

Глава I

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОМАТЕРИАЛАХ

Благодаря разнообразным приемам нанотехнологии и новым методам изучения структуры и состава (см. *Приложение 2*), спектр материаловедческих исследований значительно расширился и качественно видоизменился, что можно проиллюстрировать следующими примерами:

- при выявлении влияния особенностей структуры на свойства существенно увеличился диапазон размеров и ряд форм кристаллитов (включений, блоков и т. д.);
- практически снялись ограничения по составу отдельных компонентов наноструктуры (т. е. появилась возможность изучения любых композитов);
- обнаружилось значительное влияние характеристик поверхностей раздела на свойства наноматериалов;
- большое распространение получили методы компьютерного моделирования.

Все перечисленное дало возможность углубить имеющиеся представления в области основных аспектов наноструктурного материаловедения — проблемы *размерных эффектов* и проблемы *стабильности наноструктур*. Изложенные далее результаты в основном базируются на обзорах [I.1–I.4] и некоторых новых данных.

I.1. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах наноматериалов

Проблема размерных эффектов (т. е. влияния характерных размеров зерен, частиц, фазовых составляющих, пор на свойства мате-

риалов и веществ) охватывает практически все разновидности наноматериалов (консолидированные объекты, нанопорошки и наночастицы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, нанопористые структуры, нанотубулярные объекты, катализаторы, супрамолекулярные структуры, наностекла и др.).

Размерные эффекты давно изучаются в химии, физике и материаловедении. Хорошо известны формулы Лапласа (I.1), Томсона (I.2, I.3, I.5), Толмена (I.4), Холла–Петча (I.6), Набарро–Херринга–Кобла (I.7) и Пинеса (I.8), связывающие влияние радиуса поры (частицы, r) с капиллярным давлением (P), давлением насыщенного пара (p), растворимостью (C), поверхностной энергией (σ) и поверхностной энергией на плоской поверхности (σ_0), а также между проводимостью (λ), твердостью и прочностью (H , σ_f), скоростью ползучести ($\dot{\epsilon}$) и коэффициентом вязкости (η) с толщиной пленок (h) и размером зерен (кристаллитов)(L):

$$P = 2\sigma_0/r; \quad (I.1)$$

$$p(r) = p_0 \exp\left[\frac{2\Omega\sigma_0}{rkT}\right]; \quad (I.2)$$

$$C = C_0 \exp\left[\frac{2\Omega\sigma_0}{rkT}\right] \quad (I.3)$$

$$\sigma(r) = \frac{\sigma}{1+2\delta/r}; \quad (I.4)$$

$$\lambda = 0,5\lambda_0 f [\ln(1/f) + 1,5]; \quad (I.5)$$

$$H(\sigma_f) = H_0(\sigma_{f0}) + AL^{-0,5}; \quad (I.6)$$

$$\dot{\epsilon} \sim 1/L^p; \quad (I.7)$$

$$1/\eta = Da^3/(L^2kT), \quad (I.8)$$

В формулах (I.1–I.8) Ω — атомный (молекулярный) объем; подстрочный знак $(_0)$ относится к значениям p , C , σ , H , σ_f и λ для плоских поверхностей и крупнозернистых образцов; k — постоянная Больцмана; δ — константа Толмена; $f = h/l$ ($f < 1$); l — длина свободного пробега электрона; a — период решетки; в формуле (I.7) $p = 2$ для случая диффузионной ползучести по Набарро–Хер-

рингу, а $p = 3$ — для диффузионной ползучести по Коблу; A — постоянная; D — коэффициент диффузии. Вопрос заключается в том, насколько они применимы для наномасштаба.

Роль размерных эффектов весьма значительна в консолидированных наноматериалах, в которых нанозерна (нанокристаллиты) находятся не в изолированном или слабо скрепленном виде, а в консолидированном состоянии. Это компакты (объемные консолидированные наноматериалы), пленки и покрытия, получаемые методами порошковой и пленочной технологий, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния и другими приемами. В таких (неполимерных) наноматериалах структура обычно рассматривается на основе известной классификации Г. Глейтера, которая предусматривает четыре типа структур по химическому составу и распределению фаз, а также три разновидности по форме (табл. I.1).

Таблица I.1.

Классификация консолидированных наноматериалов по составу, распределению и форме структурных составляющих [I.5]

Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

С учетом нанотрубок и других строительных блоков количество структурных типов предлагается увеличить до 36 разновидностей [1.6]. Однако отсутствие строгого стереологического базиса затрудняет количественный анализ размерных эффектов даже в случае 12 разновидностей, не говоря уже о 36 типах. Поэтому дальнейшее обсуждение основывается преимущественно на равноосных и пластинчатых наноструктурах.

В консолидированных наноматериалах размерные эффекты проявляются следующим образом:

- с уменьшением размера структурных составляющих значительно возрастает роль поверхностей раздела (нетрудно показать, что доля поверхностей раздела в общем объеме составляет $\sim 6b/L$, где $2b$ — ширина границы (приграничной зоны), обычно принимаемая около 1 нм; т. е. при величине кристаллитов 10^3 нм, 10^2 нм (условный верхний предел размера зерна L для наноматериалов) и 10 нм доля поверхностей раздела существенно возрастет от 0,3 до 3 и 30% соответственно);
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале отличаются от таковых для крупнокристаллических объектов (для наноматериалов кроме обычных границ зерен надо принимать во внимание и возрастающее количество тройных стыков, а разнообразие поверхностей раздела в гибридных наноматериалах типа «неорганические — органические» объекты также весьма велико);
- с уменьшением размера кристаллитов, частиц и т. д. их размер может быть соизмеримым с размером, характерным для некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса);
- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, если, например, размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля; квантовые размерные эффекты для металлических наноматериалов могут проявляться в свойствах, связанных, например, с проводимостью лишь при размере кристаллитов менее ~ 1 нм; для полупроводников, в частности, для узкозонных соединений типа InSb и для полуметаллов (Bi) длина волны де Бройля значительно больше — около 100 нм;

- в силу особенностей технологии и неравновесности наноматериалов влияние размерных эффектов часто маскируется другими факторами (остаточные напряжения, пограничные сегрегации, неравновесные фазы, распределение кристаллитов по размерам, текстура, состояние границ и др.), поэтому выделение роли размерных эффектов «в чистом виде» по сравнению с обычными крупнокристаллическими материалами является гораздо более сложной задачей.

Отмеченные особенности могут оказывать влияние на ход зависимостей типа *свойство – размер зерна*. Изучение влияния размера кристаллитов на свойства наноматериалов во многих случаях позволило выявить наличие на этих зависимостях особых точек типа перегибов, существование которых может быть связано с различными причинами (изменение механизма размерного влияния, прогрессирующее накопление межкристаллитных сегрегаций и др.), что далеко не всегда предсказуемо.

Далее будет проанализировано влияние размерных факторов на термодинамические, физические и механические свойства применительно преимущественно к консолидированным наноматериалам, хотя сведения об изолированных нанообъектах (особенно связанные с нанотрубками и нанопроволоками) будут тоже частично изложены. Размерные явления в изолированных наночастицах проанализированы в монографии [I.7], а роль размерных эффектов в образовании алмазных и графитоподобных наноллоетропов углерода, а также в процессах роста полупроводниковых нитевидных нанокристаллов излагается в работах [I.8, I.9].

I.1.1. Термодинамические свойства

Поверхностная энергия. Эта характеристика, помимо фундаментального значения, важна для многих материаловедческих и технологических приложений (расчет диаграмм состояния; оценки разрушения, размола, растворения, смачивания, образования зародышей; коагуляция и коалесценция при самоорганизации и др.). Поэтому выявление характера изменений поверхностной энергии в наноразмерном интервале приобретает особое значение. Начиная с работ Толмена (1949 г.), предложившего размерную зависимость поверхностной энергии (I.4), теоретически этот вопрос рассматривался неоднократно с использованием различ-

ных химических и физических подходов, хотя во многих случаях это разделение, разумеется, носит условный характер. Не описывая детали расчетов, охарактеризуем в целом полученные результаты.

По А.И. Русанову [I.10], зависимость поверхностной энергии σ наночастицы от радиуса кривизны r ее поверхности имеет вид

$$\sigma(r) = -\frac{\pi \rho^2 \omega}{24} \cdot \left[1 - \frac{\ln(2r)}{r^2} - \frac{1}{16r^4} \right], \quad (\text{I.9})$$

где ρ — плотность; ω — постоянная Лондона.

Выражение (I.9) свидетельствует о монотонном возрастании поверхностной энергии наночастицы с увеличением ее размера. Поправка $g(r)$ к обычному значению σ , нормированная на величину капиллярного давления, равна

$$g(r) = \frac{2 \ln(2r) - 1 + \frac{1}{4} r^2}{2r^2 - 2 \ln(2r) - \frac{1}{8} r^2}. \quad (\text{I.10})$$

Для больших частиц эта поправка очень мала и становится заметной ($\sim 10\%$) лишь при $r < 5$ нм. В работе [I.11] размерная зависимость поверхностной энергии (поверхностного натяжения) нанокристаллов и нанокapель аппроксимируется двумя формулами: $\sigma(r) = Kr$ при $r < r_0$, и $\sigma(r) = \sigma_0$ при $r > r_0$, где r_0 — критический радиус, составляющий 2–10 нм; K — коэффициент пропорциональности. Первая из этих формул совпадает с соотношением А.И. Русанова, предложенным еще в 60-х годах прошлого столетия.

По данным [I.12, I.13], для сферического изолированного нанокристалла диаметром $2r$ поверхностная энергия выражается уравнением:

$$\sigma(r) = \sigma_0(1 - b/r), \quad (\text{I.11})$$

где b — толщина приповерхностного слоя, в котором локализована избыточная свободная энергия. Оценки показывают, что при разумных значениях $b \sim 0,35$ нм и $2r = 5$ нм снижение σ_0 составляет $\sim 14\%$, т. е. примерно совпадает с оценками по формуле (I.9).

В работах других исследователей (см., например, [I.14, I.15]) также отмечено снижение поверхностной энергии с уменьше-

нием размера нанокристаллов и диаметра нанопроволок. Так, расчетные зависимости $\sigma = f(r)$ для Zn, Ni, Pd и Si свидетельствуют о снижении σ , начиная от размеров ≈ 10 нм. Изменение поверхностной энергии исследовано и для участков поверхности с отрицательной кривизной в нанопорах и внутренних полостях нанотрубок [I.16].

В работе [I.13] применительно к консолидированным наноматериалам предлагается использовать преобразованное соотношение (I.12):

$$\sigma(r) = \sigma_0 [1 + b/(r - b)], \quad (\text{I.12})$$

что меняет характер изменения размерной зависимости σ . Кроме того, ситуация осложняется еще тем, что необходимо учитывать прогрессирующее влияние тройных стыков частиц и снижение роли межзеренных границ в наноструктуре при размере зерен менее ~ 6 нм. Компьютерное моделирование наноструктурных металлов с учетом вклада тройных стыков показало, что уменьшение размера нанозерен вызывает снижение избыточной граничной энталпии [I.17], что качественно подтверждается опытными данными для селена в интервале их размеров 8–23 нм. Величины энергий границ зерен и тройных стыков на примере наноматериалов на основе меди и селена были проанализированы из условия локального термодинамического равновесия в тройных стыках [I.18]. Полученные расчетные результаты свидетельствуют о том, что удельные энергетические характеристики межзеренных границ и их тройных стыков не зависят от среднего размера зерен, что может быть признано действительным для размера зерен более нескольких нанометров, т. е. в интервале существования наноструктуры как статистической смеси.

Заслуживают внимания результаты расчета межфазной поверхностной энергии пленок в системе Ag—Ni нанометровой толщины [I.19]. В этой работе межфазную поверхностную энергию выражали в виде суммы химической компоненты, характеризующей энергию связи атомов Ag и Ni на поверхности раздела, и упругой компоненты, обусловленной различием в упругих свойствах, несовпадением периодов решетки и ориентации. Расчеты показали, что уменьшение толщины пленок приводит к снижению химической компоненты и к повышению упругой компо-

ненты, а в целом сопровождается снижением суммарной межфазной поверхностной энергии. При уменьшении толщины пленок от ~ 1 до $0,4$ нм величина σ снижается от $0,9$ до $\sim 0,7$ Дж/м².

Таким образом, по многим теоретическим данным, для изолированных нанообъектов характерно снижение поверхностной энергии в области размеров менее 10 нм. Ситуация в случае консолидированных наноматериалов менее изучена и нуждается в дальнейших исследованиях. Надежные экспериментальные результаты для обоих случаев, насколько известно, отсутствуют или, во всяком случае, крайне ограничены и не систематичны, поскольку опыты по выявлению размерных зависимостей поверхностных свойств нанообъектов достаточно сложны в связи с трудностью получения исходных образцов и возможных их изменений в ходе измерений.

Проиллюстрировать роль размерных эффектов в поверхностных процессах можно на примере смачивания. Как известно, степень смачивания характеризуется краевым углом θ , определяемым следующим соотношением (закон Юнга):

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}})/\sigma_{\text{жг}}, \quad (\text{I.13})$$

где $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$ и $\sigma_{\text{жг}}$ — поверхностные энергии на межфазных границах твердого тела с газом и жидкостью и поверхностное натяжение жидкости на границе с газом соответственно. При $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (соответственно $\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} > 0$) наблюдается случай ограниченного смачивания (при $\theta = 0^\circ$ — неограниченное или полное смачивание), при $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} < 0$) поверхность не смачивается.

В случае нанокapель в это уравнение, выражающее равновесие между составляющими поверхностной энергии, вводится дополнительное слагаемое:

$$\cos\theta^* = \cos\theta - n/\sigma_0\rho, \quad (\text{I.14})$$

где n — линейное натяжение (10^{-7} – 10^{-6} мН) [I.20].

Легко видеть, что эта поправка становится значимой при радиусе нанокapель r менее ~ 10 нм. Шероховатость поверхности на уровне нановыступов также оказывает влияние на равновесный краевой угол. Анализ процессов смачивания с учетом шероховатости поверхности и анализа явлений, происходящих на границе

раздела твердая фаза–жидкость, содержится в обзоре [I.21]. Подчеркивается, что исследование смачивания – это не только эффективный метод получения фундаментальной информации о физикохимии поверхности, позволяющий устанавливать механизмы поверхностных явлений, но и весьма ценное основание для разработки различных прикладных технически важных процессов. Проблемы смачивания играют важную роль при разработке многих типов наноматериалов — наноклеев, наножидкостей, наномодификаторов, наноэмульсий, гидрофобных и гидрофильных слоев и покрытий, поверхностно-активных веществ, а также в процессах пайки и пропитки.

Условием проникновения или возникновения жидких прослоек на границах зерен (фаз) является выполнение соотношения

$$\sigma_{ij} \geq 2\sigma_{il} \cos\psi_{ij} / 2, \quad (\text{I.15})$$

где σ_{ij} – поверхностная энергия соприкасающихся зерен ($i = j$) или фаз ($i \neq j$); σ_{il} ($\sigma_{тж}$) – поверхностная энергия на границе твердое–жидкое; ψ_{ij} – дигедральный (двугранный) угол. На рис. I.1 показано электронномикроскопическое светлопольное изображение двухфазной частицы Cu–Ag, используемое для измерения дигедрального угла Ψ_{ij} ($\theta_{\alpha\beta}$) в районе тройного стыка $\alpha(\text{Ag})$ — $\beta(\text{Cu})$ — v (газовая фаза) [I.22]. В этой работе частицы изготавливались высоко вакуумным испарением из двух источников на подложку из аморфного углерода ($T = 520$ °C) и затем отжигались при той же температуре в течение 2 ч. Было установлено, что значения Ψ_{ij} и морфология частиц зависят от концентрации компонентов в двухфазной системе.

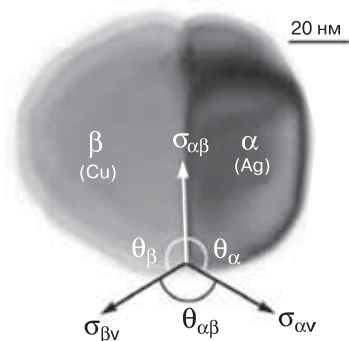


Рис. I.1. Двухфазная наночастица Cu–Ag с поверхностью раздела $\{111\}$ [I.22]

Температура плавления. Фазовые превращения. Диаграммы состояния. Уже давно было отмечено существенное понижение температуры плавления для наночастиц и тонких пленок как результат увеличения амплитуды атомных колебаний в поверхностных слоях. Для теоретического описания размерных эффектов при плавлении предложен ряд соотношений (см., например, [I.7, I.20, I.23, I.24]), часть из которых приведена ниже:

$$\frac{T_m(r)}{T_m} = \exp\left[-\frac{2S_m}{3R\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)}\right]; \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{s_m(r)}{s_m} = 1 - \frac{1}{\frac{r}{r_0} - 1}; \quad (\text{I.17})$$

$$\frac{H(r)}{H_m} = \exp\left[-\frac{2S_m}{3R\left(\frac{r}{r_0}\right)}\right] \cdot \left[1 - 1/\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)\right]^{-1}; \quad (\text{I.18})$$

$$\frac{T_m(h)}{T_m} \approx 1 + \frac{2(\sigma_{\text{лс}} - \sigma_T)}{H_m \cdot h}, \quad (\text{I.19})$$

где T_m , S_m , H_m — температура, энтропия и энтальпия плавления; те же величины с (r) или (h) применительно к частицам радиусом r или к пленкам толщиной h ; R — универсальная газовая постоянная; r_0 — радиус частицы, при котором её свойства не отличаются от свойств массивного материала [I.20]. Практически для всех предложенных формул характерна зависимость температуры плавления от радиуса или толщины по закону $1/r(h)$. Последние работы расчетного плана были направлены на различные уточнения: влияние формы частиц и их изолированности по отношению к подложке, роль фрактальной структуры, влияние аморфного состояния и др. [I.1]. Показано, в частности, что зависимости $T_m = f(r)$ могут иметь и немонотонный характер, хотя физическая причина таких отклонений и их экспериментальное подтверждение нуждаются в дополнительных исследованиях.

В работе [I.23] из простых геометрических соображений и с использованием общего выражения типа $T_m(r) = T_m(1 - N_S/2N)$,

где N_S — число поверхностных атомов нанобъекта, N — общее число атомов, было оценено изменение T_m для сферической наночастицы, нанопроволоки и нанопленки с одинаковым характерным размером. Величины N_S/N для сферической частицы, проволоки и пленки равны, соответственно, $4d/D$, $8d/3l$ и $4d/3h$, где d — диаметр атома, D — диаметр частицы, l — диаметр проволоки и h — толщина пленки, т. е. при $D = l = h$ для одного и того же материала самое большое снижение T_m будет в случае наночастиц и несколько меньше, соответственно, у нанопроволок и нанопленок. Экспериментальные данные в основном подтвердили эти простые оценки — на рис. 1.2 показаны опытные и расчетные результаты для нанопроволок и нанопленок индия [1.23].

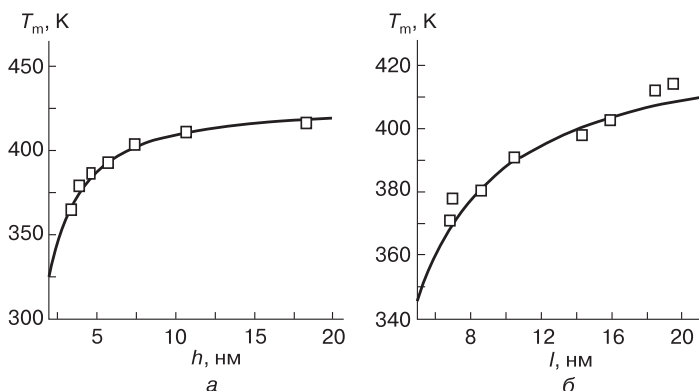


Рис. 1.2. Влияние толщины пленок (а) и диаметра проволоки (б) на температуру плавления индия ($T_m = 430$ К). Точки соответствуют опытным данным, кривые — расчет по методу [1.23]

Для наночастиц (нанопроволок и нанопластин), расположенных в матрице другого материала, уменьшение характерного размера может проявляться не только в уменьшении температуры плавления, но и в увеличении последней (в английской литературе это явление называется *superheating*). Все определяется уровнем разориентации и напряженного состояния на межфазных границах нанокомпозитов. Определенную роль играют эффекты капиллярности, различие в коэффициентах термического расширения и значений плотности в твердом и жидком состоянии. По-

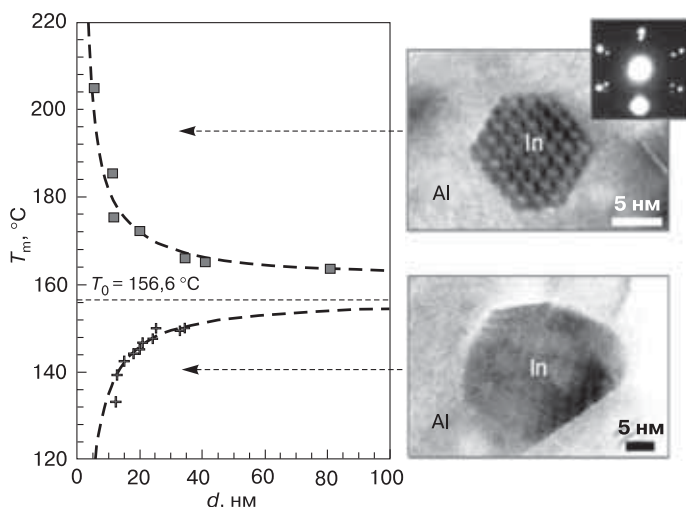


Рис. 1.3. Зависимость температуры плавления нанообъектов системы In—Al (матрица) от диаметра d наночастиц In в случае когерентных (■) и некогерентных (+) границ раздела. Справа приведены электронно-микроскопические изображения частиц In [1.25].

