

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Ультратвёрдые наноматериалы: мифы и реальность

В.В. Бражкин

Проведён критический анализ публикаций последних 25 лет о получении углеродных материалов с объёмным модулем сжатия и твёрдостью, намного превышающими соответствующие значения для алмаза. Анализируются три группы сложившихся в последние годы мифов: о возможности создания материалов с модулями сжатия, существенно превышающими алмазные; об "экспериментально измеренных" значениях твёрдости намного выше алмазных и о якобы существующих "теоретических" основаниях для повышения твёрдости ковалентных веществ в несколько раз (!) за счёт эффектов квантового ограничения (конфайнмента). Показана принципиальная невозможность получения при нормальных условиях материалов с упругими модулями, заметно превышающими алмазные. Обсуждаются проблемы количественного измерения твёрдости, отмечается, что создание препятствий для движения дислокаций в наноматериалах может позволить увеличить эффективную измеряемую твёрдость сверхтвёрдых материалов на 20–40 %. Отмечается, что иные гипотетические пути повышения твёрдости, например, за счёт квантового конфайнмента, в действительности не имеют под собой физических оснований. Наиболее высокие механические характеристики алмаза связаны с надёжно установленными физическими законами, и любые утверждения о возможности получения материалов с упругими характеристиками или твёрдостью, в несколько раз превосходящими таковые для алмаза, не могут рассматриваться как сколько-нибудь достоверные и научные.

Ключевые слова: упругие модули, твёрдость, углеродные материалы, наноструктуры, квантовый конфайнмент

PACS numbers: 62.20. – x, 62.20.Qp

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038635>

Содержание

1. Введение (561).
 2. Миф I: материалы с гигантскими упругими модулями, существенно превышающими алмазные (562).
 - 2.1. Модуль объёмного сжатия. 2.2. Модуль сдвига и модуль Юнга, анизотропные системы.
 3. Миф II: материалы с твёрдостью, намного превышающей твёрдость алмаза (569).
 - 3.1. Понятие твёрдости, определения и методы измерения.
 - 3.2. "Теоретические" модели твёрдости. 3.3. Экспериментальные исследования материалов "твёрже" алмаза. 3.4. Возможны ли количественные исследования *in situ* твёрдости ультратвёрдых материалов?
 4. Миф III: квантовый наноконфайнмент как "теоретический" механизм создания ультратвёрдых материалов (579).
 5. Заключение (583).
- Список литературы (583).

1. Введение

До начала 1990-х годов работы по синтезу и исследованию новых сверхтвёрдых материалов являлись вполне уважаемой частью материаловедения. К тому

времени уже была установлена и объяснена связь упругих характеристик веществ с их атомной и электронной плотностью, степенью анизотропии электронной плотности и структурой, в частности с координационным числом [1]. Было также осознано, что эксплуатационные механические характеристики, такие как твёрдость, трещиностойкость, абразивная стойкость и т.д., могут рассматриваться лишь как качественные сравнительные характеристики, которые зависят от метода и условий измерения или испытаний. В частности, при измерениях твёрдости с помощью индентора результаты зависят от величины нагрузки на индентор, времени нагружения, формы индентора, качества и метода обработки поверхности исследуемого материала, степени упругого восстановления отпечатка и т.д. (см. [1, 2] и приведённые там ссылки).

30 лет назад ни у кого не вызывало сомнений, что алмаз и его изоэлектронный аналог — кубический нитрид бора — имеют самые высокие значения упругих модулей при нормальных условиях среди всех веществ. Напомним, что модуль сжатия алмаза 445 ГПа, модуль сдвига 530 ГПа, твёрдость 80–120 ГПа [1, 3]. Поиск новых сверхтвёрдых материалов, т.е. материалов с упругими модулями и твёрдостью, превышающими соответствующие значения для сапфира Al_2O_3 или твёрдого сплава (спечённый карбид вольфрама со связкой), начиная с середины XX в. традиционно (и обоснованно) проводился среди соединений лёгких элементов (Be, B, C, N, O), а также среди карбидов, боридов, оксидов и нитридов тяжёлых металлов (Ta, Mo, Nb, W, Re, Os, Cr и др.) [1]. Также было хорошо известно, что эксплуата-

В.В. Бражкин. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: brazhkin@hppt.troitsk.ru

Статья поступила 18 апреля 2019 г., после доработки 17 июля 2019 г.

ционные механические свойства одного и того же материала могут существенно зависеть от его структуры и дефектного состояния на микроуровне и особенно на наноуровне [1, 2]. Вместе с тем, в отличие от пластичных металлов, для которых нанокристаллическое состояние может быть достигнуто достаточно легко (с помощью интенсивной пластической деформации, быстрой закалкой из расплава и т.д.), сверхтвёрдые материалы в нанокристаллическом состоянии к началу 1990-х годов практически не были получены и, соответственно, не были исследованы. Исключение составляли многослойные наноструктуры типа $\text{TiN}-\text{NbN}$, $\text{TiN}-\text{VN}$ [2, 4], для которых наблюдалось существенное превышение твёрдости (в 1,5–2 раза) по сравнению с таковой монокристаллов отдельных соединений.

Около 25 лет назад появился ряд публикаций с заявлениями о получении новых ультратвёрдых материалов (в основном на основе углерода) с твёрдостью и объёмным модулем сжатия, в 2–4 раза превышающими соответствующие значения для алмаза [5–7]. В частности, модули сжатия новых материалов по данным [5] достигали значений 1700 ГПа (!), а твёрдость достигала величины до 300 ГПа [7–9]! Как правило, это были сильно разупорядоченные углеродные материалы, полученные термобарической обработкой фуллеренов C_{60} при давлениях 13–14 ГПа. Данные результаты вызвали определённую критику [2, 3, 10–13] и в целом не получили подтверждения в работах других групп. Недавно (в 2014 г.) было заявлено о получении подобных ультратвёрдых материалов на основе фуллерита при комнатной температуре при относительно невысоких давлениях (6,5 ГПа) в условиях сильных сдвиговых деформаций с использованием сульфида углерода CS_2 в качестве катализатора трёхмерной полимеризации фуллерита [14].

В 2004 г. автор настоящего обзора участвовал в публикации открытого письма к коллегам — физикам, химикам и материаловедам [15], где мы ещё раз напомнили о том, что алмаз остаётся и останется безусловным лидером по величине модуля сдвига среди всех веществ при нормальных условиях и призвали всех исследователей быть аккуратными и осторожными при сообщении результатов о "твёрдости выше алмазной". После этого возникла непродолжительная пауза в 5–7 лет, в течение которой новых публикаций о получении материалов с упругими модулями и твёрдостью, в несколько раз превышающими алмазные, практически не появлялось.

В это же время наблюдался существенный прогресс в области синтеза и исследования новых сверхтвёрдых материалов с наноструктурой. Рядом групп [16–23] были получены образцы нанополукристаллического алмаза, а позднее и кубического нитрида бора. При этом нанокристаллическое состояние алмаза удавалось получить при использовании различных исходных веществ (графит, фуллериты, нанотрубки, сажи) (см., например, [18, 20]). Размер кристаллических зёрен в полученных сверхтвёрдых полукристаллах также варьировался в широких пределах — от 5 до 100 нм [16–23]. Также широко варьировалась и морфология зёрен (округлая, пластинчатая, игольчатая). Оказалось, что нанополукристаллическое состояние алмаза и нитрида бора обладает более высокой твёрдостью, намного более высокой износостойкостью, трещиностойкостью и термостойкостью, чем соответствующие монокристаллы [16–23]. Было установлено, что наивысшие механические характеристики у

нанополукристаллического алмаза достигаются при размере зёрен 10–20 нм [17–19]. При этом измеренная твёрдость таких полукристаллов по Кнупу (о различных методах определения и измерения твёрдости см. раздел 3) достигает 120–140 ГПа, т.е. на 20–40 % превышает общепринятую твёрдость монокристаллических алмазов.

В то же время наблюдался прогресс и в теоретических расчётах механических свойств сверхтвёрдых материалов. Вычисления из первых принципов на современных компьютерах позволяют с высокой точностью (до 1–2 %) определять упругие характеристики сверхтвёрдых материалов в линейной области деформаций, а также их идеальную прочность при различных деформациях, в том числе за пределами линейной упругой области (однако с существенно меньшей точностью — с ошибкой в несколько десятков процентов) [24–28]. Поскольку твёрдость материалов является плохо определённым параметром, в расчётах обычно анализируется "идеальная" твёрдость, определяемая как теоретическая прочность на сдвиг, соответствующая определённым нагрузкам на индентор [29]. При дальнейшем увеличении нагрузки даже в идеальном случае бездефектного монокристалла будут наблюдаться локальная потеря устойчивости решётки и образование дислокационных петель или двойниковых границ [29]. В последние годы был предложен ряд новых эмпирических формул для расчёта твёрдости, основанных на корреляциях механических свойств и упругих модулей, степени ковалентности связей, величины оптической щели и т.д. [30–33]. Несмотря на то что подобные формулы для расчётов твёрдости не являются строгими, они удобны для экспресс-оценок механических свойств гипотетических веществ и очень активно (хотя нередко некритически) используются в последнее время.

В последние 5–10 лет возникла новая волна публикаций о синтезе материалов с упругими модулями и твёрдостью, в несколько раз превышающими значения для алмаза. Эти работы выполнены главным образом группами китайских учёных. Более того, под сенсационные "экспериментальные" результаты ряд исследователей пытается подводить определённую новую "теоретическую" базу, связанную с идеями квантового конфайнмента. Цель настоящего обзора — проанализировать научную состоятельность данных сообщений.

2. Миф I: материалы с гигантскими упругими модулями, существенно превышающими алмазные

Миф о материалах с упругими модулями, существенно превышающими алмазные, наиболее прост для анализа. Упругие модули однозначно определяются межчастичным взаимодействием, и они могут быть вычислены из первых принципов с высокой точностью. Влияние микроструктуры и дефектов в веществе на упругие модули мало (на уровне нескольких процентов). Очевидно, что упругие модули тем больше, чем больше энергия связи в материале, чем больше атомная и электронная плотности и, соответственно, чем меньше межатомные расстояния.

2.1. Модуль объёмного сжатия

Физический смысл модуля объёмного сжатия — это фактически плотность энергии связи в материале. Для вырожденного электронного газа модуль всестороннего

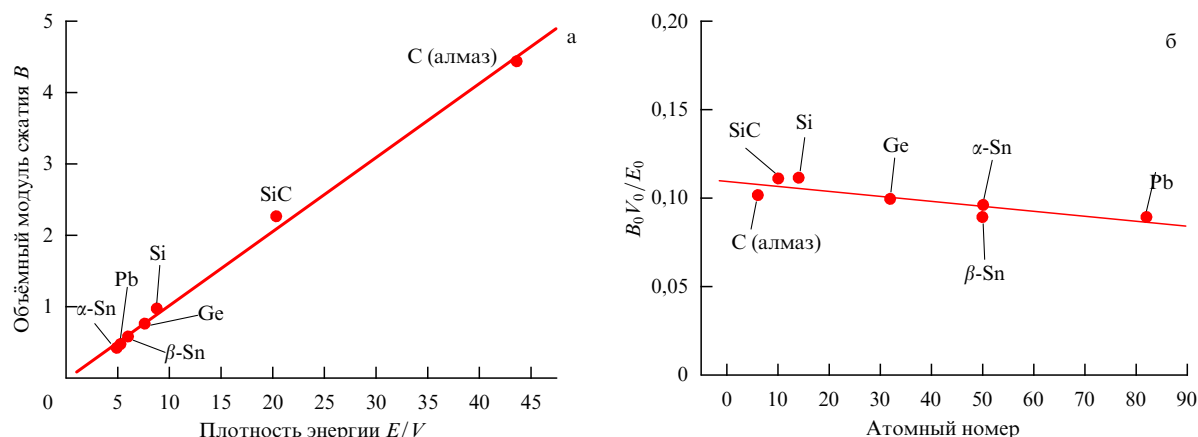


Рис. 1. (а) Объёмный модуль сжатия в зависимости от объёмной плотности энергии связи для элементарных веществ и соединений IV группы Периодической таблицы элементов. (б) Отношение модуля сжатия к плотности энергии для этих же веществ. (Данные взяты из работы [37] с разрешения автора.)

сжатия B , как и давление электронного газа, однозначно связан с электронной плотностью:

$$B \sim \rho^{5/3},$$

где B — модуль сжатия, ρ — электронная плотность.

В случае реальных веществ полная энергия E является какой-то функцией объёма V : $E = E_0 f(V/V_0)$, где E_0 и V_0 — энергия и объём при нулевом давлении. Очевидно, что объёмный модуль при нормальном давлении тогда выражается как [34]

$$B_0 = \frac{E_0}{V_0} f''\left(\frac{V}{V_0}\right)_{V=V_0} = C \frac{E_0}{V_0}, \quad (1)$$

где $C = f''(V/V_0)_{V=V_0}$.

В ряде модельных случаев энергию когезии (сцепления) можно выразить в виде $E = A/V^n - B/V^m$. В этом случае $f''(V/V_0)_{V=V_0} = mn$, т.е. для потенциала Леннарда-Джонса, для которого $3n = 12$, $3m = 6$, имеем $f'' = 8$. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными для конденсированных инертных газов и ряда молекулярных веществ, для которых, действительно, $B_0 \approx 8E_0/V_0$ [1].

Очевидно, что в случае металлов, ковалентных веществ и отчасти ионных соединений модуль сжатия будет определяться главным образом плотностью валентных электронов. Заметим, что уже давно было установлено [35], что для многих ионных соединений $B \sim 1/V \sim \rho$, где V — удельный объём. Для ковалентных веществ с алмазоподобной структурой также давно установлено соотношение $B \sim 1/d^{3.5} \sim \rho^{1.17}$ (d — межатомное расстояние) [36]. Заметим, что величина C в уравнении (1) слабо варьируется для всех веществ с "сильным" типом межчастичного взаимодействия (ковалентные вещества, большинство металлов, ионные соединения) [1]. Так, например, в подгруппе углерода величина C изменяется всего на 10 % при переходе от сверхтвёрдого ковалентного алмаза к мягкому металлическому свинцу [37] (рис. 1). Более того, ковалентная и металлическая модификации олова ("серое" и "белое" олово) имеют совпадающие значения C [37]. Таким образом, так называемая степень "ковалентности" (или неоднородность распределения электронной плотности) практически не вносит вклада в модуль всестороннего сжатия. Сжимаемость

материала в первую очередь определяется усреднённой электронной плотностью валентных электронов [1–3]. Можно заключить, что рекордно высокое значение модуля сжатия алмаза связано с его рекордно высокой среди всех веществ электронной (и атомной) плотностью. В свою очередь рекордно высокая плотность алмаза непосредственно связана с расположением атома углерода в середине первого заполненного ряда в Периодической таблице Менделеева. Атом углерода в соединениях имеет очень малый ионный радиус (эффективный радиус орбиталей внутренних "коровых" электронов) и наибольшее число валентных электронов — 4 [38]. Плотность валентных электронов опосредованно влияет на полную энергию, и в результате для всех веществ с "сильным" типом межчастичного взаимодействия в среднем наблюдается корреляция $B_0 \sim \rho^\alpha$, где $\alpha \approx 1.25$ [2] (рис. 2), что достаточно близко к соотношению $B \sim \rho^{1.17}$, ранее установленному для ковалентных веществ с алмазоподобной структурой [36]. Рисунок 2 построен на основе экспериментальных справочных данных (см. детали, приведённые в обзорах [1–3]). "Выпадение" вниз из общей зависимости ряда р-элементарных веществ связано с их квазиодномерной или квазидвумерной структурой (см. ниже). Тенденция отклонения вниз от общей зависи-

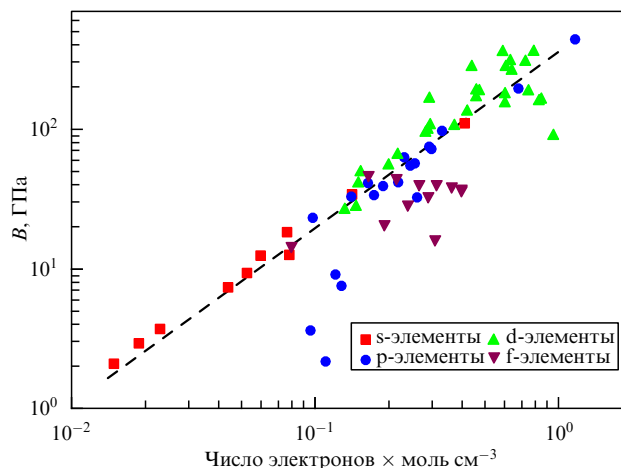


Рис. 2. Зависимость объёмного модуля сжатия от плотности валентных электронов для элементарных веществ.

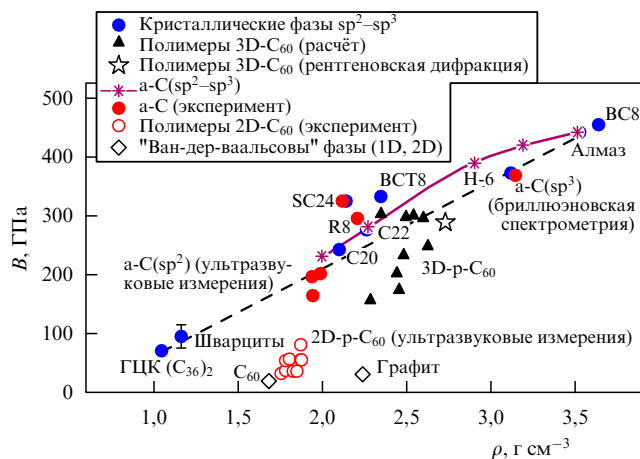


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Зависимость объёмного модуля сжатия от плотности для ряда существующих и гипотетических углеродных модификаций.

мости для веществ на основе f-элементов обусловлена сильной степенью локализации f-электронов и неоднозначностью подсчёта числа валентных электронов.

Вышеприведённые соображения относятся к материалам со слабой анизотропией. Для квазиодномерных или квазидвумерных веществ будет наблюдаться сильная анизотропия сжимаемости вдоль различных направлений. При этом модуль объёмного сжатия будет, естественно, меньше, чем для изотропного твёрдого тела с той же электронной плотностью. Например, объёмный модуль сжатия изотропных трёхмерно-связанных sp^2 -фаз углерода $B \approx 200\text{--}300$ ГПа, в то время как для анизотропного графита модуль сжатия почти в десять раз меньше: $B \approx 20\text{--}30$ ГПа, хотя линейная сжимаемость графита в плоскости меньше, чем у алмаза [1–3].

К проблеме анизотропии тесно примыкает проблема топологической жёсткости [39, 40], т.е. влияния степени связности и числа ближних соседей на эффективную жёсткость системы. Для ковалентных структур при уменьшении среднего координационного числа Z до величины $Z = 2,4\text{--}2,7$ (в зависимости от типа топологии связей) теряется жёсткость системы и упругие модули, включая модуль объёмного сжатия, резко убывают (структура фактически распадается на квазиодномерные и квазидвумерные области) [3].

