

Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов

Р.А.Андреевский

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (496) 515–5420*

Рассмотрены методы получения тугоплавких карбидов, нитридов и боридов в виде ультрадисперсных порошков, нанотрубок, нанопроволок, нанопористых и компактных наноструктурных материалов. Приведены сведения о структуре, физико-химических и физико-механических свойствах этих объектов, а также об областях их применения. Обсуждены перспективы использования наноматериалов на основе тугоплавких соединений. Библиография — 161 ссылка.

Оглавление

I. Введение	1163
II. Нанопорошки. Нанотрубки. Нанопроволоки	1163
III. Консолидированные компакты	1166
IV. Наноструктурные пленки	1169
V. Заключение	1172

I. Введение

Карбиды, нитриды и бориды различных элементов характеризуются высокими значениями температур плавления, твердости, прочности, упругости, химической инертностью, а также широким спектром электрических свойств. Этим обусловлено применение данных соединений в машиностроении, электронике, энергетике, химической промышленности и других областях техники. В последнее время интерес к тугоплавким соединениям усилился в связи с разработкой материалов с наноструктурой (в дальнейшем — наноматериалов). Наличием наноструктуры обусловлено значительное изменение физико-механических, физико-химических, биологических свойств и, соответственно, уникальные служебные характеристики наноматериалов. Для структуры наноматериалов характерно наличие зерен (или фазовых включений и пор) размером < 100 нм. Указанный предел не является строгим физико-химическим или физико-механическим критерием и выбран условно.

В обзорах^{1,2} автор впервые проанализировал состояние исследований в области нанокристаллических тугоплавких соединений, и интересно вернуться к этому вопросу спустя 10 лет. Об актуальности данной тематики свидетельствует то, что за указанный период появилось более 30 обзорных работ, охватывающих в той или иной мере проблемы нанокристаллических тугоплавких соединений (см., напри-

мер,^{3–36}). Однако эта тематика в целом все же нуждается в дополнительном анализе. В данном обзоре основное внимание обращено на последние сведения о синтезе и свойствах нанопорошков, компактов и нанопленок на основе карбидов, нитридов и боридов металлов и неметаллов, а также их композиций; охарактеризованы новые объекты типа нанотрубок и нанопроволок.

Общее число тугоплавких карбидов, боридов и нитридов составляет ~ 100 (см.³⁷), однако хорошо изученных соединений гораздо меньше, а с учетом требования нанокристалличности это число уменьшается до 15–20 двухкомпонентных фаз (TiC , ZrC , NbC , WC , VC , TiN , ZrN , NbN , TiB_2 , ZrB_2 , SiC , B_4C , BN , AlN , Si_3N_4 и др.), которые и будут проанализированы ниже. Оксидные и интерметаллические нанокристаллические тугоплавкие соединения остались вне рамок данного обзора, поскольку первые требуют отдельного рассмотрения в связи с большим разнообразием, а вторые — практически не изучены.

II. Нанопорошки.† Нанотрубки. Нанопроволоки

1. Карбид и нитрид кремния, нитрид алюминия, карбид и нитрид бора

Для получения тугоплавких соединений ковалентного типа, таких как SiC , Si_3N_4 , AlN , B_4C , BN , наиболее часто используют следующие методы: карботермическое восстановление (в том числе в присутствии магния),^{36, 38, 39} плазмохимический синтез,^{40, 41} пиролиз кремнийорганических и неорганических предшественников,^{42–44} азотирование (в том числе

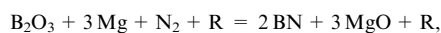
Р.А.Андреевский. Доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории специального неорганического синтеза ИПХФ РАН. Телефон: (496) 522–3577, e-mail: ara@icp.ac.ru
Область научных интересов: наноструктурное материаловедение, физика и химия твердого тела.

Дата поступления 11 июля 2005 г.

† Нанопорошки (или ультрадисперсные порошки) — порошки, частицы которых имеют размер < 100 нм.

в условиях взрыва проволок),^{45–47} золь–гель-технология,⁴⁸ процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза^{36,49,50} и лазерный синтез.⁵¹ В настоящее время особое внимание уделяют получению сложных композиционных нанопорошков типа $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$,⁴³ $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$,⁴⁷ AlN/BN (см.⁴²) и др., а также нанопорошков с узким фракционным составом (см., например,⁵¹). Разнообразные исходные соединения для синтеза карбидов, боридов и нитридов, а также возможные стратегии получения карбонитридов кремния и нитрида бора проанализированы в работах^{43,50,52}.

Так, для синтеза композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ использовали смеси индивидуальных веществ, необходимых для получения SiC и Si_3N_4 , а также смесь полисилана с порошком кремния или сложное соединение, содержащее реакционноспособные группы SiH , NH и CH_2CH .⁴³ После пиролиза в атмосфере азота для всех трех случаев с помощью рентгенофазового анализа (РФА) выявлено образование композитов требуемого состава. Монодисперсный нанопорошок $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ был получен после отжига в аргоне при 1450°C порошков Si_3N_4 и углерода (в виде сферических частиц), синтезированных нагревом кремнийорганического предшественника в азоте.⁵³ Сравнение разных способов синтеза нанопорошка BN показало, что наиболее эффективный метод состоит в восстановлении B_2O_3 магнием в атмосфере азота.⁵⁰ Образующиеся частицы MgO играют важную роль в предотвращении увеличения частиц BN (а также SiC (см.³⁹)), однако механизм процесса изучен недостаточно. В общем виде процесс горения системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Mg--N}_2$ может быть описан следующей реакцией:



где R — добавка, предотвращающая образование боридов магния. Спекшийся в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза полупродукт $\text{BN} + \text{MgO}$ подвергают химическому диспергированию в растворах серной или соляной кислоты.⁵⁰

Нанопорошок $\beta\text{-SiC}$ с узким распределением частиц по размерам (15–20 нм) получают путем лазерного синтеза из смеси силана и ацетилена с добавками диборана, который вводят для образования небольшого количества бора (~ 1 мас. %), активирующего последующий процесс спекания частиц.^{22,51} Для сравнения отметим, что обычный нанопорошок SiC , полученный данным методом, имеет гораздо более широкое распределение частиц по размерам (например, 50 ± 25 нм).²²

Перспективным для получения нанопорошков считают процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в газовой фазе с контролируемым образованием конденсированных фаз. Однако степень изученности этих процессов применительно к получению ультрадисперсных порошков с частицами заданного размера пока недостаточна.³⁶

Во многих случаях синтез нанопорошков приводит к формированию рентгеноаморфных фаз. При анализе данных, представленных в табл. 1, прослеживается влияние температуры на фазовый состав и размер частиц в порошках Si_3N_4 , синтезированных в высокочастотной плазме с использованием смеси газов $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$. Видно, что аморфная фаза довольно устойчива и сохраняется вплоть до $\sim 1500^\circ\text{C}$; наблюдается также увеличение размера частиц в результате их взаимного припекания. Приведенные результаты⁵⁴ можно считать вполне надежными, поскольку измерения размеров частиц были выполнены двумя независимыми методами — рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Для синтеза более сложных аморфных тугоплавких систем Si--N--C и Si--N--C--B предшественниками могут служить металлоорганические полимеры и мономеры на основе полисиланов (например, $\text{-(Si(Me)R--NH)}_n\text{--}$

Таблица 1. Изменение фазового состава (c , об. %) и размера частиц Si_3N_4 (d , нм) после отжига.⁵⁴

Фазовый состав	До отжига		$T = 1350^\circ\text{C}$		$T = 1500^\circ\text{C}$	
	c	d	c	d	c	d
Аморфная фаза	80	30	65	50	20	—
α -Фаза	17	35–75	32	50–60	67	95
β -Фаза	3	—	3	—	13	95

C(O)NH--_m , полиборазола (типа $[\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_4]_n$), олигомер винилсилазана бора и др.^{55,56} Продукты термолитиза этих соединений используют как для получения нанопорошков (после дополнительного размолла), так и для последующей высокотемпературной обработки давлением с целью получения аморфных или нанокристаллических материалов.

Информация о синтезе нанотрубок и нанопроволок тугоплавких соединений пока отрывочна, но ее объем заметно увеличивается. Например, описаны следующие методы синтеза нанотрубок нитрида бора: лазерная абляция (CO_2 -лазер мощностью 1 кВт с фокусировкой 7.5 мм);⁵⁷ азотирование тонкоизмельченного порошка бора при 1200°C в течение 16 ч;⁵⁸ синтез с участием катализаторов (FeB) (см.⁵⁹) и др. В работах^{60,61} сообщено о капсулировании нанопрутков ZrO_2 и кобальта в отверстия нанотрубок BN. Отмечено, что с помощью некоторых методов нанотрубки можно получить в граммовых⁵⁷ и даже в килограммовых количествах.⁵⁸

По данным исследования⁶², нанопроволоки из нитрида бора диаметром ~ 20 нм и длиной несколько десятков микрометров образуются при взаимодействии смеси газов $\text{N}_2 + \text{NH}_3$ с наноразмерными частицами борида железа ($\alpha\text{-FeB}$) при 1100°C . При такой же температуре осуществляется синтез нанопроволок нитрида алюминия с использованием в качестве исходных веществ смеси порошков алюминия и Al_2O_3 , а также углеродных нанотрубок, которые в данном случае играют роль не только восстановителя, но и своеобразного шаблона, задающего форму и размеры нанопроволок.⁶³ Описаны^{64,65} различные варианты синтеза нанотрубок и нанопроволок (или нановолокон) на основе нитрида и карбида кремния. На рис. 1 представлены микро-

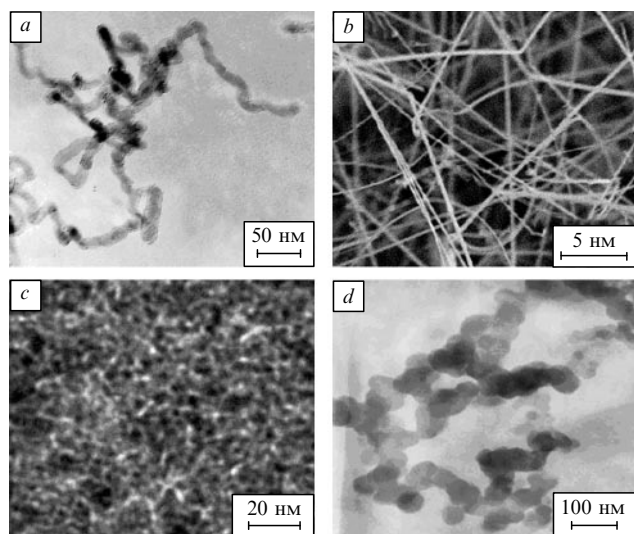


Рис. 1. Микрофотографии образцов карбида кремния различной морфологии.⁶⁵

a — нанопроволоки, b — нановолокна, c — нанопористый образец (средний размер пор ~ 5 нм, удельная поверхность $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), d — наночастицы.

фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа, образцов SiC различной морфологии. Нанопроволоки, нановолокна, нанопористые материалы и наночастицы SiC были сформированы при различных режимах из кремнийуглеродистого предшественника, полученного в результате взаимодействия фенолформальдегидного полимера с тетраэтоксисилоном.⁶⁵ Однако насколько стабильны и воспроизводимы эти режимы, пока не совсем ясно.