$T_0 = 156,6$ °C – температура плавления индия

вышение T_m нанообъектов наблюдалось, например, в системах Ag—Ni (матрица), Ge—SiO₂ (матрица) и Pb(In)—Al (матрица) [1.25]. Для систем Pb(In)—Al (матрица) отмечено как понижение T_m (при получении объектов исследования методом высокоэнергетического размола), так и увеличение T_m (для тех же объектов, но после отжига). На основе электронномикроскопических исследований отмечена доминирующая роль морфологии включений в характере их плавления. Для исходных неотожженных наночастиц было характерно отсутствие фасетирования на поверхности, т. е. отсутствие когерентности на межфазных границах и, следовательно, высокие значения межфазной поверхностной энергии и, соответственно, снижение T_m . Дополнительный отжиг привел к появлению фасетирования, т. е. наличию когерентности на поверхностях раздела и, следовательно, к снижению межфазной поверхностной энергии и повышению T_m . Эти результаты показаны на рис. 1.3.

В работе [I.26] предлагается следующее соотношение для T_m (l, h) нанопроволок и нанопластин в матрицах

$$T_m(l, h)/T_m = 1 - 3c(2 - u - uq)/8, \quad (I.20)$$

где $c = N_S/N$; u – параметр межфазного взаимодействия в системе включение—матрица ($u = 1, 0,5$ и 0 соответственно, для когерентных, полукogerентных и некогерентных поверхностей раздела); $q = E_M/E_I$ — отношение энергий когезии материалов матрицы и включений. Для системы Pb—Al (матрица) получено неплохое соответствие расчетных и экспериментальных данных для случая снижения T_m свинцовых нанопроволок. Легко видеть, что качественно соотношение (I.20) также соответствует результатам [I.25]: температура плавления нанообъектов, когерентных с тугоплавкой матрицей, должна быть выше, чем у некогерентных.

Ранее уже отмечалось [I.3], что компьютерное моделирование обнаружило снижение температур плавления и стеклования при уменьшении диаметра полиэтиленовых наночастиц. Табл. I.2 иллюстрирует экспериментальные данные по изменению температуры плавления и модуля упругости полиэтиленовых волокон с уменьшением их диаметра.

Таблица I.2.

Температура плавления (T_m) и модуль упругости (E) частично закристаллизованных полиэтиленовых волокон, полученных методом электроспиннингования [I.27]

Диаметр волокон, нм	Кристалличность, %	T_m , С	E , ГПа
68 ± 12	31,9	31,9	$3,2 \pm 0,65$
232 ± 37	53,5	53,5	$2,2 \pm 0,5$
78 ± 30	62,0	62,0	$2,0 \pm 0,5$
1270 ± 300	62,1	62,1	$1,73 \pm 0,5$
Кристаллическая пленка	72,9	72,9	$0,65 \pm 0,2$

Как видно из этих данных, с уменьшением диаметра волокон величины T_m и E меняются в противоположные стороны: температура плавления уменьшается, а модуль упругости увеличивается. Последнее связывается с изменением ориентации структуры, что также наблюдается и для других полимерных волокон (см. разд. I.2.3).

Размерные эффекты, помимо температуры плавления, оказывают влияние и на другие фазовые превращения в наноматериалах (табл. I.3). Наиболее широко изученный объект — это оксид циркония. На рис. I.4 показаны опытные данные, иллюстрирующие изменение температуры фазового перехода тетрагональной модификации в моноклинную для оксида циркония (стабилизированного небольшими добавками Y_2O_3) в виде порошков и спеченных брикетов с различной величиной наночастиц (80–200 нм) и нанокристаллитов (200–1000 нм) [I.29].

Таблица I.3.

Некоторые наноматериалы имеющие нехарактерный для обычных материалов фазовый состав [I.1, I.3, I.28]

Объект	Тип решетки	
	в обычных материалах при стандартных условиях	в наноматериалах
Co	ГПУ (α -Co)	ГЦК (β -Co)
Ti	ГПУ (α -Ti)	ОЦК (β -Ti)
Fe—Ni	Мартенсит	ГЦК (аустенит)
ZrO ₂	М	Т
TiO ₂	Рутил	Анализ
Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Y ₂ O ₃	К (α -Y ₂ O ₃)	М (γ -Y ₂ O ₃)
CdSe, CdS	Вюрцит	NaCl
BaTiO ₃	К	Т
PbTiO ₃	К	Т

ГПУ – гексагональная плотноупакованная; ГЦК – гранецентрированная кубическая; ОЦК – объемноцентрированная кубическая; М – моноклинная; Т – тетрагональная; К – кубическая

В рамках термодинамического подхода были получены следующие соотношения, связывающие значения критических значений размеров наночастиц (D_c) и нанокристаллов (L_c) с температурой превращения (T):

$$\frac{1}{D_c} = \Delta H_b \frac{1 - T/T_b}{6\Delta\sigma}; \quad (I.21)$$

$$\frac{1}{L_C} = \Delta H_b \frac{1 - \frac{T}{T_b}}{6\Delta\Sigma} + \frac{\Delta U_d}{6\Delta\Sigma}, \quad (I.22)$$

где ΔH_b и T_b — энтальпия и температура превращения для крупнокристаллического образца в массе, $\Delta\sigma$ и $\Delta\Sigma$ — разности поверхностных и граничных энергий для тетрагональной и моноклинной модификаций, ΔU_d — энергия деформации превращения [I.28, I.29].

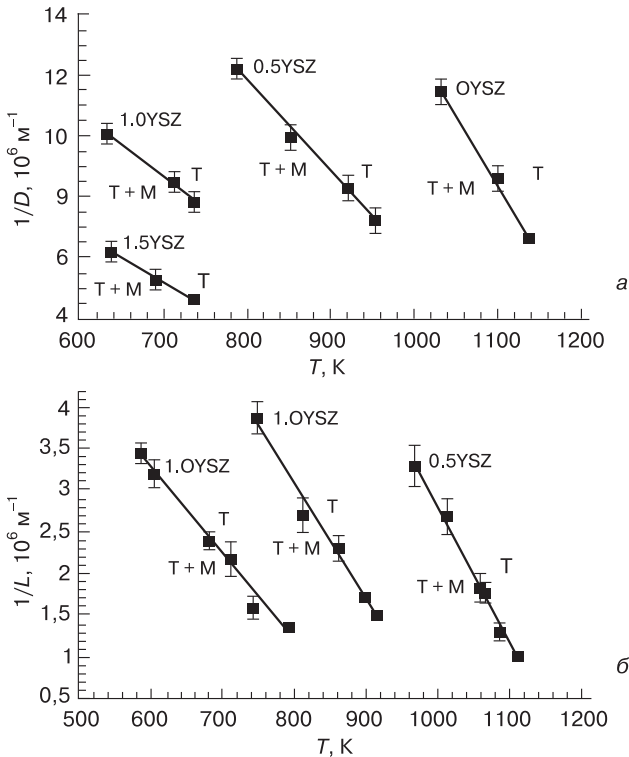


Рис. I.4. Температура перехода $(T + M) > T$ в системе ZrO_2 — Y_2O_3 для порошков (а) и спеченных брикетов (б) с различной величиной наночастиц (D) и нанокристаллитов (L) [I.28]. 0YSZ — ZrO_2 без добавок; 0.5YSZ — 0,5 (мол.) % Y_2O_3 ; 1.0YSZ — 1,0 (мол.) % Y_2O_3 ; 1.5YSZ — 1,5 (мол.) % Y_2O_3 [I.29]

Экстраполяция данных рис. I.4 в область комнатной температуры позволила получить следующие значения критических значений D и L (нм) для разных составов:

	0YSZ	0.5Y CZ	1.0YSZ	1.5YSZ
(Dc) Частицы	15	30	51	71
(Lc) Спеченные брикеты	–	70	100	155

Тетрагональная модификация наблюдается в оксиде циркония, допированном оксидом иттрия, при менее характерных размерах, указанных выше. Более высокие значения L_c связаны с различиями в значениях поверхностных и граничных энергий, а также влиянием энергии деформации.

Уменьшение размера кристаллитов влияет и на характер мартенситного превращения в сплавах Fe—Ni и Ti—Ni—Co, снижая температуру его начала, подавляя эти переходы в процессе охлаждения при определенных критических значениях L [I.30]. Если в объектах с размером кристаллитов более критического мартенситный переход протекает по эстафетному механизму, то при $L \sim L_c$ происходит «запирание» превращения, а при $L < L_c$ превращение не реализуется, поскольку размер зародыша превышает размер кристаллита. Объемная доля мартенсита (M) от величины кристаллитов определяется соотношением

$$M = M_0 - K_M L^{-0,5}, \quad (I.23)$$

совпадающим по форме с формулой Холла—Петча (I.6) (M_0 и K_M — некоторые постоянные).

В тонких пленках наличие неравновесных фаз было замечено давно. Более 50 лет назад из термодинамических соображений Б.Я. Пинес предложил условие фазового перехода при изменении толщины тонких пленок [I.31]. При толщине менее критической (h_0) в пленках могут возникать нехарактерные фазы, что связано с влиянием вклада избыточной свободной энергии за счет поверхности. Величина h_0 определяется как

$$h_0 = (\sigma_1 - \sigma_2)/(F_2 - F_1), \quad (I.24)$$

где индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к равновесной и неравновесной фазам, а σ_i и F_i — поверхностная энергия и свобод-

ная энергия этих фаз. Оценки h_0 по формуле (I.24) приводили к вполне правдоподобным результатам ($h_0 \sim 10$ нм).

В принципе идея [I.31], но с применением различных подходов для оценки влияния r (h) в случае наночастиц или тонких пленок на их общую свободную энергию (т. е. с учетом вклада поверхности) была использована во многих работах, в которых оценено значение критического размера нанообъектов. Так, конкретизация расчетов некоторых особенностей диаграмм состояния в ультрадисперсных системах была сделана в работе [I.32]. Результаты [I.31, I.32] сейчас практически забыты и, к сожалению, не цитируются ни в современных отечественных, ни тем более в зарубежных исследованиях.

Изучение фазового состава в тонких объектах получило особое распространение в связи с широким применением многослойных пленок (так называемых сверхрешеток), состоящих из сотен слоев в пределах общей толщины порядка нескольких микрометров (системы Ti—Al (Nb, Zr), TiN—AlN (NbN), Fe—Cr и др.). На рис. I.5 показаны три фазовые области, наблюдаемые в многослойных пленках Zr/Nb в зависимости от объемной концентрации и общей толщины индивидуальных слоев ($\lambda = t_{\text{Nb}} + t_{\text{Zr}}$) [I.33].

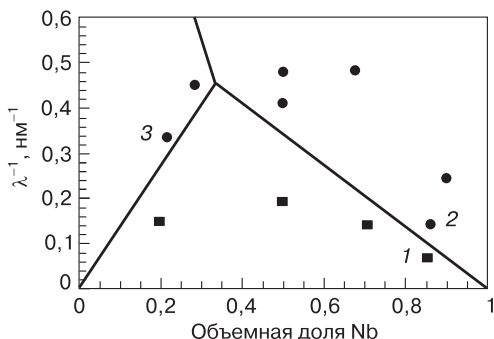


Рис. I.5. Диаграмма, иллюстрирующая фазовый состав многослойных пленок Zr/Nb в зависимости от объемной доли ниобия и обратной величины от «шага» сверхрешетки (суммы толщин индивидуальных слоев $\lambda = h_{\text{Nb}} + h_{\text{Zr}}$;) [I.33]. Точками на графиках нанесены опытные данные, линии – результат расчетов. 1 – область существования фаз ГПУ—Zr и ОЦК—Nb; 2 – область существования фаз ОЦК—Zr и ОЦК—Nb; 3 – область существования фаз ГПУ—Zr и ГПУ—Nb

Расчеты интегральной свободной энергии учитывали как различие в межфазной поверхностной энергии метастабильных и стабильных компонентов, так и энергию деформации, связанную с особенностями упругих свойств и дислокационного строения компонентов (результаты расчетов на рис. I.5 нанесены в виде линий). Опытные результаты (точки) были получены на основе рентгеноструктурных и микродифракционных данных только в области I, причем влияние содержания ниобия на величину λ является немонотонным. При концентрации Nb < 30 об. % в области малых значений λ наблюдается неравновесная фаза ГПУ—Nb (область 3), а для содержания Nb > 30 об. % выявляется неравновесная фаза ОЦК—Zr (область 2).

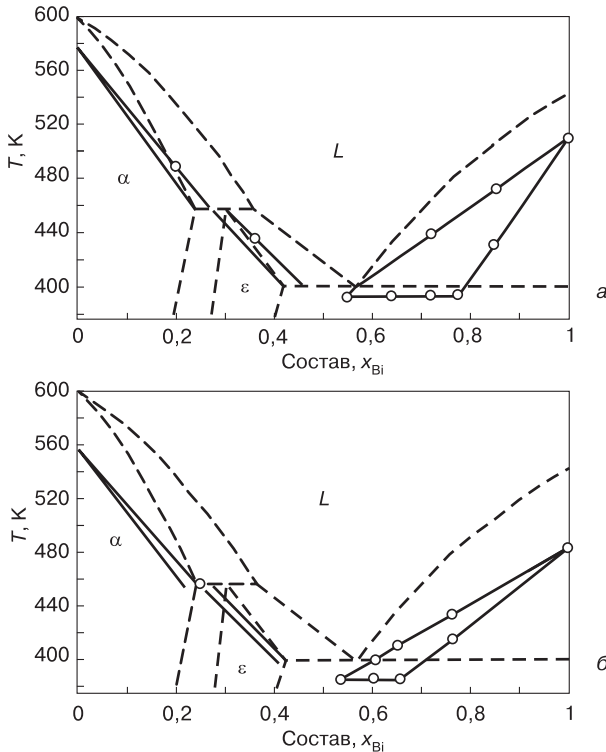
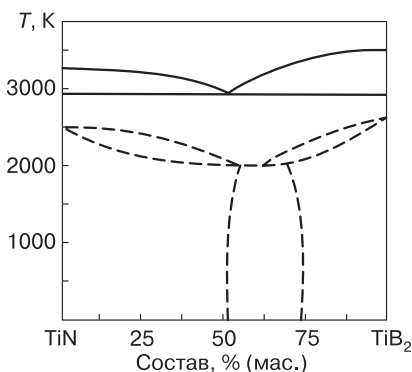


Рис. I.6. Диаграмма состояния Pb—Vi в равновесном состоянии (штриховые линии) и для наночастиц радиусом 10 нм (а) и 5 нм (б) [I.34]. Точками нанесены экспериментальные результаты

Рис. 1.7. Диаграмма состояния TiN—TiB₂ для крупнокристаллических (сплошные линии) и пленочных (штриховые) образцов (размер зерна ~10 нм). Расчет эвтектической температуры выполнен в приближении регулярных растворов; области растворимости в твердом состоянии приведены на основе данных рентгенофазового анализа [I.36]



К настоящему времени описано несколько примеров по расчету и экспериментальным данным влияния размерных эффектов на диаграммы состояния в целом или, по крайней мере, в отдельных частях последних (см., например, ZrO₂—Y₂O₃ [I.28], Pb—Bi [I.34], фазовая диаграмма углерода [I.35], TiB₂—TiN [I.36], TiB₂—В₄С [I.37], диаграммы состояния металл—водород [I.38]).

На рис. 1.6 показана эволюция диаграммы состояния Pb—Bi при переходе от крупнокристаллических равновесных объектов к наноматериалам с радиусом частиц 10 и 5 нм [I.34]. Вполне очевидно хорошее совпадение расчетных и опытных данных: общее

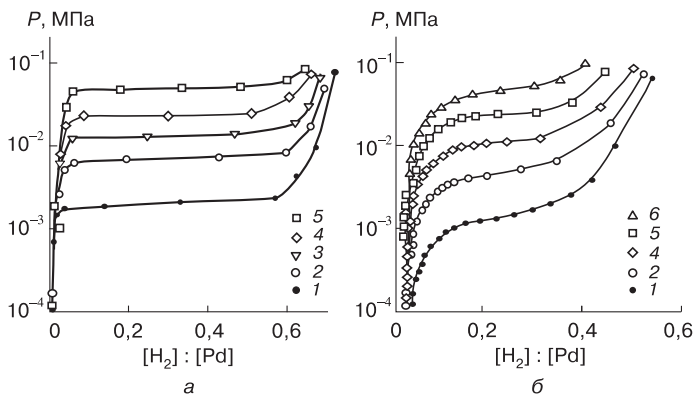


Рис. 1.8. Изотермы абсорбции водорода крупнокристаллическим (а) и нанокристаллическим (величина зерна ~10 нм) палладием (б) при различных температурах, К: (1) 298, (2) 323, (3) 338, (4) 353, (5) 373, (6) 398

снижение температур плавления, сужение и смещение двухфазных областей. Зафиксировано также значительное увеличение растворимости в твердом состоянии, что отмечается во многих работах [I.1, I.3]. Псевдобинарная диаграмма состояния другой системы, $\text{TiB}_2\text{—TiN}$, приведена на рис. I.7; для нее характерна крайне малая растворимость компонентов друг в друге при комнатной температуре, что (по рентгенофазовым данным) существенно меняется в наноструктурных пленках (штриховые линии) [I.36].

Значительное повышение растворимости и сужение двухфазных областей зафиксировано и в твердых растворах водорода в нанокристаллических металлах (Pd, Nb) и интерметаллидах (TiFe, LaNi_5). На рис. I.8 и I.9 показаны изотермы абсорбции водорода палладием и интерметаллидами для крупнокристаллического и нанокристаллического состояний, а также для аморфных интерметаллидов (см. обзор [I.38] и соответствующие ссылки в нем).

Из рис. I.8 и I.9 отчетливо видно увеличение растворимости в нанокристаллических твердых растворах и особенно в аморфных образцах. Данные нейтроноструктурного анализа и ядерного маг-

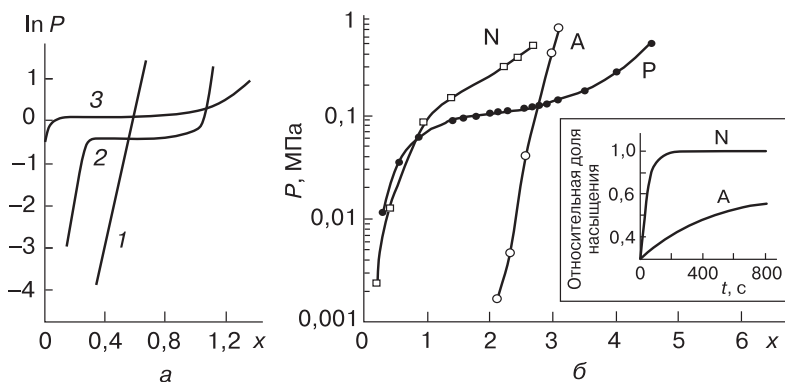


Рис. I.9. Изотермы абсорбции водорода интерметаллидами FeTi (а) и $\text{MmM}_{5,2}$ (б) при комнатной температуре: А – аморфный образец; N – нанокристаллический образец (размер зерна 5–15 нм); P – крупнокристаллический образец. На врезке рис. I.9, б показана кинетика насыщения водородом образцов N и А. Мm – так называемый мишметалл (смесь редкоземельных металлов на основе Ce); М – Ni, Mn, Al и Co; $x = \text{H/FeTi}$ (а) и $x = \text{H/MmM}$ (б) – количество атомов водорода на формульную единицу

нитного резонанса свидетельствуют о том, что водородные атомы, помимо своего стандартного расположения в тетраэдрических пустотах кристаллической решетки, в наноструктурах могут также размещаться в октаэдрических позициях и на межзеренных границах, за счет чего и повышается растворимость в наноматериалах. Высокая растворимость водорода в аморфных объектах связывается с отсутствием в них дальнего порядка и, соответственно, с наличием многих возможных позиций для размещения атомов внедрения.

Анализ изотерм на рис. I.8 и I.9 показывает и то, что двухфазная область на диаграммах FeTi—H_2 , $\text{MmM}_{5,2}\text{—H}_2$ и Pd—H_2 , которая, как известно, характеризуется постоянством давления водорода и определяется длиной плато на зависимостях $P_{\text{H}_2} = f(\text{H/M})$, для нанокристаллических образцов сужается, а для аморфных интерметаллидов FeTi и MmM_5 исчезает.

Теоретическое и экспериментальное изучение фазовой диаграммы наноглерода показало, что уменьшение размера частиц сопровождается смещением тройной точки, определяющей равновесие графита, алмаза и жидкой фазы, в сторону более низких температур и более высоких давлений [I.1, I.3]. Расчетные значения координат тройной точки (давление и температура) на фазовой диаграмме для наноалмазов и макрокристалла приведены ниже [I.35]:

Диаметр частиц, нм	1	1,2	1,5	2	3	4	6	$>10^4$
Давление, ГПа	15,2	16,5	16,1	15,6	15,2	14,8	14,5	13,5
Температура, К	2210	3160	3550	3820	4090	4190	4300	4470

Интересные возможности увеличения механических свойств наноматериалов и повышения их термической стабильности могут быть реализованы при осуществлении спинодального распада твердых растворов, в результате чего образуется устойчивая двухфазная наноструктура. Теоретически влияние размера зерен на распад твердых растворов рассмотрен в работе [I.39]. Установлено, что в случае образования пограничных сегрегаций степень распада возрастает.

