

Термическая стабильность наноматериалов

Р.А.Андреевский

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 514-3244

Рассмотрены основные процессы и явления (рост зерен, фазовые превращения, релаксация, диффузия и др.) в наноматериалах, подвергнутых термическому воздействию. Проанализированы и обобщены экспериментальная информация и теоретические представления о термической стабильности наноматериалов. Обращено внимание на нерешенные вопросы.

Библиография — 152 ссылки.

Оглавление

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 967 |
| II. Основные типы, структура и общая характеристика наноматериалов | 968 |
| III. Основные процессы в наноматериалах при термическом воздействии | 970 |
| IV. Другие аспекты стабильности наноструктур | 977 |
| V. Заключение | 978 |

I. Введение

В настоящее время концепция наноматериалов (НМ), значительный импульс к развитию, которой был дан в работах¹⁻³, получила большое распространение. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что уже в течение многих лет по проблемам наноматериалов регулярно проводятся представительные Всероссийские и международные конференции и семинары, они также активно обсуждаются на симпозиумах американского Общества исследования материалов (MRS) и Института продвинутых исследований НАТО (NATO ASI); опубликованы монографии, сборники и обзоры (см., например,⁴⁻²⁴).

Главный акцент в работах¹⁻³ сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в НМ. Свойства твердых тел при наличии таких поверхностей можно существенно изменять как за счет модификации структуры и электронного строения, так и в результате новых возможностей легирования независимо от типа связи, размерных факторов и др. При размере зерен или кристаллитов (L) в несколько нанометров доля поверхностей раздела в общем объеме материала будет не менее ~50%. Это значение приблизительно оценено из отношения $3s/L$, где s — ширина приграничной области; 50%-ная доля при разумном значении $s \approx 1$ нм достигается при $L \approx 6$ нм. Глайтером с соавт.¹⁻³ предложен метод получения НМ, заключающийся в изготовлении ультрадисперсных порошков путем испарения — конденсации и их последующем *in situ* компактировании при высоких давлениях. Этим методом получали дискообразные образцы диаметром 10–20 мм

и высотой до 0.1–0.5 мм. Исключение контакта высокодисперсных порошков с окружающей средой крайне важно при получении высокочистых образцов (хотя последние обычно содержат до 10–20% остаточной пористости). Однако это вначале не принималось во внимание и было источником некоторых ошибочных суждений (см., например,²¹).

Рассматриваемый метод получения НМ был взят на вооружение исследователями во многих странах мира, прежде всего в США (группа Зигела в Аргонской Национальной лаборатории²⁵ и научные коллективы в ряде университетов), и процесс накопления информации о свойствах НМ начал развиваться лавинообразно.

Отечественными исследователями проблемы изучения свойств консолидированных НМ впервые обсуждались на первой Всесоюзной конференции по физикохимии ультрадисперсных систем, проходившей в 1984 г.[†] В одной из первых работ по НМ, опубликованной в 1983 г.,²⁷ показано, что при консолидации ультрадисперсных порошков никеля при высоких давлениях и умеренных температурах можно получить НМ с размером кристаллитов на уровне ~60 нм, твердость которого многократно превышает твердость обычного поликристаллического никеля. К сожалению, публикации^{26, 27} прошли практически незамеченными как отечественными, так и зарубежными специалистами. Между тем независимо от результатов работ¹⁻³ и в дополнение к ним данные исследования²⁷ демонстрируют разумность известного соотношения Холла–Петча, связывающего прочность (твердость) с размером зерна ($H \sim L^{-1/2}$) в наноразмерном интервале, и целесообразность расширения последнего для НМ. В настоящее время максимальное значение L принимается равным ~100 нм.^{17, 20, 21}

С учетом небольших размеров кристаллитов НМ (и соответственно многочисленных поверхностей раздела), понятна важность изучения эволюции наноструктуры, сопровождающейся изменением свойств НМ при термических и других воздействиях. Естественно, что эти вопросы интерес-

Р.А.Андреевский. Доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории специального неорганического синтеза ИПХФ РАН. Телефон: (096) 522-3577, e-mail: aag@icp.ac.ru
Область научных интересов: наноструктурное материаловедение, физика и химия твердого тела.

Дата поступления 4 апреля 2002 г.

† Сборник трудов этой конференции вышел только в 1987 г.²⁶

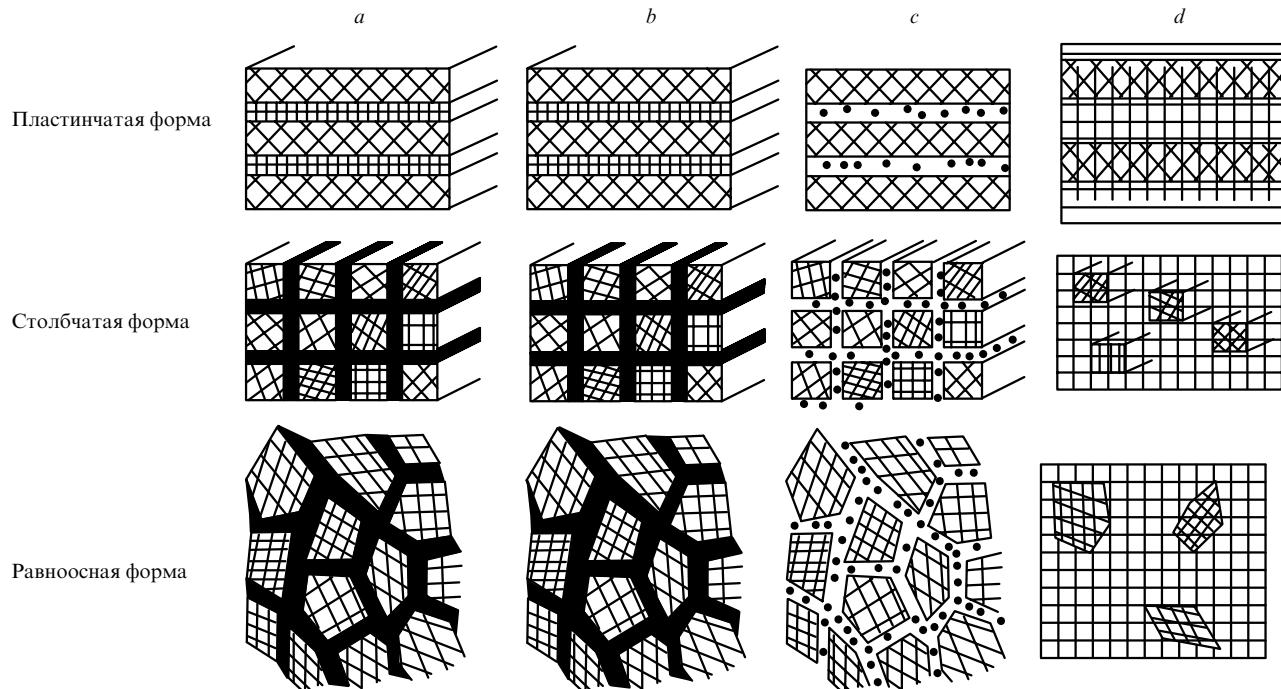


Рис. 1. Схематическое изображение однофазных (a) и многофазных НМ со статистическим (b, c) и матричным (d) распределением структурных составляющих.²²
b — идентичные границы; c — неидентичные границы.

суют исследователей; в ряде статей, обзоров и монографий рассмотрены разные аспекты проблемы стабильности НМ (см., например,^{14, 18, 20–22, 28–31}), однако в целом она все же представляется недостаточно изученной.

С учетом областей применения можно выделить следующие основные функциональные типы НМ, для которых роль термической стабильности особенно существенна: инструментальные материалы и материалы для высокотемпературных узлов трения; термические и диффузионные барьерные компоненты; высокотемпературные полупроводники, катализаторы, сенсоры; пористые, эмиссионные и фильтровые компоненты; жаропрочные материалы разных типов. Знание закономерностей термостабильности важно также для технологии производства НМ. В частности, при поиске оптимальных условий сверхпластичности, разработке режи-

мов контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, плазменного напыленияnanoструктурных покрытий и высокоэнергетических методов консолидации ультрадисперсных порошков специалисты должны учитывать условия сохранения nanoструктуры. Изложенное выше определяет как теоретический, так и практический интерес к вопросам термической стабильности НМ.

II. Основные типы, структура и общая характеристика наноматериалов

Понятие о НМ, введенное в работах^{1–3} преимущественно на примере металлоподобных материалов, к настоящему времени значительно расширилось. Спустя двадцать лет автор обзора²² уже рассматривает, кроме этих объектов, более

Таблица 1. Основные методы получения консолидированных НМ.

| Метод получения | Основные разновидности | Объекты |
|--|---|------------------------------|
| Порошковая технология | Метод Глейтера (газофазное осаждение и компактирование) Электроразрядное спекание Горячая обработка давлением Высокие статические и динамические давления при обычных и высоких температурах | Элементы, сплавы, соединения |
| Интенсивная пластическая деформация | Равноканальное угловое прессование Деформация кручением при высоких давлениях Обработка давлением многослойных композитов Фазовый наклеп | Металлы и сплавы |
| Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния | Обычные и высокие давления | Аморфные вещества |
| Пленочная технология | Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) Физическое осаждение из газовой фазы (PVD) Электроосаждение Золь-гель-технология | Элементы, сплавы, соединения |

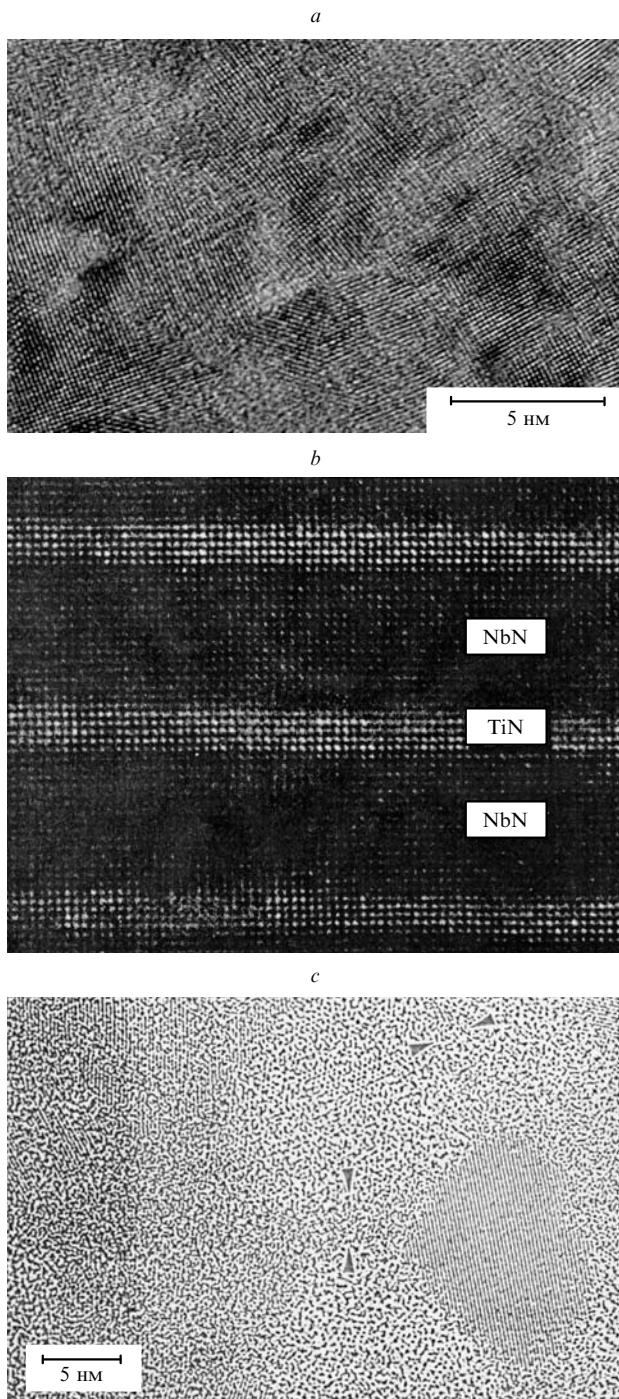


Рис. 2. Микрофотографии структуры НМ: *a* — пленка Ti(N,B), полученная магнетронным распылением;³² *b* — многослойная пленка TiN/NbN, полученная магнетронным распылением (суммарная толщина индивидуальных монослоев — 4.6 нм);³³ *c* — магнитный сплав «Finemet», полученный кристаллизацией из аморфного состояния с последующим отжигом при 500°C (*t* = 1 ч); стрелками обозначены границы зерен.³⁴

широкий спектр НМ — полупроводники, полимеры, алмазо-подобные и супрамолекулярные структуры, биоматериалы. К этому еще можно добавить керамику, катализаторы, нанопористые материалы и большое число наноуглеродных и вообще нанотрубуллярных структур, область исследования которых стремительно расширяется.

