

# 化学气相沉积法制备定向碳纳米管阵列

韩道丽<sup>†</sup> 赵元黎 赵海波 宋天福 梁二军

(郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2007 年 1 月 18 日收到, 2007 年 3 月 16 日收到修改稿)

以二茂铁和二甲苯分别作为催化剂和碳源, 采用一种无模板的化学气相沉积法, 使用单温炉设备, 成功地制备了高度定向的碳纳米管阵列. 分别用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和电子能量散射谱、拉曼光谱对碳纳米管阵列进行形貌观察和表征, 并研究了不同工艺参数对碳纳米管阵列形貌的影响. 结果表明: 在生长温度为 800℃, 催化剂浓度为 0.02 g/mL, 抛光硅片上容易获得高质量的定向碳纳米管阵列, 在此优化条件下生长的定向碳纳米管的平均生长速率可达 25  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

关键词: 碳纳米管, 定向, 化学气相沉积

PACC: 6148, 0720K, 6116D

## 1. 引 言

由于碳纳米管具有独特的结构和性能<sup>[1]</sup>, 因而自从被发现以来一直受到人们的关注, 特别是近几年, 定向碳纳米管因其优异的场发射性能<sup>[2,3]</sup>, 使得定向碳纳米管的制备成为世界范围内的研究热点. 目前, 制备定向碳纳米管阵列的方法有很多种<sup>[4-10]</sup>, 只有化学气相沉积法(CVD)能直接有效的制备定向碳纳米管阵列. 常见的 CVD 方法有等离子体增强 CVD(PECVD)和热 CVD(TCVD). PECVD 通过等离子体的诱导和刻蚀实现了碳纳米管的定向生长, 制备出疏密可控、垂直性好的定向碳纳米管阵列<sup>[9]</sup>. 但是, PECVD 的要求较高, 而且其腔体尺寸限制了碳纳米管阵列的面积, 不利于制备大面积的碳纳米管阵列. TCVD 大多是要通过在模板(如多孔硅、氧化铝及沸石)上沉积金属催化剂颗粒, 然后实现碳纳米管阵列的生长, 不过模板的预处理会增加制备工艺的复杂性和成本. 后来此工艺经改进, 不需要对衬底预处理, 但仍使用双温炉设备<sup>[7]</sup>. 本文报道的是实验改进了 TCVD 工艺, 不需对衬底进行特殊的预处理, 采用单温炉的加热装置, 并研究了不同工艺条件对碳纳米管阵列形貌的影响.

## 2. 实 验

采用一种无模板的 CVD 方法, 在硅衬底上制备了定向排列的多壁碳纳米管阵列. 二甲苯为碳源, 二茂铁作为催化剂, 将两者混合液超声振荡 10 min. 反应衬底置于石英舟上, 放入石英管中部恒温区. 升温过程通 Ar(60  $\text{cm}^3/\text{min}$ )作为保护气. 达到设定温度后, 通过医用注射器把前驱液滴入石英管入口处. 根据经验, 保持前驱液的下滴速度为 10 滴/min 左右. 这种速度可保证在反应室内形成合适的气体浓度, 有利于碳纳米管的正常生长. 浓度太高容易形成非晶碳, 浓度太低碳纳米管容易停止生长. 同时开通  $\text{H}_2$ (60  $\text{cm}^3/\text{min}$ )带动前驱液均匀流向石英管中部位. 此时已经气化的催化剂前驱体二茂铁在高温下分解, 释放出铁原子, 铁原子相互碰撞、团聚成纳米级的催化剂铁颗粒. 这些超细颗粒附着在衬底上的各个表面上和石英管壁上, 形成均匀的催化剂颗粒膜. 在其催化作用下, 二甲苯裂解的碳源会生成碳纳米管. 反应一段时间后, 停止前驱液的供给, 关闭  $\text{H}_2$  气, 在 Ar 气(60  $\text{cm}^3/\text{min}$ )的保护下降至室温.

使用场发射扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM), 电子能量散射谱(EDS)和拉曼光谱(Raman)等分析手段, 对制备的样品进行表征.

<sup>†</sup> E-mail: handaoli@126.com

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 裂解温度的影响

从图 1 可以看出,在 740℃ 的条件下,碳纳米管结晶碳比较多,定向性不太好,随着温度的升高结晶

碳越来越少,定向性也明显好转,但在 800℃ 时最好.管径随温度升高变化不是很大,但有下降趋势(图 2(a)),且变得更加均匀.定向碳纳米管的长度受温度影响较大,其关系曲线如图 2(b),在温度达到 800℃ 时定向碳纳米管的长度最长.

