

Синтез одностенных углеродных нанотрубок в условиях двойного пространственного ограничения в системе Si—SiC

© С.Ю. Приображенный^{1,2}, М.Г. Мынбаева¹, Е.В. Гущина¹, А.Н. Смирнов¹,
Д.Г. Амельчук¹, В.Ю. Давыдов¹, А.А. Лебедев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197022 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergei.prioby@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2026 г.

В окончательной редакции 7 июля 2026 г.

Принята к публикации 8 июля 2026 г.

Представлен новый бескатализный метод синтеза одностенных углеродных нанотрубок в условиях двойного пространственного ограничения. Метод основан на использовании сэндвич-структуры карбида кремния с фиксированным субмикронным зазором. Такая конфигурация обеспечивает рост одностенных углеродных нанотрубок по механизму „пар—жидкость—кристалл“ внутри микрокапель, образующихся в зазоре при конденсации паров кремния.

Ключевые слова: карбид кремния, углеродные нанотрубки, сэндвич-структура, бескатализный синтез.

DOI: 10.61011/FTP.2026.05.63871.9636

1. Введение

Актуальность создания методов бескатализного синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) продиктована необходимостью получения чистых структур и материалов на их основе, востребованных в области разработок новых перспективных технологий наноэлектроники и наносенсорики [1–5]. В настоящее время для получения УНТ применяются в основном каталитические методы, основанные на процессах химического газофазного осаждения и последующего разложения углеводородов на металлических катализаторах — наночастицах переходных металлов. Наличие остаточных металлических примесей является существенной проблемой, решение которой требует дополнительных мер по очистке полученных наноструктур [5,6].

В представленной работе обсуждается бескатализный способ получения упорядоченных массивов одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в условиях двойного пространственного ограничения в субмикронном зазоре сэндвич-структуры карбида кремния (SiC). Сформированные в зазоре микрокапли кремниевого (Si) расплава выполняли роль микрореакторов, в объеме которых наблюдался рост наноразмерных субструктур по механизму „пар—жидкость—кристалл“ (ПЖК, англ. VLS). Изучение механизмов формирования наноструктур в условиях пространственного ограничения является актуальной задачей современного материаловедения [7].

2. Методика эксперимента

Сэндвич-структуры были образованы двумя плоскопараллельными пластинами карбида кремния гексагональ-

ных политипов 4H-SiC и 6H-SiC. Ширина зазора между пластинами прецизионно задавалась высотой атомных ступеней (~ 10 нм), полученных на их поверхности в результате предварительного вакуумного отжига. Подача паров в зону зазора осуществлялась из внешнего твердого источника (монокристаллического кремния) при его термическом испарении в условиях высокочастотного (ВЧ) нагрева в вакууме (1500–1600 °C). По окончании экспериментов пластины отделялись одна от другой. Исследование поверхностей разделенных пластин проводилось с использованием методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и спектроскопии микрокомбинационного рассеяния света (μ -КРС).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Все СЗМ исследования проводились на микроскопе NTegra-Aura (NT-MDT, Россия), в полуконтактном режиме с использованием зондов HA_FM (TipsNano, Россия). Результаты исследований показали присутствие на поверхностях пластин SiC микроструктур диаметром ~ 10 мкм, которые располагаются преимущественно вдоль кристаллографических ступеней (рис. 1). На представленном, в качестве примера, СЗМ-изображении поверхности пластины 4H-SiC видно, что микроструктуры образованы субструктурами двух различных типов: в центре расположены вертикальные субструктуры в виде плотных пучков (*bundles*); на периферии пучков присутствует обрамление, состоящее из микрокристаллитов, формирующих несплошные кольцевые субструктуры.

