

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Наноструктуры в экстремальных условиях

Р.А. Андриевский

Представлено современное состояние исследований поведения наноструктур в экстремальных условиях — при высоких температурах, под воздействием облучения и при деформационных воздействиях. Описаны различные методы повышения стабильности наноструктурных объектов в этих условиях. Обращено внимание на недостаточно исследованные аспекты.

PACS numbers: 61.46. – w, 61.82.Rx, 62.20.F – , 65.80. – g, 81.65.Kn

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201410a.1017

Содержание

1. Введение (1017).
 2. Термическая стабильность (1018).
 - 2.1. Теоретические подходы и моделирование.
 - 2.2. Результаты экспериментальных исследований.
 - 2.3. Аномальный рост зёрен.
 3. Радиационная стабильность (1023).
 - 3.1. Общая характеристика. Моделирование и микроскопические подходы.
 - 3.2. Экспериментальные результаты.
 4. Поведение наноматериалов при деформационных воздействиях (1029).
 5. Заключение (1030).
- Список литературы (1030).

1. Введение

Рассмотрение поведения веществ и материалов в экстремальных состояниях вызывает в последнее время большой интерес (см., например, [1–6]). Эта тематика стала также предметом обсуждения на нескольких недавних американских и европейских симпозиумах (*The American Ceramic Society*, 2012; *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2013; *The Materials Research Society*, 2013, 2014; *The European Materials Research Society*, 2014; *The International Conference on Modern Materials and Technologies*, 2014; *The Materials Science and Engineering Congress*, 2014 и др.). Хотя вещества и материалы рассматриваются в разных уровнях экстремальных состояний, расширение информации в этой области связано как со стремлением к более глубокому пониманию фундаментальных проблем в физике и химии высоких плотностей энергии, астрофизике и геологии, так и с многочисленными приложениями, диктуемыми непрерывным возрастанием требо-

ваний к условиям работы современных и будущих устройств техники, а также медицинских и биологических объектов.

Этим обусловлены тенденции развития наноструктурных материалов, нашедшие своё отражение в литературе (см., например, [6–10]).

Специфика поведения наноструктур в экстремальных условиях заключается прежде всего в том, что эти объекты (за исключением супрамолекулярных систем) в подавляющем числе случаев являются существенно неравновесными. Многочисленные поверхности раздела в виде межзёренных и межфазных границ, тройных и четверных стыков, а также остаточные напряжения и дефекты, сегрегации и неравновесные фазы — всё это, с одной стороны, стимулирует появление высокого уровня физико-механических свойств наноматериалов (по сравнению с обычными крупнокристаллическими объектами). Однако, с другой стороны, наличие избытка свободной энергии в наноструктурах предъявляет и повышенные требования к их стабильности. Вполне очевидно, что при термических, деформационных и коррозионных воздействиях, а также в условиях радиации могут иметь место рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы, фазовые переходы, распад и образование фаз, аморфизация, спекание и заплывание микро- и нанопор (нанокapилляров). В той или иной степени всё это может приводить к эволюции наноструктуры, а иногда и к её аннигиляции, сопровождающейся изменением (ухудшением) физических, механических, химических и биологических свойств. Поэтому выявление закономерностей стабильности наноструктур приобретает особую актуальность, являясь одной из основных проблем современного наноструктурного материаловедения. Отдельные вопросы этой проблематики освещались нами ранее [7, 10–15], однако накопление новых данных в этой области происходит весьма интенсивно. В связи с этим совместный анализ и обобщение многообразных аспектов термической, радиационной и деформационной стабильности наноструктур с учётом их размерных характеристик, чему посвящён настоящий обзор, представляется весьма целесообразным.

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

Статья поступила 9 января 2014 г.,
после доработки 23 февраля 2014 г.

2. Термическая стабильность

2.1. Теоретические подходы и моделирование

Нагрев наноматериалов сопровождается ростом зёрен и уменьшением свободной энергии Гиббса (ΔG) за счёт уменьшения площади межзёренных границ. В наноматериалах зёрна растут вследствие миграции и слияния, а также путём ротации и слияния (рис. 1). Механизм ротации изучен в значительно меньшей степени, и здесь стоит отметить несколько последних работ, в которых получены новые данные об особенностях этого процесса в наноматериалах. Использование методов молекулярной динамики (МД) показало, что в наноструктурах оба механизма роста зёрен могут осуществляться одновременно, а скорость ротации и её доля по сравнению с миграцией зёрен повышается с уменьшением величины зерна [17]. В исследовании [18] обращено внимание на зависимость скорости ротации от геометрии сопряжения соприкасающихся зёрен. На примере оксида иттрия наблюдалось формирование низкоэнергетических малоугловых границ при ротации в случае зёрен величиной 20 и 200 нм в интервале температур 600–1000 °C [19]. Интересный пример коллективной ротации зёрен под действием облучения высокоэнергетическими ионами золота ($E = 350$ МэВ) нанокристаллических слоёв Ti, TiN и NiO на основе данных о полюсных фигурах отмечается в работе [20].

Применительно к консолидированным наноматериалам снижение роста нанозёрен (и соответственно предотвращение деградации наноструктуры) может быть проведено следующими методами: торможением за счёт включений второй фазы и пор, изменением начального размера зёрен, уменьшением подвижности зёрен за счёт легирования (включая создание сегрегаций на межзёренных границах), осуществлением высокотемпературного спинодального распада. Скорость миграции межзёренной границы (v), передвигающейся под влиянием кривизны, обычно записывается в виде соотношения

$$v = MP = M_0 \exp\left(\frac{-Q_m}{RT}\right) \frac{2\gamma_g}{r_g}, \quad (1)$$

где M — подвижность, M_0 — предэкспоненциальный множитель, P — движущая сила, Q_m — энергия активации миграции границы, γ_g — зернограничная энергия,

r_g — радиус кривизны зерна. Принято условно различать два подхода в описании сдерживания роста зёрен: кинетический (за счёт снижения подвижности M) и термодинамический (в результате уменьшения движущей силы P вследствие снижения зернограничной энергии γ_g). Теоретическое описание этих подходов развито в разной мере, но торможение роста зёрен за счёт включений известно давно и широко используется в общематериаловедческой практике. Сдерживание роста зёрен за счёт нановключений (так называемый механизм пиннинга по Зенеру) описывается следующим выражением:

$$P_Z = \frac{3V_r \gamma_i}{2r}, \quad (2)$$

где P_Z — тормозящее давление Зенера, действующее на единицу площади границы, V_r — объёмная доля нановключений радиусом r , γ_i — межфазная поверхностная энергия этих включений. Из выражения (2) следует, что эффективное сдерживание роста зёрен может быть достигнуто за счёт увеличения количества нановключений и уменьшения их радиуса.

Численное моделирование возможного передвижения нановключений при миграции межзёренных границ выявило наличие дуализма в эволюции наноструктуры: наличие наночастиц в зависимости от их объёмного содержания и общей скорости миграции границ может не только уменьшать их подвижность, но и способствовать её увеличению, приводя к аномальному росту [21, 22]. Анализ вариантов взаимодействия пор и зёрен показал, что рост зёрен и исчезновение пор при отжиге могут подчиняться различным кинетическим параметрам в зависимости от размера и подвижности компонентов [23].

В проблеме изучения подвижности межзёренных границ в рамках термодинамического подхода важными представляются работы по развитию термодинамики двухкомпонентных наносистем, в которых предлагаются методы, позволяющие оценить величину свободной энергии Гиббса ΔG для сплавов с учётом не только концентрационного фактора, но и наличия нанозёрен (см., например, [24–27]). Ключевым моментом в этих исследованиях было использование обычного приближения регулярных растворов как для межзёренных (сегрегационных) промежутков, так и для внутренних областей нанозёрен. Опуская промежуточные выкладки, в окончательном виде выражение для суммарного значения ΔG можно записать следующим образом [25, 26]:

$$\Delta G = (1 - f_b) \Delta G_g + f_b \Delta G_b + z\psi f_b (X_b - X_g) \times \\ \times [(2X_b - 1) \omega_b - (zt)^{-1} (\Omega^B \gamma_g^B - \Omega^A \gamma_g^A)]. \quad (3)$$

Здесь ΔG_g и ΔG_b — свободные энергии Гиббса для внутренних областей зёрен и межзёренных промежутков соответственно, f_b — объёмная доля межзёренных промежутков, равная, в свою очередь, $1 - [(d - t)/d]^3$, d — размер зерна, t — ширина межзёренного промежутка, обычно принимаемая равной 0,5–1 нм, z — координационное число для объёмного материала, ψ — доля атомов с межатомными связями в межзёренных промежутках и внутренних областях, удовлетворяющие соотношению для средней концентрации $X = f_b X_b + (1 - f_b) X_g$, Ω^A и Ω^B — атомные объёмы компонентов сплава $A + B$

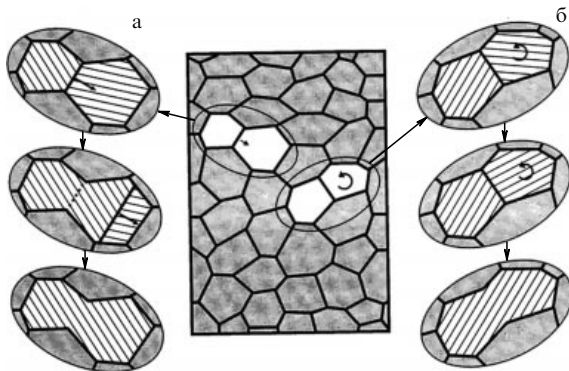


Рис. 1. Схемы механизма роста зёрен: в центре представлен общий вид начального состояния; (а) миграция и слияние; (б) ротация и слияние (адаптировано из работы [16]).

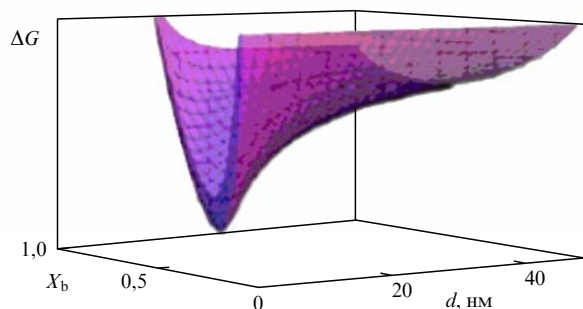


Рис. 2. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG в зависимости от размера зерна d и концентрации в межзёренном промежутке X_b (адаптировано из работы [26]).

(добавка); γ_g^A и γ_g^B — их удельные энергии межзёренных границ, ω_b — параметр взаимодействия в межзёренном промежутке, определяемый в теории регулярных растворов через энергии (E) парного взаимодействия

$$\omega = E^{AB} - \frac{E^{AA} + E^{BB}}{2}.$$

Используя выражение (3) и вариации значений d , а также термодинамических свойств, рассчитываются поверхности ΔG , по минимуму на которых можно найти характеристики для термически наиболее стабильных наносплавов. Для примера на рис. 2 показана зависимость ΔG от размера зерна и концентрации в межзёренном промежутке. Как видно из рис. 2, при заданных величинах общей концентрации X , температуры T и параметра взаимодействия ω_b минимальному значению ΔG отвечает сплав с величиной зерна около 25 нм и практически полной сегрегацией одного из компонентов на межзёренных границах.

Различные случаи минимизации ΔG применительно к росту зёрен и фазовому распаду (колебание состава, изменение температуры и параметров взаимодействия, отсутствие минимума ΔG , различные комбинации энтальпий смешения и сегрегации, образование аморфных прослоек на межзёренных промежутках, наличие метастабильных наносплавов, образование двухфазных нанокомпозитов и др.) подробно анализируются в работе [26].

На рисунке 3 демонстрируется зависимость энтальпии сегрегации ΔH^{segr} от энтальпии смешения ΔH^{mix} с обозначением различных сплавов на основе вольфрама ($T = 1100^\circ\text{C}$) [25]. Величины энтальпии сегрегации и смешения рассчитывались по следующим формулам:

$$H^{\text{segr}} = z \left(\omega_g - 0,5\omega_b - \frac{\Omega^B \gamma_g^B - \Omega^A \gamma_g^A}{2zt} \right),$$

$$\Delta H^{\text{mix}} = z\omega_g X(1-X).$$

Нанокристаллическое состояние фиксируется для сплавов, точки для которых лежат выше зависимости $\Delta H^{\text{segr}} = f(\Delta H^{\text{mix}})$; крупнозернистые объекты располагаются в нижней области (2) графика на рис. 3.