Особый интерес представляет псевдобинарная система TiN—AlN , образованная металлоподобным нитридом титана

(ГЦК структура типа NaCl) и ковалентным нитридом алюминия (гексагональная вюрцитная структура типа ZnS). Однофазный твердый раствор ($Ti_{1-x}Al_x$)N с кубической структурой наблюдается при $x \leq 0,7$ и распадается при $T \sim 973$ К. Это сопровождается повышением твердости, что используется при создании термически устойчивых инструментальных материалов. Обнаружено, что вариации вкладов поверхностной и деформационной энергии оказывают влияние на кинетику спинодального распада в этой системе [I.40].

Отмеченная ранее значительная роль уровня когерентности на межфазных поверхностях раздела (см. рис. I.3) также может оказывать существенное влияние на метрику наноразмерных диаграмм состояния и их стабильность во времени. Анализ двухфазного равновесия в легированных наночастицах выявил возможность дегенерации эвтектики и больших изменений в диаграммной топологии [I.41]. Все это свидетельствует о необходимости дальнейших исследований в области наноразмерных диаграмм состояния.

Диффузионные характеристики. При анализе многих диффузионно-контролируемых процессов (например, гомогенизации, сегрегации, спекания, рекристаллизации, ползучести, сверхпластичности, коррозии, образования покрытий, поведения радиационных и других дефектов), а также формирования последующих свойств информация о диффузионных характеристиках играет важную, если не определяющую роль. Ранее уже отмечался прогрессирующий вклад поверхностей раздела в структуру наноматериалов с уменьшением размера зерен. Изменение доли различ-

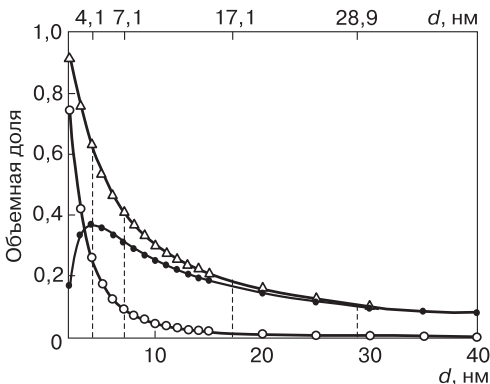


Рис. I.10. Влияние размера зерна на суммарное (Δ) объемное содержание поверхностей раздела: межзеренных границ (\bullet) и тройных стыков (\circ) [I.2]

ных поверхностей раздела с уменьшением размера кристаллитов показано на рис. I.10. Обилие поверхностей раздела в наноматериалах, соответственно, стимулирует развитие интенсивного диффузионного переноса по межзеренным границам и тройным стыкам, тем самым повышая общий диффузионный поток.

Сведения о параметрах диффузии в наноматериалах отражены в монографии [I.42] и в ряде работ (см., например, [I.43–I.45]). В основном экспериментальные данные получены на образцах, изготовленных методом интенсивных пластических (или мегапластических) деформаций (ИПД), что, помимо разнообразных структурных составляющих (см. рис. I.10), добавляет еще необходимость учета разнообразных деформационных дефектов. В работе [I.43] предлагается высокую диффузионную подвижность в наноматериалах относить за счет влияния тройных стыков. Результаты компьютерного моделирования диффузии в на-

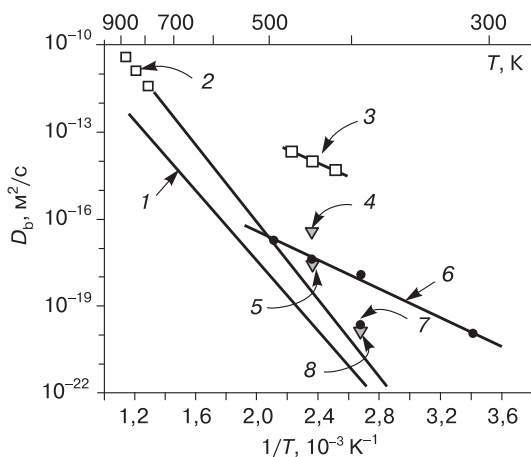


Рис. I.11. Температурные зависимости самодиффузии и гетеродиффузии ($\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$) никеля [I.44]: 1 – самодиффузия в крупнозернистых образцах; 2 – гетеродиффузия в крупнокристаллических образцах; 3 – гетеродиффузия в наноструктурных образцах с величиной зерна $L = 0,3$ мкм; 4 – то же в электроосажденном образце ($L = 0,04$ мкм); 5 – то же в отожженном наноструктурном образце ($L = 0,3$ мкм); 6 – самодиффузия ^{63}Ni в нанокристаллических образцах ($L = 0,07$ мкм – данные Б.С. Бокштейна и сотр.); 7 – гетеродиффузия в электроосажденном образце ($L = 0,04$ мкм); 8 – то же в наноструктурном образце ($L = 0,2$ мкм)

номатериалах также подтвердили значительную роль тройных стыков [I.44]. В работе [I.45] подробно обсуждается иерархия дефектов, возникающих в металлах и сплавах после ИПД; отмечена роль нано- и микропор, образующихся при этом.

На рис. I.11. показана температурная зависимость коэффициента самодиффузии никеля и гетеродиффузии никеля в меди для различных образцов. Для сравнения приведены данные для самодиффузии в крупнокристаллическом никеле (экстраполяция из высокотемпературного интервала). Из этих результатов отчетливо видно существенное повышение диффузионных коэффициентов в низкотемпературном интервале для наноструктурных образцов.

Энергия активации диффузии в наноматериалах обычно ниже энергии активации объемной и зернограничной диффузии в крупнокристаллических материалах примерно в 3–5 и 1,5–2 раза, соответственно, и примерно совпадает с энергией активации поверхностной диффузии в последних. Следует иметь в виду высокую структурную и примесную чувствительность параметров само- и гетеродиффузии, что обуславливает довольно большой разброс полученных к настоящему времени экспериментальных результатов. Поэтому влияние размерных эффектов на энергию активации диффузии и предэкспоненциальный множитель обычно обсуждается лишь на сугубо качественном уровне.

I.1.2. Физические свойства

Исследование влияния размерных эффектов на колебательные, электронные и сверхпроводящие свойства нанокompозитов Cu—Nb и Cu—Pb, полученных закалкой из жидкого состояния, было предпринято в работах [I.46, I.47]. Эти данные представлены в табл. I.4, где помещены как опытные результаты для композитов, так и выделенные из них значения для ниобиевых и свинцовых нановключений, что позволило сделать вывод о том, что для этих нановключений в композитах $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$, $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ характерно снижение температуры сверхпроводящего перехода, температуры Дебая и электронной теплоемкости. Последнее означает, что плотность электронных состояний в нанокристаллическом состоянии снижается. Анализ спектров неупругого рассеяния нейтронов показал, что плотность низкоэнергетических колебаний для нанокompозита $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ выше, чем для крупнокристаллического образца.

Таблица 1.4.

Электронная теплоемкость (γ), температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_C) и характеристическая дебаевская температура (θ) нанокompозитов $\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$, $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ [I.46, I.47]

Состав и характеристика	Размер кристаллитов, нм	γ , мДж/(моль К ²)	T_C , К	θ , К
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (исходный)	~20 (Nb)	1,2	3–7	328
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (отжиг, 477 °С)	~30 (Nb)	1,68	7,0	348
$\text{Cu}_{90}\text{Nb}_{10}$ (отжиг, 770 °С)	Крупнозернистый образец	1,4	8,8	319
Nb (в нанокompозите)		3,0	3–7	240
Nb (массивный образец)		8,5	9,2	252
Cu (массивный образец)		0,73	–	334
$\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$	~26,3(Pb)	2,2	6,0	167
Нано Pb в $\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$		2,5	6,2	89
$\text{Cu}_{85}\text{Pb}_{15}$	Крупнозернистый образец	1,7	7,1	170
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$	~45,7 (Pb)	2,1	6,8	114
Нано Pb в $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$		2,7	6,8	91
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$	Крупнозернистый образец	4,2	6,9	115
Pb (массивный образец)		3,0	7,2	95

Уменьшение величины T_C со снижением размера кристаллитов наблюдается также и для пленочных образцов. В табл. 1.5 приведены зависимости сверхпроводящих характеристик от размера кристаллитов в ниобиевых пленках толщиной ~0,5 мкм [I.48].

Как видно из этих данных, величины T_C и отношения остаточных сопротивлений при 300 К и 10 К монотонно понижаются с уменьшением L , а повышение значения второго критического поля имеет немонотонный характер. Не все из отмечен-

Таблица I.5.

Изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_C), второго критического поля (H_{C2}) и отношения величин остаточного электросопротивления при 300 К и 10 К в ниобиевых пленках с различной величиной кристаллитов (L) [I.48]

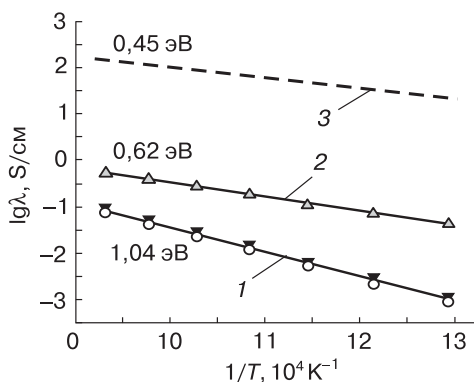
L , нм	T_C , К	H_{C2} , Т	ρ (300 К) / ρ (10 К)
60	9,4	2,8	8,4
45	9,4	2,8	6,4
28	9,2	3,4	4,2
19	7,8	6,6	2,3
17	7,2	5,1	1,88
11	5,9	5,1	1,49

ных экспериментальных результатов к настоящему времени получили исчерпывающее теоретическое истолкование и требуется расширение сведений о структуре и составе межзеренных границ в нанометаллах.

Измерение электросопротивления и теплопроводности нанопористых тонких пленок золота (пористость ~60%; средний размер контактов ~20 нм) при температурах 93–300 К показало, что в указанном температурном интервале соотношение этих характеристик следует классическому закону Видемана–Франца и величина константы Лоренца практически совпадает со значением для крупнокристаллического золота [I.49].

Интересны результаты работы [I.50], в которой, с одной стороны, было обнаружено, что границы двойниковых нанопрослоек в меди по своему влиянию на механические свойства аналогичны межзеренным границам в нанометаллах, а с другой стороны, границы нанодвойников прозрачны для носителей проводимости (электронов) и такие образцы, обладая высокими показателями прочности и пластичности, в отличие от обычных нанокристаллических объектов, по характеристикам электропроводности не отличаются от обычной крупнокристаллической и малопрочной меди. Обнаруженное явление открывает значительные практические приложения: получение высокопрочной и пластичной меди с высокой проводимостью, что важно для изготовления высокоизносостойких контактных электротехнических материалов.

Рис. I.12. Температурная зависимость электропроводности образцов ZrO_2 — 10% Y_2O_3 : 1 – монокристалл и пленка толщиной более 60 нм; 2 – пленка толщиной 15 нм; 3 – поверхность раздела ZrO_2 — 10% Y_2O_3/MgO (расчетная зависимость) [I.52]



Для ряда оксидных объектов выявлено существенное изменение проводимости при переходе от крупнокристаллического состояния к нанокристаллическому (табл. I.6). Как видно из этих данных [I.51–I.53], для нанокристаллических образцов наблюдается значительное повышение электропроводности и снижение энергии активации, что связывается с особенностями проводимости по границам раздела. Особенно отчетливо это заметно на рис. I.12, на котором показано изменение температурных зависимостей λ при переходе от проводимости монокристалла и толстых пленок, лимитируемой только объемной диффузией, до расчетной проводимости границы раздела, лимитируемой парамет-

Таблица I.6.

Электропроводность некоторых оксидных материалов в крупно- и нанокристаллическом состоянии

Оксид	Величина зерна L , нм	Температура T , К	Проводимость λ , $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$	Энергия активации Q , эВ
TiO_2 (рутил) [I.51]	50	713	$4 \cdot 10^{-3}$	0,96
	260	713	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1,23
ZrO_2 — 10% Y_2O_3 [I.52]	15	873	10^{-1}	0,62
	Монокристалл	873	$6 \cdot 10^{-3}$	1,04
CeO_{2-x} [I.53]	10	773	$(1-6) \cdot 10^{-5}$	0,99
	5000	773	$2,5 \cdot 10^{-7}$	2,45

рами граничной диффузии. Энергия активации проводимости при этом уменьшается более чем вдвое — от 1,04 эВ до 0,45 эВ, а проводимость растет на несколько порядков, причем экспериментальные результаты для пленки толщиной 15 нм ($Q = 0,62$ эВ) лежат в промежутке между этими данными.

Однако важно обратить внимание и на работу [I.54], в которой на примере образцов ZrO_2 — 3% Y_2O_3 был обнаружен обратный эффект — снижение проводимости примерно на два порядка и повышение энергии активации при переходе от крупнокристаллических образцов к нанобъектам, что пока не поддается непроторечивому объяснению.

В связи с развитием исследований по изучению свойств нанопроволок интерес к их электрическим свойствам также растет. Измерение температурной зависимости электросопротивления нанопроволок Vi выявило их полупроводниковый характер [I.55]. Влияние размерного фактора можно проследить на примере следующих данных:

Ширина прямоугольного сечения, нм	70	120	200
Электросопротивление при 300 К, мОм · см	4,05	2,87	2,30

Длина свободного пробега у Vi составляет около 100 нм. Оценки, проведенные авторами, показали, что наблюдаемый рост электросопротивления с уменьшением сечения в большей степени связан с рассеянием носителей на границах зерен, а рассеяние на поверхности нанопроволок имеет второстепенное влияние.

Возможность регулирования параметрами тепло- и электропроводности за счет наноструктуры представляет большой интерес для создания эффективных термоэлектрических материалов, эффективность которых характеризуется добротностью $z = (a^2\lambda)/\chi$, где a — термоэдс, χ — теплопроводность, λ — электропроводность. Переход к наноматериалам приводит к росту добротности, поскольку снижение (или незначительное изменение) числителя в этом выражении ($a^2\lambda$) компенсируется уменьшением χ , что показано в приводимой ниже табл. I.7 на примере многослойных композиций (так называемых сверхрешеток) на основе теллуридов $PbTe/PbSeTe$ и Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 [I.56].

Таблица 1.7.

Значения параметра ($a^2 \lambda$) и теплопроводности (χ) для многослойных и обычных крупнокристаллических теллуридных сплавов [I.56]

Параметр	PbTe—PbSeTe		Bi2Te3—Sb2Te3	
	Сверхрешетка	Обычный сплав	Сверхрешетка	Обычный сплав
$(a^2 \lambda)$, $\mu\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$	32	28	40	50,9
χ , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	0,6	2,5	0,5	1,26

Как видно из этих данных, добротность ($a^2 \lambda / \chi$) за счет снижения теплопроводности при переходе от обычных крупнокристаллических образцов к наноструктурам увеличивается в 2–5 раз.

Влияние величины зерна на гальваномагнитные и электрические характеристики наноструктурных пленок TiN было изучено в работе [I.57]. Результаты, приведенные в табл. I.8, свидетельствуют о том, что уменьшение величины зерна почти в 3 раза приводит только к значительному уменьшению проводимости (почти в 10 раз), но не сказывается на величине коэффициента

Таблица 1.8.

Электрические и гальваномагнитные свойства пленок TiN [I.57]

Образец	Размер кристаллитов L , нм	Проводимость λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		Коэффициент Холла, $\text{см}^3/\text{Кл}$	Концентрация носителей, см^{-3}	Подвижность носителей, $\text{см}^2/\text{Вс}$
		$T = 300 \text{ К}$	$-Q$, эВ			
Пленка I	29 ± 15	250	0,21 ($>150 \text{ К}$)	$-2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{22}$	0,065
Пленка II	$8,8 \pm 2,2$	26,5	0,09 ($<150 \text{ К}$)			0,007

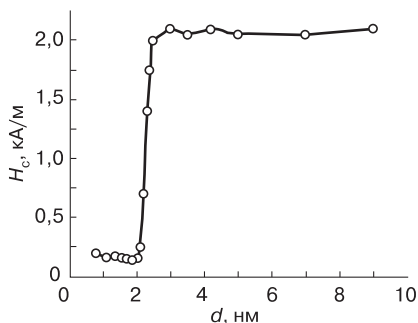
Холла, т. е. концентрация носителей (преимущественно электронов) в пленках с различной величиной кристаллитов практически одинакова, а различие в подвижности носителей обусловлена их рассеянием на межкристаллитных границах. Исследованные пленки I и II содержали значительное количество примесей кислорода и углерода, т. е. существовала вероятность их пограничных сегрегаций в виде TiO и TiC , которые по концентрации носителей значительно отличаются от TiN .

Обнаруженное одинаковое значение концентрации носителей для этих пленок является указанием на примерно равномерное распределение кислорода и углерода (т. е. в объеме кристаллитов и на их границах) в исследуемом интервале размера L .

Магнитные свойства наноматериалов интересны в практическом плане как для создания новых магнитотвердых и магнитомягких материалов с высоким уровнем эксплуатационных характеристик, так и для сенсорных устройств, а также систем хранения памяти. Как и механические свойства, магнитные характеристики в значительной степени зависят не только от размера кристаллитов, но и от многих других факторов (состояние границ, текстура, остаточные напряжения и др.), поэтому выделение «в чистом виде» роли размерных эффектов всегда требует тщательного анализа. В этой связи расширяется изучение пленок, что позволяет более детально разобраться в ряде особенностей структуры и свойств наноматериалов (см., например, [I.58–I.61]).

Исследование коэрцитивной силы (H_C) и намагниченности насыщения (M_S) пленок Ni с величиной зерна 3–10 нм показало, что в этом диапазоне с уменьшением величины зерна H_C растет, а M_S снижается, что отвечает, с одной стороны, увеличению межкристаллитного взаимодействия, а с другой стороны, связано с ослаблением спин-спинового взаимодействия и увеличением количества атомов с низким координационным числом (т. е. расположенных на межкристаллитных границах) [I.59]. Эволюция магнитных свойств пленок UN детально прослежена в зависимости от температуры осаждения (от 73 К до 673 К), что приводило к изменению величины зерна, текстуры, остаточных напряжений и решеточной деформации [I.60]. Отмечено, что при низких температурах осаждения размер кристаллитов составляет в среднем около 17 нм и имеют место значительные сжимающие остаточные на-

Рис. I.13. Изменение коэрцитивной силы в зависимости от толщины слоя железа d в многослойных пленках Fe/Zr [I.61]



пряжения и решеточные искажения, а также наличие преимущественной ориентации o . Для этих условий осаждения пленок их температурная зависимость магнитной восприимчивости проявляется как более крутая по сравнению с крупнокристаллическими образцами UN, а антиферромагнитное превращение (температура Нееля), размываясь, смещается в интервал более низких температур. Антиферромагнетизм крупнокристаллического UN в нанокристаллическом состоянии трансформируется в слабый паулиевский парамагнетизм.

Значительные изменения коэрцитивной силы (H_c) при изменении толщины железных слоев были выявлены в многослойных пленках Fe/Zr (рис. I.13). Толщина циркониевых слоев в этих опытах была одинаковой и составляла 2 нм. Как видно из рис. I.13, величина H_c меняется от значений 2,1–2,6 кА/м, т. е. от величин, характерных для высококоэрцитивных поликристаллических фаз, до величины 0,2–0,3 кА/м, которая присуща магнитомягким материалам. Такое изменение связывается с влиянием размерного эффекта, когда решающее влияние на H_c начинает оказывать обменное взаимодействие (характерная длина магнитного обмена составляет менее 15 нм).

Отмечается, что примерно аналогичное поведение магнитных свойств наблюдается и в других многослойных пленках (сверхрешетках) типа Co/Ti и Co/Zr, состоящих из магнитных и немагнитных слоев, что представляет большой интерес для разработки сенсорных и других систем с гигантским магниторезистивным эффектом.

Получение, а также магнитные и другие физические свойства ферроиков (ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и ферроэласти-

ков — ферромагнитных металлов и соединений типа титанатов, ферритов, карбонатов, манганитов, оксидов, галогенидов и др.) применительно к наноструктурному интервалу подробно проанализированы в монографии [I.62].

Особый интерес проявляется в последнее время к магнитным свойствам наночастиц, что связано с универсальным проявлением ферромагнетизма в этих объектах и возможностью создания ферромагнетиков нового поколения из диамагнитных веществ [I.63, I.64]. Благодаря большой доле поверхности, магнитные моменты внутренних атомов (ионов) в наночастицах не компенсируются поверхностными моментами и возникает ферромагнетизм, что обнаружено на примере ряда немагнитных в обычном состоянии оксидов (CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , SnO_2) и других веществ (GaN , CdS , BaTiO_3 , GaS), включая металлы, интерметаллиды и сверхпроводники (Cr , Au , CoRu , CoRh , PtPd , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$).

I.2. Прочность наноструктур

Проблема прочности материалов — одна из важнейших в материаловедении. Она занимает главенствующее положение применительно к конструкционным и инструментальным материалам, также важна и для функциональных материалов, поскольку и в этом случае надежная эксплуатация последних требует обеспечения достаточной несущей способности. Интенсивные разработки в области наноструктурного материаловедения, начавшиеся около 15–20 лет назад, сопровождались широким изучением прочности наноматериалов, поскольку сразу же было обнаружено значительное повышение прочности (твердости) и уменьшение пластичности этих объектов. Оказалось, что традиционный дислокационный подход для объяснения этих данных требует значительных корректив. Выяснению закономерностей и механизма влияния наноструктуры на параметры прочности и пластичности в последние годы были посвящены обширные исследования, результаты которых отражены в многочисленных статьях, обзорах и монографиях. Только за последние 10 лет список наиболее значимых публикаций насчитывает свыше 25 источников (см. обзор [I.2]). Однако несмотря на столь обширную информацию, всестороннее рассмотрение проблемы прочности наноструктур, содер-

жащее анализ данных не только о прочности и пластичности, но и о вязкости разрушения, ползучести и сверхпластичности как для металлических наноматериалов, так и включая хрупкие фазы, требует дополнительного анализа.

