

文章编号:1000-582X(2003)07-0059-04

催化剂厚度对碳纳米管直径的影响*

王必本^{1,2,3}, 王万录², 赵作峰², 刘高斌², 王永田², CHOI Seungho¹

(1. 亚洲大学分子科学与技术系, 水原 442-749, 韩国;

2. 重庆大学数理学院, 重庆 400044; 3. 北京工业大学理学院, 北京 100022)

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地合成出碳纳米管,特别是利用化学气相沉积方法制备高度准直的碳纳米管。分析了该方法中催化剂厚度对碳纳米管直径的影响,利用负衬底偏压热灯丝 CVD 系统和不同厚度的 NiFe 催化剂在 Si 衬底上直接生长,并用扫描电子显微镜来研究碳纳米管的生长过程。结果表明催化剂颗粒封闭了碳纳米管的顶端,催化剂厚度对碳纳米管的直径有较大的影响,碳纳米管的平均直径随催化剂厚度的增大而增大。

关键词:热灯丝 CVD;碳纳米管;催化剂的厚度

中图分类号:TQ127.11

文献标识码:A

由于碳纳米管具有独特的性能,近几年利用化学气相沉积(CVD)制备碳纳米管引起了人们的极大关注。尤其是它具有高的长径(长度与直径)比^[1],依赖于不同的直径和螺旋性而呈现出金属或半导体的导电性能^[2],决定了它是应用于微电子器件的最佳候选材料^[3]。因此,控制碳纳米管的直径具有重大意义。目前,利用 CVD 制备碳纳米管大多数是通过催化剂进行生长的,并且认为催化剂颗粒的大小对碳纳米管的直径起决定性的作用^[4-6]。然而,在生长碳纳米管之前,对催化剂先通过淬火^[7]或等离子体^[8]预处理使其成为颗粒状,然后再利用 CVD 生长碳纳米管,结果碳纳米管的直径与经过预处理形成的催化剂颗粒的大小有一定的差别^[7,9]。事实上,催化剂颗粒在 CVD 系统中受热要发生变形,才导致了上述的差别,这一点很少有人考虑。实验中,对催化剂未进行预处理,直接利用负衬底偏压增强热灯丝 CVD 生长了碳纳米管,并利用扫描电子显微镜对其生长进行了研究,结果表明碳纳米管的直径随催化剂厚度的增大而增大。结合催化剂在加热灯丝过程中的变形,研究了催化剂厚度对碳纳米管直径的影响。

1 mm 的螺旋钨丝,其温度被加热到 1 950 °C 左右。位于灯丝与衬底之间的 Mo 网用作偏压电路的正极。衬底为沉积有催化剂的 Si 片,它靠热灯丝的热辐射进行加热,其初始温度为 550 °C。灯丝与 Mo 网和衬底之间的距离分别为 15 mm 和 21 mm。反应气体是 CH₄, NH₃ 和 H₂ 的混合气体,CH₄, NH₃ 和 H₂ 的流量分别为标准条件 20 m³/min, 40 m³/min 和 40 m³/min。工作气压为 3 990 Pa;负偏压通过 Mo 衬底支架施加到衬底上。

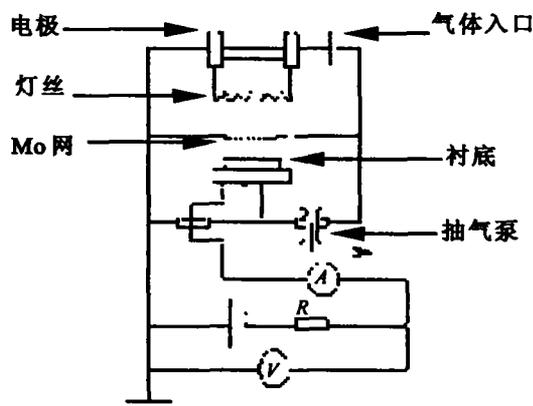


图1 热灯丝 CVD 系统

1 实验与结果

生长碳纳米管的系统如图 1 所示。灯丝是直径为

* 收稿日期:2003-02-19

作者简介:王必本(1963-),男,河南新乡人,北京工业大学副教授,主要从事薄膜材料的研究。

生长碳纳米管之前,利用射频等离子体溅射先在Si表面上沉积100 nm的Ta层,然后再沉积NiFe催化剂层。NiFe层的厚度分别为10 nm、30 nm和60 nm。沉积Ta层是为了防止催化剂在生长碳纳米管的过程中发生脱落。将衬底放入反应室后,H₂引入反应室开始加热灯丝。当灯丝的温度达到1 950 ℃左右时,引入NH₃。衬底被加热到550 ℃时,引入CH₄,同时给衬底施加负偏压,开始碳纳米管的生长。在实验的过程中,当负偏压增大到一定值时,在衬底表面附近发现蓝色的辉光,标志已开始辉光放电,之后,将负偏压调节到450 V。碳纳米管的生长时间为10 min。