Тот же подход, основанный на приближении регулярных растворов для внутри- и межзёренных областей [24], был развит в работе [27], в которой было рассчитано влияние температуры на величину нанозёрен и сегрегаций в межзёренных промежутках для сплавов Fe–Zr,

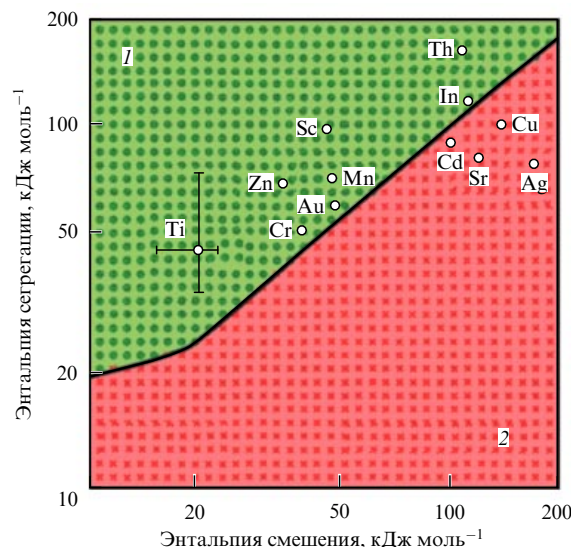


Рис. 3. Карта стабильности сплавов на основе вольфрама при 1100°C : 1 — область существования нанокристаллических сплавов, 2 — область крупнокристаллических сплавов (адаптировано из работы [25]).

Cu–Zr, Cu–Nb и Ni–W с варьированием концентрации второго компонента. Кроме чисто химического взаимодействия, авторы [27] при расчётах величины ΔG учитывали вклад упругого взаимодействия при образовании сплавов, а величина зернограницной энергии принималась равной $1/3$ от величины поверхностной энергии. Анализ результатов расчёта показал, что наибольшее влияние на снижение роста зёрен при отжиге наносплавов наблюдается для небольших добавок циркония к железу.

Дальнейшее развитие учёта вкладов химического и упругого взаимодействия применительно к оценке возможного снижения зернограницной энергии предлагается в работе [28], в которой рассчитаны необходимые концентрации добавок для обеспечения термической стабильности в двухфазных наносплавах (размер зерна 25 нм, гомологическая температура $0,6T_m$ по отношению к металлу-растворителю, T_m — температура плавления) для более 1000 бинарных металлических систем.

Иной метод учёта термодинамических свойств межзёренных промежутков и внутренних областей нанозёрен предлагается в работах [29, 30], в которых принимается во внимание различие в величинах свободного объёма ΔV для границ зёрен и объёмного кристалла. Суммарные значения для энтальпии (H), энтропии (S) и свободной энергии записываются на основе аддитивных соображений в виде

$$H = X_b H_b(\Delta V, T) + (1 - X_b) H_g(T), \quad (4)$$

$$S = X_b S_b(\Delta V, T) + (1 - X_b) S_g(T), \quad (5)$$

$$G = X_b G_b(\Delta V, T) + (1 - X_b) G_g(T), \quad (6)$$

где $\Delta V = (V_b/V_g) - 1$, V_b и V_g — объёмы элементарной ячейки в межзёренных промежутках и внутренних областях нанозёрен соответственно. Такая запись для ΔV предполагает наличие избыточного объёма за счёт неупорядоченного расположения атомов в межзёренных

границах ($V_b > V_g$). Величины ΔV и термодинамических функций для межзёрнных промежутков, включая значения теплоёмкости и дебаевской температуры, принимаются с учётом имеющихся экспериментальных данных (см., например, [31]). Этот метод был использован для оценки температурной стабильности и фазовых превращений ряда соединений в системе Sm–Co (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_7 и др.) [29, 30, 32, 33]. Расчёты термодинамических функций SmCo_7 в зависимости от температуры и величины зёрен показали, что при постоянной температуре все термодинамические функции с уменьшением размера зерна увеличиваются, особенно в интервале d менее 40 нм [30].

Из других теоретических исследований следует обратить внимание на оценки условий спинодального распада в квазибинарных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2$ и TiN–SiN , а также поведения поверхностей раздела в многослойных наноккомпозитах типа TiN/SiN/TiN и других разновидностей [34–39]. Особенностью работ [34–36] является комбинация методов, основанных на термодинамическом подходе и расчётах в приближении теории функционала плотности. Это даёт возможность определения не только термодинамических характеристик (ΔG , ΔH и др.), но и параметров электронной и кристаллической структуры, а также упругих модулей. Расчёты показали, что вершина купола спинодального и бинадального распада метастабильной системы $\text{TiN}^{\text{ГЦК}}\text{–SiN}^{\text{ГЦК}}$ находится на уровне ~ 3200 К, а при $T < 1273$ К система практически двухфазна [34].

Использование первопринципного метода МД позволило выявить особенности термической стабильности поверхностей раздела в различных гетероструктурах из монослоёв TiN/SiN и $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ в интервале температур 0–1400 К [37, 38]. Дальнейшее использование этого метода было предпринято в работе [39] для сравнения термического поведения монослойных гетероструктур на основе нитрида титана с различными нитридами и карбидами. Анализ эволюции атомных конфигураций в районе поверхностей раздела $\text{TiN}(001)$ с BN , AlN , SiC и SiN (в расчётах принимались кубические модификации этих соединений) показал, что наиболее устойчивой в интервале температур 0–1400 К является монослойная гетероструктура TiN/AlN . Этот вывод был также сделан на основе изменения плотностей фононных и электронных состояний для всех анализируемых гетероструктур. Отмечено, в частности, и то, что термическая нестабильность кубической модификации SiN может быть связана с образованием вакансий в кремниевой подрешётке [37]. В рамках ограничений теоретических подходов роль размерных эффектов и влияние диффузионного перемешивания (неизбежного при длительных высокотемпературных выдержках) в работах [34–39] не рассматривались.

2.2. Результаты экспериментальных исследований

В наибольшей степени термическая стабильность изучена применительно к нанокристаллическим сплавам на основе меди, железа и никеля. На рисунке 4 показаны температурные зависимости роста зёрен в системах Cu–Zr, Fe–Zr, Fe–Ni, Fe–Ta и Fe–Cr [40, 41]. Как следует из этих данных, легирование повышает термическую стабильность и наиболее эффективное влияние оказывают добавки циркония и тантала. Сравнение расчётных и экспериментальных результатов для сплава

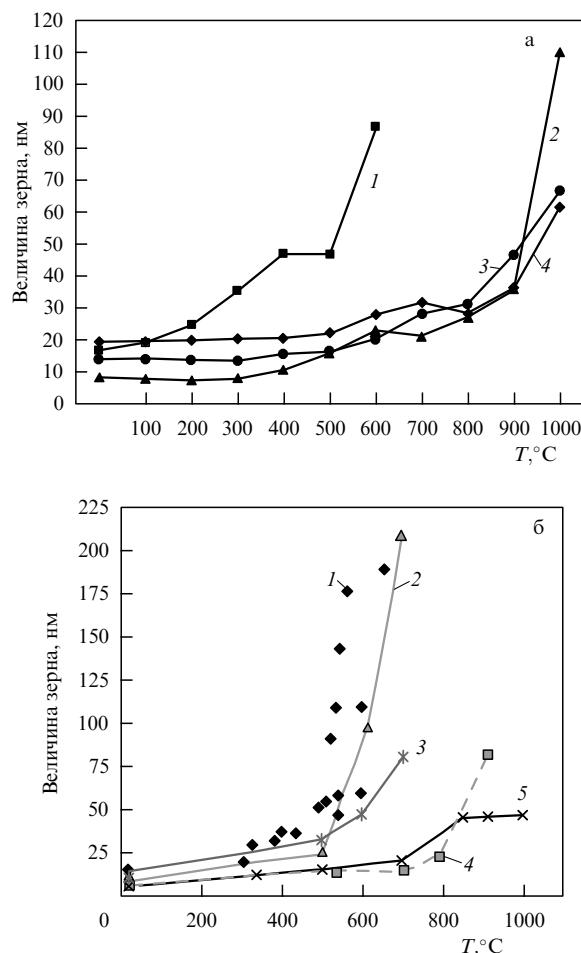


Рис. 4. Влияние температуры на величину зерна при отжиге длительностью 1 ч (а) сплавов меди (1 — чистая медь; 2 — Cu–5 ат.% Zr; 3 — Cu–2 ат.% Zr; 4 — Cu–1 ат.% Zr) и (б) сплавов железа (1 — чистое железо; 2 — Fe–1 ат.% Ni; 3 — Fe–10 ат.% Cr; 4 — Fe–1 ат.% Ta; 5 — Fe–1 ат.% Zr) (адаптировано из работ [40, 41]).

Cu–5 ат.% Zr для интервала температур 300–700 °C (см. рис. 4) представлено в табл. 1, из которой видно, что различие между теорией и экспериментом составляет 4–10 раз, и это можно считать вполне удовлетворительным, учитывая приближённость модели [27].

Прогнозируемое в работе [25] нанокристаллическое состояние сплава W–Ti (см. рис. 3) было подтверждено на порошках W–20 ат.% Ti с начальным размером нанозёрен 20 нм, который после недельного отжига при 1100 °C практически не изменялся. В тех же условиях отжига размер нанозёрен в нелегированном вольфраме составил примерно 600 нм [25]. Исследование распределения титана в наноструктуре обнаружило гетерогенный характер с колебаниями от 0 до 50 ат.%, т.е. в этих условиях термическая стабильность сплава W–20 ат.% Ti

Таблица 1. Расчётные и экспериментальные значения величины зёрен в отожжённом сплаве Cu–5 ат.% Zr

Источник	Размер зерна (нм) после отжига при температуре, °C		
	300	500	700
Расчёт [27]	35	55	220
Эксперимент [41]	9	15	22

могла быть обусловлена не только уменьшением свободной энергии, но и возникновением сегрегационных включений и действием пиннинга по Зенеру. Аналогичная ситуация (т.е. действие двух механизмов) могла иметь место и при отжиге сплавов Cu–5 ат.% Zr при 700 °С, когда различие теории (учитывающей действие только одного механизма) и эксперимента было максимальным (см. табл. 1).

Сравнение действенности кинетического и термодинамического подходов в сдерживании термического роста нанозёрен было проведено Кочем и сотрудниками [42]. Для сопоставления результатов экспериментальные данные разных авторов были, с одной стороны, нормализованы по отношению к температуре плавления (T_m) в гомологической шкале температур, а с другой стороны, принимались во внимание только те данные, для которых размер зёрен в отожжённых образцах был менее 100 нм и измерения проводились методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Сплавы на основе Al, Mg, Cu и Fe с нановключениями типа Al_2O_3 , AlN, ZrO_2 и Nb оказались термически устойчивыми при высоких гомологических температурах (вплоть до $(0,75–0,85) T_m$). Сплавы на основе Ni, Co, Fe, Y, RuAl и TiO_2 с добавками W, P, Zr, Fe и Ca обнаружили меньшую термическую устойчивость — до $(0,35–0,65) T_m$.

Высокая термическая устойчивость была зафиксирована в сплавах на основе меди с добавками (10 ат.%) вольфрама и тантала [43, 44]. Эти сплавы готовились путём высокоэнергетического криогенного размолота ($T = -196$ °С) исходных порошков с последующим их прессованием и спеканием. Для сплавов Cu–W начальный размер зёрен составлял ~ 15 нм, а после отжига при 800 °С возрастал до $d \sim 60$ нм [43]. Более детально с использованием многих методов исследовались сплавы Cu–Ta. Основные данные для них приведены в табл. 2, из которой следует, что термическая стабильность этих объектов довольно высока. Для сравнения отметим, что микротвёрдость сплавов Cu–10 ат.% W в исходном и отожжённом при 800 °С образцах составила примерно 3 и 2,6 ГПа соответственно [43], т.е. ниже, чем в работе [44] (см. табл. 2). Детальное обсуждение полученных результатов и различных механизмов термической стабильности, обусловленных влиянием тройных стыков, легирования, наличия включений и сегрегаций, позволило авторам [44] сделать вывод о том, что наблюдаемая высокая термическая стабильность сплавов Cu–Ta связана с образованием и последующим распадом танталовых сегрегаций на межзёренных границах, т.е. с совместным действием термодинамического и кинетического меха-

низмов. Последний вступает в действие при высоких температурах в результате распада пограничных слоёв на включения (нанокластеры, по терминологии авторов [44]), которые обеспечивают сдерживание роста нанозёрен в высокотемпературном интервале. Расчёты методами МД и экспериментальное исследование структуры образцов методом ПЭМ подтверждают этот вывод [45].

