

06

Влияние толщины слоя SiO₂ и ориентации кремниевой подложки на рост углеродных нанотрубок методом химического осаждения из паровой фазы с плазменным усилением

© И.Х. Худайкулов, А.А. Исмаев, С.Х. Мирзакандова, Х.Б. Ашуров, М.М. Адилов, У.Ф. Бердиев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

E-mail: i_khudaykulov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2026 г.

Принято к публикации 27 апреля 2026 г.

Углеродные нанотрубки (УНТ) синтезированы на кремниевых подложках методом плазменно-усиленного химического осаждения из паровой фазы (PECVD) с использованием тонкого слоя Fe-катализатора. Исследовано влияние ориентации подложек Si(100) и Si(111), а также толщины буферного слоя SiO₂ (120–165 nm). Установлено, что диаметр УНТ в основном определяется исходной толщиной катализатора и слабо зависит от параметров подложки (средний диаметр УНТ составил 18.7–19.1 nm для всех образцов). При более толстом слое SiO₂ и использовании подложки Si(100) катализатор распределяется равномерно и стабильно, что обеспечивает плотный и однородный рост УНТ. Анализ методом сканирующей электронной микроскопии показал однородность морфологии, а рамановская спектроскопия для образца Si(100)/SiO₂ (160 nm) выявила высокий уровень графитизации с низким отношением $I_D/I_G \approx 0.92$ (I_D/I_G — отношение интенсивностей D - и G -полос, характеризующее степень дефектности углеродных нанотрубок). На образце Si(111)/SiO₂ (165 nm) $I_D/I_G \approx 1.09$, а на Si(100)/SiO₂ (120 nm) $I_D/I_G \approx 1.48$. В условиях низкотемпературного PECVD качество УНТ определяется прежде всего формированием и стабильностью наночастиц Fe-катализатора.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, PECVD, низкотемпературный рост, толщина SiO₂, ориентация подложки, каталитические наночастицы, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.15.63394.20639

Метод плазменно-усиленного химического осаждения из паровой фазы (PECVD) является эффективной технологией, позволяющей синтезировать углеродные нанотрубки (УНТ) при более низких температурах (400–650 °C), чем в случае использования традиционного метода CVD, поскольку плазма способствует образованию активных радикалов и стимулирует нуклеацию углеродных нанотрубок [1,2]. Однако при пониженных температурах каталитические металлические слои, такие как Fe, Ni или Co, могут недостаточно равномерно распадаться на наночастицы, что приводит к увеличению диаметра углеродных нанотрубок и ухудшению их морфологического качества [3,4]. Это указывает на решающую роль морфологии каталитических частиц в процессе роста нанотрубок. Буферный слой Al₂O₃ ограничивает диффузию катализатора в подложку, способствует его распаду на сферические наночастицы и повышает стабильность роста углеродных нанотрубок [5]. Установлено, что при наличии более толстого буферного слоя влияние кристаллографической ориентации подложки значительно ослабляется [6,7]. Вместе с тем высокая энергия плазмы может приводить к образованию аморфного углерода, что по данным рамановского анализа проявляется в усилении D -полосы [8], а также снижает активность каталитических частиц [9]. Повышение температуры (550–650 °C) улучшает перераспределение катализатора, т.е. распределение островков

катализатора становится более однородным, снижает содержание аморфного углерода и повышает кристаллическое качество углеродных нанотрубок [10]. Это свидетельствует о перспективности метода PECVD для низкотемпературного синтеза углеродных нанотрубок, однако подчеркивает необходимость оптимального подбора технологических параметров.

Полученные результаты подтверждают, что метод PECVD является перспективным для низкотемпературного синтеза углеродных нанотрубок, однако решающее значение имеют корректный выбор температуры, ориентации подложки и параметров подготовки катализатора [2,4,6,7].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния толщины буферного слоя SiO₂ и кристаллографической ориентации кремниевой подложки на морфологию и структурное качество углеродных нанотрубок, синтезированных методом низкотемпературного PECVD.

