

文章编号:1000-582X(2002)08-0134-03

定向生长碳纳米管的研究进展^{*}

王必本^{1,2}, 王万录², 刘高斌², Seungho Choi¹

(1. 亚洲大学 分子科学与技术系, 水原 442-749, 韩国; 2. 重庆大学 应用物理系, 重庆 400044)

摘要:由于碳纳米管具有独特的结构和性能,因而自从被发现以来一直受到人们的关注。近年来,已利用各种方法成功的合成出碳纳米管,特别是利用化学气相沉积(CVD)方法制备了高度准直的碳纳米管,实现了碳纳米管的定向生长,使得碳纳米管具有更加广泛的应用价值和研究价值。本文综述了近几年CVD定向生长碳纳米管的方法和生长机制,分析和讨论了不同制备方法对碳纳米管生长过程的影响,同时还着重分析了催化剂颗粒在碳纳米管的生长过程中对定向生长碳纳米管的作用。

关键词:碳纳米管; CVD; 生长机制

中图分类号:TQ127.11

文献标识码:A

碳纳米管是由碳原子的六角点阵二维石墨片绕中心轴按一定的螺旋角卷曲而成的无缝管状结构。它具有的独特结构、特殊的物理性能和化学性能(如高的长径(长度与直径)比^[1]、高的力学强度^[2]和依赖于直径和螺旋性而成为导体或半导体的性能等),因而它是一种应用广泛的材料(如用来存储氢^[3]、锂离子电池的电极^[4]等)。因此,自从1991年Iijima^[5]发现了碳纳米管之后,碳纳米管的研究一直倍受人们的关注,特别是近几年对碳纳米管的研究在世界范围内形成了高潮。目前,已利用各种方法制备出了碳纳米管。如弧光放电^[6],激光烧蚀^[7],火焰燃烧^[8],热解碳氢化合物^[9],化学气相沉积(CVD)^[10]等。而且利用CVD制备出了高度准直的碳纳米管,实现了碳纳米管的定向生长,使得碳纳米管优良的性能愈来愈呈现出来。使它的应用前景更加广泛。由于具有高的长径比、独特的导电性能等特征,它能够在较低的电场下发射电子,是一种理想的场发射阴极材料^[11],是制备平面显示器中的最佳材料。因此制备高度准直碳纳米管具有重大的意义。笔者对近年来定向生长碳纳米管的研究进行了综述、分析和讨论了它的生长机制,以便为定向生长碳纳米管作进一步的研究。

1 定向生长碳纳米管的方法及准直机制

1.1 定向生长碳纳米管的方法

目前实现定向生长碳纳米管的方法主要有下面几种不同的CVD方法。如热CVD(Thermal CVD);微波等离子体增强CVD(Microwave Plasma-enhanced CVD);负

偏压增强热灯丝CVD(Negative Bias-enhanced CVD)和电子回旋共振CVD(Electron Cyclotron Resonance CVD)。

热CVD是在一平放的管式炉中放入作为反应器的石英管。石英舟被放入石英管中用来承载衬底,通过电阻丝加热。反应气体多为C₂H₂, H₂和NH₃。利用该方法可在不同的部位进行加热,高温区分解气体,低温区生长碳纳米管。在温度低于550℃的情况下,可实现碳纳米管的定向生长^[12]。但在利用热CVD定向生长碳纳米管时,必须先在Si衬底表面上形成一层氧化硅再沉积催化剂,且还要通入氨气(NH₃),方可生长准直的碳纳米管,如果直接在沉积催化剂的Si表面上定向生长碳纳米管,将会非常困难^[13]。M. Jung等^[14]认为NH₃在碳纳米管的生长过程中促进了碳在催化剂表面的形成和从催化剂中的析出,即增强了反应速率。

微波等离子体CVD是利用波导管把微波电源耦合到不锈钢反应腔中,产生等离子体使气体电离,在衬底上沉积碳纳米管。其中衬底通过加热器或等离子体的轰击进行加热。电子回旋共振CVD是将电子回旋共振器和微波等离子体CVD相结合起来的方法。

负偏压增强热灯丝CVD是在热灯丝CVD系统的灯丝(电极)和衬底之间添加了一负偏压。在该方法中灯丝位于不锈钢反应室的上方,距衬底8~15mm,衬底通过直接加热或靠灯丝的热辐射进行加热。相对于灯丝^[15](或位于灯丝和衬底之间的电极^[16])的负偏压通过衬底支架加到衬底上。

在上述后面的3种方法中,一般利用气体CH₄和

* 收稿日期:2002-04-10

作者简介:王必本(1963-),男,河南新乡人,亚洲大学博士。主要从事薄膜材料研究。

H₂(有的利用了气体 NH₃^[16]),就可定向生长出准直的碳纳米管,而且毋需先在 Si 表面上形成氧化硅层,可直接在 Si 表面上沉积催化剂。反应室中的气体压强一般从几 Torr 到几十 Torr 不等,在衬底温度低于 660 °C 的情况下,可实现碳纳米管的定向生长。

