

УДК 620.18

## Наноматериалы: концепция и современные проблемы

Р. А. Андриевский

*РОСТИСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ АНДРИЕВСКИЙ — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: наноструктурное материаловедение, физика и химия твердого тела.*

142432 Черногловка, Московская обл., ИПХФ РАН, тел./факс (096)522-35-77, E-mail: ara@icp.ac.ru

### К истории концепций наноматериалов

Впервые отчетливо концепция наноматериалов была сформулирована Г. Глейтером [1], который ввел в научный обиход и сам термин (сначала как нанокристаллические материалы [2], потом наноструктурные, а также нанофазные, нанокомпозитные и т. д.). Главный акцент [1–3] был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для существенного изменения свойств твердых тел как путем модификации структуры и электронного строения, так и в результате новых возможностей легирования элементами независимо от их химической природы и атомных размеров. В соответствии с этими принципами размер зерен ( $L$ ) в наноматериалах определялся в интервале нескольких нанометров, т. е. в интервале, когда доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет примерно 50% и более. Эта доля приблизительно оценивается из соотношения  $3s/L$ , где  $s$  — ширина приграничной области; при разумном значении  $s \approx 1$  нм 50%-я доля достигается при  $L = 6$  нм. В работах [1–3] был предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков (УДП) путем испарения—конденсации и последующей *in situ* вакуумной консолидации при высоких давлениях, что обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10–20 мм и толщиной до 0,1–0,5 мм. Исключение контакта высокоактивных ультрадисперсных порошков с окружающей средой было крайне важным для получения высококачественных объектов исследования. Однако они содержали до 10–20% остаточной пористости, что на первых порах не принималось во внимание и было источником некоторых ошибочных суждений.

Метод Глейтера был взят на вооружение во многих странах, прежде всего в США (группа Р. Зигела в Аргоннской Национальной лаборатории [4] и научные коллективы в ряде университетов), и накопление разнообразной информации о свойствах наноматериалов начало развиваться лавинообразно. С 1992 г. регулярно каждые два года проводятся представительные Международные конференции (NANO) [5–8], а ежегодное число симпозиумов, семинаров и т. п. по этой тематике уже составляет несколько десятков.

В нашей стране конференции по наноматериалам также проводятся один раз в два года [9, 10]; каждые три года в Екатеринбурге проходят международные семинары [11, 12]. Кроме того, начиная с 1993 г., в Санкт-Петербурге ежегодно проходят международные симпозиумы «Наноструктуры: физика и технология».

Проблема консолидированных наноматериалов впервые отчетливо анализировалась на 1-й Всесоюзной конференции по физикохимии ультрадисперсных систем в 1984 г., сборник трудов которой вышел только в 1987 г. [13] и за рубежом практически неизвестен. Одна из первых работ в этом направлении, выполненная под руководством В. Н. Лаповка и Л. И. Трусова, была посвящена консолидации ультрадисперсных порошков никеля при высоких давлениях и температурах, что дало возможность сохранить нанокристаллическую структуру ( $L \approx 60$  нм) и сопровождалось многократным повышением твердости по сравнению с обычным поликристаллическим никелем [14]. Эта публикация (1983 г.) осталась незамеченной и также практически не цитируется. Следует отметить, что всестороннее изучение ультрадисперсных сред, в том числе ультрадисперсных порошков, коллоидов, аэрозолей, пленок, кластеров и других малоразмерных объектов, в нашей стране ведется давно и научный задел весьма солиден и значим (см., например, монографии [15–35], многочисленные статьи, обзоры и сборники). В наибольшей степени наши традиции в этой проблематике нашли отражение в присуждении Ж. И. Алферову в 2000 г. Нобелевской премии за работы в области полупроводниковых гетероструктур. Отметим, что работы по молекулярно-лучевой эпитаксии полупроводниковых наногетероструктур начались практически одновременно в СССР, Японии и США в начале 70-х годов [36].

Таким образом, к началу и середине 80-х годов идеи наноматериалов практически витали в атмосфере многих научных коллективов, но судьба распорядилась в пользу приоритета сформулированной в работах [1–3] концепции, которая была весьма убедительно изложена и получила большой резонанс. Не последнюю роль в этом сыграли особенности распространения научной информации в Западном мире и в условиях бывшего СССР.

Основные методы получения консолидированных наноматериалов [37]

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

### Некоторые проблемы наноструктурного материаловедения

За прошедшие почти 20 лет идеи наноструктурного материаловедения и само содержание понятия наноматериалы получили дальнейшее развитие. Кроме традиционных консолидированных наноматериалов, основные методы получения которых представлены в табл. 1, к этим объектам относят также нанополупроводники, нанополимеры, нанопористые материалы, многочисленные углеродные наноструктуры, нанобиоматериалы, супрамолекулярные структуры и катализаторы [37, 38].