Значительная роль кинетического механизма в термической стабильности за счёт тормозящего действия нановыделений отмечается также при изучении наносплавов Cu–Nb, Ni–Y и Fe–Zr [46–48]. В то же время в случае сплавов Cu–Fe и Pd–Zr этого не наблюдается [46, 47].

Однако в общем плане закономерности распада нанослоёв и образования нановключений изучены пока недостаточно и поиски новых термически устойчивых наноматериалов основываются на соображениях традиционного материаловедения по созданию дисперсно-упрочнённых объектов с привлечением различных технологических приёмов. Так, новые марки ферритных и феррито-мартенситных наносталей изготавливаются по порошковой технологии (высокоэнергетический размол исходных компонентов и консолидация в условиях, не приводящих к исчезновению наноструктуры) [12, 49]. Наличие в составе этих железо-хромистых сталей оксидных включений типа $Y_2Ti_2O_7$ и Y_2TiO_5 размером 2–4 нм, характеризующихся термодинамической стабильностью и хорошей адгезией с матрицей, является предпосылкой для значительной термической устойчивости наноструктуры и соответственно высоких механических свойств в условиях радиационного облучения (см. раздел 3).

Заслуживают внимания результаты, полученные с применением плёночных многослойных нанообъектов (см., например, [50–54]). Значительные показатели прочности и пластичности для медных плёнок с двойниковыми нанопрослойками отмечены давно (см., например, [11, 55]), но изучение влияния отжига выявило и очень высокую термическую стабильность этих структур [50, 54]. Как видно из рис. 5 (на вставке приведён график в укрупнённом масштабе), в отличие от роста основных нанозёрен, ширина двойниковых прослоек (наноламель), определяющая высокую твёрдость, меняется очень мало. Значительная твёрдость фиксируется даже после отжига при 800 °С ($0,74 T_m$), что значительно превышает данные для меди с обычной нанокристаллической структурой, хотя и уступает показателям для сплава Cu–Ta (см. табл. 2). Результаты [50, 54] на примере меди и никеля продемонстрировали малую температурную чувствительность малоугловых когерентных межламельных границ по сравнению с высокоугловыми границами, характерными для обычных наноматериалов.

Объёмные двухфазные нанокомпозиты типа Cu/Nb с толщиной слоёв до 5–10 нм, которые изготавливаются методом многократной пакетной прокатки, также характеризуются высокой прочностью и термической стабильностью (см., например, [51–53]). Так, для наноламинатов с поверхностью раздела $\{551\}\langle 1110 \rangle Cu || \{112\}\langle 111 \rangle Nb$ отмечено наличие двойниковой деформации, а падение твёрдости в результате отжига при 500 °С для этих образцов составило менее 1,5 % (с 4,13 до 4,06 ГПа) и по этому показателю превосходило все известные данные для таких нанокомпозитов [53].

Разобранные выше примеры термической стабильности в основном касались металлических консолидиро-

Таблица 2. Изменение наноструктуры и микротвёрдости сплавов Cu–10 ат.% Ta после отжига в водородной атмосфере в течение 4 ч (адаптировано из работы [44])

Температура отжига (гомологическая температура), °С	Размер нанозёрен, нм		Микротвёрдость, ГПа
	Cu	Ta	
20 ($0,22 T_m$) — исходное состояние	6,7	6	4,8
540 ($0,6 T_m$)	21 ± 4	22 ± 5	$\sim 3,6$
770 ($0,77 T_m$)	54 ± 9	37 ± 9	н/о
900 ($0,87 T_m$)	111 ± 26	$42,5 \pm 25$	3,4
1040 ($0,97 T_m$)	167 ± 50	99 ± 99	2,6

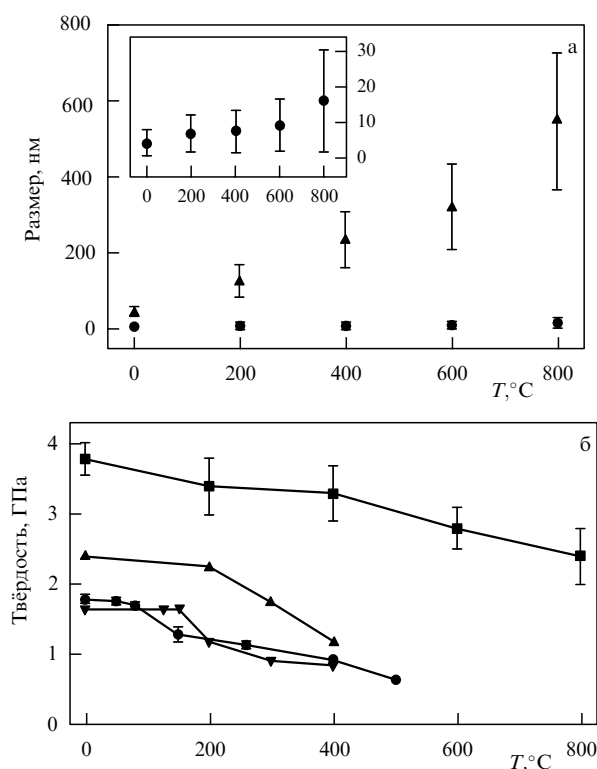


Рис. 5. Влияние температуры отжига на рост зерна и ширину нанодвойниковых прослоек (а), а также твёрдость (б) медных образцов с различной структурой: (а) ▲ — размер зерна, ● — ширина двойниковых прослоек; (б) ■ — плёнки с нанодвойниковой структурой, ▲, ● — обычные образцы с ультрамелкозернистой и нанокристаллической структурой по данным различных авторов (адаптировано из работы [50]).

ванных наноматериалов, использование которых в высокотемпературной технике расширяется. Эта проблема актуальна также и для изолированных микро- и наночастиц применительно к таким областям, как, например, фотоэлектрическое преобразование, гетерогенный катализ и сенсорная техника. Так, фотонные микрокристаллы W, полученные методом послойного атомного осаждения в темплетную самоорганизующуюся матрицу SiO₂, обнаружили сохранение оптических свойств при нагреве вплоть до 1400 °C; отмечена также перспективность фотонных микрокристаллов диборида гафния HfB₂ [56]. Различные методы стабилизации размеров и свойств (предотвращения спекания) наночастиц золота и меди обсуждаются в работах [57, 58]. Конкретные примеры роста зёрен в наноксидах алюминия, циркония, титана, олова и др. изложены в обзорах [59, 60], а роль тройных стыков в торможении роста зёрен в Y₂O₃ проанализирована в работе [61].

2.3. Аномальный рост зёрен

Аномальный рост зёрен (или вторичная рекристаллизация), заключающийся в появлении очагов крупных зёрен, поглощающих своих мелких соседей, применительно к обычным крупнокристаллическим материалам известен и исследуется давно (см., например, [62]). Для наноматериалов это явление, наблюдающееся не только при нагреве, но и при комнатной температуре, приводит к полной или, во всяком случае, значительной аннигиляции наноструктуры и существенной потере в уровне

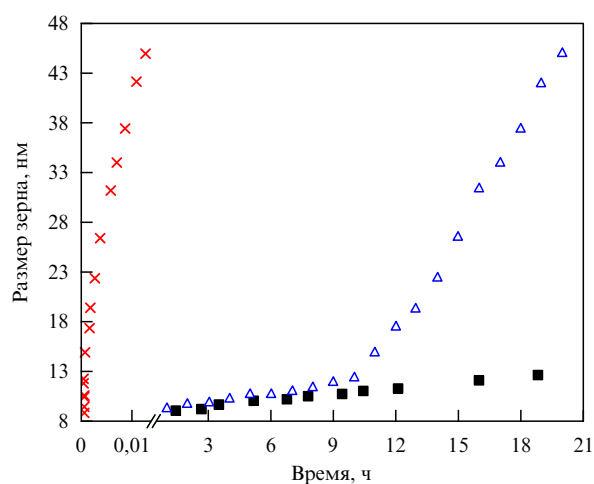


Рис. 6. Кинетика роста зёрен в нанокристаллическом палладии при комнатной температуре: ▲ — экспериментальные данные [64]; ■ и × — результаты расчёта [65] (адаптировано из работы [65]).

свойств, что и определяет интерес к изучению аномального роста зёрен и разработке методов его прогнозирования, а также предотвращения. При нормальном росте зёрен сохраняется их преимущественно логнормальное распределение, при аномальной ситуации появляются очаги крупных зёрен [63], структура становится бимодальной (см. данные об увеличении среднеквадратичной ошибки измерений с ростом температуры в табл. 2).

На рисунке 6 представлены экспериментальные и теоретические данные по кинетике роста зёрен в нанокристаллическом палладии при комнатной температуре. Как следует из этих данных, согласие экспериментальных [64] и расчётных [65] результатов выглядит достаточно удовлетворительным до наступления аномального роста зёрен (при длительности более 8 ч). С другой стороны, если не учитывать в расчётах задерживающий эффект тройных и четверных стыков, то расхождение между теорией и экспериментом весьма значительно. Однако ни наличие большого количества стыков, ни присутствие остаточной пористости (начальный размер зерна ~ 5 нм, пористость образцов 4%) и примесей (0,4 ат.% H, 0,2 ат.% N и 0,1 ат.% O) не смогли предотвратить наступление аномального роста, который превратил наноструктуру палладия в обычную микроструктуру с размером зерна ~ 10 мкм после выдержки при комнатной температуре в течение около 2 месяцев [64].

Явление аномального роста зёрен при комнатных и высоких температурах экспериментально наблюдалось для многих других наноматериалов на основе меди [44, 66], никеля [63, 67, 68], железа [69, 70], твёрдых сплавов (WC–Co) [71] и алмаза [72] (см. также ссылки на более ранние исследования в работах [11, 71]), в том числе с использованием методов ПЭМ *in situ* [44, 67–69]. Важно подчеркнуть также, что упомянутые выше наноматериалы изготавливались разными методами: импульсного электроосаждения [63], прессования и спекания [64, 72], интенсивной пластической деформации (кручение при давлении 4,5 ГПа) при температуре жидкого азота [66], импульсного лазерного осаждения [67, 68], интенсивного механического размолла + смешивания (механосинтез) [44, 69, 70], спекания при высоких давлениях ($T = 1400$ °C, $P = 6,8$ ГПа) [73]. Естественно, что такое разнообразие

сказывалось на исходном и конечном состоянии объектов исследования. Так, электронно-микроскопические исследования *in situ* никелевых плёнок [67, 68] фиксировали в отожжённых образцах наличие как многочисленных дефектов типа тетраэдрических дефектов упаковки и дислокационных петель, так и формирование низкоэнергетических двойниковых границ. Обнаруженная нестабильность наноструктуры меди при комнатной температуре привела авторов работы [66] к выводу о бесперспективности пластической деформации при низких температурах для создания наноматериалов. Изучение *in situ* температурной устойчивости сплава $\text{Fe}_{91}\text{Ni}_8\text{Zr}_1$ показало, что аномальный рост зёрен начинается выше 700°C и это связано с образованием кристаллов γ -фазы с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой [70].

Теоретическое описание аномального роста зёрен в наноматериалах предпринято в работах В.Ю. Новикова [21, 22, 74–77]. С использованием разработанной ранее статистической модели температурной эволюции зёрновой структуры кинетические зависимости роста зёрен записываются с учётом различной подвижности, количества и размера нановключений, сдерживающих увеличение размера зёрен. Анализ результатов численного моделирования продемонстрировал, что тенденция к аномальному росту повышается с увеличением подвижности нановключений, а влияние их радиуса и количества не является монотонным. Показано также, что количество нановключений и пор, необходимых для торможения роста зёрен, обратно пропорционально начальному размеру нанозёрен.