1.2 碳纳米管定向生长的机制

关于 CVD 碳纳米管的生长机制,目前一般认为有下面两种。一种机制认为含碳气体(如 C₂H₂、CH₄ 等)吸附到催化剂的表面上发生分解形成碳原子,然后碳原子溶解在催化剂中并进行扩散。当碳原子在催化剂中达到过饱和时,从催化剂的顶端析出形成顶端由非六角点阵的石墨片封闭的碳纳米管生长,而催化剂颗粒则结合到衬底上^[17]。另一种机制认为碳原子是从催化剂与衬底的结合处析出形成碳纳米管结构生长,碳纳米管的顶端由催化剂颗粒封闭^[18],它与前者的区别主要是碳原子的析出部位不同。碳纳米管究竟以哪一种机制生长,取决于催化剂与衬底的结合强度。如果催化剂与衬底的结合强度高,则以第一种机制生长,否则,以第二种机制生长。

碳纳米管定向生长机制是在上述机制的基础上提出的,目前主要有下面几种:1) 密度控制机制。Y. C. Choi 等^[13]通过增强碳纳米管的生长密度,实现了碳纳米管的定向生长。他们认为当碳纳米管的核化密度达到一定值时,由于碳纳米管生长空间的限制,迫使碳纳米管仅沿一个方向生长,而其它方向的生长受到限制,不得不改变为沿垂直的方向生长。2) 速率控制机制。M. Jung 等^[14]在实验时发现低浓度的 C₂H₂ 不能够生长准直的碳纳米管,而在高浓度 C₂H₂ 的情况下实现了碳纳米管的定向生长。并且碳纳米管在生长的初期,其生长速率较高,随着时间的延长,生长速率逐渐降低。认为在碳纳米管的生长过程中,只有在足够的碳源情况下才能够满足碳纳米管的快速生长,从而使得碳纳米管准直。因而他们提出了速率控制机制。3) X. B. Wang 等认为由于碳纳米管之间范德华力的作用而使得碳纳米管的密度增加,导致了碳纳米管的准直。4) 等离子体诱导机制。C. Bower 及其合作者利用微波等离子体 CVD 在不同形状的 Si 衬底上定向生长了仅与衬底表面垂直的碳纳米管,而且碳纳米管的生长与衬底表面的形状无关。认为在高频等离子体中,在衬底表面形成自负偏压,电力线始终垂直衬底的表面,而沿电力线方向,能量上易实现碳纳米管的定向生长。因此提出了等离子体诱导碳纳米管定向生长的机制。5) S. H. Tsai 等在利用微波等离子体 CVD 生长碳纳米管时,通过给衬底施加负偏压,实现了碳纳米管的定向生长。他们认为由于负偏压电场的作用,氢离子从电场中获得能量后对衬底的轰击,腐蚀掉了非垂直生长的碳纳米管,仅保存了准直的碳纳米管。

2 分析与讨论

在定向生长碳纳米管的各种方法中,利用热 CVD 生长碳纳米管,必须要有气体 NH₃ 的存在,同时 Si 衬底表面上必须先形成碳化硅层再沉积催化剂方可实现碳纳米管的定向生长。而利用其它方法定向生长碳纳米管,只有少数人使用了气体 NH₃,但多数不使用气体 NH₃。从制备的碳纳米管的扫描隧道电镜 (STM) 照片来看,热 CVD 制备的准直碳纳米管多为竹节型 (bamboo shape) 结构,并且在碳纳米管的沉积过程中,使用 NH₃ 时出现竹节型的碳纳米管为多^[12,14]。但在微波等离子体 CVD 定向生长碳纳米管时,有的也应用了 NH₃,但未出现竹节型的碳纳米管^[19]。这表明 NH₃ 不是影响碳纳米管结构的主要因素,可能与碳纳米管的生长机制有关。我们认为碳纳米管以顶端由非六角点阵的石墨片封闭的形式生长时,易形成竹节型的准直碳纳米管^[17]。另外利用微波等离子体 CVD 在定向生长碳纳米管时,其生长速率是热 CVD 的 30 倍左右,生长速率比热 CVD 高得多。这可能是由于等离子体使得气体产生了电离,相对热 CVD 分解气体的时间要短。其次可能是利用等离子体可在衬底表面形成自负偏压,加速了离子向衬底表面的运动,从而导致了反应时间的缩短。

为什么碳纳米管容易在碳化硅沉积的催化剂上实现定向生长? 这可能是由于碳化硅具有多孔性,沉积的催化剂位于孔隙的几率较大。由于当金属的温度达到熔点的 0.52 倍时,金属原子将发生位移使得金属发生变形。众所周知,生长碳纳米管的金属催化剂为纳米级,而纳米级的金属,其熔点有一定的降低,甚至有的降低几百度。因此,当衬底的温度达到一定值时,催化剂颗粒将发生变形以至熔化。而氧化硅由于多孔性,则限制了金属沿衬底表面的变形,使得金属在垂直于表面的方向变形几率增大,而增大了碳原子沿垂直于表面方向析出的几率,导致了碳纳米管的定向生长。