В качестве факторов, определяющих свойства наноматериалов, кроме первоначальных посылок, связанных с определяющей ролью границ раздела, отмечаются также размерные эффекты и совпадение размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Считается также, что верхний размерный предел составляет не несколько нанометров, как предполагалось ранее [1–3], а по чисто условным соображениям принимается равным  $\sim 100$  нм. Это связано с тем, что многочисленные исследования выявили значительные и технически интересные изменения физико-механических свойств наноматериалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) в интервале размеров зерен от нескольких нанометров до  $\sim 100$  нм [37, 38]. Изменение свойств в данном случае было обусловлено влиянием размерных эффектов. Так, для пластичных металлов и сплавов переход в нанокристаллическое состояние сопровождается повышением твердости в четыре–шесть раз по сравнению с твердостью обычных поликристаллических объектов, что связывается с влиянием границ зерен как барьеров для распространения дислокационных сдвигов. Для хрупких материалов (нитридов, карбидов, боридов и др.) твердость тоже повышается, но в меньшей степени — в два–три раза. Твердость некоторых наноматериалов [37, 38], приведена в табл. 2.

Следует отметить, что двухфазная модель однокомпонентных наноматериалов (кристаллическая фаза собственно зерен и «фаза» приграничных областей с ра-

зупорядоченной структурой), следующая из представлений [1–3], неплохо описывает некоторые структурно малочувствительные свойства в аддитивном приближении [37], но применительно к проблемам прочности и особенно пластичности имеет пока ограниченное применение, хотя и здесь получены в последнее время обнадеживающие результаты (см. например, [39]).

Исследование размерных эффектов в наноматериалах выявило наличие особых точек на некоторых зависимостях типа свойство–размер зерна. На рис. 1 представлены зависимости твердости ( $H_v$ ) и коэрцитивной

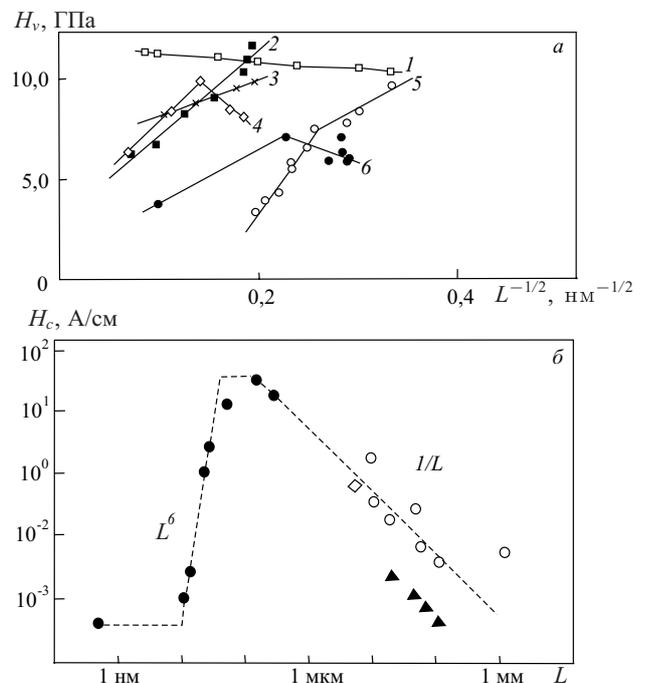


Рис. 1. Зависимость (а) твердости [40] и (б) коэрцитивной силы [41] от размера кристаллитов: 1 — Ni–P; 2 — Fe–Si–B; 3 — Fe–Cu–Si–B; 4 — Fe–Mo–Si–B; 5 — Se( $\times 10$ ); 6 — NiZr<sub>2</sub>

Твердость некоторых наноматериалов, полученных методами компактирования и технологии пленок [37, 38]

