

低维纳米结构材料的 弹性性能研究进展*

郭建刚¹, 赵亚溥²

(1. 天津大学力学系, 天津 300072)

(2. 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 文章从实验研究、理论分析和数值模拟三个方面分别介绍了目前国内外关于低维纳米结构弹性性能尺寸效应的研究现状, 总结了现有的一些研究方法和结论。

关键词: 低维纳米结构; 弹性性能; 表面效应; 尺寸效应

Advances in the Study on Size-dependent Elastic Properties of Low-dimensional Nanostructures

GUO Jian-gang¹, ZHAO Ya-pu²

(1. Tianjin University Department of Mechanics, Tianjin 300072, China)

(2. Chinese Academy of Sciences State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics,
Institute of Mechanics, Beijing 100190, China)

Abstract: Based on experimental research, theoretical analysis and numerical simulation, the paper introduces the research progresses on the size-dependent elastic properties of low-dimensional nanostructures, summarize some experimental methods.

Keywords: low-dimensional nanostructure; elastic properties; surface effects; size-dependent

中图分类号: O343, O73

文献标识码: A

文章编号: 1812-1918(2008)05-0003-09

0 引言

低维纳米结构(纳米薄膜、纳米带、纳米线和纳米管等)是纳电子机械系统(NEMS)、高性能传感器以及高灵敏度探测器等的主要功能构件。基于这些纳米结构, 纳米器件可以实现很多传统机械所没有的新功能, 例如: 基于纳米梁的振动, 由美国学者研制的 NEMS 秤, 测量精度可达到仄克

(10^{-21} 克), 可以直接用来测量病毒分子的重量; 由加州理工学院的 Huang 等人开发的 NEMS 谐振器, 谐振频率可以达到 GHz, 可与微波的频率相媲美; 基于 ZnO 纳米线的压电特性, 美国佐治亚理工的王中林教授等人开发了“纳米发电机”^[1]; 由美国加州大学伯克利分校的 Zettl 教授课题组^[2]研制的“纳米收音机”, 也是完全基于一根碳纳米管, 通过改变纳米碳管的长度来调节其固有频率, 可接受 40-400MHz 波段的频率。这些纳米器件的新功能都充分利用了纳米结构的力学性能。然而在纳米尺度下, 结构的力学性能会表现出一些传统力学所没有的新特性和新效应, 这些新特性和新效应

收稿日期: 2008-08-26

* 基金项目: 国家 973 计划项目(2007CB310500); 国家 863 计划项目(2007AA04Z348)。

往往超越了经典理论的框架,比如最近由 Baughman 教授课题组研制的基于纳米碳管的巴克纸(buckypaper),其泊松比为负($\mu=-0.2$)^[9]。这些纳米结构所表现出来的新特性和新效应不仅为当前纳米科技的发展带来了挑战,也为经典力学理论的突破带来了机遇。

弹性模量是结构最基本的力学性能指标之一。在宏观尺度下,材料的弹性模量是常数,不随几何尺寸的改变而变化。然而在纳米尺度下,结构的弹性模量会表现出不同于宏观尺度的新效应—尺寸效应,具体地说,就是当纳米结构的特征几何尺寸减小到一定范围时,弹性模量会随着结构几何尺寸的减小而增强或减弱,这一点已经被大量的实验^{[4]-[38]}所验证。导致这种变化的原因通常被认为是表面效应的作用,而引起纳米结构弹性模量尺寸效应的表面效应主要包括表面弛豫、表面重构、表面能、表面张力、声子表面波以及表面粗糙度等。以单晶体为例,其弹性模量与晶体原子间的结合能有关。由于表面效应会改变晶体表面性质,所以,晶体表面原子间的结合能就会异于内部原子间的结合能。当晶体的尺度较大时,体效应占主导地位。这种表面结合能的改变不会对晶体整体的弹性模量产生太大的影响,通常认为晶体的弹性模量和尺寸无关。然而,在纳米尺度下,由于比表面积的增大,表面原子和内部原子间结合的不同会对晶体整体的有效弹性模量产生很大的影响,尺寸越小影响越大,这就是所谓的尺寸效应。如果在纳米系统或器件的设计当中,没有正确考虑这些纳米结构弹性模量的尺寸效应,必然会产生一定的误差,从而导致系统或器件的失效,因此,研究和掌握低维纳米结构弹性模量的尺寸效应是系统或器件可靠性的基本要求。

下面我就从实验研究、理论模型和数值分析三个方面分别介绍一下当前国内外对低维纳米结构弹性模量的研究现状。

1 实验研究现状

在纳米尺度下,传统的实验手段已经不足以用来测量纳米结构的弹性模量,于是,很多新的实验方法被提出来,比如,纳米压痕技术^{[12][25][26][30][32]}、ULSI 技术^[29]、在位拉伸的 x 光衍射技术^{[8][11][19]}、原子