Перечисленные НМ получены разными методами и для них характерно разнообразие типов микроструктуры. В табл. 1 и на рис. 1 приведены такие сведения для консоли-

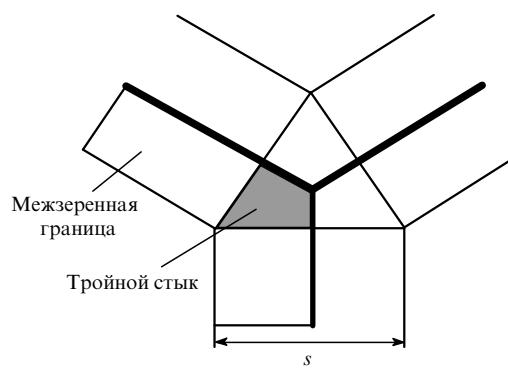


Рис. 3. Схема тройного стыка, образованного зернами в виде тетраэдрических додекаэдров.

дированных и неполимерных НМ.^{21,22} Классификация по составу, распределению и форме структурных составляющих предполагает три категории структурных форм (пластиначатая, столбчатая и равноосная) и четыре разновидности по химическому составу и распределению компонентов: однофазные, статистические многофазные композиции с идентичными и неидентичными границами (т.е. учитывается возможность сегрегаций) и матричные композиции. Структурных типов может быть больше за счет смешанных вариантов, наличия пористости и т.п. Следует также принимать во внимание и условность классификации методов изготовления, поскольку границы между отдельными технологическими приемами часто размыты. При сравнении термической стабильности разных НМ нужно иметь в виду, что отмеченное разнообразие методов изготовления и типов макро- и микроструктуры влияет на поведение НМ при нагреве.

Наиболее распространеными из структурных типов являются однофазные и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные (так называемые сверхрешетки) структуры; причем последние особенно характерны для пленок. На рис. 2 приведены примеры некоторых типичных структур. Для установления структуры НМ особенно эффективен метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.^{32–34} Обращает на себя внимание различие в структуре и толщине границ для НМ, полученных разными методами (см., например, рис. 2, *a* и 2, *c*). Относительно природы границ в НМ существуют различные мнения (см., например,²¹), однако ясно, что разнообразие методов получения накладывает отпечаток и на природу поверхностей раздела. При исследовании наноструктуры также широко используют рентгеновские методы, позволяющие оценивать анизотропию размеров зерен и получать информацию об искажениях структуры (особенно детально это сделано на примере влияния отжига на наноструктуру ртутила³⁵).

Очевидно, что подавляющее большинство НМ, за исключением супрамолекулярных структур (на что впервые обращено внимание в обзоре²²), по своей природе неравновесны. Удаление системы от равновесия обусловлено несколькими факторами, среди которых для НМ особенно характерно обилие поверхностей раздела (межзеренные и межфазные границы, а также тройные стыки), что обуславливает появление избыточной свободной поверхностной энергии. На рис. 3 представлена схема тройного стыка, а на рис. 4 — зависимость общей доли поверхностей раздела, долей собственно межзеренных границ и тройных стыков от размера зерен.[‡]

[‡] Согласно оценкам авторов статьи³⁶, общая доля поверхностей раздела составляет $V_1 = 1 - [(L-s)/L]^3 \sim 3s/L$, доля собственно межзеренных границ $V_2 = [3s(L-s)^2]/L^3$ и соответственно доля тройных стыков $V_3 = V_1 - V_2$.

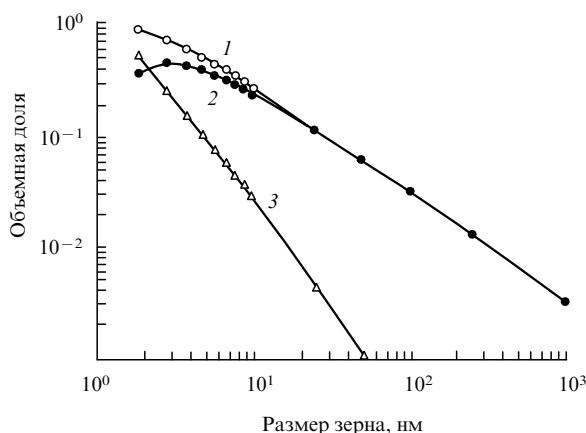


Рис. 4. Влияние размера зерен на общую долю поверхностей раздела (1), на доли межзеренных границ (2) и тройных стыков (3) (ширина границы 1 нм).³⁶

Как отмечалось выше, эти доли при размерах зерен менее 5–6 нм значительны и, соответственно, избыточная свободная поверхностная энергия также довольно велика; возрастает и доля пограничных сегрегаций.

Отметим, что сами по себе значения межфазной и граничной поверхностной энергии могут отличаться от таковых для обычных крупнокристаллических материалов, однако надежные опытные данные малочисленны (см., например,²¹). Примечательно, что во многих работах отмечено наличие в практически беспористых НМ свободного объема. Например, такой объем был зафиксирован в денситометрических измерениях нанокристаллических образцов никеля³⁷ и золота³⁸ (табл. 2), а также в исследованиях аннигиляции позитронов в палладии.³⁹ Одна из возможных составляющих свободного объема — несплошности межзеренных границ.

В структуре НМ часто присутствуют неравновесные фазы, поэтому диаграммы фазовых равновесий могут значительно изменяться. В наноматериалах, полученных с использованием пленочных технологий и высокоэнергетических воздействий (статические и динамические высокие давления, интенсивная пластическая деформация и др. (см. табл. 1)), неизбежно наличие остаточных напряжений и дефектов кристаллического строения, что также сказывается на их энергетическом состоянии.

Таким образом, при термическом воздействии, в силовых полях, при облучении, во время длительной эксплуатации даже при обычных температурах в НМ имеют место рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; явления распада и образования фаз, аморфизации, спекания и запыления нанопор (нанокапилляров). Исследованием перечисленных процессов давно занимаются специалисты в области материаловедения, физики и химии твердого тела. Например, в монографии⁴⁰ обобщены теоретические представления об устойчивости коллоидов и тонких пленок. Однако механизмы многих из этих процессов применительно

к НМ изучены недостаточно. Дифференцировать и оценить их роль пока трудно, но интегрально почти все упомянутые выше явления существенно сказываются на свойствах и эксплуатационных характеристиках НМ. В предельном случае возможна деградация НМ, хотя часто для стабилизации свойств НМ полезна их дополнительная термическая обработка.

III. Основные процессы в наноматериалах при термическом воздействии

1. Рост зерен

а. Экспериментальные данные

Экспериментальные зависимости, иллюстрирующие влияние температуры и длительности отжига на рост зерен в НМ различных типов, приведены на рис. 5–12. Отметим общие закономерности, установленные на основе приведенных данных и других результатов изучения роста зерен в нанокристаллических объектах.

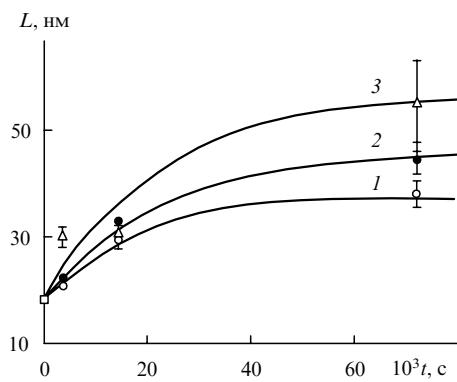


Рис. 5. Кинетика роста зерен нанокристаллической меди, полученной при трении скольжения.⁴¹
Т, К: 1 — 575, 2 — 625, 3 — 675.

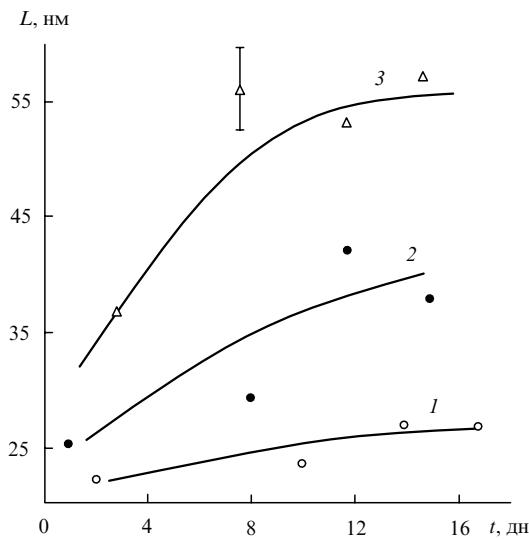


Рис. 6. Кинетика роста зерен нанокристаллической меди, полученной компактированием в вакууме ультрадисперсного порошка.⁴²
Пористость, %: 1 — 7, 2 — 4, 3 — 3; T = 298 К.

Таблица 2. Плотность нанокристаллических образцов никеля³⁷ и золота³⁸ (γ_t — теоретическая плотность).

| Образец | Метод получения | L, нм | γ_t , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | γ , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ |
|---------|-----------------------------|------------|--|--|
| Никель | Импульсное электроосаждение | 11 ± 1 | 8.897 | 8.34 ± 0.02 |
| Золото | Магнетронное распыление | 18 ± 2 | 19.299 | 8.32 ± 0.02 |

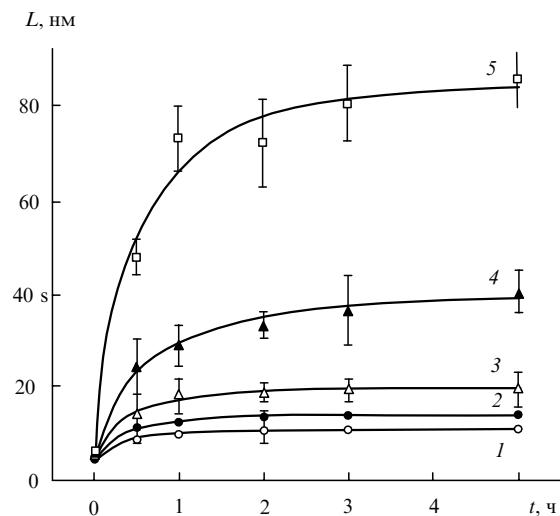


Рис. 7. Кинетика роста нанозерен при отжиге порошков RuAl, полученных механосинтезом.⁴³
 T, K : 1 — 873, 2 — 973, 3 — 1073, 4 — 1173, 5 — 1273.

