

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖЗЕРЕННОГО СКОЛЬЖЕНИЯ, РЕШЕТОЧНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ И ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЕРАМИКАХ И МЕТАЛЛАХ

И.А. Овидько<sup>1,2\*</sup>, А.Г. Шейнерман<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
Большой пр. 61, Вас. Остров, Санкт-Петербург, 199178, Россия

<sup>2</sup>Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетский проспект, дом 28, Старый Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия

\*e-mail: ovidko@gmail.com

**Аннотация.** Предложена модель, описывающая взаимодействие межзеренного скольжения, решеточного скольжения и зернограничной диффузии и влияние этих процессов на деформационное поведение нанокристаллических керамик и металлов. В рамках модели межзеренное скольжение, аккомодируемое решеточным скольжением, создает диполи дисклинаций в тройных стыках границ зерен. В отсутствие зернограничной диффузии дисклинационные диполи препятствуют значительному межзеренному скольжению и приводят к упрочнению материала. В то же время высокие напряжения, создаваемые дисклинационными диполями, вызывают зернограничную диффузию, которая уменьшает напряжения дисклинационных диполей. Тем самым зернограничная диффузия уменьшает упрочнение нанокристаллических материалов. Возникающее в итоге взаимодействия межзеренного скольжения и зернограничной диффузии умеренное упрочнение, с одной стороны, подавляет неустойчивость пластической деформации по отношению к образованию шейки, а с другой стороны, не приводит к резкому росту внешнего напряжения, при котором материал может разрушаться из-за образования трещин.

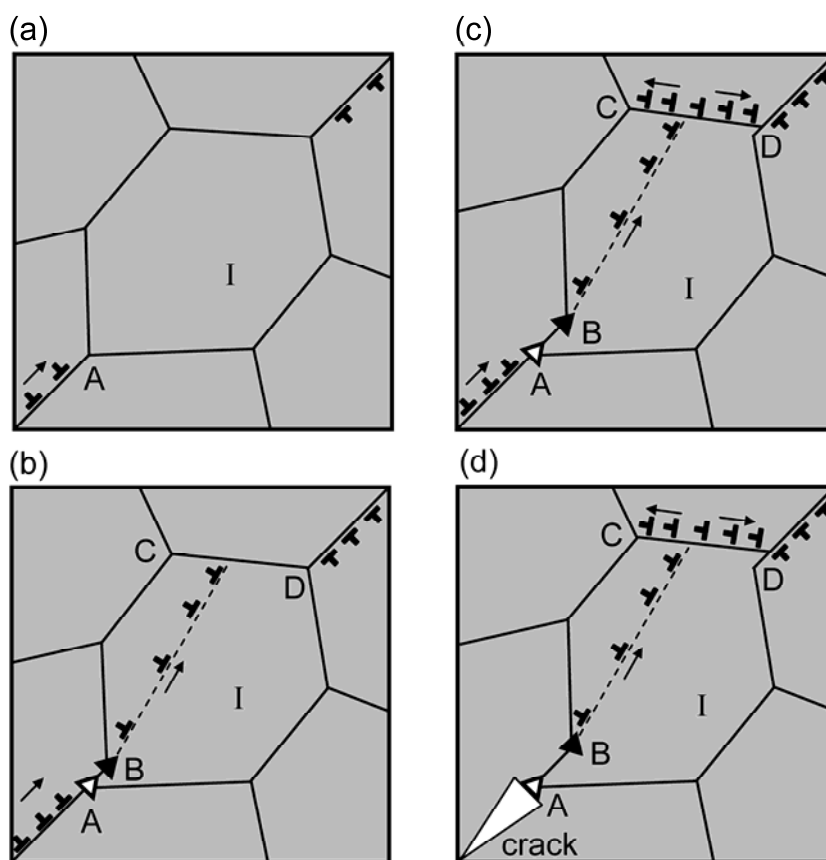
## 1. Введение

Нанокристаллические металлы и керамики, обладающие превосходной прочностью и твердостью, являются превосходными кандидатами для многих практических приложений [1–7]. Основным фактором, ограничивающим практическое применение нанокристаллических материалов (НКМ), является низкая пластичность таких материалов. В то же время в ряде экспериментов наблюдалась высокая пластичность или даже сверхпластичность НКМ, полученных при определенных условиях [8–13]. Причины различного пластического поведения НКМ (низкая пластичность, проявляемая большинством НКМ, и хорошая пластичность НКМ в ряде экспериментов) пока не ясны. Вместе с тем механические свойства НКМ, в том числе и пластичность, существенно зависят от механизмов деформации, действующих в этих материалах [1–7]. Одним из основных механизмов деформации НКМ с очень малыми размерами зерен является межзеренное скольжение. В частности, межзеренное