图2(a)、(b)和(c)分别为利用10 nm、30 nm和60 nm的NiFe层生长的碳纳米管扫描电子显微镜(SEM)照片。从图2可知,碳纳米管的平均直径分别为71 nm、78 nm和176 nm,催化剂颗粒封闭了碳纳米管的顶端以及碳纳米管的直径与催化剂颗粒的大小基本相等。图3(a)、(b)和(c)分别为10 nm、30 nm和60 nm的NiFe层未经过任何处理的SEM照片,从照片可以看出NiFe晶粒的大小是非均匀的,其平均直径与厚度的关系如图4所示。当NiFe的厚度为10 nm、30 nm和60 nm时,其晶粒的平均直径分别为10.75 nm、14.85 nm和21.54 nm。

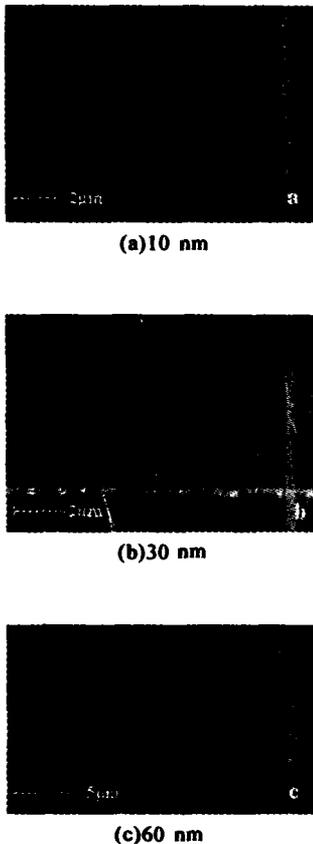


图2 不同厚度NiFe生长的碳纳米管SEM照片

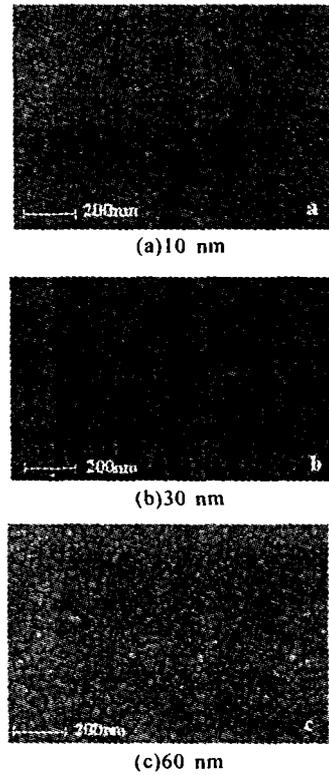


图3 NiFe的SEM照片

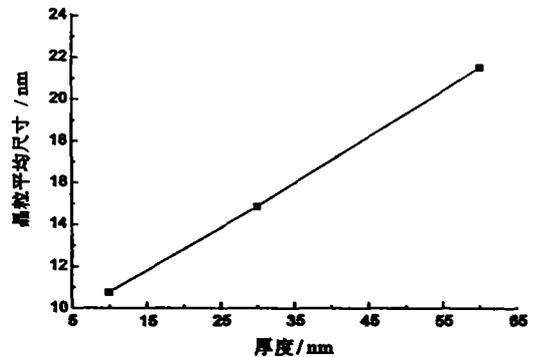


图4 不同厚度时的晶粒平均直径

2 分析与讨论

实验结果表明催化剂的厚度对碳纳米管的直径有较大的影响。比较图2、图3和图4可知,碳纳米管的平均直径大于催化剂晶粒的平均直径,这正是催化剂在加热灯丝的过程中发生了变形所致。众所周知,纳米金属相对于其块材有较低的熔点,但一般只有在金属颗粒很小时,其熔点才有明显的降低。P. Buffat和J-P. Borel^[10]从理论上研究了金属颗粒的大小对其熔点的影响,其熔点与颗粒半径的关系为:

$$T_r = T_\infty \left[1 - 2V_s^{2/3} \left(\frac{\gamma_s V_s^{2/3} - \gamma_l V_l^{2/3}}{r \Delta H_s} \right) \right] \quad (1)$$

