

- обилие поверхностей раздела (границ зерен), что обусловливает избыточную свободную поверхностную энергию. При размере кристаллитов  $L < 10$  нм доля границ в образце составляет 50 % объема;
- наличие в структуре неравновесных фаз, пересыщенных твердых растворов, пограничных сегрегаций, пор и межзеренных несплошностей;
- избыточная концентрация дефектов кристаллического строения.

В однофазных металлических материалах очень трудно зафиксировать наноструктурное состояние из-за избыточной энергии границ зерен. Например, для чистого никеля при температуре 350°C размер зерна увеличивается от 20 нм до 1,3 мкм за доли секунды. В сплавах удается закрепить границы, например, за счет выделения на них дисперсных частиц (интерметаллидов или боридов) и помешать укрупнению зерна.

#### 2.4.1. Методы получения наноструктурного состояния материалов

Формирование наноструктуры массивных металлических образцов может быть осуществлено методом **интенсивной пластической деформации** при кручении под высоким давлением или при равноканальном угловом прессовании, при этом образуется фрагментированная структура с мелкими зернами ( $< 100$  нм), разделенными большеугловыми границами.

На рис. 2.8 показаны две схемы интенсивной пластической деформации. В случае схемы *а* дискообразный образец помещают в матрицу и сжимают вращающимся пуансоном. В физике и технике высоких давлений такая установка называется «наковальни Бриджмена». Сочетание высокого давления и деформации сдвигом приводит к формированию наноструктур. При кручении под высоким давлением степень деформации обычно регулируется числом оборотов. Так, для меди, подвергнутой 2, 3 и 4 оборотам, средний размер зерен составил  $162 \pm 19$  нм,  $149 \pm 12$  нм и  $5 \pm 8$  нм, соответственно. В случае *б* образец деформируется по схеме простого сдвига.

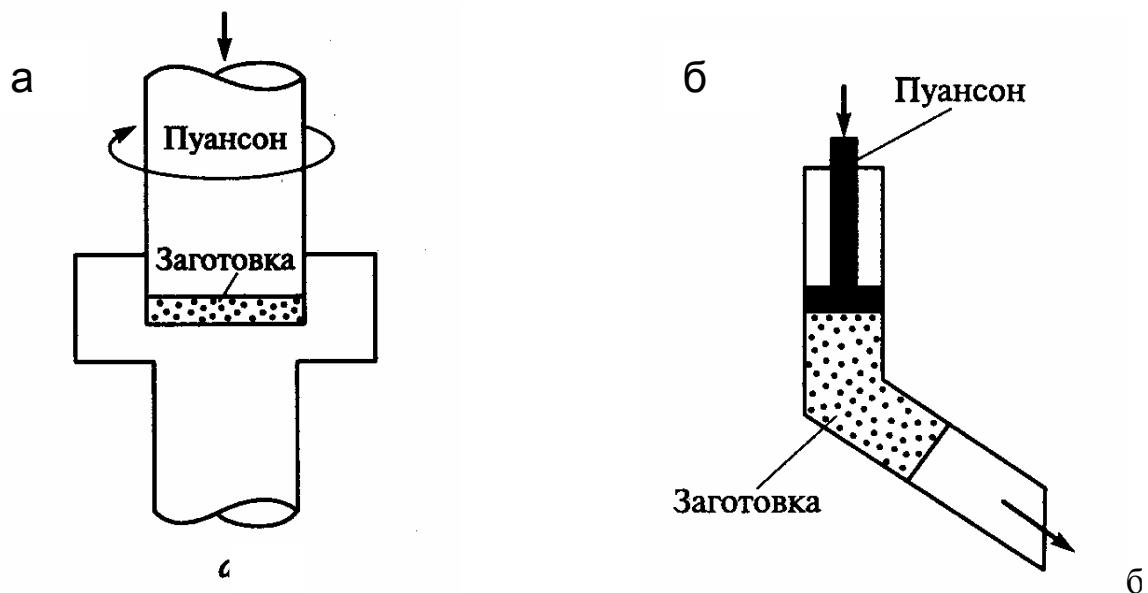


Рис. 2.8. Две схемы интенсивной пластической деформации: *а* – кручение под высоким давлением, *б* – равноканальное угловое прессование