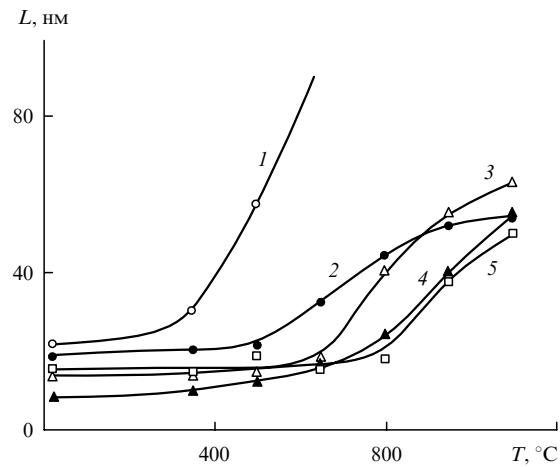


Рис. 8. Влияние температуры ($t = 1$ ч) на рост нанозерен в порошках железа (1) и его сплавов с алюминием (2–5), полученных механосинтезом при аттриторном размоле в азоте (1–4) и в аргоне (5) при низких температурах.⁴⁴
Содержание алюминия в сплаве, мас. %: 2 — 2.6; 3 — 10; 4 — 10 (более длительный размол); 5 — 10.

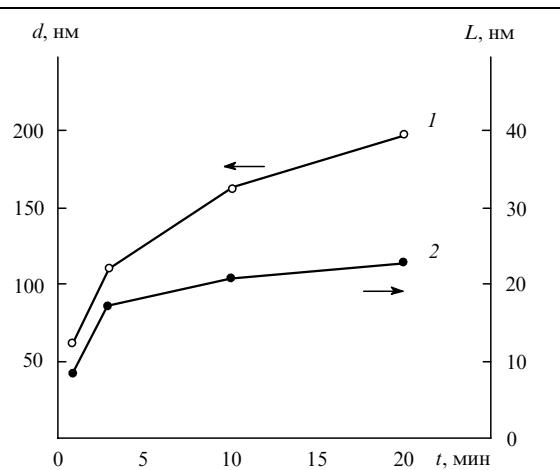


Рис. 9. Влияние длительности осаждения из раствора $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{NCSNH}_2 + (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} + \text{NH}_4\text{OH})$ при 75°C на толщину пленки CdS (1) и размер кристаллитов (2).⁴⁵

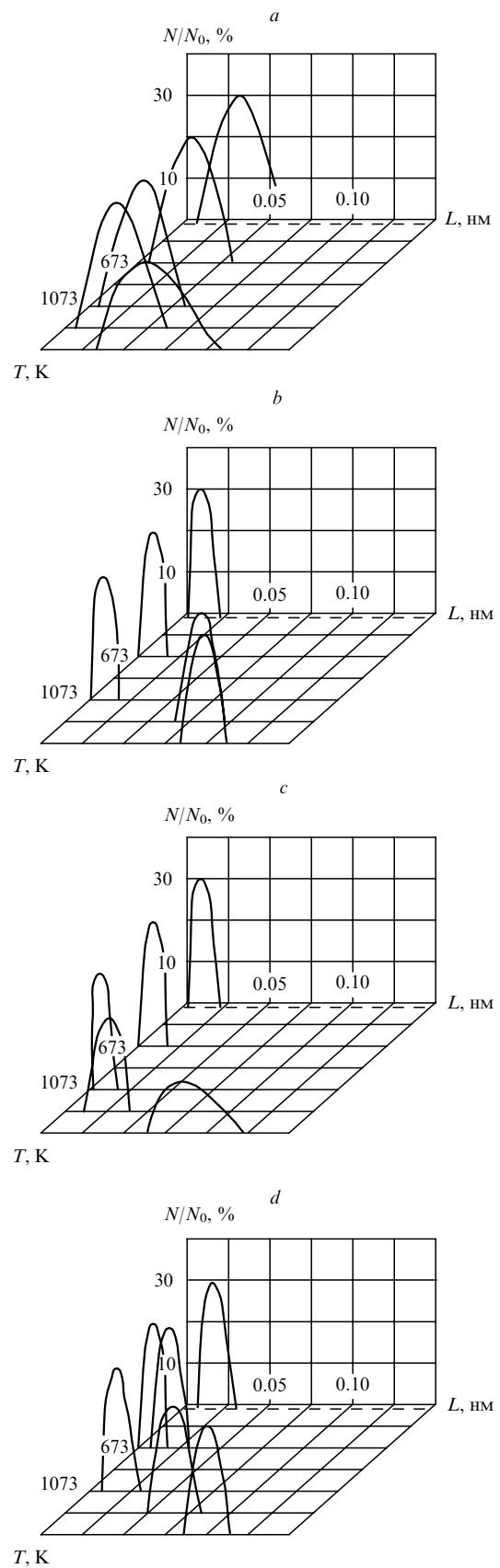


Рис. 10. Статистические распределения кристаллитов по размерам в пленках ZrN (a, b), 20-слойной пленке ZrN + TiN (c) и легированной пленке (Zr,Ti)N (d), подвергнутых отжигу при различных температурах.⁴⁶
Толщина пленки, мкм: a, c — 2, b — 0.1, d — 1.

1. Для исходных и отожженных образцов остаются практически неизменными логнормальные или нормальные распределения зерен по размерам. В многочисленных кинетических исследованиях получены разнообразные результаты. Например, степенной закон роста зерен в общем случае выполняется (см. рис. 5), но отдать предпочтение соотношению типа $L^2 \sim t$ или другим ($L^{1;3;4} \sim t$) часто бывает довольно трудно.⁴¹ По результатам опытов (изотермический отжиг) для нанокристаллов NbAl₃, полученных механическим легированием,⁴⁷ и сплавов Fe₃₃Zr₆₇ и (Fe,Co)₃₃Zr₆₇, полученных кристаллизацией из аморфного состояния,⁴⁸ найдено соотношение $L^3 \sim t$. Значение показателя степени n может зависеть не только от объектов исследования, но и от интервала температур ($1/n = 0.05 - 0.5$).^{20,22} При исследовании кинетики роста нанозерен при отжиге порошков мономагнида рутения установлено хорошее соответствие опытных данных следующему выражению:

$$\frac{L^2(t) - L_{\max}^2}{L^2(0) - L_{\max}^2} = \exp\left(-\frac{2qt}{L_{\max}^2}\right), \quad (1)$$

где индексы t и 0 относятся к текущему и начальному моментам времени, L_{\max} — максимальный размер зерен при данной температуре отжига, определяемый факторами, ограничивающими рост зерен (например, пограничными выделениями) (см. рис. 7), q — кинетическая константа.⁴³

При исследовании роста зерен ($L_0 \sim 8$ нм) в железных порошках, обработанных в высоконеэнергетическом аттриторе и отожженных при 350–600°C в динамическом вакууме ($\sim 10^{-3}$ Па, длительность отжига от 5 мин до 142 ч), найдена зависимость показателя степени от температуры и выявлено соответствие опытных кинетических данных как зависимости типа $\sim t^n$, так и соотношению типа (1).²⁹

2. Продолжительные выдержки НМ даже при комнатной температуре сопровождаются ростом зерен.^{22,42,49,50} Этот так называемый аномальный рост зерен наблюдается, если распределение зерен по размерам неоднородно (в таких случаях большие зерна являются зародышами для аномального роста).²² Значения энергии активации роста зерен в НМ и зернограничной диффузии близки.^{21,22} Измерения в широком интервале температур показали увеличение энергии активации роста границ с повышением температуры; например, для нанокристаллов RuAl в интервалах 873–1073, 1073–1173 и 1073–1273 К значения энергии активации составили 39, ~ 72 и 213.5 кДж·моль⁻¹ соответственно. Такую зависимость можно объяснить прогрессирующими влиянием температуры пограничных сегрегаций на замедление роста зерен.⁴³ Энергия активации роста зерен в железе при низких температурах составляет 125 кДж·моль⁻¹ (что близко к энергии активации граничной самодиффузии в железе), а для более высоких температур — 248 кДж·моль⁻¹ (что примерно соответствует энергии активации объемной самодиффузии).²⁹ Такие результаты можно объяснить различными механизмами роста в низко- и высокотемпературном интервалах.

3. Низкотемпературный размол сплавов Fe–Al снижает склонность полученных НМ к рекристаллизации, что связывают с образованием тонких частиц FeAl₂O₄ и пограничных сегрегаций (см. рис. 8). Температуры начала активного роста зерен в основном коррелируют с температурами плавления. Если есть примеси внедрения (кислород, азот и др.) и в системе образуются оксиды и нитриды, то рост зерен начинается при более высоких температурах. Это подтверждено на системах Ag–O,⁴⁹ Ti–N,⁵⁰ Mo–N.⁵¹ На примере двухфазных наносистем Cu–Ag и TiN–Si₃N₄ показана их термостабильность.^{49,52}

4. В пленочных образцах размер кристаллитов гораздо меньше толщины пленки, но коррелирует с последней (см.

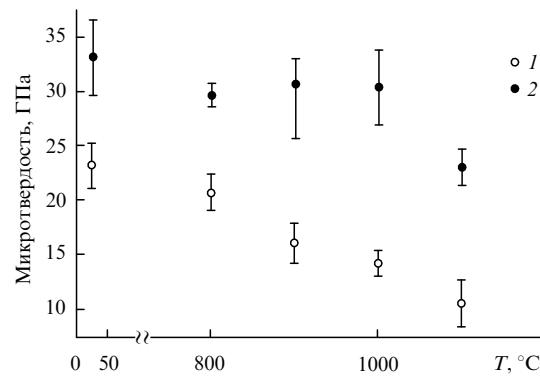


Рис. 11. Изменение микротвердости многослойных пленок TiN/AlN после отжига в атмосфере аргона в течение 2 ч.⁵³ Суммарная толщина индивидуальных слоев TiN и AlN 16 (1) и 2.9 нм (2); общая толщина пленки — 300 нм.

рис. 9, 10). Уменьшение толщины пленки способствует росту зерен (см. рис. 10); в многослойных пленках с уменьшением толщины слоев термическая стабильность повышается (рис. 11).⁵³

5. В нескольких работах (см., например,^{21,22,53,54}) отмечено, что термическая стабильность зерен возрастает при уменьшении их размеров.

6. Рост зерен наряду с изменением таких параметров структуры как микроискажения, степень порядка и т.п. сопровождается также изменением физико-механических свойств НМ (рис. 12).¹⁸

Отмеченные особенности были установлены с использованием электронно-микроскопических, дифракционных и калориметрических методов.

6. Модели и теоретические представления

Проблема сохраненияnanoструктуры НМ была предметом рассмотрения в нескольких исследованиях и обзорах (см., например,^{20–22,28,30,31,50–56}). Считается, что наличие нано- и микропор, пограничных сегрегаций, двух- или многофазных nanoструктур, уменьшение зернограничной поверхностной энергии, образование пересыщенных твердых растворов, соответствующая морфология зерен и однородность их распределения по размерам — это основные факторы, способствующие созданию термически стабильных НМ. Явление стагнации роста зерен в нанокристаллических пленках и ультрадисперсных порошках рассмотрено в работе⁵⁷.