力声波谱显微技术(Atomic force acoustic microscopy, AFAM)^{[21]-[24]}、利用激光超声波的表面声波谱技术(Surface Acoustic Wave, SAW)^[20]、自由悬垂法(Free overhang method)^{[25][26]}、MEMS 测试技术^{[36]-[38]}、以及应用比较广泛的原子力显微镜(AFM)挠度法^{[4]-[7][10][13]-[15][17][18][27][28][31][34][35]}和通过测量悬臂梁谐振频率来反推杨氏模量的谐振频率法^{[9][16][33]}等等。这些实验方法都有各自的特点,这里只介绍几种比较典型的:

1.1 AFM 挠度法

所谓 AFM 挠度法,就是利用 AFM 测试技术,通过梁的弯曲理论来测量,得到低维纳米结构的弹性模量。具体来说,就是利用 AFM 对悬臂或两端固支的纳米线或纳米薄膜施加载荷,然后利用测得的纳米线或纳米薄膜的挠度-力曲线,通过关系式(1)就可以计算得到纳米线或膜的杨氏模量。

$$E = \frac{FL^3}{\beta \delta I} \quad (1)$$

其中, F 是 AFM 提供的集中力, δ 是利用 AFM 测得的纳米线或纳米薄膜的最大挠度, L 和 I 分别是纳米线或纳米薄膜的长度和截面惯性矩, β 是与约束条件相关的系数,对于悬臂梁 $\beta=3$,对于两端固支梁 $\beta=192$ 。

Salvetat 等人^[4]利用 AFM 挠度法测量了碳纳米管的杨氏模量,得到了杨氏模量和剪切模量随碳纳米管直径变化的曲线,结果表明,碳管的杨氏模量和剪切模量在纳米尺度下都随着直径的减小而增大。Cuenot 等人^{[9][7]}引入表面张力的影响修正了公式(1),利用 AFM 技术测量了直径为 20nm~250nm 的银、铅纳米线以及聚吡咯(Polypyrrole)纳米管的杨氏模量,结果也表明,杨氏模量在结构的特征尺寸减小时被强化了。他们把强化的原因归结为纳米结构表面张力的作用结果。北京大学的俞大鹏课题组^[10]也引入表面效应(表面应力、表面粗糙度和表面方向)的影响修正了公式(1),测得银纳米线的杨氏模量随着直径的减小而被强化了。文献[13]-[15]利用 AFM 分别对氧化锌纳米带、氧化铜纳米线以及聚合物纳米线的测量也得到了同样的实验结果。

然而,利用同样的实验方法,Nilsson 等人^[27]对金属铬纳米带杨氏模量的测量却得到了相反的实

验结果。他们测量的是 100nm 以下的金属铬纳米悬臂梁。实验结果表明,杨氏模量随纳米悬臂梁厚度的减小而减小了。Salvadori 等人^{[17][18]}利用 AFM 技术分别测量了金纳米薄膜和铂纳米薄膜的杨氏模量。实验结果也说明杨氏模量在结构的特征尺寸减小时被弱化了。Xiong 等^[28]对硫化锌纳米线以及纳米管的杨氏模量的测量也证明了这一点。

1.2 谐振频率法

谐振频率法也是一种应用比较广泛的实验方法。通过测量纳米梁的谐振频率,利用结构固有频率和杨氏模量的关系式(2),可以计算得到纳米梁的杨氏模量 E 。

$$\omega^2 = \alpha^4 \cdot \frac{EI}{\rho AL^4} \quad (2)$$

其中, ω 是梁的固有频率, α 是与梁的约束形式相关的常数,例如,对于悬臂梁 $\alpha=1.87510$,对于两端固支梁 $\alpha=4.73004$, ρ 是梁的密度, L , A 和 I 分别是梁的长度、截面面积以及截面惯性矩。

上海微系统所的 Li 等人^[6]利用悬臂梁的谐振频率法测量了厚度范围为 12nm~170nm 的硅纳米薄膜的杨氏模量,结果表明,薄膜的杨氏模量随着厚度的减小而弱化了。他们解释,出现这种杨氏模量弱化的尺寸效应的原因可能是表面悬键和表面弛豫的作用。清华大学的朱静课题组^[9]在电镜 (SEM) 中设计了一套能够实时观测并测量纳米结构谐振频率^[9]的实验装置,利用谐振频率法测量了直径范围为 17nm~550nm 的氧化锌纳米线的杨氏模量,结果表明,氧化锌纳米线的杨氏模量随着直径的减小而强化了。他们认为,强化是由于氧化锌纳米线表面原子向内弛豫所造成的。

另外,还有一些其它实验方法也得出类似的、截然相反的一些实验结果。Wang 等人^[12]利用纳米压痕技术测量了厚度从几十纳米到几百纳米的聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene) 薄膜的硬度和杨氏模量,实验结果显示,杨氏模量随薄膜尺寸的减小而增大。Renault 等^{[8][19]}利用在位拉伸的 x 光衍射技术分别测量了金纳米薄膜和钨纳米薄膜的杨氏模量,实验结果表明,金膜的杨氏模量在尺寸减小时增强了,而钨膜的杨氏模量则减弱了。Hurley 等人^{[21][24]}利用 AFAM 技术测量了金属镍、铝等的杨氏模量,得到了弱化的杨氏模量。Lee 等人^{[25][26]}利