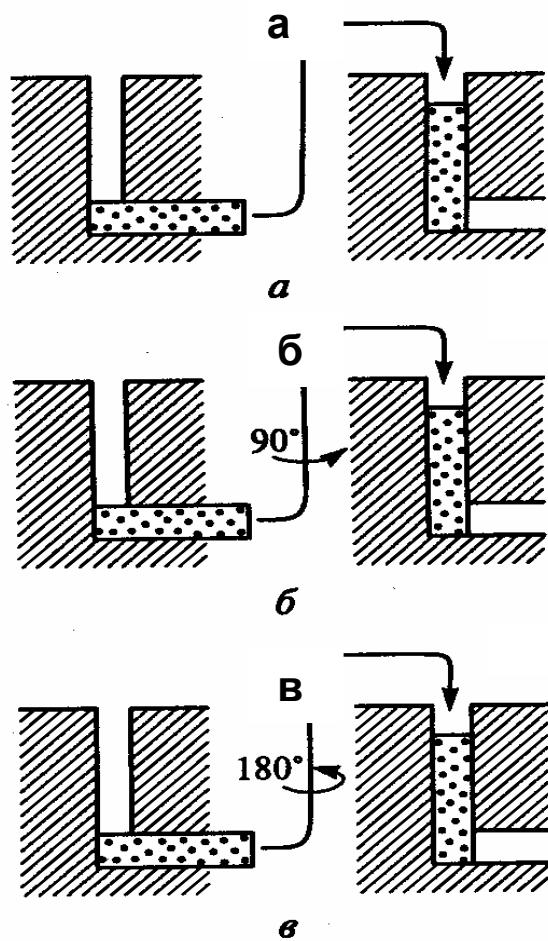


Рис. 2.9. Варианты равноканального углового прессования: *а* – неизменная ориентация заготовки; *б* – поворот заготовки на  $90^\circ$ , *в* – поворот заготовки на  $180^\circ$

Деформирование заготовки методом равноканального углового прессования осуществляется за несколько проходов, причем возможна смена ориентации заготовки (рис. 2.9). Достоинство метода интенсивной пластической деформации состоит в возможности получения беспористых наноматериалов, причем последние могут быть довольно значительных размеров (при использовании равноканального углового прессования).

**Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния.** Как известно, многие из металлических сплавов и соединений (например, сплавы Fe, Ni, Al, Zr и др.) могут находиться в аморфном состоянии, т.е. в состоянии, когда кристаллическая решетка отсутствует и имеет место только ближний порядок в расположении атомов (как в жидкости). В качестве аморфизирующей добавки может выступать входящий в состав сплава бор, селен или кремний.

Методы получения аморфных материалов весьма разнообразны: конденсация из газовой фазы, быстрая кристаллизация из жидкого состояния, воздействие на материал высокоэнергетических пучков ионов (ионная имплантация), деформация высокой степени и др. Если аморфные материалы подвергать контролируемому отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить беспористые наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10 – 20 нм и менее).

Для получения наноструктурных материалов возможно также применение **методов порошковой металлургии**. Переход к ультрадисперсным порошкам положительно сказывается на уплотнении, особенно в случае обычного прессования, когда роль трения порошков о стенки пресс-формы весьма значительна. Интересно также, что порошки пластичного никеля и хрупкого нитрида кремния, несмотря на значительные различия в физико-механических свойствах, в ультрадисперсном состоянии прессуются практически одинаково.

К сожалению, размер кристаллитов в порошковых изделиях обычно соответствует верхнему пределу размера зерен наноструктуры, т.е. не ниже 50

– 100 нм. Для устранения остаточной пористости необходима термическая обработка спрессованных образцов – спекание. Можно использовать для прессования ультрадисперсный порошок, но обычные режимы спекания порошковых объектов не позволяют, как правило, сохранить исходную дисперсность частиц порошка.

