	51
圖 5.22 硬度與差排密度尺寸效應.....	52
圖 5.23 角錐形壓痕試體(壓痕深 $30\text{\AA}$ ).....	53
圖 5.24 角錐形壓痕接觸面積.....	53
圖 5.25 角錐形壓痕試體抗力.....	54
圖 5.26 角錐形壓痕硬度.....	54
圖 5.27 角錐形壓痕幾何必要差排(壓痕深 $30\text{\AA}$ ).....	55
圖 5.28 角錐形壓痕幾何必要差排密度.....	55



# 第一章 緒論

## 1.1 研究背景與動機

材料於積縮小至奈米等級時，將展現不同於巨觀性質之特性，使得奈米尺度下物理現象成為各界積極探討之對象。近年來，許多奈米尺度物理、奈米薄膜及奈米線等持續有新發現及技術投入。因此奈米尺度下之材料相關力學性質具有極佳的探討價值，其中壓痕試驗在微小尺度實驗中相對廣泛，所反應之尺寸現象為奈米等級壓痕硬化會遠大於巨觀結果。此硬化性質將可應用於現今微小尺度產品，其製作過程需獲知材料於微小尺度之力學表現，如硬碟製作需覆蓋奈米薄膜於其上。若可預測奈米薄膜硬度表現，將有助於奈米薄膜研發，進而促進硬碟製程，使得微小尺度中之材料力學現象為現今獲得高度關注之領域。

材料於微小尺度力學性質中，硬度(Hardness,  $H$ )為普遍之量測性質。量測方法由壓痕試驗獲得材料正向峰值抗力  $P_{\max}$ ，而後將壓痕探針(Indenter)移除計算與材料接觸之殘餘面積  $A$ ，即可得材料硬度：

$$H = \frac{P_{\max}}{A_{\text{rem}}} \quad (1.1)$$

微米尺度實驗上發現，結晶體結構在壓痕試驗下，以角錐形壓痕探針(Berkovich indenter)壓痕深度 0.15 微米至 1.90 微米進行銅金屬壓痕，硬度隨角錐形壓痕探針之壓痕深度提升而縮小(圖 1.1)；以球形壓痕探針(spherical indenter)半徑 14 微米至 1600 微米進行鈹金屬壓痕，硬度隨球形壓痕探針提升而縮小(圖 1.2)。巨觀世界中，材料硬度為該種材料所表現的單一特性，一般認為特定材料在特定環境下具有特定的硬度。然而在微觀世界中，材料的組成並不再為連體，各個原子對壓痕探針

之抗力方為該材料所量測的硬度。而隨著不同壓痕探針尺寸所試驗得之材料性質，被稱之為「尺寸效應」。

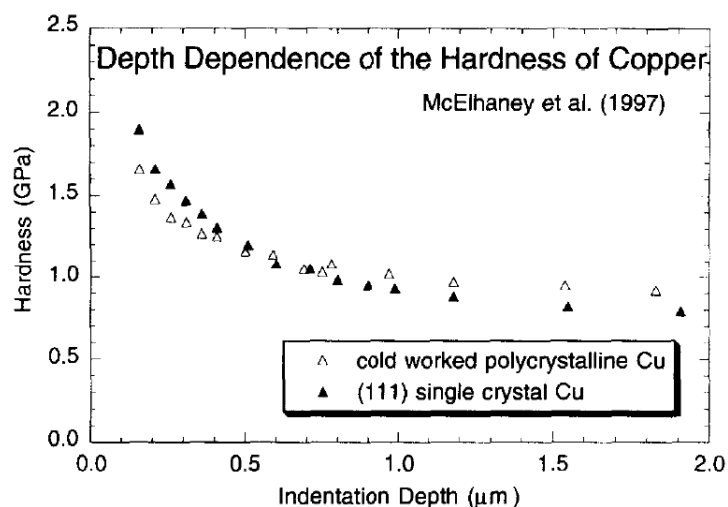


圖 1.1 角錐形壓痕探針尺寸效應(Nix and Gao(1998)[13])

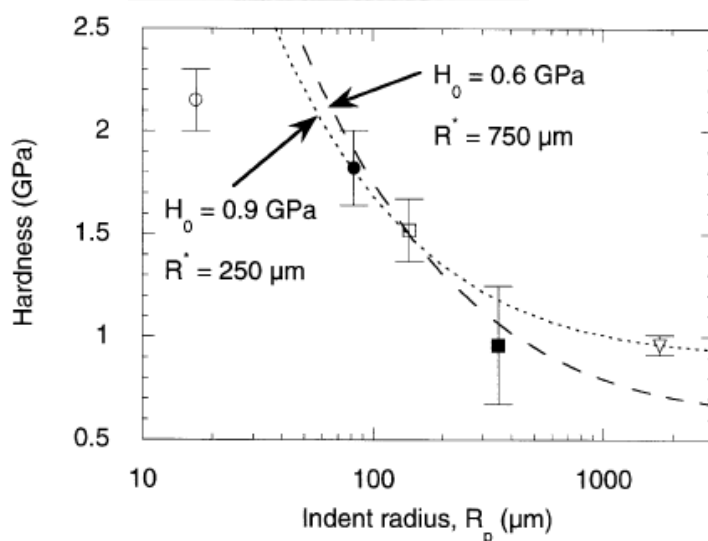


圖 1.2 球形壓痕探針尺寸效應(Swadener 等人(2002)[19])

尺寸效應為微小尺度試驗隨壓痕探針壓痕尺寸變化測得不同材料性質之現象。硬度尺寸效應一般被認為差排(dislocation)為其主要成因。差排為結晶體材料中之排列缺陷，其於材料中增生及移動直接影響材料硬度。現今實驗已可透過穿隧式電子束顯微鏡觀察微米材料於破壞過中所產生之差排，使得差排探討及解釋尺寸效應具有直接性幫助。

現今壓痕實驗對於微米尺度尺寸效應探討已有相當程度發展。然而

奈米尺度之材料仍有障礙，原因於實驗儀器尚不足以精確實驗奈米尺度材料(100 奈米以下)，無法進行實驗亦無從驗證奈米尺度材料是否仍適用微米尺度所發展之理論。因此，原子尺度模擬提供奈米尺度材料研究可行之策。原子尺度模擬壓痕試驗得力學性質外，另可詳盡分析壓痕過程中各個原子進程，提供差排資訊，補足實驗理論之實證。

分子動力模擬被廣泛運用於原子尺度下各項領域，依據適當之原子勢能可精確模擬材料之物理、化學性質，對於探討壓痕試驗尺寸效應及原子差排機制具有可靠之精確性，提供實驗所無法觀察之材料細微破壞現象，兩者相輔，可擴展奈米壓痕試驗研究使其更加完備。

## 1.2 研究目的

由於材料於微小尺度所表現之性質與巨觀尺度有所不同，且微小尺度材料性質重要性於今日益提升，瞭解此尺寸效應為本研究所關注之議題。然而現今實驗僅探討材料硬度尺寸效應至微米尺度，尚無法進階至奈米尺度。因此，本研究將以原子尺度之模擬方法，探討於奈米尺度之材料硬度尺寸效應。

本研究以模擬方式展現材料硬度尺寸效應後，將進一步分析此尺寸效應成因。微米尺度實驗上尚無法觀察形成尺寸效應中較為複雜之差排，然而於本研究中，以模擬方式展現差排形成與移動，並由計算差排長之密度解釋尺寸效應。

## 1.3 論文架構

本研究論文於第一章說明奈米壓痕尺寸效應之背景、動機及目的後，於第二章進行實驗與理論之文獻回顧。第三章為模擬研究方法，此章節將說明本研究原子尺度所運用之各式模擬環節方法，包含分子動力

模擬及材料性質計算等。第四章為模擬實作，運用第三章之模擬研究方法以較為詳細之方式呈現模擬實作過程。第五章由實作過程輸出之數據及圖檔驗證本模擬之正確性，並且呈獻研究成果探討尺寸效應之物理現象。第六章為結論及未來研究方向之建議。



## 第二章 文獻回顧與理論方法

### 2.1 微米尺度理論方法

幾何必要差排理論為一套被廣泛應用於分析壓痕尺寸效應之理論 (Nix and Gao(1998)[13]、Swadener 等人(2002)[19]、Huang 等人(2006)[10]、Huang 等人(2007)[9])。其理論依據 Ashby(1970)[1]及 Nye(1953)[14]所提出之差排理論：破壞變形之差排可分為幾何必要差排(geometrically necessary dislocations, GNDs)及統計儲存差排 (statistically stored dislocations, SSDs)。當中幾何必要差排為一受非均態(non-homogeneous)破壞所生成，即壓痕探針壓痕時，依據其幾何形狀之非均態應變梯度而產生之差排；不同於幾何必要差排，統計儲存差排無論於何種破壞變形，皆於晶格破壞位置上不定生成。上述兩種差排導入 Taylor(1934)[20]發表之差排破壞模型(Taylor dislocation model)，此模型為結晶體受剪應力作用後與其生成之差排對應關係：

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho_T} = \alpha \mu b \sqrt{\rho_G + \rho_S} \quad (2.1)$$

其中  $\alpha$  為一依據壓痕探針幾何形狀所決定之常數， $\mu$  為剪切模數， $b$  為柏格斯向量(Burgers vector)， $\rho_T$  為總差排密度， $\rho_G$  為幾何必要差排密度， $\rho_S$  為統計儲存差排密度。由式 2.1 即可獲得差排密度與剪應力關係。

Nix and Gao(1998)[13]將角錐形壓痕探針實驗成果改以軸對稱特定角度之圓錐形壓痕探針(conical indenter)進行理論推導，推導出微米尺度下壓痕尺寸效應之理論，解釋在該尺度下所觀察之尺寸效應現象。此理論假設所有差排皆被限制於壓痕點下方半球區域中，如圖 2.1 所示：



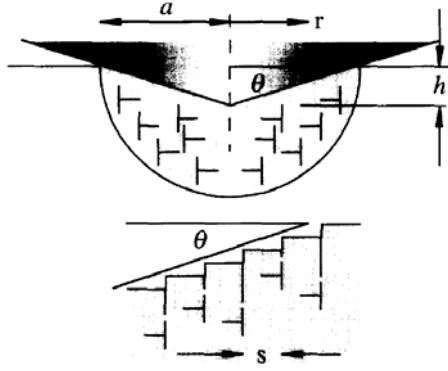


圖 2.1 壓痕差排生成區域示意圖(Nix and Gao (1998)[13])

並假設壓痕時，幾何必要差排將於壓痕表面均勻生成，且晶格滑動距離皆為一柏格斯向量長。壓痕探針幾何形狀與差排間距關係如下：

$$\tan \theta = \frac{h}{a} = \frac{b}{s} \quad (2.2)$$

其中  $\theta$  為圓錐形壓痕探針角度， $h$  為壓痕深度， $a$  為壓痕試體接觸半徑， $b$  為柏格斯向量長， $s$  為差排間距。隨之定義壓痕增加之內半徑  $r$  與外半徑  $r+dr$  圓環形接觸面積與幾何必要差排增生示意如下：

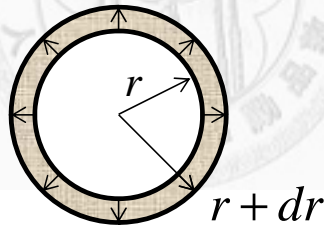


圖 2.2 壓痕幾何必要差排增生之環狀面積

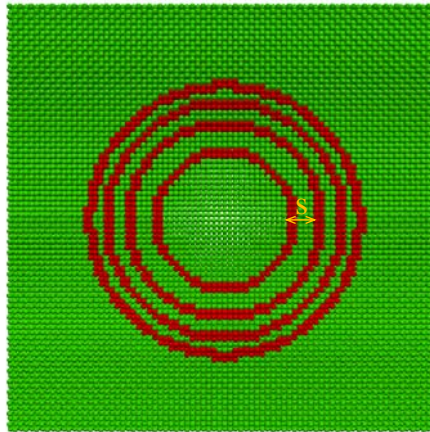


圖 2.3 幾何必要差排增生示意圖

圖 2.3 為幾何必要差排增生示意圖，當中各圈幾何必要差排長為  $2\pi r$ ， $\frac{dr}{s}$  為增加之幾何必要差排圈數。以此定義出壓痕所增長之幾何必要差排長度為：

$$d\lambda = 2\pi r \frac{dr}{s} = 2\pi r \frac{h}{ba} dr \quad (2.3)$$

以接觸半徑長  $r$  積分式 2.3 即可得幾何必要差排總長：

$$\lambda = \int_0^a \frac{h}{ba} 2\pi r dr = \frac{\pi ha}{b} \quad (2.4)$$

獲得幾何必要差排總長後由壓痕半球塑性區  $V = \frac{2}{3}\pi a^3$  推導出幾何必要

差排密度  $\rho_G$ ，代入式 2.1 差排破壞模型得硬度與壓痕深度關係式：

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (2.5)$$

其中：

$$H_0 = 3\sqrt{3}\alpha\mu b\sqrt{\rho_s} \quad (2.6)$$

$$h^* = \frac{81}{2}b\alpha^2 \tan^2 \theta \left( \frac{\mu}{H_0} \right)^2 \quad (2.7)$$

由式 2.5 中可知圓錐形壓痕探針其壓痕尺寸效應為硬度與壓痕深度關係，用以表現角錐形壓痕探針尺寸效應實驗成果：

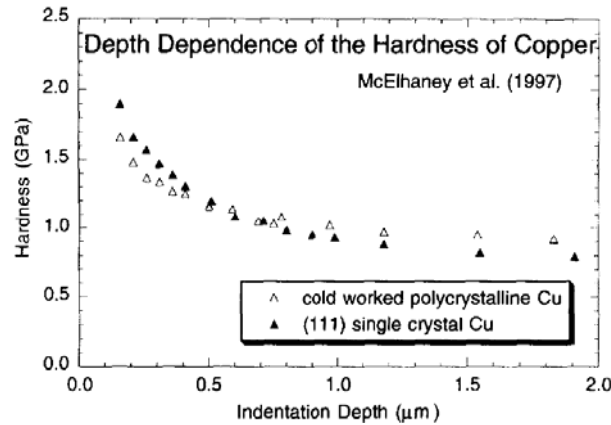


圖 2.4 角錐形壓痕探針尺寸效應現象(Nix and Gao(1998)[13])

Nix and Gao 透過幾何必要差排解釋並量化該現象。

Swadener 等人(2002)[19]探討不同形狀壓痕探針之尺寸效應現象。由幾何形狀之差異，影響幾何必要差排生成，所觀察之球形壓痕探針尺寸效應現象與圓錐形壓痕探針不同，如圖 2.5：

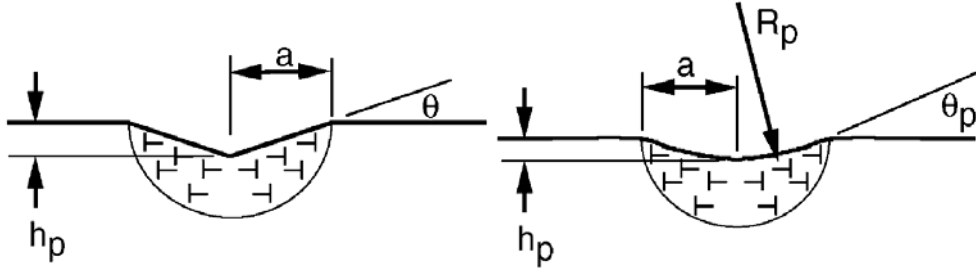


圖 2.5 圓錐形與球形壓痕差排生成示意(Swadener 等人(2002)[19])

其中  $R_p$  為球形壓痕探針半徑。Swadener 等人理論中以  $s = \frac{bdr}{dh}$  代換，並以  $h = \frac{r^2}{2R_p}$  球形壓痕近似假設，得幾何必要差排長為：

$$\lambda = \int_0^a \frac{2\pi r^2}{bR_p} dr = \frac{2\pi a^3}{3bR_p} \quad (2.8)$$

由半球形壓痕塑性區  $V = \frac{2}{3}\pi a^3$  得幾何必要差排密度：

$$\rho_G = \frac{1}{bR_p} \quad (2.9)$$

式 2.9 代入式 2.1 差排破壞模型得硬度與壓痕探針半徑關係式：

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{R^*}{R_p}} \quad (2.10)$$

其中  $R^*$  為材料常數。式 2.10 可知，球形壓痕試驗中試體硬度僅與球形壓痕探針半徑相關，不同於圓錐形壓痕探針之深度尺寸效應。Swadener 等人之實驗成果如圖 2.6，顯現微米尺度中，幾何必要差排可解釋球形壓痕尺寸效應現象，硬度隨壓痕探針半徑縮小而提升。

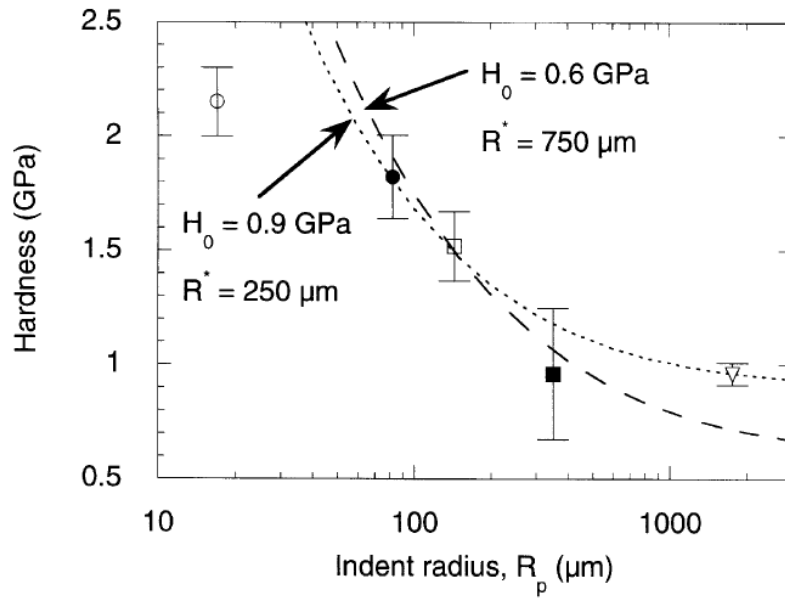


圖 2.6 球形壓痕探針尺寸效應現象(Swadener 等人(2002)[19])