межзеренном скольжении, если такое скольжение аккомодируется другим механизмом деформации. Наряду со скольжением решеточных дислокаций таким механизмом может выступать зернограничная диффузия. Такая диффузия может уменьшить или полностью снять напряжения, создаваемые дисклинациями, и тем самым уменьшить упрочнение НКМ.

Наряду с межзеренным скольжением и диффузией на пластичность НКМ оказывают влияние и комбинированные процессы деформации, протекающие в результате взаимодействия межзеренного скольжения, скольжения решеточных дислокаций и зернограничной диффузии. Так, на Рис. 2 показан следующий процесс, определяющий взаимодействие этих механизмов деформации. Межзеренное скольжение аккомодируется скольжением решеточных дислокаций из тройного стыка А (Рис. 2а,б). Скольжение решеточных дислокаций поставляет дислокации к ГЗ CD, где поглощенные ей дислокации превращаются в зернограничные (Рис. 2б).

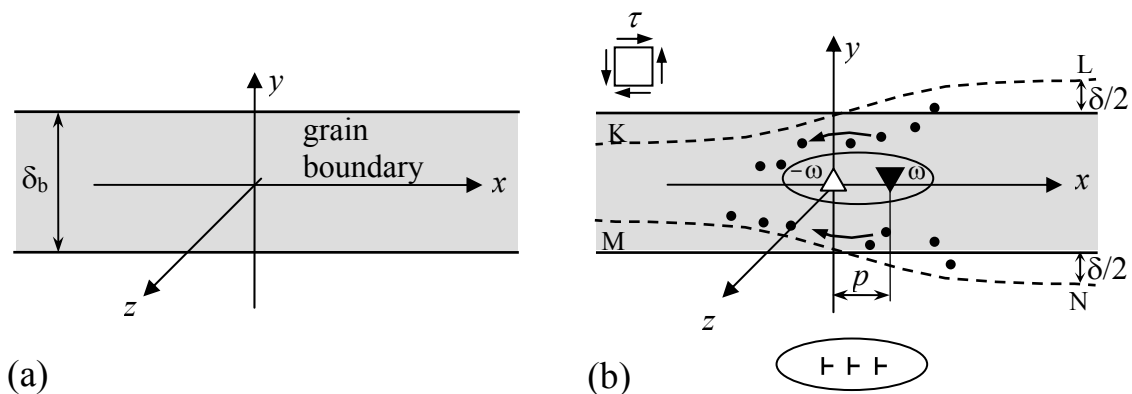


**Рис. 2.** Взаимодействие между межзеренным скольжением, скольжением решеточных дислокаций и диффузией. (а) Зернограничные дислокации скользят к тройному стыку А под действием внешнего напряжения. (б) В результате межзеренного скольжения образуется дисклинационный диполь АВ. Одновременно зернограничные дислокации трансформируются в тройном стыке А в решеточные дислокации, которые испускаются в зерно I и скользят к границе зерен CD. (с) Решеточные дислокации расщепляются на зернограничные дислокации, которые за счет диффузии переползают по границе CD. (d) В результате межзеренного скольжения плечо дисклинационного диполя АВ и создаваемые им напряжения увеличиваются. Под действием напряжений, создаваемых диполем, в тройном стыке А зарождается нанотрещина.



$$\Delta W = W^{dip} + (\tau_f - \tau)p. \quad (1)$$

В формуле (1)  $W^{dip}$  – собственная энергия ряда дисклинационных диполей (на один диполь), величина  $(\tau_f - \tau)p$  представляет собой работу внешнего напряжения  $\tau$  по межзеренному скольжению, а  $\tau_f$  – внутреннее напряжение, характеризующее межзеренное скольжение вдоль плоскости ГЗ (при отсутствии дисклинационных диполей). В формуле (1) учтено, что дисклинационные диполи не взаимодействуют со сдвиговым напряжением  $\tau$ . Собственную энергию  $W^{dip}$  можно оценить как сумму собственных энергий изолированных дисклинационных диполей. Взаимодействие между диполями приводит к взаимному экранированию их упругих полей. Этот эффект в первом приближении учитывается путем введения радиуса экранирования  $R$  для полей напряжений дисклинационных диполей.



