

# 应用 Cauchy-Born 法则研究 Si 纳米材料弹性模量的尺度效应

刘建云\* 魏悦广

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 本文采用准连续方法——Cauchy-Born 法则研究了纳米材料弹性模量的尺度效应。选取纳米板模型为研究对象, 考虑表面效应, 针对半导体材料 Si, 系统地研究及表征了该材料弹性模量的尺度效应。分别考虑 Si 纳米板模型的单向拉伸和纯弯曲变形, 从结构的总能量出发, 计算了一系列不同厚度纳米板的弹性模量。应用 Cauchy-Born 法则表征纳米板变形中原子位置的变化, 通过能量的二次变分计算得到弹性模量。结果表明, 随纳米板厚度的减小, Si[100]晶向的弹性模量呈下降趋势; 且变化趋势随结构尺寸的减小愈加明显, 当纳米板厚度小于 4nm 时尤其明显。另外, 变形模式不同, 弹性模量的尺度依赖情况也不相同, 纯弯曲变形中弹性模量的尺度依赖效应明显大于单向拉伸情况。

**关键词:** Cauchy-Born 法则, 表面效应, Si 纳米材料, 弹性模量, 尺度效应

## 引言

随着纳米科技的发展, 关于纳米材料力学性能的研究也越来越多。研究表明: 随材料尺寸的减小, 材料的力学性能表现出了明显的尺度效应, 即材料的强度、弹性模量等随尺寸的减小会发生明显的变化<sup>[1-2]</sup>。目前, 有学者从考虑表面效应的角度对尺度效应做出了解释。Duan 等<sup>[3]</sup>在考虑表/界面应力的基础上研究了纳米夹杂材料弹性模量的尺度依赖性。Dingreville 等<sup>[4]</sup>把表面能引入连续介质力学框架, 分析了表面能对均质纳米材料弹性性能的影响, 发现当材料的特征尺度在 10nm 以下时表面能对弹性性能有显著的影响。Sun 和 Zhang<sup>[5]</sup>利用弹簧理论模型描述原子间的相互作用, 在仅考虑最近邻和次近邻原子作用的基础上, 通过理论推导得到了弹性模量与材料厚度间的关系表达式, 结果表明对于 NaCl 纳米板状材料其弹性模量随厚度的减小而减小, 尤其当厚度小于 10 层原子时弹性模量下降剧烈。Zhou 和 Huang<sup>[6]</sup>应用分子静力学和从头算法原理, 研究了表面究竟对材料具有强化作用还是弱化作用的问题, 结果表明这与原子排布和电子排布相关。以铜纳米板为例, 分别采用 L-J 势和 EAM 势, 对其不同晶面的弹性模量进行了计算, 结果表明 L-J 势的计算结果显示表面对材料具有弱化作用, 而采用 EAM 势的结果显示部分材料晶向为强化作用。Miller 和 Shenoy<sup>[7]</sup>在连续介质力学中加入了表面应力项的考虑, 提出一种新的连续理论模型来描述纳米梁、纳米板等均质纳米材料弹性模量的尺度效应。

本文采用准连续方法——Cauchy-Born 法则, 考虑表面效应对 Si 纳米材料弹性模量的尺度效应展开了研究。选取纳米板模型为研究对象, 通过纳米板的单向拉伸和纯弯曲变形得到了不同厚度纳米板的弹性模量, 对纳米材料弹性模量的尺度效应进行了表征。

## 1 Si 纳米材料弹性模量的计算方法

Si 是太阳能电池片的主要原材料, 目前在半导体器件和集成电路中的应用颇为广泛。随电池芯片、集成电路中芯片尺度的减小, 硅材料的微尺度构件应用也越来越多, 因此对 Si 在微纳尺度的力学性能研究也非常重要。

### 1.1 Si 的晶体结构及势能选取

Si 由价电子数为 4 的硅原子以共价键依正四面体结构排列而成。其晶格结构为金刚石晶格, 如图 1 所示。金刚石晶格属于复式晶格结构, 其中有两类原子, Carbon1 类原子呈 FCC 晶格结构, Carbon2 类原子在 Carbon1 类原子的位置上通过在三个坐标方向平移得到。晶胞中包含 8 有个原子, 也可以视为以 2 个原

