

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**Металлические нано- и микростёкла:
новые подходы вnanoструктурном материаловедении**

Р.А. Андриевский

В обзоре представлено современное состояние исследований в области металлических нано- и микростёкол — особенности методов получения, структуры и физико-механических свойств. Описаны различные методы аттестации этих объектов, характеризуется роль размерных эффектов, изменения температуры и облучения ионами в повышении пластичности металлических стёкол. Обращено внимание на недостаточно исследованные аспекты.

PACS numbers: 61.43.Dq, 62.25.-g, 81.05.Kf, 81.07.-b

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201303c.0277

Содержание

1. Введение (277).
2. Наностёкла (277).
 - 2.1. Методы получения. 2.2. Аттестация и свойства.
3. Деформация металлических стёкол (280).
 - 3.1. Влияние размерных эффектов. 3.2. Влияние температуры и ионного облучения.
4. Заключение (284).

Список литературы (285).

1. Введение

К аморфным материалам внимание физиков, химиков и материаловедов приковано уже более семидесяти лет (см., например, [1–20]). Изучение этих объектов, характеризующихся неупорядоченной структурой без дальнего порядка и широким спектром транспортных, магнитных и механических свойств, существенно продвинуло понимание природы конденсированного состояния. С другой стороны, высокий уровень их физико-механических свойств, включая значительную коррозионную стойкость, мотивировал многочисленные материаловедческие и технологические исследования, направленные на получение и использование этих материалов.

В последнее время предлагаются новые подходы в создании аморфных и аморфно-нанокристаллических материалов, связанные с наностёклами и методами повышения пластичности металлических стёкол. Анализ этих тенденций, которые предварительно в кратком виде были изложены в работе [21], посвящён настоящий обзор.

Р.А. Андриевский. Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семёнова 1, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (496) 522-77-93. Факс (496) 522-35-07
E-mail: ara@icp.ac.ru

Статья поступила 11 апреля 2012 г.,
после доработки 1 июня 2012 г.

2. Наностёкла

2.1. Методы получения

К металлическим стёклам относят аморфные материалы на основе металлов (Cu, Ni, Fe, Au, Pd, Ti, Zr, Be, La и др.), к которым часто добавляются и неметаллические элементы (B, Si, P и др.). Закалка ленты из расплава со скоростью $\geq 10^6$ К с⁻¹ на движущуюся подложку, термическое осаждение плёнок на охлаждённые подложки и электроосаждение — традиционные основные методы получения металлических стёкол, обеспечивающие образование неупорядоченной структуры за счёт создания множества хаотических центров кристаллизации и торможения их роста. Особенности получения так называемых объёмных металлических стёкол (OMC; в английском варианте — bulk metallic glasses, BMG) размером до нескольких сантиметров методами термопластического формования подробно описаны в работе [17].

Принципиально иные методы предложены для получения нового типа наноматериалов — наностёкол с перенастраиваемой атомной структурой (nanoglasses with tunable atomic structures). Как известно, основная идея наноматериалов, выдвинутая в работах Глейтера и его сотрудников [22–24], состояла в существенном повышении доли областей с разупорядоченной структурой в кристаллических материалах (границ зёрен, тройных стыков и поверхностей раздела) как основного фактора, позволяющего значительно изменять свойства твёрдых тел за счёт изменения структуры и электронного строения. В развитие этих соображений о важности поверхностей раздела для получения металлических наностёкол предлагается следующая схема, иллюстрированная на рис. 1 [25–27], где показана температурная делокализация поверхностей раздела между четырьмя аморфными наночастицами A, B, C и D. Отжиг этих наночастиц сопровождается расширением границ раздела и увеличением свободного объёма (ситуации а и б), что на заключительной стадии приводит к полной делокализации (ситуация в). Приведённая схема пол-

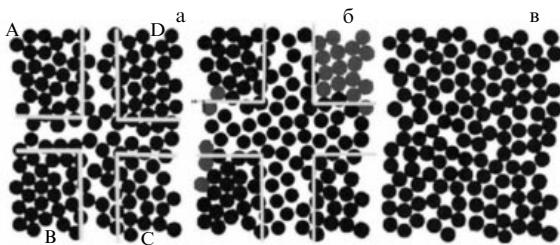


Рис. 1. Схема поведения поверхностей раздела при отжиге стеклянных наночастиц [27]. Обозначения см. в тексте.

ностью отличается от поведения поверхностей раздела при отжиге кристаллических наночастиц, сопровождаемом уменьшением свободного объёма и совершенствованием межзёренных границ.

Экспериментальные исследования ряда компактированных аморфных наночастиц Au–Si, Au–La, Fe–Si, La–Si, Pd–Si, Ni–Ti, Ni–Zr и Ti–P с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и мёссбауэровской спектроскопии [25, 27, 28] подтвердили правдоподобность схемы, изображённой на рис. 1. Методы молекулярной динамики были использованы для выявления особенностей поведения аморфных наночастиц Ge и Cu₆₄Zr₃₆ при консолидации в условиях высоких давлений [29, 30]. Расширение поверхностей раздела с образованием избыточного свободного объёма было выявлено путём моделирования при компактировании 32 наночастиц Ge размером 5 нм под давлением 5 ГПа ($T = 300$ К) [29]. Рисунок 2 схематически показывает различные варианты влияния давления на структуру поверхностей раздела в случае кристаллических наночастиц (а), металлических наностёкол (б) и ОМС (в) [30]. Для межзёренных границ в случае компактирования кристаллических наночастиц характерен небольшой свободный объём (рис. 2а). Компактирование аморфных наночастиц и деформация ОМС, как это показано на вставке между рис. 2б и в, сопровождается возникновением избыточного свободного объёма (в последнем случае за счёт образования полос сдвига).

Образование полос сдвига при деформации металлических стёкол наблюдалось экспериментально во многих работах, но наиболее показательно применительно к интенсивным пластическим (или мегапластическим) деформациям (ИПД) оно было продемонстрировано на примере специально подобранных ОМС Au₄₉Ag_{5,5}Pd_{2,3}Cu_{26,9}Si_{16,3}, для которого характерно отсутствие нанокристаллизации в условиях ИПД [31]. На рисунке 3а, б приведены полученные на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах (СЭМ и ПЭМ) изображения поперечных изломов образцов этого стекла после ИПД (пять оборотов кручения при давлении 6 ГПа), свидетельствующие о возникновении многочисленных полос сдвига. Для наглядности показаны также схемы свободного объёма в упаковках аморфных наночастиц до и после ИПД (рис. 3в, г) [31].