Задержать рост зерен удается, если значительно увеличить давление при прессовании, потому что в этом случае можно снизить температуру спекания. Например, в образце, изготовленном из медного порошка с размером частиц 35 нм, после прессования при давлении 400 МПа и спекания в водороде (нагрев до 230°C со скоростью 0,5 °C/мин) зерна имели размер 50 нм при относительной плотности 90 %. Последующая гидростатическая экструзия приводила к получению беспористых макрообразцов, обладающих высокой прочностью и пластичностью (предел текучести при сжатии 605 МПа, относительное удлинение 18 %).

#### **2.4.2. Технология пленок и покрытий**

Тонкопленочные материалы также могут иметь наноструктуру с размером зерна от 1–2 нм и более. Они не имеют пористости, но такой материал не может считаться в полном смысле макрообъектом: толщина пленки составляет от нескольких долей микрона до сотен микрон.

Ниже перечислены основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов). **Возбуждение дугового разряда** в азотной или углеродсодержащей атмосфере — один из наиболее распространенных вариантов технологии ионного осаждения; в качестве источника ионов металлов используют металлические катоды. **Электродуговое испарение** весьма производительно, но сопровождается образованием металлической капелькой фазы, освобождение от которой требует специальных конструктивных мер. Этого недостатка лишен магнетронный вариант ионно-плазменного осаждения, в котором мишень (катод) распыляется за счет бомбардировки ионами плазмы газового

разряда низкого давления, которая формируется между катодом и анодом. Создание поперечного постоянного магнитного поля локализует плазму у распыляемой поверхности мишени и повышает эффективность распыления. Магнетронное напыление весьма универсально, его можно применять не только для металлических, но и для неметаллических мишеней (и, следовательно, для получения соответствующих пленок). При магнетронном напылении температуры подложек невелики (менее 100 – 200°C), что расширяет возможности применения метода.

Если кристаллическая решетка напыляемой пленки закономерно ориентирована относительно кристалла-подложки, то такие пленки называют **эпитаксиальными**. Различают гомоэпитаксию (материалы пленок и подложки идентичны) и гетероэпитаксию, когда сочетаются разнородные вещества.

Рост пленок при конденсации из паровой фазы включает несколько элементарных процессов: адсорбцию атомов, поверхностную диффузию атомов, флуктуационное образование зародышей и их рост.

Различают три механизма роста пленок: островковый механизм Фольмера – Вебера, послойный механизм Франка – Ван дер Мерве и механизм Крастанова–Странского, по которому предполагается на начальной стадии образование двухмерного зародыша, а затем возникновение трехмерных островков (рис. 2.10–2.12).

По механизму Крастанова–Странского формируют структуры с так называемыми «квантовыми точками», которые представляют собой образования, в пределах которых движение носителей заряда ограничено в трех направлениях. Например, пирамида из атомов германия на поверхности кремния (квантовая точка) образуется спонтанно в течение нескольких секунд из осажденных атомов германия, как только их число превысит некоторое критическое значение (длина основания 10 нм, высота 1,5 нм).

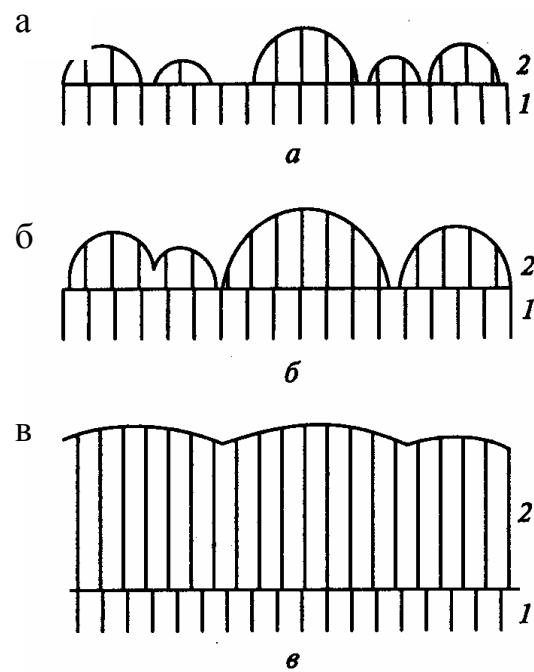


Рис. 2.10. Морфологические изменения при росте пленок по механизму Фольмера – Вебера через зарождение трехмерных островков и последующую коалесценцию по мере их роста (схема последовательных стадий *а – в* перехода от островковой к сплошной структуре):  
 1 – подложка; 2 – пленка