На рисунке 3 показана зависимость объёмного модуля сжатия (как экспериментальные, так и расчётные данные) от плотности для различных углеродных модификаций с различной топологической связностью (источники данных, представленные на рис. 3, приведены в обзоре [3]). Углеродная модификация со структурой BC-8, отмеченная на рисунке, согласно расчётам, является стабильной фазой высокого давления углерода при давлениях выше 6–8 Мбар. Данная модификация, как и алмаз, имеет тетраэдрическую координацию ближайшего окружения, но слегка искажённую по сравнению с таковой алмаза, и немного более плотную структуру. Эта фаза пока не была экспериментально получена и сохранена при нормальных условиях. Согласно расчётам модификация со структурой BC-8, как и ряд других гипотетических углеродных фаз с искажённой алмазоподобной структурой (см. ниже), при нормальном давлении может быть на несколько процентов плотнее алмаза.

Итак, алмаз — рекордсмен по атомной плотности и плотности валентных электронов среди всех известных при нормальных условиях на сегодня материалов, и именно это обуславливает его рекордное значение объёмного модуля сжатия. Можно ли создать материал, менее сжимаемый, чем алмаз? Строгих запретов на это, конечно, нет. Коэффициент пропорциональности C в уравнении (1) для различных веществ с "сильным" типом взаимодействия может различаться на несколько десятков процентов. Более того, ряд переходных металлов, таких как W, Re, Os, Ir, и ряд их соединений имеют электронную плотность, близкую к "алмазной", и модули сжатия для этих веществ лежат в интервале от 300 до 430 ГПа (для алмаза $B = 445$ ГПа). Не исключено, что существуют стабильные или метастабильные соединения с ещё меньшей сжимаемостью. Однако в любом случае модуль объёмного сжатия таких материалов при нормальном давлении не может превышать таковой для алмаза более чем на 10–20 % [1–3]. Заметим, что предсказаны и чисто углеродные кристаллические модификации, помимо модификации со структурой BC-8, на несколько процентов более плотные, чем алмаз, и некоторые из этих фаз, по-видимому, могут быть метастабильными при нормальном давлении [1, 41]. Модуль сжатия таких модификаций также может превосходить на несколько процентов "алмазные" значения [41]. Однако в любом случае на основе известных химических элементов в принципе невозможно получить материал с объёмным модулем сжатия при нормальном давлении, существенно (в несколько раз) превышающим алмазные значения.

Заметим, что экспериментальные исследования углеродных модификаций, полученных из фуллеритов при высоких давлениях, а также заявления о сверхвысоких модулях или твёрдости таких материалов были во многом стимулированы и спровоцированы серией курьёзных теоретических статей [42–44]. В этих статьях проведены оценки объёмного модуля сжатия отдельной молекулы C_{60} . При этом считалось, что все 60 атомов углерода вместе с электронами находятся внутри сферы диаметром $7,1 \text{ \AA}$ [42–44]. Оказалось, что формально модуль сжатия такой индивидуальной молекулы почти в два раза выше значения для алмаза. Далее было сделано абсолютно ошибочное предположение о возможности создания плотноупакованного кристалла из *касающихся* молекул C_{60} . Опять же формально модуль сжатия такого кристалла, по оценкам, должен составлять 620–720 ГПа, т.е. примерно в полтора раза превышать алмазный. В таких оценках нет ничего удивительного, поскольку с формальной точки зрения плотность отдельной молекулы фуллерена, $6,3 \text{ г см}^{-3}$, тоже почти в два раза выше плотности алмаза, а плотность гипотетического кристалла из касающихся молекул в 1,5 раза выше алмазной [12, 13]. Однако такой кристалл в принципе не может существовать, поскольку атомы углерода из соседних молекул при этом должны находиться на невозможно малом расстоянии друг от друга (менее $0,5 \text{ \AA}$), тогда как молекулы — это не геометрические объекты, они не могут касаться друг друга (!) [12, 13]. Любые полимеризованные модификации на основе молекул фуллерена, естественно, имеют как плотность, так и модули сжатия, значительно уступающие алмазным. Заметим, что ещё более малые углеродные молекулы или кластеры с формальной точки зрения будут обладать ещё более

высокими (и бессмысленными) значениями плотности и модулей сжатия. Так, плотность и модуль объёмного сжатия отдельно взятого гипотетического куба из атомов углерода C_8 формально в девять раз выше, чем у алмаза, а для углеродного тетраэдра C_4 — в 40 раз выше (!) [12, 13]. Но это не имеет никакого отношения к объёмному углеродному материалу; рассуждать о модулях сжатия малых кластеров настолько же бессмысленно, как и о модулях индивидуальных атомов или молекул. Интересно, что спустя 27 лет эту же ошибку повторили авторы работы [45], которые для более крупных углеродных фуллереноподобных кластеров луковичного типа получили оценки плотности, близкие к алмазной. При этом опять также некорректно сравнивались формальные плотности малых кластеров (из нескольких сотен атомов) и объёмного материала (алмаза), что привело к ошибочному анализу фазовой диаграммы углерода [45].

Рассмотрим теперь экспериментальные и теоретические "свидетельства" получения материалов с модулями сжатия, существенно превышающими алмазные. Напомним, что первые такие сообщения [5] появились в 1998 г. Для объёмных аморфно-кристаллических образцов углеродных модификаций, полученных из фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах, методом акустической микроскопии были измерены скорости продольных и поперечных волн. На основании этих данных вычислены модули сжатия и сдвига исследуемых образцов. Для ряда образцов вычисленные значения модуля объёмного сжатия оказались аномально высокими — вплоть до 1700 ГПа, что в четыре раза (!) превышает алмазные значения. При этом плотность данных углеродных фаз на 10–20 % уступает плотности алмаза. Сомнительность этих результатов сразу же бросается в глаза. Более того, значение модуля сдвига для данных образцов в 2–3 раза уступает таковому для алмаза, что приводит к аномально высоким коэффициентам Пуассона ($\nu > 0,4$), характерным, например, для резины или мягких металлов типа свинца, но никак не для ковалентных углеродных материалов, коэффициент Пуассона которых лежит в диапазоне 0,05–0,20. Кроме того, рассчитанные величины модулей сдвига автоматически означают, что данные углеродные материалы должны многократно уступать алмазу по твёрдости. Этого не наблюдается, более того, сами авторы в работах [7–9] утверждают, что эти материалы даже твёрже алмаза (см. ниже). Как показано в [2, 46], причиной больших ошибок при определении модуля сжатия на основе данных по скоростям звука могут быть анизотропия (нанотекстурированность) и неоднородность свойств образцов. Такая анизотропия в образцах возникает очень часто — она связана с градиентами температуры и давления в процессе синтеза. Тем не менее нереалистичное значение модуля сжатия величиной в 1700 ГПа ряд авторов продолжает упоминать и в последующих работах, как экспериментальных [7, 47], так и теоретических [48, 49].

Несколько сообщений об аномально больших модулях сжатия основывались на данных рентгеновской дифракции под давлением. При этом ошибка в 1,5–2,5 раза, по-видимому, была связана с сильно негидростатическими условиями эксперимента [2]. Так, для трёхмерной (3D) полимеризованной фазы фуллерита в работе [6] на основе дифракционных данных получены значения модуля сжатия $B = 600$ ГПа, в то время как последующие

исследования близких по параметрам синтеза образцов в более гидростатических условиях дали значения $B = 280$ ГПа [10] и $B = 220$ ГПа [11].

Кроме того, объёмные образцы, полученные из фуллерита примерно при тех же условиях (13–14 ГПа, 1200 К), были детально изучены методом бриллюэновской спектроскопии [50]. Получены "разумные" значения модулей объёмного сжатия и сдвига: $B = 368$ ГПа и $G = 375$ ГПа — и характерное для углеродных ковалентных модификаций "нормальное" значение коэффициента Пуассона $\nu = 0,12$ [50].

Косвенные оценки модулей сжатия аморфных или сильно разупорядоченных фаз нередко делались (и продолжают делаться [14]) на основе измерения зависимости рамановских частот от давления. При этом также часто получаются явно завышенные значения модуля сжатия $B = 585$ ГПа [14]. В случае кристалла, если известна постоянная Грюнайзена для данной моды, в принципе можно оценить сжимаемость на основе барической зависимости соответствующей частоты колебаний. Например, для кристаллического алмаза постоянная Грюнайзена близка к единице и из сдвига рамановской частоты под давлением действительно можно оценить модуль сжатия. Однако в случае сильно разупорядоченного состояния это невозможно в принципе, так как при сжатии сильно изменяется сама форма очень широкого рамановского пика и нельзя говорить о фиксированной константе Грюнайзена. Более того, для аморфного состояния очень часто может наблюдаться меньшая сжимаемость индивидуальных межатомных связей, чем в соответствующем кристалле, и одновременно — более высокая сжимаемость всего аморфного образца [51]. Это связано с непрерывным искажением и трансформацией структуры аморфной сетки при сжатии [51]. Наконец, вышеупомянутые рамановские исследования в основном проводились также в сильно негидростатических условиях, что может приводить к существенной ошибке определения барических производных рамановских частот.

В работе [20] было заявлено о получении образцов углеродного материала не только с более высоким (на 10 %), чем у алмаза, модулем сжатия, но и с большей (на 0,2–0,4 %) плотностью. Образцы тоже были получены из фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах и представляли собой по структуре сросшиеся игольчатые нанокристаллы алмаза с аморфной межзёрненной прослойкой. При определении рентгеновской плотности и модуля сжатия (также методом рентгеновской дифракции под давлением) учитывалось лишь положение максимума очень широких линий. Рентгеноаморфные области, составляющие около половины объёма образца, при этом фактически не рассматривались. По-видимому, с этим и связано ошибочное утверждение о "самой плотной и наименее сжимаемой форме углерода" [20]. Возможно также, что в сросшихся наностержнях алмаза сохраняются высокие сдвиговые напряжения, и рентгеновские данные в этом случае тоже могут дать завышенное значение модуля сжатия, несмотря на то что измерения проводились в достаточно гидростатических условиях. Недавно те же авторы представили схожие данные для микрошариков из нанокристаллического алмаза, заявив об очень высоких значениях объёмного модуля сжатия: $B = 489$ ГПа [52] и $B = 482$ ГПа [53]. Оценённая из данных рентгеновской дифракции плотность соста-

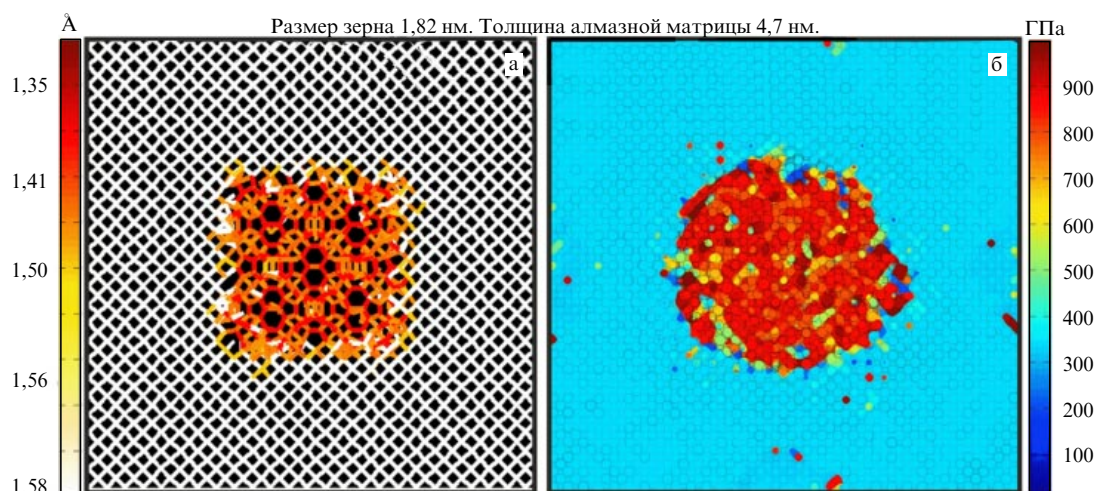


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Результат моделирования сжатого зерна полимеризованного фуллерита C_{60} в также сжатой алмазной матрице. Рисунок из работы [48] воспроизводится с разрешения © 2015 American Chemical Society (ACS).

вила $3,54 \text{ г см}^{-3}$ (примерно на 0,5 % выше, чем у алмаза). По нашему мнению, эти данные также ошибочны по указанным выше причинам.

Исследование аналогичных нанополукристаллов алмаза, полученных из графита, в работе [54] показало возрастание продольной скорости звука на 3 % по сравнению с усреднённым значением для монокристалла алмаза. Измерения проводились методом пикосекундной ультразвуковой спектроскопии. Алмаз имеет кубическую решётку со слабой анизотропией (11 %), и сростки сдвойникованных нанокристаллов могут иметь анизотропию (выделенное направление для роста кристаллов и появления двойников, связанное с градиентами температуры и давления в процессе синтеза). Ультразвуковые данные при этом не будут соответствовать стандартным усреднённым значениям для поликристалла. Косвенно это подтверждается тем, что для ряда образцов в работе [54] превышения продольной скорости звука не наблюдалось, а некоторые образцы имели более низкие, чем монокристалл, значения скорости звука.

Таким образом, все "экспериментальные" свидетельства получения углеродных материалов с модулем сжатия, существенно превышающим таковой для алмаза, основаны на ошибочных экспериментальных данных либо на их ошибочной интерпретации.

Курьёзные сообщения о синтезе углеродных материалов с модулем объёмного сжатия 600, 800 и 1700 ГПа [5, 6, 14] можно было бы и не упоминать в контексте данного обзора, если бы в последние годы не появилась серия работ по компьютерному моделированию [48, 49, 55], якобы "объясняющая" возможность получения таких материалов. В теоретических расчётах любая углеродная модификация с плотностью ниже алмазной, естественно, имеет модуль сжатия также ниже, чем у алмаза (у всех без исключения авторов). Это ещё раз подтверждает справедливость тезиса о том, что объёмный модуль сжатия является фактически просто объёмной плотностью энергии связи. Таким образом, однородная фаза углерода не может иметь модуль сжатия выше алмазного.

Для объяснения необычных результатов, полученных в работах [5, 6, 14], было выдвинуто предположение, что можно создать композиционный материал на основе двух (или более) фаз углерода, каждая из которых по

отдельности при нормальном давлении имеет упругие модули и плотность ниже алмазных, а в композите (тоже при нормальном давлении!) — выше [48, 49]. Конкретная реализация таких композитов рассматривала зёрна нанометрового масштаба 3D-полимеров фуллерита C_{60} , сильно сжатых внутри алмазной матрицы (рис. 4). Плотность исходной полимеризованной фазы фуллерита при нормальном давлении $3,1 \text{ г см}^{-3}$ и её рассчитанный модуль сжатия $B = 340 \text{ ГПа}$. Авторы работ [48, 49] предположили, что зёрна этой фазы фуллерита могут находиться внутри алмазной матрицы в сжатом состоянии с плотностью для полимеризованной фазы до 5 г см^{-3} и модулем сжатия для неё свыше 2000 ГПа.

Заметим, что такое изменение плотности соответствует внешнему давлению на зёрна $\approx 500 \text{ ГПа}$ (сами авторы приводят ошибочную оценку в 60 ГПа); соответственно, на алмазную матрицу должно действовать такое же отрицательное давление (растягивающие напряжения). Максимальная прочность алмаза на растяжение $\approx 100 \text{ ГПа}$, при более высоких растягивающих напряжениях наступает пластическое течение алмаза [24–26, 56], поэтому такая степень сжатия полимеров фуллерита в композите, конечно, нереализуема. Но это не самое главное. В наиболее простом случае одинаковых материалов матрицы и включения из теории упругости [57] следует, что при создании внутри матрицы конечного объёма включения в сжатом состоянии суммарное изменение объёма при этом строго равно нулю. В системе возникают сдвиговые напряжения, которые приводят к одинаковым объёмным изменениям с разным знаком у сжатого включения и у матрицы. В результате плотность гипотетического композита на основе одного и того же вещества должна равняться плотности исходной ненапряжённой смеси фаз с тем же фазовым соотношением. Для разных материалов, это, конечно, не так. При создании напряжённого композиционного материала более сжимаемое вещество испытывает большее изменение плотности и модуля, чем более плотное и несжимаемое. Однако создать на основе материалов с разными модулями сжатия композит с удельным объёмом и модулем сжатия, более высокими, чем у каждого из составляющих, принципиально невозможно. Грубо говоря, на основе резины и стали невозможно создать компози-

ционный материал с модулями и удельным объёмом выше, чем у стали. Или, если совсем довести до абсурда, нельзя создать пористый материал с модулем и плотностью выше, чем у сплошного. В действительности максимальные давления, при которых могут находиться зёрна полимеризованного фуллерита в алмазной матрице в упругом режиме, менее 100 ГПа, при этом данный фуллерит будет сжат примерно на 15 %, а алмазная матрица (при том же объёме, что и зёрна фуллерита) — растянута на 10 %. То есть плотность композита в любом случае не превысит $3,4 \text{ г см}^{-3}$, а модуль объёмного сжатия не превысит 400 ГПа.

Авторы работ [48, 49] не приводят средней плотности всей моделируемой системы. Эта плотность (как и модуль объёмного сжатия всей системы) в действительности должна иметь промежуточное значение между плотностями алмаза ($3,5 \text{ г см}^{-3}$) и полимеризованного фуллерита ($3,1 \text{ г см}^{-3}$). Если это не так (судя по данным [48, 49]), то моделируемая система эффективно находилась при высоком давлении (200–300 ГПа), при очень высокой плотности (около $4,5 \text{ г см}^{-3}$), и авторы некорректно рассматривали граничные условия. В недавней частной беседе авторы расчётов согласились с тем, что они действительно рассматривали композит с периодическими условиями, в котором и нанозёрна полимеризованного фуллерита, и алмазные нанопрослойки (см. рис. 4) находились в сильно сжатом состоянии, а внешняя граница образца при этом не рассматривалась. Обе фазы сжимают друг друга (при внешнем нулевом давлении), как барон Мюнхаузен вытаскивает сам себя за волосы. Такая ситуация, естественно, противоречит третьему закону Ньютона. Очевидно, что эта ситуация соответствовала большому внешнему давлению (200–300 ГПа), приложенному ко всему образцу, что авторами работ [48, 49] не учитывалось (внешние границы на бесконечности не рассматривались).

Заметим, что для анализа возможных ошибок полезно рассматривать напряжённый композит, в котором матрица и зёрна состоят из одного и того же вещества, например алмаза. Алмазные зёрна внутри алмазной матрицы будут сжаты, алмазные прослойки между ними растянуты, суммарное изменение объёма будет нулевым, а модуль сжатия такого алмаза немного уменьшится (отрицательный вклад от растянутых областей будет доминировать над положительным вкладом от сжатых областей).