\* E-mail: liujianyun@lnm.imech.ac.cn

子为原胞的 FCC 结构。

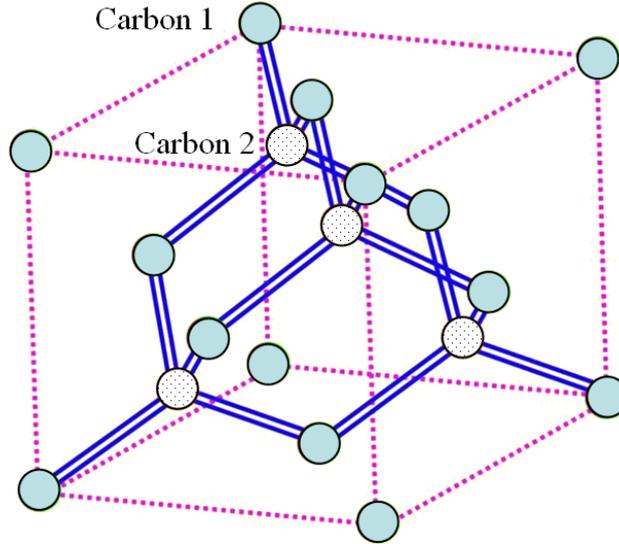


图 1 Si 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of Si

Si 原子间的相互作用采用 Stillinger-Weber 二体-三体半经验势<sup>[8]</sup> (SW 势) 来进行描述。SW 势将材料内聚能表示为二体势  $u_2$  和三体势  $u_3$  之和, 不考虑四体和四体以上的多体势, 总势能  $U$  为:

$$U = \sum_{i<j} u_2(r_i, r_j) + \sum_{i<j<k} u_3(r_i, r_j, r_k) \quad (1)$$

二体势  $u_2$  表示一个完整的原子对之间相互作用的能量 (包含吸引部分和排斥部分), 三体势  $u_3$  是一个包含角度相关项的部分, 说明 SW 势与角度有关, 具体表达式为

$$u_2(r) = A(Br^{-4} - 1) \exp\left(\frac{\rho}{r - r_{\max}}\right) \quad (2)$$

$$u_3(r_{ij}, r_{ik}) = K\Phi(r_{ij})\Phi(r_{ik})g(\cos\theta_{jik})$$

其中

$$\Phi(r) = \exp\left(\frac{\gamma}{r - r_{\max}}\right), \quad g(\cos\theta_{jik}) = \left(\cos\theta_{jik} - \frac{1}{3}\right)^2 \quad (3)$$

$A, B, K, \rho, \gamma, r_{\max}$  为 SW 势的 6 个参数, 表 1。

表 1 Si 的 SW 势参数<sup>[8]</sup>

Table 1 Parameters in the SW potential of Si

A(eV)	B( $\text{\AA}^4$ )	K(eV)	$\rho$ ( $\text{\AA}$ )	$\gamma$ ( $\text{\AA}$ )	$r_{\max}$ ( $\text{\AA}$ )
15.28	11.60	45.52	2.0951	2.51	3.77

## 1.2 Cauchy-Born 法则介绍

本文采用准连续方法——Cauchy-Born 法则来描述纳米板的变形模式。Cauchy-Born 法则是近年来学者们在跨尺度和准连续模型中应用较多的一种变形规则, 它建立了微观尺度和宏观尺度变形之间的联系, 研究结果也表明该法则用来描述空间块状晶体的近似均匀变形是非常合适的<sup>[9-11]</sup>。Cauchy-Born 法则主要说明的是, 在晶体变形中, 晶格的变形可以用其对应的宏观局部晶体的变形梯度进行变形操作<sup>[12]</sup>。如对于参考构型中原子间距  $\mathbf{R}_{ij}$ , 在当前构型中变化为  $\mathbf{r}_{ij}$ , 二者的变化情况可以表示为