由上述 Nix and Gao 及 Swadener 等人之成果可知：微米尺度之壓痕硬度試驗中，不同形狀壓痕探針可依據其幾何必要差排生成之不同，存在不同尺寸效應現象。不同尺寸效應現象皆可由幾何必要差排理論分析及預測，意即幾何必要差排為壓痕試驗尺寸效應之主要成因。

## 2.2 原子尺度模擬幾何必要差排擷取

近年來，原子尺度模擬觀察差排機制已被廣泛發展及運用 (Zimmerman 等人(2001)[21]、Zimmerman 等人(2004)[22]、Knap and Ortiz(2003)[12]、Christopher 等人(2001)[4])，以大量的原子資訊篩選出有效之材料破壞機制，此為研究微小尺度材料現象之方法。原子尺度幾何必要差排擷取一般以滑動向量(slip vector)作為篩選依據(Hua and Hartmaier(2010) [8])。然而 A. Stukowski and K. Albe(2010)[17]提出不同看法，認為滑動向量並不足以代表柏格斯向量之正負值，原因在於結晶中差排確切滑動方向並無法得知，差排擷取透過滑動向量並不精確。A. Stukowski and K. Albe 另提出其方法，以差排原子網格路徑資訊取代

Hua and Hartmaier 所假設之差排核貢獻之平均差排長  $l_0$ 。因此本研究選用 A. Stukowski and K. Albe 之差排擷取法，其原理待模擬研究方法 3.5 節進行較為詳盡之介紹；而滑動向量篩選方法如下供參考：

Hua and Hartmaier(2010)以原子尺度模擬之原子資訊，篩選出原子尺度壓痕模擬中之幾何必要差排，提供發展幾何必要差排理論於原子尺度模擬之工具，如圖 2.7：

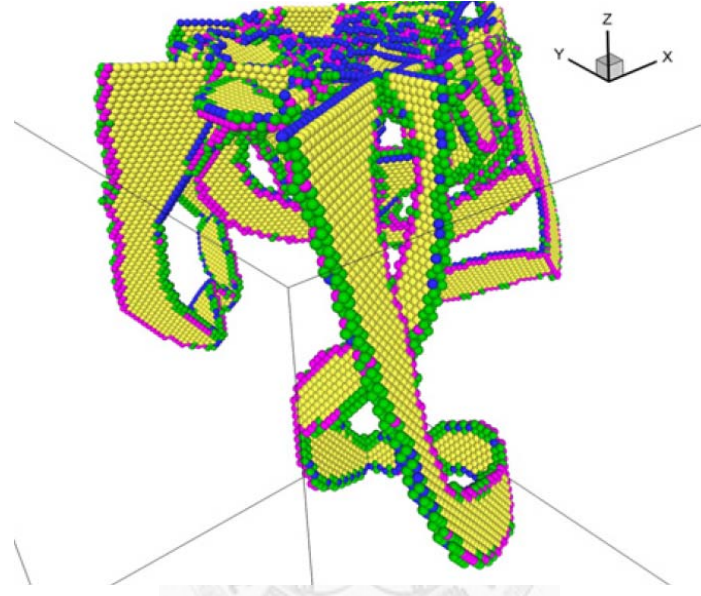


圖 2.7 原子尺度模擬幾何必要差排(Hua and Hartmaier(2010)[8])

Hua and Hartmaier(2010)之方法結合 Ackland and Jones(2006)所發展之鍵結角分布(bond angle distribution)理論與 Zimmerman 等人(2001)所發展之滑動向量理論。鍵結角分布理論為以原子間相對位置，篩選原子於試體中之結晶種類。將無法定義晶型之破壞結構原子定義為差排核，差排核原子連接得總差排迴圈密度：

$$\rho_T = \frac{l_0 N_{atom}}{V} \quad (2.11)$$

其中  $l_0$  為差排核所貢獻之平均差排長，假設為  $1\text{\AA}$ ， $N_{atom}$  為差排核數量， $V$  為所定義之區域體積。取得總差排後以滑動向量  $\mathbf{s}^{(k)}$  理論篩選：

$$\mathbf{s}^{(k)} = -\frac{1}{n_s} \sum_{l=1}^n (\mathbf{x}^{(kl)} - \mathbf{X}^{(kl)}) \quad (2.12)$$

其中  $n_s$  為滑動之鄰近原子數， $n$  為鄰近原子數， $\mathbf{x}^{(kl)}$  為壓痕後與鄰近原子之位置向量， $\mathbf{X}^{(kl)}$  為壓痕前與鄰近原子之位置向量。幾何必要差排由原子朝柏格斯向量之方向滑移所生成，若同時存在相反於柏格斯向量方向之滑動向量，即差排偶極(dislocation dipoles)，則非幾何必要差排，將無法產生應變梯度或晶體旋轉(Gao 等人(1999)[6])，為均勻應變，應將之剔除於幾何必要差排計算。因此滑動向量理論可決定原子滑動方向，將差排迴圈進行向量和定義出幾何必要差排密度：

$$\rho_G = \frac{l_0}{V} \left\| \sum_{i=1}^{N_{atom}} \frac{\mathbf{s}_i}{\|\mathbf{s}_i\|} \right\| \quad (2.13)$$

其中  $\mathbf{s}_i$  為該原子之滑動向量。式 2.13 以各差排核之原子滑動向量和作為幾何必要差排篩選依據，若非幾何應變生成之差排圈滑動向量和應為零，藉此擷取出原子資訊中之幾何必要差排。



## 第三章 模擬研究方法

### 3.1 分子動力方法

本研究以分子動力方法進行模擬，第一步為定義分子運動方程式。該方程式具備  $S$  個自由度，常以 Lagrangian 方程式表示：

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0, \quad k=1,2,\dots,S \quad (3.1)$$

其中  $q_k$  為特定原子之空間位置， $\dot{q}_k$  為  $q_k$  對時間微分。將式 3.1 以卡式座標(Cartesian coordinate)轉換：

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}_i} = 0, \quad i=1,2,\dots,N \quad (3.2)$$

其中  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  為第  $i$  顆原子之位置向量，而三維空間座標中  $N = S/3$ ，整體系統 Lagrangian 方程式可改寫為：

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.3)$$

其中  $m_i$  為第  $i$  顆原子之質量。式中前項與後項各別表示系統動能與位能。式 3.3 帶入式 3.2 得到牛頓運動方程式：

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \equiv \mathbf{f}_i, \quad i=1,2,\dots,N \quad (3.4)$$

其中  $\mathbf{f}_i$  為施加於第  $i$  顆原子之力向量。基於式 3.4 及系統初始條件，即可描述原子於此系統內之運動軌跡。

式 3.4 中系統位能  $U$  為所有原子間之交互作用，屬於量子效應，需藉由量子力學計算。然而量子計算涉及眾多電子，當前運算技術尚不足以達成。因此本研究使用原子間之經驗勢能 embedded atom method(EAM)(Baskes, 1992)[3]描述原子間之位能。EAM 中除原子間作用能，另考慮各別原子內部能量(embedded energy)，此原子內能由環繞

原子之電子所生成。第*i*顆原子能量表示式：

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (3.5)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N f(r_{ij}) \quad (3.6)$$

其中  $F$  為原子內能， $\phi_{ij}$  為第*i*顆與第*j*顆原子間勢能， $\rho_i$  為第*i*顆原子之電子密度(可藉由式 2.6 加總電子密度獲得)， $r_{ij}$  為第*i*顆與第*j*顆原子間距，即  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |r_j - r_i|$ 。

式 3.4 中勢能  $U$  可運用 Born–Oppenheimer 近似取值法代換成：

$$U = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.7)$$

進一步以 EAM 式 3.5 代入式 3.7，並將其微分，即可得第*i*顆原子所受之作用力：

$$\mathbf{f}_i = - \sum_{j \neq i}^N \{ \phi'_{ij}(r_{ij}) + [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] f'(r_{ij}) \} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.8)$$

以式 3.8 即可求得原子系統中各別原子受力，進行壓痕試驗原子受力之分子動力模擬。

## 3.2 壓痕探針勢能

為減少壓痕試體與壓痕探針間勢能計算複雜度，得以進行大型尺寸效應模擬，Lilleodden 等人(2002)[11]以幾何勢能取代真實原子排列所組成之球形壓痕探針，球形壓痕探針原子與壓痕試體原子間之作用力以一作用勢能表式：

$$F = A(R - r_i)^2 \quad (3.9)$$

其中  $F$  為球形壓痕探針與試體原子間作用力， $A$  為勢能常數， $R$  為球形壓痕探針之半徑， $r_i$  為探針勢能範圍內試體原子至球心距離。式 3.9 為



試體原子進入球形壓痕探針勢能範圍內即受到球形勢能法線方向之力，與球心距離越小所受之力越大。而壓痕探針所受之負載力為壓痕探針對區域內試體原子施加力之向量總和。以此壓痕探針勢能取代原子排列組合之壓痕探針，大幅減少原子力量計算時所需搜尋之鄰近原子，節省可觀模擬計算量，對大尺度模擬具有重要幫助。

然而對於幾何形狀較為複雜之角錐形壓痕探針，文獻上無適當之勢能。本研究依據 Lilleodden 等人之球形壓痕探針勢能為基礎，將其應用於角錐形壓痕探針上。角錐形壓痕探針為以正三角形為底面之四角錐，由三個壓痕面進行壓痕試驗，其形狀如圖 3.1。

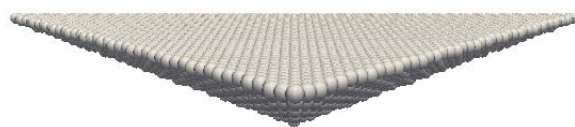


圖 3.1 角錐形壓痕探針示意圖

應用角錐形壓痕探針勢能之示意方法如圖 3.2。首先將角錐形壓痕探針依壓痕面分為三個區域，分別對應各自之壓痕面。接著定義原子於角錐形壓痕探針勢能之受力量值：當原子進入勢能範圍內，依其座標判別其所屬之壓痕面區域，將原子與對應壓痕面之距離替換式 3.9 中原子進入球形壓印探針的距離  $R-r_i$ ，即可計算出受力量值。而受力方向則為對應壓痕面之法向量方向，其概念同球形壓痕探針勢能。

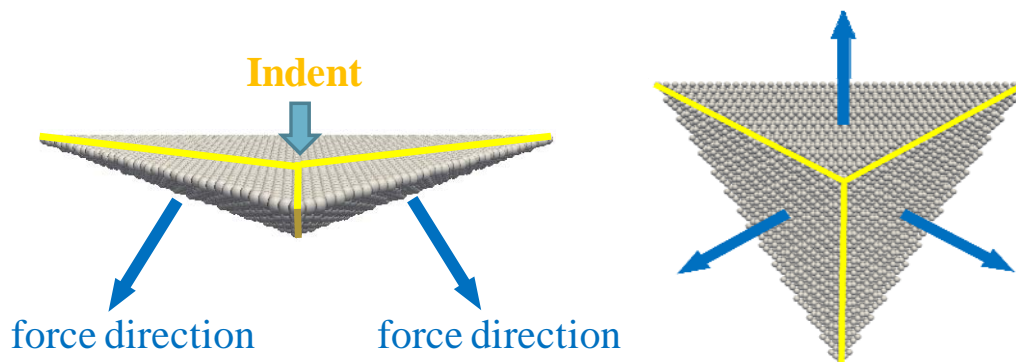


圖 3.2 角錐形壓痕探針勢能示意

### 3.3 系統平衡態

本研究以求取系統能量最小值做為壓痕試驗模擬之平衡態。系統中總能量為應變能與外力作功之總和，應變能為壓痕試體之能量，而外力作功為壓痕探針對試體作功。由此定義可以下式表式系統內之總能：

$$\Pi = E_m + W \quad (3.10)$$

其中  $\Pi$  為系統總能， $W$  為壓痕探針所作之功， $E_m$  為試體總能。以第  $i$  顆原子位置微分式 3.10：

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \mathbf{x}_i} = \frac{\partial E_m}{\partial \mathbf{x}_i} + \frac{\partial W}{\partial \mathbf{x}_i} \quad (3.11)$$

當系統處於平衡態之時，式 3.11 為零，即：

$$\frac{\partial E_m}{\partial \mathbf{x}_i} + \frac{\partial W}{\partial \mathbf{x}_i} = 0 \quad (3.12)$$

其中前項表試體第  $i$  顆原子與原子間之內力，後項表第  $i$  顆原子所受之外力。平衡態時系統內力須等於外力。然而複雜系統能量最小化過程中，解得合力為零之平衡態近無可能，因此取一能量容許誤差作為壓痕系統平衡態。

### 3.4 硬度計算

材料硬度為試體對壓痕探針壓痕時所給予之抵抗能力，不同壓痕環境下之抵抗能力並非必定相同，因此材料硬度具備變動性，一般定義材料硬度為：

$$H = \frac{P}{A} \quad (3.13)$$

其中  $P$  為試體對壓痕探針之正向抵抗力， $A$  為壓痕接觸試體之投影面積。因此將硬度分為  $P$  與  $A$  兩部分計算。

壓痕探針正向抗力  $P$  為試體抗力之壓痕軸分量，試體抗力為壓痕探針勢能對原子作用之反力和，將式 3.9 以向量改寫：

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^n A(R - |\mathbf{x}_i - \mathbf{r}|)^2 \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{r}}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{r}|} \quad (3.14)$$

其中  $\mathbf{F}$  為試體抗力， $n$  為壓痕探針勢能作用之原子數， $A$  為壓痕探針勢能常數， $\mathbf{x}$  為試體原子座標。 $\mathbf{r}$  與  $R$  示意於圖 3.3：球形壓痕探針代表球心座標  $\mathbf{r}$  及球半徑  $R$ ；角錐形代表壓痕面法線與壓痕軸交點座標  $\mathbf{r}$  及壓痕面至該交點距離  $R$ 。

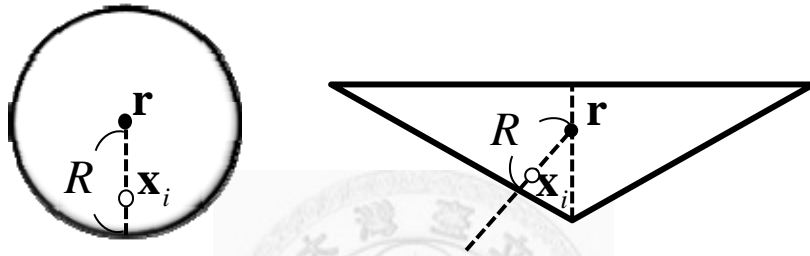


圖 3.3 壓痕探針勢能示意

壓痕面積  $A$  中，原子尺度試體為原子排列並非連體，因此無法直接求得壓痕面積。由於本研究使用幾何勢能壓痕探針，且原子進入壓痕探針區域中方與壓痕探針產生力作用，因此挑選壓痕探針區域內原子計算壓痕面積。將三維原子空間座標投影至垂直壓痕方向之平面，並運用三角網格法[18]計算成面積，如圖 3.4。

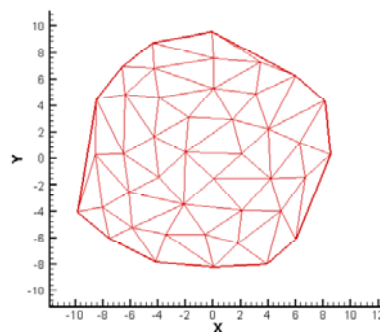


圖 3.4 空間座標投影之三角網格法

### 3.5 差排擷取

壓痕試驗中，結晶體硬度變化主因可由差排理論之差排解釋。然而差排僅為晶體排列中之原子位置缺陷，如何於龐大且複雜之原子座標擷取出清晰差排並非易事。本研究選用 dislocation extraction algorithm(DXA)(Stukowski and Albe, 2010)[17]擷取離散原子資訊之差排。其擷取原理如下：

1. 運用 common neighbor analysis(CNA)[7]判別鄰近原子數是否符合結晶體，將其區分為結晶體原子(crystalline atoms)與無序原子(disordered atoms)，如圖 3.5，白色結晶體原子與紅色無序原子。

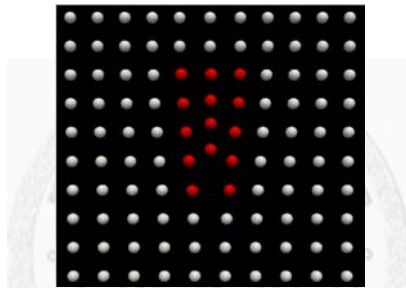


圖 3.5 CNA 判別結晶體原子與無序原子

2. 挑選出無序原子，以四面體網格成晶體缺陷結構，得出所有試體表面及內部缺陷結構，如圖 3.6。

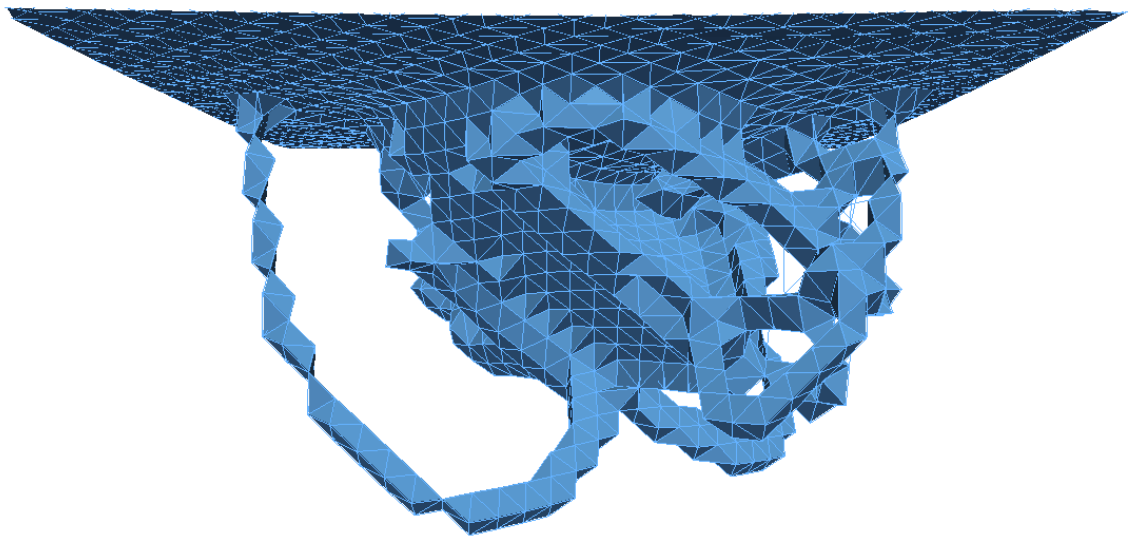


圖 3.6 試體缺陷網格結構

3. 計算缺陷結構中之無序原子柏格斯向量  $\mathbf{b}$ ：

$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}(e_i) \quad (3.15)$$

其中  $\mathbf{l}(e_i)$  為四面體網格邊與 Frank(1951)[5]方法所找出之未破壞結構兩者之位移向量。若缺陷結構柏格斯向量和不為零則將其區分為差排，如圖 3.7。隨後將四面體網格結構改以原子形式即完成差排擷取，如圖 3.8。