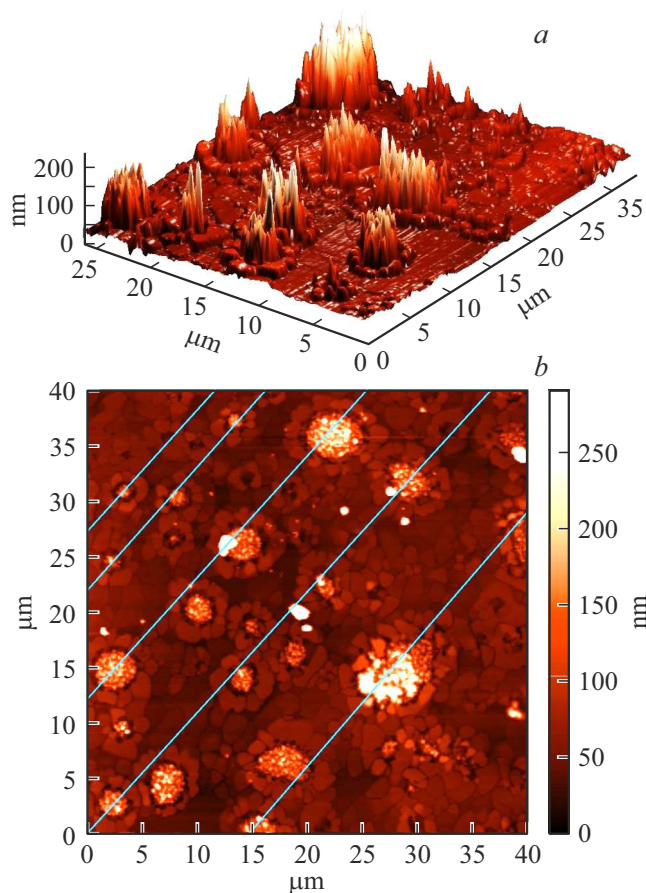


Рис. 1. СЗМ-топография поверхности пластины 4H-SiC. *a* — 3D представление микроструктур на поверхности образца; *b* — изображение, иллюстрирующее распределение микроструктур вдоль кристаллографических ступеней (отмечены сплошными линиями).

Как следует из СЗМ-изображений и соответствующих им профилей, представленных на рис. 2, высота вертикальных субструктур достигает 120–180 нм, высота кольцевых структур находится в диапазоне 20–50 нм.

Регистрация спектров μ -КРС проводилась в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с помощью спектрометра LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, France) с конфокальным микроскопом. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG-лазер с длиной волны 532 нм. Лазерный луч на образце фокусировался в пятно диаметром ~ 1 мкм с помощью 100 $\times$ объектива Olympus (NA = 0.9).

На рис. 3 представлен спектр μ -КРС, полученный в области расположения пучка вертикальных субструктур. Спектр содержит полосы с максимумами на частотах ~ 1597 см^{-1} (*G*-мода) и 1354 см^{-1} (*D*-мода), а также обертоны этих линий (*2G* и *2D*) с частотным положением 2926 и 2696 см^{-1} соответственно. Эти линии являются основными характеристическими модами углеродных структур (графена, УНТ и т. п.). Полоса *G* представляет

собой колебательную моду связей атомов углерода в sp^2 -гибридизации. Присутствие полосы *D* обусловлено наличием структурных нарушений.

Кроме основных полос, характерных для углеродных структур, в низкочастотной области спектров μ -КРС были обнаружены линии на частотах $\omega_1 = 154$ см^{-1} и $\omega_2 = 281$ см^{-1} (см. вставку на рис. 3). Эти линии могут быть отнесены к радиальным колебательным модам (так называемые „дышащие“ моды, англ. RBM — radial breathing mode) [8], которые являются уникальной характеристикой одностенных углеродных нанотрубок. Таким образом, можно утверждать, что исследуемые вертикальные субструктуры представляют собой ОУНТ. Известно, что по положению RBM-мод можно определить диаметры нанотрубок. Наши расчеты, выполненные на основе данных работы [8], показывают, что исследуемые вертикальные субструктуры содержат ОУНТ с диаметрами 0.86 и 2.2 нм, соответствующие частотам 281 и 154 см^{-1} .

Следует также отметить, что спектры μ -КРС, полученные для кольцевых субструктур и участков подложки между ними, соответствуют кристаллической фазе 4H-SiC. Присутствие каких-либо дополнительных углеродных фаз в этих областях не выявлено.