| Состав  | Метод изготовления                   | Относительная плотность | Толщина пленки, мкм | Размер зерна, нм | Твердость $H_v$ , ГПа |
|---|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|------------------|-----------------------|
| <i>Компакты</i>                                       |                                      |                         |                     |                  |                       |
| Fe  | Теплое прессование                   | 0,94                    | —                   | 15               | 8                     |
| Fe–63 % TiN   | Динамическое прессование             | 0,92                    | —                   | 12               | 13,5                  |
| Ni–64 % TiN   | То же                                | 0,97                    | —                   | 10               | 13                    |
| Ag–76 % MgO   | Прессование                          | —                       | —                   | 2–50             | 2,5                   |
| Nb <sub>3</sub> Al                                    | Электроразрядное горячее прессование | 0,97                    | —                   | 30               | 18–22                 |
| TiAl  | Горячее изостатическое прессование   | 0,99                    | —                   | 20               | 6                     |
| WC–10 % Co  | Жидкофазное спекание                 | ~ 1,0                   | —                   | ~ 200            | 23,6                  |
| TiN   | Высокие давления и температуры       | 0,98–0,99               | —                   | 30–50            | 29–31                 |
| TiN–50 % TiB <sub>2</sub>                             | То же                                | 0,98–0,99               | —                   | —                | 34                    |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>                        | —"                                   | 0,99                    | —                   | —                | 38                    |
| SiC   | Горячее изостатическое прессование   | 0,97                    | —                   | 70               | 27                    |
| BN  | Спекание в ударных волнах            | 0,96                    | —                   | 25               | 43–80                 |
| Алмаз   | Динамическое прессование             | 0,91                    | —                   | —                | 63–68                 |
| <i>Пленки</i>   |                                      |                         |                     |                  |                       |
| TiN   | Магнетронное напыление               | —                       | 1–2                 | 5–30             | 35–50                 |
| TiB <sub>2</sub>                                      | То же                                | —                       | 1–4                 | 2–8              | 50–70                 |
| Ti(B, N, C) <sub>x</sub>                              | —"                                   | —                       | 5–12                | 1–5              | 60–70                 |
| TiN–Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> –TiSi <sub>2</sub> | Плазма CVD                           | —                       | 3,5                 | 3                | ~ 100                 |
| TiN/VN  | Магнетронное напыление               | —                       | 2,5                 | 2,5              | 54                    |
| TiN/NbN   | Дуговое напыление                    | —                       | 2                   | 10               | 78                    |
| TiN/ZrN   | То же                                | —                       | 2                   | 10               | 70                    |

силы ( $H_c$ ) от размера кристаллитов. Немонотный ход многих из приведенных данных очевиден. Если для твердости, за исключением сплавов Ni–P, левые ветви зависимостей  $H_v = f(L)$  соответствуют известному соотношению Холла–Петча для обычных поликристаллических материалов ( $H_v \approx L^{-1/2}$ ), то начиная с некоторых значений  $L$  (например, для сплава Fe–Mo–Si–В  $L_{\text{крит}} \approx 50$  нм), характер зависимостей меняется вплоть до обратного. Причины такого изменения подробно обсуждены в обзоре [37] и здесь излагаться не будут. Отметим только, что это может быть связано со стесненностью пластической деформации из-за исчерпания дислокаций в нанокристаллах и затрудненностью зернограничного проскальзывания.

Существенно немонотный ход изменения  $H_c$  (см. рис. 1б) объясняется сменой механизма влияния  $L$ . Если правая часть зависимости  $H_c = f(L)$  обусловлена влиянием межзеренных границ как барьеров, препятствующих движению доменов при перемагничивании (здесь теория предсказывает соотношение  $H_c \sim 1/L$ , которое оправдывается для обычных поликристаллических магнитов), то для наноинтервала ведущую роль начинают играть обменные взаимодействия и, согласно теории, соотношение имеет вид  $H_c \sim L^6$ . Наконец, в промежуточной области, когда размер зерна соизмерим с междоменным промежутком, наблюдаются максимальные значения  $H_c$ ; размер зерна играет в данном случае роль своеобразного верхнего порога нанокристаллического состояния [42].

Собственно идея о том, что особые точки на кривых типа свойство–размер зерна могут быть связаны с тем, что размер кристаллитов (толщина пленок) становится соизмеримым с характеристическими размерными параметрами некоторых физических явлений, имеет довольно давнюю историю (см., например, [25, 43, 44]). Теоретически влияние толщины пленок на электрическое сопротивление с учетом длины свободного пробега электронов было рассмотрено Д. Томпсоном еще в начале XX в. (!) [44]. В работах И. М. Лифшица и сотр. в 50-х годах была развита теория осциллирующих термодинамических свойств тонких металлических слоев [45].

«Пленочная» идея была распространена и на ультрадисперсные среды. При этом предлагалось считать, например, размер частиц, соизмеримый с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной какого-либо процесса переноса, началом ультрадисперсного (нанокристаллического) состояния или его верхним размерным пределом [46]. С одной стороны, такое определение делает верхний предел физически прозрачным, но учитывая многочисленность объектов (металлы, сплавы, полупроводники, диэлектрики и т. д.) и разнообразие физических явлений (перенос, деформация и др.), спектр значений  $L_{\text{крит}}$  становится необозримым и трудным для практического использования. Поэтому упомянутый выше верхний предел  $L_{\text{крит}} \sim 100$  нм, хотя и лишен физико-химической подоплеки, но представляется разумным и удоб-

ным в среднем практически для всех наноматериалов. Проблема предельных значений размеров обсуждается также применительно к коллоидам, кластерам и т. д. (см., например [35]).

