

金镍复合膜上碳纳米管的定向生长 及生长过程中金的作用*

陈淑霞¹⁾ 顾长志^{2)†} 王必本³⁾ 李海钧²⁾ 李俊杰²⁾ 吕宪义¹⁾ 金曾孙¹⁾

¹⁾ 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

³⁾ 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

(2004 年 11 月 18 日收到, 2004 年 12 月 16 日收到修改稿)

以金镍复合膜作催化剂, 在 96% 的高氢气浓度下实现了碳纳米管的定向生长, 并对其生长过程进行了深入探讨. 结果表明, 高氢气浓度下碳纳米管生长的实现与本实验所选用的催化剂——金镍复合膜有密切关系. 催化剂中金的参与, 促进了碳在催化剂中的扩散, 提高了碳在催化剂中的活性. 与催化剂中没有金的情况相比较, 金的参与有利于镍吸收气氛中的碳, 从而使镍更容易达到碳饱和, 有利于在高的氢气浓度下实现碳纳米管的定向生长.

关键词: 金镍复合膜, 高氢气浓度, 原子氢, 碳活性

PACC: 6150C, 8115H, 6475

1. 引 言

近年来, 由于纳米技术的迅速发展, 许多新型一维纳米材料被相继制备. 在一维纳米材料的制备过程中, 催化剂起了关键作用. 对于 IV 族、III/V 族和 II/VI 族元素来说, 金与其单质或化合物元素所形成的合金具有相对低的共熔点^[1-3]. 因此, 在这些一维纳米材料的制备中, 金是一种非常重要的催化剂. 另外, 由于金本身具有许多优异的物理化学性能, 因而利用金作催化剂所制备的材料, 也往往具有某些受金的影响而表现出来的特性^[4-5], 比如, 在 ZnS 纳米线的光致发射实验中, 由于金离子的影响而出现绿光发射^[4].

碳纳米管(CNTs)作为一维纳米材料的代表, 具有许多独特的优异性能^[6,7]. 然而, 在碳纳米管的制备过程中, 有金参与的文献报道却很少. 刘红等人^[8]用 Fe/Au 催化乙烯热分解(600℃)在 Si 纳米线(SiNW)的末端生长出碳纳米管, 制成了 CNT/SiNW 的连接, 并证明这种材料具有明显的肖特基二极管行为. Cao 等人^[9]在镀有金层的石英玻璃衬底上制

备了碳纳米管, 其场致发射的起始电压明显降低, 因为金良好的电学性能可以使场发射的阴极与碳纳米管间形成更好的电学接触. 也就是说, 金的使用有利于改善碳纳米管的性能, 从而使碳纳米管得到更为广泛的应用.

在碳纳米管的制备过程中, 镍是一种常见的催化剂, 并且也有人证明, 利用合金或复合膜作催化剂, 其催化作用的效果要好于单质元素^[10]. 因此, 金镍合金或复合膜将有可能作为一种良好的新型催化剂应用于碳纳米管的制备过程中. 本实验即选用金镍复合膜作催化剂, 利用电子辅助化学气相沉积(EACVD)方法, 实现了在 96% 的高氢气浓度下金镍复合膜上碳纳米管的定向生长, 文中对金在碳纳米管生长过程中所起作用进行了深入探讨.

2. 实 验

生长衬底选用 p 型硅片, 催化剂层是采用三靶磁控溅射系统制备的金镍复合膜, 金镍复合膜采取先溅射一层镍, 再溅射一层金的方式获得. 溅射背底真空度为 1×10^{-4} Pa, 溅射时氩气流量为 25 sccm, 反

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2002CB613500)和国家纳米科学中心资助的课题.

† E-mail: zzgu@aphy.iphy.ac.cn

应压强为 1 Pa, 溅射镍时功率为 100 W, 溅射速率约为 5 nm/min. 溅射金时功率为 50 W, 溅射速率约为 8 nm/min. 薄膜厚度利用 Dektak⁸ 表面形貌仪测定.

碳纳米管的生长是在 EACVD 系统中完成的, 衬底采用沉积有金镍复合膜的 p 型硅片, 以金镍复合膜作为催化剂. 衬底放于灯丝正下方, 灯丝与衬底间距离约 0.8 cm. 生长的具体参数如下: 氢气流量 96 sccm, 甲烷流量 4 sccm, 偏压约 300 V, 由热电偶测得的衬底温度为 800°C, 生长时间约 25 min. 金膜厚度变化范围为 0—80 nm, 镍膜厚度变化膜为 20—60 nm.