T_r 和 T_∞ 分别为半径是 r 的金属颗粒和块材的熔点。 V_s

和 V_l 分别为固体和液体的摩尔体积。 γ_s 和 γ_l 分别为固体和液体的表面张力。 ΔH_s 是摩尔熔化热。生长碳纳米管所用的 NiFe 催化剂中 Ni 与 Fe 的质量百分比是 81/19, 也就是说, 催化剂的主要成分是 Ni。为计算简单起见, 将催化剂视为纯 Ni。根据文献[11]中的有关数据和式(1) 计算了不同大小 Ni 颗粒的熔点, 其结果如图 5 所示。

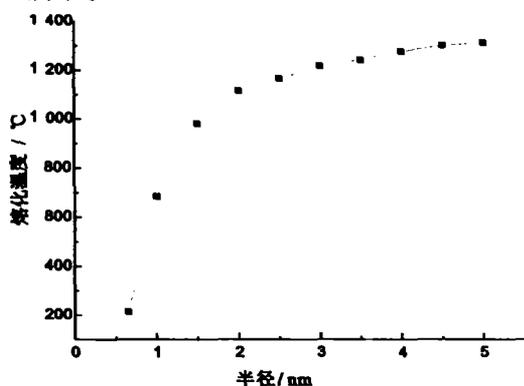
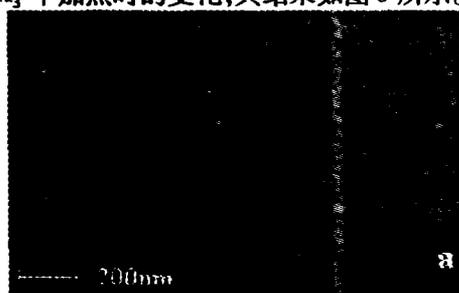


图 5 Ni 颗粒的熔点与其半径的关系曲线

从图 5 可以看出, 当 Ni 颗粒的直径为 5 nm 左右时, 其熔点才有明显的下降。而当温度为 550 °C 时, 只有直径为 1.86 nm 的晶粒才发生熔化。这说明生长碳纳米管的过程中, 催化剂完全熔化是不大可能的, 由于生长碳纳米管时没有如此小的催化剂颗粒。然而, 在生长碳纳米管时, 催化剂颗粒的确发生了变化。为此, 研究了催化剂在 NH_3 中加热时的变化, 其结果如图 6 所示。



(a) 温度为 350 °C



(b) 温度为 574 ~ 723 °C, 加热 10 min

图 6 厚度为 60 nm 时 NiFe 晶粒的变形

当温度加热到 350 °C 时, 厚度为 60 nm 的 NiFe 颗粒已发生了变形如图 6(a) 所示, 当温度加热到 574 °C 时并加热 10 min, NiFe 则形成如图 6(b) 所示 100 nm 左右的颗粒, 表明随着温度和时间不同, 纳米金属颗粒有不同的变形。同时也说明了尽管温度达不到其熔点, 但其表层发生熔化以及在生长碳纳米管的过程中, 催化剂是固液共存。当然, 随着时间的延长, 表面液层也可能将自发长大而耗尽固体使得固体完全熔化^[12]。正是由于生长碳纳米管的过程中, 催化剂颗粒固液共存, 才导致了学者观察到竹节型碳纳米管的生长^[13-15]。众所周知, 碳原子在液体中的扩散系数比其在同种材料固体中的扩散系数大, 因此, 碳原子从液体中比从固体中析出的快, 结果从固体表面析出的石墨片位于碳纳米管的内部形成竹节型的碳纳米管。然而, 碳原子的析出还取决于它在催化剂中的活度, 如果它没有足够的活度, 析出也是很困难的。如果催化剂完全熔化, 碳原子的析出没有太大的差别, 因而, 在这两种情况下不形成竹节型的碳纳米管。在加热衬底的过程中, 由于催化剂表层的熔化, 其颗粒由于表面原子的扩散可能结合在一起而形成较大的颗粒, 结果表现出碳纳米管的直径大于预处理后形成的催化剂颗粒的直径^[7,9]。

