

**NANOCRYSTALLINE METALLIC MATERIALS**

I. V. ZOLOTUKHIN

*Results of studies of nanocrystalline metallic materials with the size of a grain less than 15 nm are presented. The structure of intercrystalline borders are considered. Experimental data shows that nanocrystalline materials are stronger than usual polycrystals. Nanocrystalline structure of ferromagnetics results in essential improvement of magnetic properties.*

**Представлены результаты исследований нанокристаллических металлических материалов с размером зерна не более 15 нм. Рассмотрены представления о структуре межкристаллитных границ. Экспериментальные данные показывают, что нанокристаллические материалы являются более прочными, чем обычные поликристаллы. Нанокристаллическая структура ферромагнетиков приводит к существенному улучшению магнитных свойств.**

**НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

И. В. ЗОЛОТУХИН

Воронежский государственный технический университет

**ВВЕДЕНИЕ**

Физики, занимающиеся проблемами создания и изучения свойств новых материалов, почти всегда имели дело с макроскопическими объемами веществ, содержащими  $10^{21}$ – $10^{25}$  атомов. Многочисленные значения физических свойств (электрических, упругих, магнитных, тепловых и т.д.) получены в результате изучения достаточно массивных образцов. Однако стремление к микроминиатюризации, например при создании высокоплотных носителей информации, требует ответа на вопрос: останутся ли неизменными физические характеристики, если объем вещества сократится до значений  $10^5$  атомов и менее? Как изменятся свойства материала, если он будет состоять из кристалликов размером 1–15 нм и прослоек между ними, называемых межзеренными границами?

Интуитивно некоторые изменения свойств можно предсказать, поскольку уменьшение размера приводит к увеличению доли атомов, образующих поверхность кристаллика, и, следовательно, к возрастанию поверхностной энергии, которая может оказывать существенное влияние на многие физические характеристики. Другие возможные изменения не совсем очевидны и требуют новых исследований. По сути дела, надо проследить за изменениями физических свойств при переходе структуры вещества к нанометровым размерам. При изучении этого вопроса в первую очередь было обращено внимание на металлы и сплавы, в которых можно создать структуру, состоящую из кристаллических зерен размером не больше 1–15 нм. Материалы с такой структурой называют нанокристаллическими материалами (НКМ).

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НКМ**

Для получения нанокристаллической структуры наиболее часто используются модифицированные методы осаждения материалов из газовой среды [1]. В этом случае материал испаряется в атмосфере инертного газа (гелия или аргона) при давлении 130–1000 Па. Для испарения материала используется ионно-плазменные, электронно-лучевые или лазерные потоки энергии. В результате взаимодействия с атомами инертного газа атомы испаряемого вещества теряют кинетическую энергию и конденсируются в виде малых кристалликов, которые затем осаждаются на подложках. Затем инертный газ откачивается до давления  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па, а слой микрокристалликов, осажденных на подложке, собирается

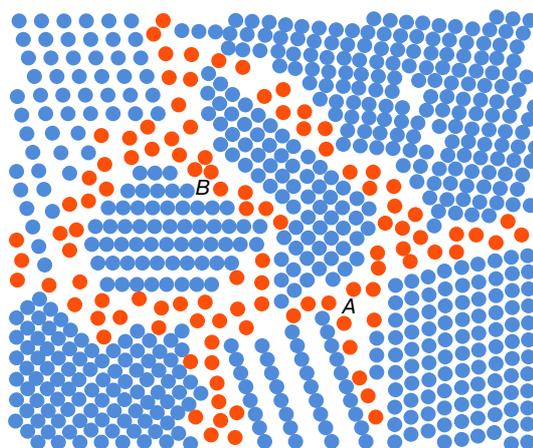
и компактируется под давлением 2 ГПа. Приготовленные таким образом образцы НКМ представляют собой диски диаметром 8–10 мм, толщиной 0,1–1 мм с плотностью от 70 до 98% от плотности кристаллического состояния. Основным недостатком приготовленных по такой методике НКМ – большая пористость, которая затрудняет изучение многих физических свойств.

Для получения беспористых НКМ более приемлема ионно-плазменная конденсация материала на подложке с регулируемой температурой [2]. В этом случае давление инертного газа (аргона) находится в пределах 0,66–1 Па, что соответствует длине свободного пробега атомов аргона, равного 3–4 см. Именно на таком расстоянии друг от друга находятся распыляемая мишень и подложка. Такой подбор параметров распыления и температуры обеспечивает получение на подложке материала с нанокристаллической структурой в виде фольги толщиной от 1 до 100 мкм с плотностью, равной плотности исходного распыляемого материала.

