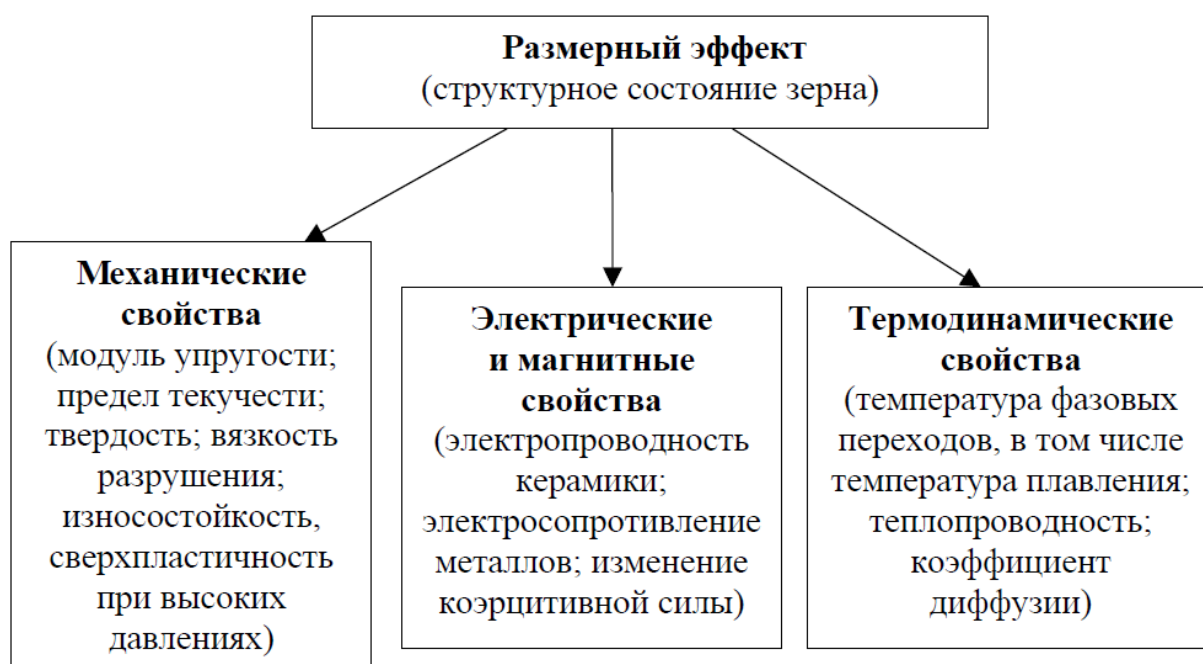


## Размерный эффект и физико-механические свойства



### Механические свойства

Формирование нанокристаллических структур приводит к изменению свойств по сравнению с массивными аналогами, в частности, к значительному повышению механических характеристик нанокристаллических материалов, среди которых, в первую очередь, необходимо отметить необычайно высокую твердость. Так как твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела, например, алмаза, то существует пропорциональная связь между твердостью и пределом текучести материала ( $\sigma_y$ ). Исторически именно предел текучести материала был первым детально проанализирован на его размерную зависимость, в результате чего получено соотношение, называемое законом Холла–Петча:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y D^{-n}$$

где  $\sigma_0$  – внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокации;  $k_y$  – коэффициент, связанный с проницаемостью границы зерна движению

дислокаций;  $D$  – размер зерна; величина  $n$  изменяется от  $1/2$  (классический закон Холла–Петча) до значений, лежащих в интервале  $1/4 – 1$ . Считается, что каждому значению показателя степени  $n$  соответствует характерный механизм взаимодействия дислокаций с границами зерен. При размерах зерен, превышающих  $10^{-6}$  м, для металлов и сплавов наблюдается достаточно хорошее выполнение классического закона с показателем  $n = 1/2$ .

Идея повышения твердости материалов за счет придания им наноструктурного состояния на самом деле оказалось не такой уж простой. Проведенные исследования твердости материалов в зависимости от размеров зерен выявили аномальную зависимость, а именно снижение твердости с уменьшением размера зерна. На рис. 1. приведена схема изменения твердости, предел текучести при уменьшении размера зерна до критического размера (около 10 нм). При уменьшении размера зерен до 7 нм и ниже вместо повышения твердости наблюдается обратный эффект Холла–Петча, т.е. имеет место разупрочнение с уменьшением размера зерна.