正如上所述, 催化剂颗粒越小, 其熔点越低。因此, 不同大小的催化剂晶粒, 其熔化程度也不同, 其结果依赖于催化剂表面扩散和与过渡层不同的作用发生不同的变形。由图 3 可知, 当 NiFe 的厚度为 10 nm 和 30 nm 时, 其碳纳米管的平均直径分别为 71 nm 和 78 nm, 差别不大, 而当 NiFe 的厚度为 60 nm 时, 碳纳米管的平均直径为达 176 nm。在制备碳纳米管的过程中, 除 NiFe 的厚度不同外, 其它条件均相同。对于纳米颗粒, 表面原子数与颗粒内的总原子数之比随颗粒的增大而减小, 导致其表面张力也随之降低^[12,16]。因此, 在生长碳纳米管的过程中, 厚度较小的催化剂在较大的表面张力作用下形成较小的颗粒, 而厚度较大的催化剂则形成较大的颗粒。由于 NiFe 的厚度为 10 nm 和 30 nm 时, 其晶粒大小差别不大, 形成的颗粒大小差别也不大, 结果碳纳米管的平均直径差别较小。而 NiFe 的厚度为 60 nm 时, 其晶粒较大, 则形成的颗粒也较大, 导致碳纳米管的平均直径也较大。在碳纳米管的生长过程中, 等离子体对催化剂的变形和碳纳米管的生长也有较大的影响, 在其它的论文中已详细讨论。

3 结束语

利用负偏压增强热灯丝 CVD 和不同厚度的催化

剂生长了碳纳米管,并利用扫描电子显微镜研究了它的生长过程。结果表明不同厚度的催化剂对碳纳米管直径有较大的影响是由于不同厚度的催化剂在加热过程中发生不同的变形所致。另外,利用催化剂不同的变形还解释了一些实验结果。

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(2): 665 - 678.
- [2] HAMADA N, SAWADA S, OSHIYAMA A. New one - dimensional conductors: Graphite microtubules[J]. Phys Rev Lett, 1992, 68(10): 1 579 - 1 581.
- [3] YU J, ZHANG Q, AHN J, et al. Field emission from patterned carbon nanotube emitters produced by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. Diamond Related and Materials, 2001, 10: 2 157 - 2 160.
- [4] CHHOWALLA M, TEO K B, DUCATI C, et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. J Appl Phys, 2001, 90(10): 5 308 - 5 317.
- [5] KUKOVITSKY E F, LVOV S G, SAINOV N A, et al. Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth[J]. Chem Phys Lett, 2002, 355: 497 - 503.
- [6] TIBBETTS G G. Why are carbon filaments tubular? [J]. J Crystal Growth, 1984, 66: 632 - 638.
- [7] LEE C J, LYU S C, CHO Y R, et al. Diameter - controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition[J]. Chem Phys Lett, 2001, 341: 245 - 249.
- [8] LEE H, KANG Y S, LEE P S, et al. Hydrogen plasma treatment on catalyst layer and effect of oxygen additions on plasma enhanced chemical vapor deposition of carbon nanotubes[J]. Journal of alloys and compounds, 2002, 330: 569 - 573.
- [9] LI W Z, WANG D Z, YANG S X, et al. Controlled growth of carbon nanotubes on graphite foil by chemical vapor deposition[J]. Chem Phys Lett, 2001, 335: 141 - 149.
- [10] BUFFAT P, BOREL J P. Size effect on the melting temperature of gold particles[J]. Phys Rev A, 1976, 13(6): 2 287 - 2 298.
- [11] HOWE J M. Interface in Materials[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1997. 493 - 498.
- [12] 张志琨, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 32 - 34.
- [13] JUNG M J, EUN K Y, LEE J K, et al. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10: 1 235 - 1 240.
- [14] MERKULOV V I, LOWNDES D H, WEI Y Y, et al. Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon fibers[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(24): 3 555 - 3 557.
- [15] WANG X B, LIN Y Q, ZHU D B. Controlled growth of wall - aligned carbon nanotubes with large diameters[J]. Chem Phys Lett, 2001, 340: 419 - 424.
- [16] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 62.

Influence of Catalyst Thickness on Diameters of Carbon Nanotubes

WANG Bi-ben^{1,2,3}, WANG Wan-lu², ZHAO Zuo-feng²,
LIU Gao-bir², WANG Yong-tian², CHOI Seung-ho¹

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

2. College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. College of Science, Beijing University of Industry, Beijing 100022, China)

Abstract: Owing to unique structure and characteristic 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). In the work, it is studied that different thickness of catalyst affects the diameters of carbon nanotubes. Carbon nanotubes were grown on silicon substrate coated with different thick NiFe films by bias - enhanced hot filament chemical vapor deposition and their growth was investigated by scanning electron microscopy, Onset of analyzing of deformation of different thick catalyst films during heating the filament. The results indicate that catalyst particles encapsulate the top ends of carbon nanotubes, and that the catalyst thickness greatly affects the diameters of carbon nanotubes, which increas with increment of the thickness of NiFe films.

Key words: hot filament CVD; carbon nanotubes; the thickness of catalyst layer

(编辑 张 革)