

Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства

Р.А.Андриевский

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 522–3507

Рассмотрены особенности синтеза частиц, волокон (проволок), трубок, пленок и объемных материалов на основе карбида кремния в нанокристаллическом и аморфном состояниях. Проанализировано влияние размерных эффектов на структуру, состав и свойства таких систем. Указаны потенциальные области применения наноразмерного карбида кремния.

Библиография — 83 ссылки.

Оглавление

I. Введение	889
II. Особенности синтеза	890
III. Структура и свойства	894
IV. Заключение	898

I. Введение

Благодаря широкому спектру физико-химических и физико-механических свойств и, соответственно, обширному применению монокристаллические и поликристаллические материалы на основе карбида кремния давно привлекают к себе внимание исследователей (см., например, лишь последние сборники^{1–3}, отражающие труды наиболее крупных международных конференций, проводившихся в 2006–2008 гг.). Некоторые сведения о нанокристаллическом SiC, опубликованные до 2005 г., приведены в обзорах^{4,5}, посвященных тугоплавким соединениям. Однако число публикаций по нано-SiC, как и общий информационный поток в области нанотехнологии,⁶ в последнее время увеличивается. По информации, содержащейся в базе данных SCOPUS, лишь в 2008 г. ~100 статей было посвящено нанокристаллическим и аморфным объектам на основе SiC. Помимо известных ранее показателей высокой прочности, коррозионной, радиационной стойкости, а также перспективных высокотемпературных полупроводниковых свойств, установлены интересные оптические и биологические характеристики карбида кремния. Все это побуждает к анализу последних тенденций в исследованиях и разработках, посвященных наноматериалам на основе SiC. Главное внимание в данном обзоре сосредоточено на анализе работ, выполненных в 2006–2009 гг., причем, в отличие от публикаций^{4,5}, кроме нанокристаллических объектов охарактеризованы и рент-

геноаморфные соединения, поскольку для карбида кремния характерна склонность к аморфизации. В связи с отмеченным выше в названии и в тексте обзора используется термин «наноразмерный» как объединяющий понятия «нанокристаллический» (наноструктурный) и «наноаморфный» (например, аморфные пленки толщиной < 10 нм).

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики наиболее распространенных политипов карбида кремния.^{7–9}

Характеристика политипа	3C-SiC (β -SiC)	2H-SiC (α -SiC)	4H-SiC (α -SiC)	6H-SiC (α -SiC)
Структурная группа	<i>F43m</i>	<i>P6₃mc</i>	<i>P6₃mc</i>	<i>P6₃mc</i>
Гексагональность, %	0	100	50	33
Чередование слоев (см. рис. 1)	ABC	AB	ABCB	ABCACB
Период решетки, нм				
<i>a</i>	0.43589– 0.43596	0.30753– 0.3081	0.3070 0.3081	0.3073– 0.3081
<i>c</i>	—	0.5031– 0.5048	1.0053– 1.008	1.51092– 1.512
Табличные значения, нм				
<i>a</i>	0.4359	0.3079	0.3073	0.3080
<i>c</i>	—	0.5053	1.053	1.5117
Плотность, г·см ^{–3}	3.215	3.219	3.215	3.212
Ширина запрещенной зоны, эВ	2.39	3.33	3.26	3.02
Подвижность электронов при 300 К, см ² ·В ^{–1} ·с ^{–1}	≤1000	—	≤850	≤450
Подвижность дырок при 300 К, см ² ·В ^{–1} ·с ^{–1}	≤40	—	≤120	≤100

Р.А.Андриевский. Доктор технических наук, главный научный сотрудник группы наноструктурных материалов ИПХФ РАН. Телефон: (496)522–7793, e-mail: ara@icp.ac.ru
Область научных интересов: наноструктурное материаловедение, физика и химия твердого тела, тугоплавкие соединения.

Дата поступления 8 апреля 2009 г.

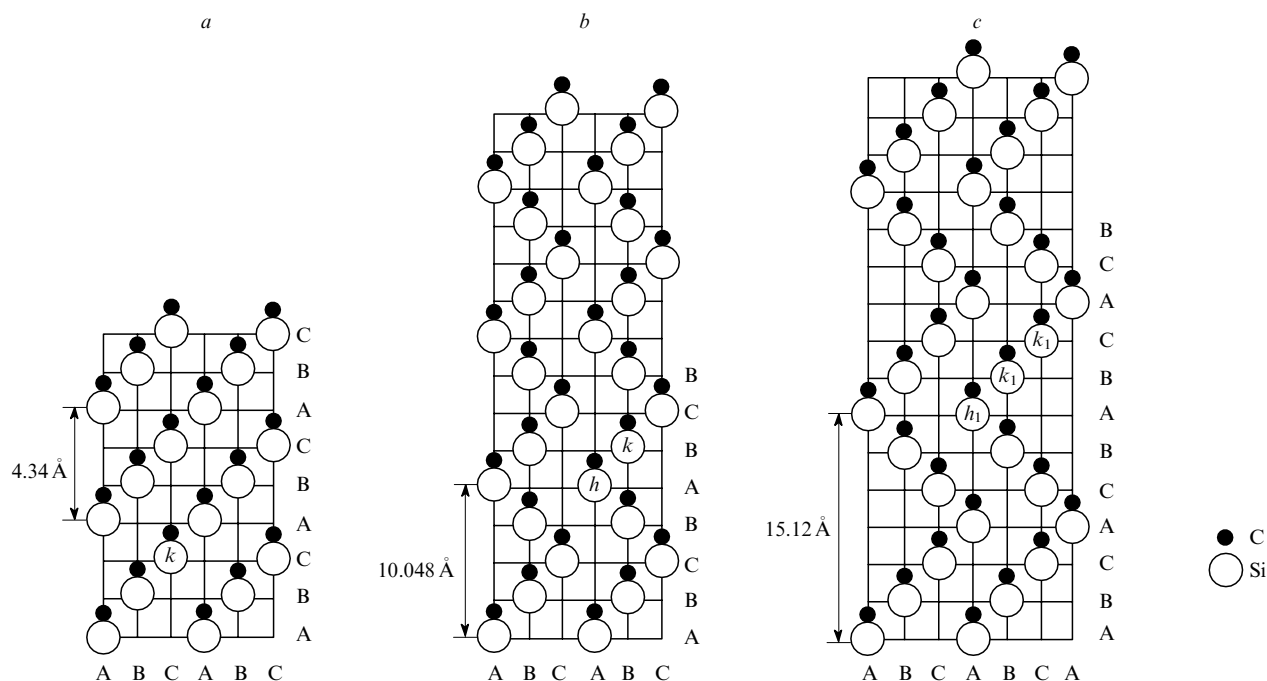


Рис. 1. Позиции атомов углерода и кремния в плоскости $(11\bar{2}0)$. a — 3C-SiC, b — 4H-SiC, c — 6H-SiC.

Существует множество модификаций (политипов) структуры карбида кремния (так называемых полиморфов в одном измерении). Их общее число превышает 200.⁷ Для удобства дальнейшего изложения и сравнения с нанобъектами в табл. 1 приведены некоторые характеристики наиболее распространенных политипов карбида кремния,^{7–9} а на рис. 1 показаны позиции атомов углерода и кремния в структурах политипов. Состав политипа карбида кремния определяется прежде всего условиями получения (температурой, давлением, окружающей средой) и наличием примесей. Считается, что кубический политип 3C-SiC (β -SiC) по сравнению с гексагональными политипами более стабилен (вплоть до $\sim 2100^\circ\text{C}$).⁸ Самым нестабильным считается политип 2H. Кроме кубического политипа и трех гексагональных разновидностей, для карбида кремния характерен также пятнадцатислойный ромбоэдрический политип 15R (структурная группа $R3m$, ширина запрещенной зоны 2.99 эВ). Различие электрофизических характеристик политипов карбида кремния делает их перспективными объектами для создания на их основе гетероструктур, и в этой связи выяснение закономерностей влияния размерно-зависимых эффектов на свойства SiC приобретает особую актуальность.

II. Особенности синтеза

1. Нанопорошки, наночастицы в матрицах, нанопористые структуры, нанопроволоки, нанотрубки

Нанопорошки карбида кремния производятся несколькими фирмами. Например, фирма «PlasmaChem GmbH» (Германия) поставляет нанопорошок SiC со средним размером частиц 20 ± 7 нм и чистотой $> 95\%$ (содержание свободного кремния $< 0.75\%$, кислорода $< 1.25\%$, хлора $< 0.25\%$).

В работах по синтезу нанопорошков SiC, опубликованных в последние годы, исследованы особенности разложения тетраметилсилана в высокочастотной плазме низкого давле-

ния с образованием рентгеноаморфных порошков размером 4–6 нм,¹⁰ выявлено влияние предварительной механической активационной обработки на кинетику взаимодействия углерода и кремния при получении нанопорошка β -SiC,¹¹ проведено сравнение дисперсности порошков, полученных печным синтезом и в плазме.¹² Эти работы являются продолжением или некоторым уточнением более ранних исследований по карботермическому, плазмохимическому и лазерному синтезу, отраженных в обзорах^{4,5}. В настоящее время преимущественное внимание исследователей сосредоточено на получении наноразмерных частиц SiC в матрицах, а также карбидокремниевых нанопроволок и нанотрубок. Используют следующие основные технологические методы: электрохимическое и химическое травление, карбидизацию кремния и его оксида, имплантацию ионов углерода в кремний, совместную имплантацию ионов углерода и кремния в матрицы типа SiO_2 . Методы получения наноразмерного кремния (материала для наноэлектроники) рассмотрены в монографии¹³, а наноразмерного SiC — в обзоре¹⁴ (обобщены результаты работ, проводившихся вплоть до 2005 г.) с детальным обсуждением особенностей технологических режимов.