Дальнейшее выяснение закономерностей проявления роли размерных эффектов в формировании свойств наноматериалов представляется одной из наиболее важных проблем наноструктурного материаловедения. Здесь предстоит преодолеть многочисленные как теоретические, так и экспериментальные трудности, связанные, например, с выявлением энергетических параметров нанозерен и тройных стыков, применимостью статистико-термодинамических представлений и термодинамики необратимых процессов, природой деформации в нанобъектах, их подготовкой и тщательной аттестацией, выделением в чистом виде роли размерных эффектов в связи с возможным влиянием примесей, пограничных сегрегаций, остаточных напряжений и других факторов.

Следует иметь в виду и то, что в настоящее время уже получены многие наноматериалы на основе нитридов и боридов с размером кристаллитов около 1–2 нм и менее (рис. 2) (см., например, [47–51], а также статью Д. В. Штанского в этом номере). Так, для кубического TiN с периодом решетки  $a \approx 0,424$  нм в зерне размером около 1 нм содержится всего лишь примерно 8 ( $2^3$ ) элементарных ячеек, а для гексагонального TiB<sub>2</sub> ( $a \approx 0,3$  нм,  $c \approx 0,32$  нм) около 27 ( $3^3$ ) ячеек. По существу это кластерноконсолидированные объекты (в отличие от кластерноагрегированных (cluster-assembled), межграничные связи у которых слабы и формируются за счет полимерных пленок и т. п.). Размерные эффекты в таких наноструктурах могут сопровождаться квантовыми эффектами, поскольку размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны ( $\lambda_B \sim (m^*E)^{-1/2}$ , где  $m^*$  — эффективная масса электронов;  $E$  — энергия Ферми). Для металлов

$\lambda_B \approx 0,1$ –1 нм, а для полуметаллов и узкозонных полупроводников  $\lambda_B \sim 100$  нм [52]. Как известно, по своим электрофизическим свойствам многие тугоплавкие соединения переходных металлов (карбиды, нитриды, бориды) во многом близки к полуметаллам типа Bi, для пленок которого квантовые размерные эффекты хорошо известны. Поэтому можно ожидать осциллирующего изменения свойств типа проводимости для тугоплавких соединений в нанометровом интервале размеров зерен. Кроме того, наноматериалы с этим размером зерен интересны и для дальнейшего развития идей [1–3].

В этой связи следует также обратить внимание на продемонстрированные недавно возможности влиять на зарядность поверхностей раздела в наноматериалах путем наложения электрических полей [53, 54]. В принципиальном плане показано, что, изменяя зарядность многочисленных межграничных областей, можно влиять на электронную структуру в целом, т. е. на магнитные, оптические, электрические и другие свойства, а также на взаимную растворимость и образование новых фаз. Таким образом, первоначальные концепции [1–3] получают новые интересные импульсы для развития, и выявление роли размерных и квантовых эффектов в модификации свойств наноматериалов также кажется весьма важным.

Практически все типы наноматериалов, за исключением супрамолекулярных [55], в силу условий получения и особенностей структуры являются неравновесными. В самом общем виде удаление от равновесия и соответственно избыточная свободная энергия Гиббса могут быть связаны с характерным для наноматериалов обилием поверхностей раздела (межзеренные и межфазные границы, тройные стыки), наличием неравновесных фаз и пограничных сегрегаций, остаточных напряжений и повышенного содержания дефектов кристаллического строения. На рис. 3 показано изменение общей доли поверхностей раздела, а также собственно межзеренных границ и тройных стыков в зависимости от размера зерен [56].