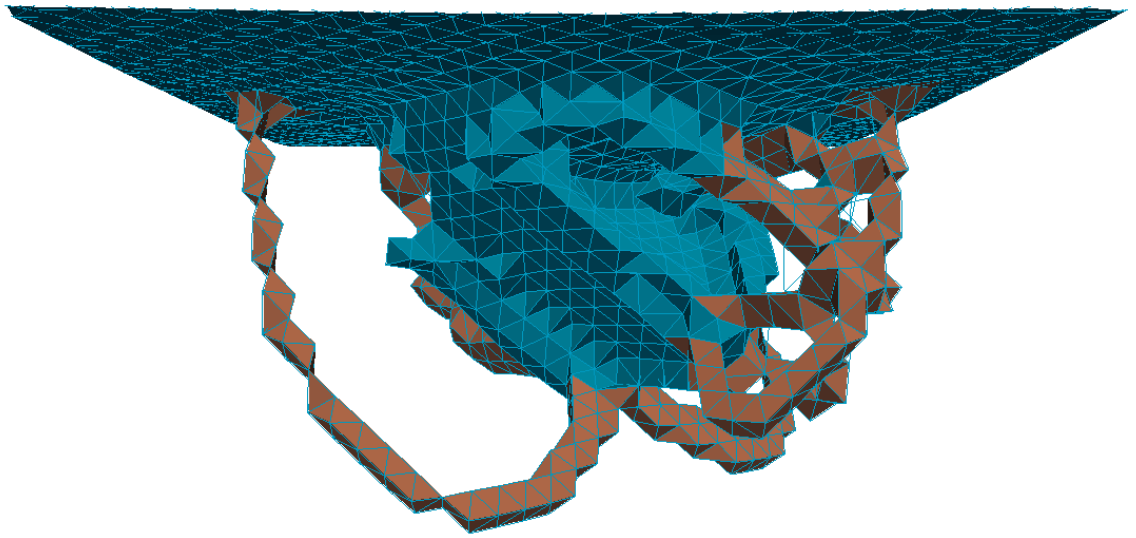


圖 3.7 試體差排網格結構

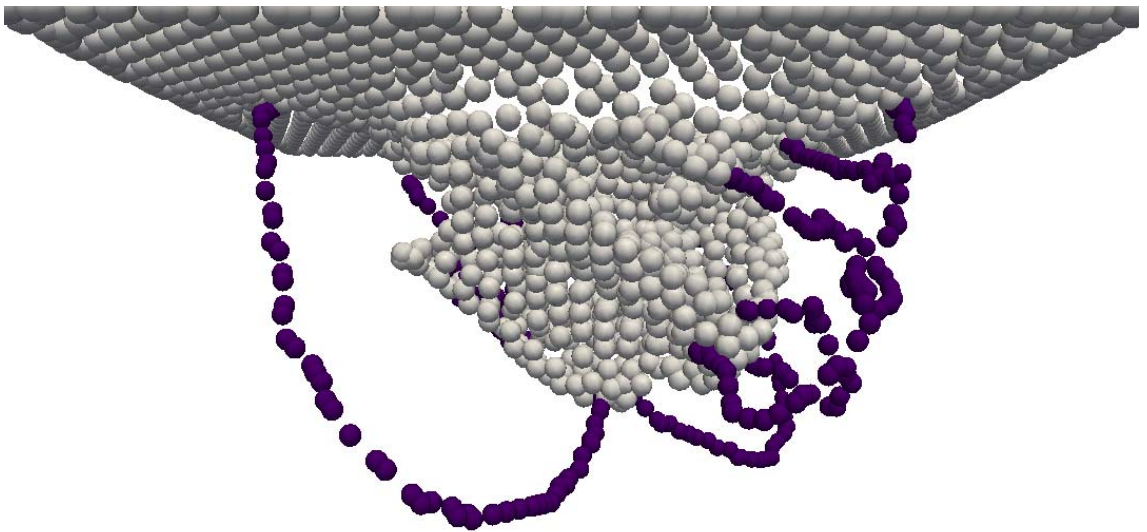


圖 3.8 試體差排原子結構



圖 3.8 可見差排皆連結壓痕探針破壞面，符合 Nix and Gao(1998)[13] 及 Swadener 等人(2002)[19]理論中推導之幾何必要差排增生位置，意即以幾何形狀破壞所產生之差排，DXA 於本模擬所擷取之差排皆為幾何必要差排。

### 3.6 塑性區差排密度

探討硬度與差排密度，首要定義壓痕探針壓痕材料所影響之塑性區範圍。Swadener 等人[19] 微米尺度實驗以球形壓痕探針與材料接觸圓面積之半徑，定義壓痕端下半球形塑性區：

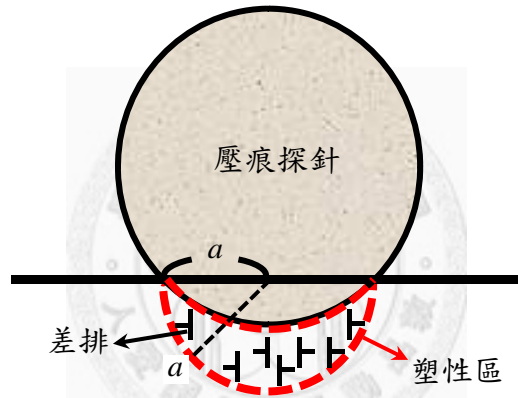


圖 3.9 Swadener 等人塑性區

圖 3.9 中， $a$  為壓痕圓面積之半徑，亦同為半球塑性區之半徑。然而此塑性區須扣除球形壓痕探針壓痕體積。球形壓痕探針壓痕體積隨壓痕深度提高，當壓痕深度達球形壓痕探針半徑時，球形壓痕探針將充滿塑性區，使塑性區體積為零。Swadener 等人所定義之塑性區為微米尺度實驗，其壓痕深度相對於壓痕探針尺寸十分微小，並未考慮原子尺度壓痕之大變形，並不合宜於奈米壓痕。

為改善 Swadener 塑性區，適用於非微小變形之原子尺度壓痕，本研究不再以  $a$  作為半球塑性區之半徑，改以  $r_p$  取代之：

$$r_p = \sqrt[3]{\left(\frac{2}{3}\pi a^3 + V_{indenter,in}\right) * \frac{3}{2\pi}} \quad (3.16)$$

其中  $r_p$  為本研究定義之半球塑性區半徑， $V_{indenter,in}$  為壓入材料之球形壓痕探針體積。式中  $r_p$  將同時隨自變數  $a$  及  $V_{indenter,in}$  提升，此方法亦同時應用於角錐形壓痕探針，塑性區示意圖如下：

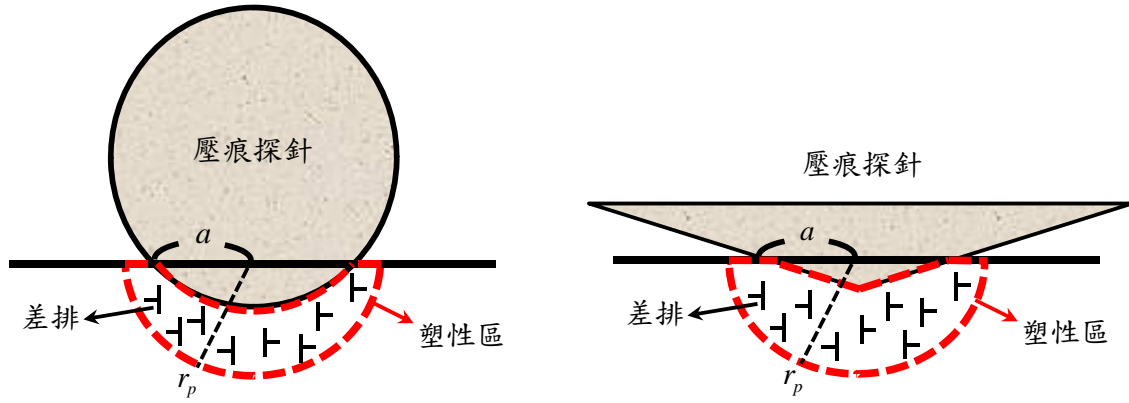


圖 3.10 非微小變形塑性區

此半球塑性區扣除壓痕探針壓入之體積如下：

$$V_p = \frac{2}{3}\pi r_p^3 - V_{indenter,in} \quad (3.17)$$

本研究定義之塑性區與 Swadener 塑性區之差異項為式 3.17 中之  $V_{indenter,in}$ ，當壓痕深度較淺之時差異並不顯著；而當壓痕至球形壓痕探針半徑深度之時，Swadener 塑性區體積為零，本研究改善之塑性區體積仍保持為  $\frac{2}{3}\pi a^3$ 。

## 第四章 模擬實作

### 4.1 模擬實作軟體

本研究實作壓痕模擬工具為 LAMMPS[16]。LAMMPS 為一套分子動力模擬軟體，於分子模擬領域下廣泛使用，以 C++ 為體建置並支援大尺度平行化，內含多種原子及分子勢能。檔案源為開放原始碼，支援 Linux 及 Windows 作業系統，至今仍持續更新擴建，並提供使用者新建及修改，且程式開發者 Steve Plimpton 於網頁平台中持續提供疑問解答。

### 4.2 模擬環境設置

本研究實作模擬環境示意圖如圖 4.1，壓痕探針由試體 +Z 面朝 -Z 方向壓痕。試體於 X 軸、Y 軸及 +Z 面皆為自由邊界，供差排滑移離開試體；-Z 面為固定邊界，其邊界內三層晶格原子皆固定不移動，供壓痕基座之抵抗力。

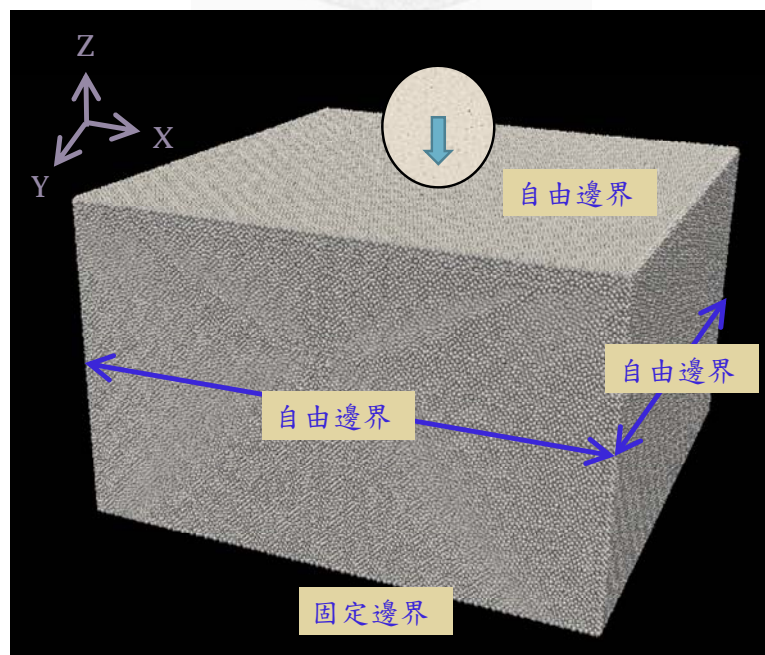


圖 4.1 實作模擬環境



本研究壓痕試體為面心立方堆積之單晶鎳金屬，(001)面朝+z 方向，晶格常數為  $3.52\text{\AA}$ 。以球形壓痕探針半徑 20~100 $\text{\AA}$  及角錐形壓痕探針進行模擬探討多尺度效應，試體尺寸於下表：

壓痕探針尺寸	x 方向長 ( $\text{\AA}$ )	y 方向長 ( $\text{\AA}$ )	z 方向長 ( $\text{\AA}$ )	原子數
球形半徑 20 $\text{\AA}$	246.4	246.4	193.6	1,078,000
球形半徑 40 $\text{\AA}$	281.6	281.6	211.2	1,536,000
球形半徑 60 $\text{\AA}$	334.4	334.4	246.4	2,527,000
球形半徑 80 $\text{\AA}$	387.2	387.2	281.6	3,872,000
球形半徑 100 $\text{\AA}$	475.2	475.2	352.0	7,290,000
角錐形	704.0	704.0	352.0	16,000,000

結晶學中，差排將朝原子排列最密方向滑動。由於試體晶面(001)朝+z 方向，差排將會由壓痕點以俯角 45 度向外滑動，因此試體厚度須足夠大，使差排得以由試體側面自由邊界穿出；倘若試體厚度不足，差排將聚集於底部固定邊界，影響後續差排滑動，需謹慎處理。

過去一般模擬中，試體 x、y 邊界皆選用週期性邊界條件(Periodic Boundary Conditions)，為代表 x、y 方向為無限域之奈米薄膜(賴家偉(2006)[23]、詹志陽(2011)[24])。然而差排圈滑移至邊界之時，部分差排圈出現於對向邊界，並就此停留，影響後續差排滑動。因此，週期性邊界條件並無法達成奈米薄膜模擬於壓痕試驗，本研究選用自由邊界令差排得以滑移離開試體，使試體原子排列回歸原始結晶體狀態。

本模擬原子勢能為第 2.1 節之 EAM[2]，其鎳金屬勢能相當普遍地被使用。壓痕探針使用式 2.8 球形及角錐形勢能，勢能常數 A 為 10 eV/ $\text{\AA}^3$ [11]。系統平衡態演算法使用 Conjugate gradient(CG)，疊代能量

容許誤差設定為 $10^{-10}$ 。原子座標輸出格式為”atom”。上述模擬環境皆引入 LAMMPS 後即可進行壓痕模擬。

### 4.3 實作模擬流程

#### 4.3.1 壓痕流程

待模擬環境備妥後，將壓痕探針置於試體+Z 面使其相接。由於本研究分子模擬以 CG 進行固定時間點下之原子最小能量平衡態，壓痕動作並非連續，而為切分成逐步壓痕  $0.05\text{\AA}$  深。當壓痕探針壓痕時，將有部分原子進入壓痕探針勢能區域受到勢能作用力，進行 CG 能量最小化使得壓痕探針區域內原子向外移動，達成壓痕一步之動作。每步壓痕皆由 LAMMPS 將試體所有原子座標輸出成檔，以壓痕深度作為檔名。球形壓痕重複上述步驟直至壓痕深度達球形壓痕探針半徑，意即將球形壓痕探針壓入半球，完成試體壓痕之動作，如圖 4.2。倘若壓痕深度超越壓痕探針半徑，將有原子移動至壓痕探針上方，影響差排移動，與實驗壓痕方法不符。而角錐形壓痕探針無此問題，本研究壓深至  $45\text{\AA}$  觀察尺寸效應。

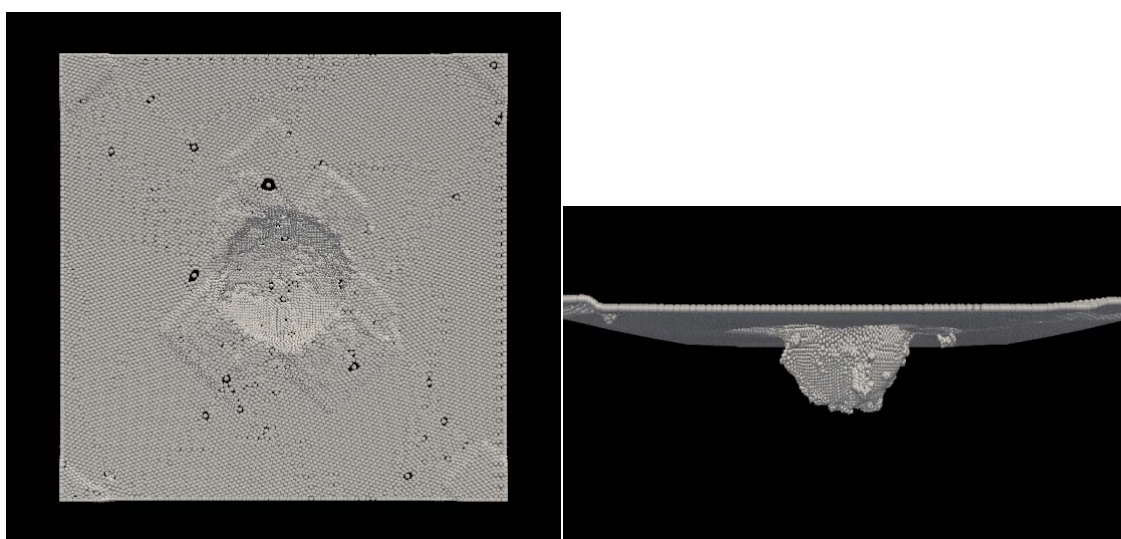


圖 4.2 壓痕試體+Z 表面(視角+Z 及+X，壓痕探針半徑  $40\text{\AA}$ )

#### 4.3.2 模擬資訊擷取

完成試體壓痕後，本研究所需探討之尺寸效應為硬度及差排密度兩項試體資訊。透過壓痕過程每  $0.05\text{\AA}$  輸出之試體原子平衡態座標，配合初始訂定之球形壓痕探針高度及半徑，將可計算硬度及差排密度。

硬度計算分為試體抗力及壓痕面積。第一步為讀入 LAMMPS 所輸出之試體原子座標，並將壓痕探針座標置於當前壓痕高度。模型重建完成後以 3.4 節方法計算得半徑  $40\text{\AA}$  球形壓痕探針壓痕過程試體抗力圖 4.3、壓痕面積圖 4.4 及硬度圖 4.5：