В ходе исследования углеродные нанотрубки были синтезированы в кремнийсодержащих структурах при низких температурах методом PECVD. На подложках n -типа Si(100) и Si(111), легированных сурьмой, были сформированы слои SiO₂ различной толщины. Все образцы были покрыты вспомогательным слоем Al₂O₃ толщиной 120 nm и тонким слоем Fe-катализатора толщиной 12 nm. Синтез проводился при температуре

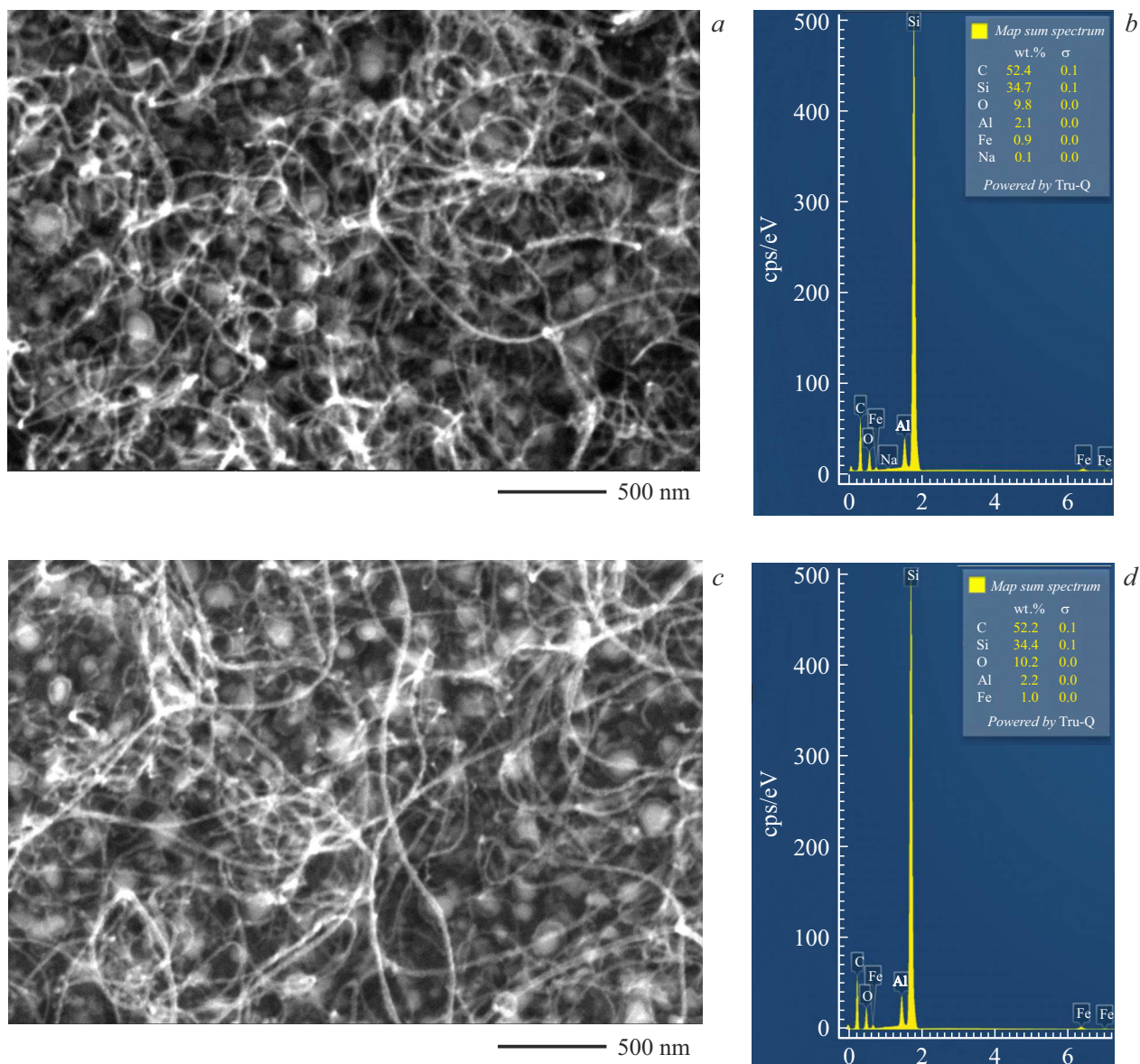


Рис. 1. СЭМ-изображения и соответствующие EDS-спектры углеродных нанотрубок, выращенных на подложках Si(111)/SiO₂ (165 nm) (a, b), Si(100)/SiO₂ (160 nm) (c, d) и Si(100)/SiO₂ (120 nm) (e, f). Все образцы были покрыты буферным слоем Al₂O₃ толщиной 120 nm и каталитической пленкой Fe толщиной 12 nm; синтез осуществлялся методом PECVD при температуре 650 °C в течение 5 min.

650 °C в течение 5 min в газовой среде C₂H₂/H₂/Ar в соотношении 1:2:7, при этом плазма обеспечивала разложение углеродного прекурсора. Морфология полученных углеродных нанотрубок была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а их структурное качество оценивалось методом комбинационного рассеяния (КР) света с применением спектрометра Renishaw RM (мощность лазера 1 mW, длина волны 532 nm).