3. 结果与讨论

3.1. 碳纳米管的形貌表征

利用场发射扫描电子显微镜对定向碳纳米管的

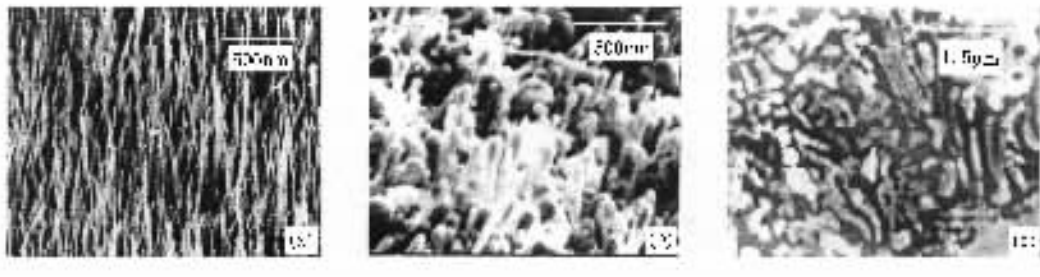


图 1 (a)40/60 型衬底上生长的 CNTs (b)80/40 型衬底上生长的 CNTs (c)60 nm 纯镍膜作催化剂时样品的 SEM 图

3.2. 金属膜熔化的过程观察及过程中数据测试

采用化学气相沉积的方法生长碳纳米管, 通常要求具备的一个条件是催化剂膜能够在高温或者等离子体的作用下球化成纳米级的液态金属颗粒. 为研究金在催化剂中的作用, 我们对金镍复合膜催化剂层在高温下的变化做了如下实验: 在高浓度氢气气氛中, 升高灯丝的温度, 使气体分解产生大量原子氢, 从而利用原子氢的高能刻蚀作用使催化剂层发生变化. 具体条件为, 将 80/40 型衬底置于灯丝下方, 改变灯丝电流强度以获得不同的衬底温度. 实验过程中, 其他条件与碳纳米管生长条件相同. 在衬底温度分别为 350°C, 450°C, 500°C 时, 加热时间保持 5 min. 600°C 时, 在碳纳米管即将长出的时刻, 加热立即停止.

图 2(a) 为加热 350°C 时的样品, 此时由于衬底温度升高, 金属膜的表层已熔化并呈小球状分布于

形貌进行观察, 可以看到催化剂层的变化对碳纳米管生长的影响. 图 1(a) 为 40/60 型(金膜厚度为 40 nm, 镍膜厚度为 60 nm, 以下类推)衬底上所制备的碳纳米管, 其直径约 10 nm, 长度约 1 μm , 形成的阵列比较整齐; 图 1(b) 为 80/40 型衬底上所制备的碳纳米管, 直径约 20 nm, 长度约 500 nm, 碳纳米管的定向性较差. 图 1(c) 为同一条件下, 利用 60 nm 的纯镍膜作催化剂时所制备的样品, 其表面没有碳纳米管生长, 只有一些大的催化剂颗粒. 以上样品形貌的不同, 是因为金镍厚度比的不同所致, 金膜的厚度较大时, 催化剂容易聚集而形成较大的颗粒, 因而, 制备的碳纳米管直径较大. 利用不同厚度比的金镍膜, 可以形成不同大小和不同金镍含量的催化剂颗粒, 从而控制碳纳米管的形貌. 60 nm 的纯镍膜上没有碳纳米管生长, 这是因为催化剂没有在气氛中吸收足够的碳, 没有达到碳饱和, 碳纳米管因此而不能生长.

表面. 小球的平均直径约 50 nm, 直径较大一些的小球可能是因为表面原子扩散聚集而成^[11]. 这些小球虽然呈分立状态, 但其颜色与衬底颜色基本一致, 说明这不应该是生长碳纳米管的催化剂颗粒, 衬底上的催化剂膜仍呈连续状态. 因此, 这些球状颗粒的主要成分应该为金属膜表面已经熔化的金. 图 2(b) 为加热 450°C 时的 SEM 图, 可以看出, 此时, 金属膜已有开始分裂的趋势, 表层的球状颗粒已不再存在. 这说明, 随温度的升高, 高氢气浓度的反应气体在灯丝温度下分解, 产生大量具有高能量的原子氢. 这些高能原子氢会将上述球状纳米级金属颗粒“激发”到空间中; 同时, 将连续的金属膜逐步刻蚀成分立状态. 图 2(c) 为加热 500°C 时的 SEM 图, 可以看出, 此时金属膜已经呈较为明显的分立状态, 分立的金属颗粒平均直径约 30—40 nm. 图 2(d) 为碳纳米管刚刚长出时的 SEM 图, 此时加热温度约 600°C, 其直径略小于图 2(c) 中金属颗粒的直径. 在加热过程中, 偏压

的应用,增强了碳粒子的能量,促进了碳的扩散^[12].