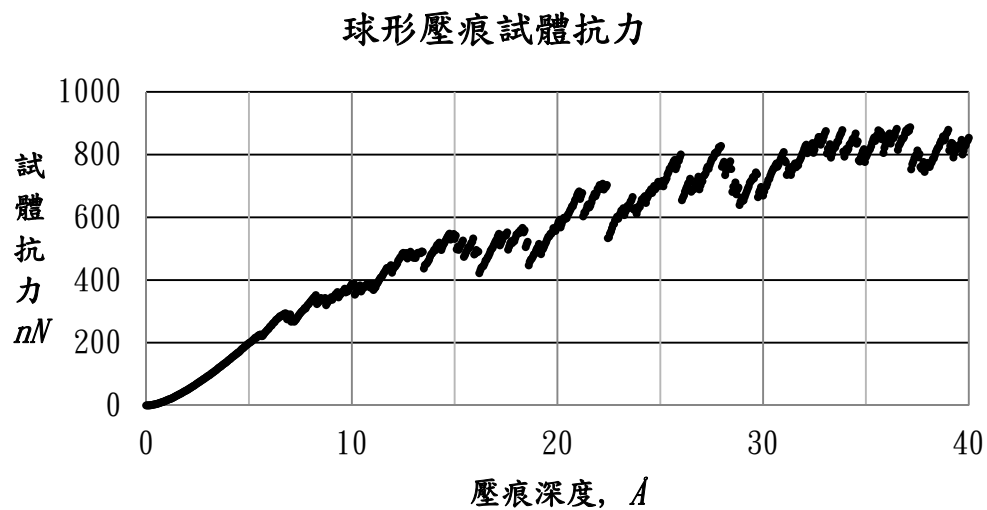


圖 4.3 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針試體抗力

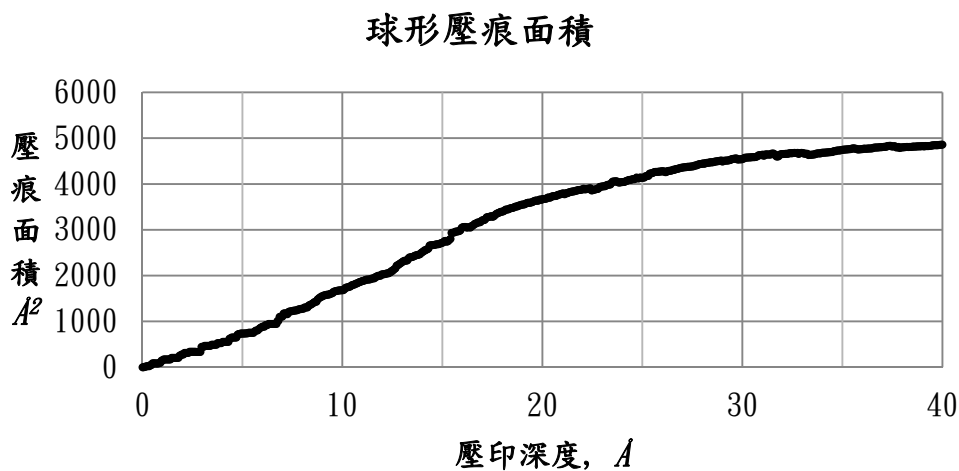


圖 4.4 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針接觸面積

### 球形壓痕硬度

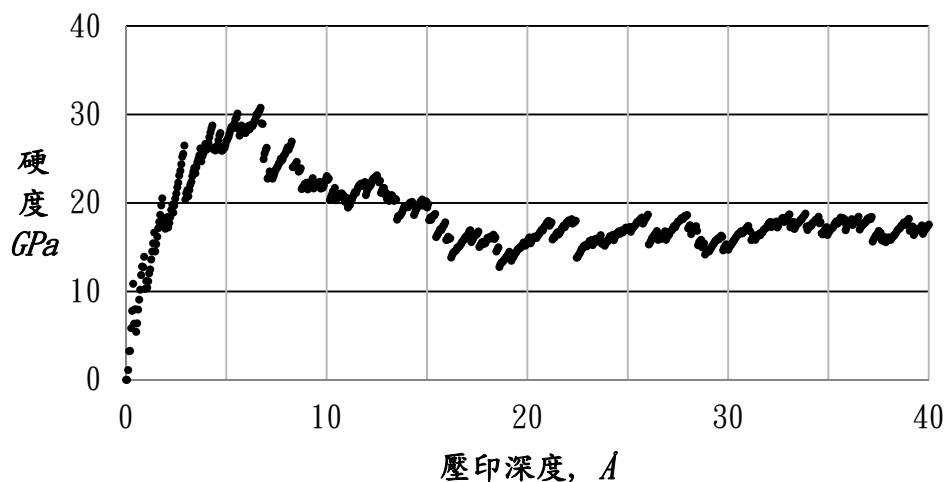


圖 4.5 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針試體硬度

由圖 4.5 中可觀測得球形壓痕過程之試體量測硬度並非定值，而為隨壓痕過程逐步提升至一峰值後緩步下降，且壓痕深度達球形壓痕探針半徑一半後於一區段內平穩小幅振盪。本研究之模擬皆壓痕至半球深，取最後 25% 深度之量測硬度平均作為此尺寸壓痕探針試體硬度，並以一個標準差作為誤差值。另由於角錐形壓痕量測成果即為其尺寸效應，無需另行資料處理，因此由 5.5 節尺寸效應成果-角錐形壓痕探針 呈現成果。

差排擷取所運用之方法及實作工具為 3.5 節之 DXA[17]，該實作工具由其網站取得，可讀取 LAMMPS 之“atom”格式原子座標輸出檔。DXA 備妥後，本研究運行差排擷取所訂定之參數選項如下：

「pbc」：

此參數為 X、Y、Z 三向試體週期性邊界條件判別依據。本模擬並未設定週期性邊界條件，訂定為“0 0 0”。

「cna\_cutoff」：

此參數為判定鄰近原子之有效距離。面心立方堆積之試體 DXA 建議值為第一層與第二層鄰近原子之中心，即

$(1 + \frac{1}{\sqrt{2}})/2 * \text{lattice\_constant}$ 。本研究選用晶格常數  $3.52\text{\AA}$  之單晶鎳，  
cna\_cutoff 參數訂定為” 3.004507935”。

「**dumpsurface**」：

此選項為將試體非差排且非結晶體排列之原子輸出成檔。當 DXA 之「 pbc」選項未開啟時，試體表面原子皆將被定義為非差排且非結晶體排列之原子，並輸出座標成檔，利於觀察壓痕過程之試體表面變化，因此本研究選用此選項。

「**dumpsf**」：

此選項為將試體之疊層缺陷(stacking fault)輸出成檔。疊層缺陷有利觀察試體破壞及差排移動，因此本研究選用此選項。

「**smoothlines**」：

此參數為將差排平滑化，預設等級為”4”。為確切觀察試體中之差排，及獲得完整差排長度，本研究將此參數等級訂定為”0”。

「**coarenlines**」：

此參數為減少差排之顯示原子，預設等級為”4”。原因同選項「smoothlines」，本研究將此參數等級訂定為”0”。

由於上述選項皆與試體尺寸無關聯，因此所有壓痕試體設定選項皆相同。DXA 不僅將差排視覺化，並提供各差排長度及座標供下一節之幾何必要差排密度計算。

幾何必要差排密度計算為 3.6 節之方法。實作需取得計算硬度時之壓痕面積及壓痕探針位置以訂定出塑性區，進一步由 DXA 所輸出之差排座標以塑性區篩選即可獲得差排密度。半徑  $40\text{\AA}$  球形壓痕探針壓痕過程之試體差排和圖 4.6、塑性區差排和圖 4.7、塑性區體積圖 4.8、差排密度圖 4.9：

### 球形壓痕試體差排長度

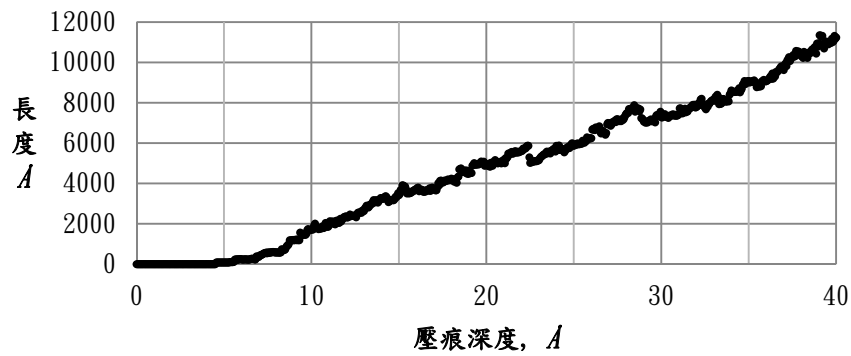


圖 4.6 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針試體總差排長度

### 球形壓痕塑性區差排長度

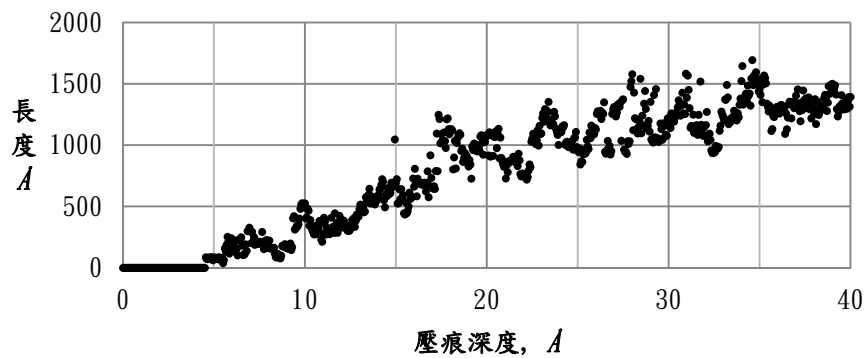


圖 4.7 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針塑性區差排長度

### 球形壓痕塑性區體積

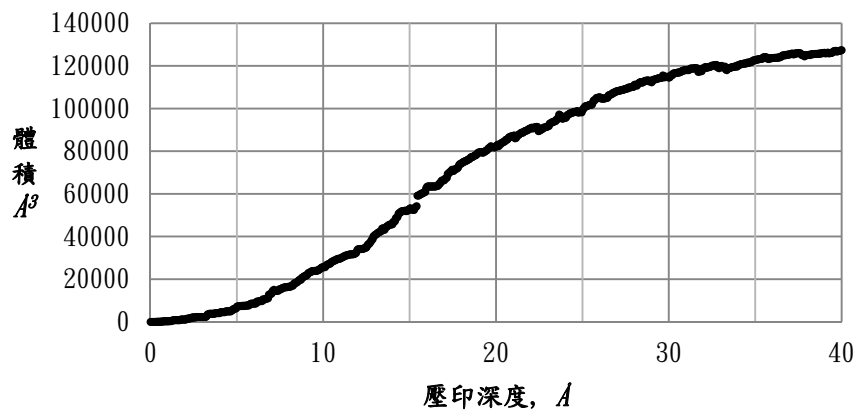


圖 4.8 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針塑性區體積

## 球形壓痕塑性區差排密度

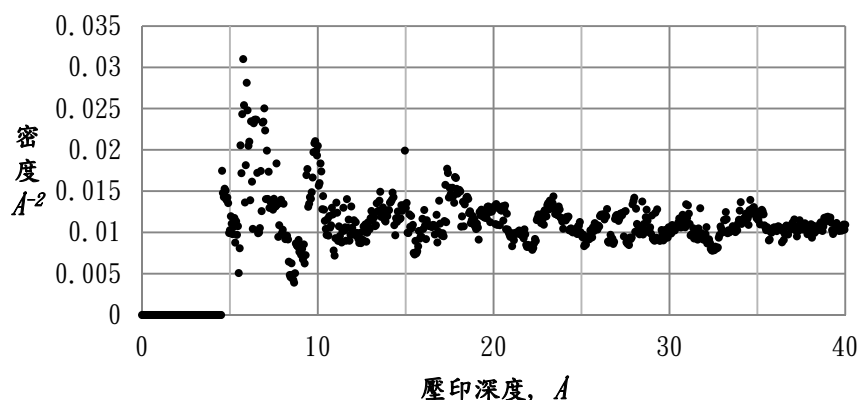


圖 4.9 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針塑性區差排密度

圖 4.6 中可知壓痕深度  $4\text{\AA}$  前差排尚未增生， $10\text{\AA}$  後成線性成長。然而圖 4.7 塑性區差排長度成長逐步趨緩，與圖 4.8 塑性區體積成長相近，使得圖 4.9 塑性區差排密度於一區段內小幅振盪。而觀察整體壓痕過程，差排密度變化與圖 4.5 試體硬度相近，差排密度與壓痕硬度有一良好連結關係。差排密度同硬度計算方法，取最後 25% 深度之量測密度平均作為此尺寸球形壓痕探針差排密度，並以一個標準差作為誤差值，供下一章節探討不同球形壓痕探針尺寸之尺寸效應。而角錐形壓痕差排密度同硬度計算，壓痕量測成果即為其尺寸效應，無需另行資料處理，因此由 5.5 節尺寸效應成果-角錐形壓痕探針 呈現。

本章為壓痕實作流程，由模擬環境設置至壓痕完成後之資料後處理進行較為詳細之呈現。縱觀整體實作過程，流程圖如下：

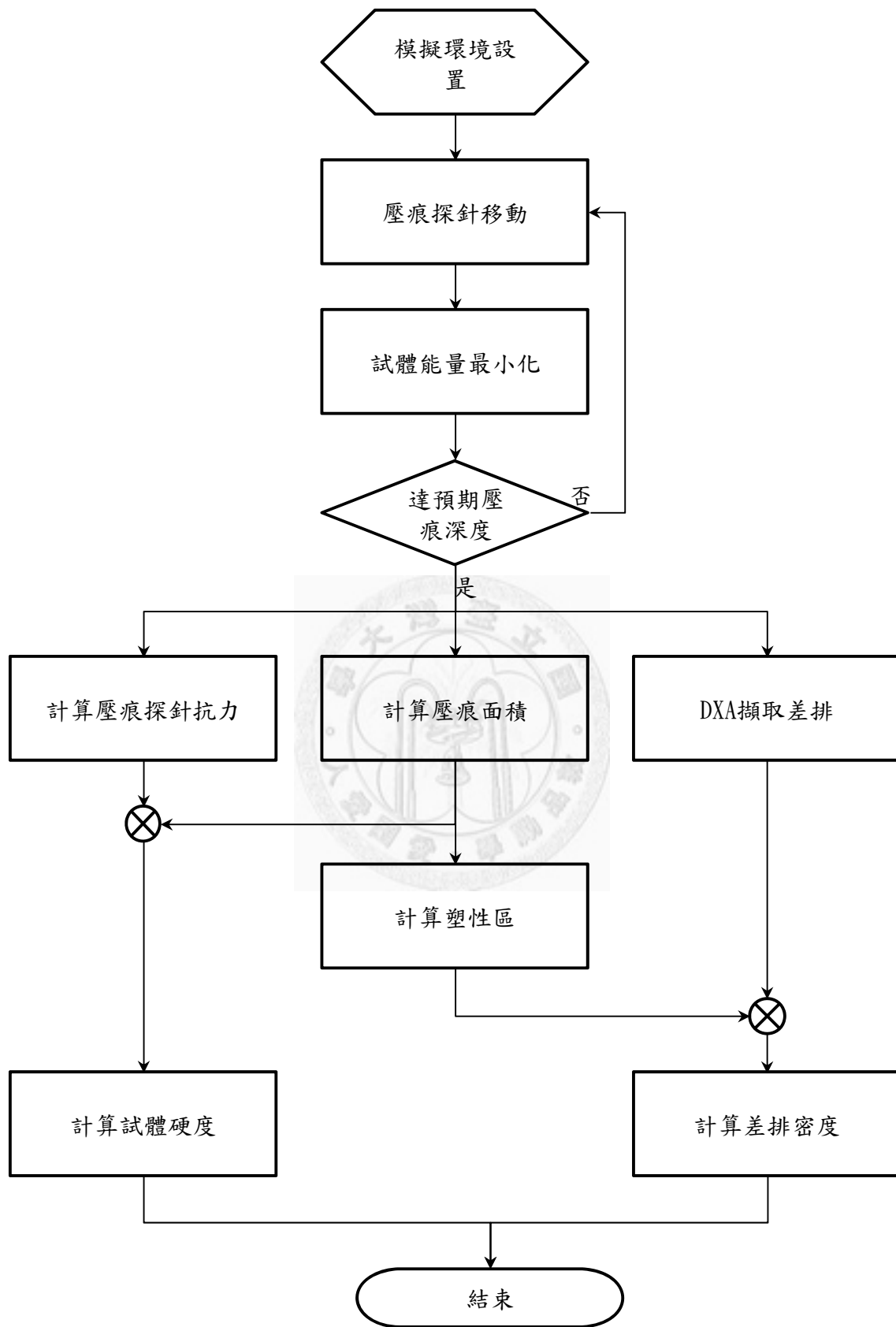


圖 4.10 模擬實作流程圖



## 第五章 結果與討論

### 5.1 壓痕之差排滑移

壓痕為壓痕探針將給予試體應變能，晶體結構以差排增生及滑移等方式釋放能量。透過 DXA，本研究壓痕試體所產生之差排增生於圖 5.1：

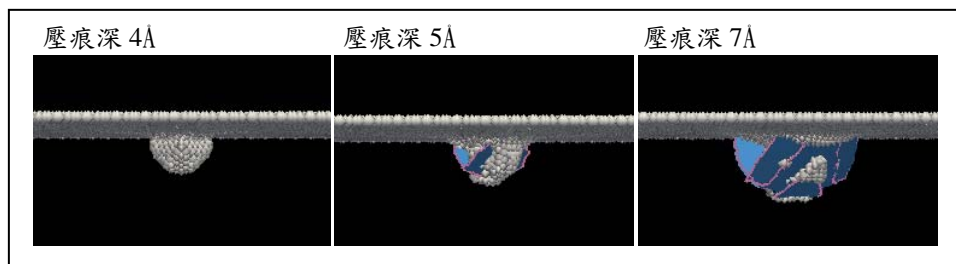


圖 5.1 差排增生(視角 +Y，壓痕探針半徑 40Å)