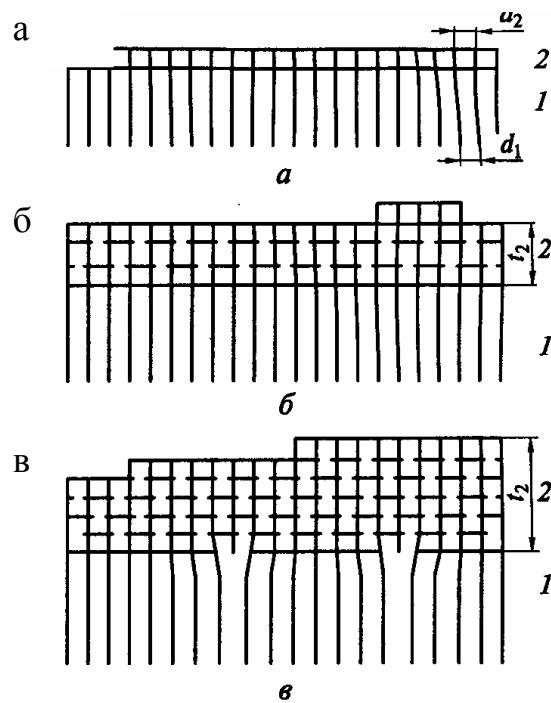


Рис. 2.11. Схема, иллюстрирующая рост пленки по механизму Франка – Ван дер Мерве:  
*а, б* – межплоскостные расстояния для сопрягающихся плоскостей пленки и подложки равны, толщина пленки меньше критической; *в* – межплоскостные расстояния не равны, толщина пленки больше критической; показано образование дислокаций несоответствия;  
 1 – подложка; 2 – пленка

Реализация того или иного из этих механизмов зависит от многих факторов: сопряжения периодов кристаллических решеток пленки и подложки, уровня диффузионных процессов и взаимной растворимости в этой паре, условий эксперимента и т.д. Оценить в первом приближении предпочтительность того или иного механизма можно из термодинамических соображений.

