

## 多层纳米碳管膜的大面积可控制生长\*

李年华 葛颂 丁彧 徐军 冯孙齐 俞大鹏

(北京大学物理系 介观物理国家重点实验室 电子显微镜实验室 北京 100871)

**摘要** 文章介绍了利用化学气相沉积法在 Si 和石英基片上大面积生长多层碳纳米管膜的研究成果.通过调节生长参数,不仅可以获得高度取向的碳纳米纤维,还可获得不同直径、不同图案的高度取向的碳纳米管膜.取向碳纳米管膜的可控制制备,为研究碳纳米管的物理、化学性能,特别是为碳纳米管场发射平面图像显示器的应用研究,奠定了坚实的基础.

**关键词** 取向碳纳米管,可控制生长,场发射,平面图像显示

### CONTROLLED GROWTH OF CARBON NANOTUBE FILMS ON LARGE AREA AND PATTERNED SUBSTRATES VIA CVD

LI Nian-Hua GE Song DING Yu XU Jun FENG Sun-Qi YU Da-Peng

(Department of Physics, Mesoscopic Physics National Laboratory, Electron Microscopy Laboratory, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** We report the controlled synthesis of highly oriented carbon nanotube films on large-area and patterned substrates via chemical vapor deposition. Through optimization of the growth parameters, oriented films of both nano-sized carbon fibers and nanotubes with variable diameters can be fabricated on different kind of substrates. This enables us to explore the physical and chemical properties, as well as the potential application of carbon nanotubes in field-emission planar image display technology.

**Key words** carbon nanotubes, controlled growth, field emission, planar image display

碳纳米管可分为单层碳纳米管(single walled carbon nanotube)和多层碳纳米管(multi-walled carbon nanotube),单层碳纳米管直径最小为 $0.33\text{nm}^{[1]}$ ,多层碳纳米管直径多为数十到上百纳米,碳纳米管长度一般为几微米,也可长达 $2\text{mm}^{[2]}$ .碳纳米管具有优良的机械性能<sup>[3]</sup>,独特的电学性能<sup>[4]</sup>(取决于纳米碳管的螺旋度和直径,可呈现出半导体性或金属性)及高度的化学和结构的稳定性<sup>[5]</sup>.因此,碳纳米管成为目前材料科学、凝聚态物理、化学等学科基础研究的“热点”,并具有广泛的潜在应用价值,特别是在场发射平面显示领域,显露出诱人的应用前景<sup>[6,7]</sup>.碳纳米管场发射平面显示器具有超薄(毫米量级)、高亮度、工作电压低、对严酷的工作环境(例如高温或低温)适应性好等优点,有望取代笨重的阴极射线管、娇贵的液晶显示屏和昂贵的等离子体平板显示器,因而极具市场价值.国外的一些科研机构公司已投入相当大的资金,开展这方面的研究<sup>[8-10]</sup>,预计不

太久的将来可制造出市场化的产品.

我们采用催化剂岛状膜和热丝化学气相沉淀法,制备取向碳纳米管.首先,用湿法或蒸镀法在 Si 或石英衬底上,形成催化剂(Ni)岛状膜.把镀镍衬底放置在反应室内,抽低真空(小于 $13.333\text{Pa}$ )后通入流量为 $20\text{sccm}$ 的氢气,直到气压达到 $2.666 \times 10^3\text{Pa}$ ;然后在通氢条件下,缓慢增加钨丝电流,通氢的目的在于激活催化剂;待反应室内温度稳定后,关闭氢气流,通入氨气和乙烯的混合气体,流量分别为 $100\text{sccm}$ 和 $25\text{sccm}$ ,同时调节抽气速率,使反应室内气压稳定在 $2.666 \times 10^3\text{Pa}$ 左右.反应开始后约 $1\text{min}$ ,就可以看到原本镜面抛光的衬底,由于出现沉积物而发生颜色变化.反应进行 $5-10\text{min}$ 后,关闭

\* 国家自然科学基金(批准号:19834080,60071014)、国家杰出青年科学基金(批准号:50025206)资助项目

2001-05-14收到初稿,2001-06-11修回

1) E-mail:yudp@pku.edu.cn

热丝电流和气体阀门,终止反应,待反应室内温度降低后取出样品。

在双目光学显微镜下观察可以看到,在反应后的衬底表面上附有一层均匀的物质,其颜色深浅由反应条件决定。图1是在石英衬底上,在较低温度下得到的反应产物的SEM照片,它显示碳纳米结构的取向排列;HREM观察证实反应产物为碳纳米纤维,而非碳纳米管。催化剂镍膜是用湿法镀在石英衬底上的:将衬底放入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和乙醇的溶液中,取出后烘干;在反应室的高温和氢气氛下, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 经分解和还原而得到岛状的镍膜。