Исследованиям в области изучения границ зерен и вообще границ раздела посвящено множество публикаций (в том числе и монографий, см., например,^{58–62}). Однако специфика нанообъектов в них практически не затронута. В последнее время авторами ряда работ (см., например,^{21,22,28,63–69}) с использованием методов молекулярной динамики рассчитаны структуры межзеренных границ и спрогнозированы свойства НМ, а также вероятность генерации вакансий при движении границ. В частности, было показано, что однокомпонентные НМ можно моделировать двухфазными моделями (тело зерна и межзеренные границы). При оценке свойств, мало зависящих от структуры, такой подход дал удовлетворительные результаты.^{21,22} Вклад тройных стыков в избыточную энергию НМ оказался довольно весомым.⁶⁷

Моделирование методами молекулярной динамики оказалось также полезным для подтверждения генерации вакансий при движении межзеренных границ.⁶⁶ Этот процесс связан с ликвидацией свободного объема в виде несплошнос-

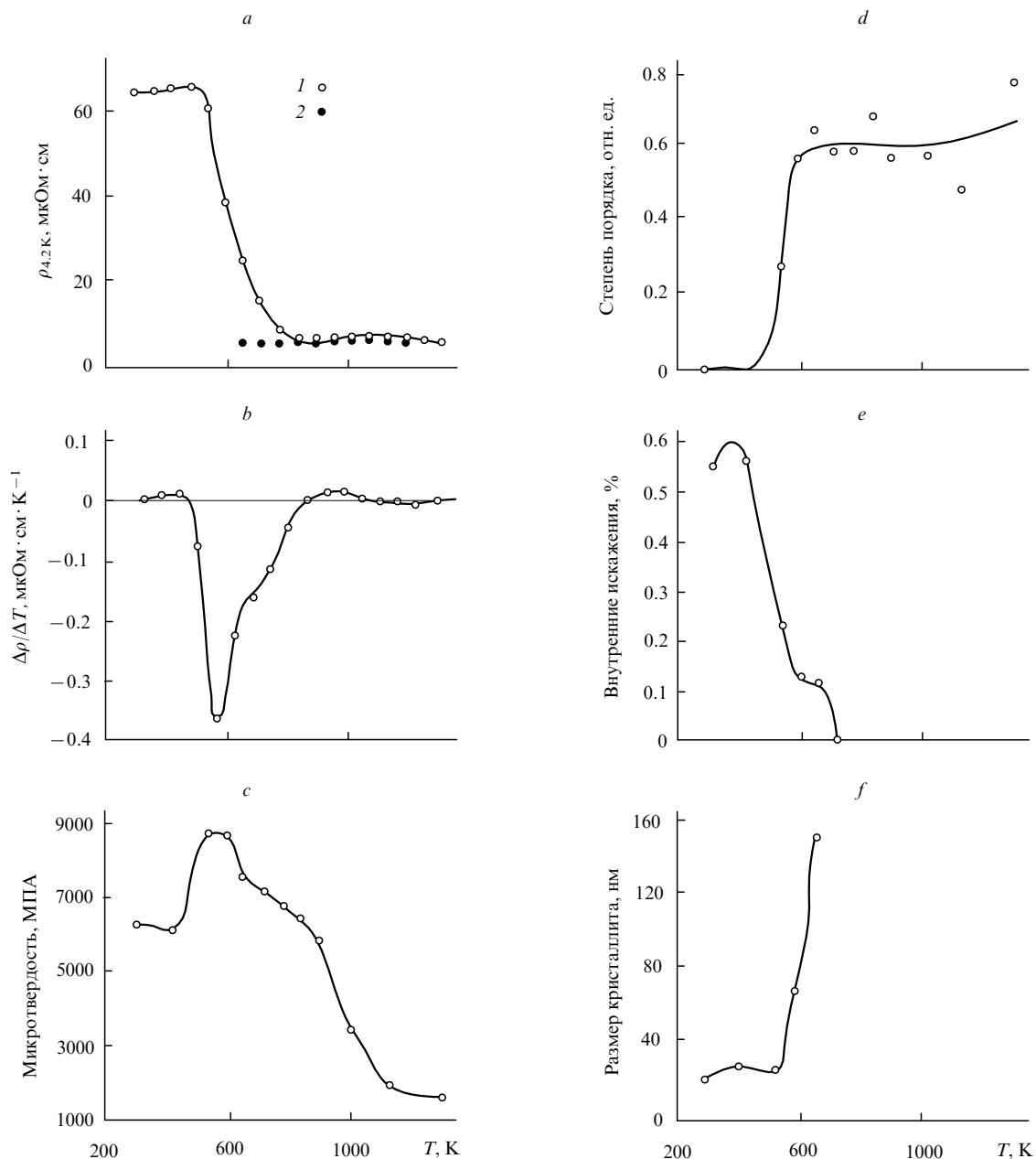


Рис. 12. Влияние температуры отжига на электрическое сопротивление при 4.2 К $\rho_{4.2\text{ K}}$ (a) при повышении (1) и снижении (2) температуры; температурный градиент $\Delta\rho/\Delta T$ (b); микротвердость (c); степень порядка (d), внутренние искажения (e); размер кристаллита (f) нанокристаллического Ni_3Al .¹⁸

тей на поверхностях раздела; «вспрыскивание» вакансий внутрь тела зерен должно приводить к повышению свободной энергии системы и затруднению движения границ. Экспериментально повышение концентрации вакансий при рекристаллизации ультрадисперсных порошков зафиксировано методом позитронно-аннигиляционного анализа.⁶⁸

Получено следующее соотношение для критического размера кристаллитов:^{69, 70}

$$\frac{L_c}{2} = \left[24NkTZ(\beta sd)^2 \frac{m}{D} \right]^{1/3}, \quad (2)$$

где N — число атомов в единице объема; k — постоянная Больцмана; Z — координационное число; β — избыточный относительный свободный объем межзеренных границ; d —

расстояние между источниками и стоками для вакансий; m — подвижность границы; D — коэффициент самодиффузии. При $L_0 < L_c$ избыточные вакансии тормозят движение межзеренных границ, при $L_0 > L_c$ рост зерен происходит обычным путем, например, в соответствии с законом ($L^2 \sim t$). Если число дислокаций как стоков для вакансий невелико, то в качестве стоков выступают в основном границы зерен или поверхности пленок. В этом случае

$$\frac{L_c}{2} = 24NkTZ(\beta s)^2 \frac{m}{D}, \quad (3)$$

где $L_c/2 \approx d$. Например, для алюминия ($m = 2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^4 \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 273 \text{ K}$; $D = 1.3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$)

значение L_c составляет ~ 100 нм, т.е. типичное значение для структуры НМ.⁷⁰

При использовании соотношения (2) (или (3)) следует иметь в виду оценки характерных размеров зерен в НМ, сделанные в работе⁷¹. В кристаллитах размером менее L^*

$$L^* = \frac{\alpha Eb}{2\tau_{PN}}, \quad (4)$$

где α — коэффициент, зависящий от геометрии дислокаций и изменяющийся в пределах 0.1–10, E — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, τ_{PN} — напряжение Пайерлса–Набарро, существование дислокаций маловероятно. Например, для линейных краевых дислокаций значения L^* (нм) в некоторых металлах⁷¹ и в нитриде титана³² следующие:

| Cu | Al | Ni | Fe | TiN |
|----|----|----|----|----------|
| 25 | 10 | 10 | 2 | ~ 1 |

При $L_c < L^*$ следует использовать соотношение (2), при $L_c > L^*$ разумнее применять формулу (3). Однако и в том, и в другом случае нужно иметь в виду оценочный характер этих соотношений.

Еще один интересный вывод относительно роли тройных стыков сделан при исследовании движения межзеренных границ. Тройные стыки можно рассматривать как своеобразные примеси на границах, но их роль существенна главным образом при невысоких температурах. На примере цинка и алюминия показано,^{72–74} что скорость движения межзеренных границ с тройными стыками меньше скорости движения межзеренных границ без стыков при низких температурах. Это обусловлено разной энергией активации движения таких границ. При повышении температуры происходит инверсия: границы со стыками оказываются более подвижными и рост зерен контролируется движением собственно межзеренных границ. Для цинка чистотой 99.995% верхняя температура превалирующего влияния тройных стыков составила $\sim 380^\circ\text{C}$ (границы наклона в системе $\langle 10\bar{1}0 \rangle$) и $\sim 430^\circ\text{C}$ (границы наклона в системе $\langle 10\bar{2}0 \rangle$). Для алюминия чистотой 99.999% такие температуры оказались равными $\sim 400^\circ\text{C}$ (границы наклона в системе $\langle 11\bar{1} \rangle$) и $\sim 510^\circ\text{C}$ (границы наклона в системе $\langle 110 \rangle$).

Задерживающая роль тройных стыков должна возрасти с уменьшением размеров зерна (см. рис. 4). Анализ изменения площади двумерных зерен показал, что если учитывать роль тройных стыков, то скорость движения межзеренных границ будет пропорциональна периметру зерна, но ее зависимость от топологических параметров будет более сложной⁸ (см.⁷⁵). Однако общие закономерности смены механизма влияния тройных стыков на рост зерен и температурные области реализации этих механизмов еще недостаточно изучены.

При исследовании роста зерен в металлических пленках оказался плодотворным также термодинамический подход с учетом растягивающих напряжений.⁷⁶ Оценки показали, что благодаря движению границ и инжекции вакансий внутрь зерен создаются условия, при которых рекристаллизация термодинамически невыгодна и рост зерен тормозится. Инкубационный период зависит от размера зерен (или расстояния между стоками) и температуры

$$t_{\text{ink}} = \frac{(\beta s d)^2 N k T}{\gamma D L_0 c_{\text{eq}}}, \quad (5)$$

⁸ Число тройных стыков на одно зерно (m); при $m = 6$ имеет место равновесная форма зерен, при $m < 6$ мелкие зерна исчезают, при $m > 6$ крупные зерна растут (случай аномального роста).

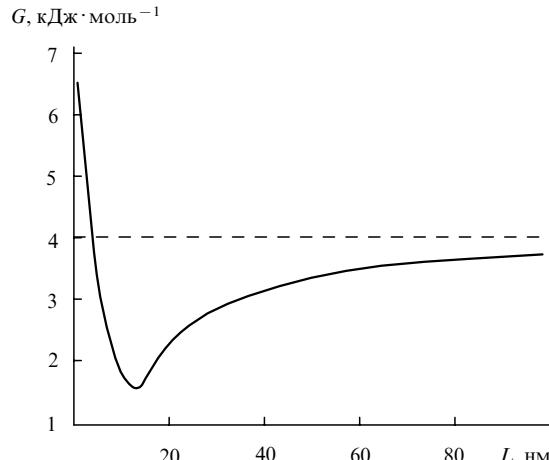


Рис. 13. Изменение свободной энергии Гиббса для бинарного наноструктурного сплава со средней концентрацией 5 ат.-% при $T = 600$ К в зависимости от размера кристаллита (для обычного поликристалла $G = 4$ кДж·моль⁻¹).⁷⁷

где γ — зернограничная поверхностная энергия, L_0 — начальный размер зерна, c_{eq} — равновесная концентрация вакансий. Например, при $T/T_M \approx 0.3$ и $L_0 = d \approx 10$ нм значение t_{ink} составит $\sim 10^7$ с, т.е. ~ 150 сут, что из общих соображений представляется разумным, хотя и несколько завышенным. Следует иметь в виду оценочный характер соотношений (2)–(5), а также то, что остаточные напряжения в нанокристаллических пленках могут быть не только растягивающими, но и сжимающими.

Термодинамические аспекты исследования сегрегационных эффектов и пересыщенных фаз были предметом рассмотрения в нескольких работах (см., например,^{21, 22, 28, 56, 77, 78}). Закономерности адсорбции на межкристаллитных границах начали изучать давно. В монографии⁵⁹ отмечено, что термодинамическая теория, рассматривавшая межфазные поверхности как индивидуальную фазу, была предложена А.А.Жуховицким еще в 1944 г. В этой же работе приведены термодинамические соотношения, определяющие активность компонента в приграничном слое как функцию его объемной концентрации. Хорошо известны также работы В.И.Архарова, в которых основное внимание уделено роли пограничных сегрегаций в формировании свойств металлических сплавов.

Общие вопросы термодинамики пограничных сегрегаций в металлических и керамических сплавах рассмотрены в работе⁷⁹, а применительно к НМ — в публикациях^{55, 56, 77, 78, 80}. В этих исследованиях получен важный результат: расчеты, проведенные в различных приближениях (Лэнгмюра–Мак Лина и Фаулера–Гуггенгейма), показали, что свободная энергия Гиббса (G) изменяется немонотонно[¶] в зависимости от размера кристаллитов, причем минимум G лежит в наноразмерном интервале (рис. 13). Следовательно, при температурном росте легированных нанокристаллов могут возникать ситуации, когда дальнейшее увеличение размера зерен становится термодинамически невыгодным.