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij} \quad (4)$$

其中  $\mathbf{F}$  表示宏观连续体的变形梯度张量, 如图 2 所示。

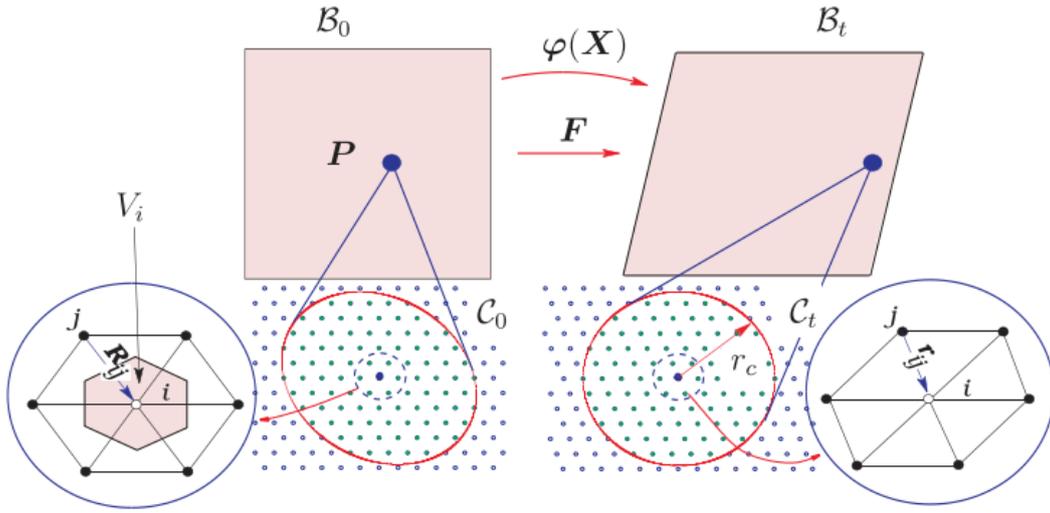


图 2 Cauchy-Born 法则对均匀变形原子间距的描述<sup>[13]</sup>

Fig.2 Description of atomic spacing in uniform deformation by the Cauchy-Born rule

### 1.3 纳米板的变形模式及弹性模量计算

#### (a) 单向拉伸

首先选定纳米板的坐标方向，选定纳米板三个坐标轴的方向分别为[100]，[010]，[001]晶向。单向拉伸变形为在  $x_1$  方向进行拉伸，为避免泊松效应带来的结构变形的复杂性，同时限定纳米板的另外两个方向均不发生变形，板截面示意图如图 3 所示。单向拉伸变形梯度表达式为：

$$\mathbf{F}_{\text{tension}} = \begin{bmatrix} 1 + \varepsilon_T & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

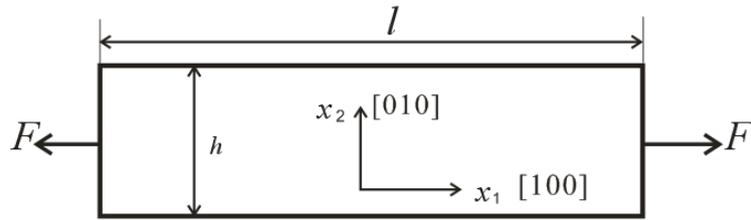


图 3 纳米板单向拉伸示意图

Fig.3 Schematic geometry of the nanoplate in uniaxial tension

在传统连续介质力学中，对于简单的单向拉伸  $\varepsilon_1 \neq 0, \varepsilon_2 = 0, \varepsilon_3 = 0$ ，可以得到应力应变关系如下

$$\sigma_1 = \frac{(1-\nu)E}{(1-2\nu)(1+\nu)} \varepsilon_1 \quad (6)$$

其中  $E$  为弹性模量， $\nu$  为泊松比。此时系统的应变能密度表达式为

$$w = \frac{1}{2} \sigma_1 \varepsilon_1 = \frac{1}{2} \lambda E \varepsilon_1^2 \quad (7)$$

其中  $\lambda = (1-\nu)/((1+\nu)(1-2\nu))$ 。这时，通过能量密度来计算弹性模量，由式 (7) 可以得到

$$E = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2 w}{\partial \varepsilon_1^2} \quad (8)$$

这样，就建立了弹性模量与应变能、应变之间的关系。

(b) 纯弯曲

假设纳米板发生弯曲后其曲率半径为  $\rho$ ，如图 4 所示，同样三个坐标的方向分别为 [100], [010], [001] 晶向，不考虑板厚方向  $x_3$  方向的变化。这样参考构型中一点  $\mathbf{X}$  在即时构型的坐标为  $\mathbf{x}$ ， $\mathbf{x}$  可通过  $\mathbf{X}$  的坐标与曲率  $\kappa_n$  ( $\kappa_n = -1/\rho$ ) 来表示