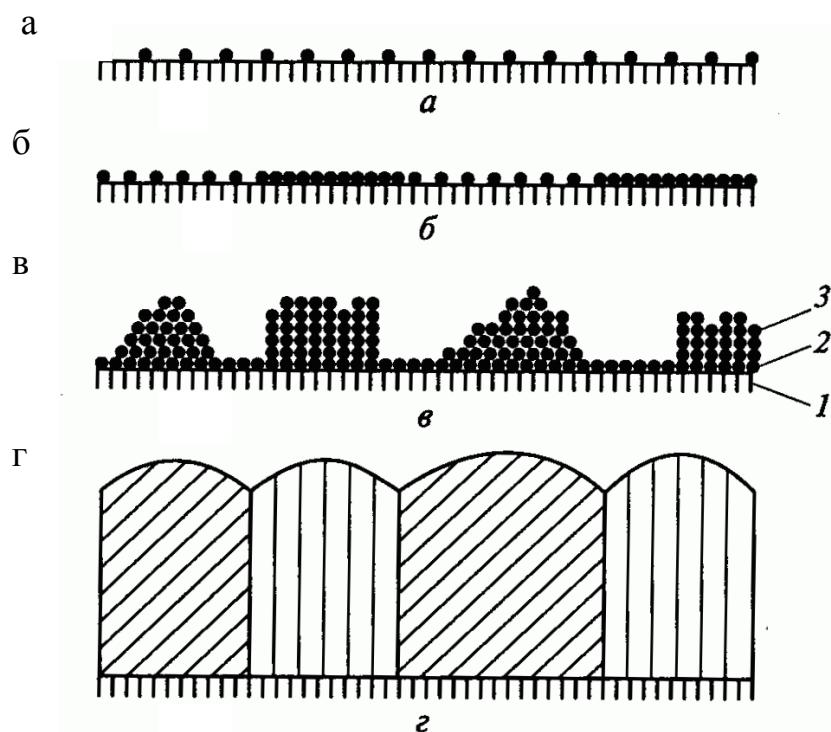


Рис. 2.12. Схема роста пленки по механизму Крастанова – Странского: *а* – адсорбция атомов, *б* – образование двумерных зародышей, *в* – образование пирамид из атомов: 1 – подложка, 2 – монослойное покрытие, 3 – пирамиды; *г* – сплошная поликристаллическая пленка

Слоевое зарождение пленки (т.е. осуществление второго механизма, см. рис. 2.11) происходит, если выполняется соотношение  $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}$ , где  $\sigma_1$  – поверхностная энергия подложки;  $\sigma_2$  – поверхностная энергия пленки;  $\sigma_{12}$  – межфазная энергия границы раздела. Если имеет место обратное соотношение, то предпочтительнее трехмерное (островковое) зародышевобразование, т.е. реализуется первый механизм (см. рис. 2.10).

Третий механизм роста (см. рис. 2.12) может иметь место в системах, где выполняется соотношение  $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}$ , но имеется рассогласование по периодам решетки и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины пленки. Тогда в начале процесса реализуется слоевое зарождение пленки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем островковый рост оказывается предпочтительным, образуются пирамидки и происходит релаксация упругих напряжений.

#### **2.4.3. Магнитные характеристики наноструктурных материалов**

Среди материалов, используемых в промышленности, важную группу образуют ферромагнитные материалы (например, сплавы Fe, Ni, Co). В табл. 2.5 схематично показано изменение характеристик ферромагнетиков под влиянием соответствующих полей с учетом размера зерна. В крупных кристаллах перестройка доменной структуры под влиянием внешнего поля сопровождается гистерезисом (запаздыванием) отклика материала на изменение поля. Размерные пределы, указанные в табл. 2.5, довольно приблизительные. Так, переход от многодоменной к монодоменной структуре для ферромагнетиков (суперпарамагнетизм) происходит примерно при размере частиц 30 нм.

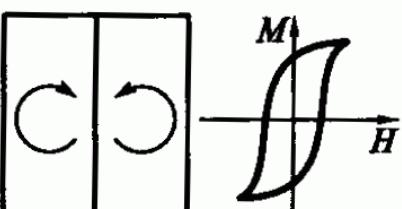
Суперпарамагнетизм проявляется для наночастиц (нанокристаллитов) ферромагнетиков при малом размере зерна. Тогда в пределах каждого зерна существует строгий магнитный порядок, но поскольку энергия тепловых флуктуаций становится сравнимой с энергией поворота магнитного момента зерна как целого, то поведение магнитных моментов отдельных зерен подобно поведению парамагнитного газа атомов или молекул. Суперпарамагнетизм частиц железа наблюдается при размере кристаллитов начиная с 23 нм; для сплава  $Fe_{0,4}Co_{0,6}$  и игольчатых частиц  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  начиная с 28 нм и 40 нм соответственно.

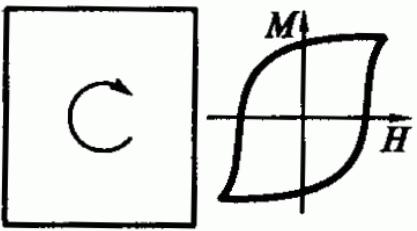
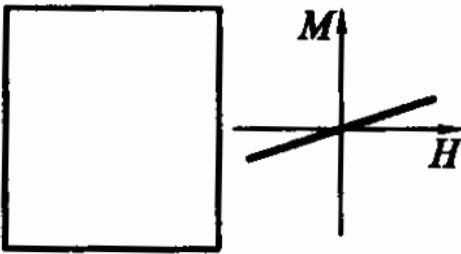
В последние годы благодаря изучению свойств наноматериалов, полученных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния,