В последнее время НКМ стали получать путем управляемой рекристаллизации из аморфного состояния. К сожалению, у большинства аморфных сплавов скорость кристаллизации настолько велика (она близка к скорости звука в материале), что практически за тысячные доли секунды вырастают довольно крупные зерна. Для управления процессом зарождения и роста кристалликов в состав аморфного сплава, предназначенного для получения нанокристаллического состояния, вводят медь и ниобий в количестве 1–3 ат. %. В этом случае при рекристаллизации из аморфного состояния атомы меди являются центрами кристаллизации, а атомы ниобия затрудняют рост кристалликов. Тогда отжиг в течение нескольких минут при температуре кристаллизации приводит к формированию мелкокристаллической структуры сплава.

## СТРУКТУРА НКМ

Нанокристаллические материалы – это одно- или многофазные поликристаллы с размером зерна от 1 до 15 нм. В таких материалах от 2 до 50% объема приходится на межзеренные или межфазные границы. Многие ученые считают, что структурное состояние атомов, составляющих межзеренные или межфазные границы, отличается от структурного расположения атомов не только в кристаллах, но и в аморфных твердых телах. Разупорядоченная структура границ зерен или межфазных границ в НКМ может быть подобна газообразному беспорядку расположения атомов в пространстве [1]. Схематическое расположение атомов в двумерном пространстве нанокристаллического материала представлено на рис. 1. Атомы химически идентичны. С помощью мессбауэровской спектроскопии нанокристаллического железа было показано [4], что НКМ может быть разделен на две структурные компоненты: кристаллическую, которая включает в себя



**Рис. 1.** Схематическое представление структуры нанокристаллического материала. Синие кружки – атомы кристаллитов, красные – атомы межкристаллитных границ

атомы, расположенные внутри кристаллитов, и межкристаллитную, образуемую из всех атомов, расположенных в границе. Расположение в пространстве граничных атомов отличается от расположения решеточных атомов. В кристаллитах имеется дальний порядок расположения атомов. Атомная структура границ не является простой и зависит от многих параметров, в первую очередь от ориентировки двух соседних кристаллов. Расположение атомов в границе А отличается от аналогичного в границе В. Поскольку кристаллиты, формирующие нанокристаллический материал, ориентированы случайно, то таких границ, имеющих различное строение, может быть порядка  $10^{19}$  в  $1 \text{ см}^3$ . Следовательно, межкристаллитная компонента представляет собой огромную сумму различных положений атомов в пространстве, задаваемых различно ориентированными кристалликами. Хаотичное расположение атомов в границе – характерная черта нанокристаллических материалов.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НКМ

Экспериментальные результаты по изучению механических свойств показали, что предел прочности и микротвердости нанокристаллического палладия, меди и серебра значительно выше, чем в соответствующих крупнозернистых аналогах [5, 6]. Почему возрастает прочность при уменьшении размеров зерна? Экспериментально показано, что в нанометровых кристалликах отсутствуют дислокации, которые являются факторами разупрочнения в крупнозернистых поликристаллах. Поэтому можно считать, что нанометровые размеры зерна являются основным источником прочности НКМ. Кроме того, большой объем межкристаллитной фазы с атомным беспорядком должен приводить к уменьшению прочностных характеристик. Суммарное же действие этих двух факторов приводит к росту предела

прочности в 2–2,5 раза. Если удастся наладить промышленные технологии получения НКМ, то их применение должно привести к существенной экономии многих конструкционных изделий из металлов и сплавов.

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НКМ

В настоящее время наибольшее внимание привлечено к магнитным свойствам малых частиц хорошо известных ферромагнетиков: железа, никеля и кобальта. Необходимо дать ответ на вопрос: остаются ли неизменными такие свойства, как коэрцитивное поле  $H_c$ , магнитная анизотропия  $K$ , начальная магнитная проницаемость  $\mu$ , температура Кюри  $T_C$  и другие, если объем ферромагнетика уменьшается до ничтожно малой величины, равной  $10^3$ – $10^4$  атомов? Какое минимальное число атомов ферромагнетика, например железа или кобальта, надо собрать вместе, чтобы у частицы появились ферромагнитные свойства?

Прежде чем перейти к обсуждению ферромагнитных свойств малых частиц, рассмотрим физический смысл используемых терминов “температура Кюри” и “магнитная анизотропия”. Физический смысл коэрцитивного поля  $H_c$  и магнитной проницаемости  $\mu$  был изложен в [7].