Для нанопористых Si и SiC наблюдается усиление фотолюминесценции (ФЛ).¹³ Низкотемпературные спектры ФЛ для карбидокремниевой подложки, пористого слоя SiC и наночастиц SiC размером < 10 нм представлены на рис. 2.¹⁵ Отчетливо заметно увеличение ФЛ для двух последних объектов и особенно для изолированных наночастиц. Если для исходного образца 6H-SiC характерно относительно слабое излучение в области энергий 1.7–2.6 эВ, то в случае пористого образца после травления и изолированных наночастиц наблюдается интенсивная люминесценция в более широком диапазоне энергий — от 1.6 до 3.5 эВ, что связывается с влиянием квантово-размерного эффекта. Считается также, что заметный вклад в повышение ФЛ вносит дефект-

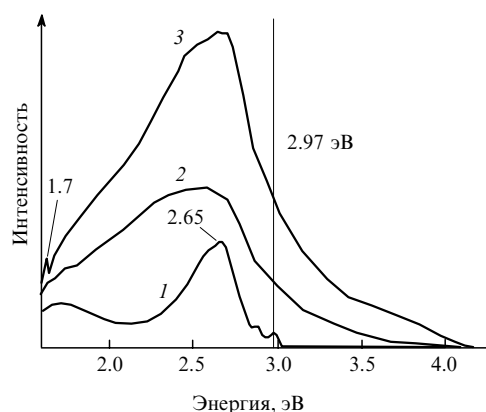


Рис. 2. Спектры ФЛ стандартной подложки 6H-SiC (1), нанопористого слоя SiC, полученного анодированием подложки (2), и наночастиц SiC, полученных интенсивным измельчением нанопористого слоя (3).¹⁵

Фотолюминесценцию измеряли ($T = 9\text{ K}$) при возбуждении аргоновым лазером линии 5.08 эВ. На рисунке обозначены также ширина запрещенной зоны (2.97 эВ) для прототипа 6H-SiC и значения энергии пиков ФЛ.

ная структура поверхности нанопор, образующихся при травлении.¹⁴

Электрохимическое анодное травление осуществляется при плотности тока $210\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в растворе HF–EtOH (1:1) в течение 25 мин; для отделения пористого слоя (толщиной $\sim 100\text{ мкм}$) от подложки плотность тока временно увеличивается до $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (см.¹⁵). Сообщается¹⁶ также о возможности дезинтеграции обычных порошков 3C-SiC (от частиц размером несколько микрометров до наночастиц размером несколько нанометров) путем химического травления в смеси HNO_3 –HF (1:3) при 100°C в течение 1 ч с последующим центрифугированием, промывкой и сушкой. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц SiC, гистограмма их распределения по размерам, а также микрофотография одной частицы представлены на рис. 3.¹⁶ Видно, что полученные наночастицы имеют округлую форму и довольно однородны по размерам (средний размер 3.75 нм).

В технологии изготовления пористых карбидокремневых образцов процессы синтеза SiC и формирования пористого скелета обычно совмещают, что позволяет значительно снизить температуру и организовать тонкопористую структуру. Так, нагрев смесей кремниевого порошка с фуллеренами или с сажей в парах натрия (способствующих массопереносу) позволяет при $\sim 700^\circ\text{C}$ синтезировать β -SiC пористостью $\sim 70\%$ при диаметре пор 2–10 нм с нанометровыми размерами кристаллитов.¹⁷ Пиролиз поликарбосилов в заготовках из наноразмерного порошка SiC также приводит к получению нанопористых образцов.¹⁸ Пористые материалы на основе нанопроволок SiC (диаметром $\sim 100\text{ нм}$, длиной несколько десятков микрометров) предложено получать¹⁹ путем карботермического восстановления SiO_2 .

Исследование карбидизации пористого кремния, полученного электрохимическим травлением, показало,²⁰ что при температурах 1200 – 1300°C образуются нанокристаллы 3C-SiC размером 5–7 нм. Причем предполагается, что в силу особенностей механизма этого процесса формируется гете-

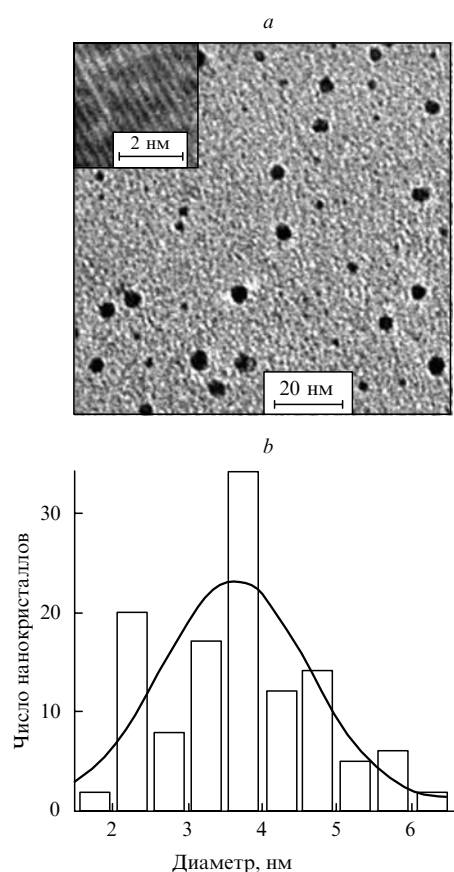


Рис. 3. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение нанокристаллов SiC в среде этилового спирта (a) и их распределение по размерам (b).¹⁶

На вставке — изображение наночастицы в высоком разрешении: отражены плоскости {111} кубического SiC.

роструктура, включающая кремниевые нанокристаллы и наноразмерные частицы аморфного SiC.

В ряде работ (см., например,^{14, 21–23}) исследованы особенности имплантационного (ионно-лучевого) синтеза наночастиц SiC. В одном из первых исследований²¹ установлено, что имплантация ионов углерода (доза 10^{17} см^{-2} , энергия 50 кэВ) в кремниевую подложку с последующим термическим отжигом и электрохимическим травлением сопровождается появлением нанокристаллов β -SiC размером ~ 2 –5 нм и возникновением нового пика в спектре ФЛ в области 445 нм (2.79 эВ, см. рис. 2), интенсивность которого в 2.7 раз выше интенсивности пика ФЛ от подложки, обработанной аналогичным образом, но без имплантации углерода. Исследовано влияние дозы облучения, температуры и длительности отжига на структуру и оптические свойства синтезируемых нанокристаллов SiC, включая как отдельную имплантацию ионами углерода либо кремния, так и последовательную двойную имплантацию этими ионами с использованием в качестве подложки пленок SiO_2 .^{14, 23} В последнем случае, по данным методов ЭПР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), спектроскопии ФЛ, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и др., установлено образование после имплантации и дополнительного отжига нескольких кристаллических и аморфных нановключений кремния, карбида кремния и углерода размером $\sim 5\text{ нм}$,

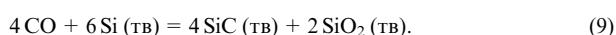
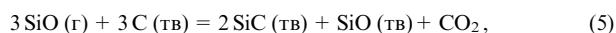
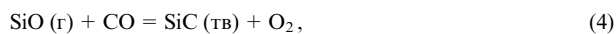
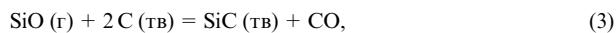
Таблица 2. Характеристики нанопроволок SiC.

Длительность синтеза, ч	Диаметр, нм	Длина, мкм	Форма сечения	Фазовый состав	Наличие фотолюминесценции	Ссылки
4–9	~200	10–20	Гексагональная	β -SiC	Не обнаружено	25
2	50–200	Несколько десятков	»	Следы α -SiC, C и O; оболочка — SiO ₂	Пики 289 и 391 нм	26
1	60–100	Несколько единиц	Круглая	β -SiC; оболочка — SiO ₂	Не обнаружено	27

механизм образования которых сложен и до конца неясен. Достоинства имплантационного синтеза заключаются в его совместимости с существующей кремниевой планарной технологией и в прогнозируемой высокой химической и механической стабильности наночастиц SiC, встроенных в широкую матрицу SiO₂.

Имплантация ионов кремния (дозы в интервале от 10^{16} до $2 \cdot 10^{17}$ см⁻², энергия 40 кэВ) в углеродные нанотрубки исследовалась в работе²⁴. При изучении структуры и состава имплантированных трубок методами ВРПЭМ, РФС, энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и др. зафиксировано образование рентгеноаморфного карбида кремния, для кристаллизации которого требуется дополнительный отжиг.

Известно несколько исследований (см., например,^{25–28}), посвященных получению карбидокремниевых нанопроволок и нанотрубок методом прямого синтеза — в результате взаимодействия паров кремния (или его монооксида) с углеродом. Реакции, по которым осуществляется синтез SiC, следующие:^{25, 27, 28}



Некоторые из этих реакций способствуют воспроизводству CO, SiO и SiO₂. Осуществление той или иной реакционной схемы зависит от температуры и уровня пересыщения, но

детально эти реакции с установлением стадийности и механизма практически не изучались.