Природа экстремальной зависимости показателя прочности нанокристаллических тел от размера зерен оказалась довольно сложной. Чтобы ее понять, необходимо учитывать специфику механизма деформирования наноструктурных материалов, а именно – взаимное проскальзывание зерен по границам (иногда называемое ротационным разупрочнением), которое носит не дислокационный характер.

Критичность достижения размера зерна порядка 10 нм для работы дислокационного источника подтверждается данными высокоразрешающей электронной микроскопии.

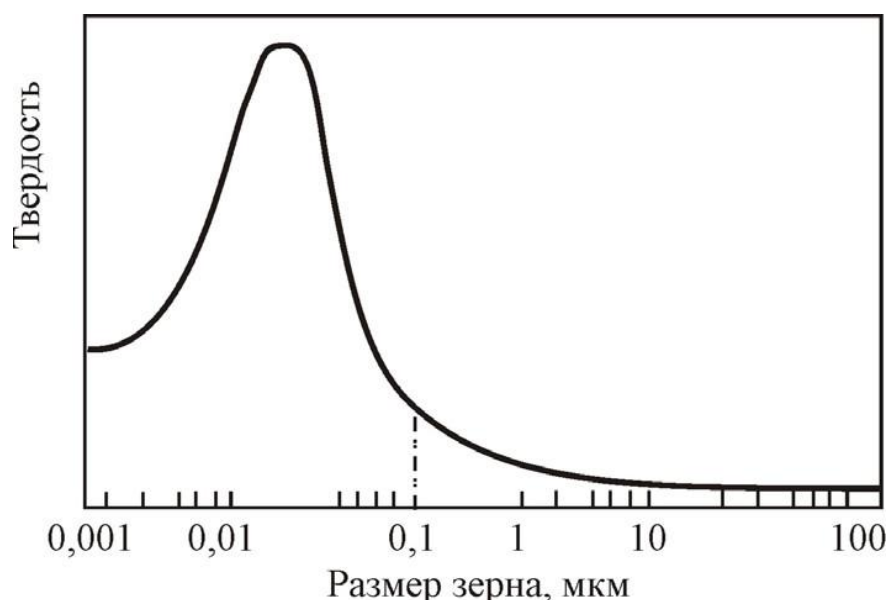


Рис. 1. Схема изменения твердости, предела текучести при уменьшении размера зерна

В кристаллитах с размером  $d < 10$  нм отсутствуют дислокации, а зернограничная фаза близка по структуре аморфной.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты изменения механических свойств металлов в зависимости от размеров зерна.

Таблица 1

Механические свойства обычного и нанокристаллического никеля

Свойства	Обычный, 10 мкм	Нано-Ni	
		100 нм	10 нм
Прочность, МПа (25° С)	103	690	> 900
Предельная прочность на растяжение, МПа (25° С)	403	1100	> 2000
Твердость по Викерсу, кг/мм <sup>2</sup>	140	300	650

Прочность нанокристаллических материалов при растяжении в 1,5 – 2 раза выше, чем у крупнозернистых аналогов. Однако было замечено падение

твердости с уменьшением размера зерна ниже некоторого критического размера, что, вероятнее всего, связано с увеличением доли тройных стыков границ зерен.

Для больших зерен рост прочности и твердости при уменьшении их размера обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций. При малых наноразмерных зернах рост прочности происходит благодаря низкой плотности имеющихся дислокаций и трудности образования новых. На рис. 2. представлено соотношение между прочностью и пластичностью для сталей.

Таблица 2

Изменение механических свойств в зависимости от размеров зерна

Материал	Размер зерна, мкм	T, °C	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение до разрушения, %
Титановый сплав VT1-00	50	20	380	29
	0,1		730	18
Титановый сплав VT6	10	20	1050	9
	0,4		1300	7
	10	600	585	46
	0,4		200	200
Титановый сплав VT8	5	20	1050	45
	0,06		1400	53
Никелевый сплав RSR Rene 80	100	20	375	30
	0,2		850	33
Сплав Al-Mg-LiSc-Zr	10	20	450	5
	0,2		600	6
Сталь Fe-25%Cr-0,2%Ti-0,12C	50	20	485	26
	0,2		730	17

Нанокристаллическая сталь 12X18H10T обладает хорошим соотношением прочности и пластичности. В отдельных случаях низкая пластичность нанокристаллических материалов вызывается, по-видимому, сложностью образования, размножения и движения дислокаций, а также наличием пор, микротрещин и включений в этих материалах. Износостойкость

алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно выше, чем крупнозернистых (рис. 3).