因此,出现了垂直的碳纳米管阵列.

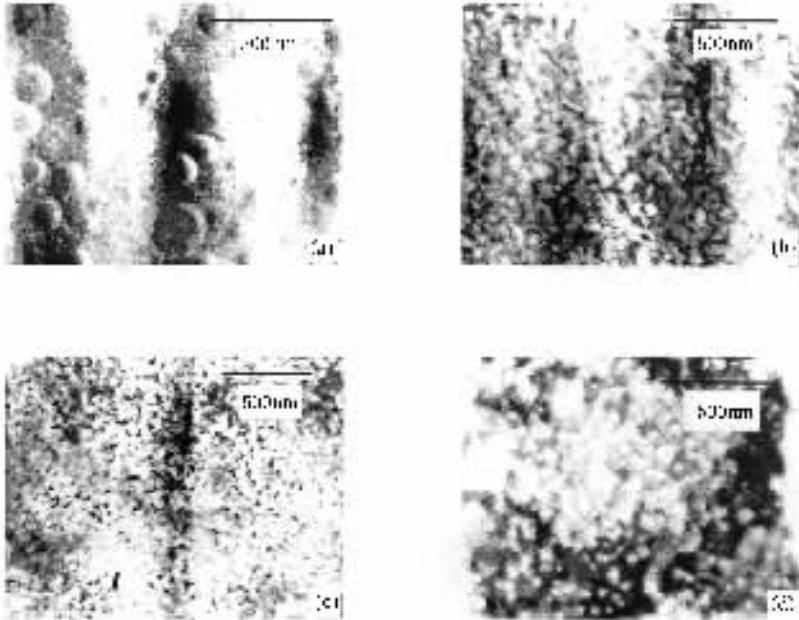


图2 (a)350℃时金属膜的SEM图 (b)450℃时金属膜的SEM图 (c)500℃时金属膜的SEM图; (d)CNTs刚生成时的SEM图

表1为500℃时金属膜的能谱分析结果,此时金镍重量比约为1.3:1,而加热前金镍重量比约为4:1,温度由室温到500℃时,金镍重量比发生了很大变化,金的含量急剧减少.而由表2可以得出碳纳米管即将长出的时刻(温度约600℃)金镍重量比为0.9:1.这说明温度由500℃到600℃时,金的含量虽然仍在继续减少,但变化不很明显.对应于上述SEM图,这更进一步证实消失的球状颗粒的主要成分是金.而图2(d)中碳纳米管的直径要略小于图图2(c)中催化剂颗粒的直径,则是由于金的进一步减少促进了镍的分立和变形^[13],使镍形成了更小的颗粒.

表1 500℃时金属膜的能谱分析结果

元素	重量百分比/%	原子百分比/%
Ni(Kα)	43.6254	72.1928
Au(Lα1)	56.3746	27.8072

表2 600℃时金属膜的能谱分析结果

元素	重量百分比/%	原子百分比/%
Ni(Kα)	52.6673	78.8718
Au(Lα1)	47.3327	21.1282

经XPS测试,500℃时能够在金属膜表面探测到金,其测试结果如图3(a)和图3(b)所示.x射线电子能谱的探测深度为10nm,由此可以确定,此时金镍

已经发生了扩散.碳纳米管刚刚生成时的XPS图如图4(a)和(b)所示,比较两种温度下的XPS结果,可以看出镍峰由852.1eV漂移到852.2eV,金峰由84.2eV漂移到84.6eV,镍峰和金峰都发生了漂移,这说明金镍碳发生了键合作用,形成了金镍碳的合金.

3.3. 合金中的碳活性

在碳纳米管即将长出的时刻,衬底上形成了金-镍-碳的合金熔融体.对于上述熔融体,金和碳在镍中的含量是有限的.因此,可以运用以下方法比较加入金后碳活性的变化^[14].取1mol的熔融体,其碳活性可表示为

$$\alpha_C \approx x_C \exp \frac{G_C^0 + \Omega_{NiC} - G_C^{0g}}{RT} \times \exp \left(- \frac{2x_C \Omega_{NiC}}{RT} \right) \exp \frac{x_{Au} W_{AuC}}{RT},$$

这里 α_C 为碳的活性, G_C^0 为碳的吉布斯自由能, G_C^{0g} 为石墨在标准状态下的吉布斯自由能, x_C 、 x_{Au} 分别为碳和金在溶液中的摩尔含量.

$$W_{AuC} = \Omega_{AuC} - \Omega_{NiC} - \Omega_{NiAu},$$

Ω_{AuC} 、 Ω_{NiC} 、 Ω_{NiAu} 分别为Au-C、Ni-C、Ni-Au之间的相互作用参数.