Отмечается, что нанопроволоки SiC можно изготавливать путем испарения при 1600°C в атмосфере аргона, используя разные исходные компоненты: кремний в графитовом тигле и графитовую подложку (реакции (1)–(4));²⁵ смесь порошков кремния и графита, активированную вследствие размолла²⁶ и смесь порошков монооксида кремния и сажи, активированную путем плазменной обработки (реакции (5)–(8)).²⁷ Результаты этих исследований, ориентированных на крупномасштабный синтез, можно сравнить по данным табл. 2. Все технологические процессы проводят без участия катализаторов, т.е. наиболее вероятный механизм роста может быть представлен схемой пар → твердое тело (без участия жидкой фазы); рост кристаллов происходит в направлении $\langle 111 \rangle$. Общий вид нанопроволок SiC, имеющих гексагональное и округлое сечение представлен на рис. 4. Заметно наличие кремнеземной оболочки (см. рис. 4, b, c); по данным рентгенофазового анализа, для оксида кремния характерно рентгеноаморфное состояние.

Очевидно, что природа исходных компонентов значительно влияет на процессы синтеза, но сделать предпочтительный выбор пока трудно, поскольку сведения о составе и свойствах конечного продукта весьма ограничены.

Применяя никелевый катализатор, можно снизить температуру образования нанопроволок со структурой 3C-SiC до 1050–1100°C при взаимодействии CO с границей раздела фаз SiO₂/Si (реакция (9)).²⁸

Нанотрубки β -SiC также можно синтезировать различными методами, например взаимодействием паров SiO с углеродными нанотрубками при 1200°C в течение 100 ч (см.²⁹) или восстановлением метилтрихлорсилана водородом в присутствии катализатора (ферроцена) при 1000°C в течение 1 ч.³⁰ Внешний диаметр нанотрубок составляет 20–80 нм, значение внутреннего диаметра колеблется в интервале от 15 до 35 нм.³⁰ Детальный термодинамический

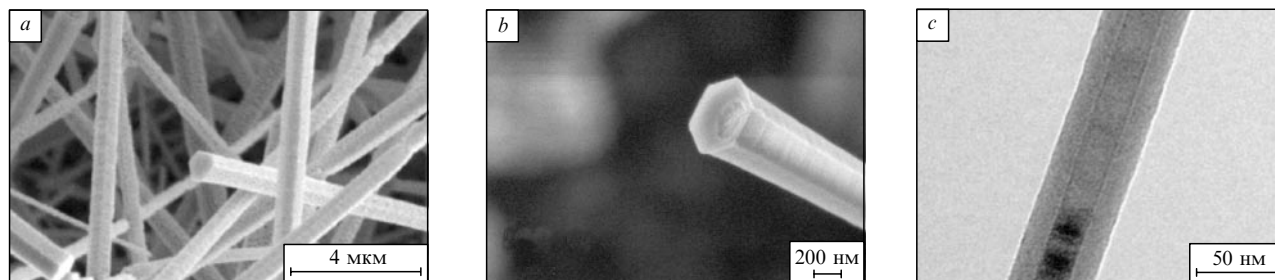


Рис. 4. Нанопроволоки SiC по данным высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии (ВРСЭМ). a, b и c — соответственно данные работ^{25, 26, 27}.

анализ газофазного осаждения SiC при использовании метилтрихлорсилана как предшественника проведен в работе³¹. Было показано, что оптимальная температура восстановления Me_3SiCl водородом для получения β -SiC составляет $\sim 1200^\circ\text{C}$.

2. Пленки и компакты

Для получения наноразмерных (кристаллических и аморфных) пленок SiC используют газофазное осаждение (в известных физических (PVD) и химических (CVD) вариантах): реактивный магнетронный синтез с применением углеродной и кремниевой мишеней, неактивный магнетронный синтез с применением карбидокремниевой мишени, гибридный лазерно-магнетронный синтез, пульсирующий лазерный синтез, электронно-лучевое испарение, CVD с участием плазмы и др. (см., например, работы^{32–41}). Кроме того, используются методы сублимации и молекулярно-лучевой эпитаксии.⁷ Для получения пленок SiC, допированных азотом, в газообразный предшественник (смесь $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$) добавляют аммиак,³⁹ а для синтеза композитных пленок типа β -SiC–алмаз варьируют состав газообразного предшественника (смесь $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{SiMe}_4$).⁴¹

Некоторые параметры магнетронного синтеза и химического газофазного осаждения приведены в табл. 3. Обсуждая эти данные, следует прежде всего отметить, что в подавляющем большинстве случаев свежесоздаваемые пленки SiC являются рентгеноаморфными, и для их перевода в кристаллическое состояние требуется либо повышение температуры подложки, либо дополнительный отжиг. Структурное состояние пленок обычно определяется методом РФА (для повышения чувствительности используют дифрактометры со скользящим пучком в малоугловом интервале), ПЭМ, путем анализа преобразованных (методом Фурье) ИК-спектров (ИС) и спектров комбинационного рассеяния (КР), а также РФС. Состав пленок исследуют методами РФС, ЭДС, спектроскопии обратного резерфордского рассеяния, электронной оже-спектроскопии и спектроскопии электронов, «потерявших» энергию.

Примеры температурной эволюции спектров КР, РФА и ИС для пленок SiC, полученных методами реактивного магнетронного синтеза в аргоновой³² и водородно-аргоновой плазме,³⁵ а также CVD на молибденовую проволоку из газовой смеси силана, метана и водорода приведены на рис. 5.³⁷ В работе³⁴ подробно обсуждены различные особен-

ности этих спектров применительно к пленкам, нанопроволокам, нанопиглам и другим нанобъектам SiC, полученным на кремниевых подложках методом пульсирующего лазерного облучения. В частности, отмечено наличие на рентгенограммах β -SiC небольших рефлексов в районе ярко выраженного пика (111), что связано с дефектами упаковки. Вместе с тем спектры КР также имеют, по сравнению с данными работы³², особенности, например наличие пиков при частотах 972 и 800 см^{-1} .

Температурные условия кристаллизации тех или иных поли типов SiC разнообразны и зависят от условий эксперимента и многих кинетических параметров. Характерны также и различные температурные зависимости размера кристаллитов, например, немонотонная зависимость с максимумом при 280°C в экспериментах газофазного осаждения из смеси $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$,³⁷ монотонное изменение размера с повышением температуры при совместном осаждении ионов углерода и кремния³³ и атермическая зависимость в интервале $200–600^\circ\text{C}$ при магнетронном напылении.³⁵ Все это свидетельствует о необходимости дальнейшего продолжения исследований для уточнения разнообразных механизмов образования пленок SiC.

Разработан метод твердофазной эпитаксии SiC на кремнии, заключающийся в обработке монокристаллического кремния оксидом углерода ($T = 1100–1400^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 10–300\text{ Па}$, $t = 5–60\text{ мин}$).⁴² Считается, что в результате такого взаимодействия в поверхностных слоях кремния за счет образования и удаления газообразного SiO формируются вакансии и поры, способствующие релаксации упругих напряжений, возникающих из-за несоответствия решеток кремния и карбида кремния. Это приводит к эпитаксиальному росту на кремнии пленок SiC толщиной 20–100 нм. Развита термодинамическая теория зародышеобразования для этого случая, и предложена модель релаксации напряжений за счет вакансий и пор в подложке. Экспериментально обнаружено, что пленки образуются на основе политипов 4H или 3C, а также их смесей. Спектры ФЛ политипов 4H и 3C представлены на рис. 6; пики соответствуют длинам волн ~ 380 и $\sim 540\text{ нм}$ (политип 6H имеет пик на длине волны $\sim 430\text{ нм}$). Спектр ФЛ для кубического политипа близок к излучению синего цвета.

Жидкофазная эпитаксия пленок 2H-SiC на подложке (0001) 4H-SiC в расплаве Li–Si при 850°C ($t = 48\text{ ч}$) описана в работе⁴³.

Таблица 3. Характеристики различных методов синтеза пленок SiC.