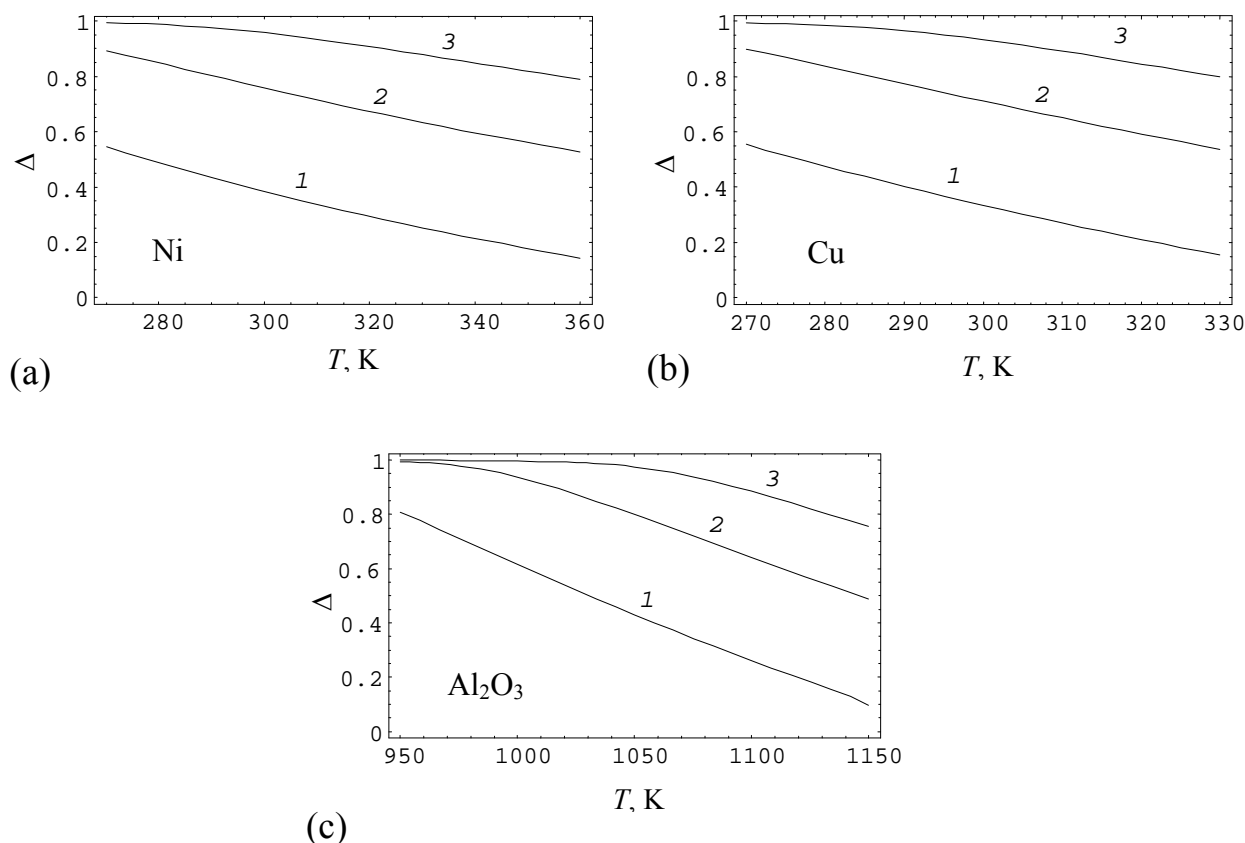
**Рис. 3.** Плоская бесконечная ГЗ в бикристалле. (а) ГЗ, не содержащая дисклинаций. (б) ГЗ, содержащая дисклинационный диполь, напряжения которого вызывают зернограничную диффузию и создают упругие деформации соседних зерен. Эллипсы показывают эквивалентность между рассматриваемым дисклинационным диполем и непрерывным распределением краевых дислокаций. Область, ограниченная штриховыми линиями KL и MN, представляет собой ГЗ. Пластическая деформация, создаваемая дисклинационным диполем и зернограничной диффузией, вызывает изменение толщины ГЗ  $\delta(x, t)$ .