Вполне очевидно, что при термических воздействиях, а также в силовых полях (радиационных, деформаци-

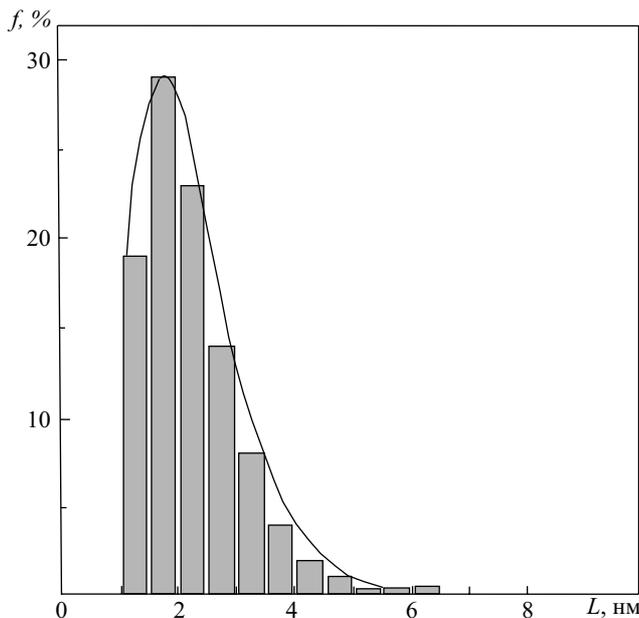


Рис. 2. Распределение кристаллитов по размерам в боридонитридной пленке, полученной магнетронным распылением из мишени состава TiB<sub>2</sub> + 25% TiN [51]

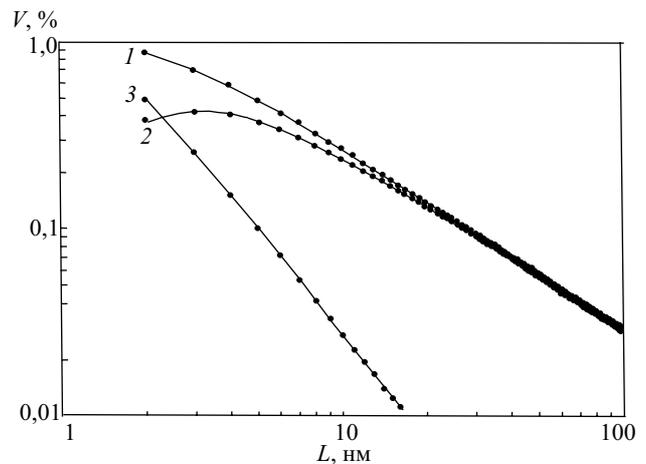


Рис. 3. Зависимость общей доли поверхностей раздела (1), доли межзеренных границ (2) и тройных стыков (3) в структуре наноматериалов от размера зерен (толщина границ зерен принята равной 1 нм) [56]

онных и др.) неизбежны рекристаллизационные, релаксационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, а также явления распада, фазовых превращений, спекания и заплывания нанопор (нанокапилляров), аморфизации и кристаллизации. Все это должно сказываться на физико-химических, физико-механических и других свойствах, влияя тем самым на эксплуатационные ресурсы наноматериалов и определяя важность изучения их стабильности. Это, как и исследование природы размерных эффектов, одна из важнейших и сравнительно малоизученных проблем наноструктурного материаловедения.

Имеется довольно много экспериментальных фактов, свидетельствующих как о термической стабильности наноструктур, так и об активной их рекристаллизации даже при комнатных температурах [57]. В последнее время появился ряд работ (см., например, [58–60]), в которых сделана попытка оценить роль различных факторов в росте зерен применительно к наноматериалам. Теоретически показано, например, что инжекция вакансий внутрь зерен, которая имеет место при движении межзеренной границы, повышая свободную энергию системы, делает термодинамически невыгодным рост зерен, но только в определенном интервале размеров последних. Наличие тройных стыков, доля которых в структуре наноматериалов значительна, также замедляет рост зерен. Таким же образом действуют поры, сегрегации на границах и сжимающие напряжения. Однако неоднородное начальное распределение зерен по размерам и растягивающие остаточные напряжения инициируют рост зерен. Необходимо также иметь в виду, что в случае легированных наноструктур влияние размера кристаллитов на интегральную свободную энергию может быть немонотонным (рис. 4). Такой ход зависимости был выявлен расчетным путем с использованием приближений как Ленгмюра–МакЛина [61], так и Фаулера–Гуггенгейма [62], что, конечно, повышает достоверность этих результатов. Характер зависимости  $G = f(L)$  (см. рис. 4) означает, что из-за существования минимума при  $L_{\text{крит}}$  рост зерен в интервале  $L < L_{\text{крит}}$  становится так