Метод получения	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Фазовый состав	Размер кристаллита, нм	Метод определения	Ссылки
Магнетронный реактивный синтез с использованием мишеней C и Si (подложка Si)	1100	β -SiC	7.3 ± 0.4 3–10	РСА ВРПЭМ	32
Магнетронный реактивный синтез (энергия ионов $\sim 90\text{ эВ}$; подложки Si, Al_2O_3 , Mo, SiO_2 ; температура осаждения $700–1050^\circ\text{C}$)	950 1140	80% β -SiC 85% ($\alpha + \beta$)-SiC	8–10 17	РСА ФЭС	33
Магнетронный реактивный синтез в смеси $\text{H}_2 + \text{Ar}$ при $200–600^\circ\text{C}$; подложка Si	—	3C-SiC + 6H-SiC	4–5	ВРПЭМ	35
Активируемое в плазме осаждение из смеси $\text{CH}_4 + \text{SiH}_4 + \text{Ar}$ на подложки Si и SiO_2 при 350°C	1300	2H-SiC + 4H-SiC	15 5	ВРПЭМ РСА	36
Осаждение из смеси $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ на молибденовую проволоку при $100–430^\circ\text{C}$	—	3C-SiC	6–12	РСА	37

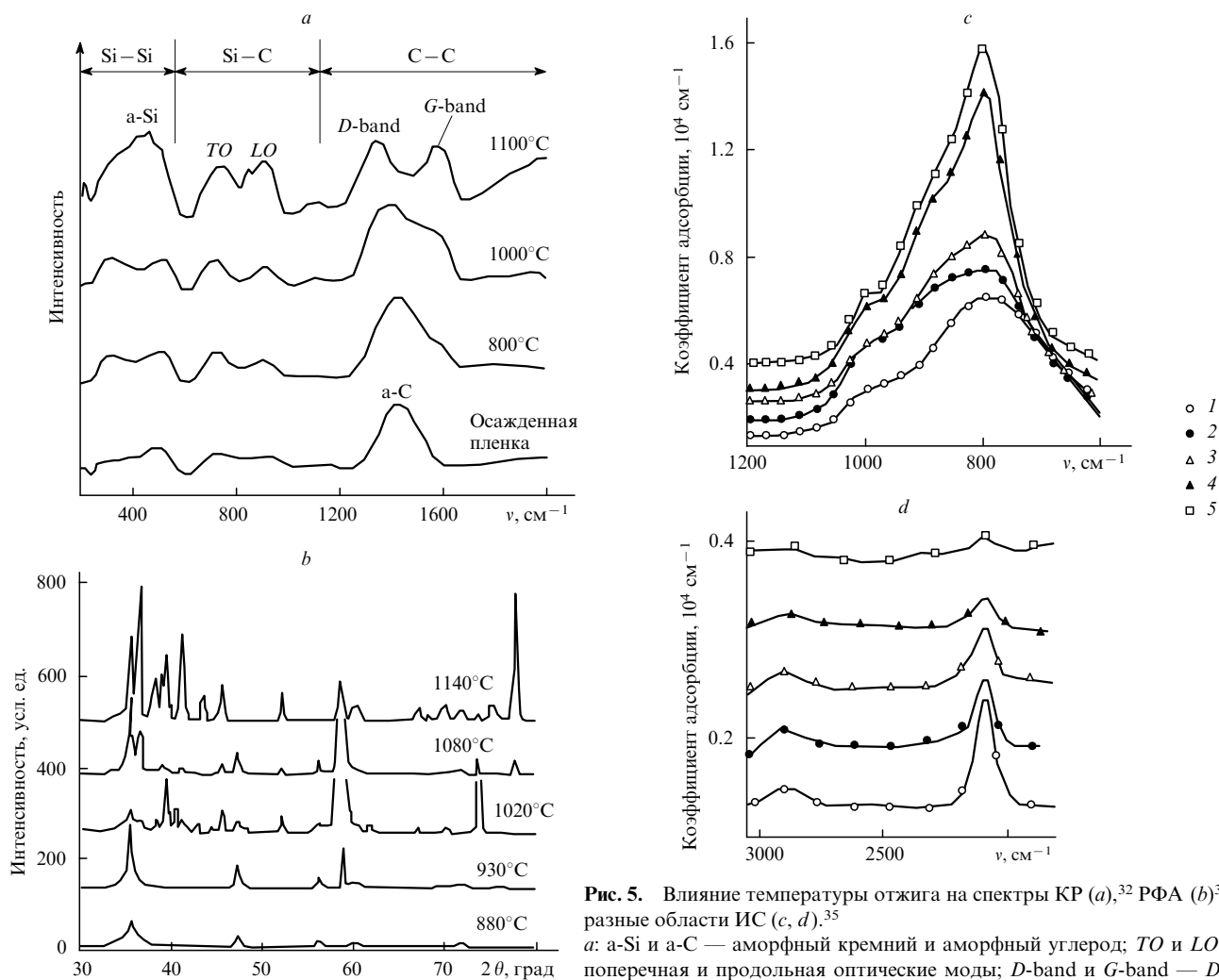


Рис. 5. Влияние температуры отжига на спектры КР (а),³² РФА (b)³³ и разные области ИС (с, d).³⁵
 а: a-Si и a-C — аморфный кремний и аморфный углерод; TO и LO — поперечная и продольная оптические моды; D-band и G-band — D- и G-моды колебаний в углеродной подрешетке. Т, °С: 200 (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5).

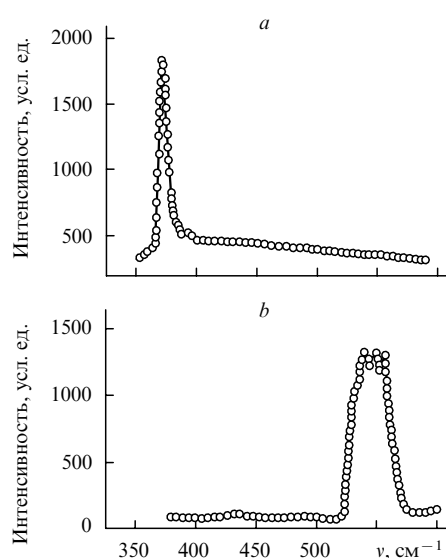


Рис. 6. Спектры ФЛ политипов 4H-SiC (а) и 3C-SiC (b) при 77 К.⁴²

В отличие от синтеза наноразмерных пленок SiC попытки получить объемные наноматериалы менее успешны.^{4, 5, 44} Интенсивная рекристаллизация нанопорошков при температурах консолидации затрудняет получение объемных наноструктурированных материалов. Даже используя технику высоких давлений и высоких температур (спекание при давлениях > 1 ГПа), получить образцы SiC с величиной кристаллитов менее ~ 20 нм трудно. Примеры синтеза плотных образцов спеканием нанопорошков SiC, активированных механосинтезом, и высокопористых материалов из высокодисперсных смесей углерода и кремния приведены в работе⁴.

III. Структура и свойства

1. Структурные особенности и состав

В литературе приводятся различные стехиометрические коэффициенты и концентрации углеродных вакансий для политипов SiC (табл. 4).⁴⁵ Структурные исследования политипов nano-SiC пока не столь детальны, чтобы судить о влиянии размерного эффекта на отклонение от стехиометрии и вакансионные характеристики. Для кубического политипа nano-SiC сообщаются следующие значения периода решетки

Таблица 4. Отношение Si:C и усредненная концентрация углеродных вакансий (N_C) в различных поли типах SiC.⁴⁵

Поли тип	Si:C	N_C , 10^{20} см ⁻³
3C	1.046	33.6
6H	1.022	16.3
15R	1.012	15.1
4H	1.001	7.3

a , нм: 0.436 (размер кристаллитов 4–7 нм);¹⁷ 0.4353 (нанопроволока диаметром 200 нм);²⁵ 0.4370 (нанопроволока диаметром 60–100 нм);²⁷ 0.4361 (нанопроволока диаметром 60–70 нм);²⁸ 0.438 (размер кристаллитов 2–5 нм).³⁵ Для поли типа 6H: $a = 0.309$, $c = 1.525$ нм.³⁵ Эти величины в большинстве своем сравнимы с данными табл. 1, но судить о влиянии размерного фактора или примесей на период решетки трудно, хотя в работе³⁵ отмечается увеличение периодов решетки в нановключениях α - и β -поли типов по сравнению с периодами решеток их объемных аналогов.

Процессы выделения углерода, аргона и водорода при отжиге аморфных и нанокристаллических пленок SiC исследовались в ряде работ (см., например,^{33, 34, 36, 46, 47}). С помощью методов РФА, ВРПЭМ, ИК-спектроскопии и др. удалось проследить изменения температуры в межатомных взаимодействиях Si–Si, C–C и Si–C, выявить изменение состава и структуры пленок. Методом ЭДС для образцов, осажденных путем электронно-лучевого испарения, определены изменения содержания углерода и кремния.³⁴ Избыточное количество кремния относят за счет влияния кремниевой подложки, также отмечено наличие примесей кислорода.

T , °C	500	1000	1200
Содержание C, ат. %	24.18	17.95	15.20
Содержание Si, ат. %	75.65	81.12	83.51

На рис. 7 представлены ВРПЭМ-изображения поперечных сечений пленок SiC, нанесенных методом магнетронного распыления в водородно-аргоновой плазме при различных температурах кремниевой подложки.³⁵ Видно (включая микродифракционную информацию на вставках), что с повышением температуры прогрессирует кристаллизация нановключений SiC (поли типы 6H или 3C) в аморфной матрице, такая же корреляция проявляется и в эволюции ИК-спектров (см. рис. 5, с). Анализ полученной информации показал, что в структуре есть ошибки упаковки и двойники. Исследование методами ПЭМ и ВРПЭМ дефектности слоев β -SiC, выращенных по технологии CVD на кремниевой подложке (001) с использованием пропан-силанового предшественника ($C_3H_8 + SiH_4$), также выявило наличие ошибок упаковки и двойников.⁴⁸ Происхождение этих планарных дефектов связывают как с особенностями роста кристаллов на границе раздела SiC/Si, так и с низкой энергией дефектов упаковки в карбиде кремния. Роль размерных эффектов в изменении энергии дефектов упаковки в наноразмерном SiC проанализирована в работе⁴⁹.