Вместе с тем надёжные методы предсказания и предотвращения катастрофического укрупнения наноструктуры, аналогичного изображённому на рис. 6, пока отсутствуют, и многие важные аспекты аномального роста зёрен в наноматериалах (влияние содержания дефектов и примесей, соотношение термодинамического и кинетического факторов, роль технологии и др.) требуют дальнейшего детального рассмотрения.

3. Радиационная стабильность

3.1. Общая характеристика.

Моделирование и микроскопические подходы

Информация о поведении наноматериалов под облучением очень важна применительно к созданию перспективных компонентов для реакторов деления и синтеза нового поколения (реакторы на быстрых нейтронах, высокотемпературные газовые реакторы, термоядерные реакторы и др.). Условия работы материалов в этих установках предполагают длительную эксплуатацию в радиационных полях, при высоких температурах и значительных нагрузках, а также в коррозионных средах. В связи с этим понятно значение обеспечения высокой стабильности новых материалов для ядерной и термоядерной энергетики.

Простейшая картина возникновения радиационных дефектов в обычном металле предполагает, что при бомбардировке высокоэнергетическими частицами и нейтронами происходит частичная передача их энергии смещённым атомам кристаллической решётки и образование первично выбитых атомов (ПВА). Это так называемые каскады смещений, состоящие как из френкелевских пар в виде межузельных атомов и вакансий

(МAB), так и их комплексов (кластеров) в виде петель, а также вакансионных нанопор. Точечные радиационные дефекты могут при встрече аннигилировать, а также удаляться по границам раздела, которые в данном случае функционируют как стоки. Основные осложнения, связанные с влиянием радиационного облучения: аморфизация, снижение пластичности (радиационный наклёп) и охрупчивание (а также возможное увеличение скорости ползучести при высоких температурах) в результате повышения содержания дефектов; увеличение объёма — набухание (свеллинг) из-за нескомпенсированности вакансионных стоков; трансмутация как результат ядерных реакций либо радиоактивного распада. Сведения о природе радиационных процессов в нанобъектах, по сравнению с информацией для обычных крупнокристаллических материалов (см., например, [78]), пока ограничены и свойства радиационных дефектов в наноматериалах лишь начинают изучаться [12, 79, 80].

Из общих соображений и имеющихся экспериментальных данных следуют, по крайней мере, три сценария поведения наноматериалов под облучением:

1. Наличие значительного количества поверхностей раздела (типа границ зёрен и тройных стыков), способных функционировать как стоки для удаления радиационных дефектов, приведёт к повышению стабильности наноматериалов по сравнению с таковой для обычных крупнозернистых материалов.

2. Радиационные дефекты будут способствовать аннигиляции наноструктуры и её переходу в аморфное состояние.

3. Облучение может приводить к рекристаллизационным и сегрегационным процессам, что будет накладывать свой отпечаток на указанные выше первый и второй варианты развития событий.

Для описания поведения наноматериалов при облучении широко используются методы молекулярной динамики (см., например [81–100], в том числе многомасштабные методы). Моделировались следующие ситуации, возникающие при бомбардировке наноструктур высокоэнергетическими ионами и нейтронами: каскады смещений в нанозёрнах Ni ($d = 5$ и 12 нм) для частиц с энергиями бомбардировки 5, 20 и 30 кэВ [81]; радиационно-стимулированный рост зёрен в нано-Ni ($d = 5$ и 10 нм) для каскада, возбуждаемого ударом частицы с энергией 5 кэВ [82]; поведение межузельных атомов и тетраэдрических дефектов упаковки в каскадах повреждений [83]; эволюция морфологии нанокристаллических плёнок при облучении [84, 85]; поведение при облучении наноматериалов с объёмноцентрированной кубической (ОЦК) и ГЦК-структурой [86]; поведение точечных дефектов в наноструктурах [87]; зарождение и рост вакансионных кластеров в кубической модификации карбида кремния [88]; поведение границ зёрен в наноструктурах как стоков и источников дефектов [89]; развитие каскадов в зёрнистых структурах [90]; аморфизация облучаемых нанокристаллов в аморфных матрицах [91–93]; поглощение и эмиссия внедрённых атомов и вакансий границами зёрен [94, 95]; поведение карбида кремния, нитрида бора, оксида титана и графена при облучении [88, 96–100] и др. В этих работах была продемонстрирована важная роль межзёрнистых границ и тройных стыков как стоков для радиационных дефектов; прослежены радиационно-стимулированные процессы роста зёрен, изменения шероховатости поверхностей и напряжённого со-

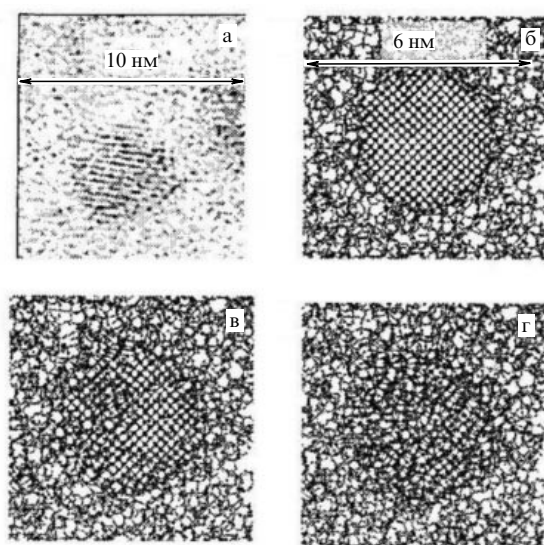


Рис. 7. Высокорастворяющее ПЭМ-изображение нанокристалла Co в аморфной матрице SiO_2 (а) и модельные изображения Co/ SiO_2 в исходном состоянии (б) и после облучения дозами 1,7 эВ на 1 атом (в) и 4,0 эВ на 1 атом (г) (адаптировано из работ [91, 93]).

стояния в плёнках; выяснено, что при облучении нанокристаллических ОЦК- и ГЦК-структур преобладание вакансионных кластеров наблюдается в более рыхлых (ОЦК) кристаллических решётках. На рисунке 7 показано высокорастворяющее ПЭМ-изображение германиевого нанокристалла в аморфной матрице SiO_2 и рассчитанные методом молекулярной динамики модельные изображения системы Ge/ SiO_2 в исходном и облучённых состояниях, демонстрирующие прогрессирующую аморфизацию [91, 93].

Остановимся подробнее на некоторых результатах моделирования каскадов в ванадии [90] и меди [94]. В случае ОЦК-ванадия кристаллиты содержали наклонные симметричные границы $\Sigma 13$ (320)[001] и $\Sigma 17$ (410)[001]; число атомов в расчётной ячейке составляло от 65000 до 450000 (в зависимости от энергии ПВА от $< 0,5$ до $> 0,5$ кэВ); $T = 10$ К [90]. Эволюция каскадов рассматривалась в зависимости от длительности для трёх этапов — баллистического (распространение энергии, переданной ПВА, по всему объёму моделируемого объекта, достижение максимума числа дефектов и возникновение термических пиков), рекомбинационного (уменьшение количества дефектов до некоторой стабильной величины) и диффузионного (дальнейшее снижение количества дефектов, лимитируемое процессами их взаимодействия и переноса). Результаты моделирования показали, что наличие протяжённых границ раздела оказывает значительное влияние на развитие каскадов смещения: границы аккумулируют существенную долю радиационных дефектов и препятствуют распространению каскадов, становясь иногда (в зависимости от энергии ПВА) даже непроницаемым барьером на пути каскадов.

Моделирование взаимодействия френкелевских пар МАВ с границами зёрен для ГЦК-меди позволило выдвинуть следующий механизм рекомбинации этих дефектов: сначала границы насыщаются легкоподвижными межузельными атомами, а потом, после насыщения, происходит их обратная эмиссия и поглощение вакансиями в приграничных зонах [94]. Представляя поверх-

ности раздела в виде специальных симметричных наклонных границ $\Sigma 11$ {110}{131} и моделируя ситуацию для 15 каскадов (кинетическая энергия ПВА 4 кэВ, общее количество атомов в системе около 160000, количество движущихся атомов ~ 130000), для меди можно оценить влияние температуры на длительность процесса удаления вакансий и межузельных атомов по границам зёрен, а также в случае обратной эмиссии межузельных атомов. Расчёты показали, что в интервале температур 10–15 К длительность процесса очень велика ($t > 10^{10}$ с) и ни один из механизмов не работает, при 70–100 К ($t < 1$ с) главную роль играют межузельные атомы, а при $T = 300$ К все механизмы осуществимы. Аналогичный подход был использован для оценки радиационных повреждений в TiO_2 при 300 и 1000 К [99]. Отмечая сложный характер взаимодействия границ раздела с дефектами, можно предположить, что в случае рутиловой модификации TiO_2 уменьшение размера зёрен будет способствовать повышению радиационной стойкости при высокой температуре и её снижению при 300 К.

Результаты [94] помогают объяснить опытные данные по изменению электросопротивления при облучении фольг Au (ширина, длина, высота — $0,5 \times 10 \times 5,3 \times 10^{-3}$ мм) при температурах 15 и 300 К (рис. 8) [101]. Как видно из этих данных, судя по приросту электросопротивления, нанообразцы ($d \sim 23$ нм) оказались более подвержены облучению при низких температурах (когда, по оценкам [91], ни один из механизмов удаления радиационных дефектов не работает) по сравнению с их крупнокристаллическими аналогами. Однако при комнатной температуре, наоборот, за счёт функционирования всех трёх механизмов удаления радиационных дефектов наноструктура обнаружила более высокую радиационную стойкость.

Моделирование конкуренции поглощения радиационных дефектов границами зёрен и их объёмной рекомбинации показало, что для бескасадного облучения меди электронами с уменьшением величины зерна (в интервале от 40 до 15 нм) аккумуляция вакансий из френкелевских пар МАВ на границах прогрессирует при малых временах, но затем поглощение вакансий большими зёрнами начинает превалировать [95].

Микроскопические подходы к оценке влияния облучения на наноструктуры развиты в работах [102–105]. Образование френкелевских пар МАВ рассматривалось для случаев высоко- и низкоэнергетического взаимодействия: первый вариант предусматривал образование МАВ как на границах нанозёрен, так и внутри них, по второму варианту вакансии возникали только на границах, а межузельные атомы появлялись внутри нанозёрен [102]. Эволюция поведения дефектов анализировалась для следующих этапов: 1) радиационно-индуцируемая генерация дефектов; 2) абсорбция дефектов межзёренными границами; 3) аннигиляция МАВ; 4) образование стабильных кластеров точечных дефектов. В случае высокоэнергетических воздействий этапы 1 и 2 предполагались преобладающими. В зависимости от размера нанозёрен, на основе энергетических соображений была выделена область преимущественной аморфизации. Развитая сетка поверхностей раздела (межзёренных границ), с одной стороны, способствует повышению избыточной свободной энергии и снижает энергетический барьер для аморфизации, а с другой стороны, способствует удалению радиационных дефектов и предотвращает аморфизацию.

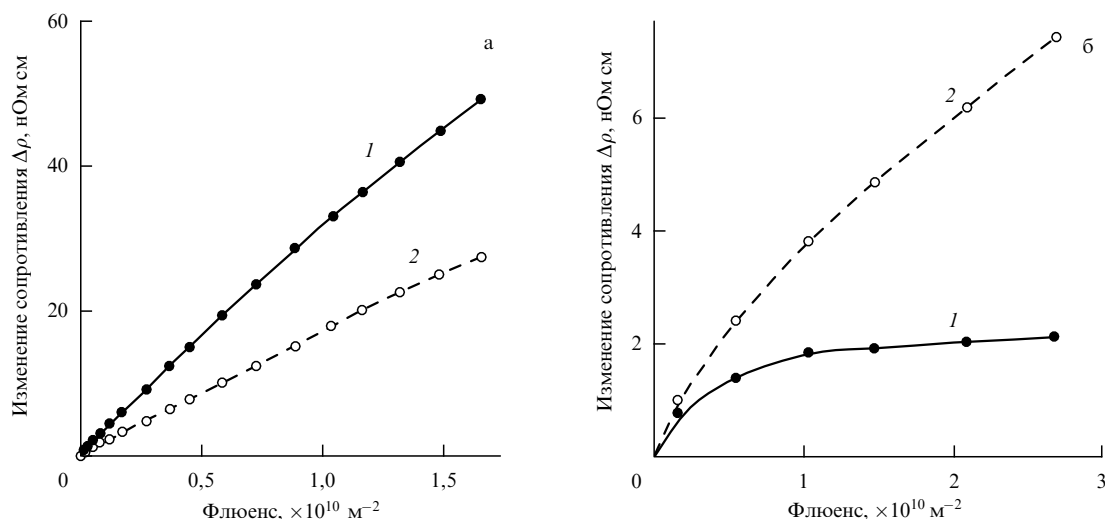


Рис. 8. Влияние флюенса углеродных ионов ($E = 60$ МэВ) на изменение электросопротивления при облучении нанокристаллического (1) и крупнокристаллического (2) образцов золота при 15 К (а) и 300 К (б) (адаптировано из работы [101]).