用所谓的自由悬垂法测量了碳纳米薄膜的泊松比和杨氏模量,也同样得到了弱化的杨氏模量。

表 1 总结了几类比较典型的纳米结构弹性模量的实验研究结果。从这些实验结果可以看出,在当前纳米结构弹性模量的实验研究当中存在着两种截然相反的结果:一部分实验结果显示弹性模量随着构件特征尺寸的减小而增大;另一部分实验结果则显示弹性模量随着构件特征尺寸的减小而减小。即使是对于同一种材料比如都是金属银^{[10][29]}或同一类结构比如都是纳米线^{[9][28]},在不同的实验条件下也会表现出不同的变化趋势。这和现有的宏观连续介质力学理论是相悖的,因此,需要我们提出新的理论来合理地解释这一现象的物理机制。

2 理论研究现状

与实验相比较,纳米结构弹性模量的理论研究工作相对较少,而且和实验结果相类似,目前也存在着两种相反的观点:一种观点认为,纳米结构的弹性模量是随尺寸的减小而增大的,比如:Krivtsov 和 Morozov^[40]提出一个二维的具有六角密堆积 (hcp) 结构的单晶纳米带的晶格模型。模型认为纳米晶体的几何尺寸具有不确定性,这种几何尺寸的不确定性导致了晶体力学性能的不确定性。模型证明,随着纳米带厚度的减小,晶体的泊松比会减小,而杨氏模量会增大,特别是,当纳米带的厚度减小到两层原子的时候,杨氏模量会增大到其宏观模量的二倍。Liang 等^[41]基于原子间距离和键能的尺寸效应建立理论模型,讨论了铜和金纳米薄膜杨氏模量的尺寸效应,结果也显示,杨氏模量随着纳米薄膜的特征几何尺寸的减小而强化了。Yao 等^[42]研究了单壁碳纳米管杨氏模量的尺寸效应,也得到了相似的结果。

而另一种观点则认为,纳米结构的弹性模量是随尺寸的减小而减小的,比如, Sun 和 Zhang^{[43][44]}提出的半连续的纳米板模型认为,模型在板的面内连续,而在板的厚度方向上是离散的,所以,在板的面内采用连续介质的方法,而在厚度方向上采用有限差分法,利用能量的方法得到模型的总应变能,然后,通过应变能-应变关系导出了纳米板的杨氏模量和泊松比,结果表明,纳米板的杨氏

表 1 几类典型纳米结构弹性模量的实验方法和结果

实验方法	材质	纳米结构	发生尺寸效应的特征尺寸	实验结果
AFM 挠度法	碳 ^[4]	纳米管	3- 20 nm	强化
AFM 挠度法	聚吡咯 ^[5]	纳米管	35- 160 nm	强化
AFM 挠度法	银、铅 ^[6]	纳米线	20- 250 nm	强化
AFM 挠度法	银 ^[10]	纳米线	20- 140 nm	强化
AFM 挠度法	氧化锌 ^[13]	纳米带	50- 140nm	强化
AFM 挠度法	氧化铜 ^[14]	纳米线	80- 215 nm	强化
AFM 挠度法	聚合物 ^[15]	纳米线	60- 250 nm	强化
AFM 挠度法	金、铂 ^[17]	纳米膜	18- 73 nm	弱化
AFM 挠度法	铬 ^[27]	纳米膜	50- 100 nm	弱化
AFM 挠度法	硫化锌 ^[28]	纳米线 / 管	50- 200 nm	弱化
AFM 挠度法	氧化锌 ^[31]	纳米线	60- 310 nm	弱化
谐振频率法	氧化锌 ^[9]	纳米线	17- 550 nm	强化
谐振频率法	硅 ^[16]	纳米膜	12- 170 nm	弱化
纳米压痕技术	聚四氟乙烯 ^[12]	纳米膜	48.1- 528.1 nm	强化
在位拉伸的 x 光衍射技术	金 ^[8]	纳米膜	260 nm	强化
在位拉伸的 x 光衍射技术	钨 ^[19]	纳米膜	3.1- 24 nm	弱化
AFAM 技术	镍 ^[21]	纳米膜	50- 800 nm	弱化
自由悬垂法	碳 ^[26]	纳米膜	33- 650 nm	弱化
ULSI 技术	银 ^[29]	纳米膜	小于 80 nm	弱化

注 1: 表中的特征尺寸对于膜来说是指厚度, 对于纳米线或纳米管来说是指直径;

注 2: 实验结果中的强化或弱化都是指弹性模量随材料特征尺寸的减小的变化。

模量和面外的泊松比随板厚度的减小而减小, 面内的泊松比随板厚度的减小而增大。Van Workum 和 De Pablo^[45]基于 Lennard-Jones (L-J) 势研究了面心立方 (fcc) 晶体薄膜的弹性模量, 证明薄膜的局部弹性模量随薄膜厚度的减小而弱化。Chang 等^[46]研究了单壁碳纳米管杨氏模量的尺寸效应, 得到的杨氏模量随碳管直径的减小而减小, 而泊松比则随碳管直径的减小而增大。Sharma 和 Ganti^[47]以及 Nan 等^[48]研究了具有纳米晶粒的材料弹性性能, 也得到了随纳米晶粒尺寸的减小而弱化的杨氏模量。