Довольно близкий по идеологии подход рассматривался в работе [54] для объяснения увеличения модулей нанополукристаллического алмаза по сравнению с таковыми монокристалла. При этом рассматривался вклад от напряжённых двойниковых границ. Показано, что большая концентрация двойниковых границ может привести к возрастанию упругих модулей, правда, всего на несколько десятых процента, причём результаты изменяются на несколько процентов в зависимости от использованного в расчётах межатомного потенциала. Такое малое возрастание действительно возможно для модулей сдвига или Юнга для определённых направлений в анизотропной системе, но запрещено правилами термодинамики (а в конечном счёте — просто третьим законом Ньютона) для модуля объёмного сжатия. При любом сложно-напряжённом состоянии образца, если внешнее давление нулевое (атмосферное), общий модуль сжатия может только уменьшиться. В работе [52] возможное

возрастание модуля сжатия нанополукристаллического алмаза также объяснялось сложным анизотропным сдвиговым напряжением в некоторых зёрнах. Однако, как говорилось, сдвиговые напряжения не могут привести к возрастанию плотности и модуля объёмного сжатия (а могут вызвать лишь обратный эффект). Стоит заметить, что недавние прецизионные измерения упругих модулей нанокристаллического алмаза двумя методами: гигагерцевой ультразвуковой интерферометрии и методом "резонансной сферы" [58] — не выявили в пределах ошибки 0,05 % (!) никакого отличия модулей от усреднённых значений для алмазных монокристаллов.

Таким образом, никаких теоретических оснований возможности модулей сжатия существенно выше алмазных для углеродных материалов с меньшей плотностью не имеется.

2.2. Модуль сдвига и модуль Юнга, анизотропные системы

Модули сдвига и Юнга более важны для эксплуатационных характеристик материала, таких как прочность, твёрдость, трещиностойкость, износостойкость и пр., чем модуль объёмного сжатия, поскольку при всех механических испытаниях присутствуют сдвиговые напряжения. В случае монокристаллов в зависимости от симметрии существует несколько (до 21) упругих постоянных. Мы в основном будем вести речь о модулях сдвига G и Юнга E полукристаллических или аморфных материалов. Напомним, что модуль Юнга характеризует способность материала сопротивляться одностороннему сжатию или растяжению в упругой области. При одностороннем растяжении (сжатии) присутствуют компоненты как сдвига, так и всестороннего сжатия. В линейной области малых деформаций для изотропного тела независимыми являются лишь любые два модуля, а третий, как и коэффициент Пуассона, выражается через них. В частности, для модуля Юнга $E = 9BG/(3B + G)$. Модули сдвига и Юнга (как и модуль сжатия) также связаны с плотностью энергии связей, а следовательно, с атомной и электронной плотностью в материале [1, 2].

Однако для сдвиговых модулей важна не только средняя плотность валентных электронов, но и степень её пространственной локализации, которая, как отмечалась выше, почти не существенна для определения модуля объёмного сжатия. Важность пространственного распределения электронной плотности очевидна, поскольку любые сдвиговые деформации приводят к изменению этого распределения (возникает так называемая угловая жёсткость). Зависимости модуля сдвига от средней электронной плотности для разных групп веществ лежат между $G \sim \rho$ и $G \sim \rho^{5/3}$ (рис. 5).

Рисунок 5 основан на экспериментальных справочных данных, детали приведены в обзоре [2]. Высокая степень ковалентности и, соответственно, высокая степень угловой жёсткости могут повысить модуль сдвига в 1,5–3 раза по сравнению с таковыми для более однородного распределения электронной плотности, как в металлах [1, 2]. Например, такие ковалентные соединения, как SiC и V_4C , имеют более высокие модули сдвига, чем такие металлы, как W и Re, хотя существенно уступают последним по модулю сжатия [1, 2]. Металлическое белое олово превосходит полупроводниковое серое олово на 20 % как по плотности, так и по модулю объёмного сжатия, а по полукристаллическому модулю сдвига —

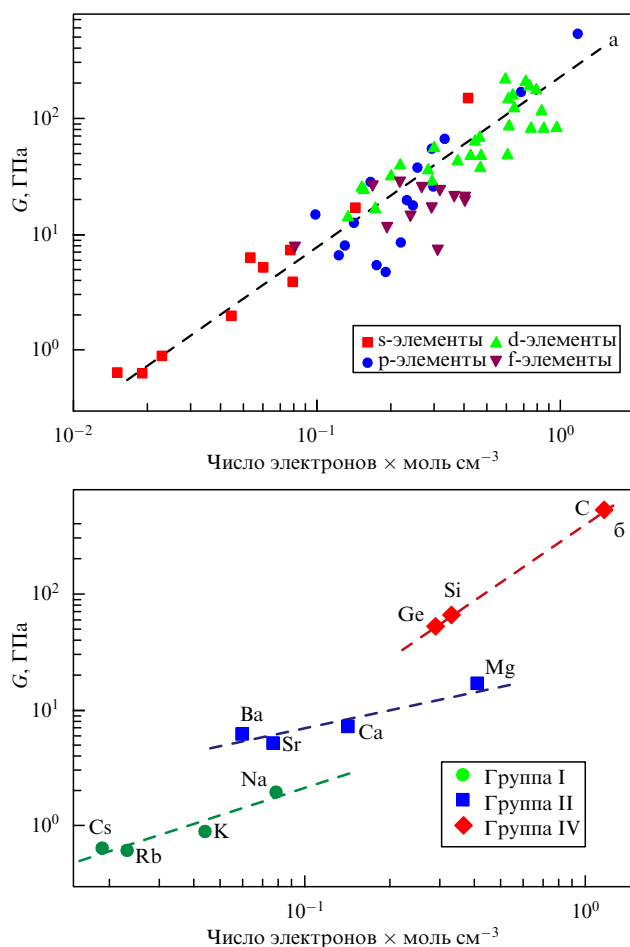


Рис. 5. (а) Зависимость поликристаллического модуля сдвига элементарных веществ от соответствующей плотности валентных электронов. (б) То же самое с разбиением веществ на группы.

уступает почти в 1,5 раза [1, 2]. Ковалентные модификации с неоднородным распределением электронной плотности, как правило, реализуются для структур с небольшим координационным числом. Однако, как и в случае модуля сжатия, критичным фактором является топологическая жёсткость системы [39, 40]. В результате ковалентные структуры с высоким значением модуля сдвига имеют координационное число в диапазоне от 3 до 6, а координационное число 4 (как в алмазной решётке) близко к оптимальному (см. обсуждение в [1–3]).

С формальной точки зрения степень ковалентности можно характеризовать коэффициентом Пью (Pugh's ratio) $k = G/B$ или коэффициентом Пуассона (Poisson's ratio) $\nu = (3 - 2G/B)/(6 + 2G/B)$. Из металлов с высоким координационным числом высокое значение коэффициента Пью и, соответственно, малое значение коэффициента Пуассона имеет только бериллий из-за очень малого размера иона Be и сильнонеоднородного распределения электронной плотности (фактически для этого металла возникает существенная угловая жёсткость связей).

Таким образом, модуль сдвига (как и модуль Юнга) также определяется в первую очередь атомной плотностью материала и плотностью валентных электронов. Однако, в отличие от модуля объёмного сжатия, модуль сдвига может изменяться в 1,5–3 раза в зависимости от

степени пространственной неоднородности электронной плотности (степени "ковалентности" связей).

Заметим, что алмаз является рекордсменом по величине модуля сдвига (и твёрдости) даже среди всех гипотетических углеродных материалов, включая предсказанные материалы с более высокими плотностью и модулем объёмного сжатия [41]. В отличие от "сенсационных" сообщений о модуле сжатия, подобных сообщений о модулях сдвига или модуле Юнга, превышающих алмазные, фактически не имеется как в экспериментальных, так и в теоретических статьях. Лишь для нанополукристаллического алмаза с большим количеством двойниковых границ теоретические расчёты показали возможность возрастания модуля сдвига на несколько десятых процента [54], хотя полученные данные очень чувствительны к используемым эмпирическим эффективным межатомным потенциалам. Более того, как упоминалось, прецизионные исследования упругих характеристик нанополукристаллических алмазов с помощью гигагерцевой ультразвуковой интерферометрии [58] подтвердили, что сдвиговый модуль, как и модуль объёмной упругости, для подобных материалов с очень высокой точностью совпадает с соответствующими усреднёнными значениями для монокристаллов алмаза. Заметим также, что упомянутые выше сростки игольчатых нанокристаллов алмаза [20] имеют, согласно данным наноиндентирования, модуль Юнга 1070 ± 54 ГПа, что даже немного уступает значениям для алмаза (1140 ГПа) [21].

Несмотря на то что алмаз остаётся (и останется) безусловным рекордсменом среди всех веществ (в том числе гипотетических) по значениям усреднённого поликристаллического модуля сдвига и модуля Юнга, для сильно анизотропных материалов ситуация гораздо более интересная и перспективная. Известно, что, например, монокристалл графита в слое имеет более короткие и сильные межатомные связи и, соответственно, меньшую сжимаемость и более высокий модуль Юнга вдоль плоскостей атомных слоёв, чем алмаз. Рекордно высоким модулем на одноосное сжатие–растяжение должны обладать цепи карбина (линейно-связанного квазиодномерного углеродного материала). Нити на основе нанотрубок или карбиноидных структур могут иметь не только рекордно высокие модули в одном направлении, но и, соответственно, рекордные механические свойства (прочность на разрыв). Во многих анизотропных многослойных наноструктурах также наблюдается не только возрастание твёрдости в несколько раз, но и увеличение модуля Юнга вдоль определённых направлений на несколько десятков процентов [2, 4].

Заметим, что все упругие модули определяются для малых степеней деформации (линейное приближение теории упругости). В случае гидростатического сжатия большие величины деформаций (изменения объёма) приводят просто к необходимости учёта зависимости объёмного модуля сжатия от давления. При этом давление может быть сколь угодно большим, если не рассматривать возможность фазовых переходов и эффектов квантового "холодного плавления" при ультравысоких давлениях. Однако в случае сдвиговых деформаций ситуация более сложная. При критической величине деформации кристаллическая решётка теряет устойчивость [24–29] (рис. 6а). Ранее теоретическая прочность на сдвиг σ рассматривалась в рамках упрощённых моделей (см., например, знаменитую формулу Френкеля почти сто-

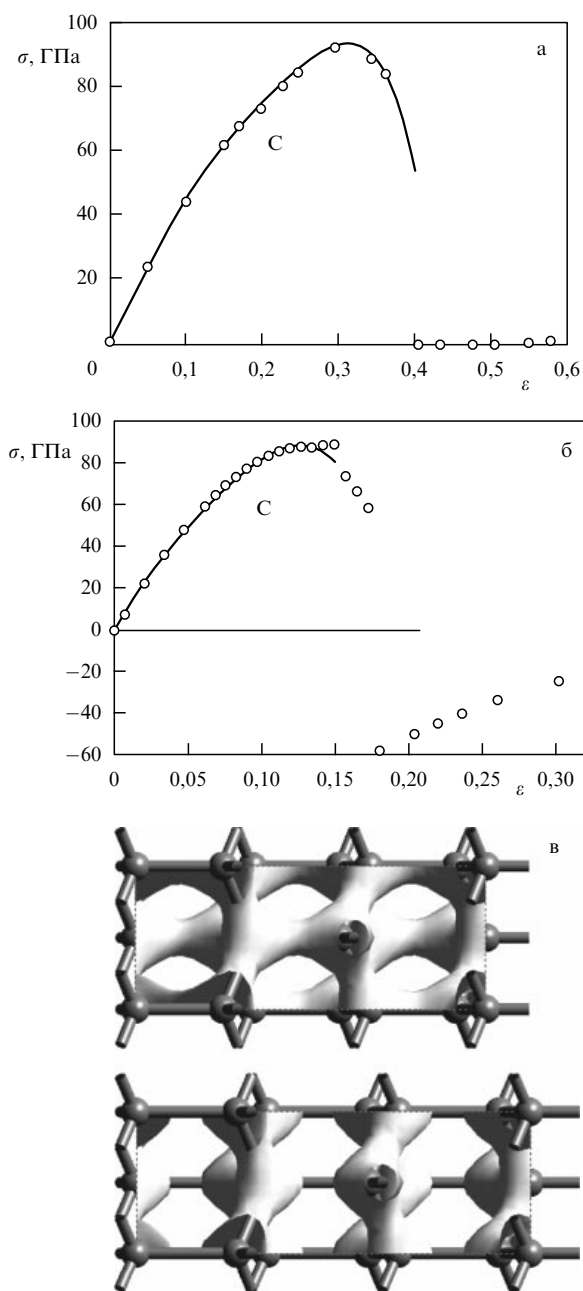


Рис. 6. Рассчитанные кривые зависимости напряжения в алмазе от величины деформации ε сдвига (а) и растяжения (б) [26]. (Рисунок воспроизводится из [26] с разрешения © 2001 American Physical Society.) (в) Картина распределения электронной плотности в алмазе в нормальных условиях и при критической степени растяжения, когда происходит "разрыв" ковалентных связей [24]. (Рисунок воспроизводится из [24] с разрешения © 2000 American Physical Society.)

летней давности: $\sigma \approx G/(2\pi)$ [29]. Для алмаза в результате имеем оценку теоретической прочности на сдвиг $\sigma \approx 85$ ГПа. Подобные оценки активно используются и по сей день.

Вместе с тем с применением современных компьютеров стали возможны первопринципные расчёты идеальной прочности кристалла на сдвиг, растяжение или одноосное сжатие. Такие расчёты активно проводятся в последние 20 лет. Несмотря на высокую точность первопринципных расчётов для предсказания энергии связи и распределения электронной плотности, разброс расчёт-

ных значений теоретической прочности на сдвиг довольно велик. Основная причина этого — необходимость очень аккуратного учёта изменения пространственного распределения электронной плотности при большой деформации (при вычислении упругих модулей в линейной упругой области это изменение можно не учитывать) (рис. 6б). Так, для бездефектного монокристалла алмаза идеальная прочность на сдвиг для различных направлений по данным разных работ составляет от 60 ГПа до 200 ГПа [24–26]. Наиболее аккуратные расчёты дают значения от 95 ГПа до 115 ГПа [27]. Согласно полуколичественным экспериментальным измерениям величина критических сдвиговых напряжений ≈ 130 ГПа [56].

Заметим, что идеальная прочность (соответствующая потере устойчивости кристаллической решётки при нагрузке, содержащей сдвиговые компоненты) для деформаций различных типов, так же как и упругие модули, определяется лишь структурой и межчастичным взаимодействием, т.е. является однозначно определённым микроскопическим параметром. Иными словами, это фактически те же упругие модули или их комбинации, но в сильно нелинейной области больших деформаций. Следует отметить, что в нелинейной области больших деформаций сдвиговые деформации неизбежно приводят к небольшому изменению (уменьшению) объёма, тогда как, согласно линейной теории упругости, сдвиговые деформации не вызывают изменения объёма [26].

Суммируя, можно заключить, что нет никаких достоверных экспериментальных данных и никаких теоретических оснований для создания при нормальном давлении материалов с упругими модулями, существенно превышающими значения для алмаза. Экспериментальные проблемы измерения модулей связаны с малым размером образцов; часто с их разупорядоченной и гетерогенной структурой; анизотропией и текстурированностью на нано- и микроуровнях; негидростатическими условиями в эксперименте и т.д. С теоретической точки зрения рекордные значения модулей алмаза обеспечивает его рекордно высокая плотность валентных электронов (фактически плотность энергии) и высокая степень локализации электронной плотности. Создание любых композиционных материалов в этом отношении ничего существенно изменить не может.

3. Миф II: материалы с твёрдостью, намного превышающей твёрдость алмаза

Миф о твёрдости "ультратвёрдых" материалов — самый сложный и запутанный для чёткого анализа. Основная причина этого — чрезвычайная расплывчатость самого понятия "твёрдость". Твёрдость — это скорее качественная, чем количественная характеристика, зависящая не только от свойств материала, но и от метода измерения, а также от интерпретации результатов измерения.

3.1. Понятие твёрдости, определения и методы измерения

Одно из наиболее распространённых определений: твёрдость — это степень сопротивления материала при внедрении более твёрдого тела (индентора) или царапании индентором. В большинстве случаев в это определение добавляют слова "при пластической деформации". Иногда говорят и о "твёрдости в упругом режиме", но тогда эта величина однозначно определяется упругими

модулями материала, формой индентора и величиной нагрузки.

Исторически первым методом измерения (оценки) **твёрдости была методика "сравнительного царапания" — склерометрия**. В минералогической шкале Мооса минералам в зависимости от возможности наносить царапины друг другу присвоены условные единицы твёрдости от 1 (тальк) до 10 (алмаз). К середине XX в. эта методика стала считаться устаревшей в связи с появлением количественных методов измерения твёрдости посредством индентирования. Однако в последнее время при получении образцов микрометрового размера при сверхвысоких давлениях вывод о их твёрдости также нередко делается на основании отсутствия или появления царапин на плоских алмазных наковальнях [8, 59, 60]. Заметим, что при царапании фактически происходит микроиндентирование, и частицей образца можно пластически деформировать плоскую поверхность наковальни даже в случае, когда образец в 3–4 раза уступает ей по твёрдости (см. обсуждение в разделе 3.3).

К динамическим методам измерения твёрдости относится "метод отскока" (rebound hardness). В данном методе измеряется высота отскока молоточка с алмазным наконечником от поверхности исследуемого образца при падении молоточка с фиксированной высоты. Для исследования образцов малого размера данный метод не используется.

Наиболее распространённые методы измерения твёрдости связаны с использованием различных инденторов из сверхтвёрдых материалов (из алмаза, твёрдого сплава, твёрдой стали и т.д.). Используются методы измерения твёрдости по **Бринеллю (Brinell) (сферический индентор)**, **Роквеллу (Rockwell) (конический индентор)**, **Виккерсу (Vickers)**, **Берковичу (Berkovich) или Кнупу (Кноор) (пирамидальные инденторы различного профиля и с различными углами при вершине)**. Твёрдость при индентировании определяется как отношение нагрузки к площади поверхности отпечатка (иногда к площади проекции отпечатка, к глубине отпечатка либо к его объёму). При стандартном определении твёрдость соответствует среднему давлению в области зоны пластической деформации. Различают также "восстановленную твёрдость", когда отпечаток исследуется после снятия нагрузки, и "невосстановленную твёрдость", когда площадь отпечатка или чаще глубина погружения индентора исследуются непосредственно под нагрузкой. "Невосстановленная твёрдость" измеряется, в частности, при наноиндентировании. Понятно, что в случае измерения "восстановленной твёрдости" для корректных измерений необходимо наличие существенной пластической деформации образца. Иначе при индентировании в упругом режиме никакого отпечатка после снятия нагрузки не сохранится, что формально означает бесконечно высокую твёрдость. Причём эти абсурдные результаты можно получить не только для твёрдых материалов, но и, например, для мягкой, но упругой резины.

В связи с вышесказанным понятно, что наиболее корректные данные при измерении твёрдости можно получить с помощью регистрации *in situ* перемещения индентора при наноиндентировании. Начальный этап при наноиндентировании всегда соответствует упругому режиму, и из полученных данных можно с хорошей точностью измерить модуль Юнга материала [29]. При дальнейшем внедрении индентора и нарастании напряжений

на определённой глубине может происходить резкий упругопластический переход ("pop-in") в наноконтакте в результате резкого спонтанного зарождения дислокаций или двойниковых границ в области под отпечатком [29]. Если нанообласть под отпечатком не содержала подвижных дефектов (главным образом в случае монокристаллов), то давление начала этого перехода соответствует "идеальной" твёрдости материала. Последняя величина однозначно определяется модулями материала в сильнонелинейной области больших деформаций — "теоретическая прочность" (см. выше). При упругопластическом переходе при наноиндентировании происходит гомогенное лавинообразное зарождение дислокаций и их движение, что, как правило, приводит к резкому снижению измеряемой твёрдости. В монокристаллах металлов при "pop-in" образуется сразу несколько сотен или тысяч дислокаций, в то время как в хрупких твёрдых веществах, например в сапфире, — всего несколько десятков [29].