На рис. 1, a представлено СЭМ-изображение образца с ориентацией Si(111) и толщиной слоя SiO₂ 165 nm. На изображении видно, что углеродные нанотрубки формируются с высокой плотностью по поверхности, однако их морфологическая однородность ограничена. Меж-

ду УНТ отчетливо наблюдаются укрупненные и агрегированные частицы катализатора. Такое поведение объясняется высокой поверхностной энергией Si(111) и особенностями атомного расположения, что приводит к неравномерному формированию каталитических частиц и, как следствие, к снижению однородности роста УНТ.

Соответствующий EDS-спектр (EDS — Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), приведенный на рис. 1, b, показывает наличие элементов C, Si, O, Al и Fe, что подтверждает присутствие УНТ, слоя SiO₂, вспомогательного слоя Al₂O₃ и слоя Fe-катализатора. Стабильность элементного состава указывает на воспроизводимость процесса синтеза. На рис. 1, c представлено СЭМ-изображение образца с ориентацией Si(100) и толщиной слоя

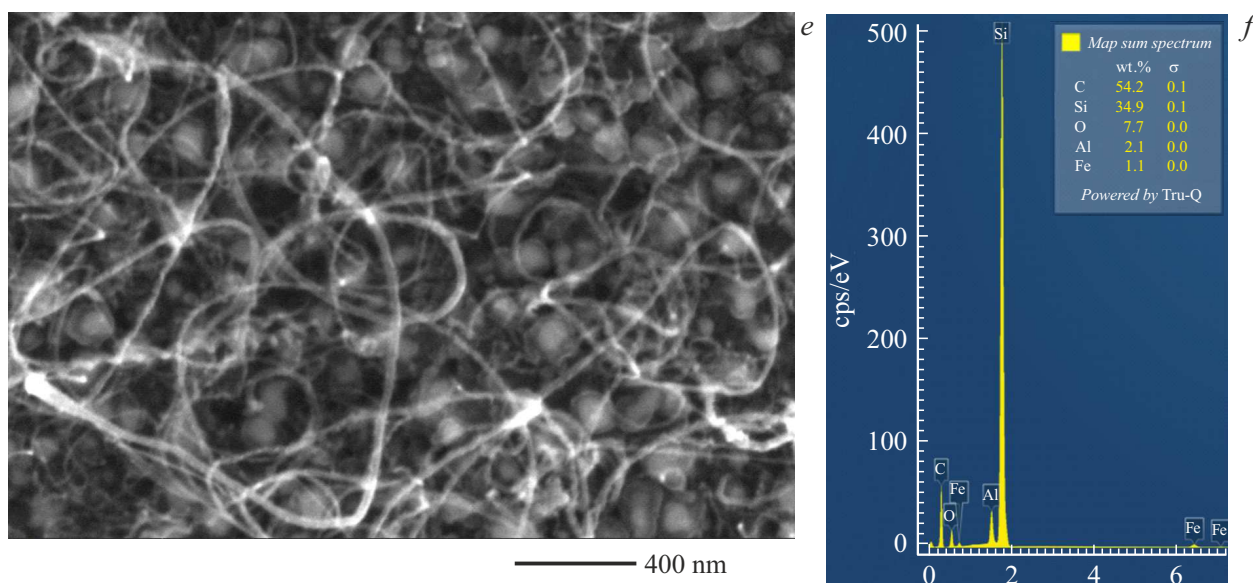


Рис. 1 (продолжение).