Наличие пор, образование различных поли типов, их последующее слияние и появление дефектов упаковки зафиксированы и в пленках SiC, синтезированных методом твердофазной эпитаксии.⁵⁰

Морфология растущих зародышей SiC эффективно прослеживается с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Пример зародышеобразования после осаждения углерода методом электронно-лучевого испарения на кремниевую подложку представлен на рис. 8.⁵¹ Эти зародыши

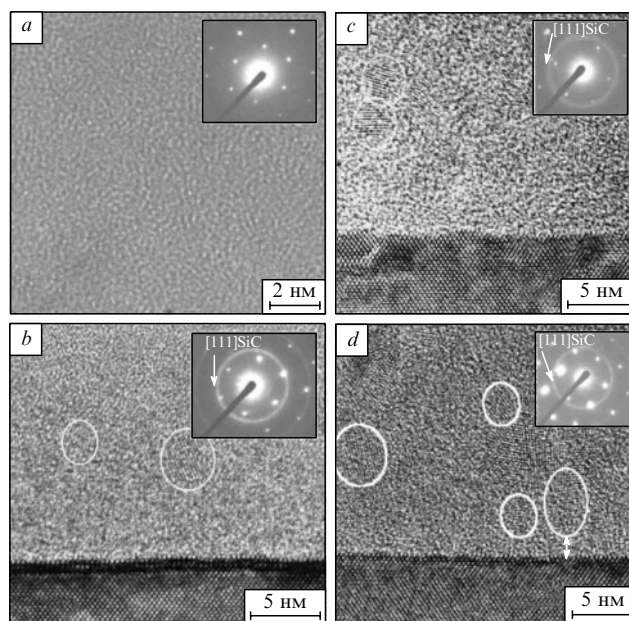


Рис. 7. Влияние температуры кремниевой подложки на кристаллизацию аморфной пленки SiC (данные метода ВРПЭМ).³⁵ T , °C: 200 (a), 300 (b), 400 (c), 600 (d). На вставках приведены микроэлектроннограммы; обведены нанокристаллиты, попавшие в отражающее положение.

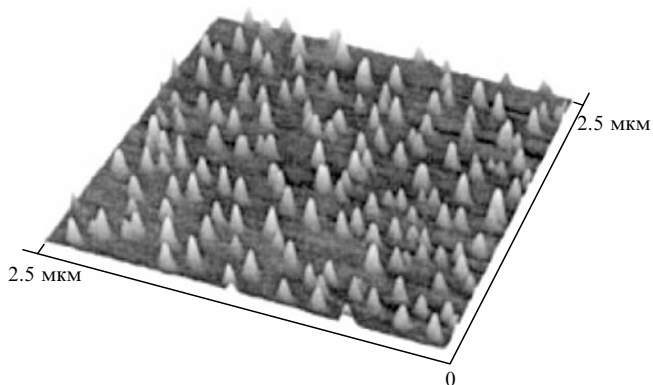


Рис. 8. АСМ-Изображение зародышей SiC, сформированных осаждением паров углерода.⁵¹ Поток $5 \cdot 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹; $T = 925^\circ\text{C}$; $t = 10$ с.

имеют конусообразную форму со средним радиусом в основании ~ 70 нм и средней высотой ~ 4 нм; их поверхностная плотность $\sim 10^9$ см⁻². Методом молекулярной динамики (компьютерный эксперимент) разработана физическая модель появления и роста таких зародышей при молекулярно-пучковой эпитаксии.⁵² Теоретические оценки времени перехода от двумерного роста к трехмерному согласуются с экспериментальными данными.

2. Свойства

Влияние температуры магнетронного осаждения и последующего отжига на свойства пленок SiC толщиной 3.2–4.4 мкм иллюстрируют данные, представленные в табл. 5 и на рис. 9.⁴⁷ Для сравнения в табл. 5 приведены также сведения о свойствах спеченных и монокристаллических образцов SiC. В осажденном виде, как отмечалось выше,

Таблица 5. Фазовый состав, модуль упругости и твердость пленок SiC, полученных при различных температурных режимах.⁴⁷

$T_{\text{подл}},$ °C	$T_{\text{отж}},$ °C	Фазовый состав	E , ГПа	H , ГПа
25	—	Аморфная фаза	280 ± 5	22.2 ± 0.2
	800	То же	312 ± 6	28.9 ± 0.7
	1000	»	331 ± 3	34.1 ± 2.1
	1200	» (см. ^a)	365 ± 6	36.3 ± 2.0
400	—	»	283 ± 5	27.0 ± 0.4
600	—	»	297 ± 3	30.5 ± 0.4
750	—	Аморфная фаза + β -SiC	378 ± 3	40.0 ± 1.0
	800	Аморфная фаза + β -SiC ($L \sim 6$ нм)	369 ± 3	39.5 ± 0.5
750 ^b	1000	Аморфная фаза + β -SiC	374 ± 2	37.8 ± 0.5
	—	Аморфная фаза + β -SiC ($L \sim 3$ нм)	385 ± 2	40.5 ± 0.8
	800	Аморфная фаза + β -SiC ($L \sim 6$ нм)	367 ± 2	40.9 ± 0.8
	—	Поликристаллический спеченный SiC	312 ± 7.5	21.6 ± 1.0
	—	Монокристалл α -SiC (0001)	499 ± 2.0	36.0 ± 2.0
	—	Монокристалл β -SiC (111)	440 ± 16	32.0 ± 2.0

Примечание. Приняты следующие обозначения: $T_{\text{подл}}$ — температура подложки, $T_{\text{отж}}$ — температура дополнительного вакуумного отжига в течение 1 ч, L — размер кристаллита, E — модуль упругости, H — твердость. ^a Следы нанокристаллизации. ^b Осаждение с наложением отрицательного смещения на подложку.

пленки SiC рентгеноаморфны, для них характерны высокое содержание аргона и значительные остаточные сжимающие напряжения (возникающие за счет различия свойств крем-

ниевой подложки и растущих слоев SiC). Видно, что с повышением температуры осаждения и последующего отжига содержание аргона снижается, остаточные сжимающие напряжения в пленках уменьшаются, а их модуль упругости и твердость повышаются. При нагреве аморфные пленки постепенно кристаллизуются и, начиная с $\sim 300^\circ\text{C}$, по данным ВРПЭМ (см. рис. 7), отмечается прогрессирующее выделение нанокристаллитов β -SiC размерами 1–6 нм (в работе ⁴⁷ методом РФА выделение нанокристаллитов фиксировалось при температуре выше $\sim 700^\circ\text{C}$). На свойства пленок значительно влияет и величина смещающего отрицательного напряжения, подаваемого на подложку. Таким образом, повышение модулей упругости и твердости — результат влияния многих факторов (изменения фазового состава с повышением количества нанокристаллитов, рафинирования химического состава, изменения напряженного состояния и др.), выделить роль которых в чистом виде довольно трудно.

Сравнение показателей твердости и модулей упругости пленок, крупнокристаллических и монокристаллических образцов показало, что образцы SiC с аморфной нанокристаллической структурой по твердости и упругим характеристикам уступают обычным спеченным объектам, особенно монокристаллам. Это можно объяснить влиянием значительной доли аморфной фазы в пленках, режимы получения которых не привели к полной нанокристаллизации.⁴⁷

Роль размерных эффектов в показателях твердости и модуля упругости nano-SiC иллюстрируют также данные табл. 6. Видно, что, как и для других наноматериалов,^{4, 5, 57} уменьшение размера кристаллитов приводит к увеличению значений H за счет прогрессирующего влияния междолинных границ — барьеров для распространения дислокаций и трещин. Уменьшение значений E , наблюдаемое при размере кристаллитов для разных материалов примерно на уровне < 30 –50 нм, обусловлено увеличением доли междолинных границ, упругие характеристики которых хуже, чем аналогичные характеристики для регулярного кристаллического состояния.⁵⁷ В самом общем виде свойства нано-

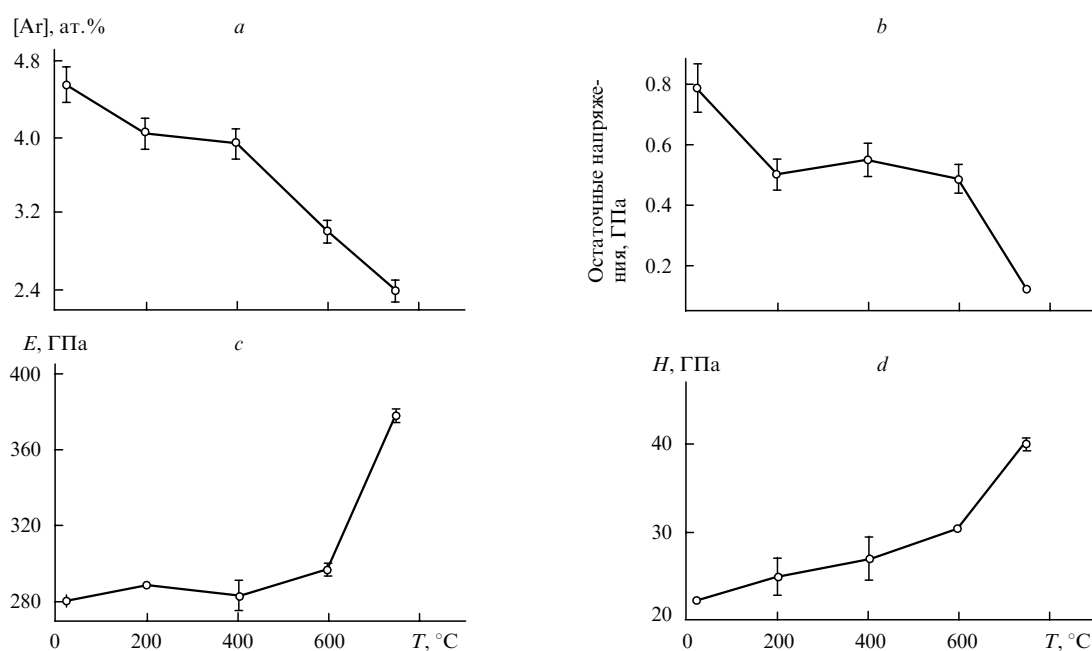
**Рис. 9.** Влияние температуры подложки на содержание аргона (a), остаточные сжимающие напряжения (b), модуль упругости (c) и твердость (d) пленок SiC.⁴⁷

Таблица 6. Влияние размера кристаллитов на твердость и модуль упругости.