Энергетический подход был развит и в работе [103], в которой предложена качественная картина изменения свободной энергии в зависимости от размера зёрен и сделан вывод о том, что для каждого материала существует свой оптимальный размер зёрен, обеспечивающий сопротивление аморфизации и удаление радиационных дефектов. Схематически это показано на рис. 9. На этой условной схеме, с учётом соотношения суммы свободных энергий межзёренных границ и точечных дефектов, а также энергетического барьера аморфизации (перехода из кристаллического состояния в аморфное), можно выделить пять энергетических зон: 1) переход в аморфное состояние возможен и без облучения ($d < d_1$), что наблюдается, например, для кремниевых наночастиц размером менее ~ 3 нм [106]; 2) переход в аморфное состояние инициируется под действием слабого облучения ($d_1 < d < d_2$); 3) в интервале размеров $d_2 < d < d_3$ облучение не может приводить к аморфизации; 4) в интервале размеров $d_3 < d < d_4$ облучение может приводить к

аморфизации; 5) в интервале размеров $d_4 < d < d_{\max}$ величина свободной энергии дефектов является доминирующей и роль границ в удалении дефектов мала. При $d > d_{\max}$ аннигиляция дефектов путём объёмной рекомбинации является преобладающей.

Особенности радиационной аморфизации нанокристаллов, внедрённых в инертную твердотельную матрицу, проанализированы в работе [104]. Показано, что аморфизация кристаллического нанокластера в инертной матрице может быть либо ускоренной (радиационная повреждаемость), либо замедленной (радиационная стойкость). Осуществление этих вариантов зависит от ситуации на границе раздела нанокластер–матрица, которая может быть по сравнению с крупнокристаллическими объектами либо сжатой (ускоренная аморфизация), либо растянутой (замедленное дефектообразование). Качественно эти результаты соответствуют данным по влиянию дозы ионного облучения на степень аморфизации германиевых нанокристаллов в матрице SiO_2 [91, 93].

Соотношение кинетики рекомбинации МВА и размерных эффектов в аморфизации, индуцируемой облучением, проанализировано в работе [105]. Отмечено, что уменьшение размера нанозёрен может способствовать как повышению, так и, наоборот, снижению радиационной стойкости материалов в зависимости от температурных условий, определяющих скорости диффузии и рекомбинации дефектов. Избыток вакансионных дефектов, оставшихся после преимущественной рекомбинации межузельных атомов на границах зёрен, создаёт предпосылки для аморфизации. На примере карбида кремния, для которого подробно проанализирована температурная эволюция углеродных и кремниевых дефектов, авторы [105] приходят к выводу о том, что нанокристаллический SiC менее радиационно-устойчив по сравнению с обычными крупнокристаллическими образцами. Это связывается с наличием высокоэнергетических барьеров для рекомбинации углеродных МВА и возникновением "межузельного голодания", приводящего к аморфизации. Однако учёт наличия в наноструктуре SiC планарных дефектов в виде дефектов упаковки привёл к диаметрально противоположному выводу в МД-иссле-

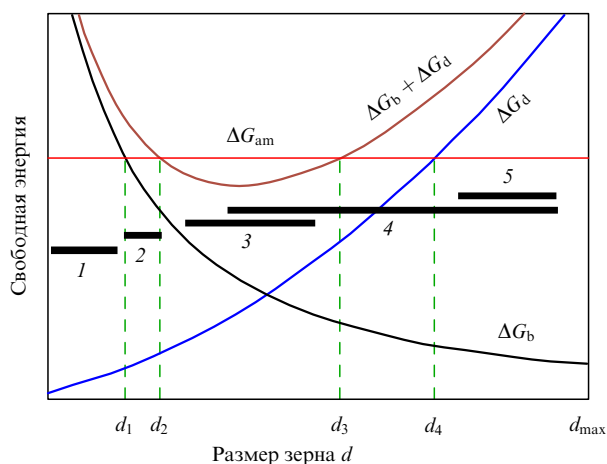


Рис. 9. Схема влияния размера зёрен на величины свободной энергии границ зёрен (ΔG_b), свободной энергии точечных дефектов (ΔG_d) и их суммарное значение ($\Delta G_b + \Delta G_d$). ΔG_a — энергетический барьер аморфизации (адаптировано из работы [103]). Обозначения зон (1–5) см. в тексте.

дованиях [107], что подтвердилось и при экспериментальном изучении (см. раздел 3.2).

Оценки и получение более точной информации с использованием подходов [102–105] часто бывают затруднительными в связи с многообразием факторов влияния и сделанными допущениями. В связи с этим важны уточнения в характеристике поверхностей раздела (границ зёрен и их стыков), а также выяснения особенностей энергетических потерь при облучении двухатомных объектов типа оксидов, карбидов, нитридов и др. [108–110]. Так, применение спектроскопии обратного резерфордского рассеяния и масс-спектропии вторичных ионов позволило выяснить распределение энергетических потерь в ионной и электронной подсистемах при облучении SiC ионами Au в широком диапазоне энергий от ~ 70 кэВ до 15 МэВ, что важно для надёжных оценок глубины проникновения ионов и трактовки результатов облучения [109].

С использованием разнообразных методов исследования показано, что эффективность границ зёрен как стоков для радиационных дефектов (облучение меди ионами He с энергией 200 кэВ; поток $(1-2) \times 10^{17}$ ион см^{-2} ; $T = 300-450^\circ\text{C}$) зависит от разориентации границ и ориентации кристаллографических плоскостей, выходя-

щих на границы [110]. Наибольшая ширина бездефектной зоны (т.е. наиболее эффективный сток) у межзёренной границы типа $(\bar{1}03)/(14\bar{2}23)$ наблюдалась при разориентации около 45° ; межзёренные симметричные границы наклона типа $\Sigma 3(110)$ даже при больших углах разориентации обнаруживали небольшие характеристики стока.

3.2. Экспериментальные результаты

В таблице 3 представлены некоторые важнейшие результаты экспериментального исследования влияния облучения на структуру и свойства наноматериалов. Насколько известно, впервые более высокая по сравнению с крупнокристаллическими объектами радиационная стойкость нанокристаллических образцов ZrO_2 и Pd при облучении ионами Kr была отмечена в работе [111], в результатах которой отчётливо проявилась роль поверхностей раздела как стоков для радиационных дефектов. Как видно из данных табл. 3, результаты [111] подтвердились на примере других нанообъектов, представляющих иные металлы, сплавы, интерметаллиды, оксиды и полупроводники. Данные, полученные для ферритных сталей и вольфрама [115, 116], послужили основанием для дальнейшего развития работ по созданию изделий с повы-

Таблица 3. Влияние облучения ионами на ускорителях и нейтронами в реакторных условиях на наноматериалы (сна — смещения на атом)

Объект	Размер зерна, нм	Условия облучения				Результат
		Частица	Энергия, МэВ	Температура, К	Доза (сна); флюенс (ион см^{-2} ; н см^{-2})	
Pd [111] ZrO ₂ [111]	10–300 10–300	Kr Kr	4 0,24	293 293	3–8 сна 210 сна	С уменьшением размера зерна снижалось количество радиационных дефектов.
MgCa ₂ O ₄ [112]	4–12	Kr	0,3	100	12–96 сна	Нанокристаллы устойчивы к аморфизации.
	$\sim 10^4$					Аморфизация начинается при дозе 12 сна.
TiNi [113]	31 ± 6	Ar	1,5	293	0,2–5,6 сна	Аморфизация не наблюдается.
	8×10^4					Аморфизация начинается при дозе 0,4–2,5 сна.
3C–SiC [114]	36	Au	4	293	$10^{13} - 10^{15}$ ион см^{-2}	Аморфизация начинается при дозе 10^{14} ион см^{-2} .
	$\sim 10^3$					Аморфизация наблюдается при дозе 10^{13} ион см^{-2} .
W–0,3 % TiC [115]	50–200	He	3	823	2×10^{19} ион см^{-2}	Блистеринг наблюдается при дозе 2×10^{19} ион см^{-2} .
	Стандартный W					Блистеринг наблюдается при дозе 2×10^{18} ион см^{-2} .
W–0,5 % TiC [115]	50–200	Нейтроны	> 1	873	2×10^{20} н см^{-2}	Радиационное упрочнение не наблюдается.
	Стандартный W					Твёрдость повышается на 20 %.
Наноструктурная ферритная сталь 14YWT [116]	~ 500 (зёрна) 2–5 (включения)	Нейтроны	> 0,1	573–900	1,5 сна	Незначительный радиационный наклёп и небольшое уменьшение пластичности.
Cu/V [117]	Толщина слоёв 1–200	He	0,05	293	6 сна	С уменьшением толщины слоёв снижались количество пор и радиационный наклёп.
Cu [118]	Монокристалл; (20–30) $\times 10^3$; ~ 15	He	0,2	723	2×10^{17} ион см^{-2}	Количество гелиевых пор меньше всего было в наноплёнках.
Fe–0,1 % C [119]	$(44 \pm 0,8) \times 10^3$; 370 ± 60	Нейтроны	> 1	328	$1,15 \times 10^{-3}$ сна	Меньшее изменение механических свойств в нанобразцах.

шенной радиационной стойкостью для ядерных реакторов синтеза и деления нового поколения.

Важно также, что во многих экспериментах для сравнения исследовались как крупно-, так и нанокристаллические образцы. Особенно показательны в этом отношении опыты, проведённые на многослойных плёнках типа Cu/V и Cu/Nb [8, 117]. Системы медь–ванадий и медь–ниобий в твёрдом состоянии являются несмешивающимися и, меняя толщину индивидуальных слоёв при неизменной общей толщине плёнок, легко проследить влияние количества поверхностей раздела на удаление радиационных дефектов и изменение механических свойств при облучении. На рисунке 10 показано влияние толщины индивидуальных слоёв в облучённых плёнках Cu/V на плотность гелиевых пор, набухание (свеллинг), твёрдость и её изменение [117]. Эти результаты отчётливо показывают, что при уменьшении толщины h твёрдость повышается, но снижается её изменение при облучении и понижается количество гелиевых пор и свеллинг. Примерно аналогичные результаты были зафиксированы при облучении других многослойных плёнок Cu/Nb, Fe/W, Al/Nb и пр. (см. ссылки в обзорах [8, 12, 120]).

В дополнение к данным табл. 3 по влиянию облучения на 3C–SiC [114] следует также отметить цикл последних исследований влияния облучения на структуру и свой-

ства нанокристаллического карбида кремния (см., например, [107, 121–125]). Для этого соединения характерно наличие большого количества полиморфов и возможность получения наноструктур различными методами [126], что и создаёт трудности при сопоставлении результатов, полученных различными исследователями. Так, в работе [122] при изучении облучённых (ионы Au с энергией 2 МэВ, $T = 293$ К) наноструктурных плёнок SiC была отмечена идентичность их поведения поведению монокристаллов карбида кремния. Тем не менее большинство исследователей обращает внимание на более высокую радиационную стойкость наноструктур этого соединения. Интересны в этом отношении данные о влиянии электронного облучения на структуру плёнок SiC, полученные *in situ* при изучении методом высокоразрешающей ПЭМ [125]. Авторы приходят к выводу о том, что регенерация радиационно-индуцируемых дефектов (межузельных атомов и вакансий) происходит на поверхностях раздела (111) планарных дефектов (дефектов упаковки или двойников) и это способствует повышению радиационной стойкости наноструктурного SiC.