圖 5.1 中白色原子為試體+Z 面及非差排之無序原子，可觀察到壓痕至 4Å 深度時差排尚未增生，當壓痕深度逐達 5Å 之時差排開始於壓痕探針周圍增生。隨壓痕深度提升，新差排不斷於壓痕探針周圍增生，並且原有差排逐漸擴大及向外滑移。

結晶學中，差排滑移方向為原子排列密度最高之方向，而本研究試體為面心立方堆積單晶鎳，晶體排列最密方向為  $\langle 011 \rangle$ 、滑移面為  $\{111\}$ ；即差排於晶體中之移動方向為  $[011]$ 、 $[101]$ 、 $[110]$ 、 $[0\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}01]$ 、 $[\bar{1}10]$  等六個晶向族，差排圈所包圍之面法向量為  $(111)$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$  等四個晶面族。圖 5.2 為本模擬之差排滑移過程，可觀察到一組  $(11\bar{1})$  及  $(111)$  構成之差排圈隨壓痕過程朝  $[\bar{1}10]$  移動。壓痕過程中，差排皆由壓痕探針週圍增生而逐漸增大，而後向外滑移，本模擬中所有差排滑移皆遵守上述結晶學面心立方堆積之特性，此一現象對本模擬正確性提供十分良好之驗證。當圖 5.2 壓痕至深度 29Å 時，差排滑移至自由邊界，整組差排圈隨即於圖中消失。此現象之成為差排為原子排列錯

位，若週邊無對其限制，將回到正確之晶體排列，使得能量達最小化。因此當差排移動至自由邊界之時，差排中鄰近自由邊界之原子其週圍無晶體原子限制其移動，得以向邊界外移動，令整組差排有足夠空間由能量較高之差排錯位回到能量較低之晶體排列，於試體中消失。

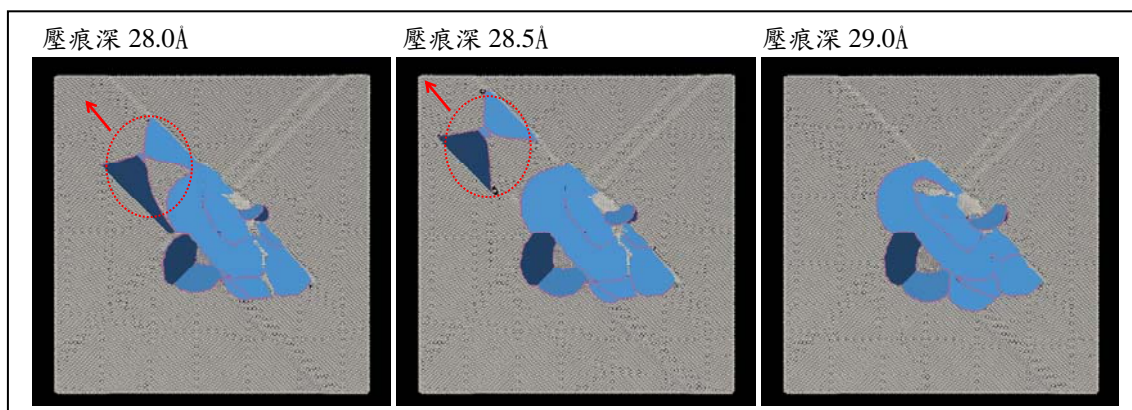


圖 5.2 差排滑移(視角 -z，壓痕探針半徑 40Å)

圖 5.3 為壓痕後之試體，將試體以原子座標網格化為面：圖中可觀察得半球形壓痕區域週邊四方向 $[110]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 有差排滑移之軌跡，且該四向之邊界頂角皆向外突出，此為上一段落說明差排滑移至自由邊界消失之佐證。另沿壓痕位置之 $[10\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}0\bar{1}]$ 、 $[01\bar{1}]$ 、 $[0\bar{1}\bar{1}]$ 四向亦皆有差排滑移出邊界之軌跡。壓痕點 12 個滑移晶向中除無原子之上方 4 個晶向外，皆可由本模擬所觀察得。

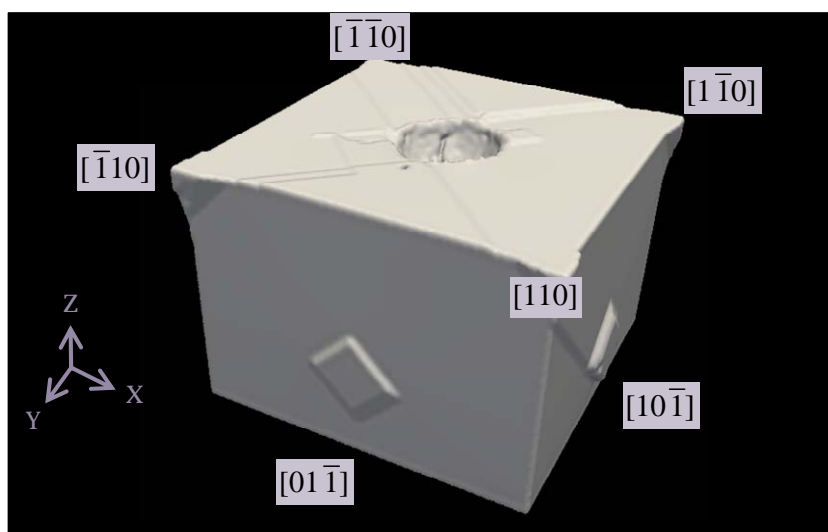


圖 5.3 壓痕試體網格化(壓痕探針半徑 40Å)

## 5.2 差排與量測硬度變化

下圖為球形壓痕探針半徑  $40\text{\AA}$  壓痕過程之硬度量測變化：

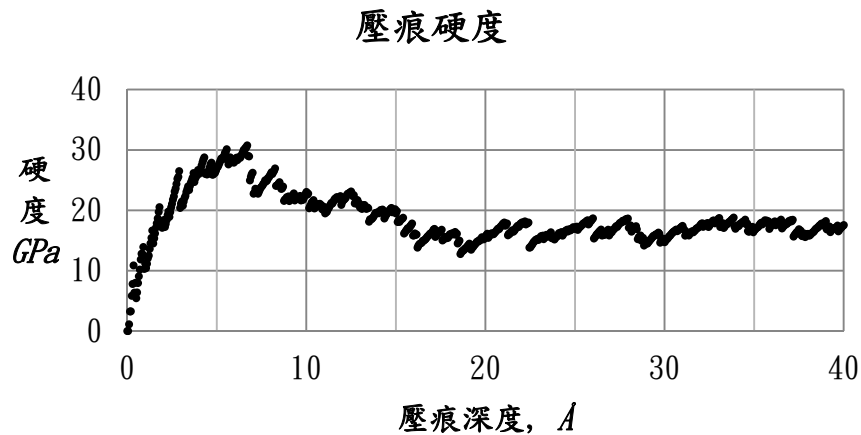


圖 5.4 半徑  $40\text{\AA}$  壓痕探針試體量測硬度

圖中可觀察得量測硬度非一定值，且硬度變化無論在量測硬度平穩之前或之後，皆為量測硬度逐步小幅上升而後以近似斷層之方式降低再逐步小幅上升，壓痕過程不斷以此方式循環，圖 5.5 為此一循環之放大圖：

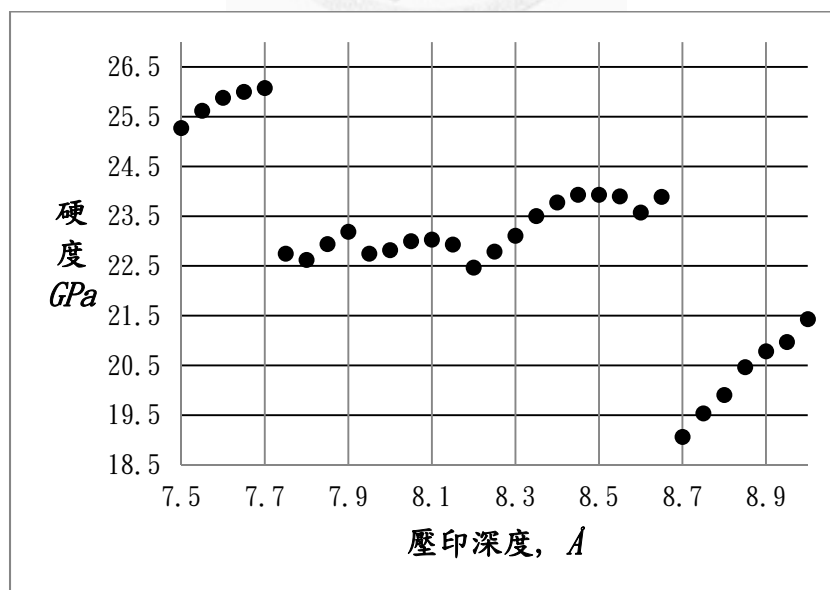


圖 5.5 細部量測硬度變化

為探討量測硬度於  $7.70\text{\AA}$  至  $7.75\text{\AA}$  及  $8.65\text{\AA}$  至  $8.70\text{\AA}$  間斷層成因，繪

出壓痕深度  $7.70\text{\AA}$  至  $7.75\text{\AA}$  及  $8.60\text{\AA}$  至  $8.75\text{\AA}$  共 8 張壓痕深度差排擷取圖：

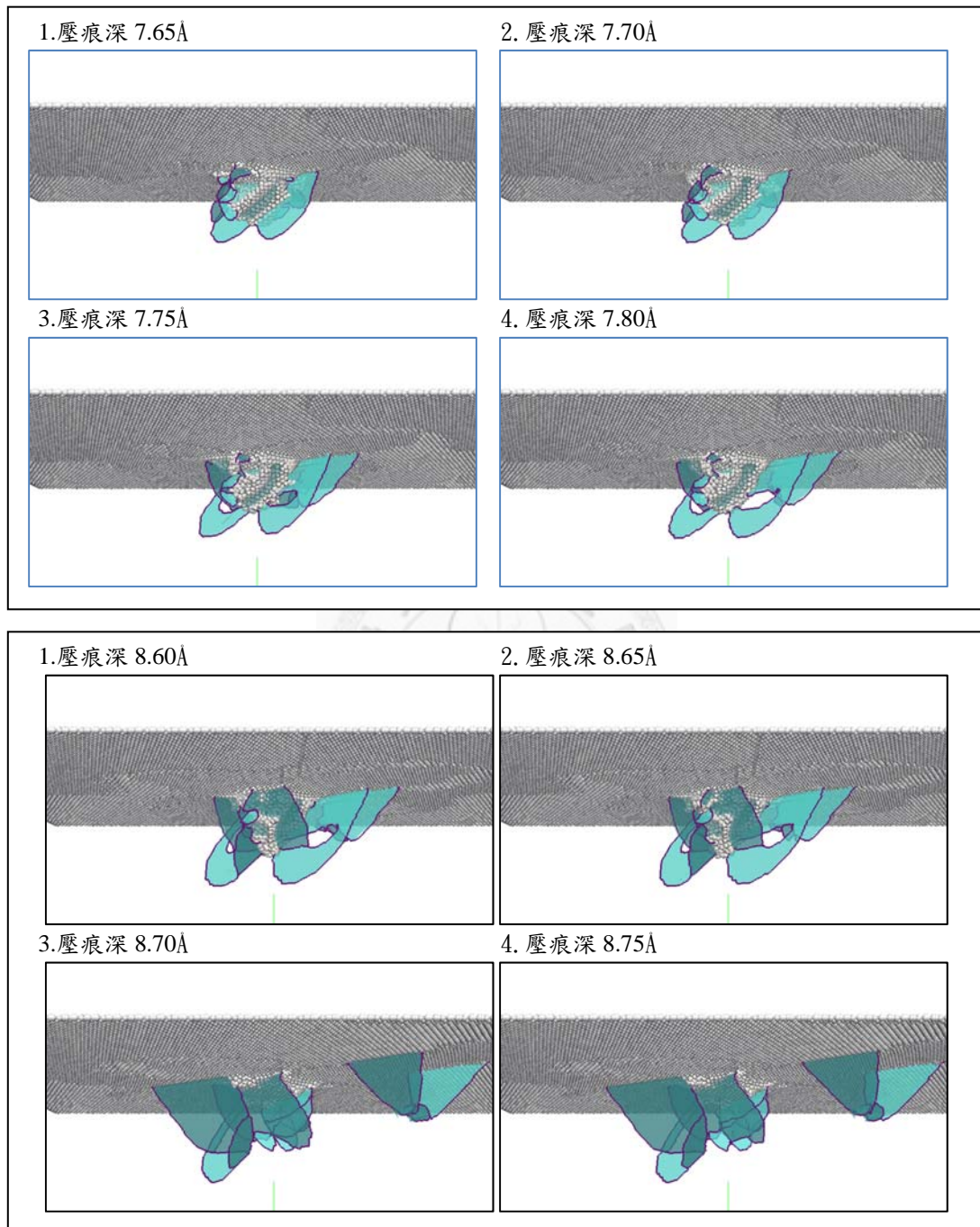


圖 5.6 差排滑移(視角 +x，壓痕探針半徑  $40\text{\AA}$ )

圖 5.6 對照圖 5.5 可觀察到量測硬度相近之壓痕深度，其差排組成亦無明顯差異。然而發生量測硬度斷層之  $7.70\text{\AA}$  與  $7.75\text{\AA}$  及  $8.65\text{\AA}$  與  $8.70\text{\AA}$  兩組深度個別差排組成明顯不同， $7.70\text{\AA}$  與  $7.75\text{\AA}$  深度差排為向外沿伸



擴大；而 8.65Å 與 8.70Å 深度為擴展並滑移離開壓痕區。

透過量測硬度與差排組成關係，可說明壓痕過程試體對壓痕探針抵抗能力變化之成因。初始壓痕試體時，試體應變能與差排於壓痕探針週圍逐步累積，此區域被定義為塑性區，差排晶體缺陷使得原子不易於塑性區內移動，試體對壓痕探針之抵抗能力增強，使得量測硬度逐步小幅上升；然而持續壓痕後，試體應變能累積至足以使差排向塑性區外滑移，當差排滑移後塑性區內晶體缺陷降低，試體對壓痕探針之抵抗力亦隨之下降，使得量測硬度降低。其中試體應變能足夠差排滑移之時，滑移方向上皆為結晶體排列原子，無強大之阻抗，因此容易一步壓痕內滑移至邊界，使得量測硬度為快速落降，與前段之量測硬度逐步小幅上升不同。壓痕過程自始至終皆以此方式釋放壓痕之應變能，因此量測硬度亦全段皆呈現此種變化方式。

### 5.3 邊界與試體尺寸

一般壓痕中選用奈米薄膜試體，期望壓痕不受 X、Y 方向之影響，僅探討壓痕之 Z 方向。週期性邊界條件為模擬無限域之常用手法，一般皆以其進行壓痕試驗模擬。然而單晶試體之差排滑動容易，壓痕過程中常有差排滑動至邊界，卻無法經由週期性邊界離開試體而累積於其中，如圖 5.7。另一類本研究選用之自由邊界條件可令差排順利滑移離開試體不累積於其中，如圖 5.8。

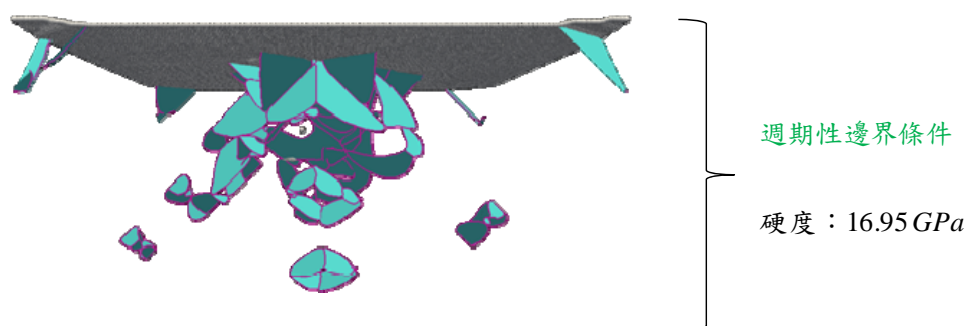


圖 5.7 週期性邊界條件壓痕差排

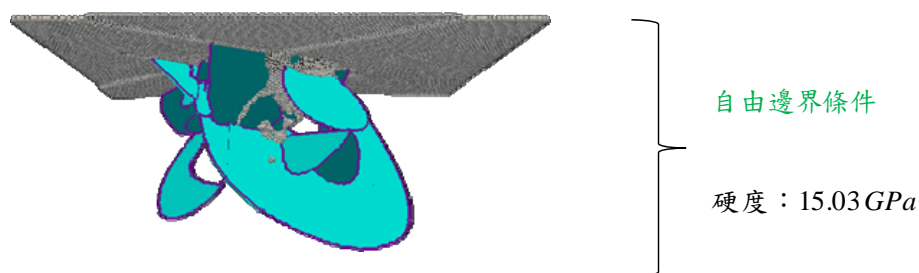


圖 5.8 自由邊界條件壓痕差排

由圖 5.7 及圖 5.8 比較可見，兩者所量測之硬度有明顯不同。原因在於週期性邊界條件使得差排逐步累積於試體，阻礙後續差排之滑移，在壓痕探針下累積差排導致硬度相較於自由邊界條件有所提升。