На основе полученных результатов сделано предположение, что формирование сложных микроструктур является результатом процессов, протекающих на трехфазной границе и в объеме дискретных капель конденсированных паров Si по механизму „пар–жидкость–кристалл“. Отметим, что технологии, основанные на реализации ПЖК процессов, широко используются для получения наноструктур на основе $A^{III}B^V$ материалов. В частности, известны технологии роста ПЖК близких по топологии структур в виде нанопроволок и наноконусов [9]. Наноструктуры формируются методом газофазного осаждения прекурсоров углерода на капли металлических катализаторов, не вступающих в химическое взаимодействие с подложками. Отличительная особенность рассматриваемой здесь системы Si–SiC заключается в том, что жидкая фаза Si и подложки SiC вступают друг с другом в реакционное взаимодействие в сходных экспериментальных условиях [10].

С учетом известных механизмов ПЖК предлагается упрощенная схема роста УНТ в зазоре сэндвич-структуры со сформированными микрокаплями жидкой фазы кремния.

3.1. Формирование микрокапель кремния

В субмикронном зазоре сэндвич-структуры SiC из-за ограниченного оттока паров достигается высокая концентрация атомов Si. Моноатомные ступени на поверхности SiC выступают в качестве энергетически выгодных центров адсорбции адатомов паровой фазы. В условиях отжига при температуре выше температуры плавления Si адатомы, диффундирующие вдоль ступеней, образуют