在较低温度下碳纳米管不易生长的原因可能是由

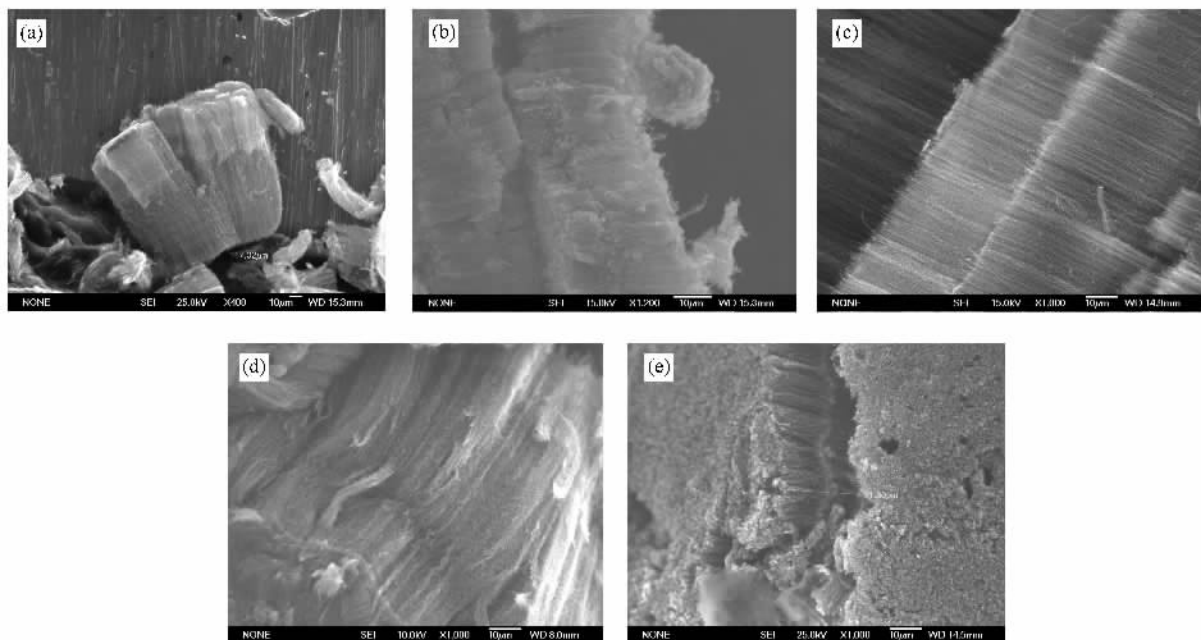


图 1 几种生长温度下的碳纳米管阵列 SEM 图 (a)740℃ (b)780℃ ;(c)800℃ ;(d)840℃ ;(e)900℃

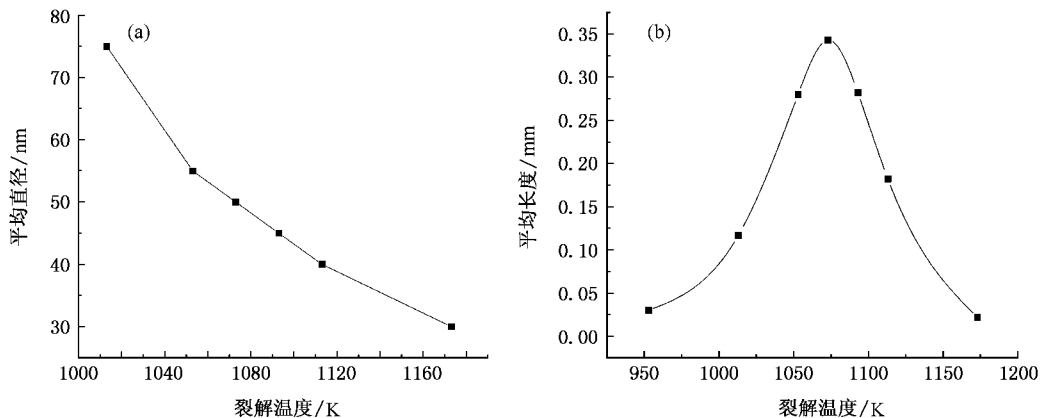


图 2 裂解温度与碳纳米管平均直径 (a) 及碳纳米管平均长度 (b) 的关系

于二甲苯的分解不够充分,导致碳源供应不足;另外,催化剂的活性也比较低,也不利于碳纳米管的生长.