2. Тугоплавкие соединения переходных металлов (WC, TiC, TiN, TiB₂ и др.)

Карбид вольфрама как основа широко используемых твердых сплавов привлекает особое внимание исследователей. Разрекламированная в начале 1990-х годов технология получения нанопорошков WC/Co путем низкотемпературного восстановления и карбидизации во взвешенном слое смеси метавольфрамата аммония и хлорида кобальта с последующей сушкой распылением (способствующей хорошему перемешиванию наноконпонентов),⁶⁶ не получила распространения в промышленности. Обусловлено это главным образом тем, что пока не удалось обеспечить сохранение наноструктуры при последующем спекании. Тем не менее с учетом общей тенденции изготовления высокотвердых ультрамелкозернистых сплавов, отличающихся прочностью и низким износом, проводят широкомасштабные поиски оптимальных методов получения нанопорошков WC и WC/Co. Допирование карбида вольфрама карбидом ванадия и твердым раствором VC–TaC препятствует росту зерен при спекании.^{67, 68} В работах^{69–74} описан процесс с использованием механохимического и плазмохимического методов синтеза. Микро- и нанопорошки более сложного состава — WC–35% TiC–Co (см.⁷⁵) и Ti(C,N)–WC–Ni (см.⁷⁶) получены путем карботермического восстановления и совместного размола. Следует иметь в виду, что отнюдь не всем авторам цитированных выше работ^{67–76} удалось получить нанопорошки с размером частиц < 100 нм; аттестация порошков по примесям и распределению фракций во многих случаях была также не достаточно полной. Большинство из крупных фирм («H.C.Starck» (Германия), «Wolfram BNG» (Австрия), «Dow Chemical Company» (США) и др.), специализирующихся на производстве твердосплавных порошков WC, в своих проспектах обычно указывают размеры частиц < 0.2–0.3 мкм.^{68, 77, 78} Американская фирма «Inframat Corporation» (ИМС) предлагает нанопорошки WC и WC–(5–15%)Co с величинами карбидных зерен 40–80 нм, которые затем агломерируются в частицы со средним размером 0.2–0.4 мкм.⁷⁹ Процесс агломерации проводят с целью подготовки шихты к прессованию.

В литературе описаны разнообразные способы синтеза нанопорошков TiN, TiC, TiB₂ и других родственных тугоплавких соединений. Наряду с упомянутыми выше плазменным и лазерным синтезом, карботермическим восстановлением и обычным размолом^{1, 2} распространены такие методы, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механосинтез, высокотемпературные газофазные реакции, высокоэнергетический разمول и некоторые другие. Особое внимание, как и в случае нанопорошков ковалентных тугоплавких соединений, уделяется получению многокомпонентных и многокомпозиционных наночастиц. Так, наночастицы композиции TiN/TiB₂ получают методами высокоэнергетического размола и механосинтеза исходных смесей Ti + TiB₂ в среде азота или смесей Ti + BN в среде аргона.^{80–82} Для получения наноконпозиций TiB₂/TiN/Ti(C,N) предложено сначала провести высокоэнергетический разمول исходных порошков (Ti + B₄C) и (Ti + BN) с образо-

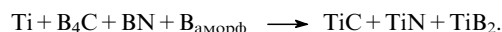
Таблица 2. Методы получения нанопорошков тугоплавких соединений.

Соединение	Размер наночастиц, нм	Метод получения	Ссылки
TiN	5–10	Натрийтермический синтез в азоте	84
ZrN	30–100	Магнийтермический синтез в азоте	85
TiC	—	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез с добавками магния	86
TaC	30–55	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в электрическом поле	87
ZrC	< 500 (см. ^a)	Высокоэнергетический механосинтез	88
TiB ₂	< 15	Газофазный синтез TiCl ₄ + BCl ₃	89
	15–70	TiCl ₄ + NaBH ₄	90
ZrB ₂	15–70	Газофазный синтез ZrCl ₄ + NaBH ₄	91
HfB ₂	15–70	Газофазный синтез HfCl ₄ + NaBH ₄	92
NbB ₂	40–50	Карботермический синтез	93
VC _{0.875}	~ 1000 (см. ^b)	Карботермический синтез с последующим старением	94, 95
WC	50–200	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	96
TiC	75	Карботермический синтез с участием диоксида титана	97
	30–60	В результате взаимодействия TiCl ₄ + CaC ₂ при 550°C	98

^a Частицы состоят из нанозерен размером 5 нм.

^b Частицы содержат нанокристаллиты размером 400–600 нм и толщиной 15–20 нм.

ванием продуктов (TiC + B_{аморф}) и (TiN + B_{аморф}), затем разمول последних с образованием TiB₂ по реакции



В результате заключительного размола и неизотермического отжига до 1300°C (скорость нагрева 10°C в минуту) образуются наночастицы TiB₂ + TiN + Ti(C,N) размером 30–60 нм, которые фиксируются с помощью РФА, РСА и ПЭМ.⁸³ Методы получения тугоплавких соединений переходных металлов охарактеризованы в табл. 2.

Однако, несмотря на обилие упомянутых публикаций по синтезу нанокристаллических тугоплавких соединений (свыше 60 работ), сравнить эффективность различных методов в большинстве случаев трудно, поскольку многие важные детали для такого сравнения (содержание примесей, распределение наночастиц по размерам, поведение ультрадисперсных порошков при прессовании и спекании, свойства консолидированных компактов и др.) остаются пока вне поля зрения исследователей.

3. Некоторые свойства нанопорошков и нанотрубок

Отметим, что в наиболее представительных работах^{54, 70, 74, 83, 88, 91} приведены размеры частиц и кристаллитов, полученные по крайней мере двумя независимыми методами (например, РСА и ПЭМ). Данные о результатах измерений удельной поверхности и оценки среднего размера частиц без анализа распределения частиц по размерам уже

нельзя считать достаточными. Это объясняется тем, что наличие даже небольшого количества крупных частиц может инициировать значительный рост зерен при последующем спекании и способствовать исчезновению наноструктуры.

К сожалению, не во всех публикациях, посвященных синтетическим исследованиям, приведены характеристики ультрадисперсных порошков и наночастиц, указывающие на содержание примесей (особенно кислорода) и адсорбированных газов, пограничные сегрегации, отклонение от стехиометрии. Изучение нанопорошков WC, NbC, TiC, SiC, Si₃N₄, AlN и TaN, полученных плазмохимическим синтезом, показало, что общее содержание кислорода растет с увеличением удельной поверхности и основной вклад в это увеличение вносят кислородсодержащие газы, адсорбированные на поверхности.⁹⁹ Изучение газовой выделения при высоковакуумном отжиге нанопорошков TiN и Si₃N₄ показало, что основными компонентами газовой фазы являются CO, азот, пары воды и водород; найдены два температурных максимума газовой выделения — при ~300 и ~600°C.^{1, 4, 100} Распределение примесей и газов на поверхности частиц порошка Si₃N₄ подробно обсуждено в обзоре¹⁰⁰. Влияние отжига на содержание газов в этом нанопорошке (средний размер частиц ~15 нм) до и после отжига при 1200°C (1 ч) можно проследить по следующим данным (содержание газов и водяного пара приведены в мас. %):

Порошок	$V, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	CO	H ₂	N ₂	H ₂ O
Исходный	625	59	11	21	9
Отожженный	89	79	7	10	4

(V — приведенный общий объем газов).¹⁰⁰

Квантово-химические методы, которые можно использовать для прогноза адсорбции газов (паров воды, аммиака и др.) на поверхности Si₃N₄, рассмотрены в работе¹⁰¹. Изменение плотности поверхностного заряда при взаимодействии ультрадисперсного порошка Si₃N₄ с нитратными растворами проанализировано в работе¹⁰².

Объем исследований свойств нанотрубок, нанопроволок и нановолокон тугоплавких соединений возрастает (см., например,^{103–106}), но многие из опубликованных данных требуют дополнительного подтверждения. Нитрид бора в этих исследованиях занимает лидирующее положение; в частности, выявлено, что ширина запрещенной зоны для нанотрубок из BN составляет ~5.5 эВ и не зависит от их диаметра. В отношении упругих характеристик можно выделить по крайней мере два различных результата: в работе⁵⁹ приведено значение модуля упругости $E = 1.22 \pm 0.24$ ТПа, превышающее все известные величины для волокон, а по данным исследования¹⁰³ $E = 722$ ГПа. Обзору методов синтеза и описанию свойств нанопроволок BN, BCN, SiC, AlN, Si₃N₄, TiC и BC_x посвящена статья¹⁰⁶.

III. Консолидированные компакты

1. Общая характеристика процессов консолидации

Обычные режимы прессования и спекания веществ практически не применимы к нанопорошкам.^{1, 2} Даже прессование под высоким давлением (> 1 ГПа) не приводит к их значительному уплотнению, поскольку прессуемость существенно уменьшается вследствие развитой поверхности и наличия больших сил межчастичного трения.¹⁰⁷ Остаточная пористость нанопорошков TiN и Si₃N₄, спрессованных при 7–9 ГПа, превышала 10–15%; магнитно-импульсное прессование порошка TiN (размер частиц 70–80 нм) при давлении до 2–3 ГПа также не привело к значительному

снижению пористости.^{108, 109} Вместе с тем дальнейшее спекание порошков обычно сопровождается интенсивным ростом зерен в силу протекающей при высоких температурах рекристаллизации, что приводит к исчезновению наноструктуры, и улучшения физико-химических и механических характеристик не происходит.

К настоящему времени существует несколько способов консолидации порошковых нанообъектов, которые обеспечивают получение материалов с требуемой наноструктурой: использование высокого давления в сочетании с относительно невысокими температурами,^{4, 5, 110} неизотермическое спекание,^{34, 111} реактивное горячее прессование,¹¹² электро-разрядное (плазменное) спекание,^{88, 113} кратковременное жидкофазное спекание,⁶⁶ спекание, активируемое фазовыми превращениями,¹¹⁴ и некоторые другие. В этих методах рекристаллизация при спекании и, соответственно, рост зерен предотвращаются либо за счет снижения температуры и длительности спекания в результате приложения высоких давлений,^{4, 5, 110} активации диффузии,^{88, 112–114} либо за счет оптимизации процессов усадки и рекристаллизации в разных температурных интервалах.^{34, 111} Заслуживают внимания методы, позволяющие совместить приемы механосинтеза и консолидации, что особенно перспективно для получения нанокompозитных материалов типа TiB₂/TiN.^{81, 112}

Весьма показательно влияние перехода типа беспорядок — порядок на процесс спекания карбида кремния.¹¹⁴ Влияние температуры на изменение относительной плотности при спекании нанопорошков SiC, полученных методом механосинтеза при интенсивном размоле (частицы размером 5–10 нм, агломерированные в более крупные частицы размером 100–150 нм), иллюстрирует рис. 2. Для сравнения приведены данные по спеканию стандартного нанопорошка SiC (размер частиц ~30 нм). Резкое увеличение относительной плотности при ~1700°C интерпретируется как влияние процессов упорядочения структуры SiC, полученного в результате размолла, что подтверждено данными PCA: уменьшением размытости рентгеновских рефлексов и появлением пика при $2\theta \sim 40^\circ$. Кроме того, аналогия в рентгенограммах стандартного порошка SiC и спеченного при 1800°C вполне очевидна (см. рентгенограммы на рис. 2).