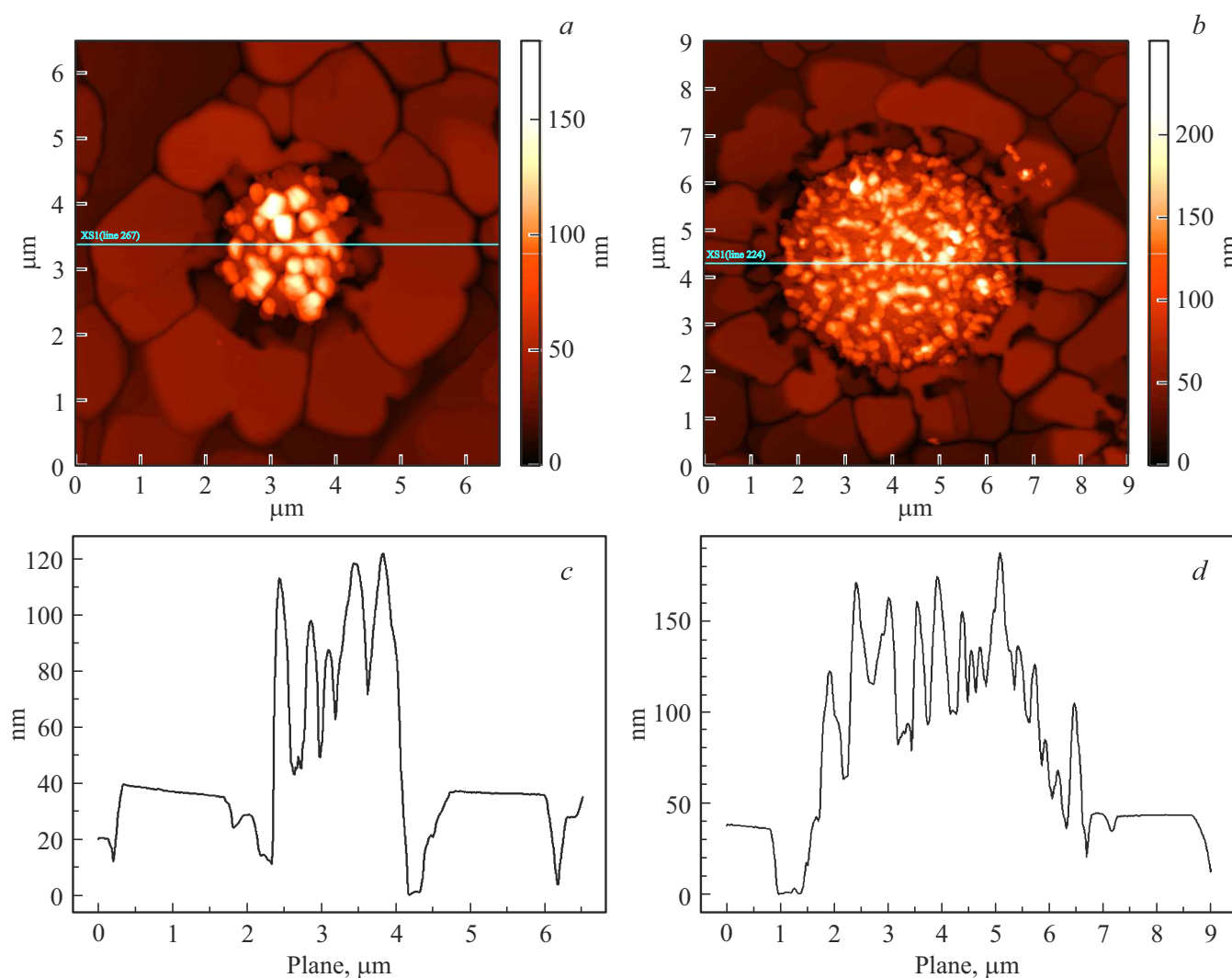


Рис. 2. СЗМ-топография (*a, b*) и соответствующие профили поверхности (*c, d*) микроструктур различного размера, расположенных на пластине 4H-SiC.

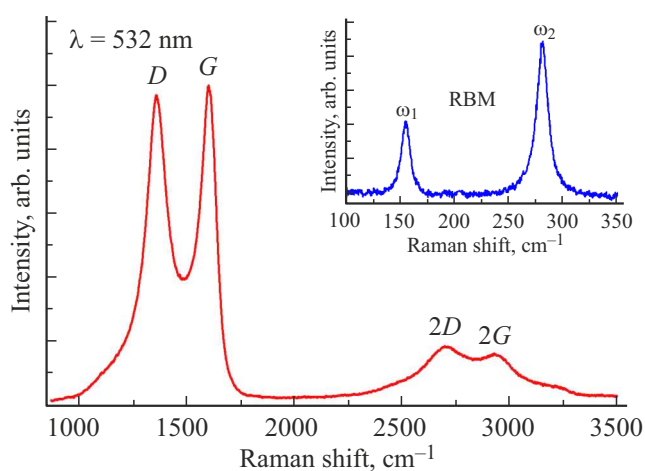


Рис. 3. Спектр μ -КРС, полученный в области расположения пучка вертикальных субструктур. Для удобства спектр подложки 4H-SiC вычтен. На вставке представлена низкочастотная часть спектра μ -КРС с модами RBM.

конденсат в виде микрокапель жидкой фазы (расплава Si).

3.2. Формирование кристаллического обрамления пучков УНТ

В результате реакционного взаимодействия SiC с расплавом Si углерод из твердой фазы переходит в расплав до достижения предела растворимости. Вследствие процесса микроконвекции (конвекция Марангони) на линии трехфазного контакта ($\text{Si}_{\text{vap}} - \text{Si}_{\text{liq}} - \text{SiC}_{\text{sol}}$) концентрация углерода превышает его концентрацию в объеме капли. В этих условиях граница раздела фаз служит местом гетерогенного зарождения микрокристаллов SiC, которые формируют кольцевую структуру (см. рис. 2). Можно полагать, что внутренний диаметр кольцевых структур определяется диаметром капель конденсированной жидкой фазы.

3.3. Формирование пучков УНТ в центре микроструктур

Условия под каплей расплава кардинально отличаются от условий на ее периферии. Формирование углеродных нанотрубок — это продукт „вторичной кристаллизации“ атомов углерода, высвобождаемых из подложки и создающих область локального пересыщения на границе раздела расплав–подложка. Так как, согласно результатам μ -КРС, фазы чистого кремния не обнаружено, можно предполагать, что процесс структуризации углерода в трубки происходит в условиях испарения жидкой фазы Si. Нуклеация нанотрубок начинается в момент, когда давление паровой фазы Si в зазоре становится меньше давления паров над поверхностью капли расплава.