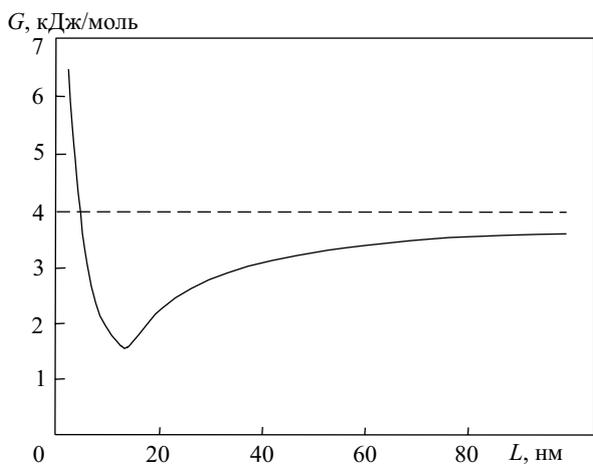


Рис. 4. Зависимость молярной свободной энергии Гиббса для бинарного нанокристаллического сплава со средней концентрацией 5 % (ат.) от размера кристаллитов (для обычного поликристалла  $G = 4$  кДж/моль ( $T = 600$  К) [61])

же, как и в упомянутом выше случае инжекции вакансий, термодинамически невыгодным.

Наиболее интригующим из изложенных выше результатов является указание на возможную большую термическую стабильность мелкозернистых структур по сравнению с крупнозернистыми. На рис. 5 приведены данные о влиянии температуры отжига на твердость многослойных пленок TiN/AlN с различной суммарной толщиной индивидуальных слоев ( $\lambda$ ). Очевидна преобладающая стабильность образцов с меньшей общей толщиной индивидуальных слоев. Имеются и другие результаты, свидетельствующие также в пользу отмеченного вывода о высокотемпературной стабильности наноструктур [37, 51, 55]. Однако при изучении рекристаллизации наноматериалов зафиксированы также случаи и низкотемпературного роста зерен в этих объектах [37, 65].

В табл. 3 показано влияние отжига на средний размер зерна и твердость боридонитридных пленок. Как видно, рост зерен в исследованных условиях весьма невелик и некоторое изменение твердости следует, по всей вероятности, отнести к релаксации остаточных сжимающих напряжений.

Таким образом, рост зерен в наноматериалах и термическая стабильность их свойств зависят от протекания многих накладывающихся друг на друга процессов и необходимость развития методов многофакторного компьютерного моделирования стабильности особенно с учетом технологической предыстории (см. обилие способов изготовления в табл. 1) кажется весьма целесообразной.

В связи с ограниченностью объема в данном обзоре внимание сосредоточено лишь на некоторых консолидированных наноматериалах, не говоря уже о гибридных нанобъектах; не анализируются также технологические аспекты, несомненно играющие важную роль как в об-

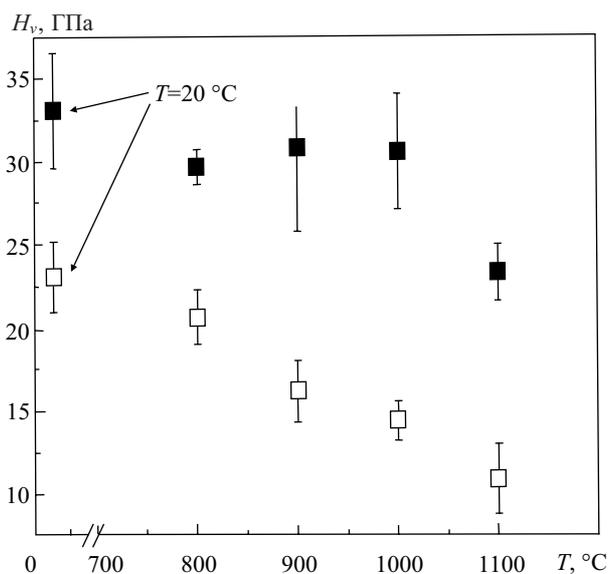


Рис. 5. Зависимость твердости многослойных пленок TiN/AlN с суммарной толщиной индивидуальных слоев  $\lambda$  2,9 (■) и 16 нм (□) (общая толщина пленок 300 нм) [63] от температуры отжига

Таблица 3

## Влияние отжига при 700 и 1000 °С на средний размер кристаллитов и микротвердость некоторых пленок [51]

| Мишень                      | Исходная пленка |             | $T_{отж}=700$ °С |             | $T_{отж}=1000$ °С |             |
|-----------------------------|-----------------|-------------|------------------|-------------|-------------------|-------------|
|                             | $L$ , нм        | $H_v$ , ГПа | $L$ , нм         | $H_v$ , ГПа | $L$ , нм          | $H_v$ , ГПа |
| TiB <sub>2</sub>            | 3,0–5,0         | 41–46       | —                | 40–46       | —                 | 35–39       |
| TiB <sub>2</sub> + 25 % TiN | 2,3 ± 1,1       | 40–46       | 4,4 ± 1,4        | 40–45       | —                 | 32–38       |
| TiB <sub>2</sub> + 50 % TiN | 2,9 ± 1,1       | 46–52       | 3,7 ± 1,2        | 47–54       | 3,4 ± 1,9         | 38–45       |
| TiB <sub>2</sub> + 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       |

щем уровне характеристик наноматериалов, так и в их стабильности.