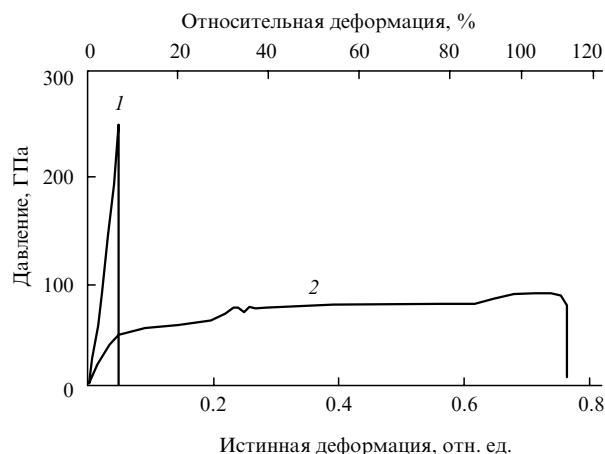
L , нм	H , ГПа	E , ГПа	Примечание	Ссыл- ки
~ 10	~ 50	~ 515	Пленки получены в водород- но-силановой высокочастот- ной плазме на подложках молибдена при ~ 1200°C; доля кристалличности ~ 85%; остаточные напряжения — 0.25 ГПа	53
~ 13	55.0 ± 10.5	425 ± 84	Пленки получены электрон- но-лучевым испарением на подложках из нержавеющей стали при 900°C	54
~ 20	~ 37	—	Пленки получены в сверх- звуковой плазме	55
~ 70	24–25	—	Компакты получены горя- чим изостатическим прес- сованием нанопорошков	56

SiC должны зависеть не только от размера кристаллитов, но и от кристалличности структуры, т.е. доли в ней аморфной составляющей, а также от конкретных свойств и состава этих компонентов. Принято также анализировать свойства аморфных композитов на основе нано-SiC, сопоставляя их с отношением числа sp^3 - и sp^2 -атомов углерода, извлекаемых из результатов исследований методами спектроскопии КР и РФС (напомним, что конфигурация sp^3 соответствует алмазу, а sp^2 — графиту; см., например,⁵⁵).

В свете сказанного понятно, что для выделения вкладов разных факторов в зависимости $H = f(L)$ и $E = f(L)$ для наноматериалов на основе SiC необходимы дальнейшие исследования. Тем не менее очевидно, что с уменьшением размера зерна существенно повышается твердость SiC и других тугоплавких соединений.^{4,5} Предварительные результаты свидетельствуют о значительном повышении вязкости разрушения (коэффициента трещиностойкости (K_{IC})): для пленок β -SiC с размерами кристаллитов 10–15 нм (ширина межкристаллитных границ 1–2 нм) значение K_{IC} составляет 9.2 ± 2 МПа^{1/2}; для обычных карбидокремниевых материалов $K_{IC} = 2–6$ МПа^{1/2} (см.^{54,58}).

Теоретически проблемы прочности хрупких наноматериалов на основе SiC и других тугоплавких соединений исследуются в рамках физики и механики твердого тела (см., например, работы^{59–61}). В частности, проанализированы такие вопросы, как гомогенное и гетерогенное образование дислокаций, зарождение и движение трещин на границах раздела, зернограничное проскальзывание и др.

Наиболее интересным экспериментальным результатом следует считать обнаружение *in situ* пластической деформации при испытании нанопроволок β -SiC (диаметром 70–100 нм) в ВРСЭМ и ВРПЭМ.^{62,63} Температура испытаний была близка к комнатной, а деформация превышала 200%, зафиксированы увеличение концентрации дислокаций на начальной стадии и аморфизация структуры на конечном этапе. Следует отметить и результаты компьютерного эксперимента (модель размером $62.5 \times 62.5 \times 53.5$ нм³ содержала 18.7 млн атомов; размер кристаллитов 8 нм), в котором были выявлены зернограничное скольжение на первой стадии деформации при комнатной температуре и последующие внутрикристаллитные дислокационные сдвиги.⁶⁴

**Рис. 10.** Поведение при высокотемпературной деформации (скорость 10^{-1} с⁻¹) образцов β -SiC (с небольшими добавками бора и углерода), полученных горячим прессованием (1) и горячим изостатическим прессованием (2).⁶⁵ $T = 1800^\circ\text{C}$, L , мкм: 1 — 2, 2 — 0.2.

Отметим, что высокотемпературная сверхпластичность нано-SiC была отмечена еще 10 лет назад. Деформационное поведение при 1800°C образцов β -SiC с размером кристаллитов ~ 2 мкм и ~ 0.2 мкм иллюстрирует рис. 10.⁶⁵ Для крупнокристаллических образцов это типичное хрупкое разрушение, а объекты, близкие к наноструктурным, обнаруживают сверхпластичность (деформация ~ 110%).

Подчеркнем, что температура хрупко-вязкого перехода для обычных крупнокристаллических образцов β -SiC, как правило, не ниже $900–1200^\circ\text{C}$ (см.⁶⁶) (а по данным рис. 10, даже $> 1800^\circ\text{C}$), т.е. снижение этой характеристики в случае перехода к наноструктурным материалам может быть довольно значительным, но реализовать данное преимущество для массивных нанообъектов нелегко, поскольку технология их изготовления должна обеспечить высокое качество наноструктуры с исключением нано- и микропор, а также других дефектов внутри нанозерен и особенно на их границах.

Выше была рассмотрена эволюция спектров ФЛ для $6H$ -SiC при переходе от крупнокристаллической подложки к нанопористому образцу и к изолированным наночастицам (см. рис. 2). Примеры изменения люминесценции и оптических свойств нано-SiC (наночастиц, нанопроволок, нанотрубок, квантовых точек и нанопленок) можно найти в обзоре¹⁴, в котором проведен также анализ теоретических результатов исследований этого явления. Теория изменения спектров ФЛ и расширения запрещенной зоны в связи с квантово-размерным эффектом (эффектом размерного квантования) основана на анализе зонной структуры с учетом конечности размера нанокристаллов. Как известно, энергия электронного возбуждения в наноструктурированных полупроводниках превосходит энергию межзонного перехода в соответствующих макроскопических полупроводниках. Применительно к нанокремнию этот эффект подробно описан в монографии¹³. Теоретические оценки показали, что расширение запрещенной зоны для гексагонального поли типа $6H$ -SiC начинается при радиусе нанообъектов менее ~ 7 нм, а крутое восхождение — от размеров < 3 нм; для кубического поли типа $3C$ -SiC эти величины составляют соответственно < 4 нм и < 1.5 нм.¹⁴ Наиболее полно (теоретически и экспериментально) изучен кубический поли тип: значения ширины

запрещенной зоны для частиц диаметром 3.9 и 8.8 нм оказались равными соответственно ~ 2.7 и ~ 2.3 эВ (последнее значение близко к приведенному в табл. 1).⁶⁷

Расчет из первых принципов оптических свойств, хемосорбционных характеристик и стабильности карбидокремниевых нанотрубок различных форм в зависимости от их геометрических размеров и хиральности показал,^{68–71} что, например, в отличие от углеродных и борнитридных нанотрубок, молекулы NO_2 могут сорбироваться карбидокремниевыми нанотрубками и что с увеличением длины и диаметра нанотрубок повышается стабильность их структуры.

Авторами работ^{72,73} предпринято исследование электрических и гальваномагнитных свойств аморфных гидрогенизированных пленок SiC и эпитаксиальных пленок 3C-SiC. При изучении влияния отжига аморфных пленок на их электрическую проводимость выявлена температурная зависимость энергии активации.⁷² Температурные зависимости удельного электросопротивления эпитаксиальных пленок на подложке 6H-SiC представлены на рис. 11.⁷³ Видно, что с понижением температуры сопротивление гетероструктур 3C-SiC/6H-SiC увеличивается примерно по экспоненциальному закону, а при $T < 50$ К — пропорционально $T^{1/3}$. При температуре жидкого азота (77 К) электросопротивление подложки (гексагональный политип) на ~ 2 порядка выше

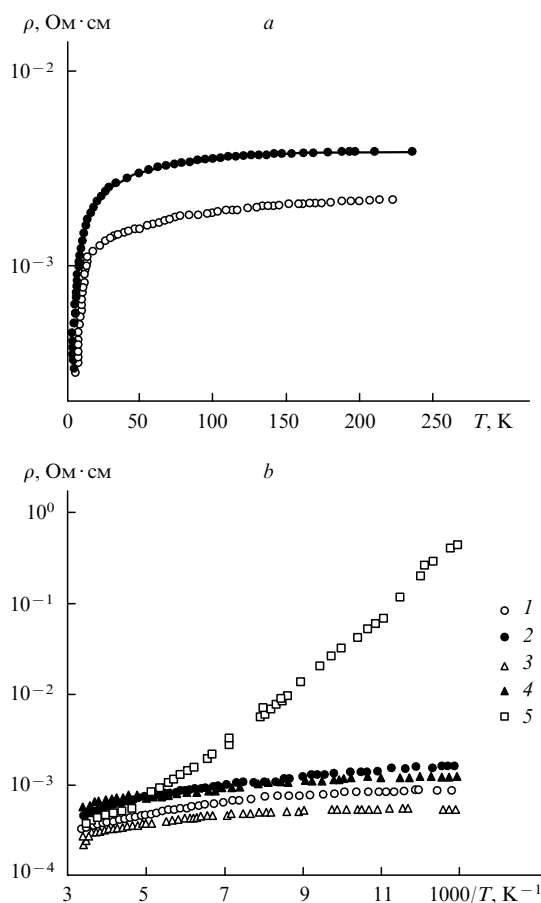


Рис. 11. Прямые (а) и обратные (б) температурные зависимости электросопротивления гетероструктур 3C/6H. 1–4 — гетероструктуры с разным уровнем легирования слоя 3C; 5 — подложка 6H.