SiO₂ 160 nm. В этом случае УНТ сформированы более плотно, непрерывно и характеризуются сравнительно однородной морфологией. Степень покрытия поверхности УНТ высокая, при этом наблюдается их равномерное и плотное распределение. Данный результат объясняется тем, что более толстый слой SiO₂ эффективно ослабляет взаимодействие между подложкой и катализатором.

Соответствующий EDS-спектр (рис. 1, *d*) демонстрирует элементный состав, практически идентичный предыдущему образцу. Это подтверждает, что наблюдаемые морфологические различия обусловлены не изменением химического состава, а механизмом формирования каталитических частиц. На рис. 1, *e* показано СЭМ-изображение образца с ориентацией Si(100) и толщиной слоя SiO₂ 120 nm. В данном случае рост УНТ наблюдается, однако их распределение по поверхности является относительно неравномерным, при этом отчетливо видны частично сохранившиеся сферические формы каталитических частиц. Это свидетельствует о неполной реконфигурации катализатора в условиях низкотемпературного PECVD и ограниченной стабильности роста УНТ.

Соответствующий EDS-спектр (рис. 1, *f*) также подтверждает наличие основных элементов (C, Si, O, Al и Fe). Небольшие количества посторонних элементов, обнаруженные в отдельных спектрах, объясняются случайными поверхностными загрязнениями, возникшими в ходе технологического процесса, и не оказывают заметного влияния на механизм роста УНТ.

На основе СЭМ-изображений была выполнена количественная оценка диаметров УНТ. Для образца Si(100)/SiO₂ (120 nm) средний диаметр УНТ составил 19.1 nm, стандартное отклонение $\sigma = 2.3$ nm, для Si(100)/SiO₂ (160 nm) — 18.7 nm, $\sigma = 2$ nm, а для

Si(111)/SiO₂ (165 nm) — 18.8 nm, $\sigma = 2.2$ nm. Практически одинаковые значения диаметров для всех образцов указывают на то, что в данных условиях диаметр УНТ в основном определяется исходной толщиной слоя Fe-катализатора, тогда как толщина слоя SiO₂ и ориентация подложки не оказывают существенного влияния на его среднее значение. При этом наблюдаемые морфологические различия связаны преимущественно с распределением каталитических частиц по поверхности и степенью их агломерации, а не с изменением диаметра УНТ.

Результаты КР-спектроскопии для всех образцов демонстрируют наличие пиков *D*, *G* и *2D*, что подтверждает формирование углеродных нанотрубок с графитоподобной структурой. Вместе с тем изменение толщины слоя SiO₂ и кристаллографической ориентации подложки заметно влияет на положение и относительную интенсивность рамановских пиков, что связано с различиями в уровне дефектности, степени графитизации и напряженного состояния решетки УНТ.

На рис. 2 (кривая 3) для образца Si(100)/SiO₂ (120 nm) наблюдаются пики *D* (1349 cm⁻¹), *G* (1596 cm⁻¹) и *2D* (2696 cm⁻¹). Для данного образца отношение $I_D/I_G \approx 1.48$, что свидетельствует о сравнительно высоком уровне дефектов и значительной доле аморфного углерода. Здесь I_D/I_G — параметр, характеризующий степень дефектности и графитизации углеродных нанотрубок, представляет собой отношение интенсивности дефектной *D*-полосы к интенсивности графитоподобной *G*-полосы. Смещение пика *G* к более высоким волновым числам (до 1596 cm⁻¹) и положение пика *2D* в области 2696 cm⁻¹ могут быть связаны с наличием сжимающих или растягивающих напряжений в решетке УНТ, эффектами легирования или снижением степени структурного