1.2.1. Соотношение Холла–Петча. Пластичность

Изучению механических свойств наноструктур посвящены сотни работ. Многие из них были направлены на выяснение применимости для наноматериалов известного соотношения Холла–Петча (ХП), связывающего предел текучести (σ_y) и твердость (H) для поликристаллических материалов с величиной зерна (L). Приводимое ранее соотношение ХП (1.6) перепишем в виде

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y L^{-1/2}, \quad H = H_0 + K_H L^{-1/2}, \quad (1.25)$$

где K_y и K_H — коэффициенты ХП, а величины σ_0 и H_0 — константы материала, которые могут ассоциироваться с пределом текучести и твердостью монокристалла. Наиболее распространенная теоретическая трактовка эмпирических соотношений (1.25) основывается на рассмотрении границ как барьеров для передачи сдвига от зерна к зерну. В наноразмерных зернах не только ощущается недостаток количества дислокаций, но и невозможность образования их скоплений для осуществления эстафетного механизма.

Далее будут преимущественно анализироваться лишь те из последних данных (ссылки см. в обзорах [1.2, 1.4]), в которых отчетливо прослеживается влияние размера кристаллитов на прочность и пластичность при комнатной температуре.

На рис. 1.14 и 1.15 приведены экспериментальные данные (в координатах ХП, за исключением рис. 1.14, z и 1.15, a), иллюстрирующие результаты, полученные на объемных наноматериалах, пленках, слоях и небольших компактах. На графиках рис. 1.14 обобщены данные для трех металлов (Ni, Au, Ag), полученные многими исследователями; рис. 1.15 отражает данные для сверхтвердых нанокompозитов на основе BN, алюминид никеля и нитридных пленок.

Как видно из этих результатов, практически во всех случаях в нанометровом диапазоне размеров ($L^{-1/2} > 0,1 \text{ нм}^{-1/2}$ или $L < 100 \text{ нм}$) имеются отклонения от стандартной зависимости ХП

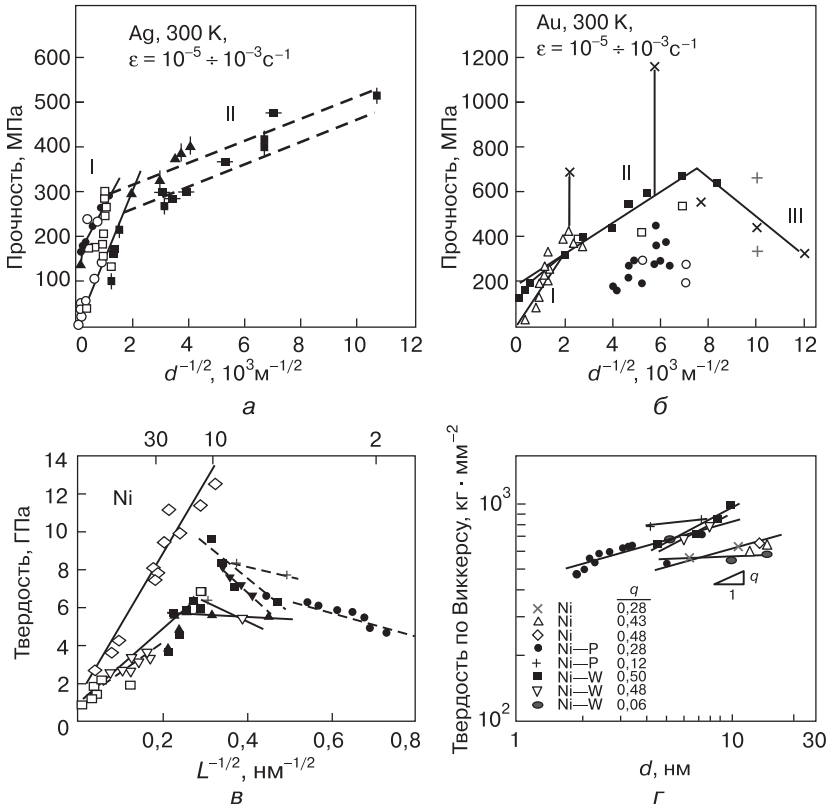
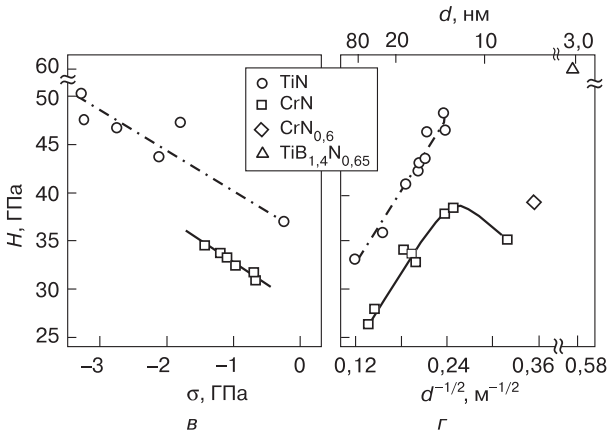
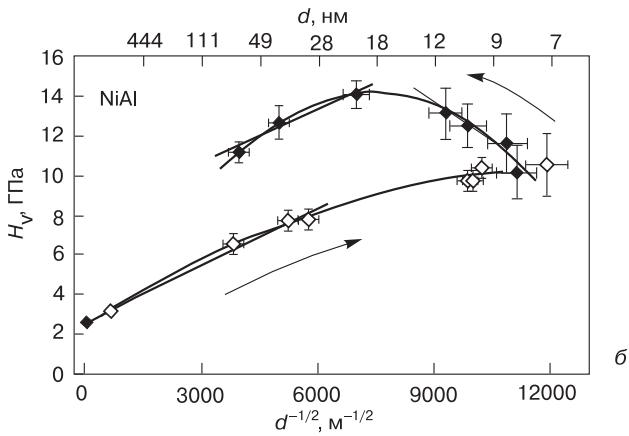
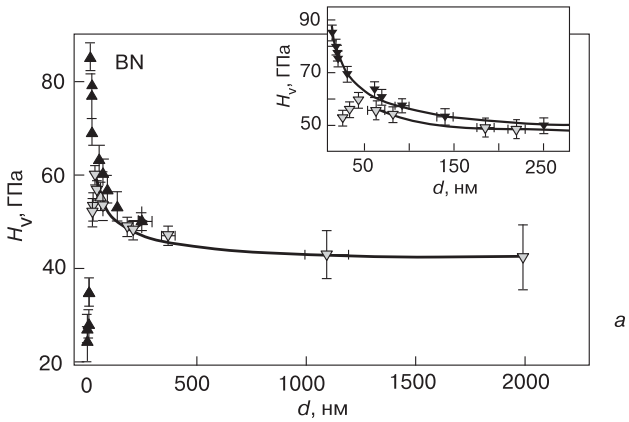


Рис. I.14. Влияние величины зерна на прочность серебра (а) и золота (б), а также твердость никеля как функция размеров частиц свыше 2 нм (в) и ниже 10 нм (г). q – показатель степени в соотношении $H \sim L^{-q}$. Различные маркеры, соответствующие экспериментальным значениям, отражают данные разных авторов

Рис. I.15. ► Влияние на твердость размера зерна (а, б, г) и сжимающих остаточных напряжений (в).

а – нитрид бора: агрегированные нанокomпозиты, смесь вюрцитной и кубической модификаций BN (▲), кубический BN (▼ и ■); H_V – твердость по Виккерсу; б – алюминид никеля: до отжига (◇), после отжига (◆); в и г – нитридные пленки: σ — двусосное напряжение



(I.25). Это наиболее детально изучено на примере металлов и проявляется в изменении коэффициентов ХП. Подробный анализ соотношений (I.25), исследованных на образцах, полученных преимущественно методами ИПД, имеется в монографиях [I.65, I.66]. Интервал, характеризующийся насыщением изменения предела текучести (твердости) и даже переменной знака коэффициентов ХП и спадом $\sigma_y(H)$ с уменьшением размера кристаллитов, получил название инверсионной (обратной) зависимости ХП или анти-ХП. Считается, что в этом размерном интервале дислокационная активность отсутствует или, во всяком случае, значительно снижается, а деформация обусловлена другими механизмами. Наличие перегиба на зависимостях $\sigma_y = f(L^{-1/2})$ связывается также с влиянием пограничных сегрегаций, возникающих при отжиге наноструктур. Следует отметить, что обсуждение графиков на рис. I.14 и I.15 должно сопровождаться анализом того, насколько эти данные отражают влияние размерного эффекта «в чистом виде» (не включают ли эти результаты влияние и других факторов, например, наличия остаточных напряжений, распределения зерен по размерам и др.).

На рис. I.15 показано влияние как остаточных сжимающих напряжений (ϵ), так и величины кристаллитов (z) на твердость пленок TiN и CrN. Вполне очевидно совместное влияние этих параметров.

Теоретически природа пластического течения наноматериалов рассмотрена во многих работах, авторы которых использовали разные приближения (атермическое зернограничное проскальзывание, дислокационно-кинетический подход, гетерогенное и гомогенное скольжение дислокаций и др.). Подробный анализ этих попыток представлен в обзоре [I.2] и выходит за рамки нашего изложения.

Важную роль в формировании свойств наноматериалов играет распределение кристаллитов по размерам. Предполагается, что распределение нанокристаллитов имеет логнормальный вид

$$f(L, S) = \frac{1}{(2\pi)^{0,5} SL} \exp \left[-0,5 \left(\frac{\ln \left(\frac{L}{L_M} \right)}{S} \right)^2 \right], \quad (I.26)$$

где L_M — медианный размер распределения, S — стандартное отклонение или дисперсия распределения (среднеквадратичная ошибка распределения зерен по размерам). На рис. I.16 приведены плотности распределения зерен по размерам при значениях S от 0,1 до 0,8 [I.67].

Вполне очевидно, что с расширением распределения по размерам (т. е. с увеличением S) происходит и его сдвиг в сторону меньших размеров.

Важным результатом работы [I.67] явилось то, что кроме диффузионной ползучести, были рассмотрены и другие возможные механизмы зернограницного разупрочнения, а также проанализировано влияние S не только на предел текучести, но и на предел прочности и величину равномерной деформации до образования шейки. Весьма интересно, что по этим данным, с ростом дисперсии возрастает устойчивость наноматериалов к образованию шейки, достигая при $S > 0,8$ значений 5–10%, вполне приемлемых для практических приложений. Таким образом, несмотря на некоторый спад прочности, более широкое распределение зерен по размерам может способствовать улучшению пластических характеристик.

Оптимизация структуры наноматериалов с целью придания им высоких показателей прочности при удовлетворительной пластичности (т. е. способности деформироваться без разрушения) является квинтэссенцией многих поисков в области наноструктурного материаловедения. Для многих металлов (Ni, Fe, Ti и др.) характерны весьма низкие показатели относительного удлинения

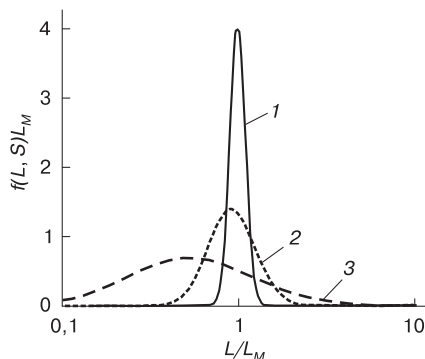


Рис. I.16. Изменение плотности распределения кристаллитов $f(L, S)L_M$ при значениях дисперсии S , равной 0,1 (1), 0,3 (2) и 0,8 (3) [I.67]

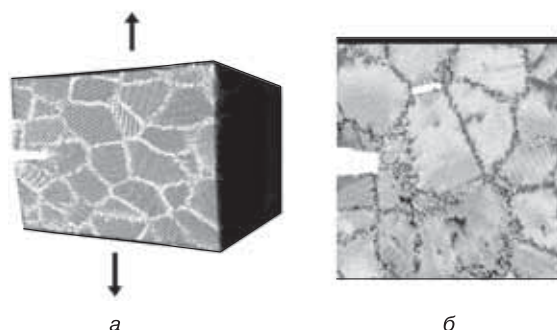


Рис. I.17. Общий вид схемы нагружения объекта с развивающейся трещиной (а) и наноструктура образца (средний размер зерен ~ 8 нм), подвергнутого деформации 5% при 300 К (б) [I.68]

в нанокристаллическом состоянии и, по существу, отсутствие пластичности наряду с высокой прочностью.

Помимо отмеченной ранее малой дислокационной активности, характерной для наноструктур при $L < 10$ нм, снижению прочности и пластичности способствует наличие и развитие трещин (пор) на поверхностях раздела. Компьютерный эксперимент, выполненный методом молекулярной динамики* (МД) на моделях, включающих 125 нанокристаллитов размером 5 и 8 нм (с содержанием $1,2 \cdot 10^6$ и $4,6 \cdot 10^6$ атомов), заключался в построении диаграмм деформации (схема нагружения показана на рис. I.17, а).

Эти данные свидетельствуют о том, что с уменьшением размера зерна в указанных пределах (т. е. с 8 до 5 нм) наблюдается снижение напряжения течения с 4,5 ГПа до 3,5 ГПа, что качественно совпадает с экспериментальными результатами (см. рис. I.14, в и г) и проявляется в локализации нанотрещин на межзеренных границах (рис. I.17, б).

В работе [I.71] отмечаются восемь основных приемов повышения пластичности наноматериалов на основе металлов и сплавов:

- 1) создание бимодальных структур, в которых нанокристаллическая матрица обеспечивает высокую прочность, а нали-

* Методом МД прослеживается эволюция поведения системы частиц путем интегрирования уравнений их движения (см., например, [I.69, I.70]).

чие более крупных включений способствует приемлемой пластичности;

- 2) получение многофазных композиций;
- 3) образование двойниковых структур;
- 4) получение дисперсно-упрочненных сплавов;
- 5) использование эффектов «пластичность, индуцированная превращением» и «пластичность, индуцированная двойникованием»;
- 6) динамический отжиг при низких температурах;
- 7) повышение коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения m вплоть до значений, присущих сверхпластичным сплавам ($m \sim 1$), в том числе и путем многократной обработкой ИПД;
- 8) применение методов консолидации наноматериалов, обеспечивающих полное отсутствие пор и несплошностей, которые за счет возникновения концентраторов напряжений нивелируют положительное влияние наноструктуры.

Не все варианты из этого перечня представляются безусловно реальными для наноматериалов, но для способов 1, 3, 7 и 8 уже получено экспериментальное подтверждение. Так, медные образцы на основе наноструктурной матрицы с размером зерен 80–200 нм (75 об. %) с включениями размером 1–3 мкм (25 об. %) обнаружили хорошие показатели прочности ($\sigma_y = 400$ МПа) и пластичности (относительное удлинение $\delta = 65\%$). Ранее уже отмечалась высокая прочность и пластичность медных образцов, содержащих двойниковые нанопрослойки. Наноструктура трех образцов, у которых средний размер зерна был практически одинаков (~500 нм), но средняя ширина двойниковых ламелей была ~15 нм, ~30 нм и ~100 нм и их деформационные характеристики представлены на рис. 1.18 [1.50]. Отчетливо виден значительный рост прочности и пластичности с уменьшением ширины ламелей и общее преимущество этих образцов по сравнению с нанокристаллическим образцом, полученным по обычной порошковой

* Величина коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения оценивается из деформационных характеристик: $m = (\partial \ln \tau / \partial \ln \dot{\epsilon}) T$, где τ – напряжение течения, $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации. Для пластической деформации $m = 0,5$, для диффузионной ползучести $m = 1$.

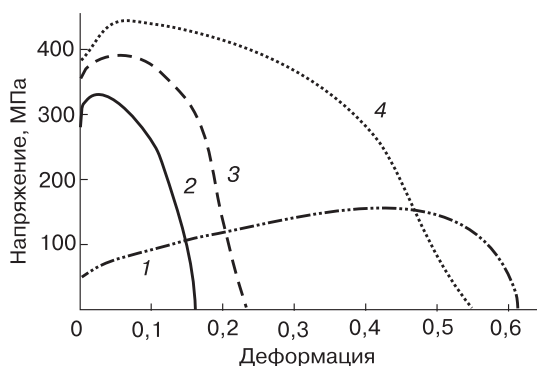


Рис. I.19. Зависимость напряжения от деформации для медных образцов: 1 – исходный образец крупнозернистой меди; 2 – после холодной прокатки; 3 и 4 – после 2 и 16 проходов равноканального углового прессования [I.66]

технологии (IGC–Cu), и крупнокристаллической медью (CG–Cu). Изменение прочности в зависимости от толщины двойниковых наноламелей следует соотношению ХП (I.26), т. е. результаты для образцов с двойниковой структурой и образцов типа IFG–Cu укладываются на одну прямую в координатах прочность – размер зерна (ширина ламели).

Увеличение числа проходов при равноканальном угловом прессовании (РКУП) в режиме ИПД способствует повышению прочности и пластичности образцов (рис. I.19).

Подчеркивается, что при этом повышается коэффициент m , причем существенно расширяется и распределение зерен по размерам, способствуя повышению пластичности, как отмечалось в работе [I.72].

◀ **Рис. I.18.** Структура и механические свойства медных образцов А, Б и В с нанодвойниковой структурой: светлопольные изображения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ($a1$, $b1$ и $v1$), распределения кристаллитов (Кр) по размерам зерен ($a2$, $b2$ и $v2$) и двойниковых ламелей (ДЛ) по ширине ($a3$, $b3$ и $v3$); диаграмма одноосного растяжения образцов А, Б и В, а также обычной нанокристаллической (IGC–Cu) и крупнокристаллической (CG–Cu) меди (z) [I.50]

В ряде работ (см., например, [I.72, I.73]) теоретически рассмотрены закономерности прочности и пластичности бимодальных структур наноматериалов (нанокристаллическая матрица с микровключениями более крупных размеров). Деформационное поведение при растяжении этих объектов, принимаемых как двухфазные образования, рассчитывалось из аддитивных соотношений в соответствии с правилом смесей

$$\sigma = (1 - f) \sigma^n + f \sigma^m, \quad (I.27)$$

где f — объемная доля микровключений, σ^n и σ^m — значения прочности одномодальных нано- и микроструктур. Двухфазный подход (тело зерна + поверхности раздела) весьма распространен в наноструктурном материаловедении и подробно на примере пластических и упругих свойств проанализирован в монографии [I.74].

Сравнение эффективности подходов [I.72, I.73] затруднительно в связи со многими допущениями в этих работах, их различие заключается в предполагаемых механизмах деформации мономодальных наноструктур и распределении пластической деформации между структурными составляющими. Хотя качественно эти подходы совпадают с некоторыми опытными данными, но их количественная априорная предсказательность нуждается в дальнейшем совершенствовании.

Следует остановиться на прочности и пластичности изначально хрупких материалов типа нитридов, карбидов, оксидов, интерметаллидов и др. Как можно видеть из данных рис. I.15, характер зависимостей *твердость — размер зерна* для BN, NiAl и нитридов переходных металлов в основном аналогичен таковому для металлов и сплавов (см. рис. I.14). Однако если в случае последних переход к нанокристаллическому состоянию сопровождается повышением твердости в 3–5 раз, то для хрупких тугоплавких соединений это различие составляет 1,5–2 раза.

Тем не менее, высокая твердость этих фаз в обычном крупнокристаллическом состоянии (до 20–30 ГПа и более) послужила хорошим мотивом для создания на их основе с использованием наноструктурного подхода новых типов сверхтвердых материалов (условная граница между твердыми и сверхтвердыми материалами соответствует твердости на уровне ~50 ГПа). На рубеже

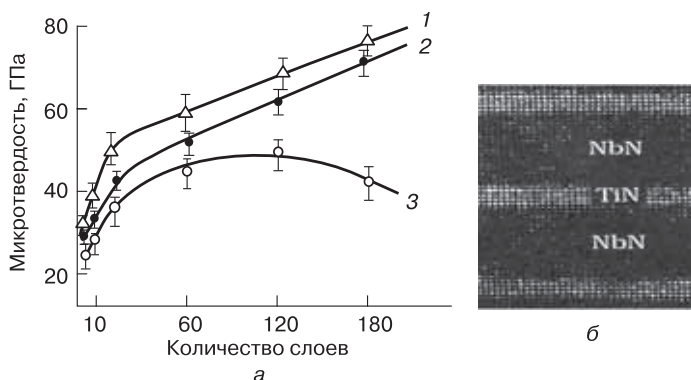
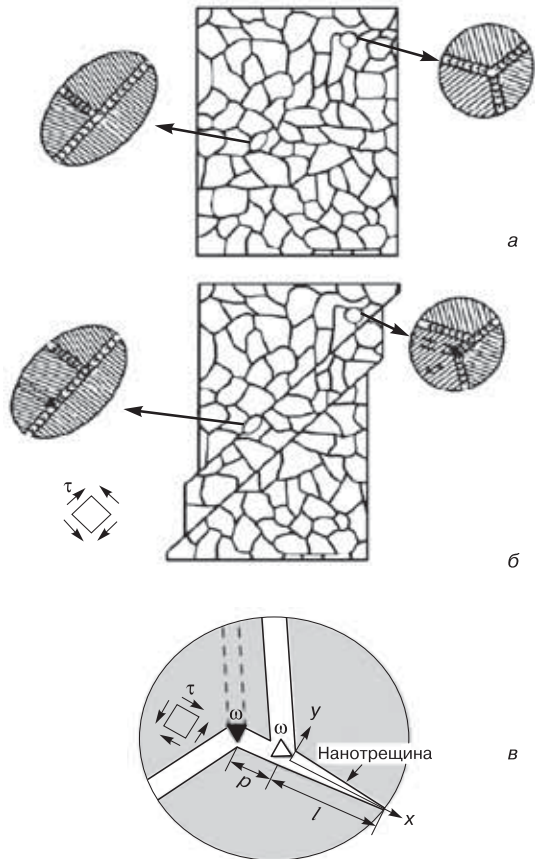


Рис. 1.20. Изменение твердости многослойных нитридных пленок с ростом количества слоев: 1 – TiN—NbN, 2 – TiN—ZrN, 3 – TiN—CrN (а) и ВРПЭМ-изображение (б) пленки TiN—NbN (толщина слоев: TiN ~ 1 нм, NbN ~ 4 нм) [1.4, 1.75]

90-х годов прошлого столетия несколькими научными группами в США, Швеции, бывшем СССР, ФРГ и Австрии независимо и практически одновременно были получены одно- и многослойные пленки на основе нитридов, карбидов и боридов с твердостью 50–80 ГПа [1.2, 1.4] (см. также гл. III). На рис. 1.20 показано влияние количества слоев в многослойных нитридных пленках (общая толщина всех пленок была одинаковой и составляла 2 мкм) на твердость образцов. Рядом приведено изображение пленки TiN/NbN методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (см. обзоры [1.4, 1.75] и ссылки в них).