Однако практически всегда перечисленные выше методы приводят к получению наноматериалов с размером зерен не менее ~30 нм и с небольшой остаточной пористостью (не ниже ~2%), что, конечно, сказывается на физико-механических и физико-химических свойствах.

Закономерности спекания нанопорошков WC вызывают особый интерес исследователей (см., например,^{66–68, 74–78, 115}) в связи с широким применением этого тугоплавкого соединения. Известно, что добавки VC, Cr₃C₂ и TaC действуют как ингибиторы роста зерен при спекании твердых сплавов. Исследование усадки обычных порошков WC + 7.8% Co + 0.7% VC и нанопорошков того же состава дилатометрическим методом показало, что значительная часть усадки последних протекает в твердой фазе, а для крупнозернистых порошков — в условиях жидкофазного спекания.¹¹⁵

В работе¹¹⁶ описан метод получения нанопористых материалов на основе SiC путем реакционного спекания высокодисперсных смесей кремния и коллоидального графита (Si + 30% C) при относительно невысоких температурах (1100–1200°C). Этот метод позволяет получать микро- и наноматериалы с пористостью 50–65% и удельной поверхностью 30–40 м²·г⁻¹, расчетный эффективный размер пор в которых составляет ~20 нм, а максимальный размер пор не превышает 300 нм.

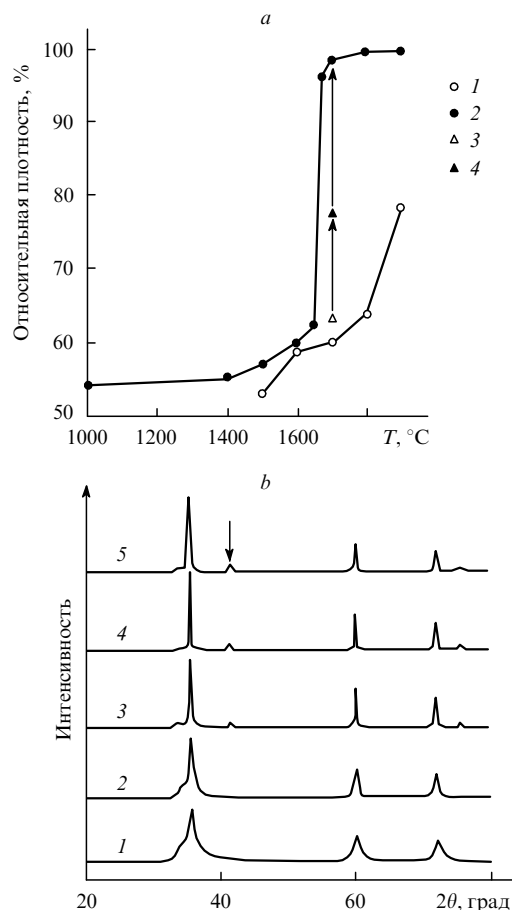


Рис. 2. Температурные зависимости относительной плотности при спекании нанопорошков SiC (a) и рентгенограммы стандартного порошка, а также образцов, спекенных при различных температурах (b).¹¹⁴

a: 1 — стандартный порошок SiC; 2 — порошок, полученный механосинтезом; 3, 4 — тот же порошок, спекенный при 1700°C в течение 0 и 2 мин соответственно; длительность нагрева до температур спекания всех образцов была одинаковой, выдержка при спекании образцов 1 и 2 составила 10 мин.

b: $T = 1400$ (1), 1600 (2), 1700 (3), 1800°C (4); 5 — стандартный порошок.

2. Структура и свойства

Для изучения структуры наноматериалов используют преимущественно методы ПЭМ, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и РСА. Высокое разрешение методов электронной микроскопии необходимо для выявления таких особенностей, как наличие очень малых частиц, пор и зерен (размером $< 10-20$ нм), а также для наблюдения дислокаций и установления структуры поверхностей раздела (границ зерен и фаз), а также характера разрушения наноструктур (см., например,¹¹⁷⁻¹¹⁹). На рис. 3 приведено изображение пленки TiN, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения.¹¹⁷ Заметны характерная полосчатая структура, отражающая атомные плоскости, и наличие нескольких краевых дислокаций внутри кристаллита (возможность существования внутризеренных дислокаций в наноматериалах на основе тугоплавких соединений подтверждена оценками авторов исследования¹¹⁷, сделанными с учетом представлений, развитых в работе¹²⁰).

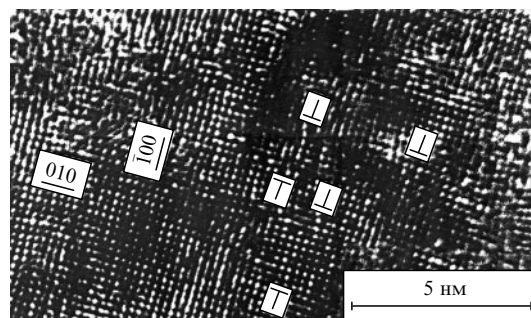


Рис. 3. Изображение наноструктуры TiN, полученное в режиме прямого разрешения.¹¹⁷ Отмечены краевые дислокации ($\perp$).

Светлопольное электронно-микроскопическое изображение структуры горячепрессованных нанопорошков ZrC, полученных методом механосинтеза (размер кристаллитов ~ 5 нм, размер агломератов ~ 3 мкм), а также распределение зерен по размерам приведены на рис. 4.⁸⁸ Как видно, горячее прессование при относительно невысоких температурах сопровождается довольно значительным ростом зерен. В полученных образцах средний размер зерен ~ 95 нм (т.е. близкий к верхнему пределу размеров в наноструктурах) и довольно широкое распределение зерен по размерам.

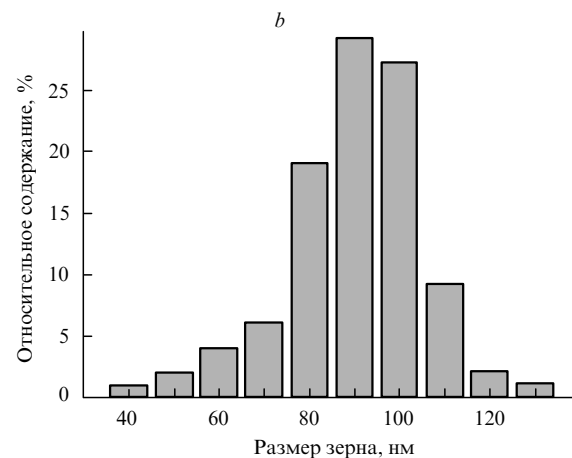
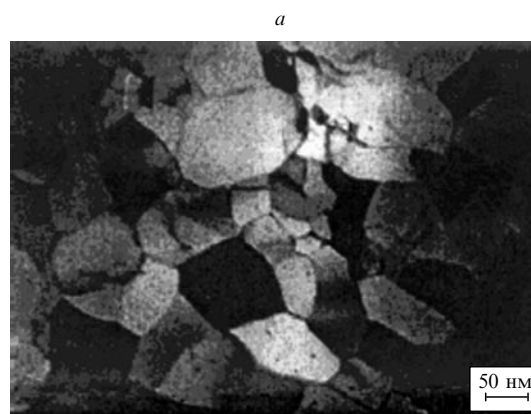


Рис. 4. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение нанокристаллического карбида циркония, полученного горячим прессованием при 1300°C (давление 1.5 ГПа) (a) и диаграмма распределения зерен по размерам (b).⁸⁸

Энергодисперсионный анализ ПЭМ- и СЭМ-изображений дает возможность определить химический состав, но применительно к наноматериалам наиболее информативна спектроскопия энергетических потерь электронов, дающая информацию о пограничных сегрегациях. Однако приставки, с помощью которых можно исследовать энергетические потери электронов, имеются далеко не во всех лабораториях, и сведения о сегрегациях примесей на границах зерен для тугоплавких соединений практически исчерпываются только данными для нитрида кремния и частично для твердых сплавов WC–Co.^{100, 121}

Твердость — наиболее подробно исследованная характеристика наноматериалов на основе тугоплавких соединений, что можно объяснить доступностью аппаратуры для измерений и относительной легкостью приготовления образцов. Значения твердости важны при создании инструментальных материалов. Сведения о твердости нанокристаллических тугоплавких соединений обсуждены в ряде обзоров (см., например,^{9, 15, 21, 23, 30, 31, 122}). Эти результаты, а также новые данные работ^{43, 67, 69, 77, 78, 88} показали, что лишь для тщательно приготовленных и хорошо аттестованных нанокристаллических образцов нитрида титана¹¹⁰ и карбида вольфрама¹²³ значения твердости превышают таковые для обычных крупнокристаллических аналогов в 1.5–2 раза и составляют ~30 и ~40 ГПа соответственно. Для нанокристаллических образцов SiC,[‡] Si₃N₄, ZrC, TiC и др. значения твердости были на уровне, обычном для поли- и монокристаллов, что можно объяснить наличием пористости и слабым развитием наноструктур. Например, твердость образцов ZrC, структура которых приведена на рис. 4,а, составляла ~27 ГПа,⁸⁸ а твердость аналогичных поли- и монокристаллов — 24–26 ГПа.³⁷ Таким образом, технология изготовления ряда консолидированных наноматериалов на основе тугоплавких соединений еще далека от совершенства.

Влияние относительной плотности на микротвердость и модуль упругости образцов, изготовленных из нанопорошков TiN различной дисперсности, можно проследить по данным, представленным на рис. 5. Видно, что твердость (H_V) зависит от пористости и размера зерен, а модуль упругости в данном интервале зернистости зависит только от пористости. Из несложных оценок следует, что уменьшение модуля упругости можно ожидать в случае наноматериалов с размером зерна < 10 нм, когда доля поверхностей раздела (границ зерен) превышает 20% от общего объема.

Зависимости твердости и модуля упругости от пористости ϑ ($\vartheta = 1 - \tau$, где τ — относительная плотность) имеют вид

$$H_V = H_{V_c}(1 - 4.7\vartheta) \text{ для } d = 70 - 80 \text{ нм,}$$

$$H_V = H_{V_c}(1 - 2.1\vartheta) \text{ для } d = 16 - 18 \text{ нм,}$$

$$E = E_c(1 - 3.9\vartheta),$$

где H_{V_c} и E_c — значения твердости и модуля упругости для компактного состояния ($\vartheta = 0$, $\tau = 1$), соответственно равные 26.2 ($d = 70 - 80$ нм), 28.8 ($d = 16 - 18$ нм) и 490 ГПа (d — средний начальный размер частиц нанопорошка TiN).