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{\sqrt{1+2\kappa_n X_2} \sin(\kappa_n X_1)}{\kappa_n} \\ x_2 &= \frac{\sqrt{1+2\kappa_n X_2} \cos(\kappa_n X_1) - 1}{\kappa_n} \\ x_3 &= X_3 \end{aligned} \tag{9}$$

由  $\mathbf{F} = \partial \mathbf{x} / \partial \mathbf{X}$  可以得到弯曲变形的变形梯度表达式：

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \sqrt{1+2\kappa_n X_2} \cdot \cos(\kappa_n X_1) & \frac{\sin(\kappa_n X_1)}{\sqrt{1+2\kappa_n X_2}} & 0 \\ -\sqrt{1+2\kappa_n X_2} \cdot \sin(\kappa_n X_1) & \frac{\cos(\kappa_n X_1)}{\sqrt{1+2\kappa_n X_2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{10}$$

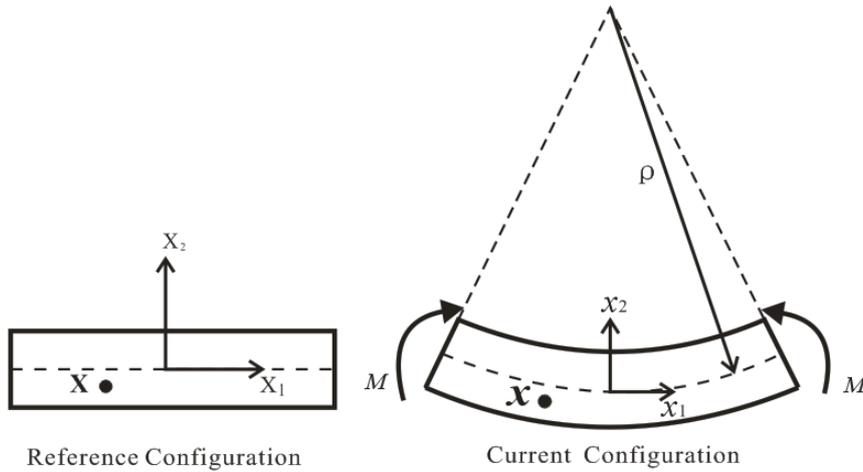


图 4 纳米板弯曲变形示意图

Fig.4 Schematic geometry of the nanoplate in bending

在传统连续介质力学中，对于纯弯曲，应变能可以表示为

$$W = \frac{1}{2} \frac{M^2 l}{EI} \tag{11}$$

其中  $l$  为板在  $x_1$  方向的长度， $M$  为弯矩， $I$  为惯性矩。同时曲率  $\kappa_n$  与弯矩  $M$  之间存在关系  $\kappa_n = M/EI$ ，这样，应变能可以表示为

$$W = \frac{1}{2} EIl \cdot \kappa_n^2 \tag{12}$$

则弹性模量可以写为

$$E = \frac{1}{Il} \frac{\partial^2 W}{\partial \kappa_n^2} \tag{13}$$

对于微纳米结构，统计整个体系的能量

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n E_i \quad (14)$$

其中  $n$  为整体体系中的原子个数， $E_i$  为第  $i$  个原子的能量。在这  $n$  个原子中，包含了位于结构表面或表面附近的原子，这类原子的能量计算按照其配位不足的相互作用原子进行计算，这样体系总能量  $E_{\text{tot}}$  的计算中就包含了表面效应的考虑。应用 Cauchy-Born 法则描述结构变形原子位置的变化，可以计算得到不同应变下的能量。发生变形时刻的系统能量与初始能量的差异即为系统的应变能，除以体系体积，得到总体的应变能密度，需要注意的是，这里应变能密度的计算中考虑到了表面及其附近原子的配位不足，能够反映结构的表面效应。这时，纳米结构发生一系列的弹性变形，计算得到不同应变下包含表面效应的应变能密度，通过式 (8) 和式 (13)，就可以计算得到纳米结构的弹性模量，同样该弹性模量中也包含了表面效应。