электросопротивления пленок. Изученные эпитаксиальные слои обладали проводимостью n-типа; концентрация носителей и их подвижность при 300 К составляли $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $40 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ соответственно, что достаточно близко к данным табл. 1. Анализ результатов показал также, что низкое сопротивление этих слоев при температурах жидкого гелия может быть связано с переходом изолятор — металл.

Сведения об электрических и оптических свойствах гетероструктур 3C-SiC/6H-SiC и сверхрешеток (многослойных пленок) на их основе применительно к задачам электроники обобщены в обзоре⁷.

В последнее время начались работы по изучению влияния облучения на свойства nano-SiC. Так, сравнение структурной эволюции образцов 3C-SiC в обычном кристаллическом состоянии (размер зерна ~ 1 мкм, пористость 15%) и с нанокристаллической структурой (размер зерна ~ 36 нм, пористость 8%) показало, что облучение при комнатной температуре ионами ксенона (энергия 95 МэВ) при дозе $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ сопровождается примерно идентичными изменениями периода решетки и не приводит к аморфизации структуры.⁷⁴ В то же время известно, что монокристаллы 6H-SiC при облучении интенсивно аморфизуются. Изменение спектров КР, ФЛ, ИК и РФА после совместной имплантации ионов углерода и алюминия в тонкие пленки 6H-SiC проанализировано в работе⁷⁵.

В ряде работ (см. обзор⁷⁶ и ссылки в нем) получены обнадеживающие результаты исследования биологических свойств аморфных пленок SiC применительно к биомедицинским приложениям. Испытания *in vivo* и *in vitro* продемонстрировали, например, биосовместимость SiC с клетками живых организмов, обладающих способностью захватывать и переваривать чужеродные частицы (фагоцитоз). Однако накопление систематических сведений о биологических характеристиках nano-SiC лишь начинается. Это тем более важно в связи с отмеченными рисками токсичности nano-объектов.

IV. Заключение

Изучение свойств nano-SiC выявило немало интересных результатов, среди которых отметим прежде всего возможность существенного повышения твердости, проявление высокой пластичности нанопроволок, значительное повышение интенсивности спектров ФЛ, биосовместимость, высокую стойкость к аморфизации при облучении и некоторые другие. Традиционные области применения карбидокремниевых материалов (например, абразивы, огнеупоры, нагреватели, ультрадисперсные порошки и волокна, некоторые полупроводниковые устройства, добавки к композитам и др.) получили импульс к потенциальному расширению. Хорошая биологическая совместимость и высокая износостойкость nano-SiC сделали эти объекты перспективными в качестве покрытий для имплантируемых микроэлектродов, изношенных суставов, высокопористых мембран и биосенсоров.⁷⁶ Химическая инертность и биосовместимость в совокупности с оптическими свойствами открывают возможности применения квантовых точек на основе SiC для флуоресцирующей диагностики в медицине.⁷⁷ Вполне очевидна перспективность материалов на основе nano-SiC в опто- и наноэлектронике,^{7,78} в микро- и наноэлектромеханических системах,^{79,80} а также в качестве пористых высокотемпературных фильтров и каталитических носителей.^{17,19} Высокая радиационная стойкость наноструктурных карбидокремниевых материалов делает их перспективными для применения в

установках ядерной техники нового поколения (например, для облицовки бланкета и дивертора в термоядерном реакторе ИТЭР⁸¹).

Реализация перечисленных приложений в значительной степени зависит от эффективности технологии получения нано-SiC. В связи с этим уместно отметить разработку метода твердофазной эпитаксии SiC на кремнии,⁴² авторы которого полагают, что полученные таким образом слои нано-SiC найдут применение в качестве подложек, светодиодов и солнечных батарей.⁸² Развиваются так методы синтеза и консолидации нанопорошков SiC; например, недавно предложен интересный карботермический метод их получения (политип α -SiC) с использованием аморфных сферических частиц SiO₂ узкого фракционного состава (2–10 нм).⁸³ Таким образом, необходимость сравнения различных методов синтеза нано-SiC, как отмечалось выше, не отпадает.

Вместе с тем ощущается недостаток сведений о стабильности физико-химических, физико-механических и, соответственно, эксплуатационных характеристиках этих материалов. Расширение областей применения нано-SiC, безусловно, требует и дальнейшего развития фундаментальных исследований в области размерных эффектов.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-00105 и 09-03-11000) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (подпрограммы П-18 и П-27). Автор признателен В.В. и С.В.Ключаревым за помощь в подготовке обзора к печати, а также Д.И.Тетельбауму — за обсуждение и полезные советы.