Линейность зависимостей, приведенных на рис. 5, характерна для многих порошкообразных материалов с небольшим интервалом пористости.³⁷

При обсуждении свойств наноматериалов нужно учитывать не только роль наноструктуры, но и содержание примесей и возможность их пограничных сегрегаций; нали-

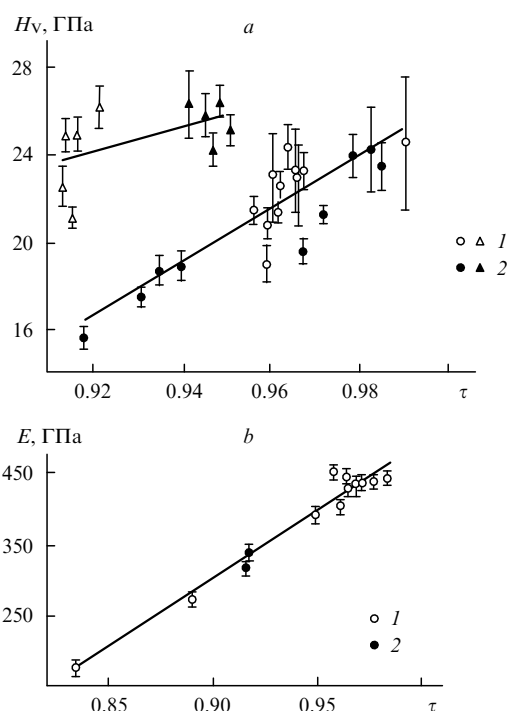


Рис. 5. Изменение микротвердости (а) и модуля упругости (б) с ростом относительной плотности (τ) образцов нанокристаллического TiN, полученных при 4–7.7 ГПа и $T = 1200 - 1400^\circ\text{C}$ из ультрадисперсных порошков с размерами частиц 16–18 (1) и 70–80 нм (2).¹¹⁰ Темные и светлые точки — результаты разных серий опытов.

чие пористости, остаточных напряжений, неравновесных фаз и структурных вакансий (отклонение от стехиометрии); состояние поверхностей раздела и многие другие факторы (применительно к твердости, например, метод измерения, величину нагрузки и шероховатость поверхности). Все это делает интерпретацию свойств наноматериалов непростой задачей, и публикуемые результаты должны сопровождаться детальным обсуждением, а выводы — тщательным обоснованием.[‡]

При изучении процесса разрушения наноструктурных материалов на основе тугоплавких соединений фратографическим методом установлен интеркристаллитный характер распространения трещин. Это подтверждают микрофотографии излома TiN и трещины (рис. 6).¹⁰ Видно, что разрушение происходит по границам зерен. Интеркристаллитным характером разрушения можно объяснить то, что с уменьшением размера зерна такая важная характеристика хрупких материалов, как вязкость разрушения (трещиностойкость), практически не меняется для однофазных объектов.¹⁰

Информация о высокотемпературной прочности наноструктурных тугоплавких соединений немногочисленна. Отмечена возможность проявления сверхпластичности (высоких скоростей ползучести — крипа) в микрокристаллических композитах типа Si₃N₄/TiB₂ при 1600°C.¹²⁵ Вместе с тем крайне низкие скорости крипа обнаружены в нанокомпозитах Si₃N₄/SiC (см.¹²⁶) и в аморфных объектах, содержащих Si, C, N и Si, B, C, N,⁵⁶ полученных пиролизом кремнийорганических полимеров.

‡ Так, вызывает сомнение значение микротвердости 60–80 ГПа, приведенное в работе⁹⁵ для образцов пористостью ~30%, полученных из нанопорошков карбида ванадия (VC_{0.875}), спеченных при 1700°C. Экстраполяция этих данных на нулевую пористость приводит к значению микротвердости ~200 ГПа, что кажется неправдоподобным (твердость алмаза ~100 ГПа).

‡ Для образцов карбида кремния сверхстехиометрических составов с размером зерен ~330 нм, полученных при высоких давлениях и высоких температурах, сообщаются¹²⁴ и более высокие значения твердости — 32–41.5 ГПа.

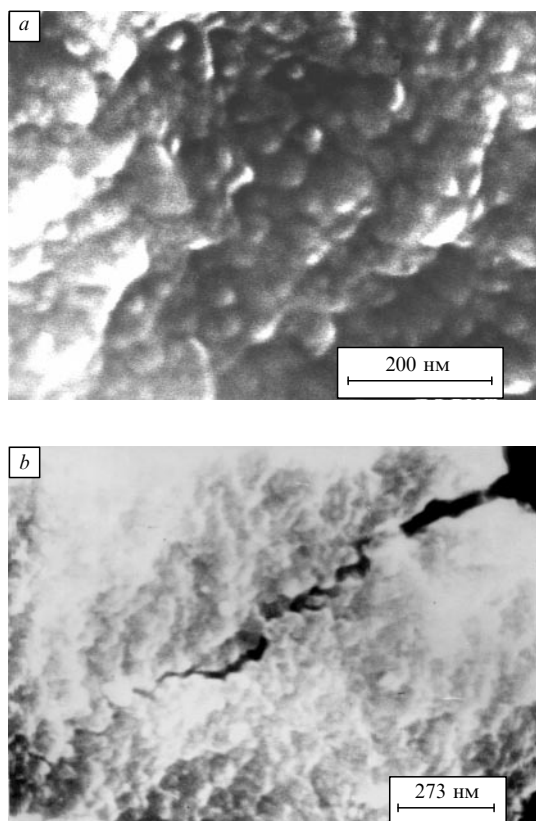


Рис. 6. Микрофотографии поверхности нанокристаллического TiN, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа.¹⁰
 а — поверхность излома, б — распространение трещины.

Влияние содержания TiN на электросопротивление (ρ) композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ (размер зерен 100–600 нм) иллюстрирует рис. 7.⁴⁷ При изменении концентрации в этой композиции ρ меняется почти на 15 порядков — от значений, характерных для диэлектриков (Si_3N_4), до значений, присущих металлам и металлоподобным соединениям (TiN), причем такие величины наблюдаются при объемном содержании TiN менее 20%.

Наличие большого числа поверхностей раздела в наноматериалах создает естественные преграды для распространения носителей заряда, поэтому уменьшение размера зерна сопровождается уменьшением электро- и теплопроводности. Последнее хорошо показано на примере SiC.²² При комнатной температуре значения температуропроводности

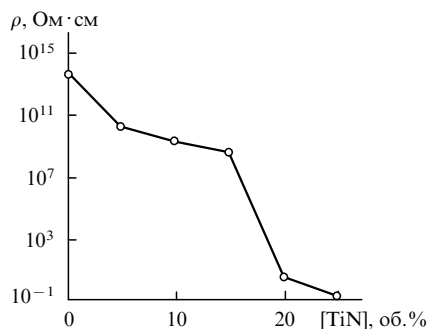


Рис. 7. Изменение электросопротивления в системе Si_3N_4 –TiN в зависимости от ее состава.⁴⁷

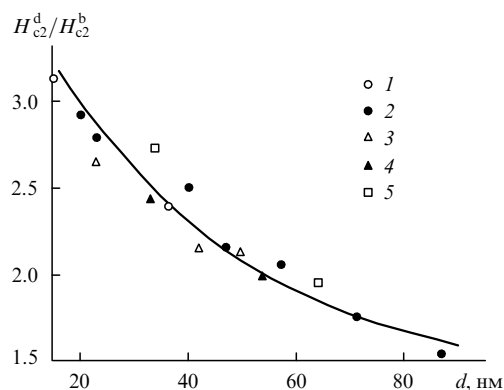


Рис. 8. Зависимость критического магнитного поля от размера частиц тугоплавких соединений, полученных плазмохимическим методом.¹²⁷

H_{c2}^d — значение напряженности второго критического поля для нанопорошков; H_{c2}^b — то же для крупнокристаллического образца.
 1 — Nb(N, C), 2 — TiN, 3 — NbN, 4 — V_3Si , 5 — VN.

нано- и крупнокристаллических образцов SiC (размеры зерен соответственно ~70 нм и 3–5 мкм) отличались в 8 раз. При 1400°C это отличие уменьшилось до 2 раз за счет изменения доли фон-фонного рассеяния.

В работе²² отмечено, что наличие в наноматериалах большого количества поверхностей раздела может способствовать повышению их радиационной стойкости за счет увеличения числа каналов выхода радиационных дефектов и, соответственно, снижения распухания образца.

Интересный размерный эффект, относящийся к сверхпроводящим свойствам, обнаружен для ряда тугоплавких соединений. Влияние размера частиц нанопорошков на изменение критического магнитного поля для TiN, NbN, VN, Nb(N, C) и V_3Si ,¹²⁷ вероятно, связанное с эволюцией фон-фонного спектра в наночастицах, иллюстрирует рис. 8.

Однако в целом физические, механические и физико-химические свойства наноматериалов на основе тугоплавких соединений изучены недостаточно полно. Из-за ограниченного количества хорошо аттестованных образцов изучение размерных эффектов (например, проверка известного соотношения Холла–Петча для прочности и твердости) находится на начальном этапе. Практически отсутствуют сведения о диаграммах состояния данных объектов в нанокристаллическом состоянии. Эта важная информация исчерпывается лишь старыми оценками, выполненными в простейшем регулярном приближении для систем ZrC–C, TiN–AlN, TiN–TiB₂, TiC–TiB₂.^{128–130}

IV. Наноструктурные пленки

1. Общая характеристика методов получения

Общие сведения о физических и химических методах получения пленок и покрытий приведены в ряде обзоров (см., например,^{1–5, 9, 15, 30, 31}). Деление методов условное, поскольку химические реакции играют большую роль в ряде физических методов (например, в процессах физического осаждения пленок), а химические способы включают многие физические явления. Для получения наноструктурных пленок наибольшее распространение получили так называемые методы физического осаждения: реактивное и нерективное магнетронное напыление (в высокочастотном варианте и в режиме постоянного тока), катодное (или ионно-дуговое) распыление, лазерная абляция и ионно-лучевая обработка поверхности. Сравнительно реже применяют методы химического

Таблица 3. Средний размер (нм) кристаллитов в нитридоборидных пленках, полученных методом неактивного магнетронного напыления в отсутствие и при наличии внешнего магнитного поля напряженностью ~ 400 Э.^{131, 132}

Мишень	Без поля	В поле
TiB ₂	3.6 ± 1.8	3.3 ± 1.1
75 TiB ₂ + 25 TiN	2.3 ± 1.1	Не определен
50 TiB ₂ + 50 TiN	2.9 ± 1.5	1.8 ± 0.3
25 TiB ₂ + 75 TiN	5.9 ± 4.0	6.5 ± 2.5
TiN	29 ± 15	8.8 ± 2.2

осаждения, осуществляемые при высоких температурах. Для получения покрытий толщиной в несколько десятков микрометров используют технологию газотермического (плазменного и детонационного) напыления. Следовательно, существуют разнообразные технологические приемы получения наноструктурных пленок и покрытий, многие из которых уже реализованы в промышленных масштабах. Так, для изготовления высокотвердых многослойных нитридных пленок (Ti,Al,Y)N/VN, применяющихся в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающих инструментах, используют большие высоковакуумные многокатодные установки магнетронного напыления.³⁰

Использование дополнительного магнитного поля при напылении позволяет эффективно влиять на распределение кристаллитов по размерам и контролировать их размеры (табл. 3).^{131, 132} Отметим, что наноструктурные материалы в виде пленок могут быть получены с гораздо более мелким зерном, чем в случае порошковых компактов. Для пленки нитрида титана со структурой типа NaCl период решетки составляет ~ 0.42 нм, в кристаллите размером ~ 2 нм содержится всего лишь $\sim 5^3 = 125$ элементарных ячеек, т.е. такие пленки — практически кластерно консолидированные материалы.¹³³

2. Изучение структуры и состава

Наряду с упомянутыми выше методами исследования структуры порошков (ПЭМ, СЭМ, РФА, РСА и АСМ), для изучения пленок привлекают также рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, электронную оже-спектроскопию (ЭОС), спектроскопию обратного резерфордского рассеяния, спектроскопию аннигиляции позитронов, вторичную ионную масс-спектрометрию, локальную дифракцию электронов и др.