## 2 计算结果

首先计算得到不同厚度纳米板的弹性模量，然后通过其与材料宏观数值差值的比值  $(E - E_c)/E_c$  来反映尺度效应，其中  $E_c$  为 Si 材料的宏观弹性模量数值。计算结果详见图 5，同时也列出了 Miller 和 Shenoy<sup>[7]</sup> 的理论模型进行对比。

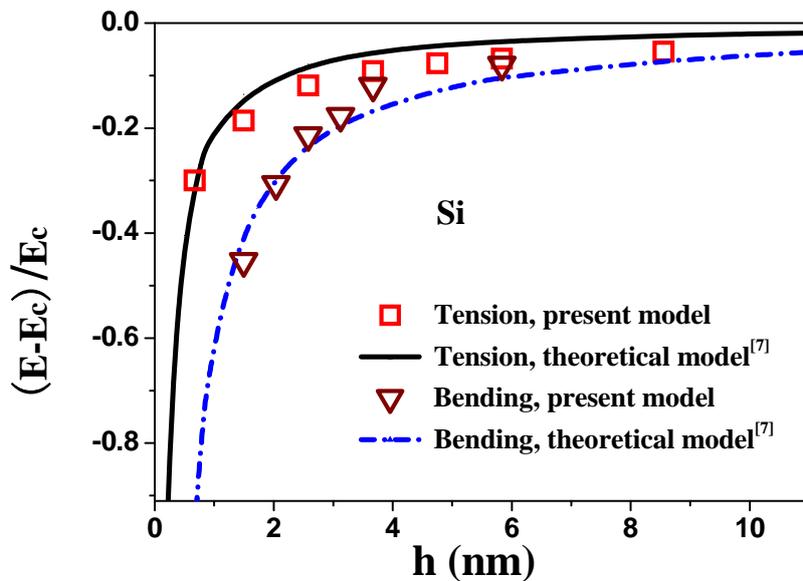


图 5 Si 弹性模量的尺度效应

Fig.5 Size effect of elastic modulus of Si

从图中可以看出，半导体材料 Si 的弹性模量具有明显的尺度效应：随纳米板厚度的减小，材料弹性模量逐渐减小，并且减小的趋势随纳米板厚度的减小越来越明显；纯弯曲变形下弹性模量的尺度依赖更为明显。对于单向拉伸，当纳米板厚为 5nm 左右时，弹性模量的减小达到 10%，当纳米板厚度减小到 2nm 时，弹性模量的减小达到近 20%，在拉伸变形中，弹性模量的尺度依赖明显大于单向拉伸，纳米板厚度小于 2nm 时，弹性模量的减小达到了 40% 以上。当纳米板厚度增加到 10nm 以上，尺度效应逐渐消失。同时，从结果的对比也可以看出，Cauchy-Born 法则计算得到的离散结果与 Miller 和 Shenoy<sup>[7]</sup> 的理论连续解符合较好。

为进一步验证结果的有效性，本文同时将计算结果与分子动力学<sup>[7]</sup>的计算结果进行了对比，图 6。从结果的对比可以看出，两种方法得到的结果总体符合较好。这也说明采用 Cauchy-Born 法则对纳米板的变形进行描述进而来分析结构的力学性能是可行的，结果与分子动力学结果比较接近。而采用 Cauchy-Born 法

则描述结构的变形计算方法原理简单, 计算量比分子动力学计算要小很多, 对计算机要求不高, 是一种能够用来在微尺度对结构性能进行定性分析的计算方法。

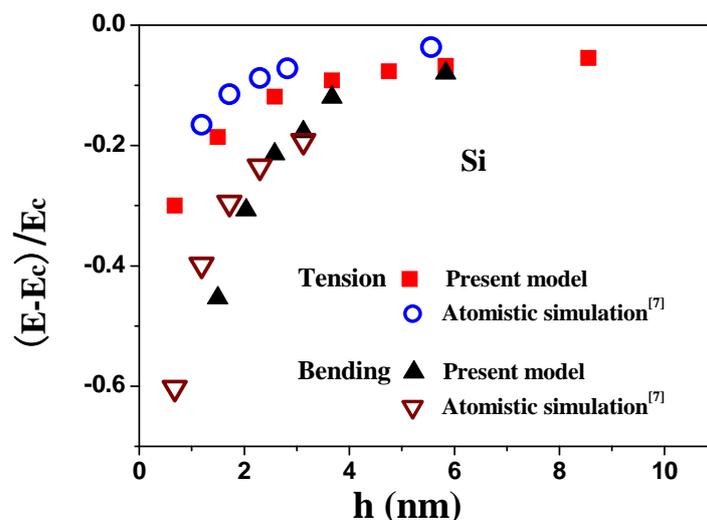


图 6 Cauchy-Born 法则计算结果与分子动力学计算结果对比  
Fig.6 Results comparison of the Cauchy-Born rule and MD