Такие хрупкие материалы, как интерметаллиды, становятся пластичными при уменьшении размеров зерен ниже критических размеров, что можно объяснить наличием специфических механизмов зарождения и распространения микротрещин. Итак, наноразмерные структуры материалов открывают уникальные возможности для получения нового уровня свойств: высокой прочности, твердости, износостойкости при достаточно высокой пластичности.

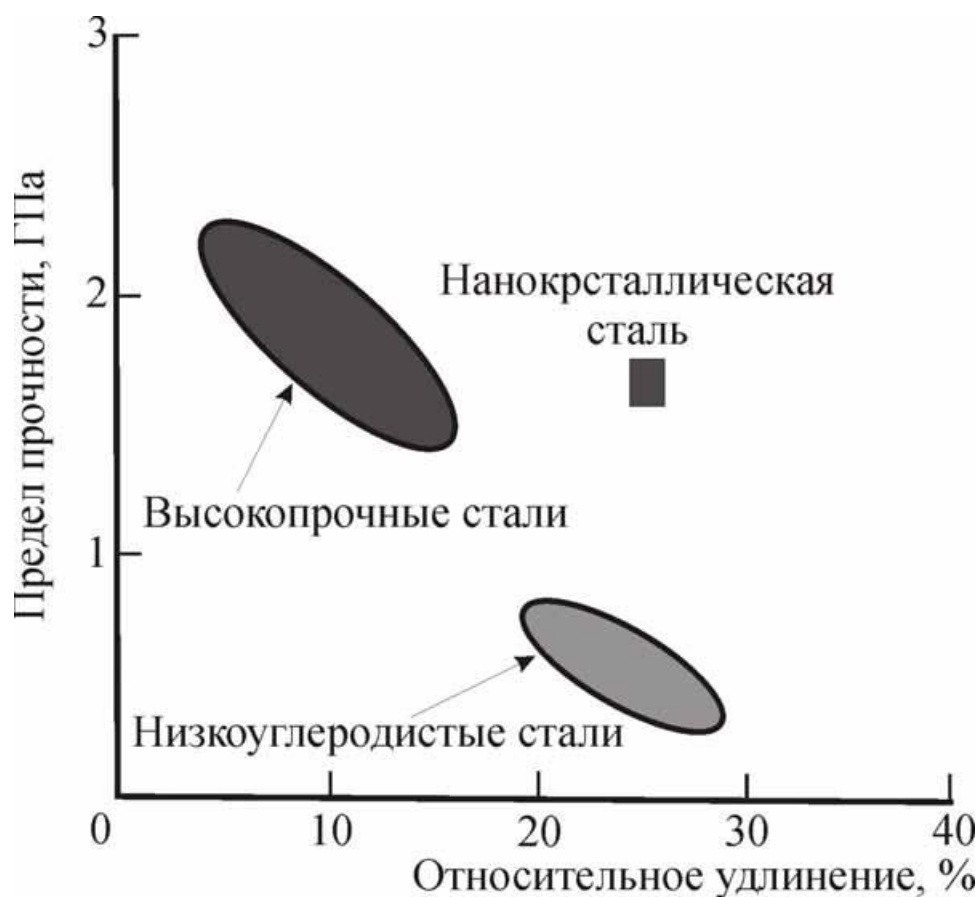


Рис. 2. Блок-схема изменения механических свойств различных материалов.