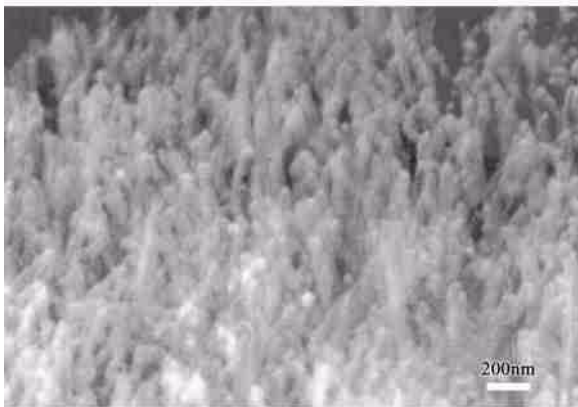


图1 利用热丝CVD法制备的碳纳米纤维

通过改变生长工艺条件,我们在厘米量级的大面积Si和石英衬底上,成功地制备出取向碳纳米管,如图2所示。在较低放大倍数下[图2(a)],可以看到大面积均匀生长的碳纳米管膜,照片中间的十字是用镊子划出的划痕,以便用扫描电镜观察取向碳纳米管的生长状况。图2(b),(c)和(e)是在较高放大倍数下拍摄的取向碳纳米管的SEM照片,从这些照片可以看到,取向碳纳米管垂直于衬底生长。碳纳米管长度为几个 $\mu\text{m}$ 到几十个 $\mu\text{m}$ ,直径约为40—120nm。碳纳米管的长度和直径随制备工艺条件而异,但在同一样品内碳纳米管的长度和直径大体上相同。在某些样品中,观察到平均直径约30nm的更为细长的碳纳米管,如图2(c)所示;通过该图中的两个不生长碳纳米管的圆形区域,可以看出周围碳纳米管取向生长的情况。图2(d)是被镊子刮过后翻起而脱离衬底的倒伏碳纳米管束,它们仍然保持取向生长的状况;从该图显示的碳纳米管底部可以看到,仅一部分碳纳米管底部带有催化剂颗粒(发亮的小点),且碳纳米管的直径与催化剂颗粒的直径基本一致。图2(e)摄自被镊子刮过的边缘底部,可以看到未被刮倒的、从催化剂颗粒上垂直生长的碳纳

管,它们具有均匀的直径,并有大量存留在衬底上的催化剂颗粒,这说明催化剂颗粒与衬底Si有较强的结合。图2(d)和(e)说明,碳纳米管主要是通过“底部生长的VLS机制”<sup>[11]</sup>生成的:在反应温度下,岛状镍膜与衬底相互反应生成 $\text{NiSi}_2$ 纳米颗粒,反应气体分解的碳原子向 $\text{NiSi}_2$ 纳米颗粒中扩散,达到过饱和后从 $\text{NiSi}_2$ 纳米颗粒中沉淀出来,形成多层碳纳米管;由于 $\text{NiSi}_2$ 纳米颗粒与Si衬底有较强的结合,因此,碳纳米管主要从底部生长,而将纳米催化剂颗粒留在衬底上,但也不排除少数纳米碳管的顶部生长机制;密集生长的碳纳米管之间的范德瓦尔斯力,是使碳纳米管之间相互支撑而获得取向生长的主要原因<sup>[12]</sup>。图2(f)为反应物的高分辨电镜(HREM)照片,它显示出碳纳米管的中空管状结构。该图右上角给出了一根多层碳纳米管管壁的HREM照片,从此插图可以看到碳纳米管具有较好的石墨化程度,管壁由数十个石墨层构成。