Обработка данных исследований, выполненных с помощью синхротронного источника, показала, что функции радиального распределения для исходных и деформированных образцов ОМС претерпевают значительные изменения и уровень ближнего порядка после ИПД снижается, что также свидетельствует об увеличении свободного объёма [31]. Следует подчеркнуть, что исполь-

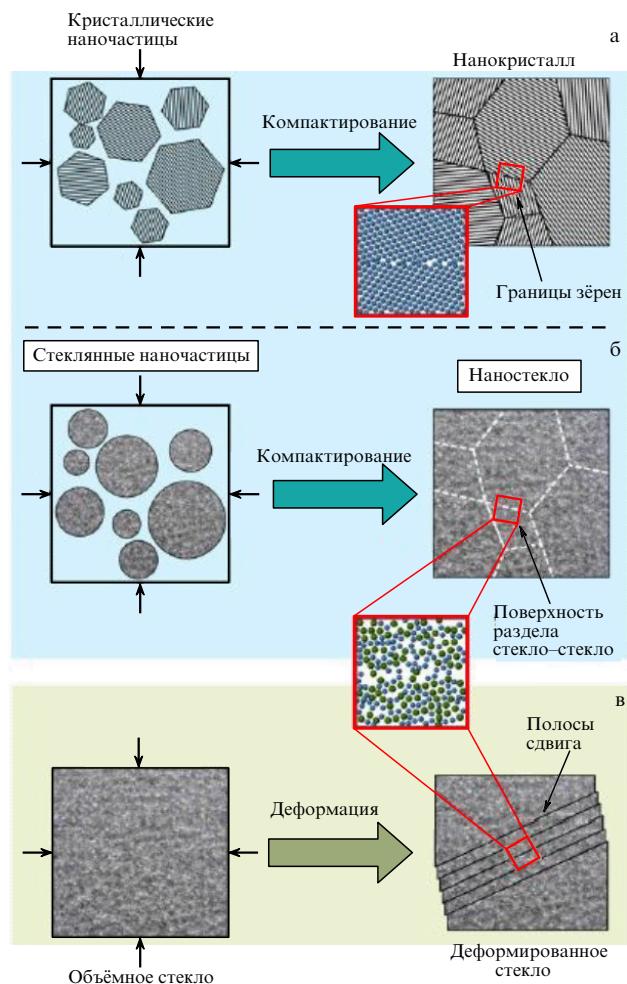


Рис. 2. Влияние давления на структуру поверхностей раздела для кристаллических наночастиц (а), аморфных (стеклянных) наночастиц (б) и ОМС (в) [30]. Объяснения см. в тексте.

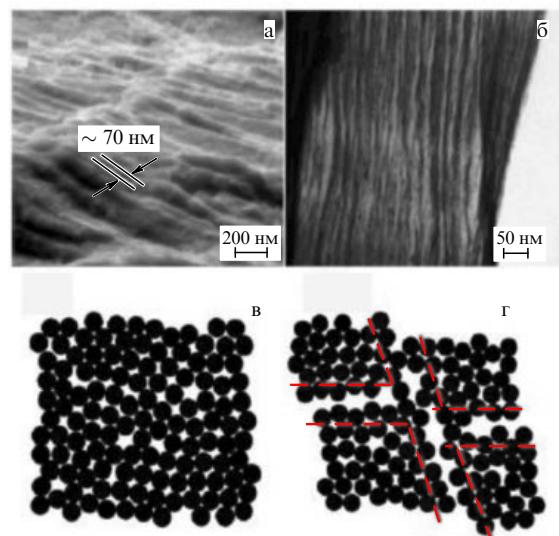


Рис. 3. Электронно-микроскопические сканированное (а) и просвечивающее (б) изображения поперечных изломов объёмных металлических стёкол Au₄₉Ag_{5,5}Pd_{2,3}Cu_{26,9}Si_{16,3} после ИПД посредством кручения при высоких давлениях. Схематические изображения двумерных упаковок наночастиц металлических стёкол, иллюстрирующие свободный объём до ИПД (в) и возникновение высокой плотности полос сдвига после ИПД (г) [31].

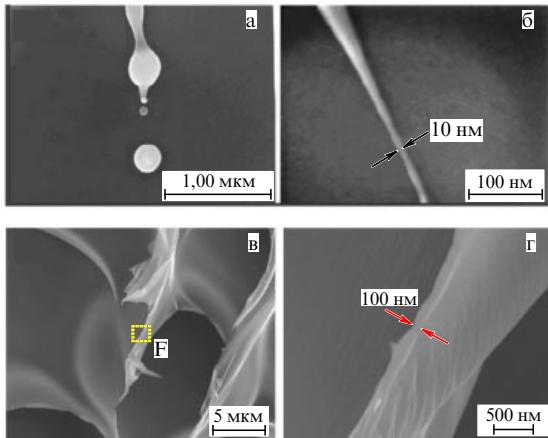


Рис. 4. СЭМ-изображения изломов ОМС $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$: (а) сферические нанодропы, образовавшиеся около вершины нанопроволоки; (б) нанопроволока [34] и $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{10}Ni_{12,5}Be_{22,5}$; (в) зона сдвиговой деформации; (г) наноплёнка толщиной 100 нм (увеличенное изображение участка F) [38].

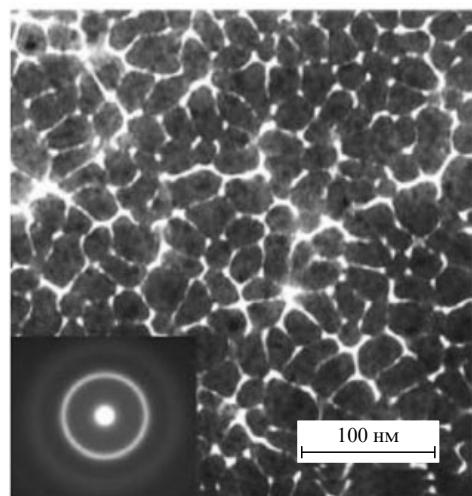


Рис. 5. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение металлической наноплёнки $Au_{49}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Cu_{26.9}Si_{16.3}$ (на вставке микроЭлектронограмма) [39].

зование методов ИПД (кручение при высоких давлениях, равноканальное угловое прессование и др.) [32] значительно расширяет возможности нанотехнологии и наноматериаловедения. Так, при деформации аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в камере Бриджмена (давление 4 ГПа) при количестве оборотов до 9 удалось наблюдать циклические аморфно-кристаллические фазовые переходы с образованием и растворением нанокристаллов [33]. Есть основания считать, что методы ИПД будут широко использоваться при получении материалов на основе металлических стёкол.

Получает распространение изготовление объектов ОМС в виде нанопроволок, наносфер и наноплёнок (см., например, [34–38]). На рисунке 4 показаны СЭМ-изображенияnanoструктур, образующихся на поверхностях деформационных сколов различных ОМС. Считается, что эти nanoструктуры возникают при деформации в зонах сдвиговых полос, где имеет место повышение температуры с образованием жидких прослоек и интенсификацией массопереноса. Детали механизма образования nanoструктур в зонах сдвиговых полос продолжают уточняться.

Перспективный метод изготовления плёнок на основе металлического стекла типа $Au_{52}Ag_5Pd_2Cu_{25}Si_{10}Al_6$ предложен в работе [39], авторы которой использовали магнетронное напыление с применением порошковых мишеней. Аморфный характер плёнок и их структура строго контролировались. На рисунке 5 показано светлопольное ПЭМ-изображение плёнки металлического стекла и микроЭлектронограмма, свидетельствующая об аморфной структуре. В отличие от нанокристаллических, эти аморфные структуры называют наногранулированными, размер границ раздела (стекло–стекло) в которых оценивается равным 0,8–1,2 нм [40]. Размер скреплённых (консолидированных) гранул зависит от содержания золота в исходных мишенях и продолжительности напыления, составляя в среднем от ~10 до 30 и более нанометров.