而在纯镍膜中形成镍-碳熔融体时,

$$\alpha'_C = x'_C \exp \frac{G_C^0 + \Omega_{NiC} - G_C^{0g}}{RT} \exp \left(- \frac{2x'_C \Omega_{NiC}}{RT} \right),$$

α'_C 为镍-碳溶液中碳的活性,因为金镍的不相溶性^[14], x_{Au} 远小于 x_C , $x_C \approx x'_C$, 所以

$$\frac{\alpha_C}{\alpha'_C} = \exp \frac{x_{Au} W_{AuC}}{RT}.$$

由于 Au 为非碳化物^[14], 故 $W_{Au} > 0$, 所以

$$\frac{\alpha_C}{\alpha'_C} > 1,$$

即碳在金-镍-碳溶液中的活性要高于碳在镍-碳溶液中的活性,也就是说,金的加入促进了碳在催化剂中的扩散.

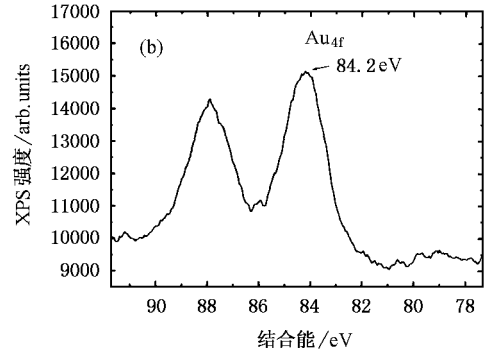
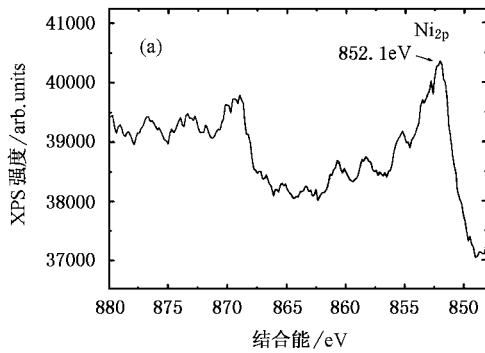


图3 (a) 500°C时 Ni 2p_{3/2} 电子的 XPS 谱 (b) 500°C时 Au 4f_{7/2} 电子的 XPS 谱

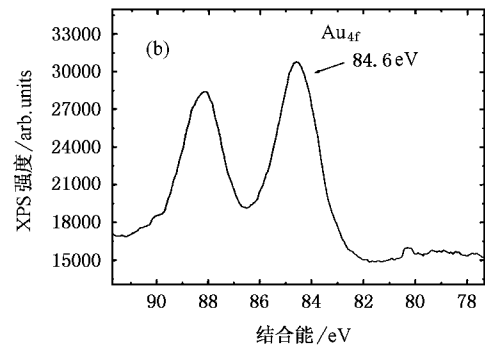
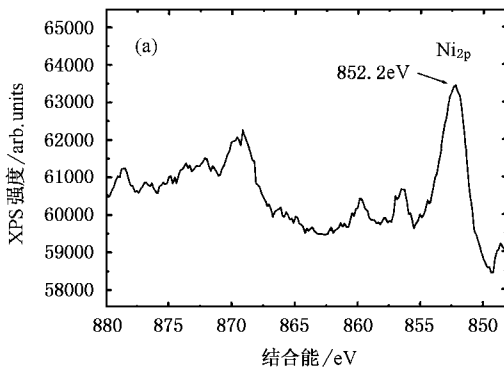


图4 (a) CNTs 刚生成时 Ni 2p_{3/2} 电子的 XPS 谱 (b) CNTs 刚生成时 Au 4f_{7/2} 电子的 XPS 谱

3.4. 金在碳纳米管制备过程中的作用

由金属膜加热过程中表面形貌的变化、能谱分析、XPS 测试结果可知,在金镍复合膜的受热过程中,膜表层金一方面受高能原子氢的刻蚀而大量消失,另一方面,在高温下与镍扩散互溶而成合金.因此,以金镍复合膜为催化剂时,镍逐步被暴露于气氛中,从而与碳接触.这一过程的存在,促使镍与碳的接触时间延长,从而更有利于镍从含碳量较少的气氛中吸收到足量的碳.这就是说,金的存在促进了镍对碳的吸收.当衬底上形成了金-镍-碳的合金熔体时,计算表明,碳在金-镍-碳合金中的活性要高于碳在镍-碳合金中的活性,这样金的存在又促进了碳在溶液中的扩散.随着温度的进一步升高,溶液中