#### 3.2. 催化剂浓度的影响

图 3 A 分别为裂解温度 800℃ 时几种催化剂浓度下的碳纳米管阵列的 SEM 图和催化剂浓度与碳

纳米管的尺寸关系曲线.在催化剂浓度太低时碳纳米管完全没有定向性,且管质量不好.等浓度达到 0.01 g/mL 以后定向性变好,在 0.02 g/mL 时效果最好.浓度继续升高的情况下,宏观上有不错的定向性,但是断管较多.这可能是因为催化剂浓度太低时,高温下分解出来的铁原子在反应区不能液化成

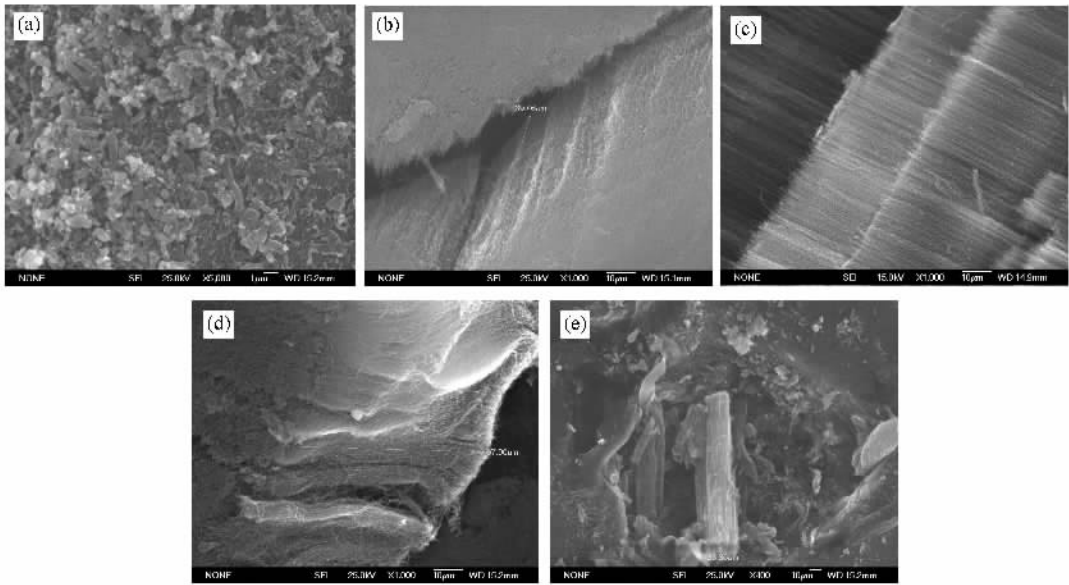


图 3 几种不同催化剂浓度下的碳纳米管阵列的 SEM 图 ( a ) 0.005 g/mL ; ( b ) 0.01 g/mL ; ( c ) 0.02 g/mL ; ( d ) 0.03 g/mL ; ( e ) 0.06 g/mL