На примере нанокристаллических никелевых сплавов с небольшим содержанием фосфора (2–5 ат.-%) отмечена возможность кристаллизации Ni_3P за счет пограничных сегрегаций (рис. 14).^{56, 82} В работах^{55, 83} установлено, что в процессе отжига палладий–циркониевых сплавов (размер зерен

[¶] Попутно укажем, что отмеченная немонотонность коррелирует с представлениями⁸¹ об особых точках как отражении топологических переходов в нанокристаллическом состоянии.

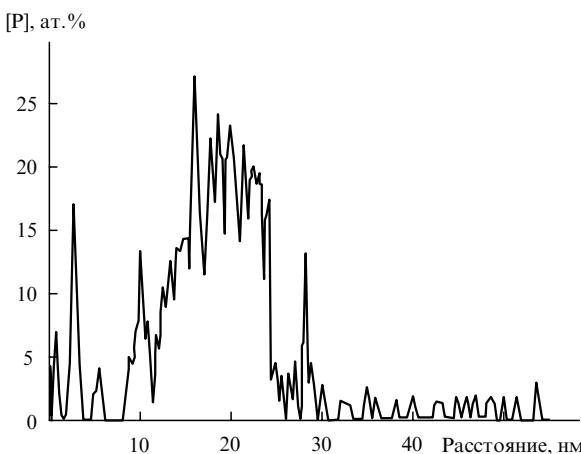


Рис. 14. Концентрационный профиль фосфора в тройном стыке сплава никеля с фосфором (3.6 ат.-%P) после нагрева до 400°C со скоростью 5 град·мин⁻¹ (см.⁸²). Сплав, содержащий 25 ат.-% P, соответствует фосфиду никеля (Ni₃P).

10–25 нм) происходит обогащение межзеренных границ цирконием.^{55,83} Причем в сплаве Pd₉₀Zr₁₀ после отжига при 350°C размер зерен увеличивался, а в сплаве Pd₈₀Zr₂₀ этого не наблюдалось даже после отжига при 500°C, что связывают с большим обогащением межзеренных границ цирконием в этом сплаве. Последнее установлено по изменению периода решетки.

При экспериментальном исследовании пограничных сегрегаций в НМ используют уникальную аналитическую аппаратуру (типа атомного томографа, атомного силового микроскопа), а также современные методы исследования (например, спектроскопию энергетических потерь электронов и др.).⁸² Интересные особенности сегрегации железа в нанокристаллических железо-иттриевых сплавах прослежены в работах^{14,28}.

Возможность кристаллизации на границах соединений за счет притока поверхностно-активных элементов теоретически рассмотрена в работе⁸⁴, в которой отмечено задерживающее влияние частиц (так называемый эффект пиннинга) и указано на малую вероятность полной остановки движения границ. Тем не менее стабилизацию роста нанозерен наблюдали многие исследователи (например, при отжиге порошков RuAl (см. рис. 7), железа и алюминия после их размола в аттиторе^{29,43,85}). Очевидно, чтобы учесть многочисленные факторы, регламентирующие эволюцию ансамблей зерен (такие как движение границ, диффузионная сегрегация, кристаллизация фаз,⁸⁴ инъекция вакансий движущимися зернами, возможная релаксация остаточных напряжений, размерные эффекты применительно к межзеренной поверхности энергии и интегральной свободной энергии (см. рис. 13) и др.), необходимо многостороннее компьютерное моделирование основных процессов при термическом воздействии на НМ. Одна из попыток моделирования части из этих факторов методом Монте-Карло предпринята в работе⁸⁶.

2. Фазовые превращения

Наличие в НМ нанокристаллической структуры, пересыщенных твердых растворов и необычных кристаллических фаз обусловлено неравновесными условиями получения НМ.

Экспериментальные и теоретические исследования термической стабильности этих объектов немногочисленны, хотя термодинамические характеристики и особенности

фазовых диаграмм применительно к наночастицам были предметом исследования многих авторов (см., например,^{87–89}). Однако фазовые переходы в консолидированных НМ (размытость, сдвиги и т.д.) систематически не изучали.

В ряде исследований предприняты попытки оценочных расчетов диаграмм состояния с учетом дисперсности компонентов (см., например,^{87,90–93}). На основе выражений для парциальных свободных энергий системы в жидком и в твердом состоянии (с учетом для последнего избыточной компоненты граничной поверхностной энергии) в простейшем приближении регулярных растворов получены соотношения, отражающие влияние дисперсности компонентов, например, на снижение эвтектической температуры ΔT_E :

$$\Delta T_E = \frac{\Delta G_2}{R \ln x}, \quad (6)$$

$$\Delta T_E = \frac{\Delta G_2}{R \ln x_E - \Delta S_{M2}}, \quad (7)$$

$$\Delta T_E = \frac{\Delta G_1}{R \ln [(1 - x_E)/(1 - x)] - \Delta S_{M1}}, \quad (8)$$

где G_i — вклад избыточной граничной поверхностной энергии в расчете на 1 моль, $\Delta G_i = 6V_i\sigma_i/L_i$ (V_i — мольный объем), σ_i — зернограничное поверхностное натяжение, x и x_E — концентрации предельной растворимости и эвтектики; ΔS_{Mi} — энтропия плавления.⁹²

Эти соотношения равнозначны, их практическое применение зависит от наличия конкретных данных для компонентов 1 и 2.

Из выражений (6)–(8) следует размерная зависимость типа $\Delta T_E \sim 1/L$. В табл. 3 и 4 приведены рассчитанные значения ΔT_E и T_E для систем TiC–TiB₂, TiN–TiB₂ и TiN–AlN. Видно, что ощущимое снижение T_E может начаться при размерах дисперсного компонента в несколько десятков нанометров, хотя, конечно, следует помнить об оценочном характере расчетов. Более сложные приближения не позволяют довести оценки «до числа». Для определения областей растворимости на фазовых диаграммах не хватает термодинамической информации.

Фазовая стабильность в многослойных пленках с использованием различных статистико-термодинамических подходов рассмотрена в работах^{94,95}.

Наличие метастабильных структур особенно характерно для НМ, полученных механосинтезом, а также с использованием пленочных технологий. Образование пересыщенных твердых растворов и соединений зафиксировано в системах Fe–Cu, Fe–Ni, Fe–Ti, Fe–Al, W–Cu, Ni–Al, TiN–TiB₂, TiN–AlN и др.^{14,44,50,95–104} При детальном исследовании систем Fe–Cu и Fe–Ni (размер кристаллитов 3–50 нм)^{96,98,99,104} обнаружено существенное увеличение растворимости компонентов друг в друге; отмечено, что если растворение железа в меди повышает термическую

Таблица 3. Значение ΔT_E (К) в псевдобинарных системах TiC(TiN)–TiB₂ и TiB₂–TiC(TiN) при разной дисперсности одного из компонентов.⁹²

| L , нм | TiC(TiN)–TiB ₂ | TiB ₂ –TiC(TiN) |
|----------|---------------------------|----------------------------|
| 200 | ~45 | ~35 |
| 100 | ~90 | ~70 |
| 20 | ~450 | ~350 |
| 10 | ~900 | ~700 |

Примечание. В поликристаллическом состоянии для системы TiC–TiB₂ значение T_E равно 2790 К; для системы TiN–TiB₂ — 2870 К.

Таблица 4. Значения T_E для псевдобинарной системы TiN–AlN при разной дисперсности компонентов (для макродисперсных образцов $T_E = 2715$ К).⁹¹

| Дисперсный компонент | L , нм | T_E |
|----------------------|----------|-------|
| TiN | 200 | 2660 |
| | 100 | 2610 |
| | 20 | 2160 |
| AlN | 200 | 2710 |
| | 100 | 2690 |
| | 20 | 2565 |
| TiN, AlN | 200 | 2650 |
| | 100 | 2590 |
| | 20 | 2110 |

стабильность, то обратный процесс практически не сказывается на изменении параметров роста зерен; установлено, что двухфазные композиции Fe + Cu менее термически стабильны, чем однофазные.

В многослойных пленках (сверхрешетках) вследствие эпитаксии часто вместо гексагональных формируются кубические структуры (например, нитриды алюминия и ниобия со структурой NaCl в совокупности с кубическими нитридами титана и циркония;^{30,50} титан с ГЦК-структурой в многослойных титаналюминиевых пленках¹⁰⁵).

При магнетронном напылении с использованием как однофазных, так и двухфазных мишеней TiB₂ + (0, 25, 50, 75 и 100%) TiN при невысоких температурах осаждения (~ 150 °С) удалось синтезировать однофазныеnanoструктурные боридонитридные пленки следующего состава: Ti(B_{0.73}N_{0.2}O_{0.05}C_{0.02})_{1.56} и Ti(B_{0.56}N_{0.29}O_{0.05}C_{0.1})_{1.32} с гексагональной структурой, а также Ti(B_{0.34}N_{0.49}O_{0.12}C_{0.05})_{1.49} и Ti(N_{0.6}O_{0.2}C_{0.2})_{1.58} с кубической структурой. Формулы составов получены на основании оже-анализа. Судя по этим формулам, все синтезированные пленки были существенно нестехиометрическими, поскольку в равновесном состоянии области гомогенности диборида и нитрида титана иные (TiB_{1.89–2.0} и TiN_{0.7–1.2}). Вместе с тем растворимость в пленках элементов внедрения довольно значительна, поэтому на диаграмме состояния системы TiB₂–TiN появляются весьма широкие области гомогенности.^{102,103} Равновесная диаграмма состояния псевдобинарной системы TiB₂–TiN (см. табл. 3) имеет эвтектический характер; взаимная растворимость компонентов в этой системе очень низкая. Аналогичная ситуация имеет место и в системах TiN–AlN и NbN–AlN. Если равновесная растворимость Al в TiN при 1000 °С составляет ~ 2 ат. %, то кубическая эквивалентная фаза (Ti,Al)N наблюдается в nanoструктурных пленках даже при комнатной температуре.³⁰ Таким образом, характер диаграмм состояния нанокристаллических систем[†] и области гомогенности индивидуальных соединений существенно меняются.

Исследование влияния отжига при 700 и 1000 °С ($t = 15$ мин) на структуру пленок Ti(B,N) не выявило явлений распада: пленки оставались однофазными, размер зерен в них менялся незначительно (табл. 5).¹⁰⁶ Некоторое изменение микротвердости будет обсуждено ниже.

Обширное исследование влияния отжига в интервале температур от 850 до 1000 °С на структуру, состав и химическую связь в плазмохимических пленках SiCN выполнено авторами работы¹⁰⁸. С привлечением методов электронной

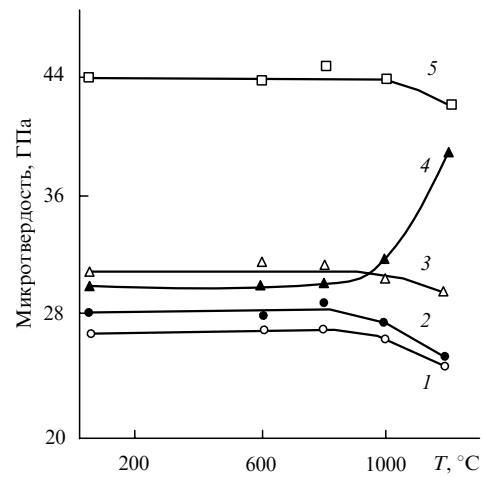


Рис. 15. Влияние температуры отжига на микротвердость монослойных ZrN (1) и TiN (2), 10-слойных ZrN/TiN (3), легированных (Zr,Ti)N (4) и 20-слойных ZrN/TiN (5) пленок.¹¹⁰

микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также с учетом результатов изучения инфракрасных, рамановских и фотозелектронных спектров пленок было показано, что высокотемпературный отжиг приводит к уменьшению аморфной матрицы и образованию удлиненных ориентированных нанокристаллов α -Si₃N₄ (в аморфной матрице исходных пленок были зафиксированы кристаллиты размером 2–3 нм).