試體尺寸選定亦會對硬度量測有所影響，下圖為不同厚度之壓痕試體：

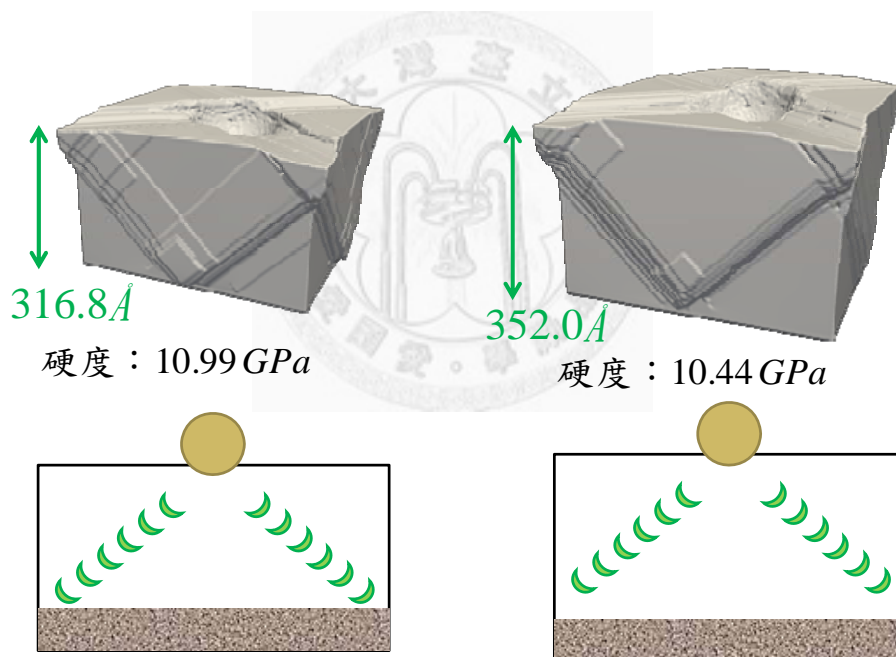


圖 5.9 試體厚度之硬度比較

圖中可見厚度較低之試體差排滑移有部分碰觸試體底部之固定邊界；而厚度較高之試體差排滑移較為順利。兩者壓痕硬度有些許差異，此成因同週期性邊界，倘若差排滑移至底部固定邊界，將累積於試體中，阻礙後續差排之滑移影響壓痕硬度。因此，壓痕試體尺寸之厚寬比需足夠大使差排得以由自由邊界穿出離開試體，得出最佳之壓痕硬度。

#### 5.4 尺寸效應成果-球形壓痕探針

透過不同尺寸之球形壓痕探針進行壓痕試驗模擬，本研究所模擬之尺寸效應成果如下：

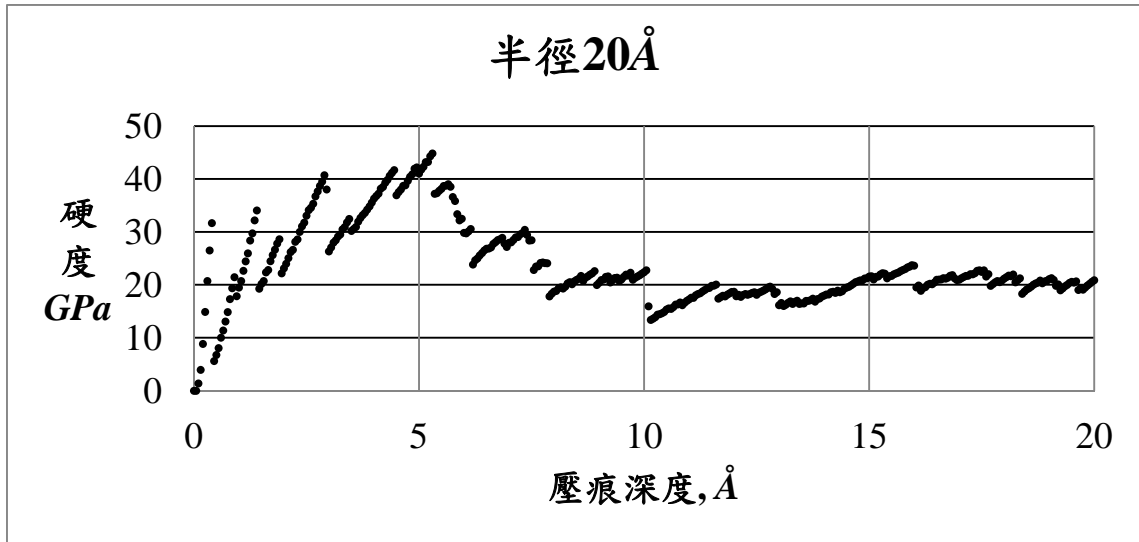


圖 5.10 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 20Å)

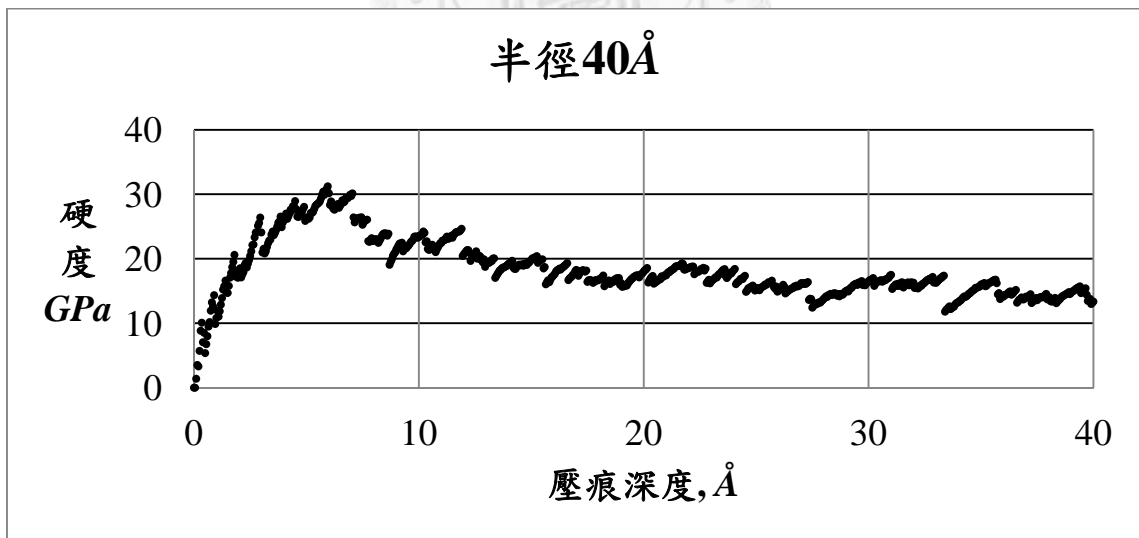


圖 5.11 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 40Å)

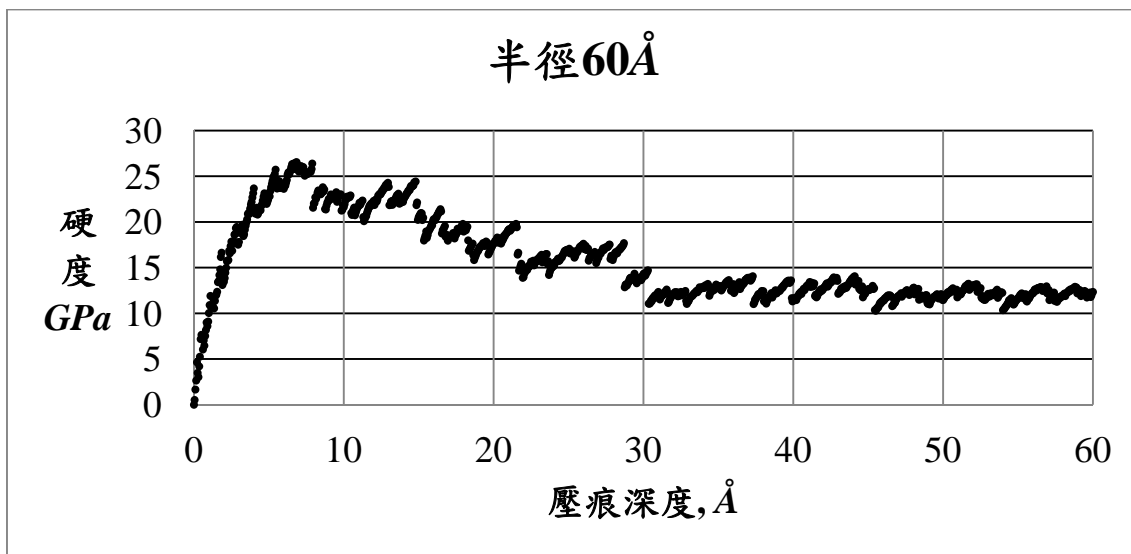


圖 5.12 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 60Å)

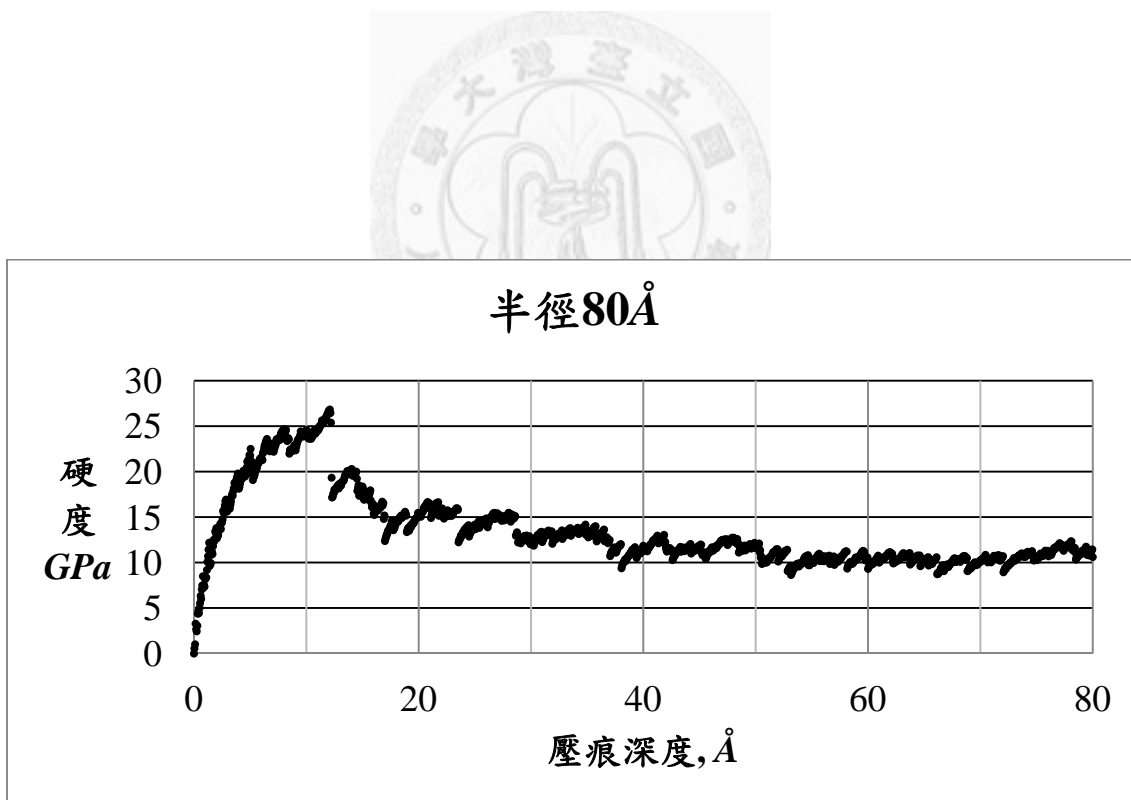


圖 5.13 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 80Å)



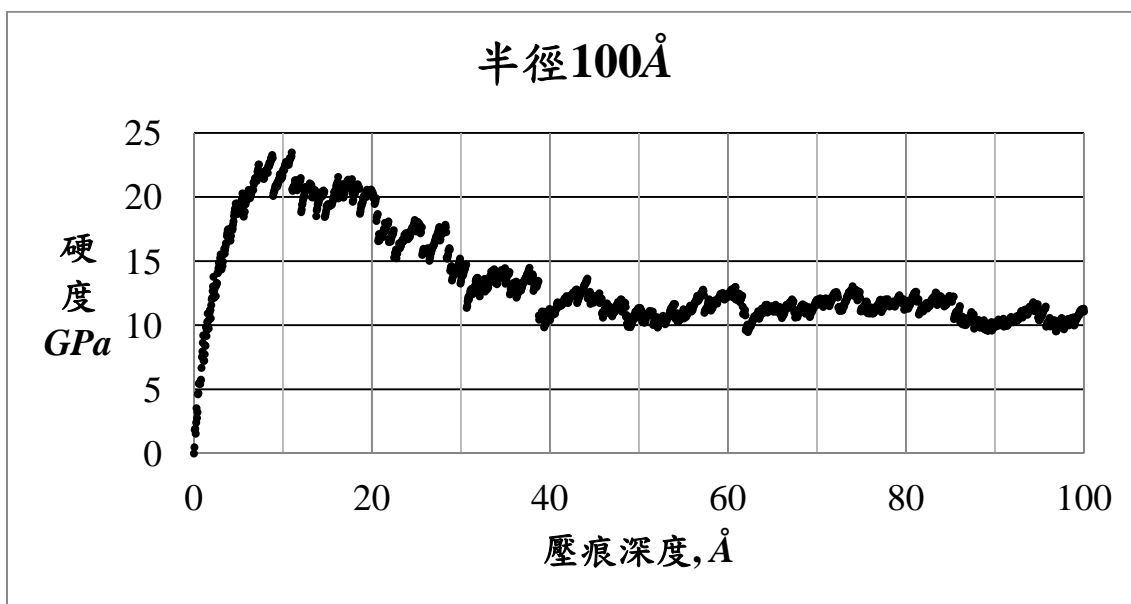


圖 5.14 壓痕硬度(球形壓痕探針半徑 100Å)

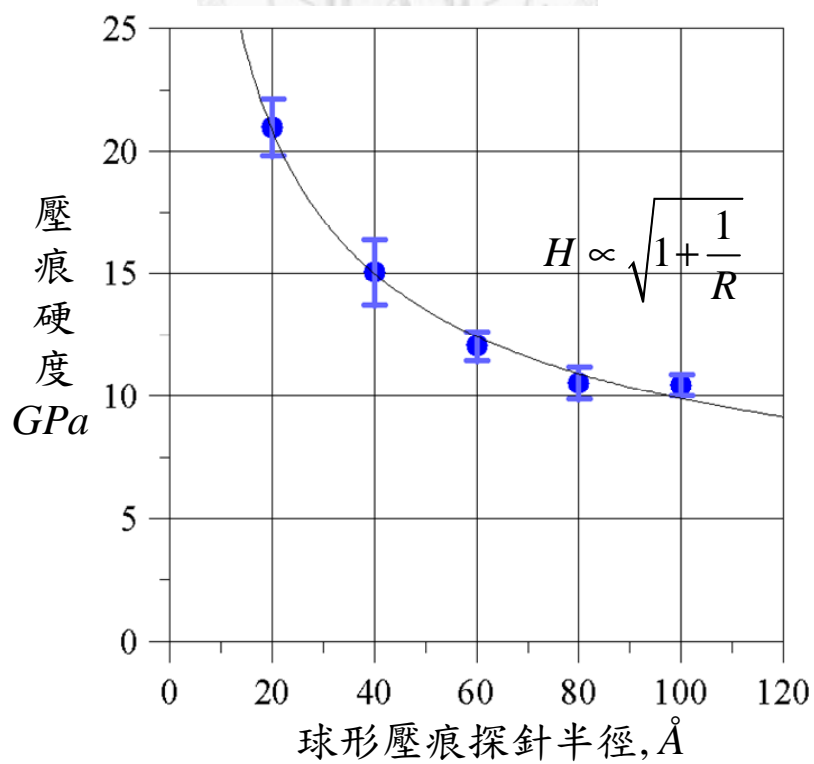


圖 5.15 球形壓痕尺寸效應

圖 5.10 至圖 5.14 各尺寸壓痕探針之硬度變化，取後段四分之一壓痕深度之量測硬度作為壓痕硬度，並以一個標準差作為誤差範圍，總合各尺寸壓痕探針成果於圖 5.15。圖 5.15 隨球形壓痕探針半徑 20~100Å，試體硬度由 21GPa 下降至 10GPa，以趨勢線  $y=a \times \sqrt{1+\frac{b}{x}}$  進行資料迴歸，意即 Swadener 等人[19]之理論  $\frac{H}{H_0} = \sqrt{1+\frac{R^*}{R_p}}$ ，圖中可知本研究之尺寸效應成果十分符合其理論。微米尺度實驗所發展之理論可由原子尺度模擬獲得驗證，對於實驗無法達到之尺度可由模擬進行探究。

獲得良好之壓痕硬度尺寸效應後，用以探討尺寸效應成因之幾何必要差排密度成果如下：

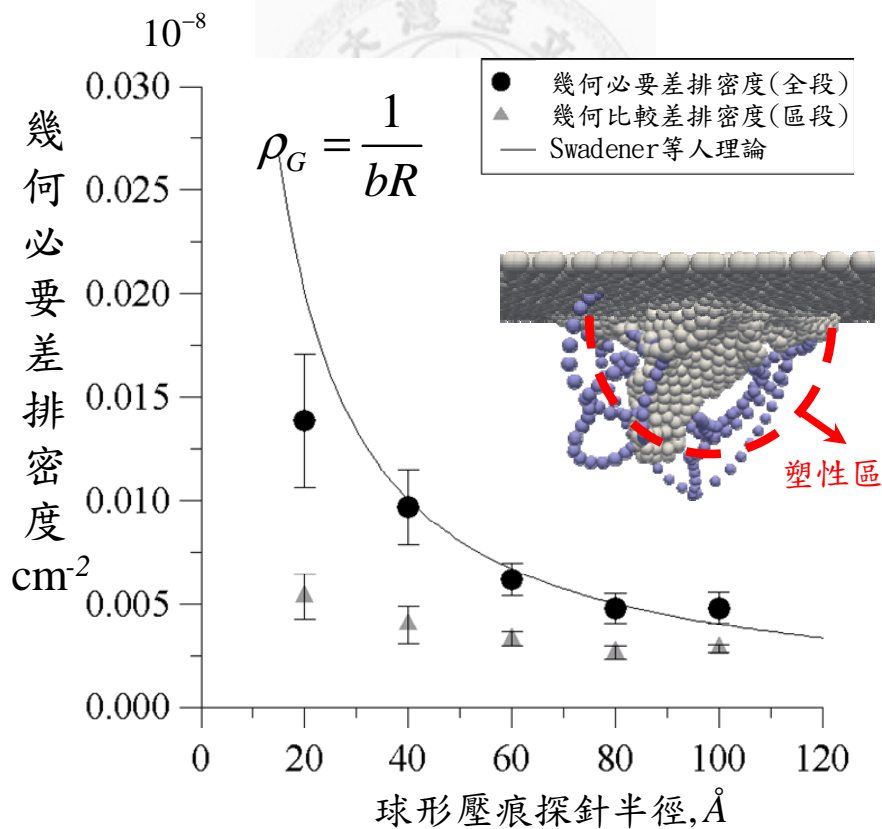


圖 5.16 球形壓痕差排密度尺寸效應

圖 5.16 中三角形資料點為計算塑性區內幾何必要差排區段長度除上塑性區體積之幾何必要差排密度，圓形資料點為塑性區內幾何必要差

排全長除上塑性區體積之幾何必要差排密度，資料線段為 Swadener 等人[19]之理論  $\rho_G = \frac{1}{bR}$ 。以下分為三點討論：

1. 計算全段幾何必要差排長之幾何必要差排密度與 Swadener 等人之理論成果十分相近；而僅計算區段幾何必要差排長之幾何必要差排密度雖趨勢吻合，但數值有段差距。原因在於 DXA 幾何必要差排擷取可獲得離散原子資訊中差排各點之空間座標及其長度，然而計算塑性區之幾何必要差排密度時，並非所有幾何必要差排皆於塑性區內。而壓痕期間幾何必要差排為全段於試體中共同移動，跨越塑性區之幾何必要差排抗力並非僅為塑性區內幾何必要差排區段所提供，而為跨越塑性區之幾何必要差排全段長共同提供。因此計算塑性區幾何必要差排密度之時，以幾何必要差排全段長作為幾何差排密度之計算。
2. 相較於硬度尺寸效應，幾何必要差排密度於小尺寸球形壓痕探針之誤差區間大許多，此現象主要成因為小尺寸壓痕探針所形成之幾何必要差排數量較少，意即幾何必要差排總長度較低。且本研究塑性區幾何必要差排長度計算方法為全段幾何必要差排一同篩選，當一組幾何必要差排滑移離開塑性區之時，對於幾何必要差排總長影響十分顯著，進而使得量測幾何必要差排密度變化較為劇烈
3. 壓痕探針半徑  $20\text{\AA}$  不僅誤差區間較大，平均值也與 Swadener 等人理論有段差距。推測其原因為壓痕探針半徑已過小，原子試體所能產生之幾何必要差排密度有其上限，連體理論推導難以符合如此微小尺度之離散原子環境。