японскими учеными был открыт новый класс магнитомягких материалов с высоким уровнем статических и динамических магнитных свойств по сравнению с аналогичными по назначению кристаллическими и аморфными сплавами. Это сплавы на основе Fe – Si – В с небольшими добавками Nb, Cu, Zr и некоторых других переходных металлов (например, Finemet). После закалки из расплава эти сплавы аморфны, а оптимальные параметры достигаются после частичной кристаллизации при температуре 530 – 550°C, когда выделяется упорядоченная фаза Fe – Si (18 – 20) % с размером частиц около 10 нм. Объемная доля наночастиц в аморфной матрице составляет 60 – 80 %. Сплавы обладают низкой коэрцитивной силой (5 – 10 А/м) и высокой начальной магнитной проницаемостью при малых потерях (200 кВт/м<sup>3</sup>) на перемагничивание, что обеспечивает их широкое применение в электротехнике и электронике в качестве трансформаторных сердечников, магнитных усилителей и импульсных источников питания, а также в технике магнитной записи и воспроизведения и т.д., обеспечивая значительную миниатюризацию этих устройств и стабильную работу в широком диапазоне частот и температур. Мировой выпуск таких сплавов оценивается на уровне 1000 т в год.

Таблица 2.5

**Влияние размера зерна (по порядку величины)  
на свойства ферромагнетиков**  
( $H$  – напряженность магнитного поля,  $M$  – намагниченность)

Размер зерна, нм	Размер зерна, нм
1000	<p><b>Многодоменная структура</b></p> 

100	<b>Однодоменная структура</b> 	1	<b>Парамагнетик</b> 
-----	--	---	---

Широкое распространение получают и нанокристаллические магнитотвердые материалы на основе  $Fe - Nd - B$  и  $Fe - Sm - N$ , получаемые преимущественно методами механохимического синтеза. Высокие значения коэрцитивной силы (2000 кА/м) и магнитной энергии обеспечивают их эффективное применение для изготовления постоянных магнитов небольших размеров, что важно в целях миниатюризации во многих областях техники.

Другие электронные свойства наноматериалов (удельное электросопротивление, теплоемкость и т.д.) отличаются от свойств крупнокристаллических материалов того же состава. Причина в том, что характерная длина, определяющая эти свойства (длина свободного пробега электронов), для данного материала оказывается **больше**, чем размер зерна.

#### 2.4.4. Механические свойства

В наноструктурном состоянии точно также, как и в субмикрокристаллическом состоянии, материалы имеют высокую твердость и прочность. Например, в случае многослойных пленок  $TiN - NbN$  и  $TiN - ZrN$  твердость по мере увеличения дисперсности структуры растет, достигая при толщине пленки порядка 10 нм значений, близких к твердости алмаза. Увеличение твердости металлических наноматериалов может составлять 600 % по сравнению с крупнозернистым состоянием; для хрупких объектов такое увеличение несколько ниже, но довольно значительно: до 200 – 300%.

Если твердость закономерно увеличивается с уменьшением размера зерна, то о прочности и пластичности нельзя судить столь однозначно. Если для структуры образцов характерны многочисленные несплошности и поры, которые выступают в роли надрезов и провоцируют зарождение трещин, то произойдет резкое снижение механических свойств. В том случае, когда пористости удается избежать, прочность материала в наноструктурном состоянии выше, чем у крупнозернистого. При анализе размерных зависимостей средний размер кристаллитов не всегда точно описывает структуру и во многих случаях следует принимать во внимание распределение зерен по размерам. Присутствие нескольких крупных зерен может значительно повлиять на механические свойства наноматериалов.

При повышении температуры в наноструктурных материалах, также как и в ультрамелкозернистом состоянии, наблюдается явление сверхпластичности. Существенным отличием от ультрамелкозернистого состояния является то обстоятельство, что в наноструктурном материале размер зерна слишком мал для генерации дислокаций и деформация осуществляется без участия дислокаций, за счет разворота и перемещения зерен друг относительно друга.