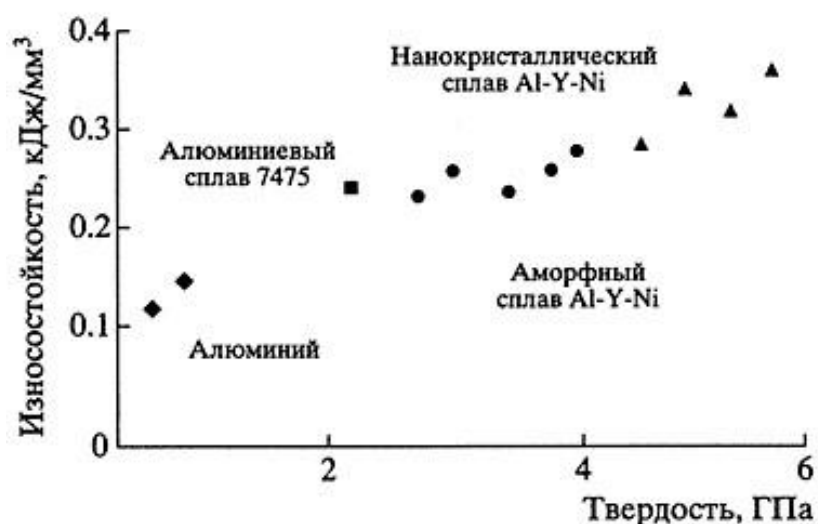


Рис. 3. Износостойкость алюминиевых сплавов

Результаты изучения влияния температуры отжига на структуру и свойства нанообразцов  $Ni_3Al$  показывают, что рост зерен сопровождается изменением физико-механических свойств, однако при этом меняются и другие параметры структур (внутреннее микрорискажение, степень порядка и др.).

Установление соответствующих размерных закономерностей открывает возможности перехода к новому поколению материалов, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров и формы составляющих их структурных элементов. Эти особенности также можно использовать при создании элементов приборных устройств.

### Термодинамические свойства

Что касается особенностей термодинамических свойств и фазовых равновесных состояний, то на этот счет определенного однозначного толкования нет. Для частиц размером более 10 нм традиционные понятия о поверхностной энергии более применимы. Однако в случае размеров 1 – 10 нм общие закономерности изменения термодинамических свойств требуют отдельного уточнения, а при размерах менее 1 нм вся частица приобретает свойства поверхностного слоя и требует специального подхода.

В первом приближении эти соображения применимы для термодинамики консолидированных наноматериалов. Уменьшение межатомных расстояний может достичь критической величины, при которой осуществляется фазовый переход, связанный с перестройкой кристаллической решетки. В табл. 3 приведены некоторые данные о фазовых переходах в оксидных системах, обусловленные размерным эффектом. Здесь используются следующие обозначения структуры фаз: М – моноклинная; Т – тетрагональная; С – кубическая; О – орторомбическая.

Таблица 3

Влияние размеров частиц на фазовые переходы в оксидных веществах

Вещество	Фазовый переход	Структурное состояние	Критический размер, нм
ZrO <sub>2</sub>	М – Т	Порошок	30
	Т – С	Порошок	20
BaTiO <sub>3</sub>	Т – С	Порошок	100 – 120
	Т – С	Керамика	40 – 50
PbTiO <sub>3</sub>	Т – С	Порошок	90 – 100
	Т – С	Керамика	8 – 12
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	О – С	Порошок	8 – 10

Что касается влияния размера частиц на температуру плавления твердых тел, то термодинамические оценочные расчеты, проведенные Андриевским Р. А., показали, что размерный эффект должен обеспечить относительное снижение эвтектической температуры. В табл. 4 приведены данные о снижении эвтектической температуры в зависимости от дисперсности одного из компонентов для систем TiC-TiB<sub>2</sub> и TiN-TiB<sub>2</sub>.

Для крупнокристаллических образцов TiC-TiB<sub>2</sub> эвтектическая температура  $TE = 2790$  К, для TiN-TiB<sub>2</sub> соответственно  $TE = 2870$  К. Оценочный характер расчетов показывает, что существенное различие наблюдается при размере зерен дисперсного компонента в несколько десятков нанометров.

Изменение эвтектической температуры  
для псевдобинарных систем TiC-TiB<sub>2</sub> и TiN-TiB<sub>2</sub>

Размер кристаллов, нм	TiC(TiN)-TiB <sub>2</sub> (дисперсность)	TiB <sub>2</sub> -TiC(TiN) (дисперсность)
200	45	35
100	90	70
20	450	350
10	900	700

Одной из характеристик материалов является теплопроводность, которая чувствительна к изменению структурных, в том числе и размерных факторов. Теплопроводность, как известно, складывается из электронной и решеточной составляющей. Для металлоподобных материалов первая составляющая является преобладающей, а для полупроводников и диэлектриков перенос тепла осуществляется за счет фононов. При этом уменьшение размера структурных элементов значительно снижает теплопроводность нанометалла за счет рассеяния электронов на межзеренных границах. Например, теплопроводность нанокристаллического серебра с размером зерен порядка 20 – 47 нм в 3,5 – 4 раза ниже таковой для крупнокристаллического серебра.