Интересные примеры спинодального распада nanoструктурных твердых растворов TiN–ZrN и TiN–AlN описаны в работах^{30,50,109,110}. По зависимостям, представленным на рис. 15, можно проследить влияние температуры отжига на изменение микротвердости пленок индивидуальных нитридов титана и циркония, а также многослойных (TiN–ZrN) и легированных ((Ti,Zr)N) пленок.¹¹⁰ Видно, что начиная с $T > 1000$ °С, для легированных пленок с увеличением температуры отжига характерен рост микротвердости, обусловленный выделениями ультрадисперсных продуктов спинодального распада. Такие пленки — пример своеобразного «интеллектуального» материала, свойства которого в процессе эксплуатации могут не только не ухудшаться, а даже в определенной мере улучшаться.

При отжиге нанокомпозиции (Ti,Al)N–Si₃N₄ при различных температурах обнаружен максимум микротвердости и минимум размера зерен при 800 °С, что также следует отнести за счет спинодального распада фазы (Ti,Al)N; значительный спад микротвердости и рост размера кристаллитов наблюдался после отжига при 1200 °С ($t = 30$ мин в среде 90 об. % N₂ + 10 об. % H₂).¹¹¹

Нанокристаллическая кубическая фаза (Ti,Al)N характеризуется высокой устойчивостью к окислению.^{103,112} Поэтому неслучайно в промышленных и полупромышленных многослойных сверхтвёрдых нитридных пленках один из слоев на основе (Ti,Al)N является неизменным.¹¹³

3. Релаксация и диффузия

Анализ релаксационных процессов в нанокристаллических соединениях проведен автором обзора¹¹⁴; диффузионные процессы в нитридных пленках охарактеризованы в работе³⁰. Так, если НМ получен, например, интенсивной пластической деформацией или закалкой из паров и является неупорядоченным твердым раствором, то повышение температуры приводит к восстановлению ближнего порядка, установлению дальнего порядка и росту зерен. Такие законо-

[†] В отличие от равновесных диаграмм состояния для обычных поликристаллических объектов, применительно к нанокристаллическим системам уместно говорить о квазиравновесных диаграммах, имея в виду их лабильность и возможность изменения во времени.

Таблица 5. Влияние отжига на средний размер кристаллитов (L , нм) и микротвердость (H_M , ГПа)^a боридонитридных пленок.¹⁰⁶

| Мишень | Исходная пленка | | $T_0 = 700^\circ\text{C}$ | | $T_0 = 1000^\circ\text{C}$ | |
|---------------------------|-----------------|-------|---------------------------|-------|----------------------------|-------|
| | L | H_M | L | H_M | L | H_M |
| TiB ₂ | 3–5 | 41–46 | н/о | 40–46 | н/о | 35–39 |
| TiB ₂ + 25%TiN | 2.3 ± 1.1 | 40–46 | 4.4 ± 1.4 | 40–45 | н/о | 32–38 |
| TiB ₂ + 50%TiN | 2.9 ± 1.1 | 46–52 | 3.7 ± 1.2 | 47–54 | 3.4 ± 1.9 | 38–45 |
| TiB ₂ + 75%TiN | 5.4 ± 4.0 | 53–59 | 8.1 ± 4.4 | 52–58 | 7.9 ± 3.8 | 32–42 |
| TiN | 9.9 ± 8.8 | 36–40 | 13.0 ± 6.6 | 38–42 | 10.2 ± 7.0 | 33–40 |

^a Значения H_M приведены с учетом процедуры,¹⁰⁷ позволяющей в значительной степени исключить влияние подложки и толщины пленок, т.е. в данном случае H_M — это микротвердость собственно пленок.

мерности прослежены на примере интерметаллида Ni₃Al в калориметрических опытах.^{114, 115} Правда, при использовании дифференциальных калориметров не всегда удается зафиксировать процессы, связанные с релаксацией внутренних микронапряжений при низкотемпературном отжиге. Релаксация остаточных напряжений может быть обнаружена при рентгеноструктурных исследованиях по сужению линий и их расщеплению на дублеты. Считается, что релаксация предшествует росту зерен.¹¹⁴ Возвращаясь к анализу данных табл. 5, можно отметить, что некоторое уменьшение микротвердости при отжиге боридонитридных пленок, вероятно, можно связать именно с релаксацией остаточных сжимающих напряжений, когда размер зерен менялся незначительно.

Остаточные напряжения вnanoструктурных нитридных и других пленках, обусловленные различиями коэффициентов линейного термического расширения и упругих свойств в системе пленка–подложка или в многослойных пленках, могут быть довольно значительными. Например, в нитридных пленках остаточные сжимающие напряжения могут достигать 10 ГПа и их вклад в создание препятствий для движения дислокаций и трещин (и соответственно в повышение твердости) может быть заметным.³⁰ Процессы релаксации напряжений, состоящие в миграции, перераспределении и аннигиляции разного рода дефектов, а также зернограничного проскальзывания носят, как известно, диффузионный характер. Энергия активации релаксации напряжений (E , кДж·атом⁻¹) и температурные интервалы этого процесса для пленок некоторых тугоплавких соединений следующие:³⁰

| Соединение | TiN | TiN | Ti(C,N) | CrN |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 400–900 | 250–430 | 450–900 | 240–670 |
| $E, \text{кДж}\cdot\text{атом}^{-1}$ | ~200 | ~120 | 200–400 | 200–300 |

По абсолютной величине приведенные значения E близки к энергиям активации самодиффузии азота в нитридах (скоро граничной, чем объемной).¹¹⁶ При сравнении релаксации остаточных напряжений в нитриде и карбонитриде титана показано, что одинаковый уровень сжимающих напряжений в пленках карбонитрида достигается при температурах на ~200°C более высоких, чем в TiN, поэтому и высокотемпературная твердость Ti(C,N) более высокая.³⁰

Подробное обсуждение релаксационных процессов и эволюции nanoструктур в металлах, сплавах и интерметаллидах (Fe, Cu, Ni; сплавы Al, Fe, Cu; Ni₃Al (см. рис. 12)), подвергнутых интенсивной пластической деформации, проведено в монографии¹⁸. Однако в целом механизм релаксации напряжений в НМ до конца не изучен.

Информация о гетеродиффузионных процессах важна при анализе термостабильности многослойных пленок. Исследование взаимной диффузии в монокристаллических многослойных пленках TiN/NbN (суммарная толщина инди-

видуальных слоев 4.4 и 12.3 нм при общей толщине ~1 мкм; изотермические выдержки при 750–875°C, неизотермический нагрев до 1200°C) выявило преимущественную диффузию титана.¹¹⁷ Найдена энергия активации (Q , кДж на 1 атом) для различных температурных интервалов:^{30, 117}

| $T, ^\circ\text{C}$ | < 830 | 830–875 | 885–930 |
|---------------------|-------|---------|---------|
| Q | 115 | 250 | 430 |

Последнее значение Q близко к энергии активации самодиффузии атомов металла в карбидах и нитридах переходных металлов.¹¹⁶ Оценочные расчеты показали,¹¹⁷ что продолжительность гомогенизации в многослойных пленках TiN/NbN и, соответственно, ресурс работы этой нанокомпозиции с толщиной индивидуальных слоев ~2 нм при 750°C составляет ~10 ч, а при 850°C — ~2 ч. Для изучения гетеродиффузии в многослойных пленках необходимо применять прецизионные рентгеноструктурные и электронно-микроскопические методики, а также нужно использовать сильные источники, такие как синхротронное излучение. Многообразные возможности рентгеновской дифракции для аттестации пленок In_xGa_{1-x}As с одной квантовой ямой толщиной ~10 нм продемонстрированы в работе¹¹⁸.

При изучении термической стабильности многослойных пленок Mo/NbN (объемно-центрированная кубическая решетка у металла и гранецентрированная кубическая решетка у нитрида) установлено, что образование тетрагональной фазы (Mo,Nb)N начинается после выдержки в течение 3 ч при 1000°C.¹¹⁹

Диффузия кислорода в пленках определяет их стойкость к окислению. Обилие поверхностей раздела в НМ создает предпосылки для значительных кислородных потоков. Особенности окисления nanoструктурных пленок проанализированы в работах^{30, 103, 112, 113, 120}. Существенно повышают стойкость к окислению нитридных пленок добавки хрома и иттрия, «запирающие» межкристаллитные границы.¹¹³ Для аморфных пленок найдены как более низкие характеристики сопротивления окислению (пленки TiN толщиной 800 нм),¹²⁰ так и более высокая окалиностойкость (пленки AlN–TiB₂ и AlN–TiB₂–SiC толщиной 2–3 мкм),¹¹² по сравнению с соответствующими характеристиками кристаллических пленок и массивных образцов того же состава.

IV. Другие аспекты стабильности nanoструктур

Для некоторых типов НМ (например, для нанопористых, нанополупроводниковых и наноуглеродных объектов) исследования термостабильности начались лишь в последние годы (см., например,^{121–126}). Следует отметить также, что вопросы, относящиеся к наночастицам, выше практически не анализировались, поскольку с учетом многоаспектности процессов агломерации и спекания это требует отдельного рас-

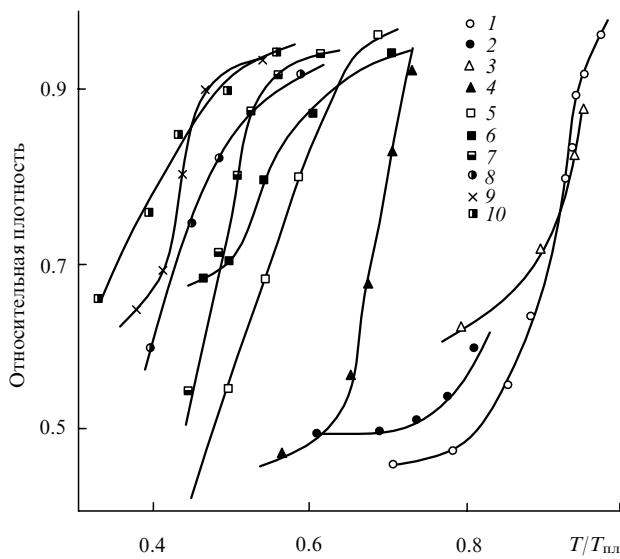


Рис. 16. Температурная зависимость уплотнения при спекании различных ультрадисперсных порошков.¹²⁵

1 — Si, 2 — Si₃N₄, 3 — B, 4 — AlN, 5 — WC, 6 — ZrC, 7 — MgO, 8 — Mo, 9 — CaF₂, 10 — Ni.

смотрения. Отметим только, что закономерности спекания наночастиц и роста зерен в НМ имеют много общего. На рис. 16 приведена температурная зависимость уплотнения при спекании ультрадисперсных порошков металлов и металлоподобных веществ, а также ионных и ковалентных соединений.¹²⁷ Если для металлов, металлоподобных и ионных соединений активное спекание (уплотнение) начинается при гомологических температурах $(0.3-0.5)T_{\text{пл}}$, то порошки ковалентных соединений (B, Si, Si₃N₄) активно спекаются лишь при $T \geq (0.8-0.85)T_{\text{пл}}$, т.е. в существенно более высокотемпературном интервале. Нитрид алюминия как ионно-ковалентное соединение занимает промежуточное положение. Такое различие обусловлено особенностями диффузионной подвижности в объектах с разным типом химической связи. По всей вероятности, и температуры начала активного роста зерен в данных объектах должны находиться в тех же интервалах.

Рассмотренные аспекты термостабильности НМ отнюдь не исчерпывают общую проблему стабильности наноструктур. Например, большое влияние на стабильность НМ оказывают различные поля (силовые, радиационные и др.). В частности, в работе¹²⁸ теоретически рассмотрен рост зерен при сверхпластичной деформации мелкозернистых керамических материалов с учетом дополнительных движущих сил миграции.