的金相对于镍更容易受到原子氢的刻蚀.因此,这时又有一部分金被刻蚀掉,溶液中金的含量也因此而减少.金的进一步减少促进了催化剂颗粒的分立和变形,使催化剂形成更小的颗粒,溶液中的碳迅速达到饱和,因而碳纳米管长出.

从上述过程中可以看出,金的参与促进了碳在催化剂中的吸收-扩散-析出过程,使溶液中的碳更容易达到饱和.这就是说,金镍复合膜这种新型催化剂,在含碳量较低的气氛中,也可以吸收到足够的碳,来满足碳纳米管的生长.而高浓度的氢气气氛提供了大量高能原子氢,有利于对较厚的金属膜进行刻蚀,同时高 H₂ 浓度下生长的碳纳米管吸附 H 的浓度提高,有利于改善碳纳米管的性能,拓展应用领域.

4. 结 论

采用金镍复合膜为催化剂,利用 EACVD 方法,在 96% 的高氢气浓度下,实现了碳纳米管的定向生长.在碳纳米管的制备中,以金镍复合膜作催化剂表现出两方面的优势:1. 实现了高氢气浓度下碳纳米

管的制备.2. 可以将制备碳纳米管的催化剂膜的厚度相对拓宽.实验中对这种新型催化剂进行了研究,结果表明,催化剂中金的参与,促进了碳在镍中的吸收-扩散-析出过程,使碳在催化剂中更容易达到饱和.从而,与催化剂中没有金的情况相比,碳纳米管更容易长出.

- [1] Morales A M and Lieber C M 1998 *Science* **279** 208
- [2] Gudixsen M S, Wang J and Lieber C M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 4062
- [3] Yan X Q *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 454 (in Chinese) [闫小琴等 2003 物理学报 **52** 454]
- [4] Wang Y *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 314
- [5] Dong L F *et al* 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 653
- [6] Hu J *et al* 1999 *Nature* **399** 48
- [7] Saito Y *et al* 2000 *Carbon* **38** 169
- [8] Liu H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 664 (in Chinese) [刘 红等 2003 物理学报 **52** 664]
- [9] Cao A *et al* 2001 *Chem. Phys. Lett.* **335** 150
- [10] Jong W J *et al* 2002 *Diamond and Related Materials* **11** 1019
- [11] Good B *et al* 2000 *Surface Science* **454** – **456** 602
- [12] Wang B B *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1255 (in Chinese) [王必本等 2004 物理学报 **53** 1255]
- [13] Jong W J *et al* 2002 *Diamond and Related Materials* **11** 1019
- [14] Shi L 1992 *Metal thermodynamics* p357 (in Chinese) [石 霖 1992 合金热力学(北京 机械出版社) p357]

Vertically aligned carbon nanotubes grown on Au/Ni films and the role of Au in the grown process^{*}

Chen Shu-Xia¹⁾ Gu Chang-Zhi^{2)†} Wang Bi-Ben³⁾ Li Hai-Jun²⁾
Li Jun-Jie²⁾ Lu Xian-Yi¹⁾ Jin Zeng-Sun¹⁾

¹⁾ National Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

²⁾ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

³⁾ College of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

(Received 18 November 2004; revised manuscript received 16 December 2004)

Abstract

The vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) were synthesized on Au/Ni catalyst films by plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition (PE-HFCVD) method at 96% concentration of hydrogen. The growing process of CNTs on Au/Ni film was discussed. The realization of the vertically aligned CNTs grown at high hydrogen concentration can be attributed to the adoption of the Au/Ni catalyst films. The element Au promoted the diffusion of the carbon and improved the activity of carbon in catalyst. By comparing with the use of only Ni as catalyst, the Au in Au/Ni catalyst film can increase the carbon absorption, so carbon could be easily saturated in the catalyst and the vertically aligned CNTs were achieved at a high hydrogen concentration.

Keywords: Au/Ni catalyst film, high concentration hydrogen, atom hydrogen, activity of carbon

PACC: 6150C, 8115H, 6475

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613500), and National Center for Nanoscience and Technology, China.

[†]E-mail: czgu@aphy.iphy.ac.cn