Из этих данных вполне очевидно значительное увеличение твердости с ростом количества слоев (и, соответственно, с уменьшением их толщины), т. е. с увеличением количества поверхностей раздела, являющихся стопорами на пути распространения дислокаций и трещин. Немонотонное изменение твердости в случае пленок TiN—CrN связано с образованием твердого раствора (Ti,Cr)N в системе TiN—CrN (как наиболее низкотемпературной по сравнению с системами TiN—NbN и TiN—ZrN), что фиксировалось на основе данных рентгенофазового анализа (РФА) и что подтверждает решающую стопорную роль поверхностей раздела. Твердорастворное упрочнение оказывается менее эффективным в

Рис. I.21. Образование дисклинационных диполей при зернограничном проскальзывании (а) — исходное состояние, (б) — проскальзывание, и геометрия возникающей трещины (в) [I.76]



повышении твердости по сравнению с влиянием межфазных границ раздела.

Отличаясь высокой твердостью, наноматериалы на основе тугоплавких соединений не проявляют пластичности и разрушаются хрупко. Это связано как с хрупкой природой карбидов, оксидов, боридов и нитридов самих по себе, так и с наличием в их структуре трещин, пор и несплошностей технологического происхождения. Кроме этого, как показано в работе [I.76] на примере корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и кубического карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$), нанотрещины могут зарождаться в приграничных областях при деформации. Рис. I.21 иллюстрирует предполагаемую схему образования дисклинационных диполей при зернограничном проскальзывании и

геометрию возникающей трещины. Исходное состояние соответствует двум конфигурациям тройного стыка; зернограничное проскальзывание приводит к появлению дисклинационных диполей, способных инициировать зарождение нанотрещины.

Изучение изломов наноматериалов свидетельствует о том, что их разрушение происходит преимущественно по границам зерен, что связано с отмеченным наличием трещин на межзеренных границах. Кроме того, транскристаллитный излом (разрушение по телу зерен) не реализуется и в связи с тем, что размер кристаллитов в наноматериалах намного меньше зародыша хрупкой трещины Гриффитса, критическая длина (L_G) для которой может быть оценена из следующего известного выражения

$$L_G \sim \frac{2E\gamma^*}{\pi\sigma_f^2}, \quad (I.28)$$

где E — модуль Юнга, γ^* — эффективная энергия разрушения, σ_f — разрушающее напряжение на растяжение.

Задаваясь разумными значениями для металлов ($E = 100\text{--}200$ ГПа, $\gamma^* \sim 10$ Дж/м², $\sigma_f = 200\text{--}400$ МПа) и для тугоплавких соединений ($E = 400\text{--}500$ ГПа, $\gamma^* \sim 15$ Дж/м², $\sigma_f = 400\text{--}600$ МПа), получаем величину L_G порядка десяти мкметров [I.2].

На рис. I.22 показаны изломы образцов нитрида титана, свидетельствующие о переходе от механизма интеркристаллитного распространения трещины к транскристаллитному при увеличе-

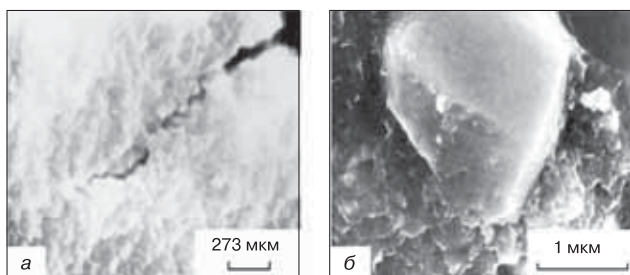


Рис. I.22. Изломы образцов нитрида титана, спеченных из нанопорошка при давлении 4 ГПа ($t = 1200$ °С): *a* — исходный порошок с частицами размером ~ 18 нм; *б* — исходный порошок с частицами размером ~ 80 нм и отдельными крупными частицами размером ~ 2 мкм [I.2, I.4]

нии размера частиц с ~ 80 нм до ~ 2 мкм (излом по плоскостям куба $\{100\}$ в крупном включении), что примерно совпадает с приведенной выше оценкой L_G .

Изучение с помощью ВРСЭМ поверхности отпечатков, образовавшихся при индентировании наноструктурных пленок, позволило выявить два типа деформации: неоднородную с образованием полос сдвига со ступеньками (для TiB_2) (рис. I.23, а, б) и однородную (в случае TiN ; рис. I.23, в, г). В первом случае очевидна локализация сдвигов в направлении усилия при индентировании, высота и ширина ступенек составляет от ~ 100 нм до нескольких сот нанометров. При увеличении нагрузки индентирования (с 1 Н до 5 Н) на отпечатках TiN появляются трещины (рис. I.23, г), но ступенек не наблюдается. Скорее всего, однородная гомогенная деформация наблюдается в связи со столбчатой

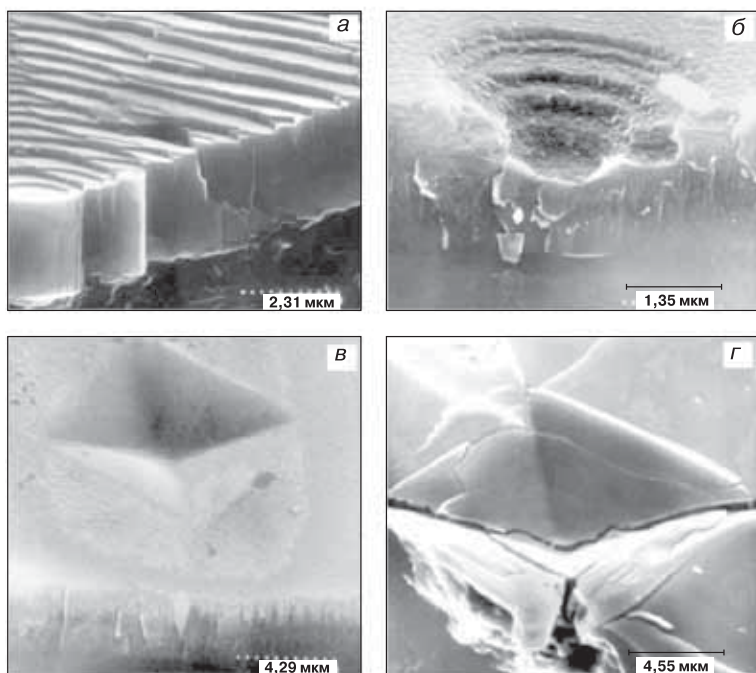


Рис. I.23. Поверхности отпечатков после индентирования пленок TiB_2 (а, б) и TiN (в, г) [I.2]

структурой, характерной для пленок TiN, т. е. связана со скольжением столбиков друг относительно друга. Негомогенная деформация аналогична наблюдаемой для аморфных объектов и пока не получила объяснения.

Кажется целесообразным обратить особое внимание на проявление пластической деформации в хрупких нанообъектах. На рис. I.24 показаны изломы в районе отпечатков при индентировании пленки TiN с ярко выраженной столбчатой структурой. Отчетливо виден изгиб отдельных столбиков в условиях объемного неравномерного сжатия (рис. I.24, *a*), хотя во многих случаях такая деформация сопровождается хрупким отколом (рис. I.24, *b*). Отмеченное различие следует связать с условиями скольжения столбиков друг относительно друга, т. е. с условиями на поверхностях их раздела. С другой стороны, проявление пластической деформации может быть также обусловлено присутствием дислокаций внутри столбиков (рис. I.24, *в*).

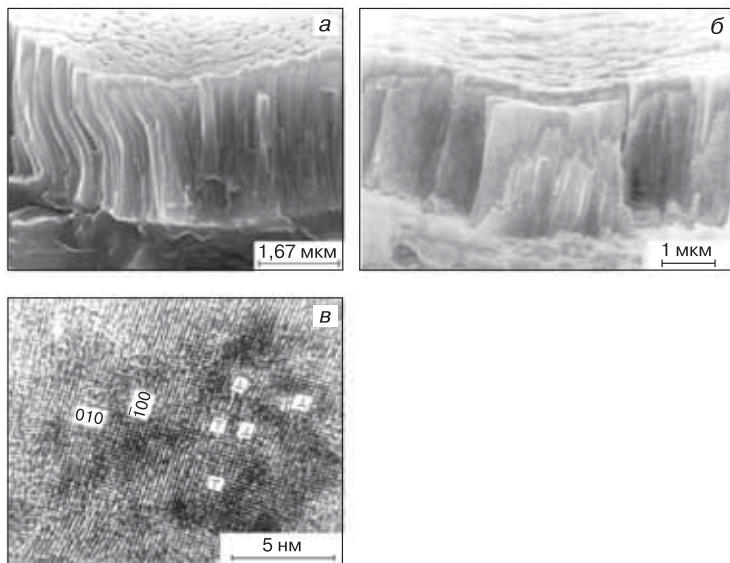


Рис. I.24. Фрактограммы излома пленки TiN в районе укола индентора (*a* – остаточная пластическая деформация части столбиков TiN; *b* – хрупкий откол) и поперечное-ВРПЭМ изображение пленки TiN (*в*, \perp — краевая дислокация) [I.2]

Наличие пластической деформации и даже сверхпластичности зафиксировано для монокристаллических нанопроволок карбида кремния диаметром менее 70–100 нм при наблюдении их изгиба и растяжения *in situ* в колонах ПЭМ и СЭМ [I.77, I.78]. На рис. I.25 показано поведение нанопроволок SiC при изгибе. Пластическая деформация заметна начиная со 2-го кадра (интервал между первым и вторым кадром — примерно 30 мин; общая продолжительность деформации при температуре, близкой к комнатной — около 3 ч). Выявленная система скольжения $\langle 110 \rangle \{111\}$ оказалась типичной для ГЦК-структур, а увеличение длины при растяжении доходило до 200% и более, что соответствует уровню сверхпластичных деформаций.

Следует отметить, что температура хрупко-вязкого перехода (T_X) для обычного крупнокристаллического карбида кремния составляет 900–1200 °С и выше, т. е. снижение этой характеристики при переходе к наноматериалам может быть довольно значительным.

Уникальная операцияковки при комнатной температуре описана для микропорошков Ni_3Al (размер 0,3–0,5 мкм), полученных электрохимическим травлением жаропрочного сплава Ni с добавками Al, Cr, Ta, W и Mo [I.79]. На рис. I.26 показана условная схема такого процесса, проводимого для контроля в камере СЭМ с помощью манипуляторов и вольфрамового микролоота (диа-

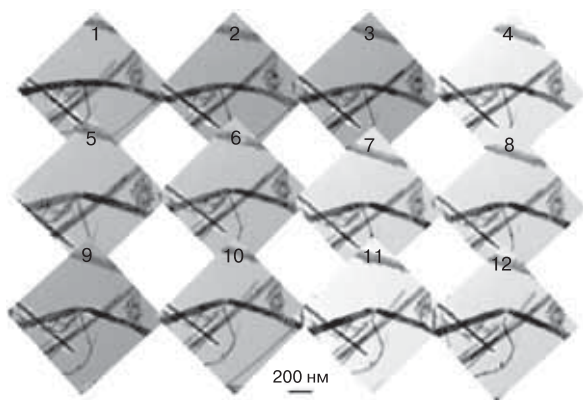


Рис. I.25. ПЭМ-изображения *in situ* карбидокремниевой нанопроволоки при изгибе [I.77]

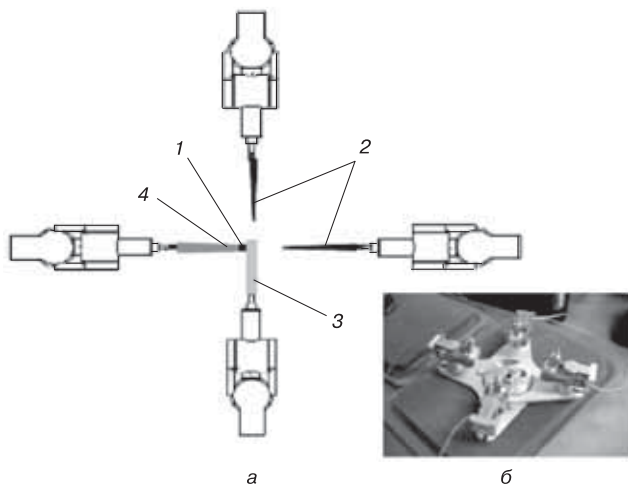


Рис. 1.26. Схема (а) и общий вид (б) приспособления дляковки микрозаготовок Ni_3Al : 1—заготовка размером 0,3–0,5 мкм; 2 — манипуляторы; 3 — наковальня; 4 — молот [1.79]

метром 1–5 мкм) при усилии до $2 \cdot 10^{-3}$ Н. Полученные таким способом пластины толщиной около 100 нм используются при изготовлении микро- и нанoeлектромеханических систем.

1.2.2. Высокотемпературная деформация. Сверхпластичность

Обилие поверхностей раздела и их деформативность обуславливают увеличение скорости высокотемпературной деформации и более раннее наступление сверхпластичности в наноматериалах. Под сверхпластичностью понимают проявление металлическими и керамическими материалами высоких деформационных характеристик (на уровне сотен процентов и более), наблюдаемых при температурах обычно не менее $\sim 0,5 T_m$ и скорости деформации около 10^{-4} с^{-1} . На рис. 1.27 показаны диаграммы деформации для нанокристаллических образцов Ni ($L \sim 20$ нм) и MgO ($L \sim 37$ нм). Отчетливо видно изменение механического поведения в обоих случаях и переход от ограниченной пластичности (для Ni при < 200 °C) или от почти полного отсутствия таковой (для крупнокристаллического MgO при 800 °C) к ярко выраженному проявлению

нию пластичности. Для наночастиц Ni коэффициент скоростной чувствительности m при температуре испытаний 25 и 330 °C составил 0,02 и 0,3–0,4 соответственно.

Выражение для скорости ползучести обычно записывается в виде

$$\dot{\epsilon} = AGb^p kT \left(\frac{b}{L} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \left(D^{об} + \frac{\pi \xi D^{гп}}{L} \right), \quad (I.29)$$

где A — численный коэффициент, $D^{об}$ и $D^{гп}$ — коэффициенты объемной и зернограничной диффузии, b — вектор Бюргерса, ξ — ширина границы, p и n — показатели степени в зависимости

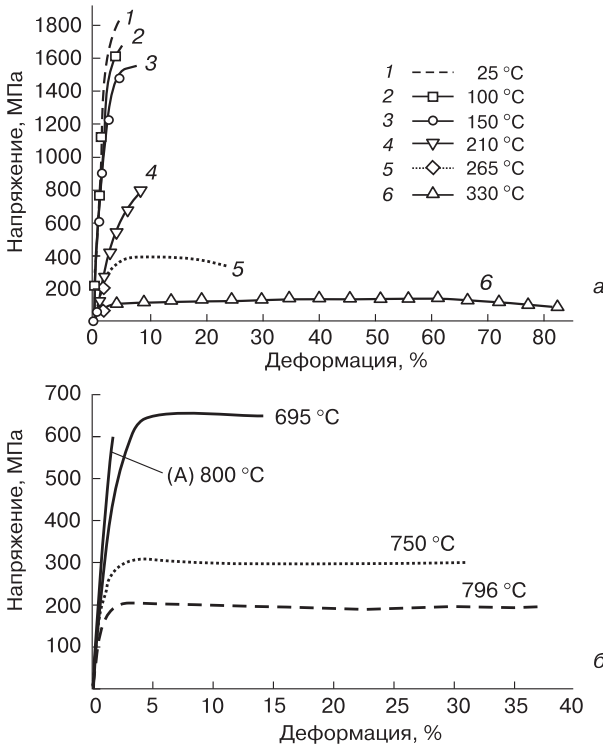


Рис. I.27. Диаграммы деформации наночастиц Ni (а) и MgO (б) при различных температурах. Кривая А относится к образцу MgO с величиной зерна ~1 мкм [I.80, I.81]

тях $\dot{\epsilon} \sim (1/L)^p$ и $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$ (n — параметр, обратный коэффициенту скоростной чувствительности напряжения течения m : $n = 1/m$). При $p = 0$ и $n > 3$ реализуется дислокационная ползучесть; при $p \geq 1$ и $n \leq 3$ наблюдается зернограничное скольжение (по Коблу, $p = 3$ и $n = 1$) и диффузионная ползучесть (по Набарро–Херрингу, $p = 2$ и $n = 1$), а также ряд комбинированных механизмов. Применительно к наноматериалам рассматривается не только вклад граничной диффузии, но и диффузионный поток по тройным стыкам, доля которых, как отмечалось ранее, существенно прогрессирует, начиная с размера зерен ≤ 10 нм (см. рис. I.10). Модифицированное выражение для скорости ползучести с учетом коэффициента диффузии по тройным стыкам (D^{TC}) имеет вид

$$\dot{\epsilon}_{TC} = A^{TC} D^{TC} \Omega \xi^2 \sigma / kTL^4, \tag{I.30}$$

где Ω — атомный объем.

Анализ экспериментальных результатов исследования ползучести нанокристаллов показывает, что спектр наблюдаемых значений n довольно широк. Так, для наночастиц Ni: $n = 1, 2, 5$ ($T = 25$ °C; $L = 6, 20, 40$ нм); $n = 1, 6$ ($T = 25^\circ, 100$ °C; $L = 30$ нм); $n = 8, 10, 12$ ($T = 100$ °C; $L = 40$ нм) [I.2]. Хотя эти различия в определенной степени связаны с неодинаковыми условиями опытов (интервал напряжений, скорость деформации, продолжитель-

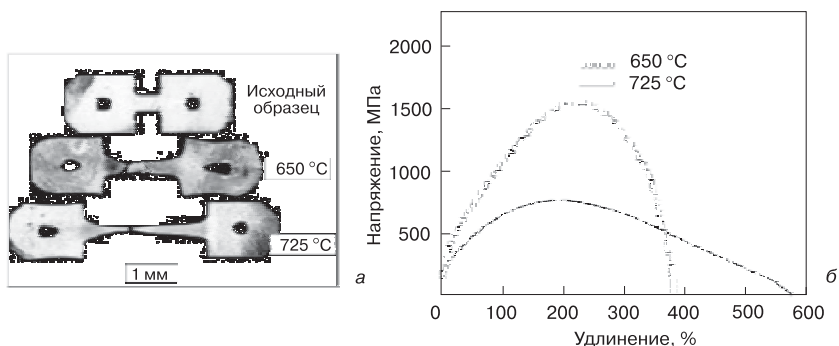


Рис. I.28. Общий вид нанокристаллических образцов Ni₃Al до и после испытаний (а) и диаграмма их деформации (б). Скорость деформации в испытаниях составляет $1 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ [I.83]

ность нестационарной ползучести, рост зерен и др.), они отражают и комплексный характер механизма — осуществление деформации не только за счет процессов на границах нанозерен (о чем в том числе свидетельствует и низкое значение энергии активации), и результат дислокационного вклада. В пользу механизма диффузионной ползучести по Набарро–Херрингу–Коблу свидетельствуют результаты компьютерного эксперимента, выполненного применительно к наночастицам Pd ($L = 3,8–15,2$ нм; $T = 900–1300$ К) и обнаружившего линейную зависимость $\dot{\epsilon}$ от напряжения, а также переход от показателя при L , равного $p = 3$, к $p = 2$ (т. е. переход к чисто диффузионной ползучести) при величине зерна менее 7 нм [I.81]. Величины энергий активации объемной и граничной самодиффузии в никеле составляют ~ 280 кДж/моль и ~ 60 кДж/моль соответственно, а энергия активации ползучести наноникеля — примерно 120 кДж/моль, что свидетельствует о значительном вкладе зернограничных процессов в деформацию наноструктур при высоких температурах [I.42, I.82].

Роль диффузионной подвижности в деформационных процессах велика и в случае сверхпластичности, т. е. проявления высоких деформационных характеристик (на уровне сотен процентов и более). Это так называемая структурная сверхпластичность, которая наблюдается в случае размера зерен менее 10 мкм. Но само по себе мелкое зерно еще не есть достаточное условие проявления сверхпластичности, необходимо обеспечить сдвиги по границам зерен и аккомодацию этих сдвигов в тройных стыках, что существенно зависит от уровня диффузионной подвижности на этих границах раздела [I.42, I.82].

Изучение сверхпластичности наноматериалов, стимулированное возможностью снижения температуры этого процесса для практического использования, было предпринято во многих работах применительно к металлам, сплавам, интерметаллидам и тугоплавким соединениям. Некоторые из этих данных приведены в табл. I.9 (см. обзоры [I.2, I.4] и ссылки там). Для ряда наносплавов, в том числе и трехфазной оксидной композиции, за счет наноструктуры удалось снизить температуру проявления сверхпластичности и повысить скорость деформации вплоть до параметров так называемой *высокоскоростной сверхпластичности*. Полезно указать, что практически приемлемыми скоростями де-

Таблица 1.9.