这两类观点的理论模型都可以定性地解释一部分实验结果, 但却无法统一起来, 而且这些模型也都存在相悖之处, 因此, 构建一个统一的、可以从本质上揭示这种相悖实验现象的理论模型是很有必要的。

在纳米尺度下, 很多研究都表明表面效应至关重要, 它在很多情况下会对材料的物理特性起

到决定性的影响, 因此, 很多研究者引入表面效应来研究纳米结构弹性性能的尺寸效应。这些表面效应包括表面能、表面应力、表面弛豫以及表面重构等。

Streitz 等人^{[49][50]}引入表面能的影响, 研究了纳米薄膜弹性模量的尺寸效应, 研究结果表明, 纳米薄膜的弹性模量随尺寸的减小而被强化了。中科院力学研究所的赵亚溥课题组率先引入表面弛豫的影响研究了纳米薄膜的弹性模量^[51], 建立了一个三维的纳米薄膜的晶格模型, 在模型中引入了晶体表面弛豫系数和厚度参数, 导出了纳米薄膜的四个非零弹性模量, 然后分析了这四个非零弹性模量对尺寸和表面弛豫的依赖性。他们的模型是一个相对统一的理论模型, 既可以解释弹性模量随尺寸变化而增大的现象, 也可以解释弹性模量随尺寸变化而减小的现象。在此基础上, 他们又在模型中引入了表面能的影响^[52], 进一步研究了纳米薄膜的弹性模量。针对目前常用的一种测量

纳米结构弹性模量的实验方法—AFM 挠度法中存在的一些问题,赵亚溥等人^[53]引入表面弛豫和表面张力的影响,研究了纳米梁的弯曲弹性特性。

Dingreville 等^[54]以及 Yang^[55]考虑了表面能的影响,分别研究了纳米薄膜、纳米线以及具有纳米空穴的复合材料的弹性模量的尺寸效应。他们也认为是表面效应导致了纳米结构杨氏模量的尺寸效应。Lu^[56]等人在经典的薄板理论中考虑了表面效应的影响,修改了 Kirchoff 和 Mindline 板模型,分析了薄板弹性性能的尺寸效应。北京大学的 Duan 等人^[57]研究了表面/界面应力对含有纳米非均质材料固体的等效弹性模量的尺寸效应的影响。在界面上,他们考虑了广义的 Young-Laplace 方程:

$$\mathbf{n} \cdot [\boldsymbol{\sigma}] \cdot \mathbf{n} = -\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\kappa} \quad (3)$$

$$\mathbf{P} \cdot [\boldsymbol{\sigma}] \cdot \mathbf{n} = -\nabla_s \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (4)$$

其中, \mathbf{n} 是界面上的单位法向量, $\mathbf{P} = \mathbf{I}^2 - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}$, 且 \mathbf{I}^2 是三维空间的二阶单位张量, $\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\boldsymbol{\tau}$ 分别是体内和界面上的应力张量, $\boldsymbol{\kappa}$ 是界面的曲率张量。

Miller 和 Shenoy^[58]在他们的理论模型中考虑了表面张力的影响,证明杨氏模量不仅是尺寸依赖的,而且还依赖于表面弹性模量,并且证明表面弹性模量可正可负。清华大学的余寿文等人^[59]研究了正、负表面弹性模量对弯曲微梁表面屈曲的影响。他们^[60]还考虑了表面弹性效应的影响,利用有限元法研究了纳米结构力学行为的尺寸效应。Gu^[61]等人的理论研究则认为,纳米结构的杨氏模量既可能增加,也可能减小,还可能不随尺寸的改变而改变,这主要取决于材料的尺寸、温度、原子键的性质以及实验的条件等。

从上面的分析不难看出,现有的理论工作都是基于连续介质力学和晶体的结构理论,而且在模型中考虑了晶体的表面物理化学特性。当材料的几何尺寸减小到十几纳米甚至几纳米时,除了上述理论,分子动力学模拟和量子化学计算的方法也可以用于纳米结构的弹性特性研究。

3 原子、分子模拟研究现状

在纳米尺度下,由于比表面积的增大,表面效

应变得至关重要。一些表面特性(比如,表面能、表面张力、表面重构、表面弛豫等)很有可能就是导致结构弹性模量产生尺寸效应的主要因素,但是,由于表面理论的不完善,使得在理论模型中引入表面效应的影响比较困难,而利用原子、分子模拟和量子化学计算则很容易实现这一点,因此,一些原子、分子模拟和量子力学从头计算(ab initio)的方法被用来研究表面对纳米结构弹性模量尺寸效应的影响。

Zhou 等^{[62][63]}利用分子静态模拟和从头计算相结合的方法计算了纳米板在各个晶面上的弹性模量,分子模拟的势函数采用 L-J 势和镶嵌原子势(EAM)。模拟结果表明,纳米板弹性模量的尺寸效应在各个晶面以及晶向上是不同的,与表面效应有着密切的关系。他们^[63]重点模拟了表面重构对弹性模量的影响,研究了硅(Si)纳米板在{111}面和{100}面上的 7×7 重构以及 2×1 重构对弹性模量尺寸效应的影响,证实了弹性模量的尺寸效应对表面特性的依赖性。