Для наноматериалов или аморфных веществ резкий упругопластический переход при наноиндентировании, как правило, не наблюдается. С одной стороны, в области под отпечатком в таких материалах всегда содержатся потенциально подвижные дефекты и напряжения, соответствующие неустойчивости решётки, не достигаются. В результате переход к пластическому режиму является плавным. С другой стороны, подвижность дислокаций в этих материалах очень мала и начало пластической деформации не приводит к заметному уменьшению контактного давления и провалу индентора (pop-in). На рисунке 7 показана кривая наноиндентирования трёхмерно-полимеризованного фуллерита C_{60} [3], из которой видно, что упругопластический переход только начался (упругое восстановление составляет 93 %). Кривая не содержит аномалий типа pop-in. В случае гладких кривых наноиндентирования нагрузку, соответствующую началу пластической деформации, можно оценить разными способами [61–63]. Наиболее корректным, но трудоёмким является метод последовательного увеличения максимальных нагрузок в большом числе экспериментов. При этом фиксируется нагрузка, после приложения которой кривая индентирования перестает быть полностью обратимой (обратимость соответствует упругому режиму). Более простой способ состоит в апро-

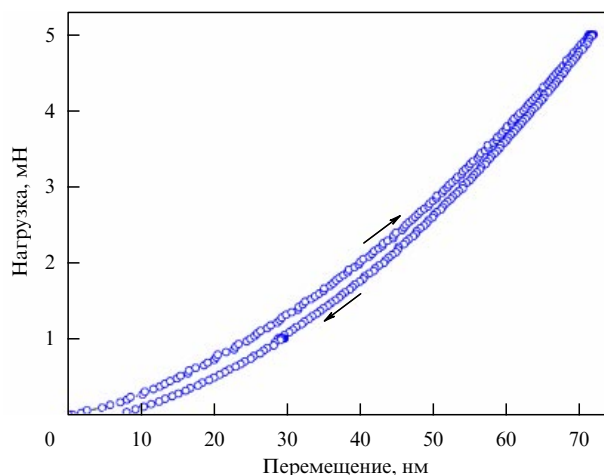


Рис. 7. Кривая наноиндентирования для образца трёхмерно-полимеризованного фуллерита [3].

ксимации начального участка кривой индентирования простой функцией (обычно степенной). Для квазисферической части индентора в контактной задаче Герца $F \sim h^{1.5}$, где F — нагрузка, h — глубина внедрения индентора. При наложении этой или близкой аппроксимации на всю кривую нагружения можно установить, где начинается замедление возрастания среднего давления и, соответственно — начало пластического течения.

Несмотря на то что исследования *in situ* наноиндентирования дают наиболее достоверную информацию, использование наноинденторов для изучения сверхтвёрдых материалов ограничено. Это связано с несколькими обстоятельствами. Во-первых, высокая цена и сложность в эксплуатации не позволяют иметь установившиеся для наноиндентирования как настоящие тестеры для измерения твёрдости во всех исследовательских группах. Во-вторых, при наноиндентировании предъявляются повышенные требования к качеству поверхности образца и остроты индентора. И наконец, главное: при исследовании материалов, сравнимых по твёрдости с алмазом, как правило, можно зарегистрировать лишь упругие участки кривых нагружения и разрушение индентора часто происходит до наступления упругопластического перехода (pop-in) в образце [29]. Для монокристаллов алмаза резкий pop-in-переход вообще никем не наблюдался. Для монокристаллов кубического нитрида бора c-BN с низкой плотностью дислокаций лишь недавно впервые удалось наблюдать переход pop-in при нагрузке 7 мН [61] (рис. 8а). При этом для грани (111) c-BN среднее давление начала пластической деформации перед pop-in составило 84 ГПа, а нанотвёрдость в пластическом режиме 62 ГПа. Для сравнения на рис. 8б приведена кривая наноиндентирования поликристаллического нитрида бора с мелким (размером от 100 до 400 нм) зерном [61]. Давление начала пластической деформации в этом случае даже немного меньше, чем для монокристалла, но твёрдость в пластическом режиме выше (примерно 72 ГПа) [61].

Все методы измерения твёрдости с помощью инденторов изначально были разработаны только для тех случаев, когда твёрдость и упругие модули индентора по крайней мере в несколько раз превышают соответствующие значения исследуемого материала. Предполагается, что изменением размеров и формы индентора при его упругой деформации при нагружении можно пренебречь. Тем более не допускается возможности пластической деформации индентора, т.е. "идеальный" индентор должен быть несжимаемым и недеформируемым. В случае использования алмазного индентора данное условие почти всегда выполняется для большинства изучаемых материалов, т.е. алмазный индентор может рассматриваться для большинства материалов как "идеальный". Однако когда упругие и механические свойства индентора и исследуемого образца сравнимы между собой, индентирование является лишь сравнительным качественным, а не однозначным количественным методом измерения. При измерении с помощью алмазного индентора твёрдости материала с характеристиками, близкими к алмазным, можно получить завышенные в несколько раз значения твёрдости по сравнению с таковыми при использовании гипотетического абсолютно твёрдого и несжимаемого индентора.

Твёрдость измеряют в трёх диапазонах нагрузок: макро, микро и нано. Нанодиапазон регламентирует только глубину внедрения индентора, которая должна

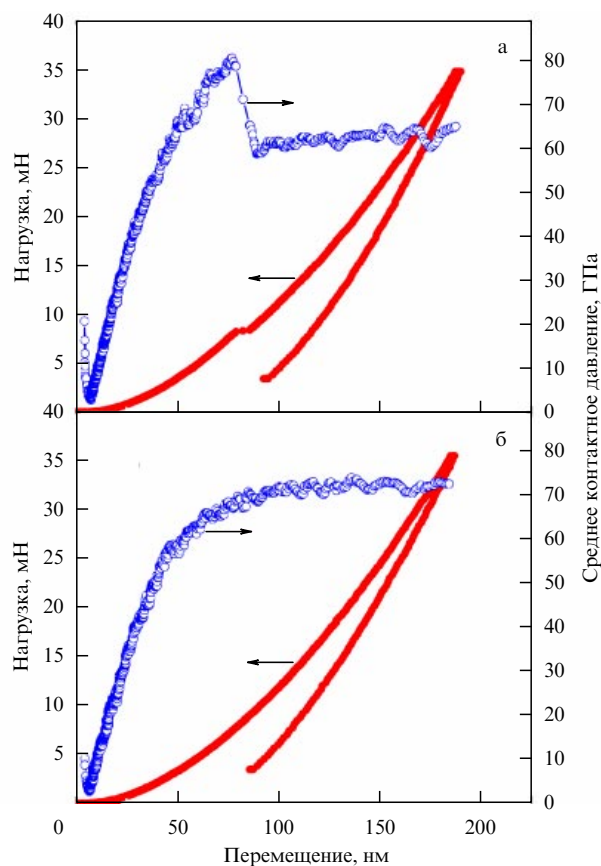


Рис. 8. Кривые наноиндентирования и рассчитанные контактные давления для монокристалла (а) и поликристалла (б) кубического нитрида бора. (Взяты из работы [61] с разрешения автора.)

быть менее 0,2 мкм. Заметим, что величина 0,1–0,2 мкм как раз соответствует стандартному радиусу закругления вершины наиболее острой трёхгранной пирамиды Берковича, используемой в нанотвердомерах [29]. В результате при наноиндентировании вершина пирамиды фактически представляет собой сферический индентор. Микродиапазон (микротвёрдость) регламентирует величину нагрузки до 2 Н и глубину проникновения индентора, существенно большую 0,2 мкм, для того чтобы начала "работать" пирамидальная или коническая часть индентора. Для пирамид Виккерса и Кнупа характерный радиус закругления вершины 0,2–0,4 мкм. Макродиапазон регламентирует величину нагрузки от 2 Н до 30 кН.

Измеряемая твёрдость зависит от многих факторов, в первую очередь — от нагрузки на индентор. Для сферического индентора среднее давление под отпечатком возрастает с увеличением нагрузки (известная из теории упругости задача Герца), соответственно, возрастает и измеряемая твёрдость. Для конического и пирамидального индентора давление под отпечатком не зависит от величины нагрузки [64, 65], измеряемая восстановленная твёрдость убывает с увеличением нагрузки и при больших нагрузках выходит на почти постоянное значение. Ввиду почти сферического закругления вблизи вершины пирамиды или конуса измеряемая твёрдость может сначала возрастать с увеличением нагрузки, а затем начинать уменьшаться (для конической или пирамидальной части индентора). Причина убывания измеряемой твёрдости при увеличении нагрузки заключается в уменьше-

нии относительной доли энергии упругой деформации материала по сравнению с энергией, расходуемой на создание новой поверхности при пластической деформации [1, 2]. Для сверхтвёрдых материалов измеряемая твёрдость выходит на насыщение при больших нагрузках, начиная с 10–100 Н [1], т.е. стандартные микротвердомеры для их исследования неприменимы. Заметим, что даже в пластическом режиме пропорциональность величины нагрузки и площади отпечатка выполняется не строго [2]. Как правило, в этом случае применим эмпирический закон Мэйера $F \sim d^n$, где F — величина нагрузки, d — линейный размер отпечатка, n — показатель степени, обычно $n = 1,5–2$ [66]. Причём для сверхтвёрдых материалов n заметно отличается от двух: для алмаза $n \approx 1,5$, для нанополукристаллического алмаза $n \approx 1,4$ (!) [17]. Таким образом, даже в пластической области наблюдается слабое уменьшение измеряемой твёрдости с увеличением нагрузки. Так, для сверхтвёрдого карбида кремния SiC медленное уменьшение измеряемой твёрдости наблюдается при нагрузках вплоть до 200 Н [15].

Помимо величины нагрузки, на значение измеряемой твёрдости даже в рамках одного метода влияет множество факторов, в частности, качество поверхности исследуемого образца и способ приготовления гладкой плоской поверхности (шлифовка, травление, обработка ионным пучком и др.), поскольку от этого зависит тип и количество структурных дефектов; качество индентора (тип алмаза, острота граней и вершины и т.д.). Во многих случаях важными факторами являются скорости нагружения индентора и снятия нагрузки, а также время выдержки под нагрузкой и время между снятием нагрузки и началом измерения. Процесс пластической деформации имеет определённую кинетику; при длительной выдержке под нагрузкой могут возникать новые дислокационные петли, двойниковые границы и другие дефекты. Многие материалы демонстрируют вязкоупругие свойства, и полученный после снятия нагрузки отпечаток "залечивается" (исчезает частично или полностью) с течением времени. При исследовании материалов с модулями и твёрдостью, сравнимыми с алмазными, возникает ещё ряд осложняющих обстоятельств, которые мы рассмотрим впоследствии. Наконец, заметим, что в основном измерения твёрдости проводятся при нормальных условиях. При высоких температурах пластичность (т.е. лёгкость образования и подвижность дислокаций и двойниковых границ) хрупких твёрдых материалов резко возрастает, что может приводить к сильному уменьшению измеряемой твёрдости. Так, при температуре 1400 К измеряемая твёрдость по Виккерсу монокристалла алмаза снижается почти в пять раз, примерно до 20 ГПа, т.е. алмаз становится менее твёрдым, чем карбид кремния SiC при той же температуре (≈ 25 ГПа) [2].

Всё вышесказанное относится к измерению твёрдости конкретного образца материала. При исследовании различных образцов из одного и того же материала измеряемое значение твёрдости, конечно, будет зависеть от размера зерна, дефектов и напряжений в каждом конкретном образце. Этот момент будет рассмотрен в разделах 3.2, 3.3.

3.2. "Теоретические" модели твёрдости

Сведения, приведённые в разделе 3.1, казалось бы, однозначно говорят, что твёрдость не является чётко опреде-

лённой количественной характеристикой. Даже в рамках одного метода измеряемая твёрдость материала может различаться на несколько десятков процентов, а иногда и в несколько раз. Поэтому никакой строгой теории твёрдости и никаких однозначных количественных теоретических моделей твёрдости просто не может быть по определению. Более того, как технологическая характеристика твёрдость — почти бесполезное понятие. Естественно, при обработке материалов (резание, точение, шлифовка, сверление и т.д.) крайне желательно, чтобы элементы инструмента превосходили обрабатываемый материал по твёрдости или по крайней мере не сильно уступали ему. Но и только. Более того, при абразивной обработке и шлифовании обработка может вестись порошком с твёрдостью, меньшей в 1,5–2 раза (см. раздел 3.3). В индустрии при обработке материалов гораздо более важны другие высокие технологические свойства твёрдых материалов, такие как трещиностойкость, износостойкость, термостойкость, химическая инертность к обрабатываемому материалу и др. Однако эти более важные технологические характеристики всегда находились и продолжают находиться в "тени" твёрдости как в научных, так и в научно-популярных статьях. Более того, интерес к новым сверхтвёрдым материалам лишь возрастает, непрерывно предлагаются новые эмпирические формулы для определения твёрдости. Основная причина этого — наглядность понятия "твёрдость" (способность царапать, продавливать) и активное использование слов "твёрдый" и "мягкий" в быденном языке (в отличие, например, от употребления терминов "износостойкость" или "трещиностойкость"). Кроме того, создание промышленности синтетических сверхтвёрдых материалов (алмаза и кубического нитрида бора) — одна из крупнейших вех технологической революции XX в. В настоящее время совокупное мировое производство синтетических алмазов и кубического нитрида бора составляет несколько тысяч тонн в год (в несколько сотен раз больше, чем добыча природных алмазов). Мировая промышленность сверхтвёрдых материалов ежегодно оперирует суммами в несколько сотен миллиардов долларов. Поэтому привлекательность использования терминов "новый сверхтвёрдый материал" или "материал твёрже алмаза" в статьях и заявках на гранты вполне понятна. У материаловедов-физиков и химиков возникает естественный соблазн — подвести под нечёткое понятие твёрдости более солидную теоретическую основу.

Наиболее очевидная идея — найти корреляцию между измеряемой (каким-то методом) твёрдостью и однозначно определёнными характеристиками материала — упругими модулями. Такие корреляции изучались на протяжении почти 100 лет (см. [1–3, 67] и приведённые там ссылки). Корреляция между твёрдостью и объёмным модулем сжатия существует, но очень слабая, с многочисленными исключениями [1, 3]. Многие металлы имеют очень высокие значения модуля сжатия и относительно невысокие значения твёрдости. Более однозначные корреляции наблюдаются между твёрдостью и модулем сдвига, а также между твёрдостью и модулем Юнга [2, 3, 68] (рис. 9). Это, конечно, не случайно, поскольку все методы измерения твёрдости связаны со сдвиговой деформацией материала [1]. Более того, как сказано выше, при нагружении идеально острым недеформируемым коническим или пирамидальным индентором (с углом 2φ при острие) давление в упругой области ("идеальная"

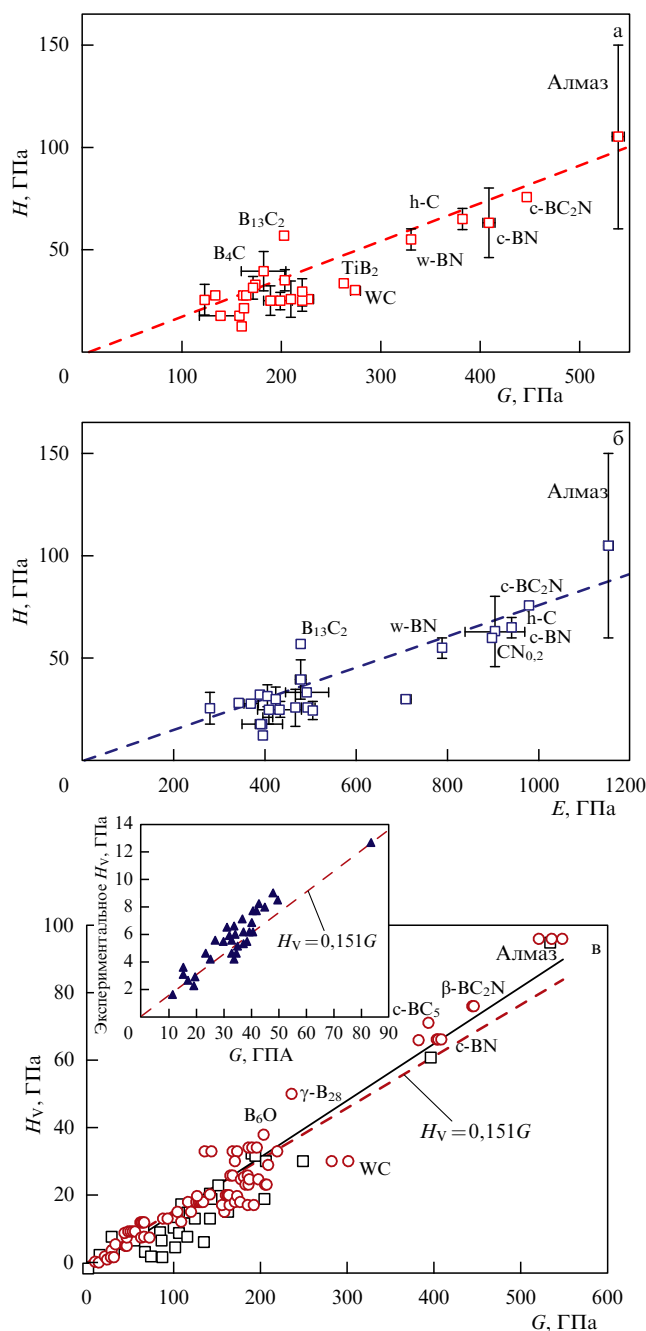


Рис. 9. Корреляции твёрдости и упругих поликристаллических модулей сдвига (а) и Юнга (б) [2] и более полные данные для корреляции твёрдости и модуля сдвига (в) [31]. (Рисунок воспроизводится из [31] с разрешения © 2011 Elsevier.)

"упругая" твёрдость) однозначно определяется лишь модулем Юнга материала и не зависит от нагрузки [1]:

$$P = \frac{E \cot \varphi}{2 - 2\nu^2},$$

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона. Для алмаза такая "идеальная" твёрдость в упругой области лежит в диапазоне от 200 ГПа до 300 ГПа, в зависимости от угла при вершине используемого индентора. Заметим, что при достаточно остром угле при вершине эта величина всегда превышает напряжение пластического течения, т.е. при индентировании пирамидой или конусом с идеально острым углом сразу должно наступить

пластическое течение и упругая область будет отсутствовать.