## Некоторые итоги

К настоящему времени практически реализовано лишь несколько типов наноматериалов — наноструктурная никелевая фольга, магнитомягкий сплав «Файнмет», многослойные полупроводниковые гетероструктуры, сверхтвердые нитридные пленки и др. (см., например [36, 38, 66]). Это в основном результаты проявления размерных эффектов, и идеи [1–3] еще ожидают своего полного практического воплощения.

Во вступлении к сборнику [67] были сформулированы некоторые вопросы, стоящие перед исследователями в области нанотехнологии.

1. Какие новые неожиданные квантовые свойства могут быть у наноструктур, особенно при комнатных температурах?

2. Каковы основные отличия в свойствах поверхностей раздела наноматериалов (в том числе и гибридных типов) от характеристик обычных объемных состояний?

3. Насколько широко может быть развита техника сборки для элементов наноразмерных устройств с учетом возможных ошибок при укладке?

4. Какие технологические процессы могут быть экономически выгодными для изготовления наноматериалов с регулируемыми и заданными параметрами формы, состава, структуры и свойств?

К сожалению, уровень нашего понимания основных явлений, характерных для наноструктурного состояния, пока явно недостаточен для однозначных ответов. По американским прогнозам, мировой рынок нанотехнологической продукции через 10–15 лет составит около 1 трлн долл.; доля наноматериалов в этом весьма значительна (около 340 млрд) [67, 68]. Обоснование работоспособности наноматериалов становится таким образом одной из важнейших проблем наноструктурного материаловедения. В этой связи углубление наших знаний в области размерных эффектов и термической стабильности, т. е. вопросов, являющихся общими практически для всех типов наноматериалов, будет весьма полезным.

\* \* \*

Работа выполнена при поддержке программ «Наука ради мира» (SfP 973529) и «Интеграция» (проект Б0061).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H. In: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2<sup>nd</sup> RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold). Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981, p. 15–21.
2. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquard P. Phys. Lett. B, 1984, v. 102, p. 365–369; Z. Metallkunde, 1984, Bd. 75, S. 263–267.
3. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Trans. Jap. Inst. Met. Suppl., 1986, v. 27, p. 43–52.
4. Siegel R., Hahn H. In: Current Trends in the Physics of Materials (Ed. M. Yussuff). Singapore: World Scientific, 1987, p. 403–420.
5. Nanostruct. Mater. Spec. Issue, 1995, v. 6, № 1–8.
6. Nanostruct. Mater. Spec. Issue, 1997, v. 9, № 1–8.
7. Nanostruct. Mater. Spec. Issue, 1999, v. 12, № 1–8.
8. Scripta Mater. Spec. Issue, 2001, v. 44, № 8–9.
9. Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. трудов IV Всерос. конф. под ред. В. Ф. Петрунина. М.: МИФИ, 1999, 334 с.
10. Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. трудов V Всерос. конф. под ред. В. В. Иванова. Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
11. Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов: Сб. под ред. Г. Г. Талуца, Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1997, 157 с.
12. Структура и свойства нанокристаллических материалов: Сб. под ред. Г. Г. Талуца, Н. И. Носковой. Екатеринбург: УрО РАН, 1999, 402 с.
13. Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. трудов I Всес. конф. под ред. И. В. Тананаева. М.: Наука, 1987, 256 с.
14. Яковлев Е. Н., Грязнов Г. М., Сербин В. И. и др. Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, № 4, с. 138–141.
15. Харитон Ю. Б., Шальников А. И. Механизм конденсации и образования коллоидов. Л.: Гостехиздат, 1933, 66 с.
16. Векшинский С. А. Новый метод металлографического исследования сплавов. М.: ОГИЗ, 1944, 252 с.
17. Фуке Н. А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955, 351 с.
18. Натансон Э. М. Коллоидные металлы. Киев: Изд-во АН УССР, 1959, 169 с.
19. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наукова думка, 1971, 348 с.
20. Палатник Л. С., Фуке М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972, 320 с.