2.2. Аттестация и свойства

Для характеристики особенностей структуры наностёкол, как и в случае аттестации наноматериалов, привле-

каются разнообразные методы: дифракция и рассеяние электронов, рентгеновских лучей и нейтронов (в том числе микроэлектронография отдельных участков и дифракция при малых углах рассеяния); СЭМ и ПЭМ (в том числе и высокоразрешающие (ВР) методы); атомно-силовая микроскопия (АСМ); РФЭС; аннигиляция позитронов; энергодисперсионная спектроскопия; мёссбауэрская спектроскопия; денситометрия; десорбционные измерения; дифференциальная сканирующая калориметрия. Примеры комплексного применения этих методов можно найти во многих работах (см., например, [25, 39, 40]). Использование нескольких независимых методов исследования — необходимое условие получения представительной информации о локализации и делокализации свободного объёма, а также об особенностях структуры металлических наностёкол.

Делокализация поверхностей раздела в наностёклах позволяет ввести в эти объекты много дефектов, что в случае обычных кристаллических материалов практически неосуществимо. Так, при пластической деформации плотность дислокаций составляет около 10^{12} см^{-2} , что соответствует примерно 1 % дислокационных ядер, рассматриваемых как дефекты [25]. В то же время применительно к металлическим наностёклам Cu–Zr оценки показывают, что их относительная плотность может быть на уровне ~85 % от начальной плотности, т.е. содержание дефектов в этом случае намного больше, чем в деформированных металлах [25, 29]. Подчёркивается также важность того, что дефекты в наностёклах рассредоточены по всему объёму.

Наличие избыточного свободного объёма проявляется наиболее значительно в явлениях переноса. Так, в обзоре [25] отмечается, что диффузионная подвижность Fe^{57} в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ увеличилась примерно на порядок при изменении плотности на 0,8 %. Изучение диффузии изотопов серебра и железа в ОМС $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ при температуре 473 К показало, что коэффициенты диффузии для деформированных и недеформированных образцов отличаются более чем на восемь порядков [41]. Условия экспериментов исключали возможность кристаллизации, и наблюдалось значительное повышение подвижности (по сравнению с

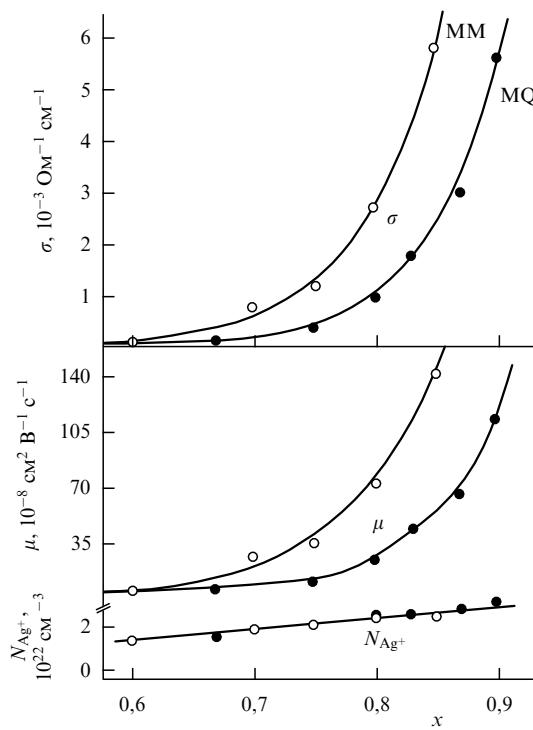


Рис. 6. Изменение проводимости (σ), подвижности (μ) и концентрации ионов Ag^+ (N_{Ag^+}) в системе $x\text{Ag}_2\text{S} - (1 - x)\text{Sb}_2\text{S}_3$: ○ — образцы, полученные высокозернистым размолом (ММ); ● — образцы, полученные спиннингованием (MQ) [42].

объёмной диффузией) связывалось с наличием свободного объёма в деформационных полосах сдвига.

Делокализация дефектов в ионных нанообъектах, переход от кристаллических структур к аморфным сопровождаются также ростом ионной проводимости [25, 42]. На рисунке 6 показано изменение проводимости, подвижности и концентрации ионов Ag^+ в аморфном ионном проводнике на основе сульфидной системы $x\text{Ag}_2\text{S} - (1 - x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ [42]. Из этих результатов видно, что увеличение концентрации сульфида серебра далеко не аддитивным образом повышает проводимость, подвижность и концентрацию ионов серебра, причём это различие больше выражено в случае получения образцов методом высокозернистого размола (ММ), обеспечивающего более мелкозернистую структуру по сравнению с обычным спиннингованием (MQ).

Начинает накапливаться информация и о механических свойствах металлических наностёкол. Наноиндицирование пленки металлического наностекла $\text{Au}_{52}\text{Ag}_5\text{Pd}_2\text{Cu}_{25}\text{Si}_{10}\text{Al}_6$ выявило высокие значения твёрдости ($5,3 \pm 0,1$ ГПа) и модуля Юнга ($\sim 78,8$ ГПа), превышающие аналогичные показатели для обычных ОМС [39]. Для металлического наностекла $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ величина твёрдости составляла $4,57 \pm 0,66$ ГПа, что также было несколько выше значения для ОМС ($4,23 \pm 0,36$ ГПа) [43]. Испытания в условиях микросжатия показали, что, в отличие от обычных закалённых ленточных образцов $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$, которые обнаруживают чисто упругое поведение и хрупкое разрушение, металлические стёкла аналогичного состава проявляют пластичность с некоторым повышением напряжения разрушения (примерно до 1950 МПа) [40, 43]. Такое различие, а также специфика поведения образцов

после отжига коррелируют с результатами расчётов методом молекуллярной динамики и соответствуют концепции решающего влияния количества сдвиговых полос как аккумуляторов свободного объёма.

В работе [39] упоминалось ещё об одном важном результате, обнаруженному на металлических наностёках $\text{Sc}_{75}\text{Fe}_{25}$ — ферромагнитном поведении, в отличие от парамагнетизма для обычных закалённых ленточных образцов. Кривые намагничивания металлических наностёкол размером около 8 нм имели типичный для ферромагнетиков S-образный вид [44].

С наличием в металлических наностёках многих поверхностей раздела связываются их высокие катализические свойства, что экспериментально установлено на примере значительной интенсификации взаимодействия кремнийорганических соединений (типа диметилфенилсиланола) с парами воды [39].

Далеко не все из описанных выше экспериментальных результатов получили однозначное объяснение, что связано с общим состоянием теории строения и свойств наноматериалов и стёкол. В этом отношении ещё предстоят значительные дополнительные исследования.