Характеристики некоторых исследованных нами пленок приведены в табл. 4.¹³⁴ Темнопольное ПЭМ-изображение

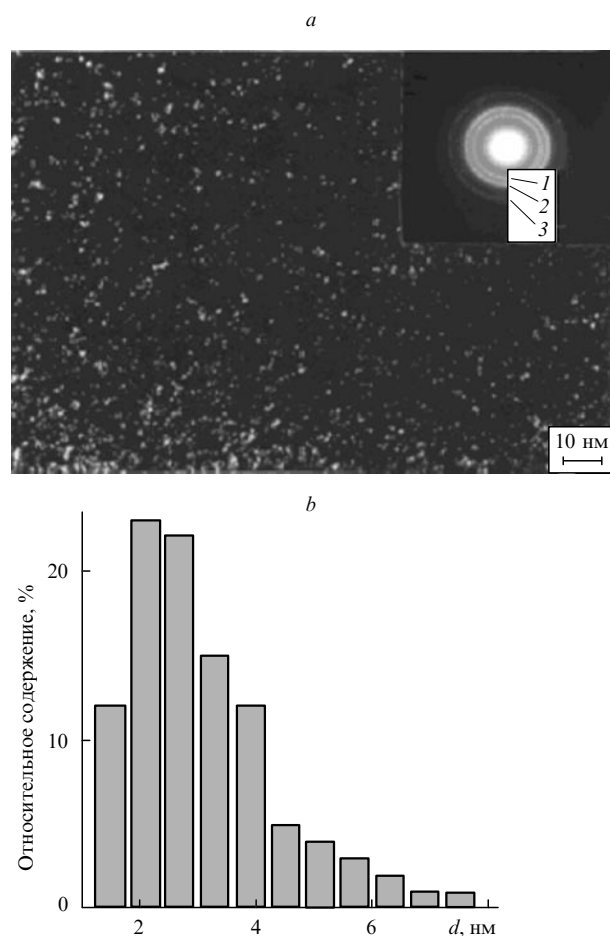


Рис. 9. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение пленки Ti(B,N) (режим IV, см. табл. 4) (a) и диаграмма распределения зерен по размерам (b).¹³³ Рефлекс: 1 — 111, 2 — 200, 3 — 220.

структуры пленки, полученной в режиме IV, а также распределение кристаллитов по размерам представлены на рис. 9.¹³³ Последнее в случае напыления в магнитном поле смещается в сторону меньших размеров и сужается (см. табл. 3). Примерные брутто-формулы, приведенные в табл. 4, вычислены на основе данных ЭОС. Как видно из этой таблицы, напыленные пленки могут быть как сверхстехиометрическими (для пленок на основе TiN — режимы

Таблица 4. Состав и структура пленок толщиной 1–3 мкм, напыленных в режиме постоянного тока (I) и в высокочастотных режимах (II–X).¹³⁴

Мишень	Режим напыления	Примерная формула	Размер зерна, нм	Тип структуры	Период решетки, нм	
					a	c
TiB ₂	I	Ti(B _{0.73} N _{0.2} O _{0.05} C _{0.02}) _{1.56}	4–8	AlB ₂	0.3060	0.3201
TiB ₂	II	Ti(B _{0.69} N _{0.24} O _{0.04} C _{0.03}) _{1.64}	3.6 ± 1.8	AlB ₂	0.3083	0.3246
TiB ₂ /25 TiN	III	Ti(B _{0.56} N _{0.29} O _{0.05} C _{0.1}) _{1.32}	2.3 ± 1.1	AlB ₂	0.3005	0.3263
TiB ₂ /50 TiN	IV	Ti(B _{0.34} N _{0.49} O _{0.12} C _{0.05}) _{1.49}	2.9 ± 1.5	NaCl	~ 0.42	
TiB ₂ /75 TiN	V	Не определена	5.9 ± 4.0	NaCl	0.4307	
TiN	VI	Ti(N _{0.6} O _{0.2} C _{0.2}) _{1.58}	29 ± 15	NaCl	0.4292	
AlN	VII	Al(N _{0.78} O _{0.15} C _{0.07}) _{0.98}	5–10	ZnS	Не определен	Не определен
AlN/50 TiN	VIII	См. ^a	3–10	NaCl	»	
AlN/50 TiB ₂	IX	Не определена			Аморфная пленка	
AlN/20 SiC/10 TiB ₂	X	»			»	

^a Примерная формула (Ti_{0.55}Al_{0.37}Fe_{0.08})(N_{0.73}O_{0.11}C_{0.16})_{1.075}.

IV–VI), так и достехиометрическими (для пленок на основе TiB_2 — режимы I–III); некоторые пленки после напыления были аморфными. Следует обратить внимание на значительное растворение компонентов в металлической и в неметаллической подрешетках. Так, если для равновесной псевдобинарной системы TiB_2 – TiN характерна незначительная растворимость компонентов друг в друге при комнатной температуре,³⁷ то в пленочном состоянии имеет место существенное взаимное растворение борида и нитрида (режимы III–V приводят к получению однофазных составов), что связано с высокой степенью неравновесности напыленных пленок.

Таким образом, при анализе свойств наноструктурных пленок необходимо учитывать возможность значительного растворения металлических и неметаллических компонентов, а также нестехиометрию образцов, гораздо большую, чем нестехиометрия крупнокристаллических образцов тугоплавких соединений. Еще одна особенность таких пленок состоит в том, что их напыление и последующее охлаждение до комнатной температуры сопровождаются возникновением значительных остаточных напряжений (большая часть сжимающих), величина которых достигает нескольких гигапаскалей;⁹ это также сказывается на свойствах пленок.

Выше перечислены далеко не все факторы, определяющие свойства наноструктурных пленок тугоплавких соединений. Но даже краткое рассмотрение этих факторов показало необходимость тщательного многостороннего исследования таких пленок независимыми методами, что, к сожалению, осуществляется далеко не всегда.

3. Свойства пленок

Довольно полная информация о твердости, электросопротивлении и упругих характеристиках одно- и многослойных пленок тугоплавких карбидов, боридов и нитридов приведена в обзорах^{9,23}. Эти данные можно дополнить следующими результатами.

Рекордные значения твердости (80–100 ГПа) получены для пленок (Ti, Si)N, синтезированных по плазмоактивируемой технологии методом химического осаждения.¹⁵ Однако данные результаты мало кому удалось воспроизвести. Авторы статьи¹³⁵ объяснили это возможной деградацией пленок под влиянием примесей, в частности кислорода.

Рядом исследователей (см., например,^{9,15,29,30,131–138}) получены высокие значения твердости (на уровне 50–70 ГПа) для однослойных пленок на основе TiB_2 и B_4C , а также для многослойных пленок (Ti,Al)N/VN, TiN/TiB_2 и ZrN/ZrB_2 . Ранее отмечалось,^{23,122} что прогресс в области получения пленок новых сверхтвердых материалов на основе наноструктурных тугоплавких соединений более заметен, чем в области получения консолидированных порошковых компактов. Это обусловлено возможностью реализовать в пленках наноструктуру с размером кристаллитов < 10 нм.

Ведутся разработки слоистых нанокомпозитов типа $\text{TiC}/\text{C}_{\text{аморфн}}$, $\text{WC}/\text{C}_{\text{аморфн}}$, отличающихся низкими и стабильными коэффициентами трения и высокой износостойкостью.¹³⁹ Эти свойства имеют определяющее значение для изготовления деталей высокоэффективных узлов трения, использующихся в различных областях техники.

Методом газотермического (плазменного) напыления нанопорошков твердых сплавов WC–Co, агломерированных в частицы размером 0.3–0.5 мкм, получены покрытия с твердостью ~ 10.6 ГПа (нагрузка при измерениях составляла 300 г).¹⁴⁰

При изучении поведения пленок методами высокоразрешающей СЭМ и АСМ установлены два типа деформации — гомогенный и негомогенный.^{10,117,118,141,142} Первый тип

Таблица 5. Средние размеры кристаллитов и значения микротвердости пленок материалов на основе карбида бора в отсутствие (I) и при наличии (II) внешнего магнитного поля.

Мишень	Средний размер кристаллитов, нм		Микротвердость, ГПа	
	I	II	I	II
TiB_2	3.6 ± 1.8	3.3 ± 1.1	32–39	42–48
75% TiB_2 /25% B_4C	8.5 ± 4	2.9 ± 0.3	40–46	54–58
50% TiB_2 /50% B_4C	Аморфные пленки		44–50	60–68
25% TiB_2 /75% B_4C	То же		44–50	62–71
B_4C	»		42–50	48–56

наблюдается в основном в пленках со столбчатой структурой, например в пленках TiN. Локализованная негомогенная деформация сопровождается образованием ступенек на поверхности, что особенно четко проявляется в случае пленок TiB_2 .

Выше отмечалось, что используя дополнительное внешнее магнитное поле при напылении,^{131,132} можно получать пленки с различной величиной зерна. Это расширяет возможности изучения размерных эффектов в наноматериалах. Интересно также, что магнитное поле существенно сказывается на шероховатости поверхности пленок (шероховатость значительно снижается), а также влияет на свойства не только нанокристаллических, но и аморфных пленок, что видно на примере пленок наноматериалов на основе карбида бора (табл. 5).

Исследование гальваномагнитных и электрических свойств пленок TiN с размерами зерен 29 ± 15 и 8.8 ± 2.2 нм показало, что в них меняется лишь подвижность носителей заряда (электронов) и, соответственно, проводимость, а концентрация носителей остается постоянной.¹⁴³ Эти результаты свидетельствуют также о том, что в данных пленках значительные сегрегации кислорода и углерода на границах зерен, по всей вероятности, отсутствуют.

При исследовании процесса высокотемпературного окисления пленок AlN–TiN, AlN– TiB_2 и AlN–SiC– TiB_2 выявлены высокие термическая стабильность и окислительная стойкость, превышающая окислительную стойкость крупнозернистых массивных материалов.¹⁴⁴ Результаты дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализов при температурах до 1500°C приведены на рис. 10. Наиболее стойкими к окислению оказались пленки AlN–SiC– TiB_2 , для которых установлены самоармированная наноструктура и обогащение поверхности алюминием.

Наноструктурные боридные пленки и пленки некоторых других тугоплавких соединений оказались термически стабильными вплоть до 1000–1100°C.^{26,132–136,144–147} Изменение микротвердости многослойных пленок TiN/AlN после отжига в атмосфере аргона в течение 2 ч можно проследить по данным, представленным на рис. 11.¹⁴⁴ Видно, что пленки с более тонкими индивидуальными слоями термически более устойчивы.