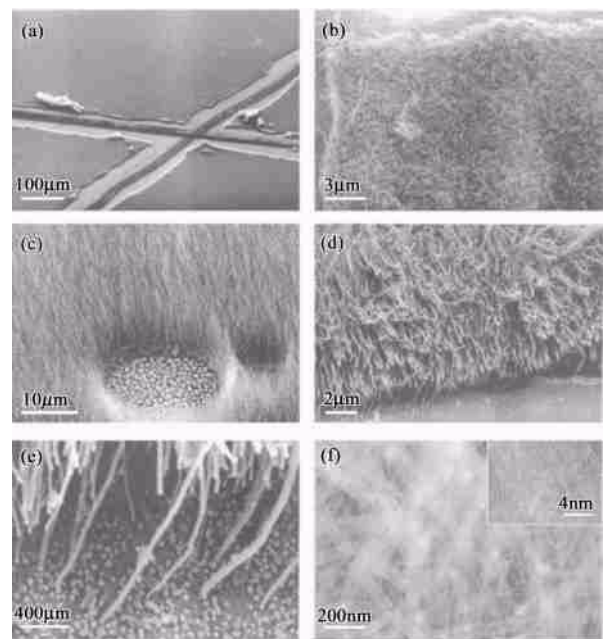


图2 取向碳纳米管膜的SEM(a)–(e)形貌像和HRTEM(f)结构像

(a)大面积膜;(b)顶视图;(c)取向生长的碳管;(d)脱离衬底的碳管;(e)根部和催化剂颗粒;(f)带催化剂颗粒的碳管(插图为多层碳管壁)

研究表明,反应气体的成分和压强,反应温度及其均匀性,反应时间以及催化剂膜的厚度等,是影响取向碳纳米管膜生长(包括碳纳米管的直径、长度及石墨化程度等)的重要工艺参数。初步的实验表明,催化剂膜的厚度越小,岛状颗粒尺寸和密度越小,从而使生长出来的碳纳米管直径和密度也越小;碳纳

米管的密度过小,会使取向性变差,增加反应时间,使碳纳米管的长度增加;从场发射的角度来看,并不需要过长的碳纳米管.由图 2(b)和(c)可以看到,在取向碳纳米管膜中碳纳米管的长度虽然大体相同,但仍然是掺杂不齐的,这对场发射是特别有利的,因为长度过于整齐,将产生屏蔽效应,而使取向碳纳米管的场发射性能变坏<sup>[13]</sup>.

我们用掩模法制备了不同图案的催化剂膜,反应后获得与此图案完全相同的碳纳米管膜图案,这说明催化剂膜是碳纳米管生长的必要条件.这种取向碳纳米管的选择性生长,为制备取向碳纳米管场发射平面显示器提供了技术上的保证.

对场发射而言,取向碳纳米管直径越小,尖端有效电场越大(放大因子越大),发射阈值电压越低;碳纳米管的密度过低,难于得到好的取向生长,密度过高则易于产生碳纳米管之间的屏蔽效应,因此应寻求适中的碳纳米管密度.这些是我们进一步开展研

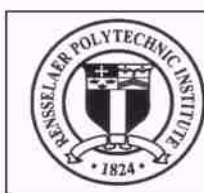
究的重要内容.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Peng L M, Zhang Z L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85(15) :3249
- [ 2 ] Pan Z W, Xie S S *et al.* Nature, 1998, 394 :631
- [ 3 ] Falvo M R, Clary G J *et al.* Nature, 1997, 389 :582
- [ 4 ] Kane C L, Mele E J. Phys. Rev. Lett., 1997, 78(10) :1932
- [ 5 ] Nilsson L, Groning O *et al.* Thin Solid Films, 2001, 383(1-2) :78
- [ 6 ] Bonard J M, Salvetat J P *et al.* Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc., 1999, 69(3) :245
- [ 7 ] Deheer W A, Chatelain A *et al.* Science, 1995, 270 :1179
- [ 8 ] Lee N S, Chung D S *et al.* Diam. & Relat. Mater., 2001, 10(2) :265
- [ 9 ] Ren Z F, Huang Z P *et al.* Science, 1998, 282 :1105
- [ 10 ] Bower C, Zhu W *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77(6) :830
- [ 11 ] Sinnott S B, Andrews R *et al.* Chem. Phys. Lett., 1999, 315(1-2) :25
- [ 12 ] Fan S S, Chapline M G *et al.* Science, 1999, 283 :512
- [ 13 ] Nilsson L, Groning O *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76(15) :2071

• 信息服务 •

## 美国伦斯勒理工学院招生信息



# Rensselaer

Troy, New York, U.S.A.

August, 2001

### JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph.D. in Department of Physics, Applied Physics, and Astronomy

Areas of research: Astronomy, Elementary Particles Physics, Origins of Life, THz Imaging, THz Electronics, Nano-Particles Physics.

Teaching, research assistantships, and fellowships are available.

**Application:** <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

**Information:** <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

**Email:** [gradphysics@rpi.edu](mailto:gradphysics@rpi.edu)