3. Деформация металлических стёкол

3.1. Влияние размерных эффектов

Для металлических стёкол в большинстве случаев характерно хрупкое разрушение, что, как и для многих наноматериалов, заметно сужает спектр их практического применения. Ранее уже отмечалась роль размерных эффектов в повышении прочности и в проявлении пластичности наноматериалов [45], и кажется целесообразным обсудить эту проблему применительно к ОМС и наностёклам.

Вопросы придания пластичности металлическим стёклам как материалам с высокими показателями механической прочности и коррозионной стойкости обсуждаются давно (см., например, [14, 46]). Считается, что при обычных температурах для этих объектов характерна негомогенная деформация с образованием локализованных полос сдвига, сопровождаемая их быстрым распространением, приводящим к разрушению образцов и изделий. В большинстве случаев металлические стёкла ведут себя как типичные хрупкие материалы, хотя иногда даже при растяжении наблюдается некоторая пластичность. Гомогенная деформация проявляется при невысоких напряжениях как предшествующая образованию полос сдвига, а также при высоких температурах — в области температуры стеклования (T_g) или выше неё.

Тщательные исследования гомогенной и негомогенной деформации при испытаниях металлических стёкол на сжатие, растяжение и изгиб были проведены *in situ* в ПЭМ и СЭМ с использованием образцов виде микростолбиков (micropillars) диаметром $10^2 - 10^3$ нм и высотой несколько микрометров [47, 48]. Эти образцы выращивались с использованием травления фокусированным электронным пучком поверхности более крупных образцов. На рисунке 7 показаны диаграммы деформации микростолбиков на растяжение при комнатной температуре, а рис. 8 демонстрирует влияние их диаметра на напряжение течения металлических стёкол на основе циркония ($\text{Zr}_{35}\text{Ti}_{30}\text{Co}_6\text{Be}_{20}$ [47], $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{16,5}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{18,5}$ [48]) и меди ($\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_6\text{Sn}_2\text{Si}_1$ [48]).

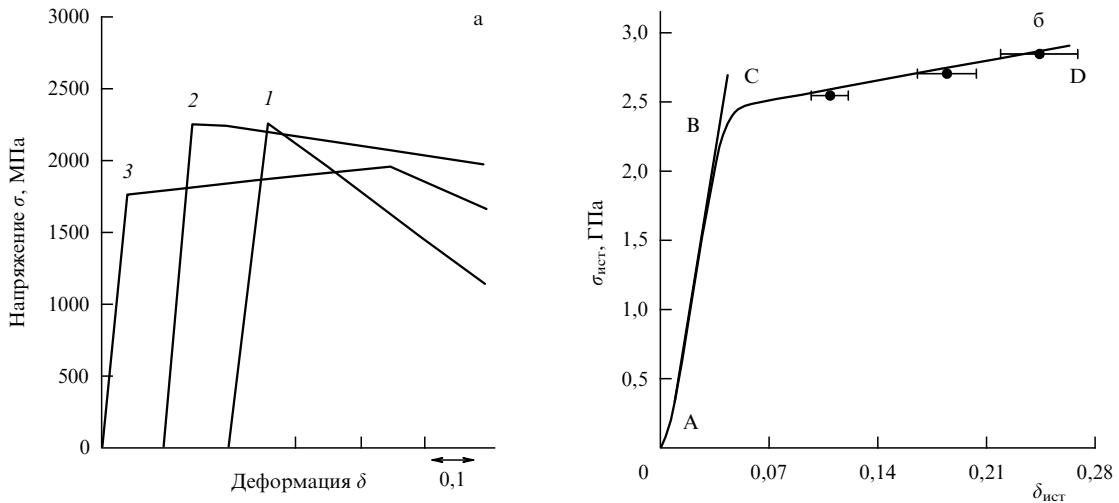


Рис. 7. Типичные диаграммы деформации (а) микростолбиков диаметром 330 (1), 568 (2) и 875 нм (3), а также диаграмма истинных напряжений ($\sigma_{\text{ист}}$) и истинных деформаций ($\delta_{\text{ист}}$) микростолбика диаметром 100 нм (AB — упругая часть; CD — деформационное упрочнение) металлического стекла на основе Zr [47].

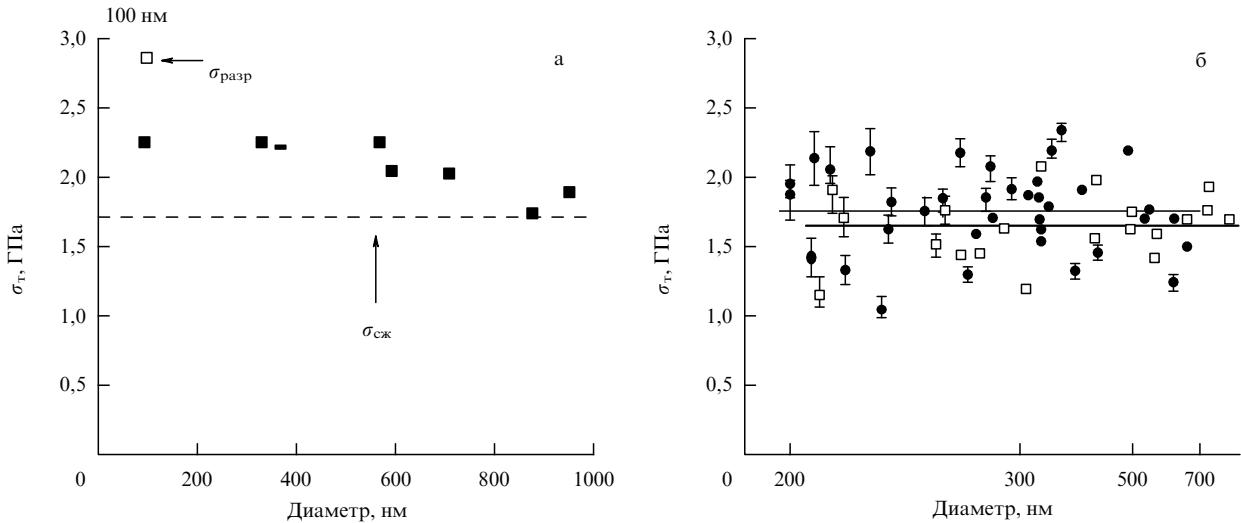


Рис. 8. Влияние диаметра микростолбиков на напряжение течения (σ_t) при растяжении стёкол на основе Zr (а); на рис. а также показаны значения разрушающего напряжения $\sigma_{\text{разр}}$ и напряжения течения при сжатии $\sigma_{\text{ск}}$ объёмных образцов [47]. (б) Влияние диаметра микростолбиков на напряжение течения при сжатии стёкол на основе Cu (●) и Zr (□) [48].