Интересным приемом повышения термической стабильности многокомпонентных нанокристаллических тугоплавких соединений является использование спинодального распада, сопровождающегося образованием ультрадисперсных термически стабильных двухкомпонентных структур. Температурные зависимости микротвердости покрытий на основе нитридов титана и циркония (системы TiN–ZrN и TiN–AlN в матрице аморфного Si_3N_4) представлены на рис. 12. В первом случае наблюдается значительное повышение твердости легированных пленок (Ti,Zr)N (см. рис. 12,а), твердый раствор которых при нагреве распадается на тонкодисперсные фазы, что зафиксировано методом РСА.¹⁴⁷ Во втором

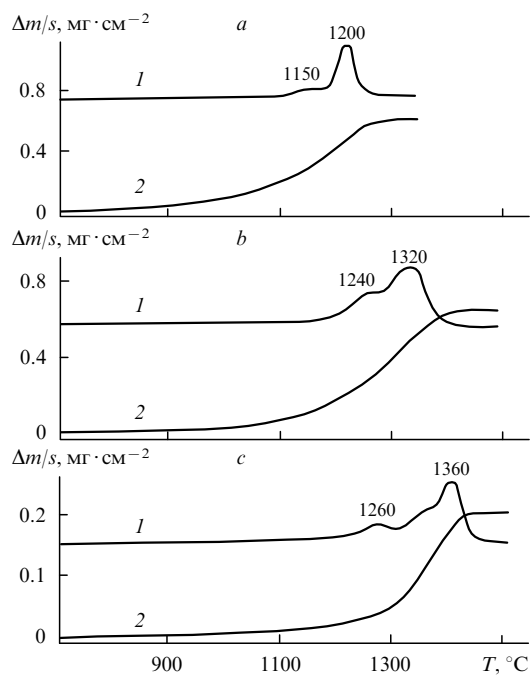


Рис. 10. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) для пленок AlN-TiN (a), AlN-TiB₂ (b) и AlN-TiB₂-SiC (c).¹⁴³

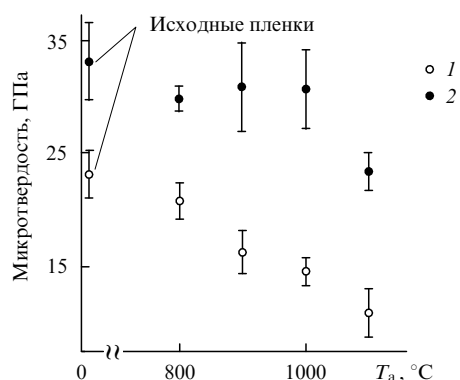


Рис. 11. Влияние температуры отжига на микротвердость многослойных пленок TiN/AlN (общая толщина 300 нм).¹⁴⁴ Толщина индивидуальных слоев 16 (1) и 2.9 нм (2).

случае повышение микротвердости не столь значительно (см. рис. 12, b), но тем не менее оно оказывает влияние на термическую стабильность пленок на основе нитридов титана и алюминия.¹³⁵

В работе¹⁴⁸ рассмотрено влияние отжига при 900 $^\circ\text{C}$ на состав и структуру пленок материалов на основе карбонитрида кремния. С помощью различных методов (ИК-спектроскопии, РФЭС, РСА, спектроскопии комбинационного рассеяния и др.) установлено изменение после отжига размеров кристаллитов и снижение доли аморфной составляющей.

V. Заключение

По существу каждая из разновидностей наноматериалов (порошки, компакты и пленки), рассмотренных в обзоре, заслуживает самостоятельного подробного анализа. Например, порошкам, полученным плазмохимическим методом, посвящена монография¹⁴⁹. При совместном рассмотрении можно сопоставить результаты, полученные для наноматериалов различных типов, однако в силу ограниченности

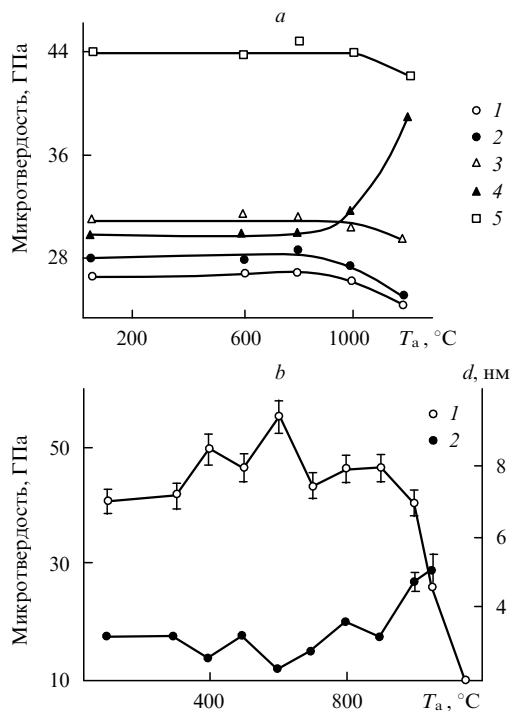


Рис. 12. Влияние температуры отжига на микротвердость покрытий на основе систем TiN-ZrN (a) и (Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ (b). a: 1 — ZrN; 2 — TiN; 3 — TiN-ZrN, 10 слоев; 4 — легированные пленки (Ti,Zr)N; 5 — TiN-ZrN, 20 слоев; b: 1 — микротвердость, 2 — размер кристаллитов.

объема статьи пришлось опустить некоторые детали, ссылаясь на первоисточники. Ниже перечислены основные результаты, полученные за истекшее десятилетие в анализируемой области.

Найдены и разработаны на лабораторном уровне (а в ряде случаев и в промышленном масштабе) методы получения нанопорошков, а также нанотрубок и нанопроволок, наноструктурных компактов и пленок многих практически важных тугоплавких соединений. Наиболее детально изучены пленки, и показана возможность изготовления на их основе наноматериалов с размерами зерен 2–3 нм (кластерно консолидированные объекты) с наиболее высокими физико-механическими характеристиками. Показано, что приложение внешнего магнитного поля при напылении пленок существенно сказывается на структуре и твердости пленок.

Широкое распространение получили такие методы получения нанопорошков, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез и механосинтез. Однако сравнение технико-экономической эффективности различных методов получения ультрадисперсных порошков и выявление среди них оптимальных осложняется отсутствием многих необходимых характеристик.

Разработано несколько приемов консолидации порошковых наноматериалов, позволяющих сохранить наноструктуру (с размером зерен ~50 нм) и получить объекты с низкой пористостью. Особый интерес представляют способы, позволяющие совмещать методы механосинтеза и уплотнения нанопорошков. Предстоит сравнить эффективность этих приемов.

Твердость наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений может быть на уровне твердости классических сверхтвердых (>50 ГПа) материалов. Показано, что наноструктура пленок на основе боридов, нитридов и карбидов термически устойчива вплоть до 1000–1100 $^\circ\text{C}$. Высо-

коизносостойкие наноструктурные одно- и многослойные покрытия на основе тугоплавких соединений (с твердостью 40–50 ГПа и более) для инструментальных приложений начали выпускать некоторые фирмы Великобритании, Германии, Чехии и других стран.^{30, 31, 135}

Накоплена значительная информация о структуре, физико-химических и физико-механических свойствах нанокристаллических тугоплавких соединений; некоторые данные об их свойствах приведены в сборнике¹⁵⁰. Однако еще осталось немало «белых пятен», обусловленных недостаточной изученностью фундаментальных характеристик этих объектов (например, электронного строения и диаграмм состояния, полупроводниковых и термодинамических свойств, радиационных и других дефектов и т.п.).

Перспективы исследований и разработок наноматериалов на основе тугоплавких соединений связаны как с изучением природы размерных эффектов и стабильности наноструктур,¹⁵¹ так и с выявлением новых (по сравнению с традиционными инструментальными и триботехническими приложениями) областей применения. Так, отмечена^{152, 153} возможность использования пленок на основе карбидов молибдена и вольфрама для электрокатализа, однако в целом каталитические свойства наноструктурных тугоплавких соединений изучены мало.

В ряде работ показано (см., например,^{154–158}), что нанокристаллические пленки на основе тугоплавких соединений могут быть использованы не только в качестве покрытий для инструментальных материалов, но и для медико-биологических целей, а также в системах хранения информации. Усиливается интерес к данным соединениям специалистов в таких областях, как электроника и атомная техника. Особое внимание уделяется карбиду и нитриду кремния, а также нитриду алюминия. Карбид кремния считают весьма перспективным высокотемпературным полупроводниковым материалом для устройств типа диодов Шоттки,⁶⁵ а нитриды кремния и алюминия рассматривают как эффективные барьерные материалы. Представляет интерес изучение возможностей синтеза и свойств полупроводниковых гетероструктур на основе SiC и других тугоплавких соединений. Высокие механические и диэлектрические свойства нанокристаллических пленок, например на основе Si₃N₄, привлекательны при создании новых типов микроболометрических устройств для различных измерительных систем на транспорте, в биологических исследованиях, в промышленном и экологическом мониторинге. Нанокристаллический карбид кремния рассматривают как перспективный конструкционный материал для ядерных реакторов, охлаждаемых водой под давлением, и кипящих водоохлаждаемых реакторов. Материалы на основе SiC можно использовать в качестве матричного и оболочечного компонентов, а также для изготовления деталей активной зоны и первой стенки теплоядерного реактора (см., например, работы^{159–161}).

Очевидно, что реализация этих перспективных направлений потребует проведения обширных технологических и материаловедческих исследований нанокристаллических структур на основе описанных выше тугоплавких соединений.

Обзор написан при финансовой поддержке в рамках программ «Наука ради мира» (НАТО–SfP, проект № 973529), фундаментальных исследований Президиума РАН (программа № 8), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32248, № 05-03-07008).