Для расчета собственной энергии дисклинационного диполя  $W^{dip}$  при наличии зернограничной диффузии рассмотрим плоскую бесконечную ГЗ (рис. 3b), которая служит моделью реальной наноскопической ГЗ. В начальный момент времени  $t = 0$  под действием приложенного напряжения  $\tau$  верхнее зерно начинает скользить относительно нижнего. В результате в ГЗ образуется изолированный диполь дисклинаций с мощностями  $\omega$  и  $-\omega$  и плечом  $p$ . Введем прямоугольную систему координат  $(x, y, z)$  как показано на рис. 3. Также обозначим толщину ГЗ, не содержащей дисклинаций, как  $\delta_b$ . Левая дисклинация диполя расположена в точке  $x = 0$ , а положение  $x = p$  правой дисклинации изменяется в результате межзеренного скольжения. Положение  $x = p$  правой дисклинации можно связать со скоростью сдвиговой деформации  $\dot{\epsilon}$  (которую будем полагать постоянной) и временем деформации  $t$  соотношением  $p = \gamma t$ , где  $\gamma = \dot{\epsilon} p / \alpha$ .



помощью формулы (4) и соотношения  $f(s=0)=0$ , выражение для  $\Delta$  можно представить в виде

$$\Delta = 1 - \frac{f(s) - sf'(s)}{\ln(\kappa\alpha/\varepsilon) + 1}. \quad (5)$$



**Рис. 4.** Параметр  $\Delta$  как функция абсолютной температуры  $T$  для нанокристаллического Ni (a), Cu (b) и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) при  $\alpha = 1/3$ ,  $\kappa = 3$ ;  $d = 10$  нм и  $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> (кривые 1),  $d = 10$  нм и  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> (кривые 2), и  $d = 30$  нм и  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> (кривые 3).

Рассчитаем влияние диффузии на упрочнение для случаев нанокристаллического Ni, Cu и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Будем использовать соотношение Аррениуса (например, [61])  $D_b = D_{b0} \exp[-Q_b / (R_g T)]$ , где  $R_g = 8.31$  Дж/К – универсальная газовая постоянная,  $Q_b$  – энергия активации зернограницной самодиффузии, а  $D_{b0}$  – множитель перед экспонентой. Для нанокристаллического Ni имеем:  $\Omega = 1.094 \times 10^{-29}$  м<sup>-3</sup> [42],  $D_{b0} = 1.8 \times 10^{-12}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> и  $Q_b = 46$  КДж/моль [43]. Для нанокристаллического Cu имеем:  $\Omega = 1.181 \times 10^{-29}$  м<sup>-3</sup> [42],  $D_{b0} = 2.7 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> и  $Q_b = 61.8$  КДж/моль [43]. Для нанокристаллического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мы используем значения  $\Omega = 0.87 \times 10^{-29}$  м<sup>-3</sup> [41] (здесь  $\Omega$  соответствует среднему объему атома в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  $D_{b0} \delta_b = 10^{-9}$  м<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> и  $Q_b = 400$  КДж/моль [40]. Мы также положим  $\delta_b = 0.5$  нм,  $\kappa = 3$  и  $\alpha = 1/3$ .