Собственно, этими корреляциями между измеряемой твёрдостью и упругими модулями все "теории" твёрдости к концу XX в. фактически и ограничивались. Однако, как отмечалось, возникал соблазн поставить расчёт твёрдости гипотетических предсказанных материалов на более строгий фундамент. Так, полуколичественное рассмотрение процесса индентирования в работе [31] дало оценку твёрдости $H \approx 0,151G$. Такой коэффициент пропорциональности действительно неплохо описывает корреляцию между измеряемой твёрдостью и модулем сдвига [2, 3, 31]. Данная "свежая" формула "недалеко ушла" от оценки Френкеля вековой давности теоретической прочности на сдвиг: $H \approx G/(2\pi)$. Для алмаза получаемое значение твёрдости 81 ГПа немного ниже принятых значений. Вместе с тем известно, что при близких значениях модуля сдвига для разных веществ измеряемая твёрдость выше для материала с более высоким значением коэффициента Пью $k = G/B$. Приблизительно для твёрдости недавно получено соотношение $H \sim k^2 G$ [31]. Однако в таком виде данная корреляция непосредственно не используется. Вместо этого на основе большого массива экспериментальных данных получено соотношение $H = 2(k^2 G)^{0,585} - 3$ [31]. Последнее соотношение, конечно, уже никоим образом нельзя считать "теоретическим". Это чисто эмпирическая формула, имеющая, кроме того, неправильную размерность: все численные коэффициенты зависят от того, в каких единицах приводятся величины модулей и твёрдость (эмпирическая формула получена для случая, когда B , G , H измеряются в ГПа). Заметим, что подобные "точные" формулы для твёрдости порождают парадоксальную ситуацию: предсказанные в большинстве расчётных статей значения твёрдости приводятся с точностью до нескольких десятых процента, в то время как экспериментальная твёрдость материала даже в рамках одного метода измерений не может быть определена с ошибкой, меньшей чем $\pm 10\%$, а для очень твёрдых материалов ошибка измерения существенно выше.

Большая и активно развивающаяся область "теории" твёрдости для ковалентных веществ связана с корреляцией максимальной прочности на сдвиг идеального кристалла и величиной полупроводниковой щели. Данная эмпирическая корреляция была установлена Дж. Гилманом (J.J. Gilman) ещё более 50 лет назад [69, 70], причём недостатки данного подхода также давно были хорошо известны [71, 72]. Однако в последние 10 лет произошла "волшебная" трансформация этих эмпирических оценок в "теорию твёрдости" [30, 32, 33, 73]. Подробно недостатки этих подходов обсуждаются в разделе 4 о квантовом конфайнменте.

Экспериментально хорошо известно, что измеряемая твёрдость может зависеть от размера кристаллических зёрен в поликристалле, а также от концентрации различных дефектов (дислокаций, точечных дефектов, химических примесей) [1–3, 74]. Реальные кристаллы почти всегда имеют заметную концентрацию дислокаций или двойниковых границ, обеспечивающих пластическую деформацию уже при умеренных сдвиговых напряжениях. В то же время границы зёрен и другие дефекты и примеси при очень большой концентрации служат препятствиями для движения дислокаций. В результате для большинства материалов наблюдается возрастание механических

характеристик (твёрдости, прочности) при уменьшении размера зерна — эффект Холла–Петча (см. [1] и приведённые там ссылки). В определённом интервале размеров зёрен возрастание твёрдости с уменьшением размера хорошо описывается эмпирическим соотношением $H = H_0 + Ad^{-1/2}$, где d — размер зёрен (закон Холла–Петча). Начиная с определённого размера зерна (обычно 5–10 нм) дальнейшее его понижение приводит к ухудшению механических характеристик (обратный эффект Холла–Петча). Это связано с активным проскальзыванием и вращением очень малых зёрен относительно друг друга, а также с возникновением когерентных двойниковых границ [75]. В ряде последних работ вклад, обусловленный эффектом Холла–Петча, учитывается в "теоретических" выражениях для твёрдости [33]. При этом считается, что полная твёрдость — это просто сумма "теоретической" твёрдости для монокристалла и различных вкладов от границ зёрен (эффект Холла–Петча) и других дефектов. Такой подход частично оправдан лишь в том случае, когда для твёрдости монокристалла используются эмпирические выражения, подогнанные под экспериментальные данные (как в работе [31]). Однако твёрдость идеального бездефектного монокристалла следует рассматривать как теоретическую сдвиговую прочность, при которой кристаллическая решётка теряет устойчивость (фактически это соответствует рождению первой дислокационной петли (петель) и началу пластической деформации). При этом, конечно, никаких дополнительных вкладов от границ зёрен и других дефектов в значение для твёрдости добавлять не надо: для реального образца эффект Холла–Петча лишь позволяет твёрдости приблизиться к "идеальному" значению для бездефектного монокристалла.

3.3. Экспериментальные исследования материалов "твёрже" алмаза

В этом разделе мы проанализируем основные сообщения об экспериментальных исследованиях материалов, которые, по заявлениям, являются существенно более твёрдыми, чем обычные монокристаллические алмазы.

Как говорилось ранее, первая волна таких сообщений относится к 1990-м годам [7–9]. Российской группой были синтезированы сверхтвёрдые углеродные фазы из фуллерита C_{60} при полимеризации и частичном разрушении молекул при высоких давлениях и температурах. В первых опытах наблюдалось, что полученные из фуллерита при сверхвысоких давлениях фазы оставляют царапины на алмазных наковальнях камеры высокого давления (рис. 10). Способность поцарапать алмазные наковальни и по сей день часто является "доказательством" необычайно высокой твёрдости новых синтезируемых материалов [59, 60]. Конечно, это ошибочные заключения: острая кромка одного материала способна поцарапать при сильной нагрузке плоскую поверхность другого, даже если первый материал уступает второму по твёрдости в 3–4 раза (см. обсуждение ниже). Впоследствии сверхтвёрдые материалы из фуллерита были получены в виде объёмных образцов размером в несколько миллиметров, что позволяло проводить количественные исследования. Полученные углеродные модификации имели сильно разупорядоченную (нанокристаллическую или квазиморфную) структуру и плотность $3,10–3,35 \text{ г см}^{-3}$.

Следует отметить, что авторы работ [7–9] справедливо отмечали, что измерения твёрдости методом инден-

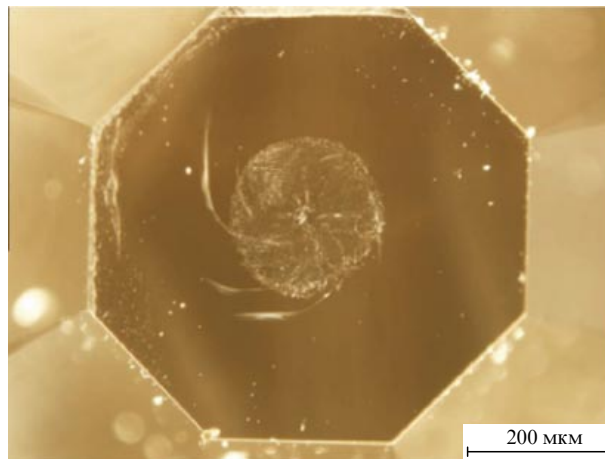


Рис. 10. Царапины на поверхности алмазной наковальни, оставшиеся после сдвиговой деформации под давлением частиц сверхтвёрдого фуллерита [14]. (Рисунок из работы [14] воспроизводится с разрешения © 2014 Elsevier.)

тирования при сравнимых механических характеристиках образца и индентора не вполне достоверны, и предложили свой метод полуколичественной склерометрии [8, 9]. В этом методе проводилось сравнительное исследование царапин на различных материалах с помощью атомного силового микроскопа. Ключевым измеряемым параметром являлась ширина царапины при фиксированной нагрузке. Было установлено, что при одинаковых условиях эксперимента царапины на поверхности монокристалла алмаза глубже и с большим количеством микротрещин, чем на поверхности "ультратвёрдых фуллеритов" [8], что говорит о более высоких твёрдости и трещиностойкости новых материалов. Кроме того, остриё из "ультратвёрдых фуллеритов" оставляет на поверхности алмаза более ровные царапины с меньшим количеством трещин, чем алмазное остриё. Полуколичественные измерения методом склерометрии новых образцов дали значения их твёрдости от 170 до 300 ГПа [7–9]. Следует, однако, заметить, что измерения с помощью этой же методики твёрдости различных граней алмаза дали значения от 140 до 170 ГПа, что почти в два раза выше общепринятых величин. Авторы работ [7–9] признавали, что к абсолютным значениям оценённой твёрдости надо относиться с осторожностью. Можно лишь утверждать, что новый материал — "ультратвёрдый фуллерит" — по твёрдости, по-видимому, не уступает алмазу и наковальни, изготовленные из нового материала, оставляют при индентировании отпечатки на гранях наиболее твёрдых монокристаллов алмазов (безазотные алмазы, тип IIa). Заметим, что объёмные образцы, полученные из фуллерита другой группой примерно при тех же условиях (13–14 ГПа, 1200 К) [50], имели твёрдость по Виккерсу 80–90 ГПа на нагрузке 10 Н, т.е. не превосходили алмаз по твёрдости. Следует отметить, что авторы работ [8, 9], понимая неоднозначность измерений (и самого понятия) твёрдости, определённое внимание уделили исследованию других, более важных, технологических характеристик, таких как износостойкость. Было установлено, что образцы новых углеродных материалов значительно превосходят по износостойкости и трещиностойкости промышленные алмазные поликристаллы [9]. Заметим, что именно более высокая трещиностойкость, а не твёрдость "ультратвёрдых фуллеритов" по сравнению с твёрдостью обычного

алмаза может объяснить данные сравнительной склерометрии.

Следующей группой, сообщившей о синтезе ультратвёрдых нанополукристаллических алмазов, является коллектив исследователей из Японии (группа Ирифуне) [16–19]. Первые объёмные (несколько кубических миллиметров) образцы нанополукристаллического алмаза получены и исследованы этой группой в начале XXI в. [16]. Образцы были получены посредством прямого бескаталитического превращения графита в алмаз с ультрамелким зерном при высоких давлениях (> 15 ГПа) и температурах (> 2300 К). В последующие 15 лет этот коллектив провёл систематические исследования структуры и свойств полученных нанополукристаллов с использованием различных исходных углеродных материалов (графит, сажи, фуллерит, нанотрубки и др.) и при широком варьировании P , T -параметров синтеза, и размер образцов был доведён до сантиметрового уровня [18, 19]. Результаты детального исследования различных нанополукристаллических алмазов, а также перспективы их применения для инструментальных целей и в качестве элементов камер высокого давления представлены также в более поздних публикациях этой группы [76–80].

В зависимости от исходного углеродного материала и от параметров синтеза были синтезированы алмазные полукристаллы с размером кристаллических зёрен от 3 до 100 нм [17–19, 76–80]. Многие из нанополукристаллов имели ламельную (пластинчатую или игольчатую) морфологию зёрен. Твёрдость полученных материалов была исследована "классическими" методами индентирования. Установлено, что инденторы Виккерса и Берковича при испытании самых твёрдых из образцов нанополукристаллов разрушаются даже при умеренных нагрузках при первом же нагружении, что говорит об очень высокой твёрдости новых материалов [17]. Надёжные воспроизводимые отпечатки удавалось получить лишь с использованием индентора Кнупа и только при нагрузках менее 7 Н. Эти отпечатки детально изучались с помощью атомного силового и электронного сканирующего микроскопов [17–19, 76–78]. В результате большинство измерений новых материалов проводилось лишь при одной и той же нагрузке 4,9 Н. При такой нагрузке зависимость твёрдости от усилия ещё не насыщается, поэтому измеряемое значение твёрдости в значительной степени является условным. Вместе с тем данная методика позволяет проводить количественные сравнения соответствующих показателей для различных сверхтвёрдых материалов. Установлено, что максимальная твёрдость может быть достигнута для нанополукристаллов, полученных из графита, с пластинчатой структурой и размером зерна 10–20 нм [17–19]. Твёрдость по Кнупу (при нагрузке 4,9 Н) таких материалов лежит в диапазоне 120–145 ГПа [17–19, 76–80]. В то же время твёрдость самых твёрдых монокристаллов алмазов (группа IIa), измеренная таким же способом, не превышала 130 ГПа, а твёрдость обычных монокристаллов алмазов (группа Ib) не превышала 105 ГПа [17]. Твёрдость нанополукристаллов, полученных из других углеродных материалов (включая фуллерит C_{60}), измеренная по этой же методике индентором Кнупа, находилась в диапазоне от 80 до 120 ГПа, в зависимости от размера зёрен и их морфологии [17, 18, 76].

Исследование ультратвёрдого нанополукристаллического алмаза методом наноиндентирования при нагрузках вплоть до рекордно больших — 250 мН (глубина погружения 450 нм) — показывает близкий к упругому характер нагружения [17]. Коэффициент упругого вос-

становления при этом превышал 90 %, но попыток оценить твёрдость из полученной кривой наноиндентирования не делалось. Мои собственные оценки обработки кривой наноиндентирования нанополукристаллического алмаза из работы [17] дают величину твёрдости 130 ГПа. Напомним, что при исследовании обычных кристаллов алмаза методом наноиндентирования (глубина погружения менее 100–200 нм) упругопластического перехода (pop-in) ранее не наблюдалось [29]. Хотя нанополукристаллы алмаза при комнатной температуре лишь незначительно превосходят по твёрдости монокристаллы алмаза группы IIa, при высоких температурах это различие становится кардинальным. Так, при температуре 1000 К твёрдость нанополукристаллов алмаза становится выше твёрдости монокристаллов почти в два раза (!) [19]. Очевидно, что это связано с более лёгкой пластической деформацией и большей подвижностью дислокаций в монокристаллах при высоких температурах. Нанополукристаллы алмаза также имеют существенно более высокие трещиностойкость и износостойкость по сравнению с таковыми как монокристаллов, так и промышленных полукристаллов [17–19, 76–80]. В последние годы удалось наладить синтез образцов нанополукристаллического алмаза сантиметровых размеров, что позволяет после обработки использовать их в качестве элементов камер высокого давления мегабарного диапазона (рис. 11).

Следующим коллективом, анонсировавшим получение материалов с твёрдостью, заметно превышающей алмазную, была группа из геофизической лаборатории США [81]. Этой группой были выращены крупные монокристаллы алмаза методом химического осаждения из пара (Chemical Vapor Deposition — CVD). Затем монокристаллы были подвергнуты термическому отжигу при высоких давлениях (2200 К, 7 ГПа). Твёрдость по Виккерсу полученных после такого отжига монокристаллов, согласно данным работы [81], выше 160 ГПа, причём использовались достаточно большие нагрузки (10–30 Н).

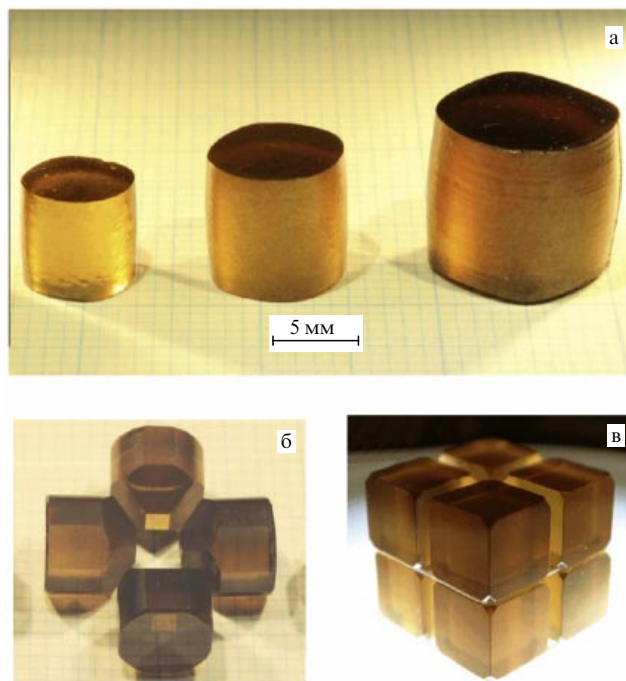


Рис. 11. Крупные образцы нанополукристаллического алмаза, используемые в качестве элементов камер высокого давления [80]. (Рисунок из [80] воспроизводится с разрешения © 2014 Elsevier.)

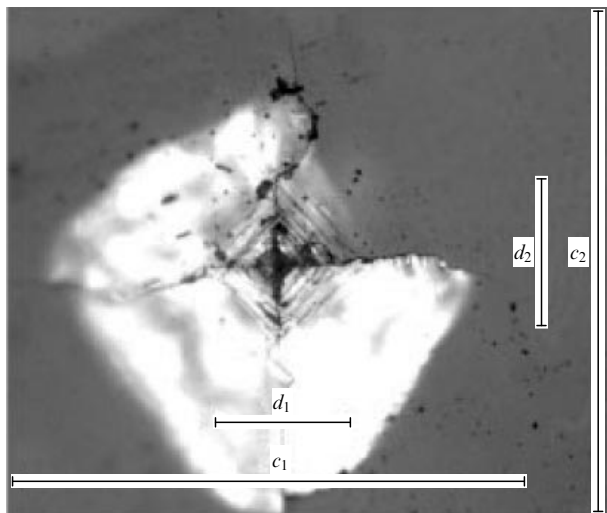


Рис. 12. Фотография отпечатка после индентирования пирамидой Виккерса на "ультратвёрдом" CVD-алмазе [81]: d_1 , d_2 — диагонали отпечатка для вычисления твёрдости, c_1 , c_2 — диагонали отпечатка с трещинами для вычисления трещиностойкости. (Рисунок из [81] воспроизводится с разрешения © 2004 John Wiley and Sons.)

Отпечатки от индентора исследовались с помощью оптического микроскопа, при этом качество отпечатков оставляло желать лучшего (рис. 12). Авторы указывают, что индентор Виккерса не разрушался и оставлял отпечатки даже при больших нагрузках, хотя мог быть использован всего один-два раза. Твёрдость по Кнупу этих монокристаллов не измерялась. По-видимому, реальная твёрдость данных монокристаллов заметно уступает таковой нанополукристаллов, полученных группой Ирифуне, поскольку при индентировании последних инденторы Виккерса всегда разрушались при нагрузках свыше 5 Н [17]. Можно предположить, что реальная твёрдость отожжённых CVD-алмазов не превышала 120–130 ГПа.

Механические характеристики упомянутых поликристаллов из сросшихся нанопигл алмаза, полученных группой Дубровинских посредством прямого перехода при сверхвысоких давлениях из фуллерита C_{60} [20], также были подробно исследованы [21]. Оказалось, что твёрдость по Виккерсу на этих образцах не может быть надёжно измерена, а твёрдость по Кнупу при нагрузке в 5 Н варьировалась от 90 до 115 ГПа, что согласуется с результатами для близких по микроструктуре образцов группы Ирифуне [17–19]. Единственное отличие заключается в морфологии зёрен нанополукристаллов. В работах [17–19, 76–80] пластинчатую или игольчатую морфологию зёрен имели поликристаллы, полученные из графита, в то время как поликристаллы из фуллерита в основном имели округлую морфологию, отличную от морфологии образцов, изученных в работах [20, 21]. Возможно, разница в микроструктуре образцов связана с условиями синтеза (различными градиентами температуры и давления). Как и нанополукристаллы, полученные группой Ирифуне, сросстки алмазных нанопигл имели очень высокие износостойкость и трещиностойкость [21]. Наноиндентирование данных образцов исследовалось лишь в чисто упругом режиме при небольших нагрузках [21].