21. Трусов Л. И., Холмянский В. А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973, 320 с.
22. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижики С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977, 264 с.
23. Фришберг И. В., Кватер Л. И., Кузьмин Б. П., Грибовский С. В. Газофазный метод получения порошков. М.: Наука, 1978, 223 с.
24. Скороход В. В., Паничкина В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Дисперсные порошки тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1979, 172 с.
25. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979, 264 с.
26. Цветков Ю. В., Панфилов С. А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980, 359 с.
27. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982, 359 с.
28. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984, 312 с.
29. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984, 224 с.
30. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985, 246 с.
31. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986, 367 с.
32. Иевлев В. М., Трусов Л. И., Холмянский В. А. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1986, 325 с.
33. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986, 206 с.
34. Ильинский А. И. Структура и прочность слоистых и дисперснопрочных пленок. М.: Металлургия, 1986, 143 с.
35. Губин С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. М.: Наука, 1987, 263 с.
36. Алфёров Ж. И. Физ. и тех. полупроводников, 1998, т. 32, с. 3–18.
37. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физ. мет. и металловедение, 1999, т. 88, № 1, с. 50–73; 2000, т. 89, № 1, с. 91–112.
38. Андриевский Р. А. Перспект. материалы, 2001, № 6, с. 5–11.
39. Kim H. S., Estrin Y. Appl. Phys. Lett., 2001, v. 79, № 25, p. 4115–4117.
40. Lu K. Mater. Sci. Eng., 1996, v. R16, p. 161–221.
41. Herzer G. IEEE Trans. Magn., 1990, v. 26, p. 1397–1402.
42. Arzt E. Acta Mater., 1998, v. 46, p. 5611–5626.
43. Чонра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972, 435 с.
44. Ларсен Д. К. В кн.: Физика тонких пленок. Под ред. М. Х. Франкомба, Р. У. Гофмана. Т. 6. М.: Мир, 1973, с. 97–170.
45. Лифшиц И. М., Каганов М. И. Успехи физ. наук, 1962, т. 78, № 3, с. 411–432.
46. Морохов И. Д., Петинов В. И., Петрунин В. Ф., Трусов Л. И. Там же, 1981, т. 133, с. 653–692.
47. Shtansky D. V., Levashov E. A., Sheveiko A. N., Moore J. J. J. Mater. Synthesis Processing, 1999, v. 7, p. 187–193.
48. Voevodin A. A., O'Neil J. P., Zabinski J. S. Surface Coat. Technology, 1999, v. 116–119, p. 36–45.
49. Андриевский Р. А., Калинин Г. В., Штанский Д. В. Физика твердого тела, 2000, т. 42, с. 741–746.
50. Shtansky D. V., Kaneko K., Ikuhara Y., Levashov E. A. Surf. Coat. Technol., 2001, v. 148, p. 204–213.
51. Андриевский Р. А., Калинин Г. В., Облезов Е. А., Штанский Д. В. Докл. АН, 2002, т. 384, № 1, с. 36–38.
52. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зомеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: изд-во МГУ, 1999, 284 с.
53. Gleiter H. Scripta Mater., 2001, v. 44, p. 1161–1168.
54. Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O., Wurschum R. Acta Mater., 2001, v. 49, p. 737–745.
55. Gleiter H. Ibid., 2001, v. 48, p. 1–29.
56. Palumbo G., Erb U., Aust K. T. Scripta Met. Mater., 1990, v. 24, p. 1347–1350.
57. Андриевский Р. А. Успехи химии, 2002, т. 71, № 10.
58. Estrin Y., Gottstein G., Rabkin E., Shvindlerman L. S. Scripta Mater., 2000, v. 43, p. 141–147.
59. Gottstein G., King A. H., Shvindlerman L. S. Acta Mater., 2000, v. 48, p. 397–400.
60. Estrin Y., Gottstein G., Rabkin E., Shvindlerman L. S. Ibid., 2001, v. 49, p. 673–681.
61. Weissmuller J. J. Mater. Res., 1994, v. 9, p. 4–7.
62. Cserhati Cs., Szabo I. A., Beke D. L. J. Appl. Phys., 1998, v. 83, p. 3021–3027.
63. Kim D.-G., Seong T. Y., Baik Y.-J. Surf. Coat. Technol., 2002, v. 153, p. 79–87.
64. Okuda S., Kobiyama M., Inami T., Takamura S. Scripta Mater., 2001, v. 44, p. 2009–2012.
65. Gertsman V. Y., Birringer R. Scripta Met. Mater., 1994, v. 30, p. 577–581.
66. Munz W.-D., Lewis D. B., Hovsepian P. E. e. a. Surf. Eng., 2001, v. 17, p. 15–27.
67. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Под ред. М. С. Роко, В. С. Уильямса, П. Аливисатоса. Пер. с англ. под ред. Р. А. Андриевского. М.: Мир, 2002.
68. Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology. Eds. M. C. Roco, W. S. Bainbridge. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001, 384 p.