Таким образом, формирование наблюдаемых микроструктур происходит по следующей схеме: в начале образуются микрокапли Si, которые „закрепляются“ на подложке в местах расположения ступеней. Затем по периметру капель формируется кристаллическое обрамление, дополнительно стабилизирующее их положение. В зоне под каплей протекают фазы формирования и роста нанотрубок в условиях испарения кремния и, как следствие, растущего пересыщения углеродом в уменьшающемся объеме капель.

4. Заключение

Согласно предложенному механизму, ОУНТ формируются в условиях двойного пространственного ограничения, заданного микрометровым объемом капель расплава и субмикронной шириной зазора сандвич-структуры SiC. Процесс формирования нанотрубок внутри капель расплава Si близок к классическому механизму ПЖК, однако обладает уникальной особенностью: расплав служит средой самосборки УНТ без участия металлических катализаторов. Это позволяет получать ОУНТ высокой чистоты, интегрированные с полупроводниковой подложкой SiC. Выявленные закономерности дополняют представления о процессах самоорганизации наноматериалов в системе Si–SiC.

Финансирование работы

Исследования поддержаны в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования ФТИ им. А.Ф. Иоффе (FFUG-2024-0013 и FFUG-2024-0018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.H. Lin, C.S. Chen, H.L. Ma, C.W. Chang, C.Y. Hsu, H.W. Chen. *Carbon*, **46** (12), 1619 (2008). DOI: 10.1016/j.carbon.2008.06.050
- [2] B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, C. Jiang, H. Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (6), 2082 (2009). DOI: 10.1021/ja8093907
- [3] S. Huang, Q. Cai, J. Chen, Y. Qian, L. Zhang. *Am. Chem. Soc.*, **131** (6), 2094 (2009). DOI: 10.1021/ja809635s
- [4] V. Derycke, R. Martel, M. Radosavljevic, F.M. Ross, Ph. Avouris. *Nano Lett.*, **2** (10), 1043 (2002). DOI: 10.1021/nl0256309
- [5] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng. *Carbon*, **46** (15), 2003 (2008). DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.009
- [6] A.F. Ismail, P.S. Goh, J.C. Tee, S.M. Sanip, M. Aziz. *Nano*, **3** (3), 127 (2008). DOI: 10.1142/S1793292008000927
- [7] J.H. Swisher, L. Jibril, S.H. Petrosko, C.A. Mirkin. *Nature Rev. Mater.*, **7** (6), 428 (2022). DOI: 10.1038/s41578-021-00402-z
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Phys. Rep.*, **409** (2), 47 (2005). DOI: 10.1016/j.physrep.2004.10.006
- [9] A. Jaud, L. Auvray, A. Kahouli, T. Abi-Tannous, S. Linas, G. Ferro, C. Brylinski. *J. Cryst. Growth*, **467**, 18 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.03.018
- [10] М.Г. Мынбаева, С.П. Лебедев, А.В. Мясоедов, С.Ю. Приображенский, Д.Г. Амелчук. *ФТП*, **58** (9), 501 (2024). DOI: 10.61011/FTP.2024.09.59311.6423A

Редактор Г.А. Оганесян

Synthesis of single-walled carbon nanotubes under conditions of double spatial confinement in a Si–SiC system

S.Iu. Priobrazhenski^{1,2}, M.G. Mynbaeva¹,
E.V. Gushchina¹, A.N. Smirnov¹, D.G. Amelchuk¹,
V.Yu. Davydov¹, A.A. Lebedev¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197022 St. Petersburg, Russia

Abstract A new catalyst-free method for synthesizing single-walled carbon nanotubes under conditions of double spatial confinement is presented. The method is based on the use of a silicon carbide sandwich structure with a fixed submicron gap. This configuration enables the growth of single-walled carbon nanotubes via a „vapor–liquid–solid“ mechanism inside microdroplets formed in the gap during the condensation of silicon vapor.