Как видно из данных рис. 7а, б, а также рис. 8а, уменьшение диаметра приводит к повышению напряжения течения при испытаниях на растяжение, к значительному изменению диаграмм деформации, а для образца диаметром 100 нм обнаруживается типичная для металлов (рис. 7б) картина: небольшое деформационное упрочнение и наличие пластичности на уровне 25 % истинной деформации (что примерно соответствует 7 % измеряемого относительного удлинения при разрушении); истинное разрушающее напряжение составляет при этом около 2,8 ГПа. В работе [47] отмечается также, что, в отличие от более толстых образцов диаметром 200 нм и более, разрушающихся хрупко с образованием негомогенных сдвиговых полос, образец диаметром 100 нм деформировался гомогенно. Всё это дало основание авторам [47] считать последний размер областью хрупко-пластического перехода с сохранением высокой прочности (transition from a strong-yet-brittle to a strong-yet-ductile state).

Феноменологически хрупко-пластическое поведение при деформации рассматривается как конкуренция процессов негомогенного и гомогенного распространения сдвиговых полос. В случае негомогенной деформации, сопровождающейся распространением трещин, в работе [47] используется подход Гриффитса, с помощью которого оценивается влияние диаметра образцов на напряжение, необходимое для движения трещин. Оценки показали, что критический диаметр микростолбиков, при котором может наблюдаться гомогенная деформация, составляет 30–100 нм, что удовлетворительно совпадает с описанными выше опытными данными (рис. 7б). Анализ показал также, что наблюдаемый рост прочности с уменьшением диаметра образцов (рис. 7а) не может быть отнесён к известному масштабному эффекту Вейбулла (влияние объёма образцов на прочность), а связан лишь со спецификой влияния полос сдвига [49].

Однако результаты [47] подтверждаются далеко не во всех экспериментах, связанных с выяснением особенностей

тей деформации металлических стёкол, о чём прежде всего свидетельствуют данные рис. 8б [48], из которого видно, что влияние размерного эффекта на величину напряжения течения для микростолбиков диаметром 93–645 нм в опытах по сжатию не фиксировалось. В этом интервале диаметров наблюдалась негомогенная деформация, хотя в экспериментах на изгиб переход от негомогенной деформации к гомогенной наблюдался при диаметре образцов около 200 нм. В совместном обзоре [50], авторами которого являются руководители работ [47, 48], выяснению причины этих различий внимания практически не уделяется, но отмечается лишь наличие многих противоречивых результатов. Соотношение "за" и "против" влияния размерных эффектов составляет примерно 50:50 (например, соответственно "за" [51, 52] и "против" [53, 54] и т.д.). Тем не менее при уменьшении диаметра образцов отмечен переход к полностью гомогенной деформации в условиях растяжения и микроизгиба; для условий сжатия полная гомогенная деформация не наблюдается [50]. Различия могут быть связаны как с неодинаковым составом и соотношением высота/диаметр исследуемых образцов, так и с неодинаковыми условиями эксперимента и наблюдений, что, конечно, ещё подлежит более подробному анализу.

Относительно механизма деформации металлических nano- и микростёкол пока также нет единого мнения. В обзоре [55], посвящённом анализу моделирования локализованной сдвиговой деформации в металлических стёклах, отмечается, что для полного понимания этого процесса необходима интеграция и согласование результатов эксперимента, данных компьютерного моделирования и теоретических подходов, что к настоящему времени достигнуто далеко не в полной мере. Известно несколько теоретических концепций, основанных на моделях свободного объёма, одно- и двухступенчатых моделях зоны сдвигового превращения, возможности существования дислокаций и др. [55].

На рисунке 9 показаны условные схемы деформации металлических стёкол, основанные на моделях свободного объёма и зоны сдвигового превращения. Из данных компьютерного моделирования следует, что повышение доли свободного объёма сопровождается снижением напряжения течения. Однако в целом предсказательные

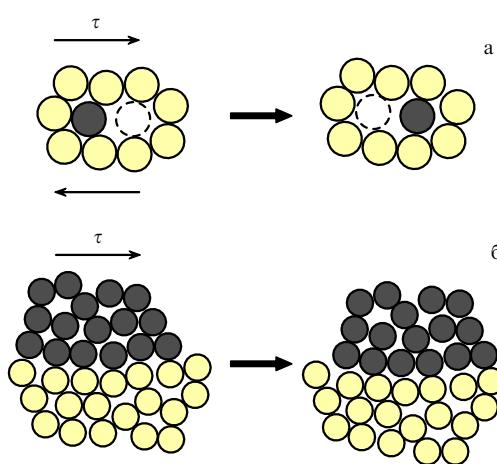


Рис. 9. Деформационные модели свободного объёма (а) и зоны сдвигового превращения (б) [55].

возможности существующих теоретических концепций и моделирования довольно ограничены и нуждаются в дальнейшем развитии.

В выяснении закономерностей влияния размерных эффектов многое могло бы дать использование хорошо аттестованных плёнок с различнойnanoструктурой, изготовленных по методике [39]. Следует обратить внимание и на многослойные плёнки на основе металлических стёкол с металлическими прослойками (например, образцы ZrCuTi с нанокристаллическими слоями Ta [56] или наноламинаты Cu₅₀Zr₅₀/Cu [57]). В последнем случае удалось реализовать плёнку с пределом прочности при растяжении $\sigma_B = 2,513$ ГПа и деформацией при разрушении, равной ~4% (толщина аморфных слоёв составляла от 17 до 301 нм, толщина медных прослоек оставалась постоянной и равной 16 нм; общая толщина многослойной плёнки 957 ± 89 нм; наилучшие механические свойства наблюдались при толщине аморфных слоёв, равной 112 нм). Указанное значение σ_B на 33% выше величины, следующей из аддитивных соображений на основе исходных компонентов, и на 25% выше этой характеристики для ОМС Cu₅₀Zr₅₀. Авторы [57] считают, что достигнутая комбинация высокой прочности и приемлемой пластичности связана с размернозависимой деформацией зоны сдвигового превращения в прослойках металлического стекла.

3.2. Влияние температуры и ионного облучения

Закономерности температурной эволюции превращения металлических стёкол от аморфного до nano- и поликристаллического состояния проанализированы в обзоре [18]. Охарактеризованы особенности возможного распада исходных аморфных фаз, формирования сегрегаций, изменения типа ближнего порядка, изменения таких свойств, как вязкость, энтальпия, теплоёмкость, удельный объём и др. физико-химические характеристики. При нагреве отмечается прохождение через такие характерные точки, как температура стеклования (T_g , температура перехода из стеклообразного состояния в вязкотекущее) и температура кристаллизации (T_c , температура плавления). Интервал температур от T_c до T_g носит название интервала переохлаждения (supercooled liquid state interval, ΔT), величина которого играет важную роль в режимах термопластической обработки ОМС и изготовления изделий сложной формы.

На рисунке 10 приведены температурные зависимости прочности ряда ОМС (на основе золота, платины и циркония) с характерным немонотонным изменением в области интервала переохлаждения. Для сравнения здесь показаны также данные для образцов типичного полимера и nanoструктурного никеля. Полимер полиметилметакрилат легко обрабатывается выдавливанием при $T \sim 150$ °C; ОМС на основе золота близко по своим характеристикам к этому полимеру; термопластическая обработка ОМС на основе платины и циркония, характеризующихся более высокими значениями T_c и T_g , может осуществляться при более высоких температурах, а nanoструктурный никель вообще не годится для этих целей.