Механизмы выхода и регенерации радиационных дефектов в связи с подробным изучением особенностей наноструктур активно изучаются и применительно к другим наноматериалам. Исследование температурной зависимости нанотвёрдости трёхслойных плёнок

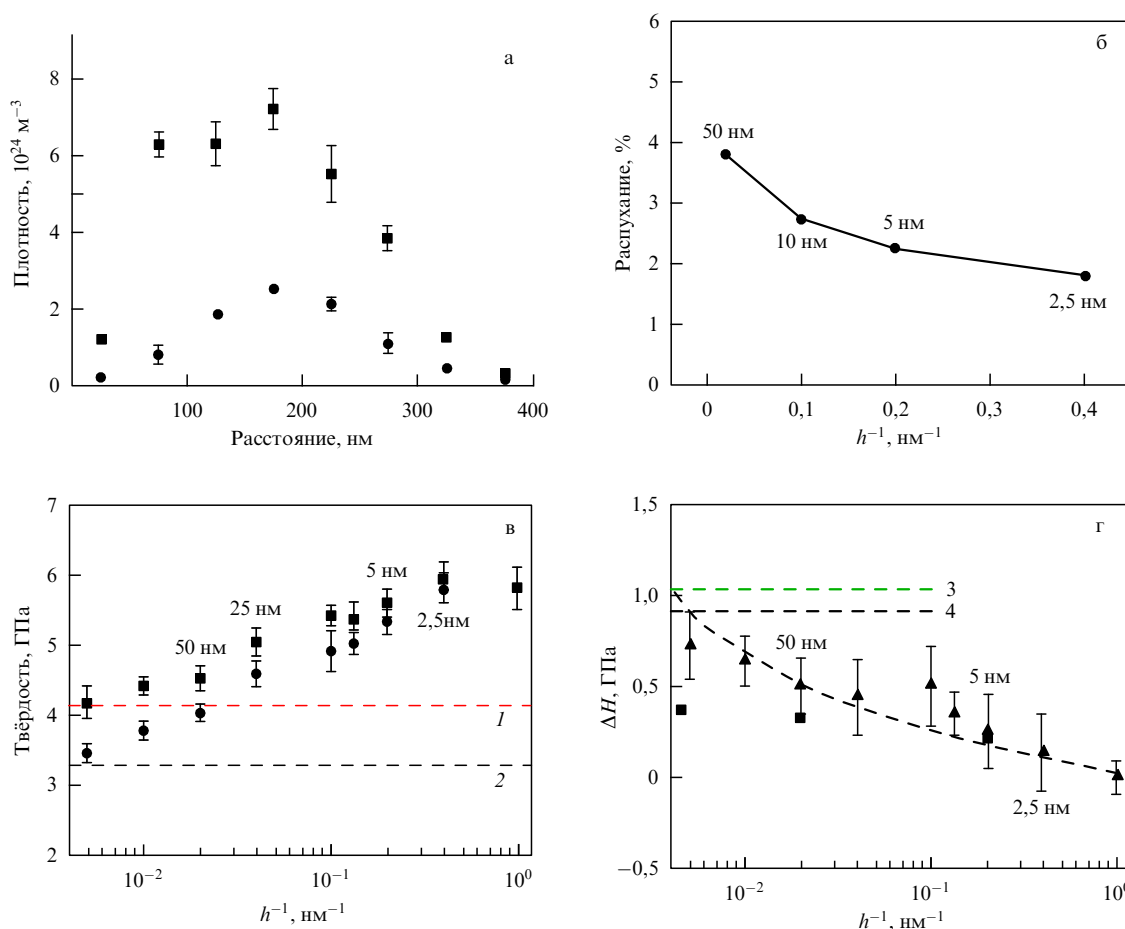


Рис. 10. Изменение плотности гелиевых пор (а): ■ — Cu/V $h = 50$ нм, ● — Cu/V $h = 2,5$ нм; свеллинга (б); твёрдости (в): ■ — облучённые плёнки, ● — исходные плёнки и изменения твёрдости при облучении ΔH (г) по глубине плёнок (а) и в зависимости от толщины h индивидуальных слоёв (б, в, г) в многослойных плёнках Cu/V, облучённых ионами He ($E = 50$ кэВ, общий флюенс 6×10^{16} ион см^{-2}). На рис. в и г: 1 и 2 — твёрдость облучённых и исходных плёнок, оценённая из аддитивных соображений; 3 и 4 — твёрдость плёнок V и Cu толщиной 1 мкм (адаптировано из работы [117]).

Cu/Ni/Nb обнаружило гораздо меньшие изменения для толщины слоёв 5 нм по сравнению с толщинами 10 и 30 нм [127]. Сравнение радиационных нарушений при облучении многослойных плёнок Ag/Ni ионами гелия и протонами показало, что повышение твёрдости значительно выше в случае гелиевого облучения, когда отчетливо проявляется влияние толщины слоёв (в интервале от 1 до 200 нм) [128]. В то же время при облучении протонами толщина слоёв не влияет на небольшое увеличение твёрдости, а с помощью высокоразрешающей ПЭМ было зафиксировано образование вакансионных (в Ag) и межузельных (в Ni) петель. Но влияние последних на радиационный наклёп оказывается гораздо меньшим по сравнению с нарушениями структуры за счёт возникающих гелиевых нанопор. Взаимодействие этих нанопор и радиационных дефектов с поверхностями раздела в многослойных плёнках и в пластически деформированных слоях обсуждается в обзоре [129].

Рост зёрен в наноструктурных металлических плёнках (Au, Pt, Cu, Zr и Zr–Fe) под действием облучения ионами Ar ($E = 0,5$ МэВ) и Kr ($E = 0,5–1$ МэВ) детально исследован в широком диапазоне температур (20–773 К) [130]. Предлагается в температурном диапазоне выделять три интервала: чисто термический (когда влияние температуры на рекристаллизацию доминирует), термически индуцируемый (сумма термических и радиационных воздействий) и низкотемпературный (термическое воздействие незначительно). Температура перехода от низкотемпературного интервала к смешанному интервалу зависит от объекта, но в среднем по гомологической шкале колеблется от $0,15T_m$ до $0,20T_m$. Теория радиационно-индуцируемого роста зёрен предполагает образование термических пиков в каскадах и субкаскадах при облучении. На основе этой теории радиационно-индуцируемый рост зёрен может быть описан соотношением типа $L^n - L_0^n \sim K(Ft)$, где $n \sim 3$, F — интенсивность пучка (ион $m^{-2} s^{-1}$), t — время, K — константа, зависящая от подвижности зёрен и движущей силы, L_0 — начальный размер зёрен.

Сравнение радиационно-индуцируемых сегрегаций в облучённых крупнозернистых и наноструктурных ($d \sim 40$ нм) образцах хромоникелевой стали 316, по данным атомно-зондовой томографии, показало, что перераспределение кремния, никеля и хрома на границы нанозёрен, а также на дислокации происходит в мень-

шей степени [131] и равномерность состава стали после облучения сохраняется в большей степени, чем в крупнозернистых образцах. Закономерности влияния облучения ионами Kr на распад плёночных сплавов $Cu_{1-x}M_x$ ($0,1 < x < 0,15$, $M = Ag, Co, Fe, Mo$ и Nb), изменение взаимной растворимости, а также изменение размеров нановключений и матричной наноструктуры проанализированы в работе [132]. Безотносительно к влиянию наноструктуры общие вопросы радиационных процессов в кристаллических твёрдых растворах на основе металлов и ионных соединений изложены в монографии [133].

В заключение этого раздела рассмотрим данные, свидетельствующие об аморфизации наноструктур под влиянием радиации. На примере кристаллических наночастиц ZrO_2 , Si, Cu, Co и Ge было замечено, что их облучение в инертных матрицах типа аморфного оксида кремния приводит к аморфизации (см., например, [91–93, 134–138]). Таблица 4 иллюстрирует некоторые из этих результатов, которые были получены с использованием нанокристаллов, имплантированных в аморфные слои SiO_2 толщиной ~ 2 мкм. Определение состояния и состава исходных и облучённых нанокристаллов проводилось с привлечением нескольких методов (высокоразрешающая ПЭМ, спектроскопия обратного резерфордского рассеяния, малоугловое рассеяние, абсорбционная рентгеновская спектроскопия и др.) и моделирования методом молекулярной динамики.

Особенно характерные результаты табл. 4 относятся к аморфизации оксида циркония, который в монокристаллическом состоянии не обнаруживает аморфизации даже при очень высоких дозах облучения [139], а также к облучению неаморфизирующихся нанокристаллов золота и нанокристаллов меди размером 8 нм. Как видно из данных работ [135–137], размерный фактор (в случае меди) и природа облучаемого нанокристалла (золото) оказывают значительное влияние на превращение из нанокристаллического состояния в аморфное под действием облучения. Подробное исследование облучённых нанокристаллов меди [136] выявило также роль образования Cu_2O в процессе аморфизации. Более детальное изложение поведения наночастиц и нанотрубок на основе BN, C, полупроводников и металлов (расположенных как в инертных матрицах, так и незакреплённых) после ионного и электронного облучения содержится в обзоре [93], где также анализируются случаи, отличные от

Таблица 4. Влияние облучения на структуру нанокристаллов в аморфной матрице

Объект	Размер нанокристалла, нм	Условия облучения				Результат
		Ион	E , МэВ	Доза, сна	Флюенс, ион m^{-2}	
ZrO ₂ /SiO ₂ [134] ZrO ₂ [139]	~ 3	Xe	1	$\sim 0,8$		Аморфизация
	Монокристалл	Xe	0,4	680		Кристаллическое состояние
Cu/SiO ₂ [135, 136]	$\sim 2,5$	Sn	5	0,16		Аморфизация
	~ 8	Sn	5		10^{19}	Кристаллическое состояние
Au/SiO ₂ [137]	3	Xe	1	$\sim 0,8$		Кристаллическое состояние
	3–5	Sn	2,3		$10^{19}–10^{20}$	Кристаллическое состояние
Ge/SiO ₂ [91, 138]	4–8	Si	5		$10^{15}–10^{19}$	Более ранняя аморфизация нанокристаллов
Co/SiO ₂ [92]	$3,7 \pm 1,0$	Au	9		10^{17}	Аморфизация

результатов табл. 4 (например, в случае облучения кобальтовых нанокристаллов) и отмечается необходимость дальнейших исследований.

4. Поведение наноматериалов при деформационных воздействиях

В полном объёме создание высоких плотностей энергии и их воздействие на вещества анализируются в монографии В.Е. Фортова [1]. Применительно к наноматериалам исследования такого плана проведены в ограниченном объёме, и имеющаяся информация относится преимущественно к особенностям усталостной прочности и частично к влиянию высоких статических и динамических давлений, а также к поведению в сильных магнитных полях. Последнее было важно применительно к разработке устройств для получения импульсных сильных и сверхсильных магнитных полей (более 60 Тл), когда возникающие лоренцевы силы создают давление порядка 1 ГПа [2].

Полифункциональные материалы с высокой проводимостью (чтобы минимизировать омические потери) и значительной прочностью (чтобы предотвратить разрушение) в виде нанокомпозитов Cu/Nb, из которых путём горячей экструзии и холодной протяжки изготавливается проволока (диаметр 2,5 мм, диаметр ниобиевых волокон ~ 140 нм), оказались наиболее подходящими для оснащения соленоидов, обеспечивающих магнитные поля величиной ~ 70 Тл и работающих в циклических условиях при криогенных температурах. Как уже отмечалось ранее [51–53], для нанокомпозитов Cu/Nb характерны высокие параметры прочности и термической стабильности. Дальнейшее совершенствование технологии и состава проволоочных нанокомпозитов Cu/Nb и Cu/Ag применительно к использованию в сверхсильных магнитных полях описано в работах [140, 141].

Особенности структурной релаксации и деградации композитных наночастиц, связанные с генерацией дефектов несоответствия в системе оболочка – сердечник, в рамках континуальной механики рассмотрены М.Ю. Гуткиным [142].

