

# 利用微波等离子体增强化学气相沉积法 定向生长纳米碳管的研究\*

王 森<sup>1,2)</sup> 李振华<sup>3)</sup> 竹川仁士<sup>2)</sup> 齐藤弥八<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 浙江大学物理系 杭州 310027)

<sup>2)</sup> 日本三重大学工学部 津 514-8507)

<sup>3)</sup> 浙江大学力学系 杭州 310027)

(2003 年 4 月 1 日收到 2003 年 6 月 11 日收到修改稿)

利用微波等离子体增强化学气相沉积法在氢气和甲烷的混合气体中定向生长纳米碳管. 经扫描电子显微镜观察与分析, 发现纳米碳管在与基板垂直的方向上整齐排列, 管径较均匀且长度基本相同.

关键词: 微波等离子体, 纳米碳管

PACC: 6855, 8110, 8120

纳米碳管(carbon nanotube CNT)<sup>[1]</sup>是由碳原子排列成六角网面的石墨片卷曲而成的圆筒状中空管. 其直径为纳米量级, 而长度一般为微米或毫米量级<sup>[2]</sup>. 它具有长径比大, 且顶端尖锐、导电性好、表面化学稳定性好和机械强度高优点. 以纳米碳管作为电子发射材料与目前使用的电子发射源相比, 在低电压下能发射电子, 因而作为最有希望应用在场发射显示(field emission display)上的新型电子发射材料<sup>[3-7]</sup>, 而备受研究人员的注目. 纳米碳管作为电场发射型显示器用的电子源, 大面积且垂直于基板方向的定向生长是非常必要的. 我们利用微波等离子体增强化学气相沉积(MPECVD)法<sup>[8]</sup>制备的纳米碳管, 与基板垂直排列、高密度且方向性好, 作为电子发射源是非常有前景的发射材料. 另一方面, 利用 MPECVD 法还可以制备出太阳能电池薄膜、三级管用的非晶硅薄膜及微晶硅薄膜, 在这方面的研究成果也正在逐步被应用.

化学气相沉积(CVD)法通常分为热 CVD 法、等离子体 CVD 法和光 CVD 法<sup>[9,10]</sup>. 等离子体 CVD 法是当反应气体处于等离子体状态时, 产生具有活性的原子团或离子, 在这种活性的气氛下所发生的化学反应, 即使在低温下也可在基板上成膜, 因此, 这是一种比较实用的有效的制备薄膜方法. 在等离子体 CVD 法中, 发生等离子体的方式通常有: 直流电

弧放电、微波放电、高频放电等<sup>[11-14]</sup>. 本文利用微波放电法即 MPECVD 法, 制备出纳米碳管薄膜, 目的就是为电子发射源提供一种新的材料. 把制备出的纳米碳管薄膜利用场发射扫描电子显微镜(SEM)对其形貌进行了观察与分析, 其模式图如图 1 所示.

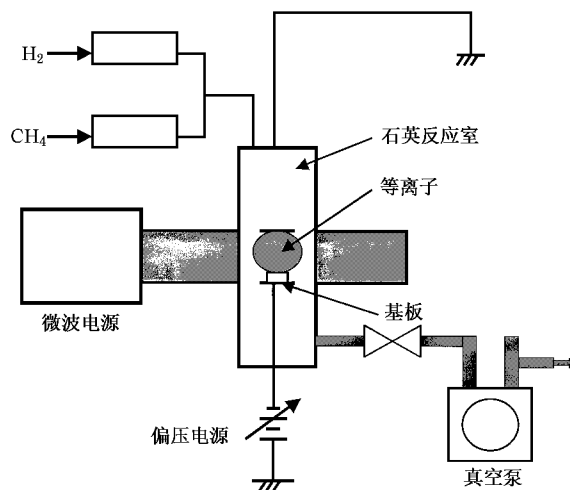


图 1 MPECVD 装置模式图

利用 MPECVD 法制备纳米碳管薄膜所用微波电源的频率为 2.45GHz, 功率为 500W, 石英反应室样品台上的基板, 使用 15mm × 15mm、厚为 0.7mm 的 Si(100)薄片, 用真空镀膜方法在硅基板上镀覆上厚

\* 国家自然科学基金(批准号: 60271009)及浙江省自然科学基金(批准号: 501109)资助的课题.