Наконец, в последние пять лет появилось много сообщений групп из Китая о синтезе ультратвёрдых материалов на основе алмаза и нитрида бора [82–88]. Алмазные поликристаллы с нанодвойникованной структурой (nanotwinned diamond) получены при высоких давле-

ниях и температурах (20 ГПа, 2200 К) из компакта углеродных "нанолуковиц" (onion carbon nanoparticles) [83]. Впоследствии алмазы с нанодвойниками были получены несколькими китайскими группами и из других исходных материалов (нанотрубок, фуллеритов и др.).

Прологом для проведения этих работ послужил синтез кубического нитрида бора также с нанодвойникованной структурой и тоже с выдающимися механическими характеристиками [82]. Напомним, что кубический нитрид бора имеет второе по величине среди всех материалов значение сдвигового модуля, уступающее алмазному лишь на 30 % [1]. В то же время по измеряемой твёрдости монокристаллы нитрида бора уступают алмазу в 2–2,5 раза, что, по-видимому, связано с более лёгким образованием дислокаций и их распространением. Путём создания наноструктуры в нитриде бора удалось повысить его твёрдость до 80–85 ГПа [22, 23]. Данные значения находятся в очень хорошем согласии с результатами измерений *in situ* методом наноиндентирования [61].

Нитрид бора с нанодвойниками, по утверждению авторов работы [82], имеет ещё более высокую твёрдость — до 108 ГПа по Виккерсу и 78 ГПа по Кнупу. Эти результаты вызвали заметную критику [89], на которую авторы работы [82] постарались ответить [90], но, на наш взгляд, не слишком убедительно. Более того, эти значения существенно превышают величины, полученные в недавних исследованиях *in situ* монокристаллов [61], согласно которым идеальная твёрдость c-BN перед рор-ин составляет 80–85 ГПа. Твёрдость по Виккерсу должна быть, по определению, меньше нанотвёрдости (из-за разных углов при вершине пирамид Виккерса и Берковича) [29], следовательно, результаты работы [82] не могут рассматриваться как достоверные.

Образцы нанодвойникованных алмазов (средняя толщина двойников 5 нм), согласно утверждениям авторов работы [83], имели твёрдость (при нагрузке 5 Н) 175–203 ГПа по Виккерсу и 168–196 ГПа по Кнупу. Твёрдость измерялась на нагрузках до 8 Н, а при измерении трещиностойкости использовались нагрузки 9,8 и 19,6 Н. Даже при таких высоких нагрузках ни разрушения, ни деформации индентора Виккерса не наблюдалось [83] (которые, напротив, наблюдались при испытаниях нанополукристаллов группой Ирифуне). Рекордно высокая твёрдость нанодвойникованных алмазов объяснялась в работе [83] эффектами квантового конфайнмента (как и ранее — аномальная твёрдость сдвойникованных кристаллов нитрида бора [82]). К обсуждению возможной связи твёрдости и эффектов квантового конфайнмента мы вернёмся в разделе 4. В той же работе [83] предсказывалось, что дальнейшее уменьшение размеров двойников может привести к возрастанию твёрдости до 400 ГПа (!). Следует заметить, что сведений о шероховатости поверхности исследуемых образцов и о радиусе закругления вершины индентора в работе [83] не приводится, так же как и фотографий отпечатков. Заметим, что при нагрузке 5 Н глубина погружения пирамиды Виккерса при заявленной твёрдости должна составлять 0,8–1,0 мкм, что сравнимо как с шероховатостью полированной поверхности (0,3–1,0 мкм), так и с радиусом затупления индентора (0,2–0,4 мкм). В обзоре тех же авторов [84] ещё раз анонсируется достижение твёрдости по Виккерсу, существенно превышающей 200 ГПа, но полученные отпечатки также не приводятся и не обсуждаются. В более поздней работе [82] отпечатки на поверхности ультратвёрдых образцов, исследованные с помощью оптического и атомного силового микроскопов, уже были по-

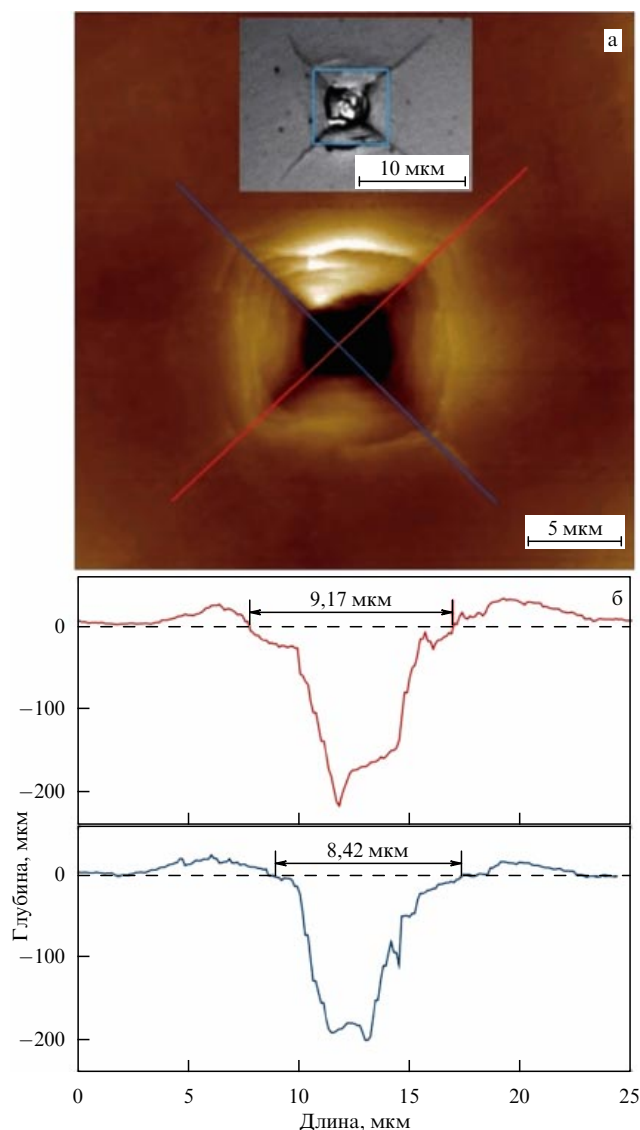


Рис. 13. (а) Изображение отпечатка на поверхности нанодвойникового алмаза после индентирования пирамидой Виккерса (нагрузка 9,8 Н), полученное с помощью атомного силового микроскопа; на вставке — оптическое изображение отпечатка. (б) Профили отпечатка по глубине вдоль двух диагоналей, полученные с помощью атомного силового микроскопа [85]. (Рисунок из [85] воспроизводится с разрешения © 2018 Chinese Physical Society.)

казаны (пирамида Виккерса, нагрузка 9,8 Н) (рис. 13). Сообщается, что твёрдость по Виккерсу для ряда образцов достигает 200–250 ГПа. Глубина отпечатка после индентирования при нагрузке 9,8 Н составляет всего 0,2 мкм [85], что говорит об огромной степени упругого восстановления после индентирования. Заметим, что при наноиндентировании алмазных нанополикристаллов *in situ* глубина проникновения индентора Берковича составляет 0,45 мкм (в два раза больше) при малой нагрузке 0,25 Н (в 40 раз меньше!) [17]. Качество и профиль отпечатков, приведённых в работе [82], не позволяют сделать вывод о величине твёрдости с точностью, лучшей чем 40–70 %. Фактически заметная пластическая деформация в отпечатке наблюдается лишь вблизи вершины и рёбер пирамиды Виккерса. Очевидно, что при указанных нагрузках индентирование ещё не вышло на режим насыщения (существенной пластической деформации).

В последующих работах [86, 87] по исследованию алмазов с нанодвойниками сообщается уже о достиже-

нии твёрдости и по Виккерсу, и по Кнупу 300–400 ГПа (!), а также предсказывается возможность достижения твёрдости 600 ГПа (!) для двойников минимального размера. В недавней работе [88] предсказываются также уникальные механические свойства гипотетических структур на основе нанодвойниковых мультислоёв алмаза и кубического нитрида бора.

Большое количество публикаций китайских групп о получении алмазов из нанодвойников с твёрдостью до 400 ГПа (в перспективе до 600 ГПа) вызвало обоснованную критику и много вопросов. Прежде всего встаёт вопрос о возможности индентирования столь твёрдых материалов обычным алмазным индентором. Авторы работ [82–85] для объяснения своих результатов отмечают, что при индентировании образец испытывает растягивающие сдвиговые напряжения, а пирамида-индентор — сжимающие. Следовательно, по мнению авторов, индентор может оставить отпечаток на материале, в пять раз более твёрдом самого индентора, поскольку примерно во столько раз различается прочность алмаза на растяжение и сжатие. Это не вполне верно — профили и сдвиговых, и сжимающих напряжений в инденторе и образце являются очень сложными и изменяются в процессе индентирования. На начальном этапе индентирования действует сферическая часть индентора, при этом контакт уплощается, затем в образец начинает погружаться пирамидальная часть. Кроме того, необходимо учитывать силу трения между индентором и образцом, которая также различна для разных участков индентора. Наибольшее напряжение индентор создаёт на небольшой глубине под пятном контакта, а также вблизи острых рёбер пирамиды. Экспериментально известно, что пластическое течение алмазного индентора (как и алмазных наковален с близким углом при вершине) наступает при давлениях 180–190 ГПа [56], почти в два раза превышающих давление при начале пластической деформации плоской алмазной поверхности под индентором, т.е. индентор в упругом режиме действительно может оставить пластический отпечаток на образце с твёрдостью, примерно в два раза более высокой, чем у индентора. Если пластической деформации и разрушения инденторов не наблюдалось, то это означает, что контактные давления (и твёрдость образца) были существенно меньше 180 ГПа. Интересно, что незначительное пластическое течение наковальни (≈ 3 мкм) за несколько лет практически полностью "залечивается" (дислокации "выходят" на поверхность) [91].

Конечно, давление под индентором может продолжать увеличиваться с возрастанием усилия и после начала пластической деформации индентора, и максимальные давления могут возрасти ещё в 2–2,5 раза [56], но необратимая деформация индентора при этом будет очень существенной. Таким образом, поцарапать плоскую поверхность можно образцом микроразмера с острыми кромками, уступающим по твёрдости в 3–4 раза (сами царапающие частицы при этом, естественно, также будут сильно деформироваться и разрушаться). Именно поэтому наличие царапин на площадках алмазных наковален не может служить свидетельством аномально высокой твёрдости микрообразцов, оставивших следы (см. выше).

Конечно, качество отпечатков в работе [85] не вполне удовлетворительное, тем не менее авторы апеллируют к стандартному определению твёрдости — по размеру "восстановленного" отпечатка (после снятия нагрузки). Очевидно, что во всех исследованиях данных алмазных материалов процент упругого восстановления аномаль-

но велик и размеры восстановленного и невосстановленного отпечатков очень сильно различаются. Кроме того, для ряда материалов возможно упругопластическое "залечивание" отпечатка после снятия нагрузки. Поэтому количественные результаты, полученные при таком способе измерения, во многом бессмысленны. На образце резины после индентирования никакого отпечатка не останется, но это не означает её бесконечно высокую твёрдость.

Таким образом, практически все сообщения последних лет о материалах с твёрдостью существенно выше алмазной относятся к углеродным материалам с нанокристаллической (иногда частично аморфной) структурой. Наноструктура действительно позволяет приблизить значение твёрдости к "идеальному" для упругого нагружения. В случае кубического нитрида бора создание наноструктуры позволяет повысить значения твёрдости почти в два раза. В случае алмаза точные оценки сделать затруднительно. Очевидно, что создание наноструктуры позволяет повысить измеряемую твёрдость как минимум на 20–40 % (от 90–100 ГПа до 120–140 ГПа). В то же время к абсолютным значениям твёрдости алмазных и других углеродных материалов выше 120–130 ГПа нужно относиться с осторожностью. Даже наиболее достоверные результаты для твёрдости по Кнупу 140 ГПа, полученные группой Ирифуэ, относятся к достаточно малым нагрузкам (4,9 Н), когда процент упругого восстановления заведомо высок. Такие значения при одинаковых параметрах нагружения могут рассматриваться лишь как сравнительные при изучении различных материалов.

Образцы, полученные группами Бланка, Дубровинских, Тиана, во многом по структуре аналогичны образцам, полученным группой Ирифуэ. Образцы нанополукристалла алмаза с пластинчатыми зёрнами размером 10 нм являются, по-видимому, наиболее твёрдыми, поскольку алмазный индентор Виккерса разрушается при их индентировании даже при малых нагрузках [17]. Образцы ультратвёрдых углеродных материалов, полученные другими группами, очевидно, немного уступают по твёрдости данным материалам, поскольку могут быть проиндентированы при значительных нагрузках алмазной пирамидой Виккерса без её разрушения. Возможно, нанодвойникованная структура алмазов, получаемых группами китайских исследователей, способствует очень высоким степеням упругого восстановления отпечатка после снятия нагрузки. Наконец, заметим, что формальная "идеальная" твёрдость алмаза в упругом линейном режиме (до начала пластической деформации) составляет 200–250 ГПа [29], следовательно, любые значения "восстановленной" твёрдости (после снятия нагрузки) свыше 200 ГПа заведомо бессмысленны. Отсутствие заметной пластической деформации вершины алмазного индентора или его разрушения после индентирования также означает, что твёрдость исследуемого материала при этом не могла превышать 180 ГПа.

Таким образом, ко всем заявлениям о твёрдости углеродных материалов свыше 150 ГПа следует относиться как к недостоверным, а к результатам по измерению твёрдости в диапазоне 120–150 ГПа — с большой осторожностью, лишь как к качественным сравнительным данным.

3.4. Возможны ли количественные исследования *in situ* твёрдости ультратвёрдых материалов?

Итак, количественных однозначных методов измерения твёрдости свыше 100 ГПа (собственно, 100 ГПа — это и

есть твёрдость самого алмазного индентора) не существует. В то же время существует однозначная величина критических сдвиговых напряжений для различных типов нагружения, при которых кристаллическая решётка теряет устойчивость. Такая "идеальная" твёрдость в режиме сильно нелинейных деформаций может быть рассчитана из первых принципов, однако пока, к сожалению, с невысокой точностью. После потери устойчивости в решётке одновременно зарождается каскад дислокаций или когерентных двойниковых границ, при этом контактное давление и, соответственно, измеряемая твёрдость резко убывают [29]. Если создать множественные барьеры для движения и размножения дислокаций, то твёрдость образца будет приближаться к идеальной сдвиговой прочности для данного типа нагружения.

Так, например, для монокристалла сапфира "упругая" идеальная твёрдость (определяемая упругими модулями в линейной области теории упругости) для пирамиды Берковича составляет 57 ГПа, идеальная твёрдость в нелинейной области деформаций перед лавинообразным зарождением дислокационных петель (pop-in) — 47 ГПа, а после перехода твёрдость в режиме пластической деформации — 28 ГПа [29]. Даже простая шлифовка поверхности сапфира приводит к возрастанию концентрации приповерхностных дислокаций и увеличению измеряемой твёрдости до 32 ГПа, т.е. очевидно, что создание нанокристаллической структуры сапфира может приблизить значения измеряемой твёрдости в режиме пластической деформации к "идеальным" значениям перед упругопластическим переходом pop-in — вплоть до 47 ГПа [29]. Для большинства монокристаллических материалов метод наноиндентирования *in situ* даёт возможность корректного и однозначного определения как "идеальной" твёрдости (перед pop-in), так и реальной твёрдости образца после перехода pop-in, которая обусловлена размером зёрен, концентрацией дислокаций и других дефектов. Материалы с твёрдостью, близкой к алмазной, являются исключением, поскольку для них не удаётся наблюдать начала упругопластического перехода и, соответственно, определить идеальную сдвиговую прочность материала при нагрузке данного типа.

Таким образом, ситуация с количественным исследованием *in situ* материалов с твёрдостью выше 80–100 ГПа является неудовлетворительной. Можно анализировать лишь отпечатки после нагружения. При этом отпечатки нормального качества при отсутствии пластической деформации индентора или его разрушения получаются лишь при умеренных нагрузках, когда ещё очень велика доля упругого восстановления отпечатка и измеряемая твёрдость "не вышла на плато". Значения твёрдости, полученные при этом, можно было бы использовать при сравнении различных материалов, однако это тоже не всегда корректно. Материал с меньшими упругими модулями и меньшей идеальной сдвиговой прочностью может одновременно иметь более высокую долю упругого восстановления (как резина), и полученные после индентирования отпечатки будут формально соответствовать более высокой твёрдости, хотя в действительности материал уступает по механическим свойствам. Очевидно, что для сравнения идеальной сдвиговой прочности при индентировании различных ультратвёрдых материалов необходимо проводить измерения *in situ*.

Напомним, что при индентировании сферическим индентором контактное давление возрастает с увеличением нагрузки и глубины погружения, в то время как при нагружении коническим или пирамидальным идеально

твёрдым и идеально острым индентором давление определяется лишь модулем Юнга материала и углом при вершине индентора. При использовании реальных инденторов Виккерса или Кнупа на начальном этапе индентирования в материал внедряется почти сферическая часть (закругление при вершине). Начиная с глубины индентирования 0,2–0,4 мкм включается в "работу" пирамидальная часть индентора. Пластическая деформация материалов с твёрдостью, близкой к алмазной, начинается при глубине погружения индентора 0,2–0,5 мкм (см. кривые наноиндентирования для алмаза и кубического нитрида бора в работах [17, 61]), при этом области пластической деформации в образце локализуются под центром отпечатка (на глубине ≈ 100 нм под контактом) и вблизи рёбер пирамиды (на расстоянии примерно 20–50 нм от места контакта). Очевидно, что напряжения, соответствующие пластическому течению в алмазоподобном материале, возникнут лишь при достаточно высоких нагрузках ($\approx 0,2$ –1,0 Н), при которых индентор также начинает деформироваться и разрушаться.

Для решения проблемы исследования *in situ* твёрдости ультратвёрдых материалов, по моему мнению, следует вернуться к методу наноиндентирования, но на новом технологическом уровне. Во-первых, требуется максимально возможная хорошая полировка (или травление) исследуемого материала, возможно, с тонкой доводкой ионным пучком до шероховатости не более 10–20 нм. Во-вторых, необходимо изготовить инденторы из бездефектных алмазов (тип IIa). Вершину и рёбра индентора после шлифовки следует также "довести" до максимальной остроты ионным пучком. Заметим, что наноиглы алмаза при нагружении демонстрируют рекордно высокую (до 9%!) упругую деформацию без разрушения [92]. Радиус закругления при вершине индентора и вблизи рёбер не должен превышать 20–50 нм. Оптимальные для индентирования тип и угол пирамиды необходимо подобрать при испытаниях. Индентирование должно осуществляться в режиме максимально медленного нагружения. В этом случае упругопластический переход в ультратвёрдом материале должен происходить при глубине погружения ≈ 100 нм при нагрузках менее 100 мН. Возможно, такие самодельные (homemade) инденторы позволят детально исследовать *in situ* упругопластический переход и определить экспериментально как "идеальную" сдвиговую прочность ультратвёрдых алмазных и других углеродных наноматериалов. Как говорилось, для материалов с наноструктурой резкий переход *pop-in*, как правило, не наблюдается. Тем не менее есть способы оценки нагрузок, соответствующих началу пластической деформации и измерения твёрдости методом наноиндентирования по кривым нагружения [61] (см. выше). Напомним, что имеются успешные примеры наноиндентирования ультратвёрдых нанополукристаллических алмазов при очень больших нагрузках — до 250 мН (глубина погружения 450 нм), которые уже показывают не полностью упругий характер нагружения [17]. К сожалению, количественная обработка кривых наноиндентирования в работе [17] не проводилась.