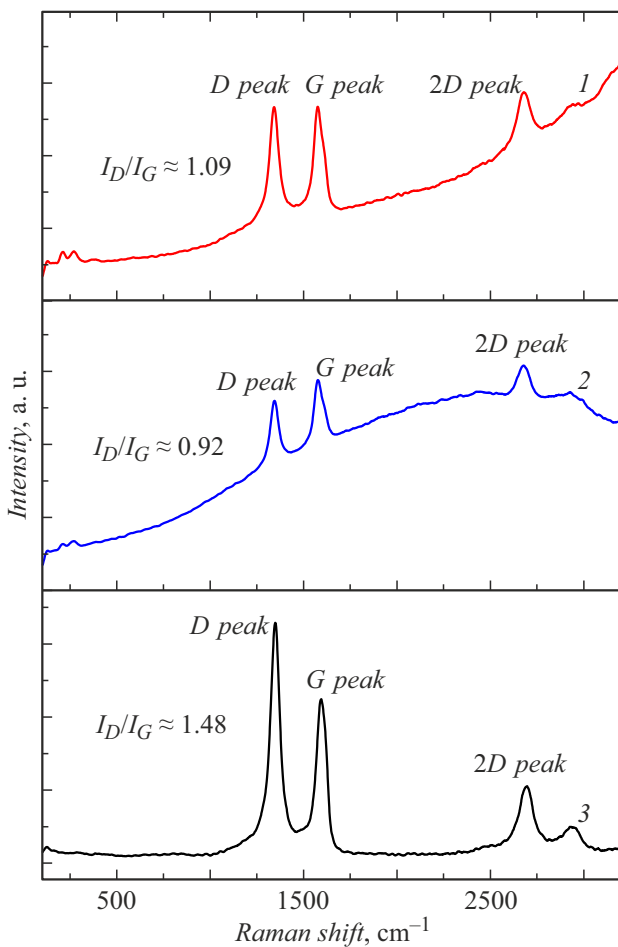


Рис. 2. Рамановские спектры углеродных нанотрубок, выращенных на подложках Si(111)/SiO₂ (165 nm) (1), Si(100)/SiO₂ (160 nm) (2) и Si(100)/SiO₂ (120 nm) (3). Все образцы были покрыты буферным слоем Al₂O₃ толщиной 120 nm и каталитической пленкой Fe толщиной 12 nm; синтез осуществлялся методом PECVD при температуре 650 °C в течение 5 min.

порядка. Такие смещения свидетельствуют об отклонении кристаллической решетки УНТ от идеального состояния и согласуются с повышенным значением I_D/I_G , указывающим на пониженное структурное качество [11]. На рис. 2 (кривая 2) для образца Si(100)/SiO₂ (160 nm) зарегистрированы пики D (1344 cm⁻¹), G (1578 cm⁻¹) и $2D$ (2677 cm⁻¹), при этом отношение I_D/I_G снижается до ≈ 0.92 . Это свидетельствует об улучшении структурного качества УНТ и увеличении степени графитизации. Положение пика G около 1578 cm⁻¹ и смещение пика $2D$ до 2677 cm⁻¹ указывают на уменьшение напряженного состояния решетки УНТ либо ослабление эффектов легирования и поверхностного взаимодействия. Практически это означает увеличение доли более упорядоченных графитоподобных доменов, что отражается в снижении относительной интенсивности пика D . Такой результат объясняется экранирующим эффектом более толсто-

го слоя SiO₂, который ослабляет влияние подложки и формирует более нейтральные условия для роста УНТ. На рис. 2 (кривая 1) для образца Si(111)/SiO₂ (165 nm) наблюдаются пики D (1342 cm⁻¹), G (1576 cm⁻¹) и $2D$ (2680 cm⁻¹), при этом отношение $I_D/I_G \approx 1.09$. Это указывает на более высокий уровень дефектности по сравнению с образцом Si(100)/SiO₂ (160 nm). Несмотря на то что положение пика G (1576 cm⁻¹) указывает на формирование графитоподобной структуры, смещение пика $2D$ до 2680 cm⁻¹ может быть связано с межслоевыми взаимодействиями, степенью многослойности УНТ, распределением диаметров, а также пространственно неоднородным распределением напряжений. В результате, несмотря на наличие графитоподобной структуры, доля структурных дефектов остается заметной.