В табл. 2.7 приведено сравнение свойств никелевой ленты в крупнозернистом состоянии, полученном по традиционной технологии, и в нанокристаллическом состоянии, полученном методом импульсного электроосаждения. Эта лента благодаря высоким параметрам прочности, пластичности, усталостным и антикоррозионным характеристикам, низкому износу широко применяется для плакирования поверхностей парогенераторной аппаратуры атомных станций и различных изделий, например добывающих отраслей.

Для ленты с размером зерна  $L$  около 100 нм при высокой прочности наблюдается вполне приемлемый уровень пластичности (относительное удлинение около 15 %). Снижение пластичности для лент с размером зерен  $\sim 100$  нм можно объяснить наличием небольшого количества пор. Для ленты с

размером зерна  $L$  около 10 нм, имеющих более высокие показатели прочности и твердости, пластичность практически отсутствует. Отметим, что характерный масштаб устойчивости дислокаций, ниже которого наличие дислокаций маловероятно, для никеля составляет примерно 10 нм.

Значение модулей упругости для наноматериалов совпадает со значением для обычных крупнокристаллических образцов, если доля поверхностей раздела в объеме образца не очень велика ( $L$  около 100 нм). При размере кристаллитов  $L < 10$  нм, когда объемная доля границ составляет десятки процентов, значение упругих модулей начинает уменьшаться вплоть до значений, характерных для аморфных веществ (известно, что модули упругости аморфных веществ меньше, чем кристаллических).

Условия эксплуатации изделий из наноматериалов предполагают в большинстве своем (за исключением случая ударных и знакопеременных нагрузок) схему сжимающих напряжений, т.е. снижение пластических характеристик оказывается не катастрофичным. В общем случае повышение твердости влечет за собой повышение износостойкости изделий.

Таблица 2.7

**Механические свойства обычной и наноструктурной никелевой ленты при комнатной температуре**

Характеристика	Крупнокристаллический материал	Нанокристаллический материал	
		$L \sim 100$ нм	$L \sim 10$ нм
Предел текучести, МПа	103	690	900
Предел прочности, МПа	403	1100	2000
Относительное удлинение, %	50	15	1
Модуль упругости, ГПа	207	214	204
Твердость по Виккерсу, ГПа	1,4	3,0	6,5
Усталостная прочность, МПа ( $10^8$ циклов на воздухе)	241	275	-
Износ, $\text{мкм}^2$ (в сухом воздухе)	1330	-	7,9
Коэффициент трения	0,9	-	0,5

#### **2.4.5. Перспективы применения наноструктурных материалов**

Конструкционные машиностроительные наноматериалы общего назначения пока еще не получили широкого распространения. Применительно к порошковым консолидированным наноматериалам это связано главным образом, с трудностью сохранения наноструктуры при их спекании. Тем не менее, можно отметить ряд положительных моментов. Например, высокопрочные ( $\sigma_B = 1,4$  ГПа) алюминиевые сплавы  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  были получены из распыленных аморфных порошков путем горячего (при  $400^{\circ}C$ ) прессования при давлении 1,2 ГПа. Размер зерна составлял 30 – 100 нм, относительное удлинение около 1 %. Циркониевые сплавы с добавками Al, Ni, Ag, Cu, полученные контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, также продемонстрировали высокие механические свойства при испытании на растяжение и на сжатие с удовлетворительными пластическими характеристиками.

Наноматериалы могут рассматриваться как перспективные для изготовления низко- и высокотемпературных узлов трения, многофазные оксидные нанокомпозиты рассматриваются как перспективные жаропрочные материалы для газотурбинной техники.