4. Миф III: квантовый наноконфайнмент как "теоретический" механизм создания ультратвёрдых материалов

Миф о вкладе квантового конфайнмента в рекордно высокую твёрдость наноматериалов, пожалуй, самый нелепый. Он обусловлен нагромождением ошибок, неверных трактовок и неоправданных экстраполяций

различных теоретических и экспериментальных результатов. Напомним, что для "теоретического" предсказания величины твёрдости нового материала широко используются эмпирические формулы (см., например, [31]). Известно, что большая концентрация дефектов и наноструктурирование затрудняют процессы пластической деформации и улучшают механические технологические характеристики: твёрдость, трещиностойкость, износостойкость и др. [1, 2]. Обычно эти эффекты учитываются с помощью эмпирических формул (закон Холла–Петча и др.). Однако в последние годы были приложены интенсивные усилия по созданию количественного "теоретического" базиса для предсказания улучшения механических характеристик наноматериалов [33, 73]. Так, был предложен дополнительный механизм увеличения твёрдости наноструктурированных материалов за счёт эффектов так называемого квантового конфайнмента [73]. Под "квантовым конфайнментом" в данном случае понимается изменение электронных волновых функций и соответствующее изменение полупроводниковой щели и других физических свойств материалов при переходе к наномасштабам.

Кратко в позитивном ключе эволюцию "теории" повышения твёрдости за счёт эффектов квантового конфайнмента можно изложить примерно так:

- 1) энергия активации пластической деформации в полупроводниках, в том числе в алмазоподобных, связана с величиной полупроводниковой щели [69, 70];
- 2) эта же энергия пропорционально связана с твёрдостью материала (силой сопротивления при разрыве связей), а значит, твёрдость обусловлена величиной щели [30];
- 3) для многих наночастиц полупроводников наблюдается увеличение полупроводниковой щели или энергии экситона при уменьшении размеров частицы [93–99] за счёт эффектов квантового конфайнмента (ограничения масштаба волновой функции электрона и дырки);
- 4) сравнение результатов теории Кубо–Гальперина [100] для наночастиц с экспериментальными данными для ряда полупроводников позволило установить определённое универсальное соотношение между увеличением полупроводниковой щели и размером нанокристалла [73];
- 5) данное соотношение наряду с вкладом от эффекта Холла–Петча в дальнейшем стало использоваться для построения "микроскопической теории твёрдости" наноматериалов [33];
- 6) это же соотношение использовалось для объяснения аномально высокой твёрдости наносдвоенного (nanotwinned) кубического нитрида бора и наносдвоенного алмаза [82, 83];
- 7) было предсказано, что для двойников минимального размера в алмазе вклад в значение твёрдости, обусловленный эффектами конфайнмента, составляет свыше 300 ГПа, что наряду с возможным вкладом от эффекта Холла–Петча (примерно 200 ГПа) должно приводить к возможной твёрдости наносдвоенных алмазов вплоть до 600 ГПа [82–87].

Всё это на первый взгляд выглядит красиво и в чём-то убедительно, но в действительности в каждом из приведённых выше пунктов содержатся ошибки и передёргивания, причём в нескольких пунктах — вопиющие.

Во-первых, сразу бросается в глаза абсурдность чисел в пункте 7. Предсказывается четырёхкратное приращение твёрдости, а значит, и сдвигового модуля за счёт эффектов квантового конфайнмента. То есть фактически в четыре раза должна возрасти локальная плотность

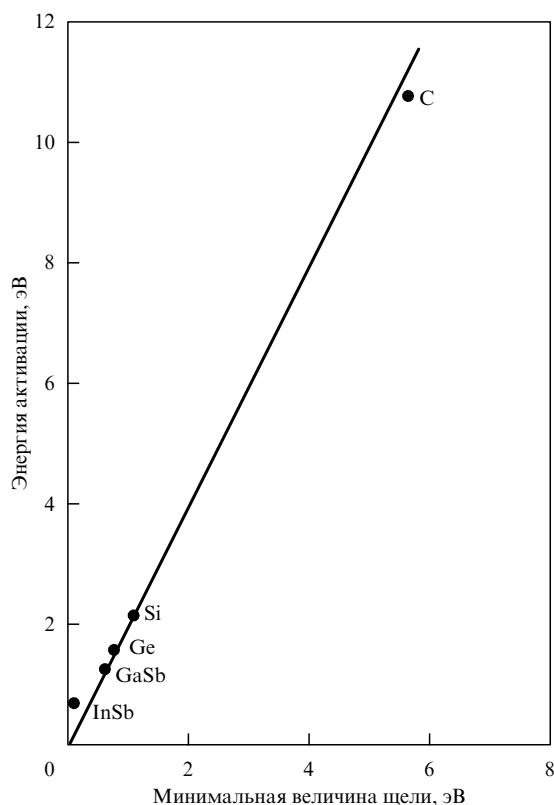


Рис. 14. Энергия активации пластического течения ковалентных алмазоподобных полупроводников как функция величины полупроводниковой щели [69]. (Рисунок из [69] воспроизводится с разрешения © 1975 AIP Publishing.)

валентных электронов. В то же время эффекты конфинмента — это изменение огибающей волновой функции электронов на масштабах размера кластера. Это изменение немного модифицирует спектр электронов, но может лишь на несколько процентов изменить локальную электронную плотность на ковалентных связях. Рассмотрим теперь все пункты более подробно.

В начале 1970-х годов исследователи обратили внимание на то, что активационная энергия для пластической деформации ковалентных кристаллов с алмазоподобной решёткой близка к удвоенной величине полупроводниковой щели [69] (рис. 14). Фактически это означает, что для зарождения дислокационной петли требуется разрыв ковалентной связи, что в свою очередь означает

возбуждение двух валентных электронов и переход их в зону проводимости. Впоследствии эта упрощённая картина подверглась конструктивной критике [71, 72]. Оказалось, что для узкощелевых полупроводников простое соотношение между активационной энергией для пластического течения и величиной щели не выполняется — энергия активации остаётся конечной при стремлении величины щели к нулю [71]. Затем было установлено, что для корректного описания активационных параметров пластичности необходимо учитывать не только величину щели, но и значение коэффициента Пью G/B [72]. В большинстве работ по данной теме исследователи интересовались главным образом не абсолютной величиной твёрдости, а её температурной зависимостью при высоких температурах, хотя также отмечалась [69] корреляция между твёрдостью при умеренных температурах и величиной полупроводниковой щели.

Спустя 30 лет Ф. Гао с коллегами [30] возродили идею о корреляции твёрдости и величины полупроводниковой щели для полупроводниковых кристаллов. Роль высокой температуры в данном подходе играет сам процесс индентирования: в режиме пластической деформации происходит разрыв связей и твёрдость примерно пропорциональна энергии ковалентных связей (рис. 15). Конечно, такая модель может быть применена лишь к очень узкому классу веществ, и она не описывает высокую твёрдость металлических боридов и карбидов. В принципе эта корреляция (для узкого класса веществ) вполне оправдана, и она ничем не хуже остальных. Действительно, высокая степень ковалентности и большая величина щели означают высокую электронную плотность (а следовательно, высокие значения упругих модулей) и высокую степень локализации электронной плотности (а значит, и большую величину отношения G/B) [2]. В дальнейшем идеи группы Ф. Гао о связи твёрдости с величиной полупроводниковой щели и идеи Х. Чена с коллегами о важности коэффициента Пью G/B [31] комбинировались и развивались в ряде работ (см., например, [32]). Проблема состоит лишь в том, что все эти корреляции не являются строгими и к формулам на их основе следует относиться лишь как к эмпирическим.

Вместе с тем осознание связи механических характеристик ковалентных кристаллов с величиной полупроводниковой щели стимулировало появление новых идей о механизме влияния наноструктуры на твёрдость веществ. Пионерской в этом отношении является работа [73]. Для объяснения возрастания твёрдости нанокристаллических алмазов по сравнению с таковой обычных

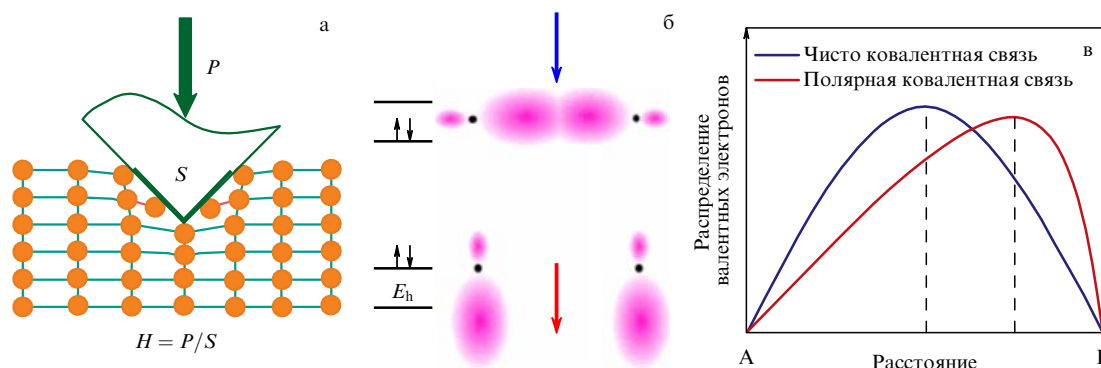


Рис. 15. (В цвете онлайн.) (а) Иллюстрация отклика межатомных связей при индентировании. (б) Возбуждение двух электронов в валентной зоне, сопровождаемое разрывом ковалентной связи, с последующим их переходом в зону проводимости. (в) Пространственное распределение валентных электронов для чисто ковалентной и полярной ковалентной связи. (Иллюстрация взята из работ [33, 84] с разрешения © 2012 Elsevier.)

монокристаллов авторы [73] рассмотрели вместо хорошо известного эффекта Холла – Петча возможность возрастания твёрдости за счёт увеличения полупроводниковой щели, которое в свою очередь обусловлено эффектами квантового конфайнмента. При этом был сделан ряд необоснованных предположений.

Для расчётов увеличения щели в отдельном нанокристалле используется теория Кубо [100]. Это по меньшей мере странно. Во-первых, в цитируемом обзоре В. Гальперина [100] рассматриваются электронные уровни *металлических* наночастиц, и взятая из этого обзора формула, приведённая в работе [73], — это просто тривиальное энергетическое расстояние между уровнями, которое равно фермиевской энергии, делённой на число электронов. Даже для частиц размером ~ 1 нм эта величина чрезвычайно мала (~ 1 мэВ), и эффекты, рассматриваемые в обзоре [100], никак не связаны с квантовым конфайнментом в полупроводниках — они могут проявиться в металлических наночастицах лишь при очень низких температурах. Во-вторых, естественно, этот энергетический "зазор" обратно пропорционален числу атомов и просто объёму наночастицы ($\delta \sim 1/V$) [73, 100]. В-третьих, в статье [73] делается никак не объяснённая замена энергетической добавки δ величиной δ_p , которая отличается лишь введённым "вручную" безразмерным параметром K , который, кроме того, неизвестным образом может зависеть от размера наночастицы (!). Затем авторы работы [73] аппроксимируют ряд разнородных данных [96–98] о зависимости возрастания энергии экситонов и увеличения щели для нанокристаллов нескольких полупроводников от их размера (рис. 16). В результате в [73] делается вывод о том, что возрастание энергии полупроводниковой щели для нанокристаллов полупроводников может быть описано некой универсальной зависимостью, причём это возрастание обратно пропорционально размеру нанокластера, а не его объёму, как в исходной работе [100]. То есть возрастание твёрдости вследствие эффектов наноконфайнмента также обратно пропорционально размеру нанокристалла D : $\Delta H \sim 1/D$. Основная часть данных, приведённых на рис. 16, взята из работы [97], в которой наблюдалось возрастание энергии экситона при уменьшении размера кластера полупроводника CdS, что

лишь опосредованно связано с увеличением полупроводниковой щели. Однако в действительности теоретическое рассмотрение в работе [73] вообще не имеет никакого отношения к теории квантового конфайнмента в полупроводниковых материалах.

Концепция квантового конфайнмента известна ещё с середины XX в. Общая идея конфайнмента заключается в том, что, когда пространственный масштаб волновой функции электрона (или длина волны де Бройля носителя) становится сравнимым в каком-то измерении с размером частицы (кластера), из-за изменения граничных условий для волновой функции (квантового ограничения — конфайнмента) спектр энергии носителей может измениться. Для полупроводников под эффектами квантового конфайнмента часто также понимают изменение спектра экситона для малых кластеров, поскольку спектры люминесценции (высвечивания экситонов) дают основную экспериментальную информацию. Эти эффекты становятся существенными, когда борковский радиус экситона (связанного состояния электрона и дырки) оказывается сравнимым с размером наночастицы. Следует заметить, что энергия экситона и величина полупроводниковой щели не являются однозначно связанными, хотя в большинстве случаев они коррелируют между собой. Эффекты квантового конфайнмента являются в определённой степени пороговыми, хотя и плавными. Аккуратное теоретическое описание энергетического сдвига зон и изменения спектра носителей из-за эффектов квантового конфайнмента довольно сложно [101–104]. В любом случае увеличение эффективной полупроводниковой щели в нанокластере никак не связано с теорией Кубо и обзором Гальперина [100] и никоим образом не описывается уравнениями из работы [73]. Основной вклад в энергетический сдвиг, естественно, вносит член, соответствующий кинетической энергии, обратно пропорциональный квадрату размера кластера, а не кубу (как в работе [100]) или просто размеру (как в работе [73]). Правильный кинетический квантовый вклад отличается от выражения из статьи [73] множителем D/a , где D — размер наночастицы, a — межатомное расстояние.

Бурное развитие концепции квантового конфайнмента пришлось на начало 1990-х годов в связи с получением и исследованием пористого кремния [93–95]. Для образцов пористого кремния, представляющих собой агрегат слабо связанных нитевидных нанокластеров, наблюдалась сильная люминесценция, причём и валентная зона, и зона проводимости были заметно сдвинуты относительно таковых для объёмных образцов кремния. Одно из объяснений наблюдаемых эффектов сводилось к квантовому конфайнменту электронов (и дырок) в пористом кремнии [93–95]. В ходе дальнейших исследований установлено, что нанокластеры кремния, полученные другими способами, также демонстрируют возрастание энергии экситона и увеличение эффективной полупроводниковой щели при уменьшении размеров кластеров [96]. Для ультрамалых кластеров (~ 1 нм) увеличение щели составляет примерно 1 эВ.

Следует отметить, что данные различных работ во многом противоречивы в связи со сложностью характеристики и исследования наночастиц, а также с наличием химических примесей, неизбежно присутствующих на поверхности кластеров.

Подробное исследование влияния размерных квантовых эффектов на энергию экситона проведено для полупроводниковых кластеров соединения CdS размером от 1 до 6 нм [97]. Для самых малых кластеров обнаружено

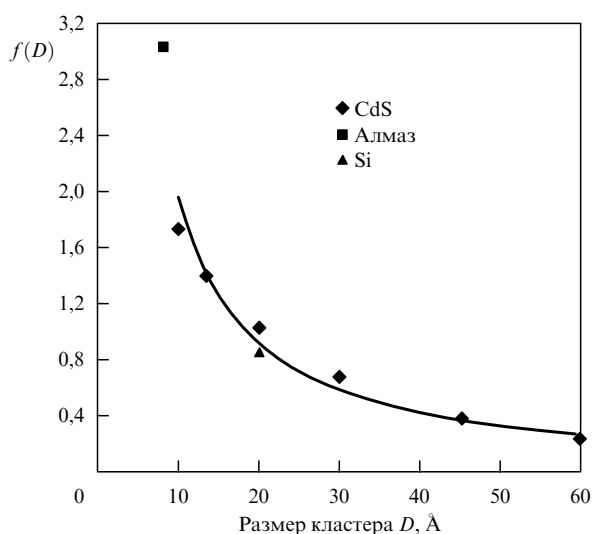


Рис. 16. Коэффициент, определяющий возрастание величины полупроводниковой щели из-за эффектов квантового конфайнмента, в зависимости от размера кластера [73]. (Рисунок из [73] воспроизводится с разрешения © 2006 American Physical Society.)

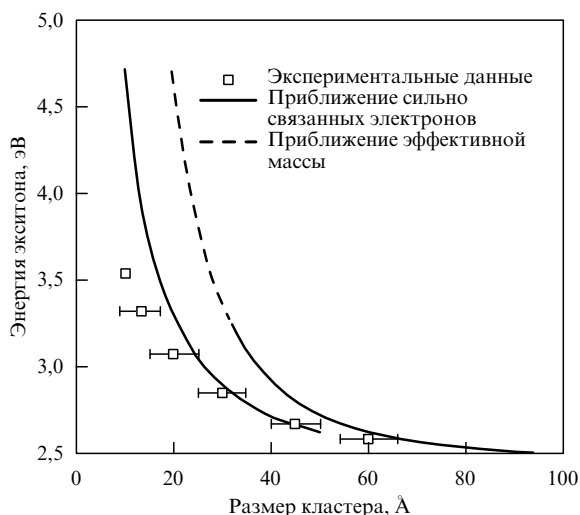


Рис. 17. Энергия экситона для нанокластеров CdS как функция размера кластера по данным работы [97]. (Рисунок из [97] воспроизводится с разрешения © 1990 American Physical Society.)

увеличение энергии возбуждения экситона примерно на 1 эВ, т.е. примерно на 30 % по сравнению с таковой для объёмного полупроводника (рис. 17). Были сделаны попытки теоретического описания полученных для CdS результатов как в оригинальной работе [97], так и в последующих работах, например в [104]. Исследования возможных эффектов наноконфайнмента для алмазов проводилось всего в нескольких работах как для индивидуальных кластеров [98], так и для островковых наноплёнок [99]. Заметное возрастание щели (примерно на 10–20 %) наблюдалось лишь для ультрамалых кластеров алмаза (1–2 нм) [98, 99] (рис. 18). При этом большую роль, очевидно, играют поверхностные атомы, число которых сравнимо с числом атомов внутри наночастицы. В случае алмазных наночастиц, помимо того, происходит перестройка структуры на поверхности кластеров в фуллереноподобную, что также влияет на наблюдаемые эффекты [98] (рис. 19).

Для всех исследованных полупроводниковых нанокристаллов заметное увеличение щели наблюдается при размерах кластеров менее 1–3 нм, а максимальное увеличение полупроводниковой щели составляет примерно 20–40 %. Необходимо отметить, что увеличение щели в данном случае непосредственно не связано с твёрдостью и затруднением пластины деформации. Во-первых, корреляция величины щели и деформации "разрыва" связей является в значительной степени эмпирической. В действительности необходимо рассматривать всю картину электронной плотности. При уменьшении размеров частиц до наномасштабов, как правило, наблюдается увеличение параметра решётки, связи становятся как будто эффективно растянутыми. Последнее может приводить к увеличению полупроводниковой щели, но энергия связей при этом не возрастает, более того, во многих случаях она убывает. Во-вторых, при таких размерах нанокристалла дислокации в них вообще практически не могут зарождаться [105] и конгломерат наночастиц может демонстрировать сверхупругое поведение даже при сверхвысоких давлениях [106].