Зависимости  $\Delta$  от температуры  $T$  для случаев нанокристаллического Ni, Cu и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены на Рис. 4а, 4б и 4с соответственно для  $\varepsilon = 0.05$  и различных значений  $d$  и  $\dot{\varepsilon}$ . На Рис. 4 видно, что  $\Delta$  уменьшается с ростом температуры  $T$  и/или





размерами зерен, в котором межзеренное скольжение служит основным механизмом деформации. Согласно [44], материал, находящийся под действием одноосной растягивающей нагрузки  $\sigma_t$ , деформируемый со скоростью  $\dot{\varepsilon}$  до деформации  $\varepsilon$ , устойчив по отношению к образованию шейки, если

$$\frac{1}{\sigma_t} \frac{\partial \sigma_t}{\partial \varepsilon} + \frac{\dot{\varepsilon}}{\sigma_t} \frac{\partial \sigma_t}{\partial \dot{\varepsilon}} \geq 1. \quad (6)$$

Левая часть формулы (6) определяет безразмерное эффективное упрочнение. Решение неравенства (6) дает набор параметров, при которых деформируемое тело устойчиво к образованию шейки. В дальнейшем учтем, что для НКМ, находящегося под действием одноосной растягивающей нагрузки  $\sigma_t$ , имеем:  $\tau = \sigma_t / 2$ . Аналогично величину  $\tau_f$  можно рассматривать как половину предела текучести  $\sigma_y$  при растяжении, определяющего начало пластической деформации, реализуемой межзеренным скольжением:  $\tau_f = \sigma_y / 2$ . Тогда в случае, когда скорость диффузии не очень мала и при этом не очень велика (то есть параметр  $\Delta$  лежит в области 0.1–0.95), величину  $\sigma_t$  можно рассчитать с помощью формулы (4) и соотношения  $\sigma_t = \sigma_y + 2\tau_d$ . Подставляя формулу (4) и последнее соотношение в неравенство (6) и предполагая, что  $\varepsilon \ll 1$ , мы можем переписать неравенство (6) в следующем виде:

$$\dot{\varepsilon} \geq \frac{\lambda \varepsilon}{\kappa^3 d^3} \exp\left(\frac{3\alpha\sigma_y}{2A\omega^2} + 0.24\right). \quad (7)$$

В формуле (7) величина  $\lambda$  зависит от температуры  $T$  из-за температурной зависимости коэффициента зернограницной самодиффузии  $D_b$ .

Формула (7) показывает, что при малых скоростях деформации (или высоких скоростях диффузии) связанное с диффузией уменьшение упрочнения может сделать НКМ неустойчивым к образованию шейки. В то же время при достаточно малых скоростях диффузии напряжение течения может стать очень высоким, так что НКМ будет разрушаться в результате образования и роста трещин. Микроскопический анализ образования и роста трещин в НКМ, деформируемых в результате межзеренного скольжения и диффузии, и расчет параметров, при которых происходит разрушение НКМ, представляет собой очень сложную задачу, которую мы здесь рассматривать не будем. Для приближенной оценки параметров (деформации  $\varepsilon$ , скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$  и температуры  $T$ ), при которых НКМ начинает разрушаться в результате катастрофического роста трещин, будем использовать простой приближенный феноменологический подход. Предположим, что НКМ устойчив к разрушению, если напряжение течения меньше некоторого критического значения  $\sigma_B$  ( $\sigma_t < \sigma_B$ ), где  $\sigma_B$  можно интерпретировать как предел прочности НКМ при растяжении.

Критерий  $\sigma_t < \sigma_B$  дает возможность оценить параметры, при которых НКМ может разрушаться в результате катастрофического роста трещин. Для расчета этих параметров подставим в этот критерий формулу (4) и соотношение  $\sigma_t = \sigma_y + 2\tau_d$ . Это дает следующее условие устойчивости НКМ по отношению к катастрофическому росту трещин:



Следует также отметить, что карты пластичности на Рис. 6 не являются точными из-за существенных приближений модели и расчетов и неопределенности в значениях некоторых параметров (например,  $\omega$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_B$ ,  $D_b$ ), которые зависят от способа получения и исходной структуры НКМ. Тем не менее эти карты показывают, что существует интервал параметров деформации, в котором НКМ устойчив к разрушению. С увеличением величины пластической деформации этот интервал сужается, и при некоторой критической деформации  $\varepsilon_c$  НКМ начинает разрушаться при любой скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$  и температуре  $T$ .