Возможности значительного повышения прочности в наноматериалах (за счёт снижения размера зёрен и создания препятствий на пути дислокационных сдвигов) сразу же привели и к анализу усталостных характеристик (см., например, [55, 143, 144]). В последнее время появился ряд исследований, посвящённых углублённому изучению усталости наноматериалов. На рисунке 11 приведены усталостные кривые для образцов титана, хромоникелевой нержавеющей стали 08X18H10T и меди в исходном крупнозернистом состоянии и подвергнутых интенсивной пластической деформации путём равноканального углового прессования (РКУП) [145–147]. Как видно из этих данных, для обычной базы усталостных испытаний (количество циклов N до 10^6 – 10^7) преимущество наноструктурных образцов продолжает оставаться, сокращаясь с увеличением N для меди и повышаясь для титана. На примере стали показано, что РКУП приводит к появлению структурных элементов размером 100–250 нм, а также большого количества двойников деформации и пакетного мартенсита; отмечено, что процесс циклической деформации сопровождается динамическими явлениями двойникования, возврата, рекристаллизации и частичного мартенситного превращения [146].

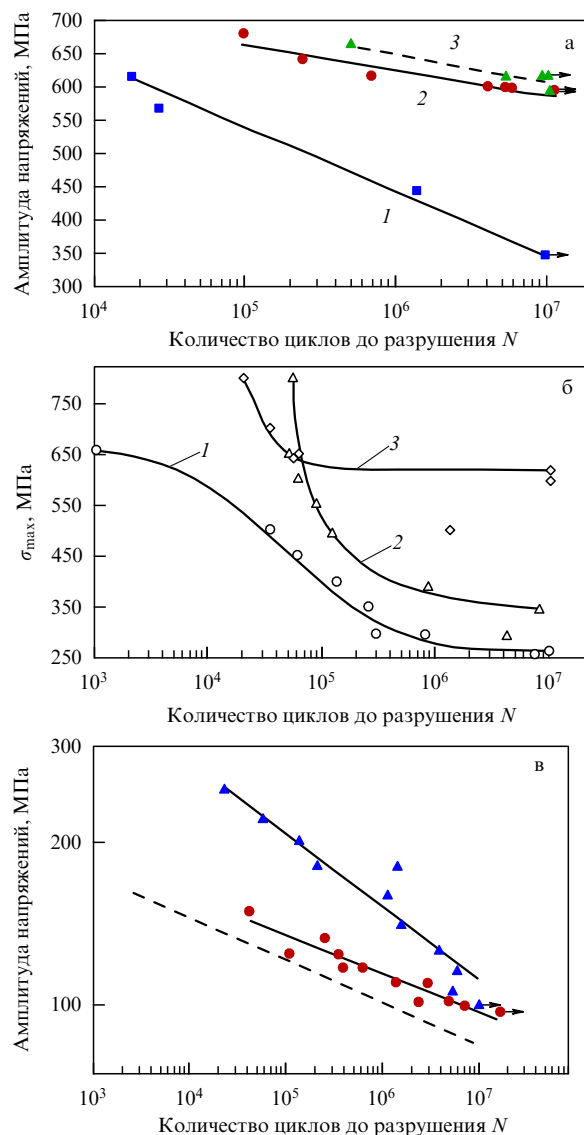


Рис. 11. Кривые усталостной прочности титана (а), стали 08X18H10T (б) и меди (в): (а) (1) — крупнозернистые образцы, (2) — образцы после РКУП, (3) — образцы после РКУП + отжиг при 350 °С; (б) (1) — крупнозернистые образцы, (2) — образцы после РКУП, (3) — образцы после РКУП + отжиг при 550 °С; (в) штриховая линия — крупнозернистые образцы, ● — холоднокатанные образцы, ▲ — образцы после РКУП (адаптировано из работ [145–147]). σ — напряжение (на вертикальной оси рис. в отложена половина амплитуды напряжений).

Дополнительный отжиг после РКУП, усиливая эти процессы, повышает сопротивление усталости наноструктурных образцов. Применительно к меди обнаружено, что усталостная прочность наноструктурных образцов, испытанных в схеме кручения, значительно выше таковой для объектов, испытанных в схеме растяжение–сжатие, что связывается с особенностями зарождения и распространения микротрещин [147].

Для алюминиевых сплавов операция РКУП приводит не только к повышению прочности и пластичности, но также сказывается и на некотором улучшении усталостных характеристик, однако природа сложного характера этого влияния нуждается в дальнейшем выяснении [148].

Важно отметить, что обработка РКУП привела к повышению сопротивления коррозионному растрески-

ванию сплава $Zr-2,6\% Nb$, широко используемого в атомной технике [149]. Ультрамелкозернистые образцы ($d = 200-700$ нм) этого сплава после испытаний (нагрузка $\sim 0,8\sigma_{0,2}$, $T = 20^\circ C$, $t = 50$ ч) в 1%-ном растворе йода в метаноле, имитирующем коррозионную среду в реакторной зоне, обнаружили меньший диаметр коррозионных дефектов (питтингов) и меньшее изменение механических свойств по сравнению с крупнозернистыми образцами. Хотя количество питтингов в ультрадисперсных образцах было больше, их распределение было более равномерным.

Как видно из анализа работ [145–149], их результаты не всегда поддаются однозначной трактовке. Всестороннее обсуждение влияния методов интенсивной пластической деформации на физико-механические свойства наноматериалов проведено в обзоре [150], где применительно к проблеме усталости отмечается двойственная роль границ зёрен: с одной стороны, увеличение прочности и повышение предела усталости, но с другой стороны, инициирование образования зародышевых трещин. Закономерности появления и распространения трещин в наноматериалах после РКУП только начинают изучаться. Исследование двойниковых границ в меди и её сплавах показало, что трещинообразование при малоциклового усталости зависит от энергии дефекта упаковки, характера плоскостей скольжения и кристаллографической ориентации матрицы и двойниковых границ [151]. Моделирование сопротивления росту усталостных трещин в наноматериалах методами МД и механики разрушения предпринято в работе [152]. Показано, что затормозить рост трещин можно с уменьшением толщины двойников и расстояния между ними в области размеров менее 20 нм.

Объяснение закономерностей влияния интенсивных пластических деформаций (или, по терминологии [153], мегапластических деформаций) на поведение наноматериалов также тесно связано с уровнем понимания природы структурных и фазовых превращений, индуцируемых в этих условиях. Этот вопрос является предметом оживлённых дискуссий (см., например, [150, 153, 154]) и выходит за рамки нашего обзора.

Высокие давления давно применяются в практике консолидации наночастиц тугоплавких соединений (карбидов, нитридов и боридов), а также алмаза с целью получения объёмных наноструктурных образцов (см., например, [31, 155, 156]). Поведение наноматериалов при высоких статических и динамических давлениях исследуется и для выяснения эволюции фазового состава. Так, высокие ударные сжатия ($10-45$ ГПа, $T = 500-2500$ К) инициируют в наночастицах TiO_2 ($8-20$ нм) фазовое превращение тетрагональной модификации (анатаз, структурная группа $P4/mnm$) в орторомбическую модификацию (колумбит, структурная группа $Pbnc$), а с повышением давления и температуры появляются микрокристаллы тетрагонального рутила (структурная группа $I4_1/amd$) [157, 158]. Графитообразный нитрид углерода C_3N_4 , подвергнутый в алмазных наковальнях давлению 30 ГПа при 1600 К, трансформировался в орторомбическую фазу, оказавшуюся стабильной вплоть до давлений 125 ГПа и температуры 3000 К [159]. Образовавшейся фазе приписывают формулу C_2N_2X , где $X = NH, CH_2$. Однако синтезировать таким путём кубический C_3N_4 с потенциально высокими механическими свойствами пока не удалось.

5. Заключение

В данном обзоре рассмотрен далеко не полный круг нанообъектов — полупроводники и многие другие функциональные материалы, полимерные и гибридные композиты, нанoeлектромеханические узлы, нанобиоматериалы, не говоря уже о наностёклах [160], практически оказались вне поля зрения. Это объясняется не столько авторскими интересами, сколько несистематической и, по существу, отсутствующей информацией о стабильности.

Тем не менее из вышеизложенного вполне очевидно, что имеется немало примеров применения наноматериалов металлического типа в экстремальных температурных и радиационных условиях, а также при деформационных воздействиях. В связи с этим многообещающим кажется применение разработанных недавно подходов [26–28] для оценки термической стабильности наноматериалов. Всё это создаёт предпосылки для расширенного использования наноматериалов в новых перспективных областях техники. Однако многие аспекты, связанные с долговременной стабильностью, предотвращением аномального роста зёрен, выбором оптимальной начальной наноструктуры и др., нуждаются в дополнительных экспериментальных и теоретических исследованиях. Важно также обратить внимание и на необходимость изучения совместного влияния различных экстремальных воздействий, когда синергетические эффекты могут усугублять повреждаемость и природа эволюции наноструктуры нуждается в более глубоком понимании и, соответственно, теоретическом описании.

Автор признателен В.В. и С.В. Ключаревым за помощь в оформлении обзора. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-01014) и ОХНМ РАН (программа № 8).

Список литературы

1. Фортон В Е *Экстремальные состояния вещества* (М.: Физматлит, 2010)
2. Misra A, Thilly L *MRS Bull.* **35** 965 (2010)
3. Фортон В Е, Минцев В Б *Успехи химии* **82** 597 (2013); Fortov V E, Mintsev V B *Russ. Chem. Rev.* **82** 597 (2013)
4. Bourne N *Materials in Mechanical Extremes. Fundamentals and Applications* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2013)
5. Low I M, Sakka Y, Hu C F (Eds) *MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments* (Hershey, PA: IGI Global, 2013)
6. Bertolus M et al. (Eds) *Advanced Materials in Extreme Environments* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1645) (Warrendale: MRS, 2014)
7. Андриевский Р А *Композиты и наноструктуры* (4) 35 (2009)
8. Demkowicz M J, Bellon P, Wirth B D *MRS Bull.* **35** 992 (2010)
9. Болдырева Е В *Вестн. РАН* **82** 982 (2012); Boldyreva E V *Herald Russ. Acad. Sci.* **82** 423 (2012)
10. Андриевский Р А *Физикохимия поверхности и защита материалов* **49** 491 (2013); Andrievskii R A *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* **49** 528 (2013)
11. Андриевский Р А *Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы* (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012)
12. Андриевский Р А *Российские нанотехнологии* **6** (5–6) 34 (2011); Andrievskii R A *Nanotechnol. Russ.* **6** 357 (2011)
13. Andrievski R A *Rev. Adv. Mater. Sci.* **29** 54 (2011)
14. Andrievski R A *J. Mater. Sci.* **49** 1449 (2014)
15. Андриевский Р А *Успехи химии* **83** 365 (2014); Andrievski R A *Russ. Chem. Rev.* **83** 365 (2014)
16. Овидько И А *Физика и механика материалов* **8** 174 (2009)
17. Upmanyu M et al. *Acta Mater.* **54** 1707 (2006)