В работе [59] описаны интересные свойства ОМС на основе другого благородного металла — палладия (Pd₇₉Ag_{3,5}P₆Si_{9,5}Ge₂): предел текучести 1,490 МПа, модуль сдвига 31 ГПа, коэффициент Пуассона $\sim 0,42$, $T_g = 613$ К, вязкость разрушения $K_{IC} = 200$ МПа $m^{1/2}$,

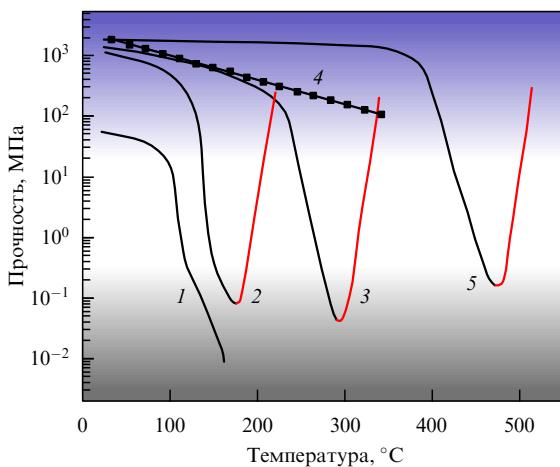


Рис. 10. Температурная зависимость прочности ряда материалов: 1 — полиметилметакрилат, 2 — ОМС на основе золота, 3 — ОМС на основе платины, 4 — наноструктурный никель, 5 — ОМС на основе циркония [58].

которые по уровню прочности и вязкости разрушения сравнимы с эталонными характеристиками для сталей. Стекло этого типа получило название толерантного к разрушению (damage-tolerant glass).

Ранее в разделе 2.1 отмечалось, согласно данным [34–38], протекание деформации в зонах сдвиговых полос за счёт повышения температуры и образования жидких прослоек, в результате чего возникают наноструктуры типа нанопроволок, наноплёнок, наносфер и др. (см. рис. 4). К сожалению, более подробные сведения о закономерностях влияния температуры на деформацию ОМС, не говоря уже о наностёклах, в литературе пока отсутствуют.

Интересно остановиться на влиянии облучения на металлические стёкла. Применительно к наноматериалам этот вопрос в последнее время обсуждается во многих работах (см., например, обзоры [60, 61] и ссылки в них). Под влиянием облучения отмечается аморфизация наноструктур, о чём свидетельствуют данные о нанокристаллах ZrO_2 , Cu и Ge, которые были имплантированы в аморфные слои диоксида кремния толщиной ~ 2 мкм (табл. 1) [61]. Определение состава и структуры исходных и облучённых наночастиц проводилось с использо-

ванием нескольких методов (ВРПЭМ, спектроскопия обратного резерфордовского рассеяния, малоугловое рассеяние, абсорбционная рентгеновская спектроскопия и др.) с привлечением моделирования методами молекуллярной динамики.

Особенно характерные результаты табл. 1 относятся к аморфизации оксида циркония, который в монокристаллическом состоянии не обнаруживает аморфизации даже при очень высоких дозах облучения [63], а также к облучению неаморфизующихся нанокристаллов золота и меди размером 8 нм. Как видно из данных [62, 65, 66], размерный фактор (в случае меди) и природа облучаемого объекта (золото) оказывают значительное влияние на аморфизацию нанокристаллического состояния под действием облучения. Подробное исследование облучённых нанокристаллов меди выявило также роль образования Cu_2O в процессах аморфизации [70]. Более подробное изложение поведения облучённых наночастиц, как расположенных в матрицах, так и незакреплённых, содержится в обзоре [71], где анализируются ситуации, отличные от результатов табл. 1 (например, в случае облучения кобальтовых нанокристаллов), и отмечается необходимость дальнейших исследований. Подчеркнём также, что в поведении наночастиц металлических стёкол под облучением могут наблюдаться ситуации, аналогичные отражённым в табл. 1 для наночастиц металлов, полупроводников и диэлектриков.

Влияние ионного облучения на распад металлических стёкол было обнаружено давно (см. обзор [18]), но систематических исследований особенностей нанокристаллизации ОМС немного. В таблице 2 содержатся результаты некоторых последних работ [72–75]. Все опыты проводились при комнатной температуре, а повышение температуры в результате облучения составляло не более 50 °C [72–74] и 200 °C [75], т.е. гораздо ниже T_g . Из данных табл. 2 видно, что результаты [72, 73] взаимно дополняют друг друга, хорошо совпадая. С помощью ПЭМ, ВРПЭМ, рентгеноструктурного анализа (РСА) и микродифракции была зафиксирована нанокристаллизация и идентифицированы образующиеся кристаллические наночастицы, присутствие которых в структуре способствует переходу в пластичное состояние. В этом отношении показательны и результаты изучения изменения механических свойств с ростом дозы облучения (табл. 3). Уменьшение показателей σ_t , H и Y наряду с данными

Таблица 1. Влияние облучения на нанокристаллы в аморфной матрице SiO_2 (дозы облучения приводятся в единицах сна — смещения на атом, а поток (флюенс) — в ион m^{-2}) [61]

Объект	Размер монокристалла, нм	Условия облучения				Результат
		Ион	Энергия E , МэВ	Доза, сна	Флюенс, ион m^{-2}	
ZrO_2/SiO_2 [62]	~ 3	Xe	1	0,8		Аморфизация
ZrO_2 [63]	Монокристалл	Xe	0,4	680		Кристаллич. состояние
Cu/SiO_2 [64, 65]	~ 2,5	Sn	5	0,16		Аморфизация
	~ 8	Sn	5		10^{19}	Кристаллич. состояние
Au/SiO_2 [62, 66]	3	Xe	1	~ 0,8		Кристаллич. состояние
	3–5	Sn	2,3		$10^{19}–10^{20}$	Кристаллич. состояние
Ge/SiO_2 [67, 68]	4–8	Si	5		$10^{15}–10^{19}$	Более ранняя аморфизация нанокристаллов
Ge/SiO_2 [69]	$3,7 \pm 1,0$	Au	9		10^{17}	Аморфизация

Таблица 2. Влияние облучения при комнатной температуре на нанокристаллизацию металлических стёкол на основе циркония и меди [72 – 75]

Объект	Условия облучения			Основные результаты
	Ион	E , МэВ	Флюенс, ион m^{-2}	
Cu ₅₀ Zr ₄₅ Ti ₅ [72]	He	0,14	$1,7 \times 10^{13}$	Повышение твёрдости вблизи поверхности на глубине ~ 600 нм в зоне нанокристаллизации
Cu ₅₀ Zr ₄₅ Ti ₅ [73]	He	0,14	$1,7 \times 10^{13}$	В облучённых образцах обнаружена нанокристаллизация Cu ₁₀ Zr ₇ , CuZr ₂ и CuZr. Повышение твёрдости наблюдалось аналогично работе [72]
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅ [74]	Cu	1	10^{12}	В облучённых образцах обнаружена нанокристаллизация Cu ₁₀ Zr ₇ , NiZr ₂ и CuZr ₂ с бимодальным распределением размеров (5 – 10 и 50 – 100 нм)
Zr _{41,2} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5} [75]	Ni	2,5 – 15	10^{12} ; дозы 0,1 – 100 сна	Исследования кривых нагружения приnanoиндетированнии и характера деформации наностолбиков при сжатии обнаружили, что с повышением дозы облучения гетерогенная деформация переходит в гомогенную