Более того, эффекты квантового конфайнмента наблюдаются лишь для отдельных наночастиц либо для слабо связанных агрегатов кластеров. В случае нанополукристалла граничные условия для волновой функции

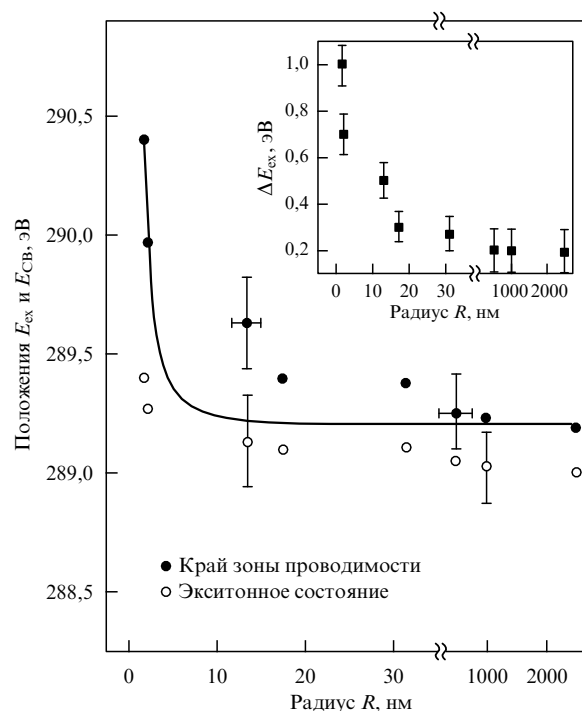


Рис. 18. Энергия края зоны проводимости $E_{св}$ и энергия экситонного состояния E_{ex} как функции размера кристалла наноалмаза (на вставке — сдвиг энергии экситона в зависимости от размера кластера) [99]. (Рисунок из [99] воспроизводится с разрешения © 1999 American Physical Society.)

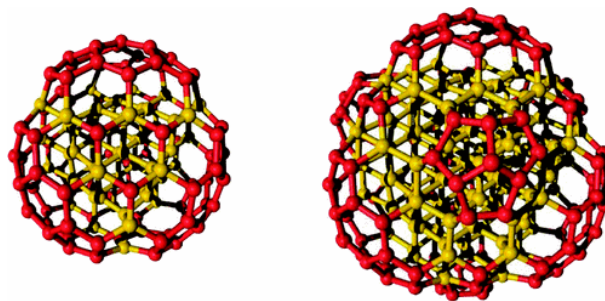


Рис. 19. (В цвете онлайн.) Иллюстрация перестройки поверхности наноалмазов в фуллереноподобную структуру по данным первопринципных расчётов [98]. (Рисунок из [98] воспроизводится с разрешения © 2003 American Physical Society.)

электрона на границе зерна кардинально отличаются от таковых для свободной поверхности, и не имеется достоверных данных о возрастании полупроводниковой щели в каком-либо объёмном нанополукристалле. В этом отношении когерентные двойниковые границы, рассматриваемые в работах [82–87], вообще стоят особняком, поскольку эффекты структурного беспорядка на границе таких двойников минимальны и ни о каких размерных эффектах квантового конфайнмента не может идти речи. Кроме того, двойниковые границы, напротив, сами могут служить агентами пластической деформации под нагрузкой.

Как отмечалось, в дальнейших работах эмпирические формулы для эффектов квантового конфайнмента были добавлены в "новую" "микроскопическую теорию" твёрдости [33], что якобы позволило объяснить "наблюдаемые" значения твёрдости 200–300 ГПа и "предсказать"

возможность дальнейшего её возрастания в наноматериалах вплоть до 600 ГПа [82–87].

Отсутствие сколько-нибудь заметных эффектов квантового конфайнмента для объёмных нанополикристаллов, особенно с когерентными межзёренными границами, — это, конечно, серьёзный аргумент против "новых" теорий твёрдости. Но на самом деле этот аргумент в данном случае не требуется. Дело обстоит ещё курьёзнее. В "основополагающих" эмпирических формулах (6) и (7) из статьи [73] для возрастания щели и твёрдости вследствие увеличения щели размер кластера D приведён в ангстремах. Эти же выражения с теми же коэффициентами в точности были переписаны в основной "теоретической" работе китайской группы [33] (см. там выражения (18), (19)) и использовались во всех дальнейших статьях по ультратвёрдым материалам, однако размер нанокристаллита D во всех этих работах берётся уже не в ангстремах, а в нанометрах! То есть гипотетический вклад, обусловленный наноконфайнментом, был, по-видимому, случайно завышен в 10 раз. Из выражений, полученных в работе [73], следует, что максимальное гипотетическое возрастание щели и твёрдости в полученном нанодвойникованном алмазе при толщине двойников $5 \text{ нм} = 50 \text{ \AA}$ (как в работе [83]) не может превышать 5 %. Как говорилось ранее, даже для ультрамалых алмазных кластеров размером $\sim 1 \text{ нм}$ увеличение щели не превышает 20 % [98, 99]. Заметим, что и в исходной работе [73], в которой предложен механизм возрастания твёрдости за счёт квантового конфайнмента, оценки вклада размерного эффекта в твёрдость как раз и составляли 10–20 % при минимальных размерах кристаллов 1–1,5 нм.

Таким образом, описанную в начале этого раздела "красивую" модель влияния "квантового конфайнмента" на твёрдость полупроводниковых материалов следует скорректировать следующим образом.

1. Энергия активации пластической деформации для ряда ковалентных кристаллов коррелирует с величиной полупроводниковой щели, хотя эта корреляция является нестройгой.

2. Для определённых классов полупроводниковых материалов наблюдается корреляция между измеряемой твёрдостью и величиной полупроводниковой щели, причём эта корреляция ещё менее строгая, чем указанная в пункте 1.

3. Во многих полупроводниковых наночастицах (кластерах) наблюдается возрастание энергии экситона и величины щели при уменьшении размеров кластера до нанометрового диапазона. Данное возрастание наблюдается только для индивидуальных или слабосвязанных кластеров и никогда не наблюдалось для объёмного нанополикристаллического материала.

4. Поведение щели сложным образом зависит от размера кластера и структуры его поверхности, и оно никак не связано с теорией Кубо–Гальперина [100].

5. Нет никаких оснований использовать данные по квантовому наноконфайнменту в малых кластерах для объяснения возможного увеличения твёрдости в нанополикристаллах.

6. Гипотетическое влияние квантового конфайнмента на твёрдость нанодвойникованного алмаза и кубического нитрида бора завышено в 10 раз из-за случайной (или умышленной) замены единиц измерения размера кластера.

7. Наноструктурирование действительно позволяет повысить твёрдость в 1,5–2 раза для большинства материалов и на 20–40 % для алмаза, но лишь за счёт давно

и хорошо известного эффекта Холла–Петча (торможение дислокаций).

Следовательно, нет никаких реальных научных предпосылок для дополнительного увеличения твёрдости в нанополикристаллах за счёт эффектов квантового ограничения (конфайнмента).

5. Заключение

Суммируя содержание настоящего обзора, можно заключить, что алмаз на сегодняшний день остаётся наиболее твёрдым при нормальных условиях материалом и рекордсменом в отношении упругих модулей. Более того, показана принципиальная невозможность создания и в будущем каких-либо материалов, которые существенно (в несколько раз) превосходили бы алмаз по величине упругих модулей и твёрдости. Соответственно, любые утверждения о получении новых ультратвёрдых веществ с гигантскими упругими модулями не могут рассматриваться как научно достоверные. Вместе с тем ряд технологических характеристик, связанных со структурой материалов на нано- и мезоуровнях, таких как износостойкость, трещиностойкость, термостойкость и др., действительно могут быть увеличены в несколько раз благодаря созданию специальной морфологии зёрен, дефектов и т.д.

Автор благодарен А.Г. Ляпину и И.Г. Данилову за помощь в работе над статьей; В.Л. Соложенко, Т. Ирифуне, С.Н. Дубу, С.М. Стишову, О.В. Циоку и В.Н. Рыжову за полезные обсуждения и советы. Автор признателен рецензентам за ряд ценных замечаний. Работа выполнена при финансовой поддержке грантом 19-12-00111 Российского научного фонда.

Список литературы

1. Brazhkin V V, Lyapin A G, Hemley R J *Philos. Mag. A* **82** 231 (2002)
2. Brazhkin V V, Lyapin A G, in *Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings A*, Kiev, Ukraine, 12-15 May 2004 (NATO Science Series, Ser. II, Vol. 200, Eds J Lee, N Novikov) (Dordrecht: Springer, 2005) p. 1
3. Brazhkin V V, Lyapin A G *J. Superhard Mater.* **34** 400 (2012)
4. Helmersson U et al. *J. Appl. Phys.* **62** 481 (1987)
5. Бланк В Д и др. *ЖЭТФ* **114** 1365 (1998); Blank V D et al. *JETP* **87** 741 (1998)
6. Serebryanaya N R et al. *Solid State Commun.* **118** 183 (2001)
7. Blank V et al., in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology* (Ed. E Osawa) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002) p. 223
8. Blank V D et al. *Carbon* **36** 665 (1998)
9. Blank V et al. *Diamond Related Mater.* **7** 427 (1998)
10. Mezouar M et al. *Phys. Rev. B* **68** 193414 (2003)
11. Talyzin A V et al. *Phys. Rev. B* **71** 115424 (2005)
12. Бражкин В В, Ляпин А Г *УФН* **166** 893 (1996); Brazhkin V V, Lyapin A G *Phys. Usp.* **39** 837 (1996)
13. Бражкин В В и др. *УФН* **167** 1019 (1997); Brazhkin V V et al. *Phys. Usp.* **40** 969 (1997)
14. Popov M et al. *Carbon* **76** 250 (2014)
15. Brazhkin V et al. *Nat. Mater.* **3** 576 (2004)
16. Irifune T et al. *Nature* **421** 599 (2003)
17. Sumiya H, Irifune T *SEI Tech. Rev.* (59) 52 (2005)
18. Sumiya H, Irifune T *SEI Tech. Rev.* (66) 85 (2008)
19. Sumiya H *MRS Bull.* **42** 729 (2017)
20. Dubrovinskaia N et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 083106 (2005)
21. Dubrovinskaia N, Dub S, Dubrovinsky L *Nano Lett.* **6** 824 (2006)
22. Dubrovinskaia N et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 101912 (2007)
23. Solozhenko V L, Kurakevych O O, Godec Y Le *Adv. Mater.* **24** 1540 (2012)
24. Telling R H et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 5160 (2000)
25. Chacham H, Kleinman L *Phys. Rev. Lett.* **85** 4904 (2000)

26. Roundy D, Cohen M L *Phys. Rev. B* **64** 212103 (2001)
27. Umeno Y, Shiihara Y, Yoshikawa N *J. Phys. Condens. Matter* **23** 385401 (2011)
28. Luo X et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 17851 (2010)
29. Dub N et al. *J. Superhard Mater.* **36** 217 (2014)
30. Gao F et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502 (2003)
31. Chen X-Q et al. *Intermetallics* **19** 1275 (2011)
32. Dai F-Z, Zhou Y *Sci. Rep.* **6** 33085 (2016)
33. Tian Y, Xu B, Zhao Z *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **33** 93 (2012)
34. Александров И В и др. *ЖЭТФ* **93** 680 (1987); Aleksandrov I V et al. *Sov. Phys. JETP* **66** 384 (1987)
35. Anderson O L, Nafe J E *J. Geophys. Res.* **70** 3951 (1965)
36. Cohen M L *Phys. Rev. B* **32** 7988 (1985)
37. Stishov S M *Philos. Mag. Lett.* **80** 125 (2000)
38. Бражкин В В *УФН* **179** 393 (2009); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **52** 369 (2009)
39. Thorpe M F *J. Non-Cryst. Solids* **57** 355 (1983)
40. Kelires P C *Diamond Related Mater.* **10** 139 (2001)
41. Zhu Q et al. *Phys. Rev. B* **83** 193410 (2011)
42. Ruoff R S, Ruoff A L *Nature* **350** 663 (1991)
43. Ruoff R S, Ruoff A L *Appl. Phys. Lett.* **59** 1553 (1991)
44. Wang Y, Tománek D, Bertsch G F *Phys. Rev. B* **44** 6562(R) (1991)
45. Blank V D et al. *Nanotechnology* **29** 115603 (2018)
46. Lyapin A G et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 3903 (2003)
47. Popov M, Kulnitskiy B, Blank V *Comprehensive Hard Mater.* **3** 515 (2014)
48. Kvashnina Yu A et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2147 (2015)
49. Kvashnina Yu A et al. *Carbon* **115** 546 (2017)
50. Manghnani M H et al. *Phys. Rev. B* **64** 121403(R) (2001)
51. Lyapin A G et al. *Phys. Rev. B* **54** R14242 (1996)
52. Dubrovinsky L et al. *Nat. Commun.* **3** 1163 (2012)
53. Dubrovinskaia N et al. *Sci. Adv.* **2** e1600341 (2016)
54. Tanigaki K et al. *Nat. Commun.* **4** 2343 (2013)
55. Erohin S V, Sorokin P B *Appl. Phys. Lett.* **107** 121904 (2015)
56. Eremets M I et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 141902 (2005)
57. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Наука, 2001); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Theory of Elasticity* (Oxford: Pergamon Press, 1970)
58. Chang Y-Y et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **228** 47 (2014)
59. Mao W L et al. *Science* **302** 425 (2003)
60. Wang Z et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 13699 (2004)
61. Dub S N et al. *J. Superhard Mater.* **39** 88 (2017)
62. Wang Y et al. *Eng. Fract. Mech.* **75** 4978 (2008)
63. Wang Y, Tam P L, Shen Y G *Thin Solid Films* **516** 7641 (2008)
64. Sneddon I N *Proc. Camb. Philos. Soc. Math. Phys. Sci.* **44** 492 (1948)
65. Sneddon I N *Int. J. Eng. Sci.* **3** 47 (1965)
66. Gong J, Wu J, Guang Z J. *Eur. Ceram. Soc.* **19** 2625 (1999)
67. Teter D M *MRS Bull.* **23** 22 (1998)
68. Chung H-Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 261904 (2008)
69. Gilman J J *J. Appl. Phys.* **46** 5110 (1975)
70. Gilman J J *J. Appl. Phys.* **39** 6086 (1968)
71. Siethoff H *Appl. Phys. Lett.* **65** 174 (1994)
72. Siethoff H *J. Appl. Phys.* **87** 3301 (2000)
73. Tse J S, Klug D D, Gao F *Phys. Rev. B* **73** 140102(R) (2006)
74. Jhi S-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 3348 (2001)
75. Yamakov V et al. *Nat. Mater.* **1** 45 (2002)
76. Sumiya H, Irifune T *J. Mater. Res.* **22** 2345 (2007)
77. Ohfuji H et al. *Phys. Chem. Miner.* **39** 543 (2012)
78. Isobe F et al. *J. Nanomater.* **2013** 380165 (2013)
79. Irifune T, Sumiya H *Comprehensive Hard Mater.* **3** 173 (2014)
80. Irifune T, Isobe F, Shinmei T *Phys. Earth Planet. Inter.* **228** 255 (2014)
81. Yan C et al. *Phys. Status Solidi A* **201** R25 (2004)
82. Tian Y et al. *Nature* **493** 385 (2013)
83. Huang Q et al. *Nature* **510** 250 (2014)
84. Xu B, Tian Y *Sci. China Mater.* **58** 132 (2015)
85. Xu B, Tian Y *Acta Phys. Sinica* **66** 036201 (2017)
86. Tian Y, in *Book of Abstracts of AIRAPT 26th Conf., Beijing, China* (Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017) p. 109
87. Wang C, Jin Z M, in *Book of Abstracts of Intern. Conf. on the Earth's Deep Interior, Wuhan, China* (Wuhan: Wuhan Univ., 2016)
88. Yang B et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 42804 (2018)
89. Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L *Nature* **502** E1 (2013)
90. Tian Y et al. *Nature* **502** E2 (2013)
91. Novikov A P, Частное сообщение (2018)
92. Banerjee A et al. *Science* **360** 300 (2018)
93. Lehmann V, Gösele U *Appl. Phys. Lett.* **58** 856 (1991)
94. Tsu R, Shen H, Dutta M *Appl. Phys. Lett.* **60** 112 (1992)
95. van Buuren T et al. *Appl. Phys. Lett.* **63** 2911 (1993)
96. Wilcoxon J P, Samara G A, Provencio P N *Phys. Rev. B* **60** 2704 (1999)
97. Wang Y, Herron N *Phys. Rev. B* **42** 7253 (1990)
98. Raty J-Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 037401 (2003)
99. Chang Y K et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 5377 (1999)
100. Halperin W P *Rev. Mod. Phys.* **58** 533 (1986)
101. Эфрос Ал Л, Эфрос Ал Л *ФТТ* **16** 1209 (1982); Efros Al L, Efros A L *Sov. Phys. Semicond.* **16** 772 (1982)
102. Lippens P E, Lannoo M *Phys. Rev. B* **39** 10935 (1989)
103. Kayanuma Y *Phys. Rev. B* **38** 9797 (1988)
104. Mizel A, Cohen M L *Phys. Rev. B* **56** 6737 (1997)
105. Грязнов В Г, Капрелов А М, Романов А Е *Письма в ЖТФ* **15** (2) 55 (1989); Gryaznov V G, Kaprelov A M, Romanov A E *Tech. Phys. Lett.* **15** 39 (1989)
106. Khvostantsev L G, Tsiok O B, Ustinov I V, Brazhkin V V *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **54** 1 (2016)

Ultrahard nanomaterials: myths and reality

V.V. Brazhkin

Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: brazhkin@hphi.troitsk.ru

The last 25 years has witnessed a wealth of publications on the creation of carbon materials whose compression bulk modulus and hardness are much higher than those of diamond. This review presents a critical analysis of these studies. Three groups of myths that have emerged lately are discussed. The first is related to the possibility of creating materials whose bulk moduli are significantly higher than those of diamond. The second group is devoted to 'experimentally measured' values of hardness, much higher than that of diamond. The third includes alleged 'theoretical' grounds for a several-fold (!) increase in the hardness of covalent substances due to the effects of quantum confinement. It is shown that materials whose elastic moduli significantly exceed those of diamond cannot in principle be produced under normal conditions. Issues surrounding the quantitative measurement of hardness are discussed; it is noted that the creation of obstacles to the movement of dislocations in nanomaterials may allow a 20–40% increase in the effective measured hardness of ultrahard materials. It is emphasized that alternative hypothetical approaches to increase hardness, for example, due to quantum confinement, actually have no physical grounds whatsoever. The highest mechanical characteristics of diamond are associated with reliably established physical laws, and any assertions regarding possible obtainment of materials whose elastic characteristics or hardness are several times greater than those of diamond may not be regarded as reliable to any extent or even science-based.

Keywords: elastic moduli, hardness, carbon materials, nanostructures, quantum confinement

PACS numbers: **62.20** – x, **62.20**.Qp

Bibliography — 106 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (6) 561 – 584 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038635>

Received 18 April 2019, revised 17 July 2019

Physics – Uspekhi **63** (6) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.07.038635>