Wolf^[64]采用镶嵌原子势(EAM)模拟了纳米金膜在(111)、(110)和(100)方向上的弹性模量。在模型中考虑了表面应力的影响,结果也表明了弹性模量的尺寸和表面依赖性。Shenoy^[65]也采用了 EAM 的方法研究了面心立方(fcc)晶体在各个晶面上的表面应力和表面弹性常数,然后利用一个简单的关系式得到了晶体的整体弹性常数。表面弹性常数依赖于表面应力和表面弛豫,显示纳米晶体的整体弹性常数也是和表面性质相关。Villain 等^[66]采用多体势的原子模拟,研究了钨纳米薄膜和纳米线在表面张力作用下的杨氏模量和泊松比的尺寸效应,结果表明,当薄膜或纳米线的厚度减小到 2~3nm 时,其弹性模量出现明显的尺寸效应。文献[67]~[75]也都针对不同纳米晶体或纳米管采用不同的势函数和模拟方法证明了弹性模量的尺寸效应是和表面的微结构以及表面能等相关的。Liang 等^[76]的模拟还显示,弹性模量的尺寸效应不仅和表面应力有关,而且和内部的非线性效应有关。Lee^[77]等利用第一原理的密度泛函理论计算了硅纳米线的杨氏模量。他们也考虑了表面的影响,得到了弱化的杨氏模量。

4 结语

当前纳米结构弹性模量的实验研究中存在两种截然相反的结论：一部分实验结果表明弹性模量随着材料特征尺寸的减小而增大；另一部分实验结果则表明弹性模量随着材料特征尺寸的减小而减小。即使是对于同一种材料、同一类结构或相同的实验方法也会表现出不同的变化趋势，而且，就弹性模量出现尺寸效应的特征尺度也存在很大争议，因此，纳米结构弹性模量的尺寸效应受到了研究者的普遍关注。

理论研究上，虽然现在有一些模型被提出来可以定性解释一些实验现象，但离彻底揭示纳米结构弹性模量尺寸效应的物理机制还有一段距离。原子、分子模拟和量子化学计算虽然已经表明表面特性是影响纳米结构弹性模量尺寸效应的主要因素，但是，由于原子、分子模拟以及量化计算自身固有的一些缺陷（比如，它受计算量的限制，只能模拟尺寸比较小的模型，而原子、分子模拟要受势函数选择的限制等），今后很长一段时期内，开展深入的理论和实验研究还是很有必要的。

参考文献

[1] Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006, 312 (5771): 242–246.

[2] Jensen K, Weldon J, Garcia H, Zettl A. Nanotube radio [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7 (11): 3508–3511.

[3] Hall L J, Coluci V R, Galvao D S, Kozlov M E, Zhang M, Dantas S O, Baughman R H. Sign change of Poisson's ratio for carbon nanotube sheets [J]. *Science*, 2008, 320 (5875): 504–507.

[4] Salvétat J P, Briggs G A D, Bonard J M, Bacsá R R, Kulik A J, Stockli T, Burnham N A, Forro L. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82 (5): 944–947.

[5] Cuenot S, Demoustier–Champagne S, Nysten B. Elastic modulus of polypyrrole nanotubes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 1690–1693.

[6] Cuenot S, Frétiqny C, Demoustier–Champagne S, Nysten B. Surface tension effect on mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 165410.

[7] Cuenot S, Frétiqny C, Demoustier–Champagne S, Nysten

B. Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93 (9): 5650–5655.

[8] Renault P O, Le Bourhis E, Villain P, Goudeau P, Badawi K F, Faurie D. Measurement of the elastic constants of textured anisotropic thin films from x-ray diffraction data [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83: 473–475.

[9] Chen C Q, Shi Y, Zhang Y S, Zhu J, Yan Y J. Size dependence of Young's modulus in ZnO nanowires [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96 (7): 075505.

[10] Jing G Y, Duan H L, Sun X M, Zhang Z S, Xu J, Li Y D, Wang J X, Yu D P. Surface effects on elastic properties of silver nanowires: Contact atomic force microscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 73 (23): 235409.

[11] Liu M Y, Shi B, Guo J X, Cai X, Song H W. Lattice constant dependence of elastic modulus for ultrafine grained mild steel [J]. *Scripta Mater.*, 2003, 49 (2): 167–171.

[12] Wang J, Shi F G, Nieh T G, Zhao B, Brongo M R, Qu S, Rosenmayer T. Thickness dependence of elastic modulus and hardness of on-wafer low-k ultrathin polytetrafluoroethylene films [J]. *Scripta Mater.*, 2000, 42: 687–694.

[13] Ni H, Li X O. Young's modulus of ZnO nanobelts measured using atomic force microscopy and nanoindentation techniques [J]. *Nanotech.*, 2006, 17 (14): 3591–3597.