Таблица 3. Влияние дозы облучения на предел текучести (σ_t), твёрдость (H) и модуль Юнга (Y) в поверхностных слоях ОМС Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5} [75]

Доза облучения, сна	σ_t , ГПа	H , ГПа	Y , ГПа
Исходное состояние	$2,18 \pm 0,26$	$7,10 \pm 0,17$	$117,36 \pm 1,28$
0,1	$1,67 \pm 0,02$	$5,87 \pm 0,14$	$108,62 \pm 1,47$
1	$1,82 \pm 0,17$	$5,98 \pm 0,19$	$109,22 \pm 2,08$
10	$1,89 \pm 0,1$	$5,88 \pm 0,10$	$107,85 \pm 0,75$
100	$1,42 \pm 0,04$	—	—

ВРСЭМ для микростолбиков свидетельствует о переходе от хрупкого характера разрушения к пластической деформации. Подчёркивается и ещё одна важная особенность аморфно-нанокристаллических структур — возможное повышение их радиационной стойкости в результате увеличения доли границ раздела как стоков для радиационных дефектов, что показано на примере многих наноматериалов [60, 61].

Таким образом, ионное облучение ОМС может эффективно способствовать их гомогенной деформации, повышая технологическую пластичность. В этом отношении представляет интерес сравнение эффективности различных методов увеличения пластичности ОМС (отжиг, предварительная деформация, использование одно- и многослойных нанокомпозитов, ионное и электронное облучение, легирование, использование ОМС на основе благородных металлов и др.), которые рассматривались ранее.

4. Заключение

Накопленные сведения о свойствах металлических нано- и микростёкол пока ограничены и не позволяют полностью очеркнуть сферу их применения, но уже сейчас вполне очевидно их возможное использование в микро- и наноэлектромеханических системах и в различных сенсорных устройствах для многих областей науки, современной техники, биологии и медицины. В связи с этим ранее в тексте уже отмечались некоторые слабо изученные вопросы и подчёркивалась необходимость дальнейших исследований. В общем плане применение ОМС, включая традиционные магнитные аморфно-кристалли-

ческие материалы, обсуждается в обзорах [21, 76]. Для покрытий в виде тонких плёнок на основе металлических стёкол описаны многие потенциальные сферы применения с учётом таких характеристик, как антимикробные свойства, невысокая шероховатость, повышенные параметры износстойкости и усталостной прочности [77].

Следует обратить внимание на ещё два аспекта. Во-первых, практически все проведённые работы в области наностёкол и пластиности ОМС, за исключением моделирования методами молекулярной динамики, носят экспериментальный и описательный характер, не затрагивая теоретических микроскопических подходов для анализа механизма тех или иных явлений (например, взаимосвязи повышения пластичности с изменением свободного объёма и т.д.). В связи с этим следует обратить внимание на предложенную композитную модель пластического течения аморфных ковалентных материалов, в которой теоретически рассматривается гомогенное зарождение и рост жидкоподобных нановключений, инициирующих развитие гомогенной и негомогенной деформации всего композита [78]. Микроскопический подход мог бы также оказаться полезным для выяснения сходства и различия в поведении кристаллических наночастиц и ОМС при ионном облучении (см. табл. 1 – 3). Разработка теоретических вопросов наноструктурного материаловедения является актуальной и для этих объектов.

Кроме того, кажется возможным более интенсивное использование наноструктурных принципов (см., например, [79]) при разработке новых материалов на основе нано- и микростёкол. Это относится к выяснению их стабильности и роли размерных эффектов. С другой стороны, особенности поведения тонких стеклянных слоёв важны для выявления новых возможностей нанокомпозитов типа Ti(C,N) – (Ni,Mo), WC – Co, Si₃N₄ – Al₂O₃ – Y₂O₃, SiC – TiB₂, B₄C – TiB₂ и др. (см., например, [80 – 83]). Понимание закономерностей зарождения и роста нанокристаллитов в поверхностях раздела важно для управления процессами ползучести и сверхпластичности.

Автор признателен Г. Глейтеру за полезное обсуждение и присланные публикации, а также В.В. и С.В. Ключаревым за помощь в оформлении обзора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-92471) и программы П-8 Президиума РАН.