Литература

1. Р.А.Андриевский. *Успехи химии*, **63**, 431 (1994)
2. R.A.Andrievski. *J. Mater. Sci.*, **29**, 614 (1994)

3. J.-E.Sundgren, L.Hultman. In *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. (Ed. Y.Pauleau). Kluwer Academic, Dordrecht, 1995. P. 453
4. R.A.Andrievski. In *Nanotechnology. Molecularly Designed Materials*. (Eds G.-M.Chow, K.E.Gonsalves). American Chemical Society, Washington, DC, 1996. P. 294
5. R.A.Andrievski. In *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*. (Eds C.Suryanarayana, J.Singh, F.Froes). Publication of TMS, Warrendale, 1996. P. 135
6. M.J.Mayo. *Int. Mater. Rev.*, **41**, 85 (1996)
7. S.Veprek. *Surf. Coat. Technol.*, **97**, 15 (1997)
8. R.A.Andrievski. *J. Solid State Chem.*, **133**, 249 (1997)
9. Р.А.Андриевский. *Успехи химии*, **66**, 57 (1997)
10. R.A.Andrievski. In *Nanostructured Materials. Science and Technology*. (Eds G.-M.Chow, N.I.Noskova). Kluwer Academic, Dordrecht, 1998. P. 263
11. M.J.Mayo. In *Nanostructured Materials. Science and Technology*. (Eds G.-M.Chow, N.I.Noskova). Kluwer Academic, Dordrecht, 1998. P. 361
12. V.V.Skorokhod, A.V.Ragulya. In *Nanostructured Materials. Science and Technology*. (Eds G.-M.Chow, N.I.Noskova). Kluwer Academic, Dordrecht, 1998. P. 387
13. V.S.Urbánovich. In *Nanostructured Materials. Science and Technology*. (Eds G.-M.Chow, N.I.Noskova). Kluwer Academic, Dordrecht, 1998. P. 405
14. P.C.Yashar, W.D.Sproul. *Vacuum*, **55**, 179 (1999)
15. S.Veprek. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2401 (1999)
16. R.A.Andrievski. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer, Dordrecht, 1999. P. 1
17. A.Madan, S.A.Barnett. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer, Dordrecht, 1999. P. 187
18. A.A.Voevodin, J.P.O'Neill, J.Zabinski. *Surf. Coat. Technol.*, **116–119**, 36 (1999)
19. R.A.Andrievski. In *Advanced Science and Technology of Sintering*. (Eds B.D.Stojanovich, V.V.Skorokhod, M.V.Nikolic). Kluwer Academic – Plenum, New York, 1999. P. 97
20. E.Kroke, Y.-L.Li, C.Konetschny, E.Lecomte, C.Fasel, R.Riedel. *Mater. Sci. Eng. R*, **26**, 97 (2000)
21. J.Musil. *Surf. Coat. Technol.*, **125**, 322 (2000)
22. R.Vassen, D.Stover. *Mater. Sci. Eng. A*, **301**, 59 (2001)
23. R.A.Andrievski. In *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*. (Eds M.-I.Baron, I.Uvarova). Kluwer Academic, Dordrecht, 2001. P. 17
24. R.A.Andrievski. *Mater. Trans.*, **42**, 1471 (2001)
25. A.A.Voevodin. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 1434 (2002)
26. Р.А.Андриевский. *Успехи химии*, **71**, 967 (2002)
27. S.Zhang, D.Sun, Y.Fu, H.Du. *Surf. Coat. Technol.*, **167**, 113 (2003)
28. R.A.Andrievski. *J. Mater. Sci.*, **38**, 1367 (2003)
29. S.A.Barnett, A.Madan, I.Kim, K.Martin. *MRS Bull.*, **28**, 169 (2003)
30. W.-D.Munz. *MRS Bull.*, **28**, 173 (2003)
31. J.Patscheider. *MRS Bull.*, **28**, 180 (2003)
32. W.Zhang, I.Bello, Y.Lifshitz, S.Lee. *MRS Bull.*, **28**, 184 (2003)
33. L.Hultman, J.Neidhardt, N.Hellgren, H.Sjostrom, J.-E.Sundgren. *MRS Bull.*, **28**, 194 (2003)
34. A.V.Ragulya, V.V.Skorokhod. In *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications*. (Eds Th.Tsakalakis, I.A.Ovid'ko, A.K.Vasudevan). Kluwer Academic, Dordrecht, 2003. P. 139
35. A.Cavaleiro, P.Marques. In *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications*. (Eds Th.Tsakalakis, I.A.Ovid'ko, A.K.Vasudevan). Kluwer Academic, Dordrecht, 2003. P. 383
36. А.Е.Сычев, А.Г.Мержанов. *Успехи химии*, **73**, 157 (2004)
37. Р.А.Андриевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Металлургия, Челябинск, 1989
38. R.Koc, G.Glatzmaier, J.Sibold. *J. Mater. Sci.*, **36**, 995 (2001)
39. K.Rigtrup, R.A.Cutler. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **1**, 96 (1992)
40. J.Szepvolgyi, F.Riley, I.Mohai, I.Bertoti, E.Gilbert. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1175 (1996)

41. J.Grabis, I.Zalite, U.Reichel. *CFI-Ceram. Forum Int.*, **77** (7), E8 (2000)
42. G.-M.Chow, T.D.Xiao, X.Chen, K.E.Gonsalves. *J. Mater. Res.*, **9**, 168 (1994)
43. X.Bao, M.Edirisinghe. *Composites, A*, **30**, 610 (1999)
44. H.Yang, P.Deschatelets, S.Brittain, G.Whitesides. *Adv. Mater.*, **13**, 54 (2001)
45. Y.A.Kotov, O.M.Samatov. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 119 (1999)
46. Y.Kinemuchi, K.Murai, C.Sangurai, C.-H.Cho, H.Suematsu, W.Jiang, K.Yatsui. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 420 (2003)
47. L.Gao, J.Li, T.Kusunose, K.Niihara. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 381 (2004)
48. S.K.Milonjic, L.S.Cerovich, D.P.Uskokovich. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 343
49. L.Stobierski, Z.Wegrzyn, I.Lis, M.Bucko. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **10**, 217 (2001)
50. И.П.Боровинская. *Неорг. материалы*, **39**, 698 (2003)
51. M.Hoesslin, J.Forster, J.Schafer, J.Uhlenbusch. *Appl. Phys. B*, **61**, 367 (1995)
52. N.T.Kuznetsov. In *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. (Eds Y.G.Gogotsi, R.A.Andrievski). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 223
53. J.Y.Choi, C.H.Kim, D.K.Kim. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2665 (1999)
54. J.Gubicza, J.Szepvolgyi, I.Mohai, G.Ribarik, T.Ungar. *J. Mater. Sci.*, **35**, 3711 (2000)
55. F.Aldinger, S.Prinz, N.Janakiraman, R.Kumar, M.Christ, M.Weinmann, A.Zimmermann. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **10**, 249 (2001)
56. A.Zimmermann, A.Bauer, M.Christ, Y.Cai, F.Aldinger. *Acta Mater.*, **50**, 1187 (2002)
57. R.S.Lee, J.Gavillet, M.Chapelle, A.Loiseau, J.-L.Cochon, D.Pigache, J.Thibault, F.Williams. *Phys. Rev. B*, **64**, 121405 (R) (2001)
58. Y.Chen, M.Conway, J.S.Williams, J.Zou. *J. Mater. Res.*, **17**, 1896 (2002)
59. J.J.Fu, Y.N.Lu, H.Xu, K.F.Huo, X.Z.Wang, L.Li, Z.Hu, Y.Chen. *Nanotechnology*, **15**, 727 (2004)
60. Z.Q.Shen, L.L.He, E.D.Wu, Y.Y.Fan, J.F.He, H.M.Cheng, D.X.Li, H.Q.Ye. *J. Mater. Res.*, **17**, 2761 (2002)
61. F.F.Xu, Y.Bando, D.Gollberg, M.Hasegawa, M.Mitome. *Acta Mater.*, **52**, 601 (2004)
62. K.F.Huo, Z.Hu, F.Chen, J.J.Fu, Y.Chen, B.H.Liu, J.Ding, Z.L.Dong, T.White. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3611 (2002)
63. J.Liu, X.Zhang, R.He, J.Zhu. *J. Mater. Res.*, **16**, 3133 (2001)
64. M.Menon, E.Richter, A.Mavrandonakis, G.Froudakis, A.Andriotis. *Phys. Rev. B*, **69**, 115322 (2004)
65. X.-Y.Guo, G.-Q.Jin, Y.-J.Hao. In *Silicon Carbide 2004 — Materials Processing and Devices. Vol. 815*. (Eds M.Dudley, P.Gouma, T.Kimoto, P.G.Neudeck, S.E.Saddow). Materials Research Society, Warrendale, 2004. P. J5.3.1
66. L.E.McCandlish, B.H.Kear, B.K.Kim. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 119 (1992)
67. B.K.Kim, G.H.Ha, G.G.Lee, D.W.Lee. *Nanostruct. Mater.*, **9**, 233 (1997)
68. A.Bock, B.Zeiler. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.*, **20**, 23 (2002)
69. M.S.El-Eskandarany. *J. Alloys Compd.*, **296**, 175 (2000)
70. G.-L.Tan, X.-J.Wu, M.-H.Zhao, H.-F.Zhang. *J. Mater. Sci.*, **35**, 3151 (2000)
71. Yu.V.Baikalova, O.I.Lomovsky. *J. Alloys Compd.*, **297**, 87 (2000)
72. Н.И.Борисенко, В.А.Молдавер, А.В.Лебедев, Н.В.Кобзарев. В кн. *Сборник научных трудов VI Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»*. (Под ред. В.Ф.Петрунина). МИФИ, Москва, 2003. С. 505
73. Ю.В.Цветков, Н.В.Алексеев, Ю.В.Благовещенский, А.В.Самохин. В кн. *Тезисы докладов конференции НАНО-2004*. ИМЕТ РАН, Москва, 2004. С. 36
74. H.G.Tang, X.F.Ma, W.Zhao, X.W.Yan, J.M.Yan. *Mater. Res. Bull.*, **39**, 707 (2004)
75. M.C.Yang, J.Xu, Z.Q.Hu. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.*, **22**, 1 (2004)
76. J.Jung, S.Kang. *Acta Mater.*, **52**, 1379 (2004)
77. G.Gille, B.Szesny, K.Dreyer, H.Berg, J.Schmidt, T.Gestrich, G.Leitner. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.*, **20**, 3 (2002)
78. D.F.Carol. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.*, **17**, 123 (1999)
79. <http://www.inframat.com>
80. Y.Ogino. In *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*. (Eds C.Suryanarayana, J.Singh, F.H.Froes). Publication of TMS, Warrendale, 1996. P. 81
81. R.A.Andrievski, Y.Ogino, V.Urbanoich, T.Yamasaki. In *The 9th Cimetec World Ceramic Congress. Pt. C*. (Ed. P.Vincenzini). Techna Srl., Faenza, 1999. P. 435
82. J.-H.Shim, J.-S.Byun, Y.W.Cho. *Scr. Mater.*, **47**, 493 (2002)
83. J.Li, F.Li, K.Hu, Y.Zhou. *J. Alloys Compd.*, **334**, 253 (2002)
84. X.Yang, C.Li, L.Yang, Y.Yan, Y.Qian. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 206 (2003)
85. B.Fu, L.Gao. *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 656 (2004)
86. H.H.Nersisyan, J.H.Lee, C.W.Won. *J. Mater. Res.*, **17**, 2859 (2002)
87. O.A.Grave, Z.A.Munir. *J. Mater. Res.*, **17**, 609 (2002)
88. A.Mahday, M.S.El-Eskandarany, H.A.Ahmed, A.A.Amer. *J. Alloys Compd.*, **299**, 244 (2000)
89. R.L.Axelbaum, D.P.Du Faux, C.A.Frey, K.F.Kelton, S.A.Lawton, L.J.Rosen, S.V.Sastry. *J. Mater. Res.*, **11**, 948 (1997)
90. Р.А.Андриевский, С.Е.Кравченко, С.П.Шилкин. *Неорг. материалы*, **31**, 1048 (1995)
91. L.Chen, Y.Gu, Y.Qian, L.Shi, Z.Yang, J.Ma. *Mater. Res. Bull.*, **39**, 609 (2004)
92. L.Chen, Y.Gu, L.Shi, Z.Yang, J.Ma, Y.Qian. *J. Alloys Compd.*, **368**, 353 (2004)
93. H.Maeda, T.Yoshikawa, K.Kusakabe, S.Morooki. *J. Alloys Compd.*, **215**, 127 (1994)
94. А.А.Ремпель, А.И.Гусев. *Письма в ЖЭТФ*, **69**, 436 (1999)
95. А.И.Гусев, А.А.Туллин, В.Н.Липатников, А.А.Ремпель. *Журн. общ. химии*, **72**, 1067 (2002)
96. И.П.Боровинская, Т.И.Игнатъева, В.И.Вершинников, Н.В.Сачков. *Неорг. материалы*, **40**, 1190 (2004)
97. В.Н.Анциферов, Г.П.Швейкин, В.Б.Кульметьева. В кн. *Тезисы докладов конференции НАНО-2004*. ИМЕТ РАН, Москва, 2004. С. 31
98. Y.-J.Bai, X.Feng, B.Lu, C.-G.Wang, Y.-X.Qi, Y.-X.Liu, B.Zhu, Y.-X.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 58 (2004)
99. К.В.Григорович, Ю.В.Благовещенский, Л.Ю.Уланская. В кн. *Тезисы докладов конференции НАНО-2004*. ИМЕТ РАН, Москва, 2004. С. 56
100. Р.А.Андриевский. *Успехи химии*, **64**, 311 (1995)
101. Н.В.Гончарова, Е.А.Никитина, В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **36**, 58 (1995)
102. L.S.Cherovich, S.Milonjich, D.Bahloul-Hourlier, B.Doucey. *Colloid. Surf. A, Phys. Eng. Asp.*, **197**, 147 (2002)
103. A.P.Suryavanshi, M.-F.Yu, J.Wen, C.Tang, Y.Bando. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2527 (2004)
104. А.И.Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества*. УрО РАН, Екатеринбург, 1999
105. В.В.Покропивный. *Порошковая металлургия*, (3/4), 13 (2002)
106. C.N.R.Rao, F.L.Deepak, G.Gundiam, A.Govindaraj. *Progr. Sol. St. Chem.*, **31**, 5 (2003)
107. Р.А.Андриевский. *Порошковое материаловедение*. Металлургия, Москва, 1991
108. Р.А.Андриевский, О.М.Гребцова, Е.П.Домашнева, И.А.Киянский, Е.Н.Куркин, В.Е.Перельман, В.И.Синицын, О.Д.Торбова, В.И.Торбов. *Докл. АН*, **331**, 306 (1993)
109. Р.А.Андриевский, А.Н.Вихрев, В.В.Иванов, Р.И.Кузнецов, Н.И.Носкова, В.А.Сазонова. *Физика металлов и материаловедение*, **81**, 137 (1996)
110. Р.А.Андриевский, В.С.Урбанович, Н.П.Кобелев, В.И.Торбов. *Докл. АН*, **356**, 39 (1997)
111. А.В.Рагуля. Автореферат дис. д-ра хим. наук. Ин-т проблем материаловедения НАНУ, Киев, 2001
112. R.Pampuch. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2395 (1999)
113. M.S.El-Eskandarany, M.Omori, T.J.Konno, K.Sumiyama, T.Hirai, K.Suzuki. *Metall. Mater. Trans. A*, **29**, 1973 (1998)