[14] Tan E P S, Zhu Y, Yu T, Dai L, Sow C H, Tan V B C, Lim C T. Crystallinity and surface effects on Young's modulus of CuO nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90 (16): 163112.

[15] Shin M K, Kim S I, Kim S J, Kim S K, Lee H, Spinks G M. Size-dependent elastic modulus of single electroactive polymer nanofibers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89 (23): 231929.

[16] Li X X, Ono T, Wang Y, Esashi M. Ultrathin single-crystalline silicon cantilever resonators: Fabrication technology and significant specimen size effect on Young's modulus [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83: 3081–3083.

[17] Salvadori M C, Brown I G, Vaz A R, Melo L L, Cattani M. Measurement of elastic modulus of nanostructured gold and platinum thin film [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 67: 153404.

[18] Salvadori M C, Vaz A R, Melo L L, Cattani M. Nanostructured gold thin films: Young modulus

- measurement[J]. *Surf. Rev. Lett.*, 2003, 10: 571–575.
- [19] Villain P, Goudeau P, Renault P-O, Badwi K F. Size effect on intragranular elastic constants in thin tungsten films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81: 4365–4367.
- [20] Hurley D C, Tewary V K, Richards A J. Thin-film elastic-property measurements with laser-ultrasonic SAW spectrometry [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398: 326–330.
- [21] Kopycinska-Muller M, Geiss R H, Muller J, Hurley D C. Elastic-property measurements of ultrathin films using atomic force acoustic microscopy [J]. *Nanotech.*, 2005, 16 (6): 703–709.
- [22] Hurley D C, Kopycinska-Muller M, Kos A B, Geiss R H. Quantitative elastic-property measurements at the nanoscale with atomic force acoustic microscopy [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2005, 7 (8): 713–718.
- [23] Hurley D C, Kopycinska-Muller M, Kos A B, Geiss R H. Nanoscale elastic-property measurements and mapping using atomic force acoustic microscopy methods [J]. *Measur. Sci. & Technol.*, 2005, 16 (11): 2167–2172.
- [24] Zheng Y G, Geer R E, Dovidenko K, Kopycinska-Muller M, Hurley D C. Quantitative nanoscale modulus measurements and elastic imaging of SnO₂ nanobelts[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100 (12): 124308.
- [25] Cho S J, Lee K R, Eun K Y, Hahn J H, Ko D H. Determination of elastic modulus and Poisson's ratio of diamond-like carbon films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 341 (1–2): 207–210.
- [26] Chung J W, Lee C S, Ko D H, Han J H, Eun K Y, Lee K R. Biaxial elastic modulus of very thin diamond-like carbon (DLC) film [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2001, 10: 2069–2074.
- [27] Nilsson S G, Borrisé X, Montelius L. Size effect on Young's modulus of thin chromium cantilevers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 3555–3557.
- [28] Xiong Q H, Duarte N, Tadigadapa S, Eklund P C. Force-deflection spectroscopy: A new method to determine the Young's modulus of nanofilaments [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6 (9): 1904–1909.
- [29] Mizubayashi H, Matsuno J, Tanimoto H. Young's modulus of silver films[J]. *Scripta Mater.*, 1999, 41 (4): 443–448.
- [30] Ruud J A, Jervis T R, Spaepen F. Nanoindentation of Ag/Ni multilayered thin-films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75 (10): 4969–4974.
- [31] Hoffmann S, Ostlund F, Michler J, Fan H J, Zacharias M, Christiansen S H, Ballif C. Fracture strength and Young's modulus of ZnO nanowires [J]. *Nanotech.*, 2007, 18 (20): 205503.
- [32] Choi Y, Van Vliet K J, Li J, Suresh S. Size effects on the onset of plastic deformation during nanoindentation of thin films and patterned lines [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94 (9): 6050–6058.
- [33] Etienne S, Ayadi Z, Nivoit A, Montagnon J. Elastic modulus determination of a thin layer [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 370 (1–2): 181–185.
- [34] Song J H, Wang X D, Riedo E, Wang Z L. Elastic property of vertically aligned nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5 (10): 1954–1958.
- [35] Sundararajan S, Bhushan B. Development of AFM-based techniques to measure mechanical properties of nanoscale structures[J]. *Sens. Actua. A*, 2002, 101 (3): 338–351.
- [36] Son D, Jeong J H, Kwon D. Film-thickness considerations in microcantilever-beam test in measuring mechanical properties of metal thin film[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 437 (1–2): 182–187.
- [37] Ding J N, Meng Y G, Wen S Z. Specimen size effect on mechanical properties of polysilicon microcantilever beams measured by deflection using a nanoindenter[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2001, 83 (1–3): 42–47.
- [38] Desai A V, Haque M A. Mechanical properties of ZnO nanowires[J]. *Sens. Actuat. A*, 2007, 134(1): 169–176.
- [39] Shi Y, Chen C Q, Zhang Y S, Zhu J, Yan Y J. Determination of the natural frequency of a cantilevered ZnO nanowire resonantly excited by a sinusoidal electric field [J]. *Nanotech.*, 2007, 18 (7): 075709.
- [40] Krivtsov A M, Morozov N F. On mechanical characteristics of nanocrystals [J]. *Phys. Solid State*, 2002, 44: 2260–2265.
- [41] Liang L H, Li J C, Jiang Q. Size-dependent elastic modulus of Cu and Au thin films [J]. *Solid State Commun.*, 2002, 121: 453–455.
- [42] Yao N, Lordi V. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84 (4): 1939–1943.
- [43] Sun C T, Zhang H. Size-dependent elastic moduli of platelike nanomaterials [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93: 1212–1218.