Как известно, ферромагнитное состояние металлов и сплавов возникает в результате действия сил электростатической природы, приводящих магнитные моменты атомов в упорядоченное состояние. При этом образуются домены – области с параллельным расположением магнитных моментов атомов. При нагревании ферромагнетика тепловое движение атомов постепенно начинает влиять на упорядоченное расположение атомных магнитных моментов и при некоторой температуре полностью его разрушает. Температура, при которой полностью разрушается упорядоченность ориентации магнитных моментов внутри доменов, получила название температуры Кюри в честь выдающегося французского ученого-физика Пьера Кюри. Выше  $T_C$  упорядоченное расположение магнитных моментов отсутствует и ферромагнитное состояние сменяется парамагнитным.

Перейдем к рассмотрению понятия магнитной анизотропии. Представим, что имеется монокристаллический образец такого ферромагнетика, как железо. Вследствие упорядоченного расположения атомов в монокристалле его магнитные свойства сильно зависят от направления приложенного к образцу внешнего магнитного поля. Эксперименты показали, что для монокристалла железа существуют два выделенных (в отношении магнитных свойств) направления: вдоль одного кристалл намагничивается легче всего (ось легкого намагничивания), вдоль другого – труднее всего (ось трудного намагничивания). Это явление называется магнитной анизотропией. Константа анизотропии  $K$  представляет собой разность энергий, которые за-

трачиваются на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания. Значение  $K$  для железа при комнатной температуре составляет  $4,2 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>.

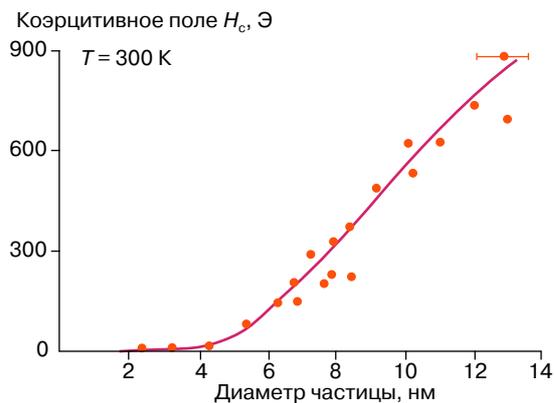
Когда объем магнитного материала уменьшается, магнитный порядок претерпевает значительные изменения. Концептуально это может быть понято как возрастание неопределенности механического момента  $p$  и энергии электрона в некоторой области пространства  $d$ . Вспомним, что электрон является носителем спинового и орбитального магнитных моментов. Область существования ферромагнитного состояния уменьшается согласно соотношению Гейзенберга  $\Delta p = \hbar/d$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка. При малых  $d$  энергия является неопределенной, что приводит к размыванию дальнего магнитного порядка. Для железа магнитный порядок должен разрушаться при  $d = 1$  нм.

Что показывают экспериментальные результаты по изучению ферромагнитных свойств малых частиц железа, никеля и кобальта? Обнаружено [8], что переход в парамагнитное состояние зависит от размера частиц и температуры. Ферромагнетизм исчезает при размерах частиц железа и никеля около 6–7 нм. Ниже этих размеров они становятся парамагнитными. Частичка железа размером 6 нм переходит в ферромагнитное состояние только при  $T_C = 170$  К. Для сравнения: массивные образцы железа имеют температуру Кюри  $T_C = 1090$  К.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что диаметр частиц, при котором дальний магнитный порядок нарушается, значительно превышает оценки, сделанные из соотношений Гейзенберга (для железа  $d = 1$  нм). Следует, однако, отметить, что эти оценки сближаются, если учесть, что при уменьшении размеров частиц значительная часть атомов оказывается на поверхности. Так, для частиц диаметром 2,5 нм более 50% всех атомов лежат на поверхности (предполагается, что поверхность покрывается двумя слоями атомов).

Коэрцитивное поле  $H_c$  наночастиц также зависит от размера. На рис. 2, взятом из [8], видно, что кристаллы размером 4 нм имеют почти нулевые значения  $H_c$ . Считают, что такие низкие значения коэрцитивного поля обусловлены влиянием тепловых эффектов, которые переводят магнитный порядок в парамагнитное состояние. Максимальное значение  $H_c$  для нанокристаллических ферромагнетиков наблюдается тогда, когда частица является однодоменной. Экспериментальные данные и теоретические оценки почти совпадают и показывают, что для железа при комнатной температуре значение  $H_c$  максимально при размерах кристалликов 20–25 нм. Отсюда следует, что нанокристаллические ферромагнетики являются перспективными материалами для запоминающих устройств с высокой информационной плотностью.