Параметры сверхпластичности некоторых наноматериалов

Материал	Размер зерна, нм	Температура, °С; напряжение, МПа	n, p ($\dot{\epsilon} \sim \sigma^n/L^p$)	Максимальная деформация, %	Скорость деформации, с^{-1}
Ni	20	350; ~400	—	300	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni	65	450	$n = 2$	550	$2 \cdot 10^{-3}$
Ti — 6% Al — 4% V	100–600	500–800	—	360–516	10^{-2}
Ni ₃ Al	50	650; 1500	—	375	$1 \cdot 10^{-3}$
ZrO ₂ · 3Y — Al ₂ O ₃ — MgAl ₂ O ₄	~100	1300–1450; 10–100	$n \sim 2$	—	10^{-4} – 10^{-2}
Si ₃ N ₄ · (2% Al ₂ O ₃ — 5% Y ₂ O ₃)	68	1450–1600; 100–400	$n = 2; p \sim 1$ $n = 1; p \sim 3$	50	10^{-5} – 10^{-3}
ZrO ₂ · 3Y — 30% Al ₂ O ₃ — 30% MgAl ₂ O ₄	280–450	1500–1650	—	390–2500	10^{-2} –1

формации считаются скорости $\geq 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при невысоких температурах и напряжениях течения, а также при условии гомогенного осуществления деформации без образования шейки и отсутствия кавитационных явлений.

По сравнению с микрокристаллическим Ni_3Al , температура проявления сверхпластичности для нанокристаллического Ni_3Al ($L \sim 50 \text{ нм}$) снизилась примерно на $400 \text{ }^\circ\text{C}$, но напряжение течения оказалось очень высоким (около $1,5 \text{ ГПа}$) [I.83]. Как видно из рис. I.28, при исследованных температурах наблюдается существенное деформационное упрочнение. Обращает на себя внимание значительная температурная зависимость напряжения течения, сопровождающаяся, правда, переходом от более или менее равномерного удлинения при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ к образованию шейки и неравномерному удлинению до разрыва при $725 \text{ }^\circ\text{C}$.

Интересные возможности сверхпластичной деформации хрупких материалов были выявлены в работах [I.84, I.85]. Предлагается этапы синтеза трехфазного оксидного нанокompозита на основе шпинели ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$) и сверхпластичной обработки совместить в одном процессе; диаграмма деформации и общий вид образцов показаны на рис. I.29. Скорость деформации этих образцов (величина зерна около 100 нм) была весьма значительной.

Существенное влияние на высокотемпературную деформацию оксида алюминия и нитрида кремния оказывают небольшие до-

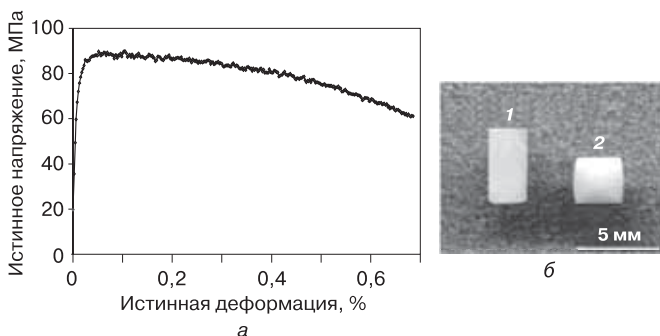


Рис. I.29. *a* — Диаграмма деформации нанокompозита $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость деформации $3,16 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; *б* — и общий вид образцов до деформации (1) и после (2) [I.84]

бавки нанотрубок BN (рис. I.30). Без добавок BN размер зерна в образцах Al_2O_3 составлял от 3–12 мкм; добавки 0,5–2,5% (мас.) BN (диаметр трубок 60 нм, длина ~50 мкм) уменьшали размер зерна примерно в 10 раз, значительно понижая T_x . Известно, что нитрид бора обладает самосмазывающими свойствами, тем не менее, добавки нанопорошка BN к нитриду кремния (рис. I.30, б; кривые 2 и 3) практически не оказывали влияние на характер деформации; эффективной оказалась лишь небольшая добавка трубок BN (кривая 4).

Однако несмотря на ободряющие результаты табл. I.9 и рис. I.28–I.30, температуры осуществления сверхпластичности у хрупких соединений все же велики для практического применения. Если данные для металлов и сплавов относятся к условиям растяжения, то результаты для тугоплавких соединений получены при сжатии, т. е. для более мягкого напряженного состояния. Кроме этого, в ряде работ отмечается наличие пор и полостей в структуре деформированных образцов. Протекание динамической рекристаллизации, сопровождая сверхпластичную обработку и приводя к росту исходного зерна, естественно сказывается на ухудшении параметров сверхпластичности. Например, деформация наночастиц Ni и оксида алюминия с добавками нанотрубок

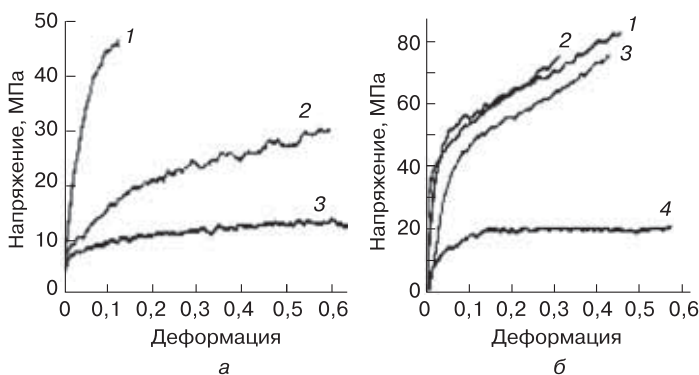


Рис. I.30. Диаграммы деформации оксида алюминия с добавками трубок BN (а): 1 – Al_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 + 0,5 мас. % BN; 3 – Al_2O_3 + 2,5 мас. % BN) и нитрида кремния с добавками трубок и нанопорошков (нп) BN (б): 1 – Si_3N_4 ; 2 – Si_3N_4 + 0,5% нп BN; 3 – Si_3N_4 + 5% нп BN; 4 – Si_3N_4 + 0,5 об. % BN) [I.85]

VN приводила к росту нанозерен примерно в десять раз [I.83, I.85]. Закономерности рекристаллизации вообще и динамической рекристаллизации наносплавов во время сверхпластичной обработки подробно обсуждаются в монографиях [I.86, I.87].

Отмечается еще одно осложнение, с которым следует считаться при разработке сверхпластичных наноматериалов – снижение температуры приводит к росту напряжения течения (см. рис. I.28) [I.83]. Таким образом, вполне очевидно, что многие из достигнутых результатов, отраженных в табл. I.9 и на рис. I.28–I.30, нуждаются в дальнейшей оптимизации как в отношении определения подходящих условий обработки, так и в плане выбора оптимальной наноструктуры с выявлением общих закономерностей механизма сверхпластичности.

I.2.3. Другие механические свойства

На примере наноструктурных образцов Ni — 2 мас. % P ($L = 4\text{--}29$ нм) [88] и ZrO_2 — 3 мас. % Y_2O_3 ($L = 23\text{--}130$ нм) [I.89] показано, что заметное уменьшение модуля Юнга начинается с размера зерен ~ 30 нм и ~ 55 нм соответственно (рис. I.31).

В работе [I.88] применительно к наночастицам никеля, благодаря разделению доли влияния границ зерен и тройных стыков на основе аддитивных соображений и данных рис. I.10, удалось оценить значения упругих характеристик для границ зерен ($E_{гп} = 184$ ГПа) и тройных стыков ($E_{тс} = 143$ ГПа); значение E для

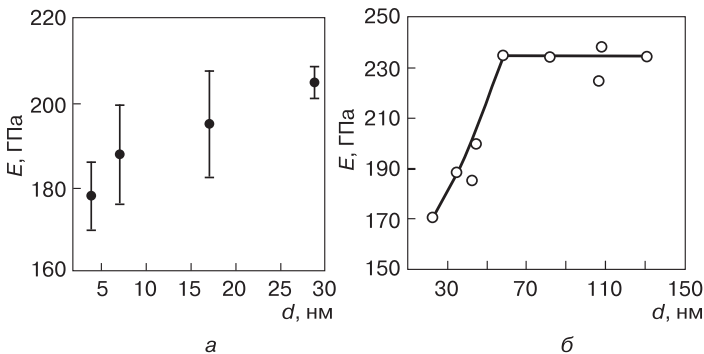


Рис. I.31. Влияние размера зерен на модуль Юнга для образцов: Ni — 2 мас. % P [I.88] (а) и ZrO_2 — 3 мас. % Y_2O_3 [I.89] (б)

тела зерна (204 ГПа) было близким к таковому для крупнокристаллического никеля (207 ГПа). Более низкие величины $E_{гр}$ и $E_{тс}$ связываются с повышением свободного объема и межатомных расстояний на этих границах раздела.

Для железа на основе расчетов методом молекулярной динамики для размеров зерен 6, 9 и 12 нм было отмечено снижение модуля Юнга на уровне 0,7–0,8 от значения для крупнокристаллического Fe [I.90], что совпадает и с некоторыми опытными данными. Дело в том, что во многих экспериментальных работах не учитывалось влияние пористости на упругие характеристики наноматериалов. В этом отношении результаты [I.88] и [I.89] представляются вполне надежными, поскольку, с одной стороны, были получены ультразвуковым методом и с поправками на роль пористости и фазового состава [I.89], а с другой стороны, использовался метод наноиндентирования, на результаты измерения которым пористость практически не оказывает влияния [I.88].

Однако вид зависимостей $E = f(L)$ в случае сплавов типа нити-нола NiTi [I.91] и полимерных волокон [I.92] имеет противоположный характер — повышение упругих характеристик с уменьшением размера зерна и диаметра волокон (см. также табл. I.2). В первом случае такая зависимость связана с подавлением мартенситного превращения при уменьшении размера зерна (см. разд. I.1.1). Наблюдаемый экспериментально значительный рост E при уменьшении диаметра нейлоновых нановолокон связывается с постепенным упорядочением супрамолекулярной структуры [I.92].

В связи с развитием работ по синтезу нанопроволок и нанотрубок получают распространение исследования упругих свойств этих объектов. Для золотых проволок в интервале диаметров 40–250 нм величина модуля Юнга на обнаружила размерной зависимости и составила 70 ± 11 ГПа, что близко к табличному значению для Au $E = 78$ ГПа [I.93]. В то же время предел текучести для диаметров 200 и 40 нм составил $3,5 \pm 1,1$ ГПа и $5,6 \pm 1,4$ ГПа (последняя величина близка к теоретической прочности $E/10$) соответственно, что значительно выше значений 55–200 МПа, обычно приводимых для крупнокристаллического золота. Отмечается также, что деформация сопровождалась значительным упрочнением, т. е. дислокационная активность наблюдалась во всем исследуемом интервале размеров.

В силу непростой методики измерений, результаты определения E для нанобъектов не всегда однозначны. Так, для нанопроволок ZnO в литературе приведена информация противоречивого характера: по данным [I.94], начиная с диаметра 120 нм. происходит значительное повышение E с уменьшением размера; с другой стороны, оценки [I.95] и некоторые опытные данные свидетельствуют о наличии обратной зависимости – понижение E при уменьшении диаметра, начиная с ~ 80 нм. Этот вопрос требует дополнительного изучения, связанного как с уточнением методики измерений, так и теоретических посылок.

Большое распространение применительно к измерению твердости и упругих характеристик пленок и поверхностных слоев получило наноиндентирование. Подробное описание этого метода приведено в монографии [I.96]. Общую диаграмму нагружения–разгрузки при наноиндентировании иллюстрирует рис. I.32.

В этих опытах определяется твердость $H = P_{\max}/B$, $S = dP/dh$, величина модуля упругости системы «пленка + индентор» (приведенного модуля) $E^* = S/2(\pi/B)^{0.5}$ и величина так называемого упругого возврата $Y = (h_{\max} - h_f)/h_{\max}$, где B — площадь проекции отпечатка, определяемая из максимальной глубины проникновения индентора h_{\max} , h_f — глубина остаточного отпечатка (после снятия нагрузки). В свою очередь, модуль упругости пленки E_{film} определяется из соотношения $1/E^* = (1 - \nu_{\text{ind}}^2)/E_{\text{ind}} + (1 - \nu_{\text{film}}^2)/E_{\text{film}}$, где ν_{ind} и ν_{film} — коэффициенты Пуассона, соответственно, индентора и пленки, E_{ind} — модуль упругости индентора. Следует, однако, иметь в виду, что на результаты этих изме-

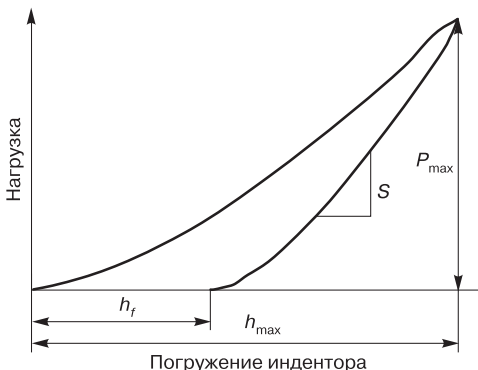


Рис. I.32. Зависимость нагрузки от глубины погружения индентора в циклических процессах нагружения—разгрузки (обозначения в тексте).

рений влияет выбор оптимальной нагрузки и состояние поверхности измеряемых объектов. На рис. 1.33 показана зависимость деформационных характеристик для двух нитридборидных пленок с гексагональной структурой I ($\text{Ti}(\text{B}_{0,73}\text{N}_{0,2}\text{O}_{0,05}\text{C}_{0,02})_{1,56}$; $L = 4-8$ нм; толщина 1,7–1,8 мкм) и с кубической структурой II ($\text{Ti}(\text{N}_{0,49}\text{B}_{0,34}\text{O}_{0,12}\text{C}_{0,05})_{1,49}$; $L = 3-6$ нм; толщина 1,2–1,3 мкм). Как видно из этих данных, в области малых нагрузок ($P = 5-30$ мН) только для твердости наблюдается независимость значений H от P (это отражение известного для дюрометрии влияния нагрузки). Величины E и γ в исследованном интервале нагрузок продолжают повышаться. Причем, если по характеристике упругого возврата (т. е. по весьма условному параметру хрупкости: $\gamma = 0$ — полная пластичность; $\gamma = 1$ — полный упругий возврат) эти пленки близки, то отличие в показателях H и E довольно значительное. Сравнение этих значений с экспериментальными результатами, полученными другими методами, свидетельствует о том, что результаты определения H и E различными методами сопос-

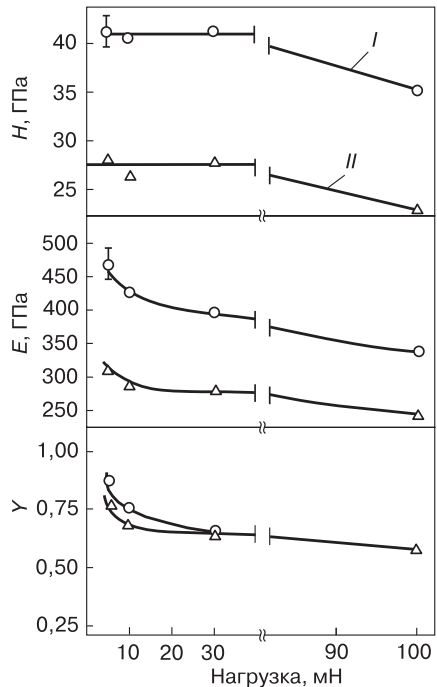


Рис. 1.33. Влияние нагрузки при наноиндентировании на твердость (а), модуль Юнга (б), и упругий возврат (в) для нитридборидных пленок различной структуры [1.97]

тавимы только для пленки I, а для пленки II метод индентирования приводит к более низким показателям. Причины этого (в том числе и роль шероховатости) подробно обсуждаются в работе [I.97], но здесь важно отметить, что сопоставление и сравнение данных по твердости и упругим свойствам, полученных разными авторами, требует очень детального обсуждения условий эксперимента. В этой связи использование критерия H^3/E^2 для оценки сопротивления наноструктурных пленок пластической деформации и прогнозирования представляется малопродуктивным [I.2].

Тем не менее, несмотря на некоторую неопределенность с получаемыми абсолютными значениями, метод наноиндентирования очень полезен для оптимизации режимов изготовления наноматериалов и наблюдения особенностей деформации в них в пределах одного исследования, но, к сожалению, практически не связан с результатами других работ. На рис. I.34 показано изменение твердости и модуля Юнга в многослойных пленках $ZrN/(Ti,Al)N$ в зависимости от периода модуляции (сумма толщин индивидуальных слоев $\Lambda = h_{ZrN} + h_{(Ti,Al)N}$) и отношения $h_{ZrN}/h_{(Ti,Al)N}$ [I.98].

Вполне очевидно немонотонное изменение – максимальные значения H и E составляют, соответственно, ~ 30 ГПа и ~ 360 ГПа при $\Lambda = 6$ и $h_{ZrN}/h_{(Ti,Al)N} = 2 : 3$. Для пленок с этими величинами характерна слоистая текстура (111), низкие остаточные сжимающие напряжения и высокая величина нагрузки для царапания (т. е. высокое сопротивление разрушению). Отметим также, что абсолютные значения E и H для исходных пленок ZrN и $(Ti,Al)N$ (показанные на рис. I.34) отличаются от величин других авторов, что подтверждает высказанные выше соображения о наноиндентировании.

Информация о механических свойствах нанообъектов, получаемая в опытах по наноиндентированию, важна применительно к созданию микро- и нанoeлектромеханических систем. В этом отношении представляют интерес результаты, полученные моделированием с использованием метода МД по наноиндентированию никелевых нанопроволок и тонких пленок различной структуры (табл. I.10). Из этих данных следует, что в случае нанокристаллической структуры проволок и пленок различие в их механических свойствах практически отсутствует (все четыре значения контак-

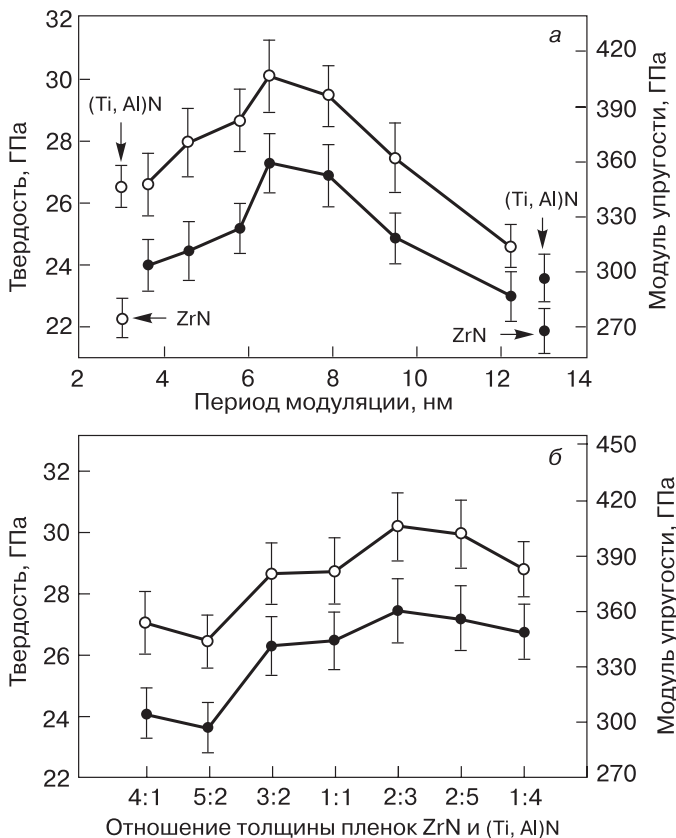


Рис. 1.34. Изменение твердости (○) и модуля Юнга (●) в многослойных пленках ZrN/(Ti,Al)N в зависимости от периода модуляции и соотношения толщин [1.98]

тного напряжения лежат в пределах ошибки измерений) и только размер зерен (а не толщина пленок или диаметр проволок) определяет прочность. Для монокристаллических нанобъектов наблюдается иная картина: наиболее прочными оказываются пленки, а влияние диаметра и толщины немонотонно.

Таблица I.10.

**Сравнение свойств нанопроволок и нанопленок Ni
с моно- и нанокристаллической структурой [I.99]**

Структура	Отношение диаметра к толщине, нм	Контактное напряжение, ГПа	
		Нанопроволока	Нанопленка
Монокристаллическая	30	18,0	19,9
	12	13,8	21,4
Нанокристаллическая	30	16,5 ± 1,4	15,8 ± 1,1
	12	15,4 ± 1,6	14,0 ± 0,7

Интересны результаты сравнения свойств нанокристаллических и аморфных пленок, предпринятые на примере системы Ta—W (табл. I.11).

Таблица I.11.

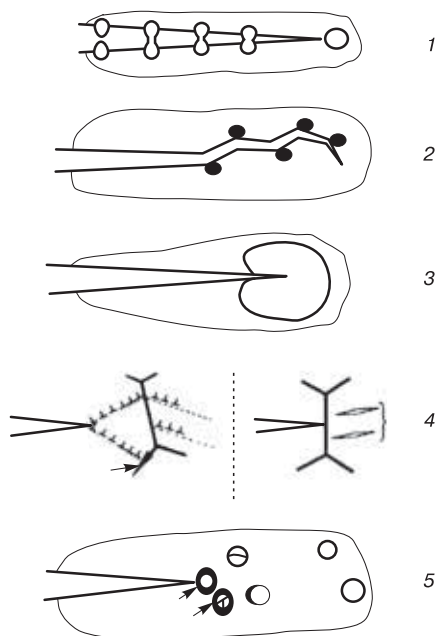
**Модуль упругости (E) и твердость (H_V) нанокристаллических
и аморфных пленок Ta—W
и нанокристаллической пленки Ta [I.100]**

Объект	Размер зерна, нм	E , ГПа	H_V , ГПа
Ta	76,5	178	11,6
Ta—8 ат. % W	36	181,7	14,3
Ta—9 ат. % W	Аморфная	200,5	17,1

Наиболее удивительным в этих результатах являются значительно более высокие показатели значений E и H_V для аморфных пленок, что проверялось и подтверждалось авторами для объектов, полученных и при других температурах осаждения. Предполагается, что это может быть связано с особенностями перехода из кристаллического состояния в аморфное в системе Ta—W.