Изменения микроструктуры в результате имплантации НМ и их облучения были пока предметом лишь нескольких работ (см., например,¹²⁹⁻¹³¹). Отмечено появление нанокластеров в металлических сплавах (Fe-Ni, Cu-Ni, Fe-Cr и др.) при высоких уровнях радиационных повреждений.¹³² Образование нанокристаллических алмазов ($L = 2-70$ нм) зафиксировано при облучении графита ионами Ar⁺ (флюэнс составлял $\sim 10^{22}$ см⁻²).¹³³ Аморфизацию нанокристаллического оксида циркония под действием облучения высоконергетическими ионами Xe²⁺ и Ne⁺ наблюдали авторы работы¹³¹; в то же время наночастицы золота размером 3 нм после облучения оставались кристаллическими. Следует отметить, что в последнее время интенсивно исследуют НМ на основе ZrO₂ (см., например,^{134, 135}). Поведение облученных НМ — это большое поле для дальнейших исследований.

Следует подчеркнуть, что стабильность НМ во многом зависит от технологии их получения. Высокие давления, режимы спекания с контролируемой скоростью нагрева и многоступенчатое спекание, импульсные режимы электроосаждения, невысокие температуры подложек при осаждении пленок, формирование многофазных структур и пограничных выделений — эти и другие технологические приемы широко используют при получении НМ (см., например,^{24, 31, 52, 136-142}). Однако вопросы сознательного выбора режимов для получения исходных НМ с узким распределением нанокристаллитов по размерам, оптимального содержания примесных и легирующих элементов для снижения зернограничной поверхностной энергии или образования барьерных слоев и многие другие проблемы пока далеки от решения. Не случайно поэтому в японской национальной программе «Нанотехнология материалов» большое внимание уделено разработке НМ с оптимальной структурой и предотвращению явлений аномального роста зерен.¹⁴³

V. Заключение

Переходя к общей оценке состояния исследований в области термической стабильности НМ, хотелось бы подчеркнуть следующее. С одной стороны, имеется довольно много экспериментальных и теоретических доказательств возможностей создания термостабильных НМ; с другой стороны, описаны примеры аномального роста зерен в НМ.

К сожалению, уровень наших знаний пока не позволяет однозначно объяснить многие факты и сравнить эффективность разных методов сохранения наноструктур, не говоря уже о возможностях прогнозов. Отметим, что последние зависят не только от теоретических разработок и наличия надежной экспериментальной информации, но и от общего состояния теории наноструктур. Так, не совсем ясно, до каких размеров зерен (фазовых составляющих) обосновано применение классической термодинамики. Дело в том, что в практику исследования и применения НМ уже входят объекты с размером кристаллитов $\sim 1-2$ нм и менее (см. табл. 5, а также работы^{32, 103, 106, 144-146}). В зерне размером ~ 1 нм нитрида титана с периодом решетки ~ 0.424 нм содержится ~ 8 ($\sim 2^3$) элементарных ячеек, т.е. по существу это кластерно-консолидированный объект (в отличие от кластерно-агрегированных материалов^{16, 147}). В этой связи такие вопросы, как влияние кривизны зернограничной поверхности на ее энергетические параметры, применимость статистико-термодинамических представлений и положений термодинамики необратимых процессов, характер избыточных термодинамических функций, энергетические характеристики тройных стыков и др., пока практически не изучены. Необходим их тщательный анализ для использования в оценочных расчетах. Отметим, что проблемы определения энергетических характеристик поверхностей изолированных кластеров, кластерных агрегатов и коллоидов также находятся в стадии разработки.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰

В долгосрочных американских прогнозах (на 10–15 лет) поступления на мировой рынок нанотехнологической продукции НМ отводится ведущее место — из предполагаемого общего объема в 1 трлн дол. США на долю НМ прогнозируется сумма в 340 млрд.^{151, 152} Понятно, что обоснование работоспособности НМ, включая характеристику их термической стабильности, — одна из главных проблем наноструктурного материаловедения.

Работа выполнена при поддержке программ «Наука ради мира» (SfP 973529) и «Интеграция».

Литература

- H.Gleiter. In: *Deformation of Polycrystals. Proceedings of the 2nd RISO International Symposium on Metallurgy and Materials Science.* (Eds N.Hansen, A.Horsewell, T.Leffers, H.Litholt). RISO National Laboratory, Roskilde, 1981. P. 15
- R.Birringer, H.Gleiter, H.-P.Klein, P.Marquardt. *Phys. Lett. A*, **102**, 365 (1984)
- R.Birringer, U.Herr, H.Gleiter. *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.*, **27**, 43 (1986)
- Nanostruct. Mater.*, Special Issue, **6**, (1–8) (1995)
- Nanostruct. Mater.*, Special Issue, **9**, (1–8) (1997)
- Nanostruct. Mater.*, Special Issue, **12**, (1–8) (1999)
- Scripta Mater.*, Special Issue, **44**, (8–9) (2001)
- Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. (Под ред. Г.Г.Талуца, Н.И.Носковой). УрО РАН, Екатеринбург, 1997
- Структура и свойства нанокристаллических материалов. (Под ред. Г.Г.Талуца, Н.И.Носковой). УрО РАН, Екатеринбург, 1999
- Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник трудов IV Всероссийской конференции. (Под ред. В.Ф.Петрунина). МИФИ, Москва, 1999
- Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник трудов V Всероссийской конференции. (Под ред. В.В.Иванова). УрО РАН, Екатеринбург, 2001
- Surface-Controlled Nanoscale Materials for High-Added-Value Applications.* (Eds K.E.Gonsalves, M.-I.Baraton, R.Singh, H.Hoffmann, J.X.Chen, J.A.Akkara). MRS, Warrendale, PA, 1998
- Nanophase and Nanocomposite Materials III.* (Eds S.Komarneni, J.C.Parker, H.Hahn). MRS, Warrendale, PA, 2000
- Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications.* (Eds A.S.Edelstein, R.C.Kamarata). Institute of Physics, Bristol, 1996
- Nanostructured Materials. Science and Technology.* (Eds G.-M.Chow, N.I.Noskova). Kluwer Academic, Dordrecht, 1998
- А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Москва, Химия, 2000
- А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нанокристаллические материалы*. Физматлит, Москва, 2000
- Ю.Р.Колобов, Р.З.Валиев, Г.П.Грабовецкая, А.П.Жиляев, Е.Ф.Дударев, К.В.Иванов, М.Б.Иванов, О.А.Кашин, Е.В.Надейкин. *Зернограницкая диффузия и свойства наноструктурных материалов*. Наука, Новосибирск, 2001
- М.Ю.Гуткин, И.А.Овидько. *Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах*. Янус, Санкт-Петербург, 2001
- C.Suryanarayana, C.C.Koch. *Hyperfine Interactions*, **130**, 5 (2000)
- Р.А.Андреевский, А.М.Глазер. *Физика металлов и металловедение*, **88** (1), 50 (1999)
- H.Gleiter. *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000)
- Р.З.Валиев, И.В.Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. Логос, Москва, 2000
- Р.А.Андреевский. *Перспективные материалы*, **6**, 5 (2001)
- R.Siegel, H.Hahn. In *Current Trends in the Physics of Materials*. (Ed. M.Yussoff). World Scientific, Singapore, 1987. P. 403
- Физикохимия ультрадисперсных систем. (Под ред. И.В.Тананаева). Наука, Москва, 1987
- Е.Н.Яковлев, Г.М.Грязнов, В.И.Сербин, В.Н.Лаповок, Л.И.Трусов, В.Я.Ганелин, Е.В.Капитанов, Н.Б.Кухарь, В.Б.Бегоулов. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **4**, 138 (1983)
- J.Weissmuller. In *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*. (Ed. D.L.Bourell). TMS, Warrendale, PA, 1996
- T.R.Malow, C.C.Koch. *Acta Mater.*, **45**, 2177 (1997)
- L.Hultman. *Vacuum*, **57**, 1 (2000)
- R.Cahn. *Materials Today*, Nov/Dec, 13 (2001)
- Р.А.Андреевский, Г.В.Калинников, Д.В.Штанский. *Физика твердого тела*, **42**, 741 (2000)
- J.-E.Sundgren, L.Hultman. In *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. (Ed. Y.Pauleau). Kluwer Academic, Dordrecht, 1995. P. 453
- D.Shindo, K.Hiraga. *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*. Springer-Verlag, Tokyo, 1998
- J.A.Eastman. *J. Appl. Phys.*, **75**, 770 (1994)
- G.Palumbo, U.Erb, K.T.Aust. *Scripta Met. Mater.*, **24**, 1347 (1990)
- T.R.Haasz, K.T.Aust, G.Palumbo, A.M.El-Sherik, U.Erb. *Scripta Met. Mater.*, **32**, 423 (1994)
- H.Tanimoto, Y.Koda, S.Sakai, H.Mizubayashi, E.Kita. *Scripta Mater.*, **44**, 2231 (2001)
- R.Wurschum, S.Gruss, B.Gissibl, H.Natter, R.Hempelmann, H.-E.Schaefer. *Nanostruct. Mater.*, **9**, 615 (1997)
- Б.В.Дерягин. *Теория устойчивости коллоидных систем и тонких пленок*. Наука, Москва, 1986
- S.Ganapathi, D.M.Owen, A.H.Chokshi. *Scripta Met. Mater.*, **25**, 2699 (1991)
- V.Y.Gertsman, R.Birringer. *Scripta Met. Mater.*, **30**, 577 (1994)
- K.W.Liu, F.Mucklich. *Acta Mater.*, **49**, 395 (2001)
- R.J.Perez, H.G.Jiang, C.P.Dogan, E.J.Lavernia. *Met. Mater. Trans. A*, **29**, 2469 (1998)
- J.Lee, T.Tsakalatos. *Nanostruct. Mater.*, **8**, 381 (1997)
- R.A.Andrievski, I.A.Anisimova, V.P.Anisimov, V.P.Makarov, V.P.Popova. *Thin Solid Films*, **261**, 83 (1995)
- K.Isonishi, K.Okazaki. *J. Mater. Sci.*, **28**, 3829 (1993)
- T.Spassov, U.Koster. *J. Mater. Sci.*, **28**, 2789 (1993)
- A.Kumpmann, B.Gunther, H.-D.Kunze. *Mater. Sci. Eng. A*, **168**, 165 (1993)
- Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **66**, 57 (1997)
- Y.Zhu, M.Tang. *Mater. Sci. Eng. A*, **201**, L1 (1995)
- S.Veprek. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2401 (1999)
- D.-G.Kim, T.-Y.Seong, Y.-J.Baik. *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 79 (2002)
- S.Okuda, M.Kobiyama, T.Inami, S.Takamura. *Scripta Mater.*, **44**, 2009 (2001)
- A.Michels, C.E.Krill, H.Ehrhardt, R.Birringer, D.T.Wu. *Acta Mater.*, **47**, 2143 (1999)
- R.Kirchheim. *Acta Mater.*, **50**, 413 (2002)
- R.Dannenberg, E.Stach, J.R.Groza. *J. Mater. Res.*, **16**, 1090 (2001)
- Дж.Мартин, Р.Доэрти. *Стабильность микроструктуры металлических систем*. Атомиздат, Москва, 1978
- Б.С.Бокштейн, Ч.П.Копецкий, Л.С.Швидлерман. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*. Металлургия, Москва, 1986
- О.А.Кайбышев, Р.З.Валиев. *Границы зерен и свойства металлов*. Металлургия, Москва, 1987
- В.М.Иевлев. *Структура поверхностей раздела в пленках металлов*. Металлургия, Москва, 1992
- G.Gottstein, L.S.Shvindlerman. *Grain Boundary Migration in Metals. Thermodynamics, Kinetics, Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1999
- S.R.Philipot, D.Wolf, H.Gleiter. *J. Appl. Phys.*, **78**, 847 (1995)
- I.Detemple, J.Weissmuller, R.Birringer, H.Gleiter. *Scripta Mater.*, **37**, 1685 (1997)
- P.Keblinski, D.Wolf, F.Cleri, S.R.Philipot, H.Gleiter. *MRS Bull.*, **23** (9), 36 (1998)
- M.Upmanyu, D.J.Srolovitz, L.S.Shvindlerman, G.Gottstein. *Interface Sci.*, **6**, 287 (1998)
- A.Caro, H.Van Swygenhoven. *Phys. Rev. B*, **63**, 134101 (2001)
- Л.И.Трусов, В.И.Новиков, Ю.А.Лопухов, В.Н.Лаповок. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. (Под ред. И.В.Тананаева). Наука, Москва, 1987. С. 67
- Y.Estrin, G.Gottstein, L.S.Shvindlerman. *Acta Mater.*, **47**, 3541 (1999)
- Y.Estrin, G.Gottstein, E.Rabkin, L.S.Shvindlerman. *Scripta Mater.*, **43**, 141 (2000)
- V.G.Gryaznov, I.A.Polonsky, A.E.Romanov, L.I.Trusov. *Phys. Rev. B*, **44**, 42 (1991)
- V.G.Sursaeva, G.Gottstein, L.S.Shvindlerman. In *Recrystallization and Grain Growth. Proceedings of the 1st Joint Conference*. (Eds G.Gottstein, D.A.Molodov). Springer-Verlag, Berlin, 2001