Условия эксплуатации изделий из наноматериалов в инструментальной промышленности, а также в других областях общего и специального машиностроения предполагают в большинстве случаев (за исключением ударных и знакопеременных нагрузок) схему сжимающих напряжений, т.е. снижение пластических характеристик здесь не так катастрофично. В общем случае повышение твердости влечет за собой увеличение износостойкости режущего инструмента и узлов трения в антифрикционных и фрикционных изделиях. Высокими эксплуатационными свойствами обладают материалы из нанокристаллов алмаза или нанокристаллический гексанит на основе нитрида бора, получаемый методом высоких давлений в сочетании с нагревом. Эти сплавы используются для чистовой обработки резанием или, например, для изготовления сверл в автоматических линиях автомобильной

промышленности, что обеспечивает сокращение простоев конвейеров при переналадках.

В связи с высокими показателями твердости и трещиностойкости нанокристаллические твердые сплавы считаются также перспективными для изготовления бурового инструмента, в частности, предназначенного для глубоководной морской нефтеразведки.

Наноструктурные карбидные, нитридные и боридные пленки уже давно используются во многих странах в промышленном масштабе в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающем инструменте, что повышает рабочий ресурс последнего в несколько раз. В качестве примера можно привести следующие данные: обрабатываемый материал – легированная сталь твердостью 38 HRC; скорость резания 385 м/мин; подача 0,2 мм за 1 оборот. Для этого материала рабочий ресурс резца без покрытия составлял 7 мин; резца, покрытого Ti(C, N) – 53 мин; резца, покрытого многослойной пленкой (Ti, Al, Y)N/VN – 141 мин.

В странах Западной Европы доля многослойных покрытий в общем количестве покрытий на инструменты составляет около 10 – 15 %.

Устройства для записи информации (головки, носители, диски и т.д.) – важная область применения магнитных наноматериалов. Легкость воспроизведения, устойчивость при хранении, высокая плотность записи, невысокая стоимость – вот лишь некоторые из предъявляемых требований к этим системам. Гигантский магниторезистивный эффект, проявляющийся в многослойных магнитно/немагнитных пленках типа Fe/Cr и Co/Cu, оказался очень полезным для эффективной записи информации. Этот эффект используется при регистрации очень слабых магнитных полей в считающих головках дисководов магнитных дисков, что позволило значительно повысить плотность записи информации и увеличить скорость считывания. В последние десять лет плотность хранения информации ежегодно удваивается.

Ограничение на применение нанокристаллических ферромагнетиков для записи информации по мере миниатюризации накладывает переход в

суперпарамагнитное состояние, в этом случае тепловые колебания начинают оказывать размагничивающее влияние на вектор намагниченности малых кристаллитов. В качестве альтернативы могут выступать многослойные антиферромагнитные структуры с плотностью записи  $5,4 \text{ Гбит}/\text{см}^2$ , например, два слоя сплава Co – Pt – Cr – В, разделенные прослойкой рутения. Толщина промежуточного слоя Ru – три атомных слоя; размер кристаллитов в основных слоях 8,5 нм. В Японии предложено использовать дополнительный подслой Co – Ru – Co и сообщается, что плотность записи с этим случае может быть повышена до  $50 \text{ Гбит}/\text{см}^2$ .

## 2.5. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп был предложен Г. Биннигом и Х. Рорером в 1981 г. (эта работа в 1986 г. была удостоена Нобелевской премии).

Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) довольно прост, но кардинально отличается от всех предшествующих методик, применявшимся в физике поверхности. Тонкое металлическое острое, смонтированное на электромеханическом приводе, который обеспечивает перемещения по X, Y, Z, служит зондом для исследования участков поверхности образца (рис. 2.13, a). Когда такое острое подводится к поверхности на расстояние  $\leq 1 \text{ нм}$ , то при приложении между острием и образцом небольшого напряжения смещения V (от 0,01 до 10 В), через вакуумный промежуток  $\delta_z$ , начинает протекать туннельный ток  $I$  порядка  $10^{-9} \text{ А}$ . Полагая, что электронные состояния (орбитали) локализованы на каждом атомном участке, при сканировании поверхности образца в направлении X и/или Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах: измеряя туннельный ток и поддерживая расстояние  $\delta_z$  от острия до поверхности образца или измеряя