### Электрические свойства

Электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фононах, дефектах структуры и примесях. Значительное повышение удельного электросопротивления  $\rho$  с уменьшением размера структурного элемента отмечено для многих металлоподобных наноматериалов (Cu, Pd, Fe, Ni, Ni-P, Fe-Cu-Si-B, Ni-Al, нитридов и боридов переходных металлов и др.). Причиной являются повышение роли дефектов, а также особенности фононного спектра.

Практически для всех металлоподобных наноматериалов характерно большое остаточное электросопротивление при  $T \approx 1 - 10$  К и малое значение



температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭ). Заметное изменение электросопротивления возникает при  $L \leq 100$  нм.

Оценки показывают, что удельное электросопротивление на межзеренной границе составляет  $\rho_{г.м.} \sim 3 \times 10^{-12}$  Ом $\times$ см и является практически одинаковым для нано- и крупнокристаллических материалов. Таким образом, электрическое сопротивление наноматериала можно рассчитать по формуле:

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_{г.м.} (S/V),$$

где  $\rho_0$  – электросопротивление монокристаллического материала с заданным содержанием примесей и дефектов;  $S$  – площадь межзеренных границ;  $V$  – объем.

Для определения электросопротивления также важен учет пористости, содержания примесей и других факторов.

Электросопротивление тонких пленок зависит от рассеяния электронов внешними поверхностями, от топографии, особенности структуры.

Важную роль играют толщина пленки и размер структурного элемента, нормированные на длину свободного пробега.

При исследовании сверхпроводимости наноматериалов на примере тугоплавких соединений (NbN, VN, TiN, NbCN) было отмечено существенное влияние размера частиц на критическое магнитное поле, замечено понижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

В полупроводниках, как отмечалось ранее, уменьшение размера частиц приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до уровня диэлектриков (например, для GaAs). Также на свойства полупроводников влияют многие факторы (природа и повышение числа сегрегаций на поверхностях раздела, изменение в отклонении от стехиометрии, совершенство межзеренных границ и др.).

Поэтому зависимость электросопротивления и диэлектрической

проницаемости от размера структурного элемента может быть неоднозначной.

Интересны свойства гибридных материалов на основе нанокomпозиций. Например, для непроводящей матрицы с металлическими наночастицами наблюдается резкое повышение проводимости при определенном процентном содержании проводящего компонента, что обусловлено либо барьерным переходом, либо, преимущественно, туннелированием (прыжковым переходом).

Для термоэлектрических наноматериалов характерно повышение добротности. Учет нарастающего влияния квантовых эффектов (осцилляции и др.) на проводимость наноструктур особенно важен при проектировании таких устройств, как: нанодиоды, нанотранзисторы, нанопереключателИ и т.п.

### **Магнитные свойства**

Магнитные характеристики также являются чувствительными к критическому размеру структурного элемента и в настоящий момент активно исследуются. Наибольшее внимание привлечено к магнитным свойствам малых частиц хорошо известных ферромагнетиков: железа, никеля и кобальта.

Необходимо дать ответ на вопрос: остаются ли неизменными такие свойства, как коэрцитивное поле  $H_c$ , магнитная анизотропия  $K$ , начальная магнитная проницаемость  $\mu$ , температура Кюри  $T_C$  и другие, если объем ферромагнетика уменьшается до ничтожно малой величины, равной  $10^3 - 10^4$  атомов? Какое минимальное число атомов ферромагнетика, например железа или кобальта, надо собрать вместе, чтобы у частицы появились ферромагнитные свойства?

Прежде чем перейти к обсуждению ферромагнитных свойств малых частиц, рассмотрим физический смысл используемых терминов «температура Кюри» и «магнитная анизотропия». Как известно, ферромагнитное состояние металлов и сплавов возникает в результате действия сил электростатической природы, приводящих магнитные моменты атомов в упорядоченное состояние.

При этом образуются домены – области с параллельным расположением магнитных моментов атомов. При нагревании ферромагнетика тепловое движение атомов постепенно начинает влиять на упорядоченное расположение атомных магнитных моментов и при некоторой температуре полностью его разрушает. Температура, при которой полностью разрушается упорядоченность ориентации магнитных моментов внутри доменов, получила название температуры Кюри в честь выдающегося французского ученого-физика Пьера Кюри. Выше  $T_c$  упорядоченное расположение магнитных моментов отсутствует и ферромагнитное состояние сменяется парамагнитным.