為能夠將量測硬度與差排密度於同一張圖表比較其壓痕變化趨勢，

且幾何必要差排密度正相關於硬度平方  $\rho_G \propto H^2$ ，因此將各尺寸量測硬度以半徑成果較為準確之  $40\text{\AA}$  至  $100\text{\AA}$  資料點得到正規化硬度  $H'$ ：

$$H' = \frac{H^2}{23180} \quad (5.1)$$

圖 5.17 至圖 5.18 為球形壓痕探針半徑  $20\text{\AA}$  至  $100\text{\AA}$  之量測硬度與量測差排密度壓痕變化：

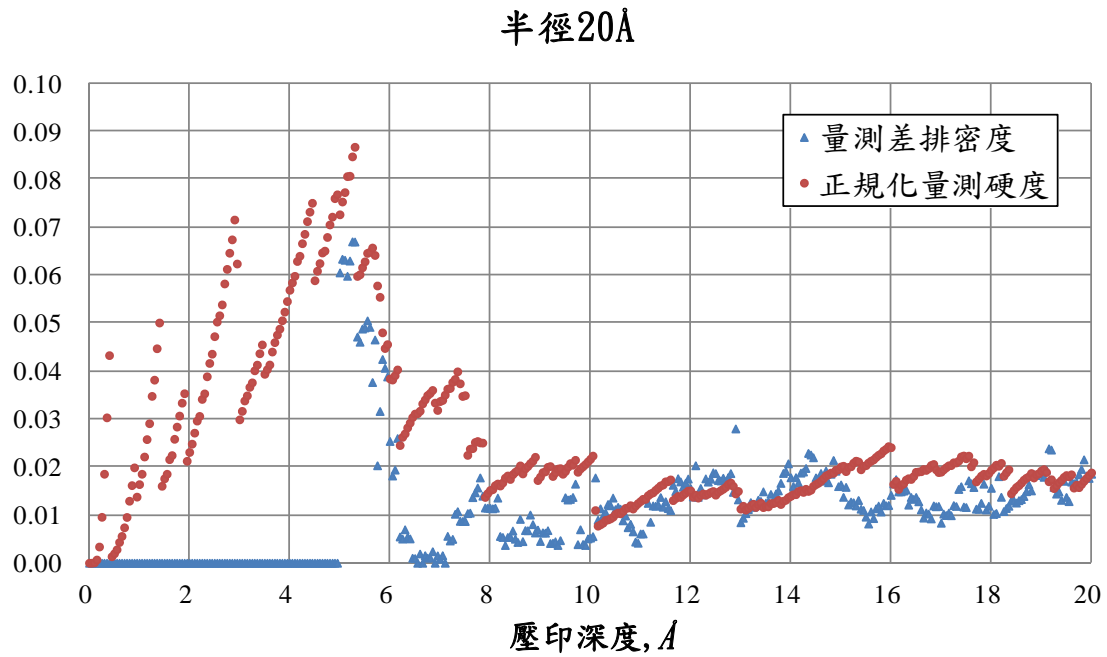


圖 5.17 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑  $20\text{\AA}$ )

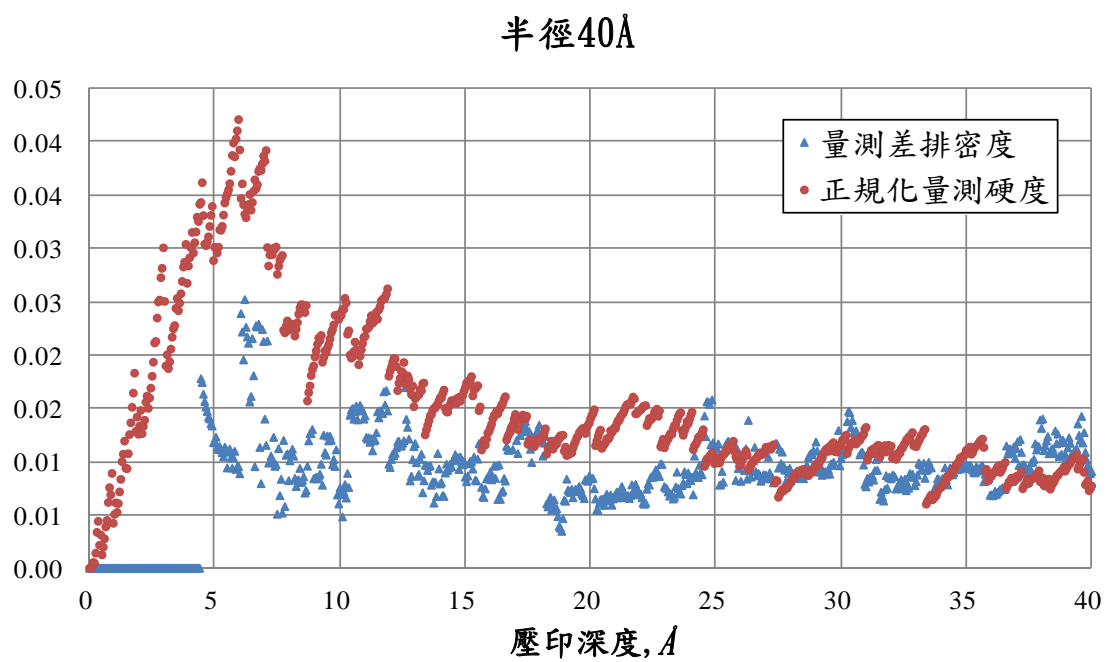


圖 5.18 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 40Å)

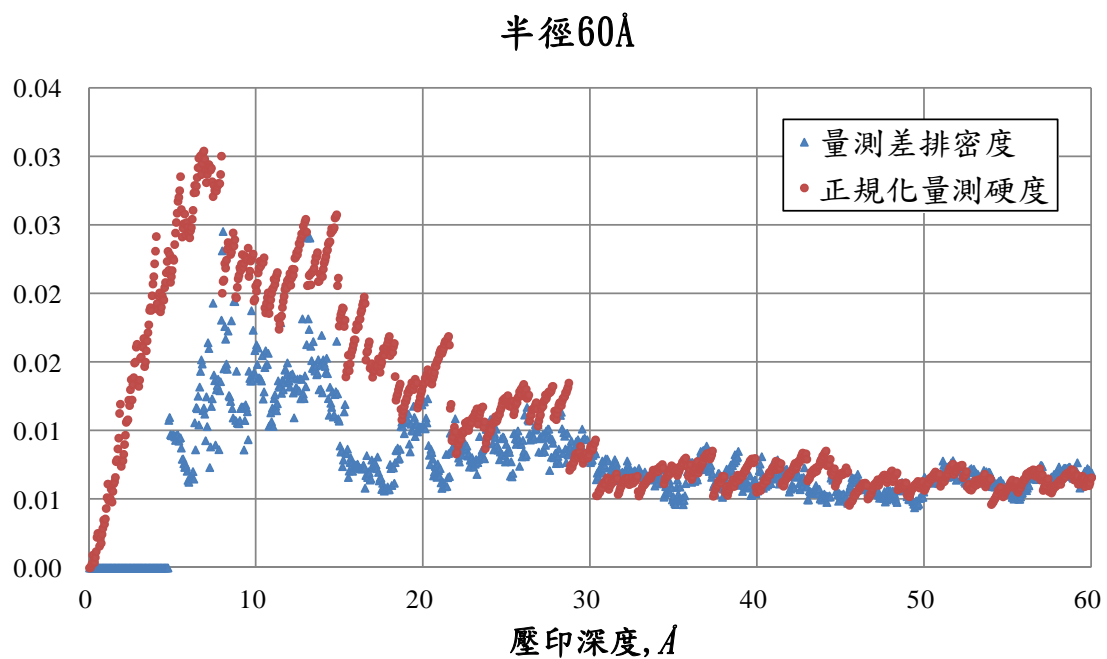


圖 5.19 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 60Å)

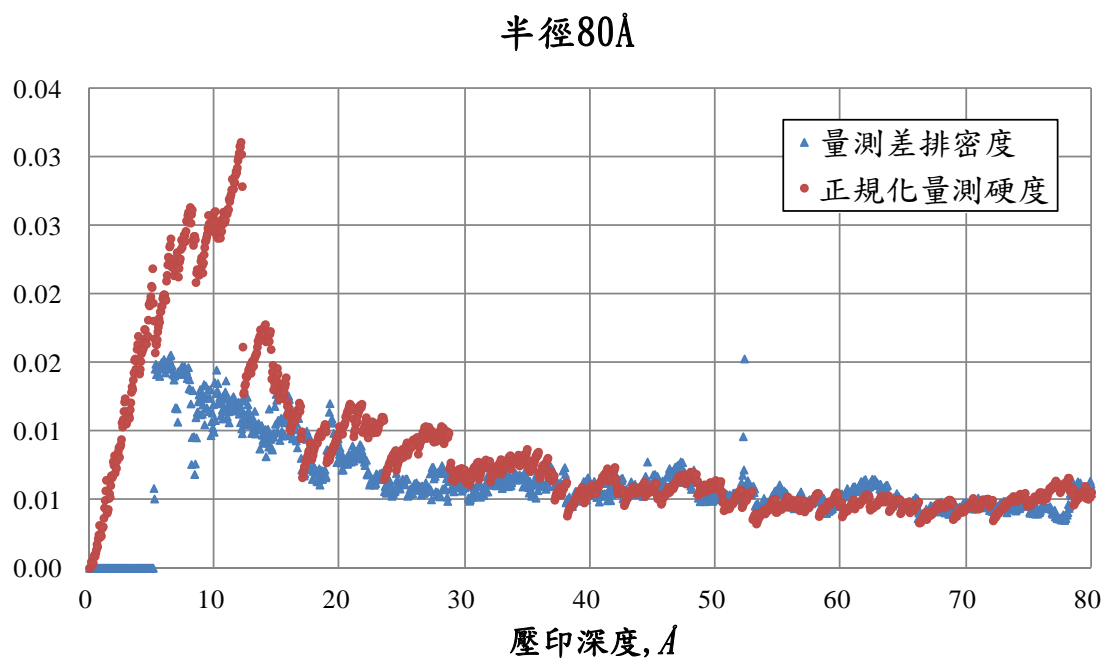


圖 5.20 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 80Å)

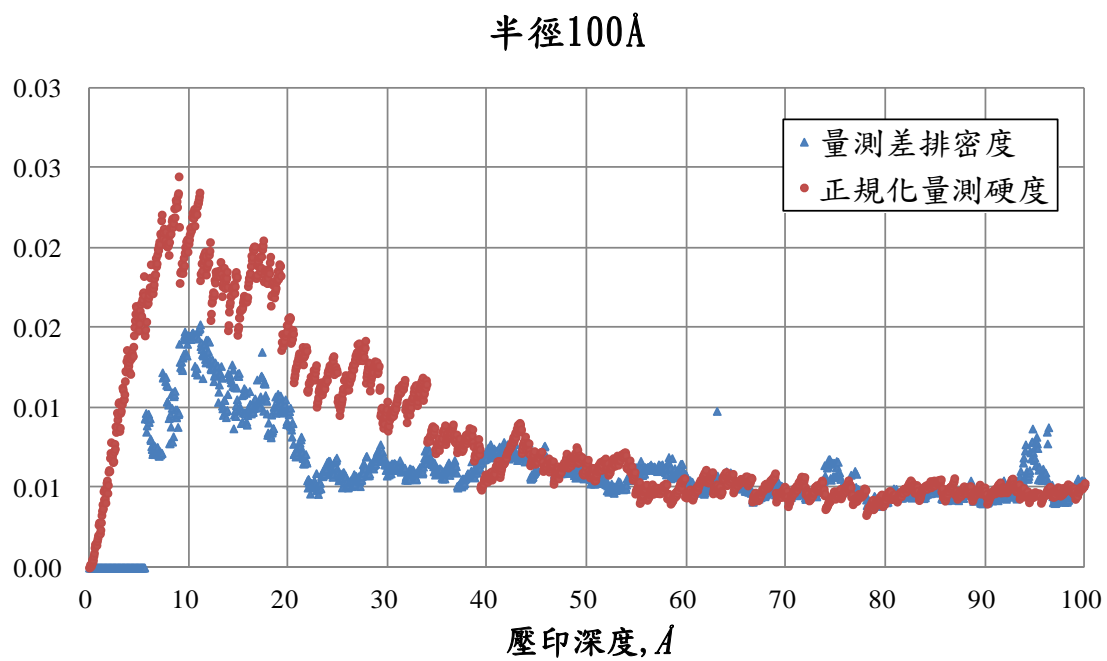


圖 5.21 量測硬度與差排密度(球形壓痕探針半徑 100Å)

圖 5.17 至圖 5.21 中可觀察到於量測硬度壓痕至平穩區段前，差排密度以極其散亂之方式呈現，代表此時塑性區差排數量不多，其增生與滑移影響差排密度顯著；然而當量測硬度壓痕至平穩區段後，差排密度亦隨之平穩，差排增生與塑性區增長速度相近，意即塑性區內之差排已生長完全。

圖 5.22 觀察到硬度與差排密度不僅可於同一尺度下比較，更可得十分近似之成果：

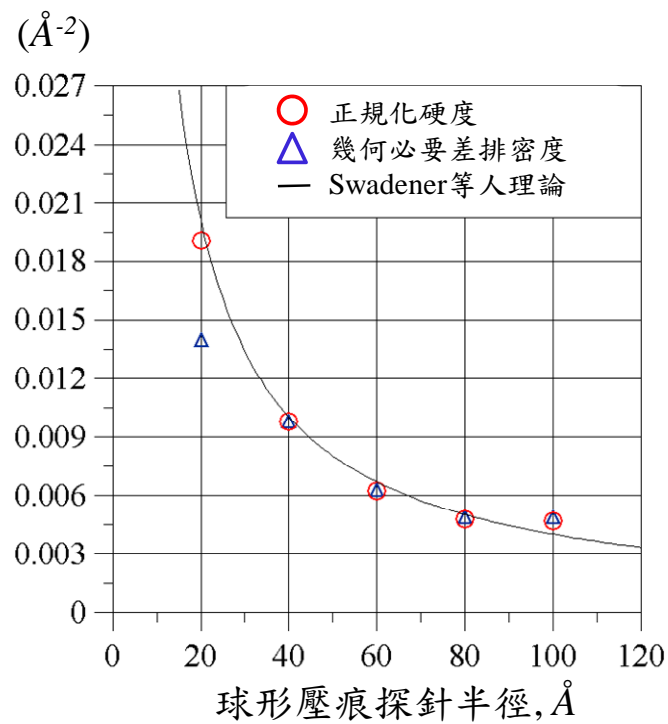


圖 5.22 硬度與差排密度尺寸效應

綜合上述研究成果，呈現出球形壓痕尺寸效應，同時由差排展現出差排密度之尺寸效應，將兩者成果相結合，由壓痕過程差排發展階段至量測硬度平穩區段成果輸出，再拉大尺度進行尺寸效應之探討，皆展現出硬度與差排密度兩者具有直接相關性。

## 5.5 尺寸效應成果-角錐形壓痕探針

不同於球形壓痕多組尺寸成果，角錐形壓痕尺寸效應僅與壓痕深度相關。圖 5.23 為壓痕深  $30\text{ \AA}$  之試體，壓痕資料成果於圖 5.24 接觸面積、圖 5.25 試體抗力、圖 5.26 硬度：

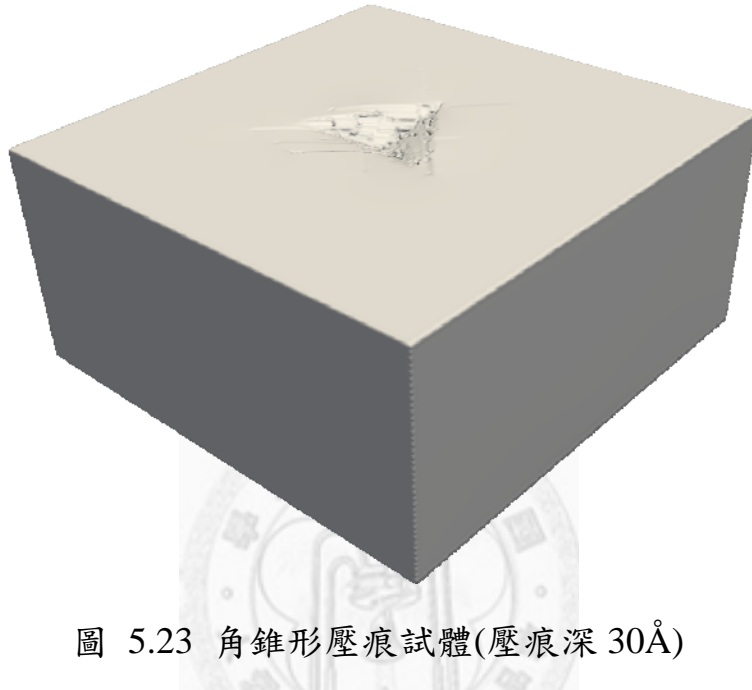


圖 5.23 角錐形壓痕試體(壓痕深  $30\text{ \AA}$ )