#### 4. Заключение

Как следует из предыдущих параграфов, межзеренное скольжение в нанокристаллических керамиках и металлах приводит к образованию дисклинационных диполей, которые оказывают различное влияние на пластичность НКМ. С одной стороны, образование дисклинационных диполей приводит к значительному упрочнению, подавляющему неустойчивость пластического течения, и тем самым увеличивает пластичность НКМ. С другой стороны, сильное упрочнение, вызываемое дисклинациями, приводит к высоким напряжениям течения, которые могут вызвать образование и/или рост трещин [29] и в конечном счете привести к полному разрушению материала. При этом интенсивная зернограничная диффузия может уменьшить напряжения, создаваемые дисклинационными диполями, тем самым уменьшая упрочнение и подавляя зарождение и рост трещин. Для заданной скорости деформации скорость диффузии должна быть достаточно велика, чтобы уменьшить упрочнение и подавить зарождение и рост трещин, но при этом достаточно мала, чтобы не вызвать неустойчивость пластического течения по отношению к образованию шейки. В то же время для заданной деформации существует интервал скоростей деформации и температур, в котором НКМ устойчив как к образованию шейки, так и к разрушению в результате катастрофического роста трещин. С увеличением деформации этот интервал сужается и при некоторой критической деформации полностью исчезает. При превышении критического значения деформации НКМ больше нельзя сделать устойчивым по отношению к разрушению в результате образования шейки или роста трещин путем оптимизации режима его деформации. Результаты предложенной модели согласуются с экспериментальными данными, свидетельствующими о высокой пластичности ряда НКМ при комнатной температуре и малых скоростях деформации [10, 32, 46, 47].

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (контракт 14.740.11.0353 и грант МД-164.2012.1) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-01-00291-а).*

#### Литература

- [1] K.S. Kumar, S. Suresh, H. Van Swygenhoven // *Acta Mater.* **51** (2003) 5743.
- [2] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter // *Acta Mater.* **53** (2005) 1.
- [3] B.Q. Han, E. Lavernia, F.A. Mohamed // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9** (2005) 1.
- [4] I.A. Ovid'ko // *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 65.
- [5] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Progr. Mater. Sci.* **51** (2006) 427.
- [6] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma // *Acta Mater.* **55** (2007) 4041.
- [7] C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).



# INTERACTION OF INTERGRAIN SLIDING, LATTICE SLIP AND GRAIN BOUNDARY DIFFUSION IN NANOCRYSTALLINE CERAMICS AND METALS

I.A. Ovid'ko<sup>1,2\*</sup>, A.G. Sheinerman<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,  
Bolshoj 61, Vasil. Ostrov, St. Petersburg, 199178, Russia

<sup>2</sup>Mathematics and Mechanics Faculty, St. Petersburg State University  
Universitetsky prospekt 28, Peterhof, St. Petersburg, 198504, Russia.

\*e-mail: ovidko@gmail.com

**Abstract.** A model is suggested that describes the interaction of grain boundary (GB) sliding, lattice slip and diffusion as well as the combined effects of these processes on deformation behavior of nanocrystalline ceramics and metals. Within the model, GB sliding accommodated by lattice slip creates special defect configurations - disclination dipoles - near triple junctions of GBs. In the absence of GB diffusion these dipoles hinder considerable GB sliding and result in pronounced strain hardening of nanocrystalline materials. In parallel with these effects, high stresses created by disclination dipoles induce GB diffusion that decreases disclination stresses. Thereby GB diffusion diminishes strain hardening of nanocrystalline solids. The moderate strain hardening, resulting from the interaction of GB sliding and diffusion, suppresses plastic strain instability and, at the same time, does not lead to very high values of the flow stress capable of initiating crack generation and growth processes.

## **Acknowledgements**

*This work was supported in part by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Contract 14.740.11.0353 and grant MD-164.2012.1) and the Russian Foundation of Basic Research (grant 12-01-00291-a).*

## **References**

- [1] K.S. Kumar, S. Suresh, H. Van Swygenhoven // *Acta Mater.* **51** (2003) 5743.
- [2] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter // *Acta Mater.* **53** (2005) 1.
- [3] B.Q. Han, E. Lavernia, F.A. Mohamed // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9** (2005) 1.
- [4] I.A. Ovid'ko // *Int. Mater. Rev.* **50** (2005) 65.
- [5] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson // *Progr. Mater. Sci.* **51** (2006) 427.
- [6] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma // *Acta Mater.* **55** (2007) 4041.
- [7] C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [8] A.K. Mukherjee // *Mater. Sci. Eng. A* **322** (2002) 1.
- [9] A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee // *Rev. Adv. Mater. Sci.* **13** (2006) 1.