Перейдем к рассмотрению понятия магнитной анизотропии. Представим, что имеется монокристаллический образец такого ферромагнетика, как железо. Вследствие упорядоченного расположения атомов в монокристалле его магнитные свойства сильно зависят от направления приложенного к образцу внешнего магнитного поля. Эксперименты показали, что для монокристалла железа существуют два выделенных (в отношении магнитных свойств) направления: вдоль одного кристалл намагничивается легче всего (ось легкого намагничивания), вдоль другого – труднее всего (ось трудного намагничивания). Это явление называется магнитной анизотропией. Константа анизотропии  $K$  представляет собой разность энергий, которые затрачиваются на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания. Значение  $K$  для железа при комнатной температуре составляет  $4,2 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>.

Когда объем магнитного материала уменьшается, магнитный порядок претерпевает значительные изменения. Концептуально это может быть понято как возрастание неопределенности механического момента  $p$  и энергии электрона в некоторой области пространства  $d$ . Вспомним, что электрон является носителем спинового и орбитального магнитных моментов. Область существования ферромагнитного состояния уменьшается согласно соотношению Гейзенберга  $\Delta p = \hbar/d$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка.

При малых  $d$  энергия является неопределенной, что приводит к

размыванию дальнего магнитного порядка. Для железа магнитный порядок должен разрушаться при  $d = 1$  нм.

Что показывают экспериментальные результаты по изучению ферромагнитных свойств малых частичек железа, никеля и кобальта? Обнаружено, что переход в парамагнитное состояние зависит от размера частиц и температуры. Ферромагнетизм исчезает при размерах частичек железа и никеля около 6 – 7 нм. Ниже этих размеров они становятся парамагнитными. Частичка железа размером 6 нм переходит в ферромагнитное состояние только при  $T_c = 170$  К. Для сравнения: массивные образцы железа имеют температуру Кюри  $T_c = 1090$  К.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что диаметр частиц, при котором дальний магнитный порядок нарушается, значительно превышает оценки, вытекающие из соотношений Гейзенберга (для железа  $d = 1$  нм). Следует, однако, отметить, что эти оценки сближаются, если учесть, что при уменьшении размеров частиц значительная часть атомов оказывается на поверхности. Так, для частиц диаметром 2,5 нм более 50 % всех атомов лежат на поверхности (предполагается, что поверхность покрывается двумя слоями атомов). Коэрцитивное поле  $H_c$  наночастиц также зависит от размера. На рис. 4, взятом из, видно, что кристаллы размером 4 нм имеют почти нулевые значения  $H_c$ .

Можно сказать, что такие низкие значения коэрцитивного поля обусловлены влиянием тепловых эффектов, которые переводят магнитный порядок в парамагнитное состояние. Максимальное значение  $H_c$  для нанокристаллических ферромагнетиков наблюдается тогда, когда частица является однодоменной. Экспериментальные данные и теоретические оценки почти совпадают и показывают, что для железа при комнатной температуре значение  $H_c$  максимально при размерах кристалликов 20 – 25 нм. Отсюда следует, что нанокристаллические ферромагнетики являются перспективными материалами для запоминающих устройств с высокой информационной плотностью.

В 1988 году впервые было показано, что при нанометровых размерах зерен и случайной ориентировке их между собой сплав железа с кремнием имеет нулевую магнитную анизотропию. Отсутствие анизотропии, как известно, приводит к значительному росту начальной магнитной проницаемости, как на низких, так и на высоких частотах. Чуть позже (1991 год) был получен сплав  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  (цифры показывают атомные проценты каждого элемента в сплаве) с размером зерна 10 – 20 нм. Этот сплав также имеет низкое коэрцитивное поле ( $H_c = 0,58 \text{ А/м}$ ), высокую начальную проницаемость ( $\mu = 105$ ) и индукцию насыщения ( $B_s = 1,25 \text{ Тл}$ ).

При этом не совсем понятны закономерности изменения магнитной восприимчивости в зависимости от размера кристаллитов для диа- и парамагнетиков, однако для материалов с высокой концентрацией деформационных дефектов отмечается ее повышение. В связи с тем, что магнитные свойства существенно зависят от расстояния между атомами, естественно предположить, что намагниченность насыщения  $I_s$ , температура Кюри  $T_c$  и другие параметры ферромагнитного состояния наноматериалов будут меняться по сравнению с крупнокристаллическими объектами.