度为 120nm 左右的铁膜.在对石英反应室进行真空排气后,打开微波电源,通入流量为 80sccm 氢气,使之产生等离子体放电,对镀覆好铁膜的硅基板,利用氢气等离子体进行清洗处理 10min,其压强控制在 225Pa,然后在氢气和甲烷混合气体的等离子体中生长纳米碳管 10min,甲烷的流量为 20sccm,纳米碳管生长时的压强控制在 250Pa,基板温度为 600℃.生长结束后,关闭反应气体,在真空中自然冷却 30min 后取出样品.可以看到在硅基板上定向生长一层黑色的纳米碳管薄膜.

将生长好纳米碳管薄膜的硅基板切开,其断面利用场发射 SEM(HITACHI S-4000)进行观察,其 SEM 图像如图 2 所示.从图 2 可以看到,纳米碳管全部垂直于基板生长,且高密度整齐排列,长度均在 4.0 $\mu$ m 左右.断面处有微量凌乱的碳管,是由于切开硅片时造成的.

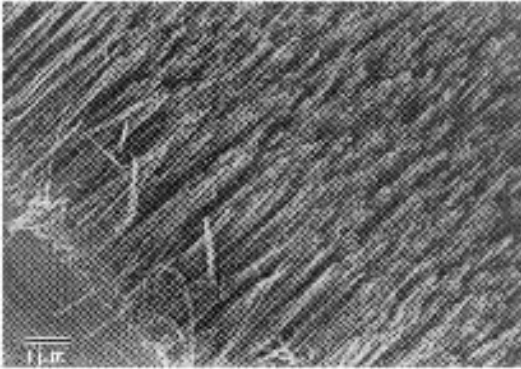


图 2 断面处纳米碳管的 SEM 图像

将定向生长的纳米碳管制成样品,其透射电子显微镜(TEM)图像如图 3 所示.可以看出,纳米碳管中心部均空心,其外径在 30—40nm 之间,管径均匀,碳管顶端均有一催化剂颗粒.

在镀有铁金属催化剂薄膜的硅基板上,用氢气等离子体清洗处理后,硅基板表面的 SEM 图像如图 4 所示.从图 4 可以看出金属铁微粒子高密度整齐

排列.当通入甲烷气体时,在等离子体状态下,C 的粒子流在基板上施加负偏压电场的的作用下,向基板表面运动,在铁微粒子催化剂的表面生长出了大量与基板垂直排列的纳米碳管,管径大多在 30—40nm 之间.纳米碳管的定向生长与施加到基板上的负的偏压电压有关,还与经氢气等离子体处理后所形成的金属微粒子的直径和形成密度有关.这些问题有待于进一步研究.