### 角錐形壓痕接觸面積

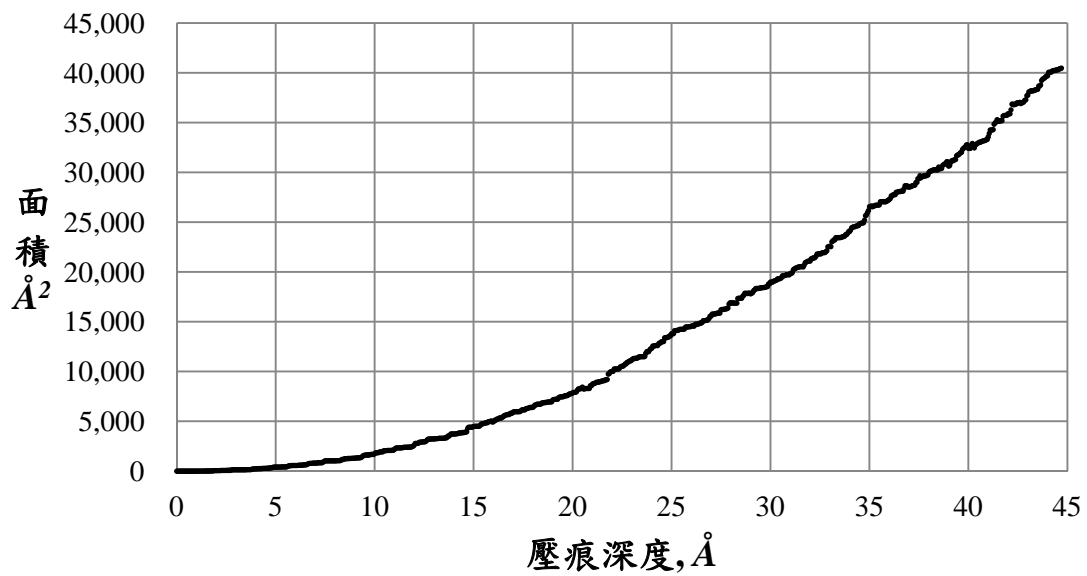


圖 5.24 角錐形壓痕接觸面積



### 角錐形壓痕試體抗力

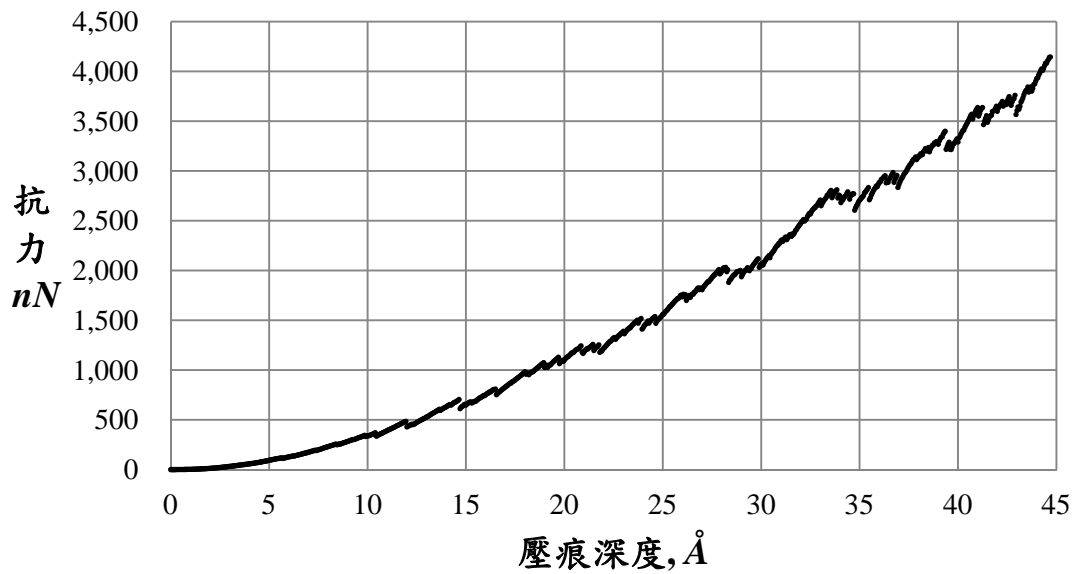


圖 5.25 角錐形壓痕試體抗力

### 角錐形壓痕硬度

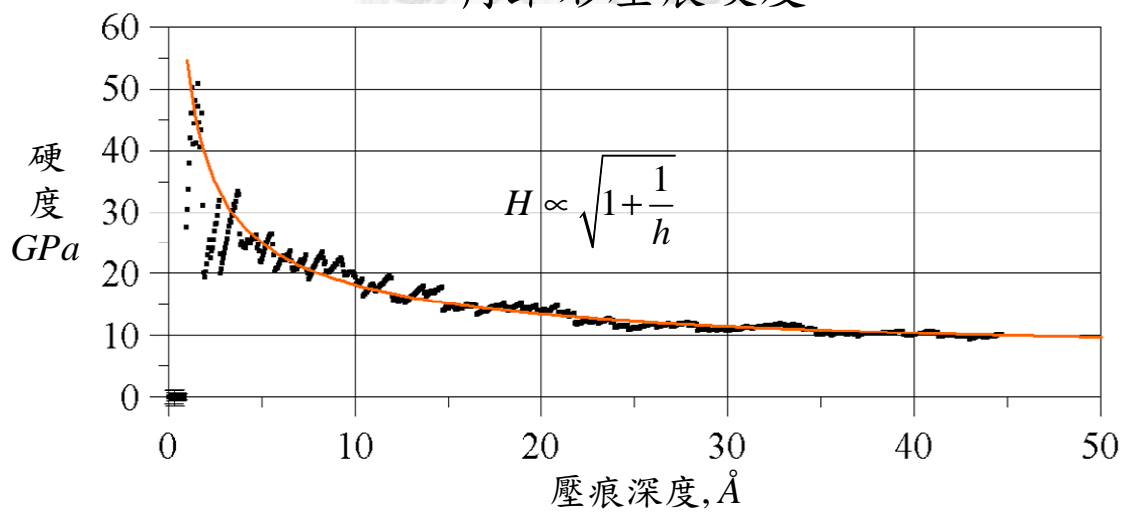


圖 5.26 角錐形壓痕硬度

圖 5.26 角錐形壓痕硬度中，隨壓痕深度 0~45Å，試體硬度由 50GPa 下降至 10GPa，且硬度變化趨勢與球形壓痕相同，皆逐步提升後以較大幅度陷落的方式循環。而趨勢線  $y=a \times \sqrt{1+\frac{b}{x}}$  之資料迴歸，意即

Nix&Gao[13]之理論  $\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}$ ，圖中可知本研究之尺寸效應成果十分

符合其理論，驗證原子尺度模擬角錐形壓痕尺寸效應。

角錐形壓痕幾何必要擷取於圖 5.27，3.6 塑性區差排密度計算之幾何必要差排密度成果於圖 5.28：

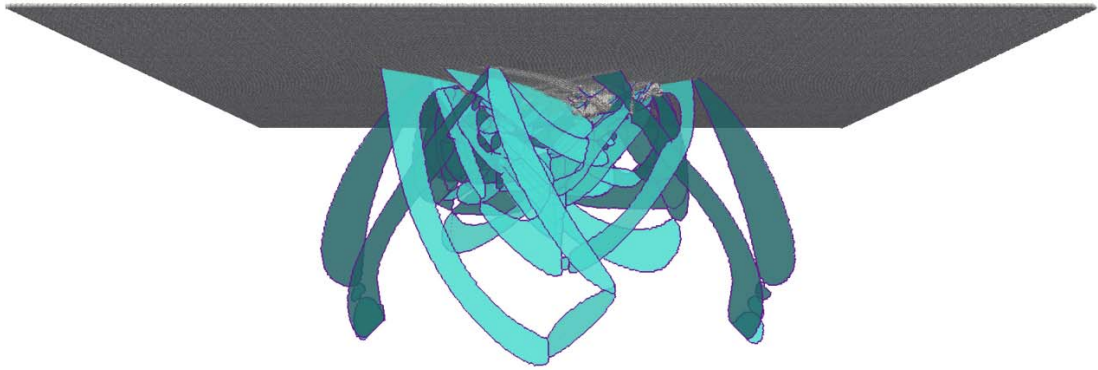


圖 5.27 角錐形壓痕幾何必要差排(壓痕深 30Å)

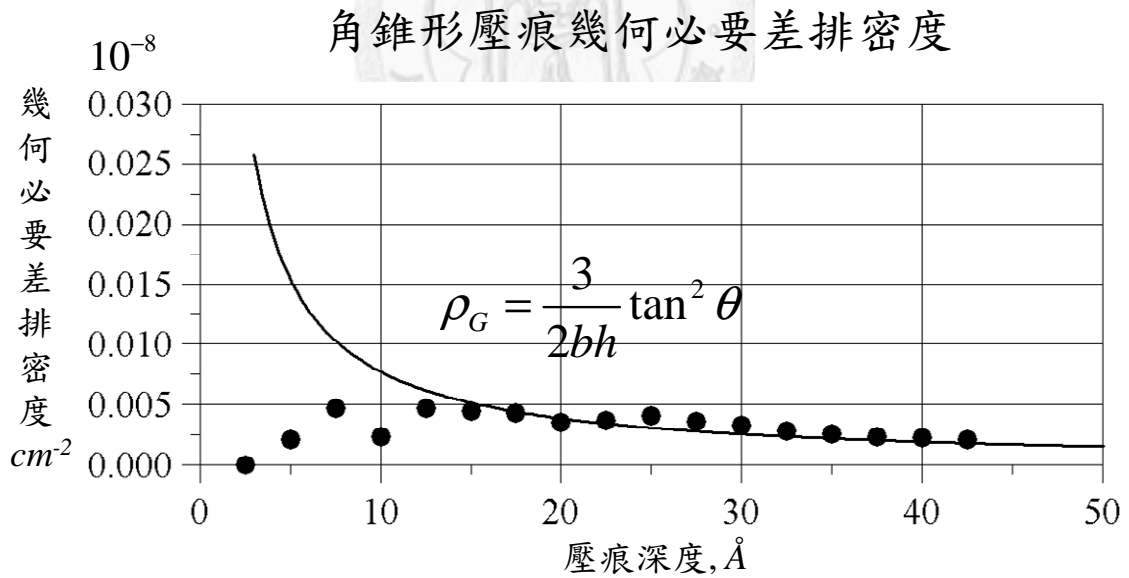


圖 5.28 角錐形壓痕幾何必要差排密度

圖中幾何必要差排隨壓痕深度初段逐漸產生，於 25 Å 深度後吻合

Nix&Gao[13]之理論  $\rho_G = \frac{3}{2bh} \tan^2 \theta$  降低。克服較為複雜之角錐形幾何勢

能後，與球形壓痕一同於原子尺度模擬呈現出各自之尺寸效應。

## 第六章 結論與展望

### 6.1 總結

奈米壓痕(Nanoindentation)技術源自於傳統硬度壓痕測試，可廣泛的運用於工程應用，對於奈米尺度下材料的機械行為，由於難以進行多軸試驗以測定其材料的強度，所以奈米壓痕試驗是目前對於奈米材料進行其機械性質測試最普遍的方法。礙於實驗技術上種種限制，以原子尺度模擬來探討奈米壓痕試驗成為可行且重要之研究方法。

1. 材料在奈米尺度下的機械性質中，硬度是最常被討論的力學性質。硬度為壓痕探針壓痕受試體單位面積抗力，模擬中觀察得量測硬度逐步提升後以較大幅度落下之方式循環，代表晶體結構累積壓痕應變能後以差排滑移方式進行能量釋放。
2. 球形壓痕模擬中運用壓痕探針勢能對於計算量具有相當重要性。本研究將其修正應用於角錐形壓痕探針，克服較為複雜之幾何形狀，並實作於分子模擬工具 LAMMPS 完成角錐形壓痕試驗模擬。
3. 壓痕過程中差排為試體量測硬度變化之主因，然而並非所有差排皆影響硬度量測。本研究改善 Swadener 等人[19]之塑性區定義，將其加上壓痕體積放大，以連接塑性區之差排密度與壓痕探針測得之試體硬度。另以差排為全段滑移為由，計算差排長度以差排全段篩選，並非僅以塑性區內部分區段作為密度計算。
4. 本研究將半徑  $20\text{\AA}$ 、 $40\text{\AA}$ 、 $60\text{\AA}$ 、 $80\text{\AA}$ 、 $100\text{\AA}$  等球形壓痕探針作壓痕模擬，並良好呈現出壓痕尺寸效應，符合 Swadener 等

人[19]提出  $H \propto \sqrt{1 + \frac{1}{R}}$  之理論；角錐形壓痕符合 Nix&Gao[13]

$H \propto \sqrt{1 + \frac{1}{h}}$  之理論。此現象由微米尺度實驗所提出，於本研究之

原子尺度模擬所重現，已完成本研究之首要目標。

5. 為解釋壓痕尺寸效應，本研究以幾何必要差排增生及滑移觀察該現象，並由塑性區幾何必要差排密度再次獲得尺寸效應展現，亦良好符合理論。藉由壓痕階段差排密度之變化與不同尺寸壓痕探針壓痕成果，成功將硬度與幾何必要差排密度相連接，使得壓痕尺寸效應具有十分良好之解釋。

## 6.2 未來展望

本研究探討球形壓痕探針半徑 20Å 至 100Å 及角錐形壓痕探針於單晶 FCC 鎳金屬具有十分良好之尺寸效應呈現，對於未來原子尺度壓痕模擬仍有許多尚待探究、發展之處：

針對球形及角錐形壓痕探針，持續提升試體模型尺寸探究尺寸效應。以現今擁有之計算資源，持續投入時間將可望將試體放大至  $10^9$  顆原子，與實驗數據相接不無可能。

探討多晶試體(poly crystalline)壓痕試驗亦為值得探究之議題。多晶試體與現實材料較為符合，對於實驗試體取得較為容易，然而多晶試體其力學機制包含晶界效應，對於差排滑移影響甚鉅，其尺寸效應與本研究之單晶成果必不相同，應用於之較低成本之多晶材料。

## 參考文獻

- [1] G.J. Ackland and A.P. Jones (2006), "Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation", *Physical Review B*, Vol. 73, 54.
- [2] M.F. Ashby (1970), "The deformation of plastically non-homogeneous materials", *Philosophical Magazine*, Vol. 21, 399.
- [3] M.I. Baskes (1992), "Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities", *Physical Review B*, Vol. 46, 5.
- [4] D. Christopher, R. Smith and A. Richter (2001), "Atomistic modeling of nanoindentation in iron and silver", *Nanotechnology*, Vol. 12, 372.
- [5] F.C. Frank (1951), "Crystal dislocations—elementary concepts and definitions", *Phil. Mag. Ser.*, Vol. 7, 809.
- [6] H. Gao, Y. Huang, W.D. Nix and J.W. Hutchinson, "Mechanism-based strain gradient plasticity—I. Theory", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 47, 1239.
- [7] J.D. Honeycutt and H.C. Andersen (1987), "Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, 4950.
- [8] J. Hua and A. Hartmaier (2010), "Determining Burgers vectors and geometrically necessary dislocation densities from atomistic data", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18.
- [9] Y. Huang, X. Feng, G.M. Pharr, and K.C. Hwang (2007), "A nano-indentation model for spherical indenters", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 15, 255.
- [10] Y. Huang, F. Zhang, K.C. Hwang, W.D. Nix, G.M. Pharr and G. Feng (2006), "A model of size effects in nano-indentation", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 54, 1668.
- [11] E.T. Lilleodden, J.A. Zimmerman, S.M. Foiles and W.D. Nix (2002),

- “Atomistic simulations of elastic deformation and dislocation nucleation during nanoindentation”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 51, 901.
- [12]J. Knap and M. Ortiz (2003), ”Effect of indenter-radius size on Au (001) nanoindentation”, *Physical Review Letter*, Vol. 90, 226102.
- [13]W.D. Nix and H. Gao (1998), “Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity“, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 46, 411.
- [14]F. Nye (1953), “Some geometrical relations in dislocated crystals“, *Acta Metallurgica*, Vol. 1, 153.
- [15]W.C. Oliver and G.M. Pharr (1992), “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, *Journal of Materials Research*, Vol. 7, 1564.
- [16]S. Plimpton, A. Thompson and P. Crozier, “LAMMPS Molecular Dynamics Simulator”, <http://lammps.sandia.gov/>.
- [17]A. Stukowski and K. Albe (2010), “Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 18, 085001.
- [18]J. Shewchuk, “Triangle”, <http://www.cs.cmu.edu/~quake/triangle.html>.
- [19]J.G. Swadener, E.P. George and G.M. Pharr (2002), “The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 50, 681.
- [20]G.I. Taylor (1934), ”The formation of emulsions in definable fields of flow”, *Proceedings the royal of society*, Vol. 11, 2196.
- [21]J.A. Zimmerman, C.L. Kelchner, P.A. Klein, J.C. Hamilton and S.M. Foiles (2001), ”Surface step effects on nanoindentation”, *Physical*

*Review Letter*, Vol. 87, 165507.

- [22] J.A. Zimmerman, E. B. Webb III, J.J. Hoyt, R.E. Jones, P.A. Klein and D.J. Bammann (2004), “Calculation of stress in atomistic simulation”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 12, 319.
- [23] 賴家偉 (2006), “以分子動力模擬探討奈米壓痕之變形行為與差排機制”, 國立台灣大學碩士論文.
- [24] 詹志陽 (2011), “以原子尺度模擬探討奈米壓痕之尺寸效應”, 國立台灣大學碩士論文.