73. S.G.Protasova, G.Gottstein, D.A.Molodov, V.G.Sursaeva, L.S.Shvindlerman. *Acta Mater.*, **49**, 2519 (2001)
74. S.Protasova, V.Sursaeva. *Interface Sci.*, **9**, 307 (2002)
75. G.Gottstein, L.S.Shvindlerman. *Acta Mater.*, **50**, 703 (2002)
76. Y.Estrin, G.Gottstein, E.Rabkin, L.S.Shvindlerman. *Acta Mater.*, **49**, 673 (2001)
77. J.Weissmuller. *J. Mater. Res.*, **9**, 4 (1994)
78. Cs.Cserhati, I.A.Szabo, D.L.Beke. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3021 (1998)
79. K.Ishida. *J. Alloys Compd.*, **235**, 244 (1996)
80. S.Swaminarayan, S.Srolowitz. *Acta Metall. Mater.*, **44**, 2067 (1996)
81. О.Б.Неймарк. *Физика металлов и металловедение*, **84** (4), 5 (1997)
82. B.Farber, E.Cadel, A.Menand, G.Schmitz, R.Kirchheim. *Acta Mater.*, **48**, 789 (2000)
83. C.E.Krill, R.Klein, S.Janes, R.Birringer. *Mater. Sci. Forum*, **179 – 181**, 443 (1995)
84. E.Rabkin. *Scripta Mater.*, **42**, 199 (2000)
85. F.Zhou, J.Lee, E.J.Lavernia. *Scripta Mater.*, **44**, 2013 (2001)
86. J.-M.Liu. *Phys. Rev. B*, **58**, 633 (1998)
87. И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, В.Н.Лаповок. *Физические явления в ультрадисперсных средах*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
88. Э.Л.Нагаев. *Успехи физических наук*, **162**, 9, 50 (1992)
89. Ш.Х.Хананов. *Физика металлов и металловедение*, **79** (2), 18 (1995)
90. Л.В.Малюкова, М.А.Гурский, А.Я.Бабенко. *Коллоид. журн.*, **51**, 1126 (1989)
91. Р.А.Андиевский, И.А.Анисимова. *Неорг. материалы*, **27**, 1450 (1991)
92. Р.А.Андиевский. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36** (2), 137 (1991)
93. М.Х.Шоршоров. *Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов*. Наука, Москва, 2001
94. R.Kikuchi, L.-Q.Chen. *Nanostruct. Mater.*, **5**, 257 (1995)
95. S.A.Dregia, R.Banerjee, H.L.Fraser. *Scripta Mater.*, **39**, 217 (1998)
96. J.Eckert, J.C.Holzer, W.L.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **73**, 131 (1993)
97. T.Aboud, B.-Z.Weiss, R.Chaim. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 405 (1995)
98. I.Baker, F.Liu. *Nanostruct. Mater.*, **7**, 13 (1996)
99. J.Y.Huang, Y.D.Yu, Y.K.Wu, H.Q.Ye, Z.F.Dong. *J. Mater. Res.*, **11**, 2717 (1996)
100. B.-L.Huang, R.J.Perez, E.J.Lavernia, M.J.Luton. *Nanostruct. Mater.*, **7**, 67 (1996)
101. С.Д.Калошкин, И.А.Томилин, Е.В.Шелехов. *Физика металлов и металловедение*, **84** (3), 68 (1997)
102. Р.А.Андиевский, Г.В.Калинников, Н.П.Кобелев, Я.М.Сойфер, Д.В.Штанский. *Физика тв. тела*, **39**, 1859 (1997)
103. R.A.Andrievski, G.V.Kalininov. *Surf. Coat. Technol.*, **142 – 144**, 573 (2001)
104. V.V.Tcherdyntsev, S.D.Kaloshkin, I.A.Tomilin, E.V.Shelekhov, Yu.V.Baldokhin. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 139 (1999)
105. D.Van Heerden, D.Josell, D.Shechtman. *Acta Mater.*, **44**, 297 (1996)
106. Р.А.Андиевский, Г.В.Калинников, А.Е.Облезов, Д.В.Штанский. *Докл. АН*, **384**, 36 (2002)
107. B.Jonsson, S.Hogmark. *Thin Solid Films*, **114**, 257 (1984)
108. Н.И.Файнер, Ю.М.Румянцев, М.Л.Косинова. *Химия в интересах устойчивого развития*, **9**, 871 (2001)
109. O.Knotek, A.Barimani. *Thin Solid Films*, **174**, 51 (1989)
110. R.A.Andrievski, I.A.Anisimova, V.P.Anisimov. *Thin Solid State*, **205**, 171 (1991)
111. H.-D.Mannling, D.S.Patil, K.Moto, M.Jilek, S.Veprek. *Surf. Coat. Technol.*, **146 – 147**, 263 (2001)
112. Р.А.Андиевский, В.А.Лавренко, Ж.Демизон, М.Демизон-Брут, Г.В.Калинников, А.Д.Панасюк. *Докл. АН*, **373**, 60 (2000)
113. W.-D.Munz, D.B.Lewis, P.Eh.Hovsepian, C.Schonjahn, A.Ehiasarian, I.J.Smith. *Surf. Eng.*, **17**, 15 (2001)
114. Л.Н.Лариков. *Металлофизика и новейшие технологии*, **19** (1), 19 (1997)
115. S.Surinach, J.Malogelada, M.D.Baro. *Mater. Sci. Eng. A*, **168**, 161 (1993)
116. Р.А.Андиевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Металлургия, Челябинск, 1989
117. C.Engstrom, J.Birch, L.Hultman, C.Lavoie, C.Cabral, J.L.Jordan-Sweet, J.R.A.Carlsson. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2920 (1999)
118. А.М.Афанасьев, М.А.Чуев, Р.М.Имамов, А.А.Ломов. *Кристаллография*, **46**, 781 (2001)
119. C.Engstrom, A.Madan, J.Birch, M.Nastasi, L.Hultman, S.A.Barnet. *J. Mater. Sci.*, **15**, 554 (2000)
120. A.Tarniowy, R.Mania, M.Rekas. *Thin Solid Films*, **311**, 93 (1997)
121. M.W.Anderson, J.R.Agger, N.Hanif, O.Terasaki. *Microporous Mesoporous Mater.*, **48**, 1 (2001)
122. W.Zhang, X.Han, X.Liu, X.Bao. *Microporous Mesoporous Mater.*, **50**, 13 (2001)
123. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
124. S.T.Purcell, P.Vincent, C.Journet, V.T.Bingh. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 105502 (2002)
125. D.S.Zhao, M.Zhao, Q.Jiang. *Diam. Relat. Mater.*, **11**, 234 (2002)
126. N.Y.Jin-Phillipp, K.Du, F.Phillipp, M.Zundel, K.Eberl. *J. Appl. Phys.*, **5**, 3255 (2002)
127. Р.А.Андиевский. *Порошковое материаловедение*. Металлургия, Москва, 1991
128. В.Н.Перевезенцев, О.Э.Пирожникова, В.Н.Чувильдиев. *Неорг. материалы*, **29**, 421 (1993)
129. H.Ohara, A.Nakayama, T.Nomura. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 2609 (1997)
130. A.Perry. *Mater. Sci. Eng. A*, **253**, 310 (1998)
131. A.Meldrum, L.A.Boatner, R.C.Ewing. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 025503 (2002)
132. В.С.Хмелевская, А.В.Накин, В.Г.Малынкин. *Изв. вузов. Физика*, **6**, 33 (2001)
133. Z.Wang, G.Yu, L.Yu, F.Zhu, D.Zhu, H.Xu. *J. Appl. Phys.*, **91**, 3480 (2002)
134. В.Я.Шевченко, О.Л.Хасанов, Г.С.Юрьев, Ю.Ф.Иванов. *Неорг. материалы*, **37**, 1117 (2001)
135. M.Jouanne, J.E.Morhange, M.A.Kanehisa, E.Haro-Poniatowski, G.A.Fuentes, E.Torres, E.Hernandez-Tellez. *Phys. Rev. B*, **64**, 15504 (2001)
136. S.-C.Liao, K.D.Pae, W.E.Mayo. *Nanostruct. Mater.*, **8**, 645 (1997)
137. I.-W.Chen, X.-H.Wang. *Nature (London)*, **404**, 168 (2000)
138. В.С.Уранович, Р.А.Андиевский. В кн. *Наноструктурные материалы. Получение и свойства*. (Под ред. П.А.Витязя). НАН Беларусь, Минск, 2000. С.33
139. А.В.Рагуля. Дис. д-ра техн. наук. ИПМ НАНУ, Киев, 2001
140. W.Buchgraber, R.K.Islamgaliev, Yu.R.Kolobov, N.M.Amirkhanov. In *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*. (Eds T.C.Lowe, R.Z.Valiev). Kluwer Academic, Dordrecht, 2000. P. 267
141. A.Vinogradov, V.Patlan, Y.Suzuki, K.Kitagawa, V.I.Kopylov. *Acta Mater.*, **50**, 1639 (2002)
142. J.Markmann, A.Tschope, R.Birringer. *Acta Mater.*, **50**, 1433 (2002)
143. Y.Yamaguchi, H.Komiyama. *J. Nanoparticle Res.*, **3**, 105 (2001)
144. A.A.Voevodin, J.P.O'Neill, J.S.Zabinski. *Surf. Coat. Technol.*, **116 – 119**, 36 (1999)
145. D.V.Shtansky, K.Kaneko, Y.Ikuhara, E.A.Levashov. *Surf. Coat. Technol.*, **148**, 204 (2001)
146. Д.В.Штанский. Дис. д-ра физ.-мат. наук. МИСИС, Москва, 2001
147. И.П.Суздалев, П.И.Суздалев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
148. Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000)
149. Д.И.Жуховицкий. *Журн. физ. химии*, **75**, 1159 (2001)

150. P.Jena, S.N.Khanna, B.K.Rao. *J. Cluster Sci.*, **12**, 443 (2001)
151. *Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology*.
(Eds M.C.Roco, W.S.Bainbridge). Kluwer Academic, Dordrecht,
2001
152. Р.А.Андреевский, А.В.Хачоян. В кн. *Нанотехнология
в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований*.
(Под ред. М. Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливисатоса). Мир,
Москва, 2002

THERMAL STABILITY OF NANOMATERIALS

R.A.Andrievskii

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)514-3244*

The main processes and phenomena (growth of grains, phase transformations, relaxation, diffusion, etc.) in nanomaterial suggested to thermal treatment are considered. The experimental data and the theoretical statements on the thermal stability of nanomaterials are analysed and generalised. Attention is paid to unresolved problems.

Bibliography — 152 references.

Received 4th April 2002