Литература

1. *Silicon Carbide 2006 — Materials Processing and Devices. Vol. 911.* (Eds M.Dudley, M.Capano, T.Kimono, A.R.Powell, Sh.Wang). Mater. Res. Soc., Warrendale, 2006
2. *Silicon Carbide and Related Materials. ECSRM 2006. Vols 556–557.* (Eds N.Wright, C.M.Johnson, K.Vassilevski, I.Nikitina, A.Horsfall). Trans. Tech. Publ., Switzerland, 2007
3. *Silicon Carbide 2008 — Materials Processing and Devices. Vol. 1069.* (Eds M.Dudley, C.M.Johnson, A.R.Powell, S.-H.Ryu). Mater. Res. Soc., Warrendale, 2008
4. Р.А.Андриевский. *Успехи химии*, **74**, 1163 (2005)
5. Р.А.Андриевский. In *Handbook of Nanomaterials*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC Press, Boca Raton, FL, 2006. P. 405
6. Р.А.Андриевский. *Российские нанотехнологии*, **2** (11–12), 6 (2007)
7. A.A.Lebedev. *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, R17 (2006)
8. L.L.Snead, T.Nozaawa, Y.Katoh, T.-S.Byun, S.Kondo, D.A.Petti. *J. Nucl. Mater.*, **371**, 329 (2007)
9. S.A.Kukushkin, A.V.Osipov, V.N.Bessolov, B.K.Medvedev, V.K.Nevolin, K.A.Tcarik. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **17**, 1 (2008)
10. H.Lin, J.A.Gerbec, M.Sushchikh, E.W.McFarland. *Nanotechnology*, **19**, 325601 (2008)
11. Y.Yang, Z.-M.Lin, J.-T.Li. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 175 (2009)
12. T.Ebadzadeh, E.Marzbani-Rad. *Mater. Character.*, **80**, 69 (2009)
13. Н.Н.Герасименко, Ю.Н.Пархоменко. *Кремний — материалы нанoeлектроники*. Техносфера, Москва, 2007
14. J.Y.Fan, X.L.Wu, P.K.Chu. *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 983 (2006)
15. J.Botsoa, J.M.Bluet, V.Lysenko, O.Marty, D.Barbier, G.Guillot. *J. Appl. Phys.*, **102**, 083526 (2007)
16. J.Zhu, Z.Liu, X.L.Wu, L.L.Xu, W.C.Zhang, P.K.Chu. *Nanotechnology*, **18**, 365603 (2007)
17. F.Kawamura, H.Yamane, T.Yamada, S.Yin, T.Sato. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 51 (2008)
18. A.R.Maddocks, D.J.Cassidy, A.S.Jones, A.T.Harris. *Mater. Chem. Phys.*, **113**, 861 (2009)
19. J.-S.Lee, S.-H.Lee, S.-C.Choi. *J. Alloys Compd.*, **467**, 543 (2009)
20. Ю.С.Нагорнов, Б.М.Костишко, С.Н.Миков, Ш.Р.Атажинов, А.В.Золотов, Е.С.Пчелинцева. *Журн. техн. физики*, **77** (8), 135 (2007)
21. L.-S.Liao, X.-M.Bao, Z.-F.Yang, N.-B.Min. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2382 (1995)
22. Y.Z.Wan, G.Y.Xiong, F.Song, H.L.Luo, Y.Huang, F.He, L.B.Guo, Y.L.Wang. *Surf. Rev. Lett.*, **14**, 1103 (2007)
23. Д.И.Тетельбаум, А.Н.Михайлов, А.И.Белов, В.К.Васильев, А.И.Ковалев, Д.Л.Вайнштейн, Y.Golan, A.Oshero. *Поверхность*, (9), 100 (2009)
24. H.Liu, G.-A.Cheng, C.Liang, R.Zheng. *Nanotechnology*, **19**, 245606 (2008)
25. J.Chen, G.Yang, R.Wu, Y.Pan, J.Lin, R.Zhai, L.Wu. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 2151 (2008)
26. J.Wei, K.Li, H.Li, D.Hou, Y.Zhang, Ch.Wang. *J. Alloys Compd.*, **462**, 271 (2008)
27. F.-L.Wang, L.-Y.Zhang, Y.-F.Zhang. *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, 153 (2009)
28. G.Attolini, F.Rossi, M.Bosi, B.E.Watts, G.Salviati. *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 5227 (2008)
29. T.Taguchi, N.Igawa, H.Yamamoto, S.Jitsukawa. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 459 (2005)
30. Z.Xie, D.Tao, J.Wang. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 647 (2007)
31. J.Deng, K.Su, X.Wang, Q.Zeng, L.Cheng, Y.Xu, L.Zhang. *Theor. Chem. Acc.*, **122**, 1 (2009)
32. D.Song, E.-C.Cho, Y.-H.Cho, G.Conibeer, Y.Huang, S.Huang, M.A.Green. *Thin Solid Films*, **516**, 3824 (2008)
33. A.V.Semenov, V.M.Puzikov, M.V.Dobrotvorskaya, A.G.Fedorov, A.V.Lopin. *Thin Solid Films*, **516**, 2899 (2008)
34. H.X.Zhang, P.X.Feng, V.Makarov, B.R.Weiner, G.Morell. *Mater. Res. Bull.*, **44**, 184 (2009)
35. H.Colder, R.Rizk, M.Morales, P.Marie, J.Vicens. *J. Appl. Phys.*, **98**, 024313 (2005)
36. M.Kuenle, S.Janz, O.Eibl, C.Berthold, V.Presser, K.-G.Nickel. *Mater. Sci. Eng. B*, **159–160**, 355 (2009)
37. A.Tabata, Y.Komura, Y.Hoshide, T.Narita, A.Kondo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 561 (2008)
38. S.L.Koeng, O.Shevaleevskiy. *Pure Appl. Chem.*, **80**, 2141 (2008)
39. X.-A.Fu, S.Noh, L.Chen, M.Mehregany. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 5581 (2008)
40. A.R.Beaber, L.J.Qi, J.Hafiz, P.H.McMurry, J.V.R.Heberlein, W.W.Gerberich, S.L.Girshick. *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 871 (2007)
41. V.V.S.S.Srikanth, T.Staedler, X.Jang. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, **91**, 149 (2008)
42. С.А.Кукушкин, А.В.Осипов. *Физика тв. тела*, **50**, 1188 (2008)
43. M.Imade, T.Ogura, M.Uemura, F.Kawamura, M.Yoshimura, Y.Kitaoka, T.Sasaki, Y.Mori, M.Yamazaki, Sh.Suwabe, Sh.-I. Nakashima. *Mater. Lett.*, **63**, 649 (2009)
44. Р.А.Андриевский. *Материаловедение*, (4), 20 (2006)
45. А.А.Лебедев, С.Ю.Давыдов. *Физика и техника полупроводников*, **39**, 296 (2005)
46. S.Muto, T.Tanabe. *J. Appl. Phys.*, **93**, 3765 (2003)
47. V.Kulikovsky, V.Vorlicek, P.Bohač, M.Stranyanek, R.Čtvrlík, A.Kurdyumov, L.Jastrabik. *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 1738 (2008)
48. E.J.Oliver, J.H.Neethling. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.*, **27**, 443 (2009)
49. Y.Zhang, H.W.Shim, H.Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 261908 (2008)
50. Л.Н.Сорокин, Н.В.Веселов, М.П.Щеглов, А.Е.Калмыков, А.А.Ситников, А.А.Феокистов, А.В.Осипов, С.А.Кукушкин. *Письма в ЖТФ*, **34** (22), 88 (2008)
51. Ю.В.Трушин, Е.Е.Журкин, К.Л.Сафонов, А.А.Шмидт, В.С.Харламов, С.А.Королев, М.Н.Лубов, Й.Пецольдт. *Письма в ЖТФ*, **30** (15), 48 (2004)
52. К.Л.Сафонов. Дис. канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербургский гос. политехн. ун-т, Санкт-Петербург, 2009

53. F.Liao, S.L.Gershick, W.M.Mook, W.W.Gerberich, M.R.Zachariah. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 171913 (2005)
54. X.Zhao, X.He, Y.Sun, J.Yi, P.Xiao. *Acta Mater.*, **57**, 893 (2009)
55. N.Tymiak, D.I.Iordanoglu, D.Neumann, A.Gidwani, F.Di Fonzo, M.H.Fan, N.P.Rao, W.W.Gerberich, P.H.McMurri, J.V.R.Heberlein, S.L.Girshick. In *Proceedings of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry. Vol. 3*. Prague, 1999. P. 1989
56. R.Vassen, D.Stover. *Mater. Sci. Eng. A*, **301**, 59 (2001)
57. Р.А.Андриевский, А.М.Глезер. *Успехи физ. наук*, **179**, 337 (2009)
58. X.Zhao, R.M.Langfold, J.Tan, P.Xiao. *Scr. Mater.*, **59**, 39 (2007)
59. М.Ю.Гуткин, И.А.Овидько. *Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 2. Нанокристаллические пленки и покрытия*. Янус, Санкт-Петербург, 2005
60. И.А.Овидько, А.Г.Шейнерман. *Физика тв. тела*, **50**, 1002 (2008)
61. Н.Ф.Морозов, И.А.Овидько, А.Г.Шейнерман. *Докл. АН*, **419**, 184 (2008)
62. X.D.Han, Y.F.Zhang, K.Zheng, X.N.Zhang, Z.Zhang, Y.J.Hao, X.Y.Guo, J.Yuan, Z.L.Wang. *Nano Lett.*, **7**, 452 (2007)
63. Y.Zhang, X.Han, K.Zheng, Z.Zhang, X.Zhang, J.Fu, Y.Ji, Y.Hao, X.Guo, Z.Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3435 (2007)
64. I.Szlufarska, A.Nakano, P.Vashishta. *Science*, **309**, 911 (2005)
65. Y.Shinodu, T.Nagano, H.Gu, F.Wakai. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2916 (1999)
66. Р.А.Андриевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Металлургия, Челябинск, 1989
67. X.L.Wu, J.Y.Fan, T.Qiu, X.Yang, G.G.Siu, P.K.Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 026102 (2005)
68. I.J.Wu, G.Y.Guo. *Phys. Rev. B*, **76**, 035343 (2007)
69. S.-P.Huang, D.-S.Wu, J.-M.Hu, H.Zhang, Z.Xie, H.Hu, W.-D.Cheng. *Opt. Express*, **15**, 10947 (2007)
70. G.Gao, S.H.Park, H.S.Kang. *Chem. Phys.*, **355**, 50 (2009)
71. G.Alfieri, T.Kimoto. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 407 (2009)
72. L.Magafas, D.Bandekas, A.K.Boglou, A.N.Anagnostopoulos. *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 1065 (2007)
73. А.А.Лебедев, П.Л.Абрамов, Н.В.Агринская, В.И.Козуб, А.Н.Кузнецов, С.П.Лебедев, Г.А.Оганесян, Л.М.Сорокин, А.В.Черняев, Д.В.Шамшур. *Письма в ЖТФ*, **33** (24), 8 (2007)
74. A.Audren, I.Monnet, Y.Leconte, X.Portier, L.Thome, M.Levalois, N.Herlin-Boime, C.Reynaud. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. B*, **266**, 2806 (2008)
75. Z.C.Feng, S.C.Lien, J.H.Zhao, X.W.Sun, W.Lu. *Thin Solid Films*, **516**, 5217 (2008)
76. R.Yakimova, R.M.Petoral Jr., G.R.Yazdi, C.Vahlberg, A.L.Spetz, K.Uvdal. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6435 (2007)
77. J.Botsoa, V.Lysenko, A.Geloen, O.Marty, J.M.Bluet, G.Guillot. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173902 (2009)
78. N.G.Wright, A.B.Horsfall, K.Vassilevski. *Mater. Today*, **11** (1–2), 16 (2008)
79. R.J.Parro, M.C.Scardelletti, N.C.Varaljay, S.Zimmerman, C.A.Zorman. *Solid-State Electron.*, **52**, 1647 (2008)
80. V.Gimala, J.Pezoldt, O.Ambacher. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6386 (2007)
81. В.П.Смирнов. *Рос. хим. журн.*, **52** (6), 79 (2008)
82. С.А.Кукушкин. *Рос. нанотехнол.*, **3** (11–12), 46 (2008)
83. А.А.Жохов, В.М.Масалов, Д.В.Матвеев, М.Ю.Максимук, И.И.Зверькова, С.С.Хасанов, С.З.Шмурак, А.П.Киселев, А.В.Баженов, Г.А.Емельченко. *Физика тв. тела*, **51**, 1626 (2009)

NANO-SIZED SILICON CARBIDE: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES

R.A.Andrievski

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

Fax + 7(496)522–3507

Characteristic features of the synthesis of particles and fibres (wires), tubes, films, and bulk materials based on nanocrystalline and amorphous silicon carbide are considered. The contribution of size effects to the structure, composition and properties of these systems are analyzed. The potential application fields for nano-sized silicon carbide are outlined.

Bibliography — 83 references.

Received 8th April 2009