- [44] Zhang H, Sun C T. Semi-continuum model for plate-like nanomaterials[J]. *AIAA J.*, 2004, 42: 2002-1316.
- [45] Van Workum K, de Pablo J J. Local elastic constants in thin films of an fcc crystal [J]. *Phys. Rev. E*, 2003, 67: 031601.
- [46] Chang T C, Geng J Y, Guo X M. Chirality- and size-dependent elastic properties of single-walled carbon nanotubes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87 (25): 251929.
- [47] Sharma P, Ganti S. On the grain-size-dependent elastic modulus of nanocrystalline materials with and without grain-boundary sliding[J]. *J. Mater. Res.*, 2003, 18: 1823-1826.
- [48] Nan C W, Li X P, Cai K F, Tong J Z. Grain size-dependent elastic moduli of nanocrystals [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, 17: 1917-1919.
- [49] Streitz F H, Cammarata R C, Sieradzki K. Surface-stress effects on elastic properties. I. Thin metal films [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 49: 10699-10706.
- [50] Streitz F H, Cammarata R C, Sieradzki K. Surface-stress effects on elastic properties. II. Metal multilayers [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 49: 10707-10716.
- [51] Guo J G, Zhao Y P. The Size-dependent elastic properties of nanocrystals with surface effects [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98: 074306.
- [52] Guo J G, Zhao Y P. The surface- and size-dependent elastic moduli of nanostructures [J]. *Surf. Rev. Lett.*, 2007, 14(4): 667-670.
- [53] Guo J G, Zhao Y P. The size-dependent bending elastic properties of nanobeam with surface effects[J]. *Nanotechnol.*, 2007, 98: 074306.
- [54] Dingreville R, Qu J M, Cherkaoui M. Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films [J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 2005, 53 (8): 1827-1854.
- [55] Yang F. Size-dependent effective modulus of elastic composite materials: spherical nanocavities dilute concentrations [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95: 3516-3520.
- [56] Lu P, He L H, Lee H P, Lu C. Thin plate theory including surface effects[J]. *Int. J. Solids Struct.*, 2006, 43 (16): 4631-4647.
- [57] Duan H L, Wang J, Huang Z P, Karihaloo B L. Size-dependent effective elastic constants of solids containing nano-inhomogeneities with interface stress [J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 2005, 53 (7): 1574-1596.
- [58] Miller R E, Shenoy V B. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements [J]. *Nanotech.*, 2000, 11: 139-147.
- [59] Wang G F, Feng X Q, Yu S W. Surface buckling of a bending microbeam due to surface elasticity [J]. *EPL*, 2007, 77 (4): 44002.
- [60] Gao W, Yu S W, Huang G Y. Finite element characterization of the size-dependent mechanical behaviour in nanosystems [J]. *Nanotech.*, 2006, 17 (4): 1118-1122.
- [61] Gu M X, Sun C Q, Chen Z, Au Yeung T C, Li S, Tan C M, Nosik V. Size, temperature, and bond nature dependence of elasticity and its derivatives on extensibility, Debye temperature, and heat capacity of nanostructures[J]. *Phys Rev. B*, 2007, 75: 125403.
- [62] Zhou L G, Huang H C. Are surfaces elastically softer or stiffer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84: 1940-1942.
- [63] Shim H W, Zhou L G, Huang H C, Cale T S. Nanoplate elasticity under surface reconstruction [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86 (15): 151912.
- [64] Wolf D. Surface-stress-induced structure and elastic behavior of thin-films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58 (19): 2081-2083.
- [65] Shenoy V B. Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71 (9): 094104.
- [66] Villain P, Beauchamp P, Badwi K F, Goudeau P, Renault P O. Atomistic calculation of size effects on elastic coefficients in nanometer-sized tungsten layers and wires[J]. *Scripta Mater.*, 2004, 50: 1247-1251.
- [67] Park S H, Kim J S, Park J H, Lee J S, Choi Y K, Kwon O M. Molecular dynamics study on size-dependent elastic properties of silicon nanocantilevers [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 492 (1-2): 285-289.
- [68] Diao J K, Gall K, Dunn M L. Atomistic simulation of the structure and elastic properties of gold nanowires [J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 2004, 52 (9): 1935-1962.
- [69] Kulkarni A J, Zhou M, Ke F J. Orientation and size dependence of the elastic properties of zinc oxide nanobelts[J]. *Nanotech.*, 2005, 16 (12): 2749-2756.
- [70] Streitz F H, Sieradzki K, Cammarata R C. Elastic properties of thin fcc films [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41 (17): 12285-12287.
- [71] Wang L F, Zheng Q S, Liu J Z, Jiang Q. Size dependence of the thin-shell model for carbon nanotubes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95 (10): 105501.