Список литературы

1. Shalnikov A *Nature* **142** 74 (1938)
2. Шальников А И *ЖЭТФ* **10** 630 (1940)
3. Duwez P, Willens R H, Klement W *J. Appl. Phys.* **31** 1136 (1960)
4. Мирошниченко И С, Салли И В *Зав. лабор.* (11) 1398 (1959) [Miroshnichenko I S, Sallie I V *Ind. Lab.* **25** 1463 (1959)]
5. Салли И В *Физические основы формирования структуры сплавов* (М.: Металлургиздат, 1963)
6. Скрищевский А Ф *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел* (М.: Высшая школа, 1980)
7. Güntherodt H-J, Beck H *Glassy Metals Vol. 1 Ionic Structure, Electronic Transport, and Crystallization* (Berlin: Springer-Verlag, 1981) [Гюнтеродт Г-Й, Бек Г (Ред.) *Металлические стекла: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация* (М.: Мир, 1983)]
8. Белашенко Д К *Структура жидких и аморфных металлов* (М.: Металлургия, 1985)
9. Полухин В А, Ватолин Н А *Моделирование аморфных металлов* (М.: Наука, 1985)
10. Немошканенко В В и др. *Аморфные металлические сплавы* (Отв. ред. В В Немошканенко) (Киев: Наукова думка, 1987)
11. Luborsky F E (Ed.) *Amorphous Metallic Alloys* (London: Butterworth-Heinemann, 1983) [Люборский Ф Е (Ред.) *Аморфные металлические сплавы* (М.: Металлургия, 1987)]
12. Судзуки К, Фудзимори Х, Хасимото К *Аморфные металлы* (М.: Металлургия, 1987)
13. Золотухин И В, Калинин Ю В *УФН* **160** (9) 75 (1990) [Zolotukhin I V, Kalinin Yu V *Sov. Phys. Usp.* **33** 720 (1990)]
14. Глезер А М, Молотилов Б В *Структура и механические свойства аморфных сплавов* (М.: Металлургия, 1992)
15. Стародубцев Ю Н, Белозеров В Я *Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов* (Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2002)
16. Гантмахер В Ф *Электроны в неупорядоченных средах* (М.: Физматлит, 2005)
17. Schroers J *Adv. Mater.* **22** 1566 (2010)
18. Абрисимова Г Е *УФН* **181** 1265 (2011) [Abrosimova G E *Phys. Usp.* **54** 1227 (2011)]
19. Глезер А М, Пермякова И Е *Нанокристаллы, закаленные из расплава* (М.: Физматлит, 2012)
20. Гридинев С А и др. *Нелинейные явления вnano- и микрогетерогенных системах* (М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012)
21. Андреевский Р А *Изв. РАН Сер. физ.* **76** (1) 44 (2012) [Andrievskii R A *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **76** 37 (2012)]
22. Gleiter H, in *Proc. 2nd RISO Symp. on Metallurgy and Materials Science* (Eds S Hansen et al.) (Roskilde: RISO Nat. Lab., 1981)
23. Birringer R et al. *Phys. Lett. B* **102** 365 (1984)
24. Birringer R et al. *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.* **27** 43 (1986)
25. Gleiter H *Acta Mater.* **56** 5875 (2008)
26. Gleiter H *MRS Bull.* **34** 456 (2009)
27. Gleiter H *Metall. Mater. Trans. A* **40** 1499 (2009)
28. Weissmüller J et al. *Key Eng. Mater.* **77–78** 161 (1993)
29. Sopu D et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 191911 (2009)
30. Ritter Y et al. *Acta Mater.* **59** 6588 (2011)
31. Wang X D et al. *Scripta Mater.* **64** 81 (2011)
32. Глезер А М, Громов В Е *Нанокристаллы, созданные путем экстремальных воздействий* (Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2010)
33. Носова Г И и др. *Кристаллография* **54** 1111 (2009) [Nosova G I et al. *Crystallogr. Rep.* **54** 1058 (2009)]
34. Nakayama K S et al. *Nano Lett.* **8** 516 (2008)
35. Liu Y et al. *Mater. Trans.* **50** 1890 (2009)
36. Xia X-X et al. *J. Mater. Res.* **24** 2966 (2009)
37. Nakayama K S et al. *Adv. Mater.* **22** 872 (2009)
38. Jiang M Q, Duan G H, Dai L H *J. Non-Cryst. Solids* **357** 1621 (2011)
39. Chen N et al. *Acta Mater.* **59** 6433 (2011)
40. Fang J X et al. *Nano Lett.* **12** 458 (2012)
41. Bokeloh J et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 235503 (2011)
42. Tiwari J P, Shahi K *Mater. Sci. Eng. B* **141** 8 (2007)
43. Fang J et al. *Nature Mater.* (2013) in press
44. Gleiter H, in *XI Intern. Conf. on Nanostructured Materials, NANO 2012, Rhodes, Greece, 26–31 August, 2012*
45. Андреевский Р А, Глезер А М *УФН* **179** 337 (2009) [Andrievskii R A, Glezer A M *Phys. Usp.* **52** 315 (2009)]
46. Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurthy U *Acta Mater.* **55** 4067 (2007)
47. Jang D, Greer J R *Nature Mater.* **9** 215 (2010)
48. Chen C D, Pei Y T, De Hosson J T M *Acta Mater.* **58** 189 (2010)
49. Jang D, Gross C T, Greer J R *Int. J. Plasticity* **27** 858 (2011)
50. Greer J R, De Hosson J T M *Prog. Mater. Sci.* **56** 654 (2011)
51. Lee C J et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 161913 (2007)
52. Bharathula A et al. *Acta Mater.* **58** 5789 (2010)
53. Dubach A et al. *Scripta Mater.* **60** 567 (2009)
54. Wu X L et al. *Acta Mater.* **57** 3562 (2009)
55. Takeuchi Sh, Edagawa K *Prog. Mater. Sci.* **56** 785 (2011)
56. Chou H S et al. *Intermetallics* **19** 1047 (2011)
57. Kim J-Y, Jang D, Greer J R *Adv. Funct. Mater.* **21** 4550 (2011)
58. Kumar G, Tang H X, Schroers J *Nature* **457** 868 (2009)
59. Demetriou M D et al. *Nature Mater.* **10** 123 (2011)
60. Андреевский Р А *ФММ* **110** 243 (2010) [Andrievskii R A *Phys. Met. Metallogr.* **110** 229 (2010)]
61. Андреевский Р А *Российские нанотехнологии* **6** (5–6) 34 (2011) [Andrievskii R A *Nanotechnol. Russ.* **6** 357 (2011)]
62. Meldrum A, Boatner L A, Ewing R C *Phys. Rev. Lett.* **88** 025503 (2002)
63. Sickafus K E et al. *J. Nucl. Mater.* **274** 66 (1999)
64. Johannessen B et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 073119 (2007)
65. Johannessen B et al. *Phys. Rev. B* **76** 184203 (2007)
66. Kluth P et al. *Phys. Rev. B* **74** 014202 (2006)
67. Ridgway M C et al. *Phys. Rev. B* **71** 094107 (2005)
68. Djurabekova F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 1235 (2009)
69. Sprouster D J et al. *Phys. Rev. B* **81** 155414 (2010)
70. Nita N, Schaeublin R, Victoria M *J. Nucl. Mater.* **329–333** 953 (2004)
71. Krasheninnikov A V, Nordlund K *J. Appl. Phys.* **107** 071301 (2010)
72. Carter J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 1518 (2009)
73. Xie G et al. *Surf. Coat. Technol.* **206** 829 (2011)
74. Carter J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 2827 (2009)
75. Raghavan R et al. *Mater. Sci. Eng. A* **532** 407 (2012)
76. Inoue A, Takeuchi A *Acta Mater.* **59** 2243 (2011)
77. Chu J P et al. *Thin Solid Films* **520** 5097 (2012)
78. Гуткин М Ю, Овид'ко И А *ФТТ* **52** 56 (2010) [Gutkin M Yu, Ovid'ko I A *Phys. Solid State* **52** 58 (2010)]
79. Андреевский Р А *Основы nanoструктурного материаловедения. Возможности и проблемы* (М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012)
80. Hampshire S, Pomeroy M J *J. Eur. Ceramic Soc.* **32** 1925 (2012)
81. Белоусов В В, Федоров С В *Усп. химии* **81** 44 (2012) [Belousov V V, Fedorov S V *Russ. Chem. Rev.* **81** 44 (2012)]
82. Gupta N et al. *Mater. Sci. Eng. A* **534** 111 (2012)
83. Liu L et al. *Adv. Mater. Res.* **426** 155 (2012)

Metallic nano/microglasses: new approaches in nanostructured materials science

R.A. Andrievski

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Prosp. Akad. Semenova 1, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation
Tel. +7 (496) 522 77 93. Fax +7 (496) 522 35 07. E-mail: ara@icp.ac.ru*

This paper reviews the state of the art in metallic nano/microglasses, with a focus on their preparation methods, structure and physical/mechanical properties. Characterization methods for these glasses are reviewed together with how size effects, temperature variation and ion irradiation contribute to the increase in their ductility. Some aspects in need of more detailed study are identified.

PACS numbers: 61.43.Dq, **62.25.-g**, 81.05.Kf, **81.07.-b**

Bibliography — 83 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (3) 277–285 (2013)

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201303c.0277

Received 11 April 2012, revised 1 June 2012

Physics – Uspekhi **56** (3) (2013)