- [10] Y. Champion, C. Langlois, S. Guerin-Mailly, F. Langlois, J.-L. Bonnentien, M. Hytch // *Science* **300** (2003) 310.
- [11] K.M. Youssef, R.O. Scattergood, K.K. Murty, C.C. Koch // *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 929; *Scripta Mater.* **54** (2006) 251.
- [12] K.M. Youssef, R.O. Scattergood, K.K. Murty, J.A. Horton, C.C. Koch // *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 091904.
- [13] A.V. Sergueeva, N.A. Mara, N.A. Krasilnikov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee // *Philos. Mag.* **86** (2006) 5797.
- [14] R.Z. Valiev // *Nature Mater.* **3** (2004) 511.
- [15] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R.J. Xie, Y. Yamamoto Y, H. Tanaka // *Acta Mater.* **54** (2006) 255.
- [16] J. Weissmüller, J. Markmann // *Adv. Eng. Mater.* **7** (2005) 202.
- [17] H. Van Swygenhoven, P.A. Derlet // *Phys. Rev. B* **64** (2001) 22.
- [18] D. Farkas, W.A. Curtin // *Mater. Sci. Eng. A* **412** (2005) 316.
- [19] J. Monk, B. Hyde, D. Farkas // *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 7741.
- [20] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro // *Acta Mater.* **47** (1999) 561.
- [21] Y. Wei, A.F. Bower, H. Gao // *Acta Mater.* **56** (2008) 1741.
- [22] K.A. Padmanabhan, H. Gleiter // *Mater. Sci. Eng. A* **381** (2004) 28.
- [23] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Acta Mater.* **52** (2004) 1209.
- [24] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Acta Mater.* **52** (2004) 1711.
- [25] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Acta Mater.* **53** (2005) 1347.
- [26] C.S. Pande, R.A. Masumura // *Mater. Sci. Eng. A* **409** (2005) 125.
- [27] F.A. Mohamed, M. Chauhan // *Metall. Mater. Trans. A* **37** (2006) 3555.
- [28] F.A. Mohamed // *Metall. Mater. Trans. A* **38** (2007) 340.
- [29] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 171927.
- [30] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Phys. Rev. B* **77** (2008) 054109.
- [31] Y.M. Wang, E. Ma // *Acta Mater.* **52** (2004) 1699.
- [32] A.A. Karimpoor, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo // *Scr. Mater.* **49** (2003) 651.
- [33] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Norton, P. Wang // *Acta Mater.* **51** (2003) 387.
- [34] G.-D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, A.K. Mukherjee // *MRS Bull.* **29** (2004) 22.
- [35] E. Orowan // *Proc. Phys. Soc.* **52** (1940) 8.
- [36] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *J. Phys. D* **38** (2005) 3921.
- [37] H.-H. Fu, D.J. Benson, M.A. Meyers // *Acta Mater.* **49** (2001) 2567.
- [38] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *J. Phys. D* **36** (2003) L47.
- [39] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Philos. Mag.* **87** (2007) 4181.
- [40] A.G. Evans, J.R. Rice, J.P. Hirth // *J. Am. Cer. Soc.* **63** (1980) 368.
- [41] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Acta Mater.* **57** (2009) 2217.
- [42] C.J. Smithells, E.A. Brands, *Metals Reference Book* (Butterworth, London, 1976).
- [43] Yu.R. Kolobov, R.Z. Valiev, M.B. Ivanov, *Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials* (Cambridge Int. Science Publ., 2007).
- [44] E.W. Hart // *Acta Metall.* **15** (1967) 351.
- [45] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // *Scr. Metall.* **23** (1989) 1679.
- [46] H. Li, F. Ebrahimi // *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4307.
- [47] H. Li, F. Ebrahimi // *Adv. Mater.* **17** (2005) 1969.