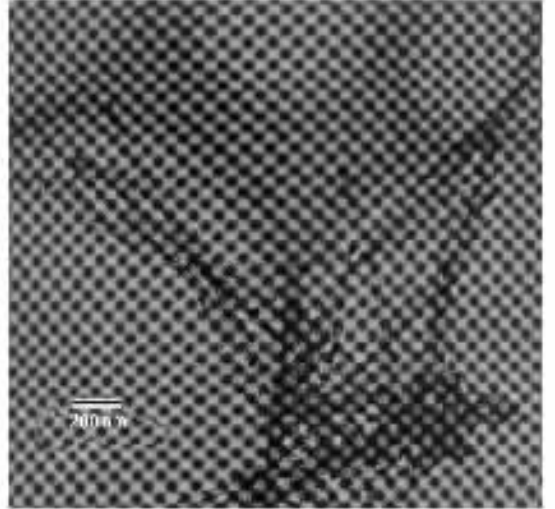


图 3 纳米碳管的 TEM 图像

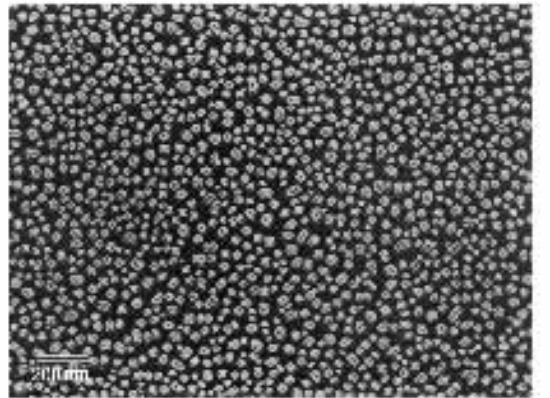


图 4 氢气等离子处理后硅基板表面的 SEM 图像

[1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56

[2] Pan Z W *et al* 1998 *Nature* **394** 631

[3] Saito Y *et al* 1997 *Nature* **389** 554

[4] Saito Y, Mizushima R and Hata K 2002 *Surf. Sci.* **499** 119

[5] Franssen M J *et al* 1999 *Appl. Surf. Sci.* **146** 312

[6] Saito Y, Mizushima R, Kondo S and Maida M 2000 *Japan. J. Appl. Phys.* **39** 4168

[7] Saito Y *et al* 2002 *Physica B* **323** 30

- [ 8 ] 佐藤英樹、藤弥八 2001 第 62 回日本応用物理学會學術講演會 13P-M-6 p579 [ in Japanese ] 佐藤英樹、齊藤弥八 2001 第 62 届日本应用物理学会学术讲演会 13P-M-6 第 579 页 ]
- [ 9 ] 田中一義 2001 カーボンナノチューブナノテクノロジーへの挑戦 (東京 :日本化学同人 [ in Japanese ] 田中一义 2001 纳米碳管——向纳米器件的挑战 东京 :日本化学同人 ) ]
- [ 10 ] Hu Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2452 [ in Chinese ] 胡 颖 2001 物理学报 **50** 2452 ]
- [ 11 ] 高井治 2001 日本応用物理 **70** 1212 [ in Japanese ] 高井治 2001 日本应用物理 **70** 1212 ]
- [ 12 ] Li Z H *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 91
- [ 13 ] Wang M *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1106 [ in Chinese ] 王 森等 2000 物理学报 **49** 1106 ]
- [ 14 ] Wang M and Li Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 790 [ in Chinese ] 王森、李振华 2001 物理学报 **50** 790 ]

## Study on the definite direction growth of carbon nanotubes by the microwave plasma-enhanced chemical vapour phase deposition \*

Wang Miao<sup>1,2)</sup> Li Zhen-Hua<sup>3)</sup> Takegawa Hitosi<sup>2)</sup> Saito Yahachi<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> ( Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

<sup>2)</sup> ( Department of Electrical and Electronic Engineering , Mie University , Tsu Japan 514-8507 )

<sup>3)</sup> ( Department of Mechanics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 1 April 2003 ; revised manuscript received 11 June 2003 )

### Abstract

Using the microwave plasma-enhanced chemical vapor phase deposition in the gas mixture of the methane and hydrogen , the aligned growth of the carbon nanotubes was observed and analyzed with a scanning electron microscope. The carbon nanotubes have the tidy arrangement in the perpendicular direction on a solid substrate. Its length is the same as the uniform caliber. This kind of carbon nanotubes can be used as the potential electron source material.

**Keywords :** microwave plasma , carbon nanotubes

**PACC :** 6855 , 8110 , 8120

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60271009 ) , and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China ( Grant No. 501109 ) .