114. M.Ohyanagi, T.Yamamoto, H.Kitaura, Y.Kodera, T.Ishii, Z.A.Munir. *Scripta Mater.*, **50**, 111 (2004)
115. R.Porat, S.Berger, A.Rosen. *Nanostruct. Mater.*, **7**, 429 (1996)
116. В.Г.Гилев. *Журн. прикл. химии*, **77**, 538 (2004)
117. Р.А.Андриевский, Г.В.Калинников, Д.В.Штанский. *Физика тв. тела*, **42**, 741 (2000)
118. R.A.Andrievski, G.V.Kalinnikov, J.Jaberteau, J.Bates. *J. Mater. Sci.*, **35**, 2799 (2000)
119. Д.В.Штанский. *Росс. хим. журн.*, **56** (5), 81 (2002)
120. V.G.Gryaznov, I.A.Polonsky, A.E.Romanov, L.I.Trusov. *Phys. Rev. B*, **44**, 42 (1991)
121. T.Ekstrom, L.Falk, Z.-J.Shen. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 301 (1997)
122. Р.А.Андриевский. В кн. *Физикохимия ультрадисперсных систем. Сборник науч. трудов V Всероссийской конференции. Ч. I.* (Под ред. В.В.Иванова). УРО РАН, Екатеринбург, 2001. С. 23
123. V.Richter, M.V.Ruthendorf. *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.*, **17**, 141 (1999)
124. O.O.Mykhaylyk, M.P.Gadzira. *J. Mater. Chem.*, **11**, 217 (2001)
125. R.A.Andrievski, V.T.Ivannikov, V.S.Urbanovich. *Key Eng. Mater.*, **89–91**, 445 (1994)
126. A.K.Mukherejee. In *Proceedings of the 6th International Conference on Nanostructured Materials*. (Ed. Th.Tsakalakos). Rutgers University, New Jersey, 2003
127. V.N.Troitskiy, I.A.Domashnev, E.N.Kurkin, O.M.Grebtsova, V.I.Berestenko, I.L.Balikhin, S.V.Gurov. *J. Nanoparticle Res.*, **5**, 521 (2003)
128. В.Б.Федоров, М.А.Гурский, Е.Г.Калашников, В.Н.Лаповок, М.Х.Шоршоров, Л.И.Трусов. *Порошковая металлургия*, (3), 56 (1981)
129. Р.А.Андриевский, И.А.Анисимова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 1450 (1991)
130. Р.А.Андриевский. *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 137 (1991)
131. Г.В.Калинников, Р.А.Андриевский. *Перспективные материалы*, (4), 26 (2003)
132. R.A.Andrievski, G.V.Kalinnikov. In *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. (Eds A.A.Voevodin, D.Shtansky, E.A.Levashov, J.J.Moore). Kluwer Academic, Dordrecht, 2004. P. 175
133. Р.А.Андриевский, Г.В.Калинников, А.Е.Облезов, Д.В.Штанский. *Докл. АН*, **384**, 1 (2002)
134. R.A.Andrievski, G.V.Kalinnikov. *Surf. Coat. Technol.*, **142–144**, 573 (2001)
135. S.Veprek, M.G.J.Veprek-Heijman, P.Karvankova, J.Prochazka. *Thin Solid Films* **476**, 1 (2005)
136. P.H.Mayhofer. In *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. (Eds A.A.Voevodin, D.V.Shtansky, E.A.Levashov, J.J.Moore). Kluwer Academic, Dordrecht, 2004. P. 57
137. E.Kelesoglu, C.Mitterer. *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1483 (1998)
138. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, A.N.Sheveiko, J.J.Moore. *J. Mater. Synth. Proc.*, **7**, 187 (1999)
139. A.A.Voevodin, J.S.Zabinski. In *Nanostructured Strengthened Coatings and Nanodispersion Strengthened Coatings*. (Eds A.A.Voevodin, D.V.Shtansky, E.A.Levashov, J.J.Moore). Kluwer Academic, Dordrecht, 2004. P. 1
140. Z.-G.Ban, L.L.Shaw. *J. Mater. Sci.*, **37**, 3397 (2002)
141. K.Ma, A.Bloyce, R.A.Andrievski, G.V.Kalinnikov. *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**, 322 (1997)
142. Д.В.Штанский, С.А.Кулинич, Е.А.Левашов, J.J.Moore. *Физика тв. тела*, **45**, 1122 (2003)
143. Р.А.Андриевский, З.М.Дашевский, Г.В.Калинников. *Письма в ЖТФ*, **30** (22), 1 (2004)
144. Р.А.Андриевский, В.А.Лавренко, Ж.Демизон, М.Демизон-Брут, Г.В.Калинников, А.Д.Панасюк. *Докл. АН*, **373**, 60 (2000)
145. D.-G.Kim, T.-Y.Seong, Y.-J.Baik. *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 79 (2002)
146. L.Hultman. In *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. (Eds A.A.Voevodin, D.V.Shtansky, E.A.Levashov, J.J.Moore). Kluwer Academic, Dordrecht, 2004. P. 148
147. R.A.Andrievski, I.A.Anisimova, V.P.Anisimov. *Thin Solid Films*, **205**, 171 (1991)
148. Н.И.Файнер, Ю.М.Румянцев, М.Л.Косинова. *Химия в интересах устойчивого развития*, **9**, 871 (2001)
149. G.Vissokov. *Plasma Nanotechnologies. Preparation, Properties and Applications of Nanopowders*. Mining University, Sofia, 2005
150. R.A.Andrievski. In *Handbook of Nanomaterials*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC Press, Boca Raton, FL, 2006 (in the press)
151. Р.А.Андриевский. *Наноструктурное материаловедение*, (1), 5 (2005)
152. E.C.Weigert, J.South, S.A.Rykov, J.G.Chen. *Catal. Today*, **99**, 285 (2005)
153. M.B.Zellner, J.G.Chen. *Catal. Today*, **99**, 299 (2005)
154. О.А.Баных, Е.Н.Шефтель, В.Е.Зубов, Д.Е.Капусткин, А.И.Крикунов, А.Д.Кудаков, Г.Ш.Усманова, Т.С.Федулова. *Письма в ЖТФ*, **27** (5), 8 (2001)
155. Y.Ma, X.Li, T.Xie, F.Wei, Z.Yang. *Mater. Sci. Eng. B*, **103**, 233 (2003)
156. E.N.Sheftel, O.A.Bannykh. In *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. (Eds A.A.Voevodin, D.V.Shtansky, E.A.Levashov, J.J.Moore). Kluwer Academic, Dordrecht, 2004. P. 221
157. D.V.Shtansky, E.A.Levashov, N.A.Glushankova, N.B.D'yakonova, S.A.Kulinich, M.I.Ptrzhik, F.V.Kiryukhantsev-Korneev, F.Rossi. *Surf. Coat. Technol.*, **182**, 101 (2004)
158. S.Piscanec, L.Ciacchi, E.Vesselli, G.Comelli, O.Sbaizero, S.Meriani, A.De Vita. *Acta Mater.*, **52**, 1237 (2004)
159. R.A.Verall, M.D.Vlajich, V.D.Krstic. *J. Nucl. Mater.*, **274**, 54 (1999)
160. H.Bolt, V.Barabash, W.Krauss, J.Linke, R.Neu, S.Suzuki, N.Yoshida. *J. Nucl. Mater.*, **329–333**, 66 (2004)
161. М.Ю.Королева, Е.В.Юртов. *Хим. технология*, (6), 33 (2005)

NANOMATERIALS BASED ON REFRACTORY CARBIDES, NITRIDES AND BORIDES

R.A.Andrievski

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)515–5420

Methods for the preparation of refractory carbides, nitrides and borides as ultradisperse powders, nanotubes, nanowires, and nanoporous and compact nanostructural materials are considered. Data on the structure, physicochemical and physicomechanical properties and application fields of these objects are presented. The prospects for the use of nanomaterials based on refractory compounds are discussed. Bibliography — 161 references.

Received 11th July 2005