(下转第34页)

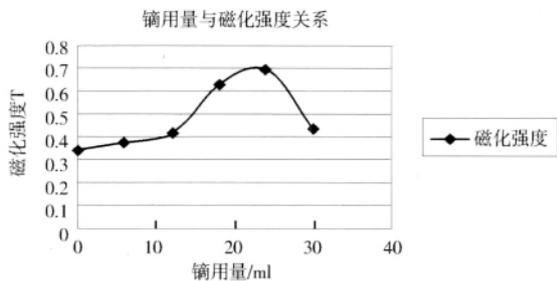


图4 铁的用量与磁化强度的关系曲线

进入晶格,有待进一步研究。

3 结语

用十二烷基磺酸钠和聚乙二醇为表面活性剂,制备磁复合铁氧体水基磁流体最佳工艺条件:

- 1) 共沉淀的适宜反应温度为 35℃、pH 值为9~11;
- 2) 第一次包裹的最佳 pH 值为 9~11、最佳温度为 50℃、3000r/min;
- 3) 聚乙二醇作为第二次包裹的表面活性剂时,体系最佳 pH 值为 4~5、最佳温度为 55℃、3000 r/min;
- 4) 本实验铁用量为 24.0mL 时,磁流体的磁化强度是铁用量为 0mL 时的两倍,即 $r(Fe):n(Dy^{3+})=14:1$ 时最佳,但分光光度分析却说明磁没有全部进入晶格,有待进一步研究。

参考文献

[1] 李德才. 磁性液体理论及应用[M]. 北京:科学出版社, 2003, 3-8.

[2] 邱广亮,栗淑媛,金志兰等.磁性琼脂糖复合微球的制备和性质[J].精细化工, 1999, 19:38-41.

[3] 邱广亮,邱广明.磁性明胶复合磁性微球的制备和性质[J].食品科学, 1998, 19(11): 7-11.

[4] 林穗云 苑星海. 二次包裹 Fe₃O₄ 磁流体的制备与表征[J]. 广州化工, 2007, 35(3): 41-43.

[5] 苑星海,林穗云, 黄建伟. 共沉淀法制备纳米 Fe₃O₄ 磁性粒子的工艺研究 [J]. 嘉应学院学报, 2007, 25(6): 39-40.

[6] 任欢鱼,刘蕾,刘勇健. 水基磁流体的制备与性质研究[J]. 化工新型材料, 2003, 31(1):15-17.

[7] 罗新,张灵,王小军. 琼脂铁氧体水基磁流体的制备[J]. 机械工程材料, 2005, 29(9): 58-61.

[8] 王彦卿,张红梅,张朝平等. 磁性明胶微球的制备与表征[J]. 化学研究与应用, 2005, 26(5): 32-33.

[9] 韩志萍. 纳米级 Fe₃O₄ 磁性超微粒的制备和饱和磁化强度研究[J]. 磁性材料及器件, 1995, 26(2): 51-54.

[10] 高兰萍,邱广明. 纳米级磁性复合微球的制备[J]. 内蒙古师大学报自然科学(汉文)版, 1998, 27(4): 302-306.

[11] 刘军. 共沉淀法制备磁性液体的粒度和纯度控制[J]. 沈阳教育学院学报, 2004(1): 119-122.

作者简介

苑星海 (1948-), 男, 哈尔滨人, 教授, 主要从事物理化学和新材料的相关研究。



(上接第10页)

[72] Izumi S, Hara S, Kumagai I, Sakai S. A method for calculating surface stress and surface elastic constants by molecular dynamics: application to the surface of crystal and amorphous silicon [J]. Thin Solid Films, 2004, 467 (1-2): 253-260.

[73] Wu H A. Molecular dynamics study on mechanics of metal nanowire[J]. Mech. Res. Commun., 2006, 33 (1): 9-16.

[74] Kim T Y, Han S S, Lee H M. Nanomechanical behavior of beta-SiC nanowire in tension: Molecular dynamics simulations [J]. Mater. Trans., 2004, 45 (5): 1442 - 1449.

[75] Yang Z Y, Zhao Y P. Size-dependent elastic properties of Ni nanofilms by molecular dynamics simulation[J]. Surf. Rev. Lett., 2007, 14(4): 661-665.

[76] Liang H Y, Upmanyu M, Huang H C. Size-dependent elasticity of nanowires: nonlinear effects [J]. Phys. Rev. B, 2005, 71 (24): 241403.

[77] Lee B, Rudd R E. First-principles study of the Young's modulus of Si <001> nanowires[J]. Phys. Rev. B, 2007, 75 (4): 041305.

作者简介

郭建刚 (1977-), 男, 汉族, 山西, 讲师, 博士, 研究方向:微/纳系统和微/纳尺度力学。
赵亚涛 (1963-), 男, 汉, 河北, 研究员, 博士, 研究方向: NEMS/MEMS 以及 bi-MEMS 中的力学问题研究。