### 3 总结

本文采用准连续方法——Cauchy-Born 法则模拟了 Si 纳米板的单向拉伸和纯弯曲变形, 考虑表面效应, 表征了 Si 纳米材料弹性模量的尺度效应。通过能量的变分计算得到了不同厚度纳米板的弹性模量。结果表明, 随纳米板厚度的减小, Si[100]晶向弹性模量呈下降趋势; 且变化趋势随结构尺寸的减小愈加明显, 当纳米板厚度小于 4nm 时尤其明显。另外, 纯弯曲变形中弹性模量的尺度依赖效应明显大于单向拉伸情况。同时, 本文将计算结果与他人理论模型和分子动力学的结果均进行了对比, 结果符合较好。表明了 Cauchy-Born 法则是一种有效的研究微纳尺度材料力学行为的方法。

### 参考文献

- 1 Stolken J S, Evans A G. A microbend test method for measuring the plasticity length scale. *Acta Materialia*, 1998, 46: 5109-5115.
- 2 Greer J R and Nix W D. Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation. *Physical Review B*, 2006, 73, 245410.
- 3 Duan H L, Wang J, Huang Z P and Karihaloo B L. Size-dependent effective elastic constants of solids containing nano-inhomogeneities with interface stress. *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, 2005, 53: 1574-1596.
- 4 Dingreville R, Qu J, Cherkaoui M. Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, 53(8): 1827-1854.
- 5 Sun C T, Zhang H T. Size-dependent elastic moduli of platelike nanomaterials. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93: 1212-1218.
- 6 Zhou L G, Huang H C. Are surfaces elastically softer or stiffer? *Applied Physics Letters*, 2004, 84: 1940-1942.
- 7 Miller R E, Shenoy V B. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements. *Nanotechnology*, 2000, 11: 139-147.
- 8 Stillinger F H, and Weber T A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, 1985, 31(8): 5262-5271.
- 9 Ericksen J L. On the Cauchy-Born rule. *Mathematics and Mechanics of Solids*, 2008, 13: 199-220.
- 10 Friesecke G, Theil F. Validity and failure of the Cauchy-Born Hypothesis in a two-dimensional mass-spring lattice. *Journal of Nonlinear Science*, 2002, 12: 445-478.
- 11 Khoei A R, Abdolhosseini Qomi M J, Kazemi M T, Aghaei A. An investigation on the validity of Cauchy-Born hypothesis using Sutton-Chen many-body potential. *Computational Materials Science*, 2009, 44: 999-1006.
- 12 赵亚溥. 表面与界面物理力学. 北京: 科学出版社, 2012.
- 13 Steinmann P, Elizondo A, Sunky R. Studies of validity of the Cauchy-Born rule by direct comparison of continuum and atomistic modeling. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2007, 15: 271-281.

# STUDY ON SIZE EFFECT OF ELASTIC MODULUS OF SI NANOMATERIAL USING THE CAUCHY-BORN RULE

Liu Jianyun<sup>\*</sup>, Wei Yueguang

*(The state Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,  
Beijing 100190, China)*

**Abstract:** The present investigation uses the quasi-continuous method—the Cauchy-Born rule to study the size effect of elastic modulus of nanomaterials. Take Si nanoplate as an example, the size effect of its elastic modulus are studied systematically considering surface effect. Deformation of uniaxial tension and bending of nanoplate are simulated by the Cauchy-Born rule, and then the elastic modulus can be calculated by the derivative of the whole energy. Results show that the elastic modulus is size-dependent and decreases with the decreasing of the thickness of nanoplates at nanoscale, dropping sharply when the thickness is less than 4 nm. In bending cases, the dependence of the elastic modulus on size is more evident than that in tension cases.

**Key words:** the Cauchy-Born rule; surface effect; Si nanomaterial; elastic modulus; size effect