Совместный анализ результатов СЭМ и рамановской спектроскопии показывает, что структурное качество УНТ и однородность их роста в основном определяются механизмом формирования катализатора и его распределением по поверхности. Более толстый слой SiO₂ и ориентация подложки Si(100) оптимально ослабляют взаимодействие между катализатором и подложкой, обеспечивая более стабильный и качественный рост УНТ в условиях низкотемпературного PECVD.

Таким образом, в настоящей работе систематически исследовано влияние толщины слоя SiO₂ и кристаллографической ориентации кремниевой подложки на синтез углеродных нанотрубок методом низкотемпературного PECVD. Согласно результатам СЭМ и КР-спектроскопии, образцы с ориентацией Si(100) и толщиной слоя SiO₂ около 160 nm характеризуются наиболее однородной морфологией и высоким структурным качеством УНТ, что подтверждается минимальным значением отношения I_D/I_G . Для подложек Si(111) структурное качество УНТ оказалось ниже. Показано, что диаметр УНТ во всех образцах практически одинаков, в основном определяется исходной толщиной слоя Fe-катализатора и не демонстрирует сильной зависимости от параметров подложки. Полученные результаты указывают на то, что в условиях низкотемпературного PECVD качество УНТ в большей степени ограничивается активностью и стабильностью формирования Fe-катализатора, чем процессом разложения углеродного прекурсора. В связи с этим структурное качество может быть ниже, чем в случае высокотемпературного CVD. В результате синтеза УНТ методом низкотемпературного PECVD получают материалы с высокой степенью морфологической однородности, плотным и равномерным распределением углеродных нанотрубок и высоким структурным качеством, что позволяет их использовать в микроэлектронике и сенсорике.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Meyyappan, *Carbon nanotubes: science and applications* (CRC Press, 2004). DOI: 10.1201/9780203494936
- [2] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, *J. Appl. Phys.*, **90** (10), 5308 (2001). DOI: 10.1063/1.1410322
- [3] L. Delzeit, C.V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A. Cassell, J. Han, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B*, **106** (22), 5629 (2002). DOI: 10.1021/jp0203898
- [4] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (1), 135 (2003). DOI: 10.1063/1.1589187
- [5] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*, **306** (5700), 1362 (2004). DOI: 10.1126/science.1104962
- [6] F. An, C. Lu, J. Guo, S. He, H. Lu, Y. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **258** (3), 1069 (2011). DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.09.003
- [7] H.-H. Li, G.-J. Yuan, B. Shan, X.-X. Zhang, H.-P. Ma, Y.-Z. Tian, H.-L. Lu, J. Liu, *Nanoscale Res. Lett.*, **14** (1), 119 (2019). DOI: 10.1186/s11671-019-2947-5
- [8] T.A. Moura, W.Q. Neves, R.S. Alencar, Y.A. Kim, M. Endo, T.L. Vasconcelos, D.G. Costa, G. Candioto, R.B. Capaz, P.T. Araujo, A.G. Souza Filho, A.R. Paschoal, *Carbon*, **212**, 118123 (2023). DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118123
- [9] R. Wang, J. Li, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **128** (12), 5112 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05694
- [10] V. Sivamaran, V. Balasubramanian, M. Gopalakrishnan, V. Viswabaskaran, A. Gourav Rao, S.T. Selvamani, *Nanomater. Nanotechnol.*, **12** (2022). DOI: 10.1177/18479804221079495
- [11] K. Aristizabal, A. Katzensteiner, A. Bachmaier, F. Mücklich, S. Suarez, *Carbon*, **125**, 156 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.09.075