18. Bernstein N *Acta Mater.* **56** 1106 (2008)
19. Chaim R *Scr. Mater.* **66** 269 (2012)
20. Zizak I *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 944 (2009)
21. Novikov V Yu *Acta Mater.* **58** 3326 (2010)
22. Novikov V Yu *Mater. Lett.* **68** 413 (2012)
23. Klinger L et al. *J. Mater. Sci.* **43** 5068 (2008)
24. Trelewicz J R, Schuh Ch A *Phys. Rev. B* **79** 094112 (2009)
25. Chookajorn T, Mordoch H A, Schuh Ch A *Science* **337** 951 (2012)
26. Murdoch H, Schuh Ch A *Acta Mater.* **61** 2121 (2013)
27. Saber M et al. *J. Appl. Phys.* **113** 063515 (2013)
28. Darling K A et al. *Comput. Mater. Sci.* **84** 255 (2014)
29. Hu W et al. *J. Appl. Phys.* **105** 104310 (2009)
30. Hu W, Song X, Zhang Z *Appl. Phys. Lett.* **97** 181911 (2010)
31. Андриевский Р А, Рагуля А В *Наноструктурные материалы* (М.: Академия, 2005)
32. Hu W et al. *Nanoscale* **1** 238 (2009)
33. Hu W W, Song X Y, Zhang Z X *NANO Brief Rep. Rev.* **7** 125012 (2012)
34. Zhang R F, Veprek S *Thin Solid Films* **516** 2264 (2008)
35. Sheng S H, Veprek S *Acta Mater.* **59** 297 (2011)
36. Sheng S H, Zhang R F, Veprek S *Acta Mater.* **59** 3498 (2011)
37. Ivashchenko V I et al. *Phys. Rev. B* **85** 195403 (2012)
38. Ivashchenko V I et al. *Phys. Rev. B* **86** 014110 (2012)
39. Ivashchenko V I, Veprek S *Thin Solid Films* **545** 391 (2013)
40. Darling K A et al. *Mater. Sci. Eng. A* **528** 4365 (2011)
41. Atwater M A, Scattergood R O, Koch C C *Mater. Sci. Eng. A* **559** 250 (2013)
42. Koch C C et al. *J. Mater. Res.* **28** 1785 (2013)
43. Atwater M A et al. *Mater. Sci. Eng. A* **558** 226 (2012)
44. Darling K A et al. *J. Alloys Comp.* **573** 142 (2013)
45. Frolov T et al. *Acta Mater.* **60** 2158 (2012)
46. Özerinç S et al. *Scr. Mater.* **67** 720 (2012)
47. Koch C C et al. *Mater. Sci. Forum* **715–716** 323 (2012)
48. Darling K A et al. *J. Mater. Res.* **28** 1813 (2013)
49. Wang X L et al. *J. Alloys Comp.* **529** 96 (2012)
50. Anderoglu O et al. *J. Appl. Phys.* **103** 094322 (2008)
51. Карпов М И и др. *Материаловедение* **2** 47 (2004)
52. Карпов М И и др. *Деформация и разрушение материалов* (11) **2** (2007)
53. Zheng Sh et al. *Nature Commun.* **4** 1696 (2013)
54. Liu X C, Zhang H W, Lu K *Science* **342** 337 (2013)
55. Андриевский Р А, Глезер А М *УФН* **179** 337 (2009); Andrievski R A, Glezer A M *Phys. Usp.* **52** 315 (2009)
56. Arpin K A et al. *Nature Commun.* **4** 2530 (2013)
57. Ma Z, Dai S *Nano Res.* **4** 3 (2011)
58. Prieto G et al. *Nature Mater.* **12** 34 (2013)
59. Gupta A et al. *Mater. Sci. Forum* **653** 87 (2010)
60. Castro R H R *Mater. Lett.* **96** 45 (2013)
61. Chokshi A H *Scr. Mater.* **59** 726 (2008)
62. Горелик С С, Добаткин С В, Капуткина Л М *Рекристаллизация металлов и сплавов* (М.: МИСИС, 2005)
63. Cheng L, Hibbard G D *Mater. Sci. Eng. A* **492** 128 (2008)
64. Ames M et al. *Acta Mater.* **56** 4255 (2008)
65. Gottstein G, Shvindlerman L S, Zhao B *Scr. Mater.* **62** 914 (2010)
66. Konkova T et al. *Scr. Mater.* **63** 921 (2010)
67. Hattar K et al. *Acta Mater.* **56** 794 (2008)
68. Kacher J et al. *Mater. Sci. Eng. A* **528** 1628 (2011)
69. Paul H, Krill C E *Scr. Mater.* **65** 5 (2011)
70. Kotan H et al. *J. Mater. Sci.* **48** 2251 (2013)
71. Коч К и др. *Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения* (М.: Физматлит, 2012); Koch C C et al. *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007)
72. Manneßson K et al. *Acta Mater.* **59** 1912 (2011)
73. McKie A et al. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* **41** 66 (2013)
74. Novikov V Yu *Mater. Lett.* **65** 2618 (2011)
75. Novikov V Yu *Int. J. Mat. Res.* (4) 446 (2011)
76. Novikov V Yu *Mater. Lett.* **84** 136 (2012)
77. Novikov V Yu *Mater. Lett.* **100** 271 (2013)
78. Трушин Ю В *Радиационные процессы в многокомпонентных материалах* (СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2002)
79. Wurster S, Pippin R *Scr. Mater.* **60** 1083 (2009)
80. Андриевский Р А *ФММ* **110** 243 (2010); Andrievskii R A *Phys. Met. Metallogr.* **110** 229 (2010)
81. Samaras M et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 125505 (2002)
82. Voegeli W, Albe K, Hahn H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **202** 230 (2003)
83. Samaras M et al. *J. Nucl. Mater.* **323** 213 (2003)
84. Mayr S G, Averbach R S *Phys. Rev. B* **68** 075419 (2003)
85. Mayr S G, Ashkenazy Y, Averbach R S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **212** 246 (2003)
86. Samaras M et al. *J. Nucl. Mater.* **351** 47 (2006)
87. Millett P C et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 261902 (2008)
88. Morishita K et al. *J. Nucl. Mater.* **386–388** 30 (2009)
89. Millet P C et al. *Int. J. Mater. Res.* **100** 550 (2009)
90. Псахье С Г и др. *Кристаллография* **54** 1053 (2009); Psakhie S G et al. *Crystallogr. Rep.* **54** 1002 (2009)
91. Djurabekova F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 1235 (2009)
92. Sprouster D J et al. *Phys. Rev. B* **81** 155414 (2010)
93. Krashennnikov A V, Nordlund K *Appl. Phys. Rev.* **107** 071301 (2010)
94. Bai X-M et al. *Science* **327** 1631 (2010)
95. Yang Y, Huang H, Zinkle S J *J. Nucl. Mater.* **405** 261 (2010)
96. Swaminathan N et al. *Acta Mater.* **58** 2843 (2010)
97. Åhlgren E H et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 233108 (2012)
98. Katoh Y et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16** 143 (2012)
99. Bai X-M et al. *Phil. Mag.* **92** 1469 (2012)
100. Воронина Е Н, Новиков Л С *Изв. РАН Сер. физ.* **77** 897 (2013); Voronina E N, Novikov L S *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **77** 814 (2013)
101. Chimi Y et al. *J. Nucl. Mater.* **297** 355 (2001)
102. Ovid'ko I A, Sheinerman A G *Appl. Phys. A* **81** 1083 (2005)
103. Shen T D *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 921 (2008)
104. Оксенгендлер Б Л и др. *ЖЭТФ* **138** 469 (2010); Oksengendler B L et al. *JETP* **111** 415 (2010)
105. Swaminathan N, Morgan D, Szlufarska I *Phys. Rev. B* **86** 214110 (2012)
106. Shen T D et al. *J. Mater. Res.* **10** 139 (1995)
107. Zhang Y et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 13429 (2012)
108. Thomé L et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **307** 43 (2013)
109. Jin K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **307** 65 (2013)
110. Han W et al. *Acta Mater.* **60** 6341 (2012)
111. Rose M, Balogh A G, Hahn H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **127–128** 119 (1997)
112. Shen T D et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 263115 (2007)
113. Kilmametov A R et al. *Scr. Mater.* **59** 1027 (2008)
114. Leconte Y et al. *MRS Symp. Proc.* **981** JJ07 (2007)
115. Kurushita H et al. *J. Nucl. Mater.* **377** 34 (2008)
116. McClintock D A et al. *J. Nucl. Mater.* **386–388** 307 (2009)
117. Fu E G et al. *J. Nucl. Mater.* **407** 178 (2010)
118. Han W et al. *J. Mater. Res.* **28** 2763 (2013)
119. Alsabbagh A, Valiev R Z, Murty K L *J. Nucl. Mater.* **443** 302 (2013)
120. Demkowicz M J, Misra A, Caro A *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16** 101 (2012)
121. Семёнов А В и др. *ФТП* **43** 1362 (2009); Semenov A V *Semiconductors* **43** 1322 (2009)
122. Jiang W et al. *Phys. Rev. B* **80** 161301(R) (2009)
123. Katoh Y et al. *J. Nucl. Mater.* **417** 400 (2011)
124. Gosset D et al. *Prog. Nucl. Energy* **37** 52 (2012)
125. Ishimaru M et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 033104 (2013)
126. Андриевский Р А *Успехи химии* **78** 899 (2009); Andrievskii R A *Russ. Chem. Rev.* **78** 821 (2009)
127. Schoepner R et al. *MRS Symp. Proc.* **1645** ZZ4.04 (2014)
128. Yu K et al. *J. Nucl. Mater.* **440** 310 (2013)
129. Beyerlein I J et al. *Mater. Today* **16** 443 (2013)
130. Kaomi L et al. *J. Appl. Phys.* **104** 073525 (2008)
131. Etienne A et al. *Ultramicroscopy* **111** 659 (2011)
132. Chee S W et al. *Acta Mater.* **58** 4088 (2010)
133. Gladyshev G *Radiation Processes in Crystal Solid Solutions* (Bussum: Bentham e-Books, 2012)
134. Meldrum A, Boatner L A, Ewing R C *Phys. Rev. Lett.* **88** 025503 (2001)
135. Johannessen B et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 073119 (2007)
136. Johannessen B et al. *Phys. Rev. B* **76** 184203 (2007)

137. Kluth P et al. *Phys. Rev. B* **74** 014202 (2006)
138. Ridgway M C et al. *Phys. Rev. B* **71** 094107 (2005)
139. Sickafus K E et al. *J. Nucl. Mater.* **274** 66 (1999)
140. Han K et al. *MRS Symp. Proc.* **1645** ZZ7.03 (2014)
141. Thilly L et al. *MRS Symp. Proc.* **1645** ZZ7.04 (2014)
142. Gutkin M Yu *Nanomater. Energy* **2** 193 (2013)
143. Валиев Р З, Александров И В *Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства* (М.: Академкнига, 2007)
144. Zehetbauer M J, Zhu Y T (Eds) *Bulk Nanostructured Materials* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009)
145. Semenova I P et al. *Mater. Sci. Eng. A* **503** 92 (2009)
146. Добаткин С В и др. *Металлы* (6) 45 (2012); Dobatkin S V et al. *Russ. Metall.* **11** 954 (2012)
147. Li R H et al. *Acta Mater.* **61** 5857 (2013)
148. Sabirov I, Murashkin M Yu, Valiev R Z *Mater. Sci. Eng. A* **560** 1 (2013)
149. Никulin С А и др. *Металловед. и терм. обраб. мет.* (8) 32 (2012); Nikulin S A et al. *Metal Sci. Heat Treatm.* **54** (7–8) 407 (2012)
150. Estrin A, Vinogradov A *Acta Mater.* **61** 782 (2013)
151. Zhang P et al. *Scr. Mater.* **66** 854 (2012)
152. Chowdhury P B et al. *Acta Mater.* **61** 2531 (2013)
153. Глезер А М *УФН* **182** 559 (2012); Glezer A M *Phys. Usp.* **55** 522 (2012)
154. Тейтель Е И и др. *ФММ* **113** 1230 (2012); Teitel E I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **13** 1162 (2012)
155. Андриевский Р А *Успехи химии* **74** 1163 (2005); Andrievski R A *Russ. Chem. Rev.* **74** 1061 (2005)
156. Sumiya H, Irifune T *J. Mater. Res.* **22** 2345 (2007)
157. Шульга Ю М и др. *Письма в ЖТФ* **36** (18) 26 (2010); Shul'ga Yu M et al. *Tech. Phys. Lett.* **36** 841 (2010)
158. Молодец А М, Голышев А А, Шульга Ю М *ЖТФ* **83** (7) 100 (2013); Molodets A M, Golyshev A A, Shul'ga Yu M *Tech. Phys.* **58** 1029 (2013)
159. Kojima Y, Ohfuji H *Diamond Related Mater.* **39** 1 (2013)
160. Андриевский Р А *УФН* **183** 277 (2013); Andrievski R A *Phys. Usp.* **56** 261 (2013)

Nanostructures under extremes

R.A. Andrievski

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

This paper reviews current research into the behavior of nanostructures under extreme conditions such as high temperatures, irradiation, and deformation. It describes methods for enhancing the stability of nanostructures under these conditions and identifies aspects that have not yet been given sufficient attention.

PACS number: **61.46**–w, 61.82.Rx, 62.20.F–, **65.80**–g, 81.65.Kn

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201410a.1017

Bibliography — 160 references

Received 9 January 2014, revised 23 February 2014

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (10) 1017–1032 (2014)

Physics – Uspekhi **57** (10) (2014)