利用微波等离子体 CVD 还可以定向生长了顶端开口的碳纳米管,使得碳纳米管具有更广泛的用途。利用电子回旋 CVD 也可实现碳纳米管的定向生长,并且最突出的优点是可在无催化剂的情况下实现碳纤维的定向生长。有关它们的生长机制目前还不清楚。

参考文献:

- [1] GRÖNING O, KÜTTEL M, EMMENGER C H, et al. Field emission properties of carbon nanotubes[J]. J Vac Sci Technol, 2000, B 18(12): 665 - 678.
- [2] POPOV V N, VAN DOREN V E. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes[J]. Phys. Rev., 2000 - II, B 61(4): 3 078 - 3 084.

- [3] LI X S, ZHU H W, CI L J, et al. Hydrogen uptake by graphitized multi-walled carbon nanotubes under moderate pressure and at room temperature[J]. *Carbon*, 2001, 39: 2 077 - 2 088.
- [4] MORIGUCHI K, MUNETOH S, ABE M, et al. Nano-tube-like surface in graphite particles and its formation mechanism: A role in anodes of Lithium-ion secondary batteries[J]. *Appl. Phys.*, 2000, 88(11): 6 369 - 6 377.
- [5] IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. *Nature*. 1991, 354: 56 - 58.
- [6] KUKOVITSKY E F, L'VOV S G, SAINOV N A. VLS-growth of carbon nanotubes from the vapor[J]. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 317: 65 - 70.
- [7] MASER W K, MUNOZ E, MARTINEZ M T, et al. Study of parameters important for the growth of single wall carbon nanotubes. *Optical Materials*[J]. 2001, 17: 331 - 334.
- [8] VANDER WAL R L, HALL L J. Flame synthesis of Fe catalyzed single-walled carbon nanotubes and Ni catalyzed nanofibers[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 349 (3-4): 178 - 184.
- [9] WONG T S, WANG C T, CHEN K H, et al. Carbon nanotube growth by rapid thermal processing[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10: 1 810 - 1 813.
- [10] WEI B, ZHANG Z J, RAMANTH G, et al. Lift-up of aligned carbon nanotube patterns[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 77 (19) : 2 985 - 2 987.
- [11] OBRAZTSOV A N, PAVLOVSKY I, VOLKOV A P. Aligned carbon nanotube film for cold cathode applications[J]. *Vac. Sci. Technol.*, 2000, B18(2): 1 059 - 1 963.
- [12] LEE C J, SON K H, PARK J, et al. Low temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 338: 113 - 117.
- [13] CHOI Y C, KIM D W, LEE T J, et al. Growth mechanisms of vertically aligned carbon nanotubes on silicon substrates[J]. *Synthetic Metals*, 2001, 117: 81 - 86.
- [14] JUNG M, EUM K Y, BAIK Y J, et al. Effect of NH₃ environment gas on the growth of aligned carbon nanotube in catalytically pyrolyzing C₂H₂ [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398: 150 - 155
- [15] WANG B B, WANG W L, LIAO K J. Theoretical analysis of ion bombardment in bias-enhanced nucleation process of CVD diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10 : 1 622 - 1 626.
- [16] HAN J, KIM H J, YANG M, et al. Effects of thickness of Ni layer deposited on glass substrate on the growth and emission properties of carbon nanotubes[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2001, 16: 65 - 68.
- [17] LEE C J, PARK J. Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(21): 3 397 - 3 399.
- [18] YOON Y J, BAIK H K. Catalytic growth of carbon nanofibers through chemical vapor deposition[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10: 1 214 - 1 217.
- [19] HO G W, WEE A T S, LIN J, et al. Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on Ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388: 73 - 77.

Progress of Study on Oriented Growth of Carbon Nanotubes

WANG Bi-ben^{1,2}, WANG Wan-lu², LIU Gao-bin², Seungho Choi¹

(1. Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 442 - 749, Korea;

2. Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 40044, China)

Abstract: Owing to unique structure and characteristics of carbon nanotubes, much more are attracted attentions since they were discovered. In recent years, carbon nanotubes have been successfully synthesized by various methods. Especially, highly aligned carbon nanotubes were grown by chemical vapor deposition (CVD) and the oriented growth of carbon nanotubes became realized, resulting in many applications of carbon nanotubes and researches on them. In the work, the methods and mechanisms of orientation growth of carbon nanotubes were reviewed, and it was analyzed and discussed that different methods influenced on the process of growing carbon nanotubes. Simultaneously, it was emphatically analyzed that catalyst particles affected on orientation growth of carbon nanotubes during their growth.

Key words: carbon nanotubes; CVD; oriented growth

(责任编辑 吕赛英)