Важную роль в определении работоспособности хрупких материалов вообще и хрупких наноматериалов в частности играют особенности распространения трещин и, соответственно, такая характеристика, как коэффициент трещиностойкости или вязкость разрушения K_{IC} . На рис. I.35 показаны схемы распространения трещин и их взаимодействия с различными элементами структуры: перерезание и огибание включений, гашение движе-

Рис. 1.35. Схемы распространения трещин и их взаимодействия с различными элементами матричной структуры: 1 – перерезание включений и мостикообразование в хрупкой матрице; 2 – огибание нановключений в хрупкой матрице; 3 – препятствие движению трещины в результате инициирования фазового превращения во включениях; 4 – различные варианты взаимодействия трещины с межзеренной границей; 5 – формирование, рост и коалесценция пор вокруг включений, плохо связанных с матрицей [1.101]



ния за счет инициирования фазовых превращений во включениях, взаимодействие с границами зерен, формирование пор. Эти схемы достаточно условны (не учитывается, например, роль поля напряжений) и далеко не всегда позволяют провести априорные сравнения различных вариантов сопротивления распространению трещин для выбора более или менее надежного метода изготовления изделий. Поэтому разработка материалов на основе тугоплавких соединений с целью повышения их трещиностойкости проводится преимущественно экспериментальным путем.

В табл. 1.12 представлены сведения о характеристиках твердости и вязкости разрушения для нанокompозитов на основе тугоплавких соединений и включений (см. обзоры [1.2, 1.102] и ссылки в них).

Анализ данных табл. 1.12 (в которой для сравнения приводится информация и для индивидуальных фаз) показывает, что практически только для композитов на основе WC с добавками MgO и Al₂O₃ наблюдается заметное повышение K_{IC} , причем твердость при этом уменьшается. Причины такого влияния подлежат уточне-

Твердость и вязкость разрушения нанокompозитов на основе TiN, WC и Al₂O₃ [1.102]

Композит	Относительная плотность, %	Размер зерен, нм	Твердость, ГПа (нагрузка, Н)	K _{IC} , МПа м ^{0,5}
TiB ₂ -TiN (25-75 %)	97-99	TiB ₂ (400); TiN (80)	26-32 (0,5)	4,7-5,2
TiN	98	80	23 (0,5)	3,8 ± 1,8
WC-18MgO	99,2	<50	15 (500)	14
WC	99,3	~25	23 (500)	4
WC-32Al ₂ O ₃	99,2	<50	16 (500)	15
WC-6ZrO ₂	~100	WC (350); ZrO ₂ (100)	23-24 (100)	~6
WC-6Co	~100	Обычный	~17 (100)	~14
Al ₂ O ₃	-	~2 · 10 ²	σ _f = 4 62 МПа	3,7
Al ₂ O ₃ -5Ni	-	-	σ _f = 462 МПа	4
Al ₂ O ₃ -3SiC	99,2	-	σ _f = 760 МПа	5,05
Al ₂ O ₃	97,7	~5 · 10 ³	17,5 (500)	3,25
Al ₂ O ₃ -5SiC	98,4	Al ₂ O ₃ (3,5 · 10 ³); SiC (12)	17,8 (500)	3
Al ₂ O ₃ -5SiC	98	Al ₂ O ₃ (4 · 10 ³); SiC (55)	18,3 (500)	2,75
Al ₂ O ₃ -5SiC	99	Al ₂ O ₃ (2 · 10 ³); SiC (90)	18,5 (500)	3,05
Al ₂ O ₃ -5SiC	99,8	Al ₂ O ₃ (3,5 · 10 ³); SiC (115)	18,8 (500)	3,45
α-Al ₂ O ₃	99,6	349 ± 10	-	3,30 ± 0,14
Al ₂ O ₃ -7,5BaTiO ₃	99,9	256 ± 13	-	5,36 ± 0,38
Al ₂ O ₃ -15BaTiO ₃		326 ± 18	-	4,34 ± 0,39

(σ_f – прочность разрушения)

нию с учетом высокой структурной чувствительности и необходимости рассмотрения многих факторов влияния. В случае других объектов изменение вязкости разрушения не очень значительно. Основные механизмы возможного изменения прочности (твёрдости) и вязкости разрушения в керамических нанокompозитах сводятся к обсуждению роли напряженного состояния, изменения длины критической трещины, дислокационной активности, зернограничного упрочнения за счет внедренных нановключений; особенно подробно это изучено применительно к системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiC}$.

Некоторые характеристики наноструктурных образцов тетрагональной модификации оксида циркония, модифицированного небольшими добавками оксида иттрия (1,5% и 3%) [I.103]

Оксид	τ , %	L , нм	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа м ^{0,5}
1,5YSZ	99,6	85	~11	$15,5 \pm 0,7$
3YSZ	94,3	850	9,7	$5.9 \pm 0,2$

Хотя повышение K_{IC} для наноструктурных спеченных образцов (табл. I.13) может быть связано и с более высоким значением их относительной плотности (τ), но роль десятикратного снижения размера зерна кажется преобладающей. Для повышения K_{IC} перспективны также и наноморфные композиты типа $\text{TiC}/\alpha\text{-C}$, которые отличаются, кроме высокой вязкости, низким коэффициентом трения [I.104] (подробнее композиты этого типа описаны в гл. 4). В работе [I.105] теоретически рассмотрен вопрос о влиянии зернограничного скольжения на трещиностойкость наноструктурных керамических материалов. Показано, что зернограничное скольжение может частично снимать высокие упругие напряжения, действующие у вершин трещин и повышать их критическую длину (выше которой начинается катастрофический рост трещин и разрушение). На примере кубической модификации SiC оценки показали, что уменьшение величины зерен с 50 нм до 5 нм может сопровождаться ростом критической длины трещин в несколько раз. Таким образом, как и во многих ранее анализируемых примерах, природа поверхностей раздела играет важнейшую роль в формировании свойств наноматериалов.

1.2.4. Последние данные о прочности наноматериалов

В дополнение к сведениям, изложенным в обзорах [I.2—I.4], следует обратить внимание на некоторые новые результаты. Продолжаются исследования, направленные на выяснение роли размерных эффектов в наноматериалах и возможности одновременного повышения их прочности и пластичности. Применительно к микрорекристаллическим объектам, полученным методами ИПД, отмечается, что согласие теоретических данных, основанных на соотношении ХП, с экспериментальными результатами для стали, меди и сплавов на основе алюминия и магния может быть улучшено, если учесть вклад, создаваемый на межзеренных границах деформационными дефектами [I.106].

Теоретический анализ размерных эффектов при пластической деформации микро- и нанокристаллов показал, что важно учитывать конкуренцию двух процессов — генерацию дислокаций из поверхностных источников (что приводит к значительному деформационному упрочнению) и уход дислокаций из кристалла через его поверхность (что сопровождается уменьшением деформационного упрочнения для тонких кристаллов) [I.107].

Конкуренция различных процессов рассмотрена и для случая сверхпластичности алюминиевых и магниевых микрорекристалли-

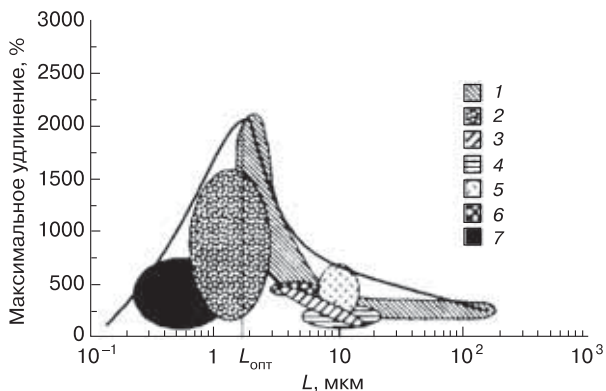


Рис. I.36. Зависимость относительного удлинения до разрушения от размера зерна для материалов, полученных разными методами: 1 — горячая экструзия литого материала, 2 — горячая экструзия порошкового материала, 3 — горячая экструзия после механической обработки, 4 — горячая прокатка, 5 — теплая прокатка и отжиг, 6 — фольги, 7 — ИПД [I.108]

ческих сплавов. Показано, что немонотонный ход зависимости деформации от размера зерна (рис. I.36) может быть объяснен с учетом неравновесности межзеренных границ и интенсивности аккомодации зернограницного проскальзывания [I.108]. Расчетное значение оптимального размера зерна ($L_{\text{опт}}$), нормированного на вектор Бюргерса (b), имеет вид

$$L_{\text{опт}} / b = Z (D^{\text{гп}})^{0,5} / \dot{\epsilon}^{0,5}, \quad (\text{I.31})$$

где Z — константа, зависящая от свойств материала, $D^{\text{гп}}$ — коэффициент зернограницной диффузии, $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации. В работе [I.108] подчеркивается, что конкуренция процессов измельчения зерен (способствующего зернограницному проскальзыванию) и замедления их роста (т. е. поддержания стабильности их неравновесности) обуславливает наличие оптимального значения L . Сопоставление расчетных по формуле (I.31) значений $L_{\text{опт}}$ с экспериментальными результатами для сплавов Mg и Al, полученных методами ИПД, обнаружило удовлетворительное согласие.

В последнее время получают распространение исследования прочности с использованием образцов в виде микро- и наностолбиков (micro-, nanopillars; диаметр от ~100 нм до 1 мкм, высота — несколько микрометров), которые изготавливаются посредством обработки поверхности более крупных образцов фокусированным электронным лучем (см. также гл. III). Деформационные эксперименты проводятся на сжатие и растяжение с применением прецизионной аппаратуры, включая опыты *in situ* в СЭМ и ПЭМ. Экспериментальное изучение размерных эффектов применительно к ванадиевым и никелевым наностолбикам было предпринято в работах [I.109, I.110]. Для ванадия было показано, что повышение предела текучести при сжатии с уменьшением диаметра монокристаллических столбиков в интервале от 10^3 нм до 10^2 нм следовало экспоненциальной зависимости с показателем 0,79, а критическая температура, выше которой наблюдалось легкое скольжение дислокаций, составила 380 К [I.109].

Изучение деформации столбиков Ni—4,4% W (размер зерна ~60 нм) при сжатии и растяжении обнаружило снижение предела текучести с уменьшением их диаметра [I.110]. Аналогичным образом вели себя столбики в интервале диаметров от ~ 10^3 нм до

10^2 нм, что противоречит многочисленным результатам для наноструктурного никеля, следовавших в основном правилу «чем мелкозернистее, тем прочнее» (см. рис. I.14, в, з). Электронно-микроскопические исследования обнаружили изменение характера деформации при диаметре столбиков менее ~ 100 нм — переход от традиционных дислокационных сдвигов к вращению зерен, зернограничному скольжению и появлению двойников, что для обычных образцов наноструктурного никеля наблюдалось при размере зерен около 10–20 нм (рис. I.14 в, з). Предполагается, что наблюдаемая специфика поведения столбиков связана с влиянием дислокационных процессов на их свободных поверхностях.

Оживленно продолжает обсуждаться стратегия одновременного повышения прочности и пластичности для металлических наноматериалов (см., например, [I.111–I.117]). Для нано- и микрокристаллических металлов и сплавов, изготавливаемых методами ИПД, описана модель, предполагающая сохранение высокого уровня неравновесности исходных межзеренных границ с оценкой значения предельных деформаций и стационарной величины напряжения течения [I.111, I.112].

Высокие показатели прочности и пластичности (предел текучести около 1 ГПа, равномерное относительное удлинение 5%, общее удлинение до разрушения 9%) реализованы для сплава Al 7075 (Al—Zn—Mg—Cu—Si—Cr—Ti) и получены его кручением при высоких давлениях (КВД; 10 оборотов при 6 ГПа) [I.113]. Считается, что сочетание высокой прочности и пластичности достигнуто за счет малой величины зерна (~ 26 нм), высокой плотности дислокаций $\sim 3,6 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$, наличия субнанометровых кластерных выделений на межзеренных границах и двухпараметрической по размерам иерархии кластеров в твердом растворе. Аттестация наноструктуры, кроме традиционных методов рентгеноструктурного и высокоразрешающего методов анализов, осуществлялась с помощью атомно-зондового томографа, что позволило выявить обогащение межзеренных границ и тройных стыков цинком, магнием и медью, а также обнаружить иерархию кластеров в твердом растворе. Высокая пластичность микрокристаллических сплавов Al, полученных методами ИПД, связывается с развитием зернограничного скольжения благодаря сегрегациям цинка на межзеренных границах, способствующих

проявлению эффекта смачивания (см. также Приложение 2) [I.114].

Таблица I.14.

Некоторые характеристики образцов Cu с разным размером частиц [I.115]

Размер зерна, нм	Ширина двойниковых ламелей, нм	Предел текучести, МПа	Истинная деформация, %	Плотность дислокаций, M^{-2}
460 ± 50	57 ± 10	525	3,1	$6,9 \cdot 10^{13}$
1510 ± 130	62 ± 10	510	12	$3,7 \cdot 10^{14}$

Данные по сравнению прочности и пластичности образцов меди с двойниковой наноструктурой (см. рис. I.18) с различной величиной зерна, но примерно одинаковыми двойниками (табл. I.14) послужили основанием для рекомендации стремиться к уменьшению ширины двойниковых прослоек и к одновременному увеличению размера зерна, что может обеспечить оптимальное сочетание высоких показателей прочности и пластичности.

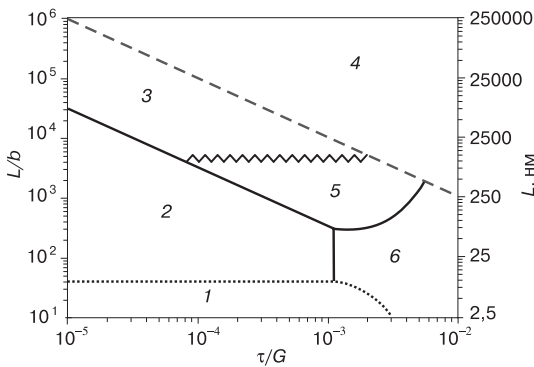


Рис. I.37. Диаграмма деформации в нормированных координатах (L – размер зерна, b – вектор Бюргерса, τ – напряжение сдвига, G – модуль сдвига) [I.123]. Пояснение см. в тексте

Роль методов синтеза нанопорошков, различные комбинации методов ИПД, а также влияние условий испытаний и размера образцов применительно к выбору стратегии улучшения пластичности объемных наноматериалов подробно обсуждаются в обзорах [I.116, I.117].

Электронномикроскопически *in situ* прослежены механизмы деформации и разрушения для ряда чистых металлов (Ni, Cu, Mo и Ti) и сплавов на основе Al и Fe, что позволило установить реализацию деформации дислокационными и дислокационно-ротационными модами в интервале зеренных размеров 70–100 нм; ротационные моды преобладают для зерен размером 20–60 нм [I.118]. Локализация пластической деформации в алюминии исследована в алюминии с зерном от $8 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм и показано наличие двух участков для зависимостей типа соотношения ХП (наличие перегиба при $L \sim 0,1$ мкм), что связывается с возможным перераспределением примесей при рекристаллизационных отжигах [I.119]. Эволюция структуры чистого железа при низкотемпературной ($T = 80$ К) деформации методом КВД ($P = 6$ и 10 ГПа, количество оборотов до 10) была детально исследована в работе [I.120]. Отмечена большая неоднородность структуры, наличие двойников, образование деформационных полос и сохранение малоугловых разориентировок. При максимальной степени деформации твердость оказалась равной $\sim 5,5$ ГПа (средний и наиболее вероятный размер зерна 0,09 и 0,04 мкм соответственно).

Подробное изучение процессов ползучести и сверхпластичности было предпринято в ряде последних работ (см., например, [I.121–I.123]). На рис. I.37 показана обобщенная диаграмма ползучести-сверхпластичности, построенная в нормированных координатах $L/b \dot{\epsilon} \tau/G$ и разделенная полями для отдельных механизмов: 1 — ползучесть, индуцируемая тройными стыками; 2 — ползучесть мелкозернистых материалов (зернограничный крип Кобле); 3 — сверхпластичность (волнистая линия отделяет обычную сверхпластичность для сплавов Pb—26Sn и Zn—22Al от высокоскоростной сверхпластичности (5) для сплавов Al 5083 и Zn—22Al); 4 — дислокационная ползучесть; 6 — деформация для наночастиц Cu и Ni [I.123]. Границы между полями построены на основе известных представлений о механизмах ползучести и сверхпластичности с привлечением результатов о зерногранич-

Таблица I.15.

**Прочность на изгиб (σ_n), вязкость разрушения (K_{IC}), твердость (H_V) и модуль Юнга (E)
слоистых наноккомпозитов**

Материал	h , нм	σ_n , МПа	K_{IC} , МПа · м ^{0,5}	H_V , ГПа	E , МПа
ZrB ₂ -SiC [I.127]	ZrB ₂ -30SiC – 300 мкм ZrB ₂ -20SiC – 200 мкм	960 ± 84	8,8 ± 0,3	н/о	н/о
нанообразец TiC/(W,Ti)C _{0,83} [I.128]	TiC – 10 нм (W,Ti)C _{0,83} – 55 нм	н/о	н/о	52	н/о
TiO ₂ /полимер [I.129]	TiO ₂ – 100 нм полимер – (5–20) нм	н/о	~2,2	~2	~28
Nb ₄ AlC ₃ [I.130]	Атомные слои, соответствующие слои Nb ₄ AlC ₃	1185 ± 283 1219 ± 109	17,9 ± 5,2 11,5 ± 1,4	н/о	н/о

н/о – не обнаружено; h — толщина слоя

ной диффузии. Данные рис. I.37 свидетельствуют о том, что экспериментальная информация о ползучести нанокристаллических образцов Cu и Ni, а также сверхпластичности микрокристаллических сплавов Al и Zn, включая переход от деформации нанокристаллов к высокоскоростной сверхпластичности, удовлетворительно совпадает с теоретическими данными. Экспериментальная проверка других областей этой диаграммы (например, относящихся к влиянию тройных стыков) еще ожидает своей реализации.

Повышенный интерес к механизму диффузионно-контролируемых процессов в наноматериалах предполагает широкое изучение зернограничной диффузии (см., например, [I.124–127]). Теоретически показано, что зернограничная гетеродиффузия генерирует появление поля упругих напряжений в окрестности границ зерен, что при определенных условиях в случае растягивающих напряжений может приводить к зернограничной хрупкости [I.125]. Исследование диффузии изотопа ^{59}Fe при 423–820 K в ферритной стали 14YWT (Fe—14Cr—3W—0,4Ti—0,25Y₂O₃; величина зерна ~200 нм), порошки которой изготавливались методом механохимического синтеза с последующей консолидацией путем горячей экструзии, выявило сложный характер результатов. Эти результаты искажены влиянием остаточной пористости, примесей и нановключений, и определенной ясности в трактовку данных по ползучести этой стали, важной для практических приложений в атомной технике (см. гл. II), пока не внесли [I.126].

Применительно к повышению вязкости разрушения для хрупких наноматериалов, следует отметить результаты, относящиеся к слоистым нанокомпозитам (табл. I.15). Авторы [I.130] приводят оказавшиеся близкими величины $\sigma_{\text{и}}$ и K_{IC} для взаимно перпендикулярных направлений (a и c). В работах [I.127–I.130] показано, что достигнутые показатели механических свойств по крайней мере в 2–3 раза выше аналогичных показателей для однослойных составляющих, что связано с усложнением путей распространения трещин.

Из краткого анализа некоторых последних публикаций [I.106—I.130] вполне очевидно, что проблема прочности наноматериалов и смежных вопросов продолжает активно исследоваться, причем возникают новые вопросы, требующие дальнейшего изучения и выяснения.

В заключение раздела следует отметить, что рассмотренные выше разновидности наноматериалов определяются, в основном, научными интересами автора, но отнюдь не исчерпывают всего спектра наноматериалов — углеродные наноструктуры (фуллериты, трубки, графен), биологические, полимерные и аморфные объекты практически не вошли в круг изложения. С проблемами прочности этих разновидностей наноматериалов читатель может ознакомиться, используя несколько фундаментальных обзоров (см., например, [I.131—I.134]).

Литература к главе 1

- I.1. Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов // *Росс. хим. журн.* — 2009. — Т. LIII. — № 2. — С. 4–14.
- I.2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // *Усп. физ. наук.* — 2009. — Т. 179. — С. 337–358.
- I.3. *Andrievski R.A.* Size-dependent effects in properties of nanostructured materials // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2009. — V. 21. — P. 107–133.
- I.4. Андриевский Р.А. Хрупкие наноматериалы: прочность и сверхпластичность // *Изв. РАН. Сер. физич.* — 2009. — Т. 73. — С. 1290–1294.
- I.5. *Gleiter G.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* — 2000. — V. 48. — P. 1–29.
- I.6. *Pokropivny V.V., Skorokhod V.V.* Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2007. — V. 27. — P. 990–993.
- I.7. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. — М.: Техносфера, 2010.
- I.8. *Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K.* Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: nanodiamond versus fullerenes // *J. Chem. Phys.* — 2003. — V. 118. — P. 5094–5097.
- I.9. Дубровский В.Г., Цирлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применение // *Физ. техн. полупр.* — 2009. — Т. 43. — С. 1585–1628.
- I.10. Русанов А.И. Условие фазового равновесия растворимых наночастиц // *Коллоид. журн.* — 2006. — Т. 68. — С. 368–374.