В 1988 году впервые было показано, что при нанометровых размерах зерен и случайной ориентировке



**Рис. 2.** Коэрцитивное поле  $H_c$  частиц железа в зависимости от диаметра

их между собой сплав железа с кремнием имеет нулевую магнитную анизотропию [9]. Отсутствие анизотропии, как известно, приводит к значительному росту начальной магнитной проницаемости как на низких, так и на высоких частотах. Чуть позже (1991 год) в нанокристаллическом состоянии был получен сплав  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$  [3] (цифры показывают атомные проценты каждого элемента в сплаве) с размером зерна 10–20 нм. Этот сплав также имеет низкое коэрцитивное поле ( $H_c = 0,58$  А/м), высокую начальную проницаемость ( $\mu = 10^5$ ) и индукцию насыщения ( $B_s = 1,25$  Тл).

Низкая магнитная анизотропия нанокристаллических сплавов объясняется моделью, предложенной в [10]. Согласно этой модели, в ферромагнетике формируются макроскопические области размером  $L$ , внутри которых намагниченность как бы следует за локальной магнитной анизотропией, которая характерна для каждого кристаллика размером  $d$ . Учитывая случайность направления магнитной анизотропии для каждого зерна, в макроскопических размерах  $L$ , значительно превышающих  $d$ , локальная анизотропия усредняется, то есть  $\langle K \rangle \rightarrow 0$ . Результирующая средняя анизотропия  $\langle K \rangle$  для ансамбля хаотично ориентированных и ферромагнитно взаимодействующих областей размером  $d$  при условии  $L \ll d$ ,  $\langle K \rangle \propto d^6$ . Из приведенного выражения следует, что в результате усреднения влияние локальной анизотропии никогда не устраняется полностью, но при малых значениях  $d$  усреднение значительно ослабляет ее действие. При этом роль характерного масштаба  $d$  очень велика, так как  $d$  входит в выражение для средней анизотропии в шестой степени. Эксперименты показывают, что размер зерна порядка 10–20 нм является эффективным для усреднения магнитной анизотропии. Уменьшение анизотропии ферромагнетика сопровождается увеличением магнитной проницаемости и уменьшением коэрцитивного поля. Таким образом, перевод магнитных сплавов в нанокристаллическое состояние приводит к появлению нового класса магнит-

ных материалов, у которых потери при перемагничивании стремятся к нулю.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы кратко рассмотрели только некоторые вопросы, относящиеся к структуре и свойствам НКМ, на которые ученые нашли достаточно убедительные ответы. Однако имеются проблемы, к решению которых только приступили. К сожалению, нанокристаллическая структура чистых металлов неустойчива и даже при комнатной температуре происходит рост зерна и материал теряет нанокристаллические свойства. Поэтому актуальны разработки по созданию нанокристаллических материалов, структура которых была бы стабильна при комнатной и более высоких температурах. Показано, что нанокристаллическая структура некоторых сплавов обеспечивает лучшие магнитные характеристики, которые невозможно получить на сплавах того же состава, имеющих крупное зерно. На очереди создание эффективного технологического процесса, обеспечивающего получение материалов с нанокристаллической структурой в промышленных масштабах. Решение этой задачи позволит в полной мере использовать уникальные механические и магнитные свойства НКМ в электронике и электротехнике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Berringer R. // Mater. Sci. and Eng. 1989. Vol. A117. P. 33–43.
2. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991. 156 с.
3. Gawior W., Kolano R., Wojcik N. // Mat. Sci. and Eng. 1991. Vol. A133. P. 172–175.
4. Gleiter H. // Phys. B1. 1991. Vol. B47, № 8. P. 753–759.
5. Nieman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W. // Nanostruct. Mat. 1992. Vol. 1. P. 185–189.
6. Кобелев Н.П., Соифер Я.М., Андриевский Р.А., Гюнбер Б. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 1. С. 1216–1221.
7. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 4. С. 73–78.
8. Gangopadhyay S., Hadjipanayi G.C., Date B., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // Nanostruct. Mat. 1992. Vol. 1. P. 77–78.
9. Inoue A., Saida J., Masumoto T. // Metal. Trans. A. 1988. Vol. 19A, № 7/12. P. 2315–2318.
10. Альбен П., Будник Д., Каргилл Г. Металлические стекла. М.: Металлургия, 1984. С. 230–255.

\* \* \*

Иван Васильевич Золотухин, доктор технических наук, профессор Воронежского государственного технического университета, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов: физика неупорядоченных конденсированных сред (решение физико-химических проблем создания новых аморфных металлических материалов с необычными физическими свойствами) и изучение физических свойств нанокристаллических сплавов, фрактальных структур и фуллеренов. Автор двух монографий и более 230 статей.