Так, значение  $I_s$  для нанокристаллического Fe ( $L = 6 \text{ нм}$ ) на 40 % ниже.

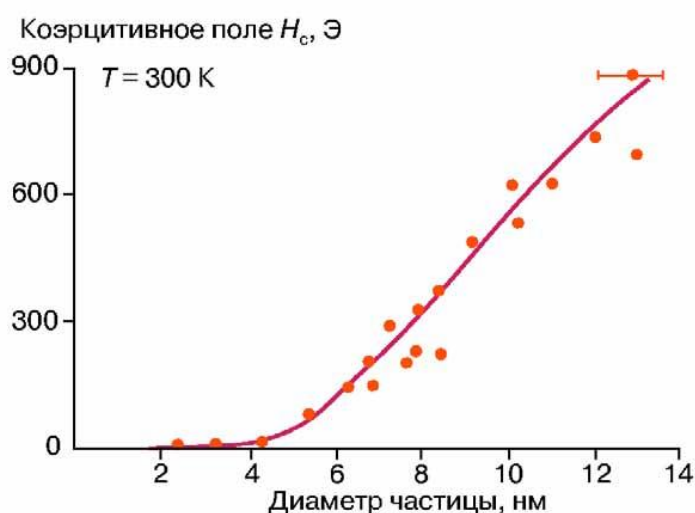


Рис. 4. Изменение коэрцитивного поля в зависимости от диаметра частиц

Суперпарамагнетизм проявляется для наночастиц (нанокристаллов) ферро-, ферри-, и антиферромагнетиков в случаях, когда энергия тепловых флуктуаций становится сравнимой с энергией поворота магнитного момента частиц. В табл. 5 схематично показано изменение характеристик различных ферроиков под влиянием соответствующих полей с учетом дисперсности.

Коэрцитивная сила  $H_c$  различных магнитомягких материалов немонотонно зависит от размера кристаллитов. До 40 – 70 нм она возрастает.

В области 40 – 70 нм имеет плоский максимум, а затем убывает при дальнейшем уменьшении размера кристаллитов. Вообще, оптимальные характеристики ( $\min H_c$ ,  $\max$  магнитной проницаемости  $\mu = B/H$  и индукции насыщения  $B_s$ ) магнитомягких материалов реализуются при размере кристаллитов менее 20 нм.

Гигантским магнитно-резистивным эффектом обладают многослойные пленки (сверхрешетки), состоящие из чередующихся нанослоев ферромагнитного и немагнитного материалов (Fe/Cr, Co/Cu, Ni/Ag и др.), а также порошковых наноконпозиций такого состава.

При приложении магнитного поля к этим наноструктурам наблюдается значительное уменьшение электросопротивления по сравнению с однородными аналогичными материалами. Также для магнитных сверхрешеток и магнитотвердых материалов при уменьшении толщины пленок и размеров кристаллитов может наблюдаться переход в суперпарамагнитное состояние, сопровождаемое нарушением магнитного порядка (снижением магнитных характеристик).

Влияние размерного фактора на характеристики ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков

Размер кристаллитов, нм	Ферромагнетики	Сегнетоэлектрики	Сегнетоэластики
1000	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>	<p>Многодоменная структура</p>
100	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>	<p>Однодоменная структура</p>
10	<p>Суперпарамагнетик</p>	<p>Суперпараэлектрик</p>	<p>Суперпараэластик</p>
1	<p>Парамагнетик</p>	<p>Параэлектрик</p>	<p>Параэластик</p>

У антиферромагнетиков типа CuO и NiO в наносостоянии зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля имеет характерный для ферромагнетиков вид, т.е. обнаруживаются гистерезисные свойства.

Помимо этого магнитным материалам присущ магнитокалорический эффект, состоящий в упорядочивании магнитных спинов внедренных магнитных частиц в структуру немагнитной или слабомагнитной матрицы

вдоль направления приложенного магнитного поля.

Увеличение твердости и прочности наноматериалов, изменение пластичности, упругих характеристик, стабильности, каталитических и диффузных свойств известно и изучается в настоящее время. Эти особенности также можно использовать при создании элементов приборных устройств.

Установление соответствующих размерных закономерностей открывает возможности перехода к новому поколению материалов, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров и формы составляющих их структурных элементов.