- I.11. Самсонов В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц // *Изв. РАН. Сер. физич.* – 2005. – Т. 69. – С. 1036–1038.
- I.12. Weissmuller J. Thermodynamics of nanocrystalline solids // *Nanocrystalline Metals and Oxides: Selected Properties and Applications* / Eds. P. Knauth, J. Schonman. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001, p. 1–39.
- I.13. Weissmuller J. Grain boundaries and their impact on thermodynamic equilibrium // *Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling* / Eds. A.R. Dinesen, M. Eldrup, D.J. Jensen et al. – Roskilde, Denmark: Riso National Laboratory, 2001, P. 155–175.
- I.14. Ouyang G., Li X.L., Tan, G.W. Surface energy of nanowires // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – P. 045709 (1–6).
- I.15. Jang Q., Hu H.M. Size dependent interface energy and its applications // *Surf. Sci. Rep.* – 2008. – V. 63. P. 427–464.
- I.16. Ouyang G., Wang C.X., Yang G.W. Surface energy of nanostructured materials with negative curvature and related size effects // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – P. 4221–4247.
- I.17. Caro A., Van Swygenhoven H. Grain boundary and triple junction enthalpies in nanocrystalline metals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 134101 (1–15).
- I.18. Липницкий А.Г. Энергия границ зерен и тройных стыков в нанокристаллических материалах // *Материаловедение.* – 2009. – № 2. – С. 2–9.
- I.19. Ouyang G., Liang L.H., Wang C.X., Yang G.W. Surface energy and shrinkage of a nanocavity // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 091914 (1–3).
- I.20. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. Учеб. пособие для высш. учеб. заведений. – М.: Изд. центр «Академия», 2006.
- I.21. Емельяненко А.М., Войнович Л.Б. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (обзор) // *Зав. лаборатория. Диагностика материалов.* – 2010. – Т. 76. – № 9. – С. 27–36.
- I.22. Howe J.M., Mebed A.M., Chatterjee K. et al. Effect of phase fraction on the triple junction in two-phase nanoparticle systems // *Acta Mater.* – 2003. – V. – 51. – P. 1359–1372.
- I.23. Qi W.H. Size effect on melting temperature of nanosolids // *Physica B.* – 2005. – V. 368. – P. 46–51.

- I.24. *Guisbiers G., Buchaillet L.* Modelling the melting enthalpy of nanomaterials // *J. Phys. Chem.C.* – 2009. – V. 113. – P. 3566–3568.
- I.25. *Mei Q.S., Lu K.* Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // *Progr. Mater. Sci.* – 2007. – V. 52. – P. 1175–1262.
- I.26. *Qi W.H.* Size- and coherence-dependent thermodynamic properties of metallic nanowires and nanofilms // *Mod. Phys. Lett.* – 2006. – V. 20. – P. 1943–1951.
- I.27. *Wang W., Barber A.H.* Diameter-dependent melting behaviour in electrospun polymer fibres // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – P. 225701 (1–6).
- I.28. *Suresh A., Mayo M.J., Porter W.D.* Thermodynamics of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in fine and nanocrystalline yttria-stabilized zirconia powders // *J. Mater. Res.* – 2003. – V. 18 – P. 2912–2921.
- I.29. *Suresh A., Mayo M.J., Porter W.D. et al.* Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia // *J. Amer. Cer. Soc.* – 2003. – V. 86. – P. 360–362.
- I.30. *Глезер А.М., Блинова Е.Н., Поздняков В.А.* Мартенситное превращение в микрокристаллических сплавах железо-никель // *Изв. АН. Сер. физич.* – 2002. – Т. 66. – С. 1263–1275.
- I.31. *Гегузин Я.Е.* Борис Яковлевич Пинес // *Порошковая металлургия.* – 2006. – № 5/6. С. 109–124.
- I.32. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Кац Е.И. и др.* Термодинамический и микроскопический анализ диаграмм состояния ультрадисперсных систем // *Докл. АН.* – 1981. – Т. 261. – С. 850–853.
- I.33. *Thompson G.B., Banerjee R., Dregia S.A. et al.* Influence of interfaces on the phase stability in nanostructured thin film multilayers // *Nanostructured Interfaces* / Eds. J.M. Plitzko, G. Duscher, Y. Zhu et al. V. 727. Warrendale: MRS, 2002. P. R5.8.1 (1–6).
- I.34. *Jesser W.A., Shneck R.Z., Gile W.W.* Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 144121 (1–13).
- I.35. *Даниленко В.В.* Фазовая диаграмма наноуглерода // *Физ. гор. взрыва* – 2005. – Т. 41. – С. 110–116.
- I.36. *Андриевский Р.А., Калинин Г.В.* Структура и фазовые особенности в наноструктурных пленках на основе тугоплавких соединений // *Физ. хим. стекла.* – 2007. – Т. 33. – С. 483–489.

- I.37. Калинин Г.В., Андриевский Р.А., Копылов В.Н. и др. Свойства наноструктурных и аморфных пленок системы TiB_2 - V_4C // *Физ. тв. тела*. – 2008. – Т. 50. – С. 359–363.
- I.38. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах // *Усп. физ. наук*. – 2007. – Т. 177. – С. 721–735.
- I.39. Gornostyrev Yu.N., Razumov I.K., Ermakov A.Ye. Finite size effect in spinodal decomposition of nanograined materials // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39. – P. 5003–5009.
- I.40. Mayrhofer P.H., Fischer F.D., Bohm H.J. et al. Energetic balance and kinetics for the decomposition of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$ // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – P. 1441–1446.
- I.41. Weissmuller J., Bunzel P., Wilde G. Two-phase equilibrium in small alloy particles // *Scr. Mater.* – 2004. – V. 51. – P. 813–818.
- I.42. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z., Grabovetskaya G.P. Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials. – Cambridge: Cambridge Int. Science Publishing, 2007.
- I.43. Chen Y., Chuh Ch.S. Contribution of triple junctions to the diffusion anomaly in nanocrystalline materials // *Scr. Mater.* – 2007. – V. 57. – P. 253–256.
- I.44. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Неласов И.В. и др. Исследования и компьютерное моделирование процесса межзерённой диффузии в субмикро- и нанокристаллических металлах // *Изв. вузов. Физика*. – 2008. – Т. 51. – № 4. – С. 47–61.
- I.45. Divinski S., Wilde G., Rabkin E., Estrin Y. Ultra-fast atomic transport in severe deformed materials – a pathway to applications // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – P. 779–785.
- I.46. Землянов М.Г., Панова Г.Х., Сырых Г.В. и др. Колебательные и электронные свойства нанокристаллического композита $Cu_{90}Nb_{10}$ // *Физ. тв. тела*. – 2005. – Т. 47. – С. 350–357.
- I.47. Землянов М.Г., Панова Г.Х., Сырых Г.В. и др. Влияние размерного эффекта на колебательные и электронные свойства нанокompозитов $Cu-Nb$ // *Физ. тв. тела*. – 2006. – Т. 48. – С. 128–132.
- I.48. Bose S., Raychaudhuri P., Banerjee R. et al. Upper critical Field in nanostructured Nb: competing effects of the reduction in density states and the mean free path // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 74. – P. 224502 (1–5).
- I.49. Xia R., Wang J.L., Wang R. et al. Correlation of the thermal and electrical conductivities of nanoporous gold // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – P. 085703(1–5).

- I.50. Shen Y.F., Lu L., Lu Q.H. et al. Tensile properties of copper with nano-scale twins // *Scr. Mater.* – 2005. – V. 52. – P. 989–992.
- I.51. Demetry C., Shi X. Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO₂) // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 118. – P. 271–279.
- I.52. Guo X., Zhang X. Grain size dependent grain boundary defect structure: case of doped zirconia // *Acta Mater.* – 2003. – V. 51. – P. 2539–2547.
- I.53. Kosacki I., Rouleau Ch.M., Becher P.B. et al. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 1319–1326.
- I.54. Chiang Y.-M., Lavik E.B., Bloom D.A. Defect thermodynamics and electrical properties of nanocrystalline oxides: pure and doped CeO₂ // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 633–642.
- I.55. Chiu P., Shih I. A study of the size effect on the temperature-dependent resistivity of bismuthnanowires with rectangular cross-section // *Nanotechnology.* – 2004. – V. 15. – P. 1489–1492.
- I.56. Chen G., Narayanaswamy A., Dames C. Engineering nanoscale phonon and photon transport for direct energy conversion // *Superlattices and Microstr.* – 2004. – V. 35. – P. 161–172.
- I.57. Андриевский П.А., Даиевский З.М., Калинин Г.В. Проводимость и коэффициент Холла наноструктурных пленок нитрида титана // *Письма в ЖТФ.* – 2004. – Т. 30 (22). – С. 1–7.
- I.58. Андриевский П.А. Пленки как характерные консолидированные наноматериалы // *Наноструктурное материаловедение.* – 2006. – №1. – С. 41–49.
- I.59. Zhong W.H., Sun Ch.Q., Li S. Size effect on the magnetism of nanocrystalline Ni films at ambient temperature // *Sol. State Comm.* – 2004. – V. 130. – P. 603–606.
- I.60. Rafaja D., Havela L., Kuzel R. et al. Real structure and magnetic properties of UN thin films // *J. All. Comp.* – 2005. – V. 386. – P. 87–95.
- I.61. Smardz L. Structure and magnetic properties of Fe/Zr multilayers // *J. All. Comp.* – 2005. – V. 395. – P. 17–22.
- I.62. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. Киев: Наукова Думка, 2010.
- I.63. Бучаченко А.Л. Нанохимия и магнетизм // *Журн. физ. химии.* – 2009. – Т. 83. – С. 1817–1823.
- I.64. Sundaresan A., Rao C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // *Nano Today.* – 2009. V. 4. – P. 96–106.

- I.65. Чувильдеев В.Н. и др. Стабильность структуры нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 2006.
- I.66. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007.
- I.67. Малыгин Г.А. Влияние дисперсии распределения зерен по размерам на прочность и пластичность нанокристаллических металлов // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 1013–1017.
- I.68. Farkas D. Fracture resistance of nanocrystalline Ni // *Metal. Mater. Trans. A.* – 2007. – V. 38A. – P. 2168–2173.
- I.69. Покропивный В.В., Роговой Ю.И., Огородников В.В., Лисенко А.А. Атомистическое моделирование материалов. – Киев: Наукова Думка, 2008.
- I.70. Ибрагимов И.М., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем. Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во «Лань», 2010.
- I.71. Ma E. Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys // *JOM.* – 2006. – V. 58. – № 4. – P. 49–53.
- I.72. Поздняков В.А. Пластичность нанокристаллических материалов с бимодальной зеренной структурой // *Письма в ЖТФ.* – 2007. – Т. 33. – № 23. – С. 36–42.
- I.73. Малыгин Г.А. Прочность и пластичность нанометаллов с бимодальной зеренной структурой // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 990–996.
- I.74. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. – СПб: Янус, 2003.
- I.75. Andrievski R.A. The state-of-the-art of high-melting point compounds / *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides.* Eds. Y.G.Gogotsi, R.A. Andrievski. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 1–19.
- I.76. Овидько И.А., Шейнерман А.Г. Зарождение дисклинационных диполей и наноскопических трещин в деформируемых нанокерамиках // *Физ. тв. тела.* – 2008. – Т. 50. – С. 1002–1006.
- I.77. Han X.D., Zhang Y.F., Zheng K. et al. Low-temperature in situ large strain plasticity of ceramic SiC nanowires and its atomic-scale mechanism // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 452–457.

- I.78. Zhang Y., Han X., Zheng K. et al. Direct observation of super-plasticity of beta-SiC nanowires at low temperature // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17. – P. 3445–3440.
- I.79. Rosler J., Mukherji D., Schock K. et al. Forging of metallic nano-objects for the fabrication of submicron-size components // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – P. 125303(1–5).
- I.80. Dalla Torre F., Van Swygenhoven H., Schaublin R. et al. Mechanical behaviour of nanocrystalline electrodeposited Ni above room temperature // *Scr. Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 23–27.
- I.81. Dominguez-Rodriguez A., Gomez-Garcia D., Zapata-Solvas E. et al. Making ceramics ductile at low homologous temperatures // *Scr. Mater.* – 2007. – V. 56. – P. 89–91.
- I.82. Kolobov Yu.R., Ivanov K.V. Grain boundary diffusion-controlled processes and properties of bulk nanostructured alloys and steels // *Mater. Sci. Forum.* – 2006. – V. 503–504. – P. 141–148.
- I.83. McFadden S.X., Mishra R.S., Valiev R.Z. et al. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 684–686.
- I.84. Mukherjee A.K. High strain rate superplasticity of oxide ceramics / Report at the International Conference NANO 2008. Rio de Janeiro, Brazil, June 2008.
- I.85. Huang Q., Bando Y., Xu X. et al. Enhancing superplasticity of engineering ceramics by introducing BN nanotubes // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – P. 485706(1–7).
- I.86. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСИС, 2005.
- I.87. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: Физматлит, 2004.
- I.88. Zhou Y., Erb U., Aust K.T. et al. The effect of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P // *Scr. Mater.* – 2003. – V. 48. – P. 825–830.
- I.89. Chaim R., Hefetz M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO₂—3wt.% Y₂O₃ ceramics // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39. – P. 3057–3061.
- I.90. Latapie A., Farkas D. Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline α -iron // *Scr. Mater.* – 2003. – V. 48. – P. 611–615.
- I.91. Mei Q.S., Zhang L., Tsuchiya K. et al. Grain size dependence of the elastic modulus in nanostructured NiTi // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 977–980.

- I.92. Arinstein A., Burman M., Gendelman O., Zussman E. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – V. 2. – P. 59–62.
- I.93. Wu B., Heidelberg A., Boland J. J. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires // *Nature Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 525–529.
- I.94. Chen C.Q., Shi Y., Zhang Y.S. et al. Size dependence of Young's modulus in ZnO nanowires // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 075505 (1–4).
- I.95. Wang G., Li X. Size dependency of the elastic modulus of ZnO nanowires: surface stress effect // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 231912 (1–30).
- I.96. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009.
- I.97. Андриевский П.А., Калинин Г.В., Hellgren N. и др. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок // *Физ. тв. тела*. – 2000. – Т. 42. – С. 1624–1627.
- I.98. Li D.J., Cao M., Deng X.Y. et al. Multilayered coatings with alternate ZrN and TiAlN superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 251908 (1–3).
- I.99. Sansoz F., Dupont V. Nanoindentation and plasticity in nanocrystalline Ni nanowires: a case study in size effect mitigation // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 1136–1139.
- I.100. Wang C.I., Zhang M., Chu J.P., Nieh T.G. Structure and nanoindentation properties of nanocrystalline and amorphous Ta–W thin films // *Scr. Mater.* – 2007. – V. 58. – P. 195–198.
- I.101. Kumar Sh., Curtin W.A. Crack interaction with microstructure // *Materialstoday*. 2007. – V. 10. – № 9. – P. 34–43.
- I.102. Андриевский П.А. Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений: состояние разработок и перспективы // *Материаловедение*. – 2006. – № 4. – С. 20–26.
- I.103. Trunec M., Chlup Z. Higher fracture toughness of tetragonal zirconia ceramics through nanocrystalline structure // *Scr. Mater.* – 2009. – V. 61. – P. 56–59.
- I.104. Pei Y.T., Huizenga P., Galvan D., De Hosson J.Th.M. Breakdown of the Coulomb friction law in TiC / a-C:H nanocomposite coatings // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 114309 (1–9).
- I.105. Овидько И.А., Скиба Н.В., Шейнман А.Г. Влияние зернограничного скольжения на трещиностойкость нанокристаллических керамик // *Физ. тв. тела* – 2008. – Т. 50. – С. 1211–1215.

- I.106. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Пирожкова О.Э. и сопр. Условия применения соотношения Холла–Петча для нано- и микрокристаллических металлов, полученных методом ИПД // *Деформ. разр. матер.* – 2009. – № 12. – С. 2–12.
- I.107. Малыгин Г.А. Размерные эффекты при пластической деформации микро- и нанокристаллов // *Физ. тв. тела.* // 2010. – Т. 52. – С. 48–55.
- I.108. Чувильдеев В.Н., Щавлева А.В., Нохрин А.В. и сопр. Влияние размера зерна и структурного состояния границ зерен на параметры низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности нано- и микрокристаллических сплавов // *Физ. тв. тела* – 2010. – Т. 52. – С. 1026–1033.
- I.109. Hahn S.M., Bozorg-Grayeli T., Groves J.R., Nix W.D. Size effects on strength and plasticity of vanadium nanopillars // *Scr. Mater.* – 2010. – V. 63. – P. 1153–1136.
- I.110. Jang D., Greer J.R. Size-induced weakening and grain boundary-assisted deformation in 60 nm grained Ni nanopillars // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 77–80.
- I.111. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. и сопр. Эффект одновременного повышения прочности и пластичности при комнатной температуре нано- и микрокристаллических металлов, полученных методами ИПД. Модель расчета предельной прочности и пластичности при комнатной температуре. Часть 1 // *Деформ. разр. матер.* – 2010. – № 12. – С. 2–10.
- I.112. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. и сопр. Эффект одновременного повышения прочности и пластичности при комнатной температуре нано- и микрокристаллических металлов, полученных методами ИПД. Модель расчета предельной прочности и пластичности при комнатной температуре. Часть 2 // *Деформ. разр. матер.* – 2011. – № 1. – С. 2–6.
- I.113. Liddicoat P.V., Liao X.-Z., Zhao Y. et al. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys // *Nature Communic.* – 2010. – V. 1. – № 6.
- I.114. Valiev R.Z., Murashkin M.Yu., Kilmametov A. et al. Unusual super-ductility at room temperature in an ultrafine-grained aluminium alloy // *Nature Communic.* – 2010. – V. 45. – P. 4718–4724.
- I.115. Chen X.H., Lu L., Lu K. Grain size dependence of tensile properties in ultrafine-grained Cu with nanoscale twins // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 311–314.

- I.116. Zhao Y., Zhu Y., Lavernia E. Strategies for improving tensile ductility of bulk nanostructured materials // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – P. 769–778.
- I.117. Ivanisenko Y., Darbandi A., Dasgupta S. et al. Bulk nanostructured materials: non-mechanical synthesis // *Adv. Eng. Mater.* – 2010. – V. 12. – P. 666–676.
- I.118. Носкова Н.И. Механизмы деформации и разрушения нанокристаллических металлов и сплавов с различным распределением нанозерен по размерам // *Деформ. разр. мет.* – 2009. – № 4. – С. 17–24.
- I.119. Зуев Л.Б., Зариковская Н.В., Федосова М.А. Соотношение Холла–Петча и локализация пластической деформации в алюминии // *Деформ. разр. мет.* – 2010. – № 5. – С. 1–6.
- I.120. Пилюгин В.П., Воронова Л.М., Дегтярев М.В. и др. Эволюция структуры чистого железа при низкотемпературной деформации под высоким давлением // *Физ. мет. металловед.* – 2010. – Т. 110. – С. 590–599.
- I.121. Gollapudi S., Rajulapati K.V., Charit I. et al. Creep in nanocrystalline materials: role of stress assisted grain growth // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2010. – V. 527. – P. 5773–5781.
- I.122. Arab B., Sanjabi S., Shokuhfar A. Size dependence of self-diffusion and creep behavior of nanostructured metals // *Mater. Lett.* – 2011. – V. 65. – P. 712–715.
- I.123. Mohamed F.A. Deformation mechanism maps for micro-grained, ultrafine-grained, and nanograined materials // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2011. – V. 528. – P. 1431–1435.
- I.124. Divinski S., Rosner H., Wilde G. Functional nanostructured materials – microstructure, thermodynamic stability and atomic mobility // *Frontiers of Nanoscience.* – 2009. – V. 1. – P. 1–50.
- I.125. Klingler L., Rabkin E. Theory of the Kirkendall effect during grain boundary interdiffusion // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59. – P. 1389–1399.
- I.126. Singh R., Schneibel J.H., Divinski S., Wilde G. Grain boundary diffusion of Fe in ultrafinegrained nanocluster-strengthened ferritic steel // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59. – P. 1346–1353.
- I.127. Zhou P., Hu P., Zhang X., Han W. Laminated ZrB₂-SiC ceramic with improved strength and toughness // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 64. – P. 276–279.
- I.128. Zhang Sh., Byon E., Li M. et al. Realization of superhard nanocomposites with sufficient toughness: superlattice

- nanocrystal-TiN / amorphous-(W,Ti)C_{0,83} films // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – P. 1901–1906.
- I.129. *Burghard Z., Zini L., Srot V. et al.* Toughening through nature-adapted nanoscale design // *NanoLetters*. – 2009. – V. 9.– P. 4103–4108.
- I.130. *Hu Ch., Sakka Y., Grasso S.* Bio-inspired machinable nanolayered ceramic: the unprecedented fracture toughness and strength // *NIMS Now. International*. – 2010. – V. 8. – № 9. – P. 4–5.
- I.131. *Bao G., Suresh S.* Cell and molecular mechanics of biological materials // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 715–725.
- I.132. *Елецкий А.В.* Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *Усп. физ. наук*. – 2007. – Т. 177. – С. 233–274.
- I.133. *Schuh Ch.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U.* Mechanical behavior of amorphous alloys // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – P. 4067–4109.
- I.134. *Buehler M.J.* Nano- and micromechanical properties of hierarchical biological materials and tissues // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – P. 8765–8770.