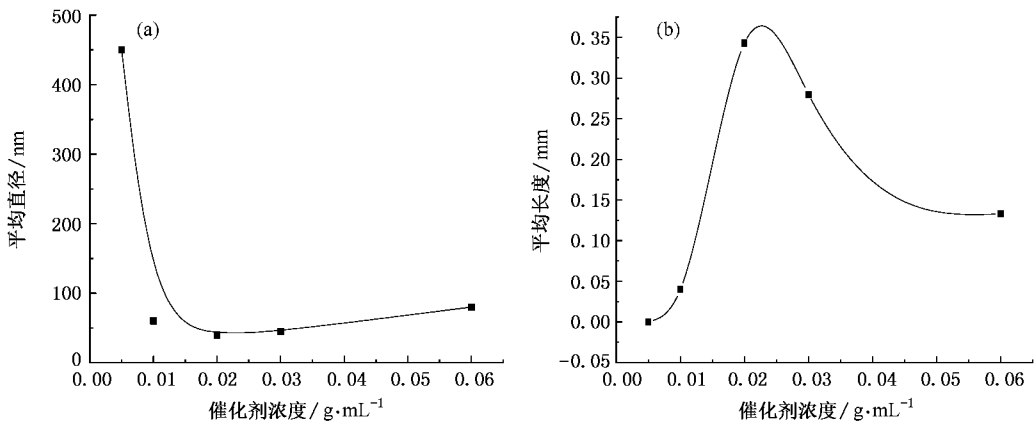


图 4 ( a ) 催化剂浓度与碳纳米管平均直径的关系曲线 ( b ) 催化剂浓度与碳纳米管平均长度的关系曲线

核 , 催化效果差 , 碳原子过剩 , 造成管径特别粗大 , 结晶碳多 ; 另一方面 , 由于催化剂密度小 , 铁原子催化剂浓度低 , 碳纳米管生长空间没有受到限制 , 本身又不能自支撑 , 所以难以定向生长 . 而浓度太高时 , 由于催化剂在高温下分解出来的铁原子密度过大 , 从而铁原子间碰撞激烈 , 碳原子容易从碳管脱落 , 不利于持续生长 .

### 3.3. 生长时间的影响

定向碳纳米管的长度与生长时间的关系曲线如图 5 ( 800 °C , 催化剂浓度 0.02 g/mL , 硅衬底 ) . 由图可知定向碳纳米管的生长速度可分为两个阶段 , 前 60 min 生长速度很快 , 可达 25 μm/min , 且随生长时

间的变化碳纳米管的长度基本上是线性增加的 . 但是 60 min 后的生长速率明显下降 . 待到 150 min 后发现石英管内已充满黑色粉末 , 硅片被埋在粉末中 , 不能获得完整的大面积定向阵列 . 图 6 为在多孔硅衬底侧面上生长 150 min 后残存的一束定向碳纳米管束的 SEM 图 , 可见定向碳纳米管束的顶端变得杂乱无章 , 且管径很不均匀 . 这可能是因为催化剂充满整个石英管空间 , 随着衬底上碳纳米管阵列的生长 , 石英管壁上碳纳米管也在以相似的速度生长 , 达到一定长的时间后 , 石英管中的空间被已生成的碳纳米管占据 , 阻碍碳源及催化剂的正常流通 , 从而影响碳纳米管的生长速度 , 破坏定向生长趋势 .

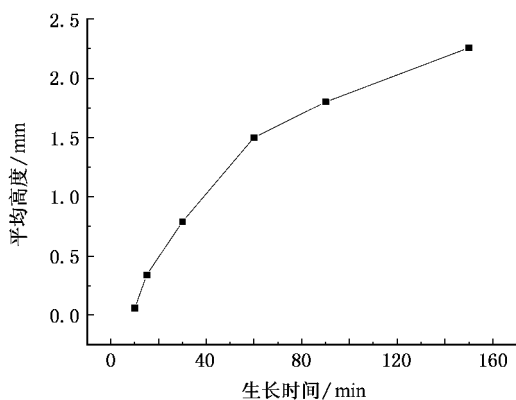


图5 生长时间与碳纳米管阵列平均高度的关系曲线

### 3.4. 基底的影响

将抛光单晶硅分割出规格为  $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$  的三块, 其中的一块用金刚砂打磨  $10\text{ min}$ , 一块采用文献 [11] 所报道的方法制备成多孔硅. 把所有硅衬底和不锈钢 ( $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ ) 一起在丙酮中超声清洗,

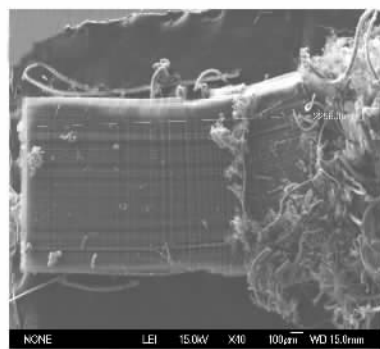


图6 生长 150 min 后的定向碳纳米管束 SEM 图

晾干备用.

图 7 是上述四种不同衬底上样品的 SEM 图, 可见钢片上的碳纳米管不能定向生长, 且结晶碳较多, 管径不均匀. 硅衬底上都能很好的实现碳纳米管的定向生长, 但相比之下, 抛光硅上的定向性更好, 管径更直、更均匀, 经砂磨的硅衬底次之, 多孔硅又次之. 这是由于平整的衬底表面有利于形成碳纳米管

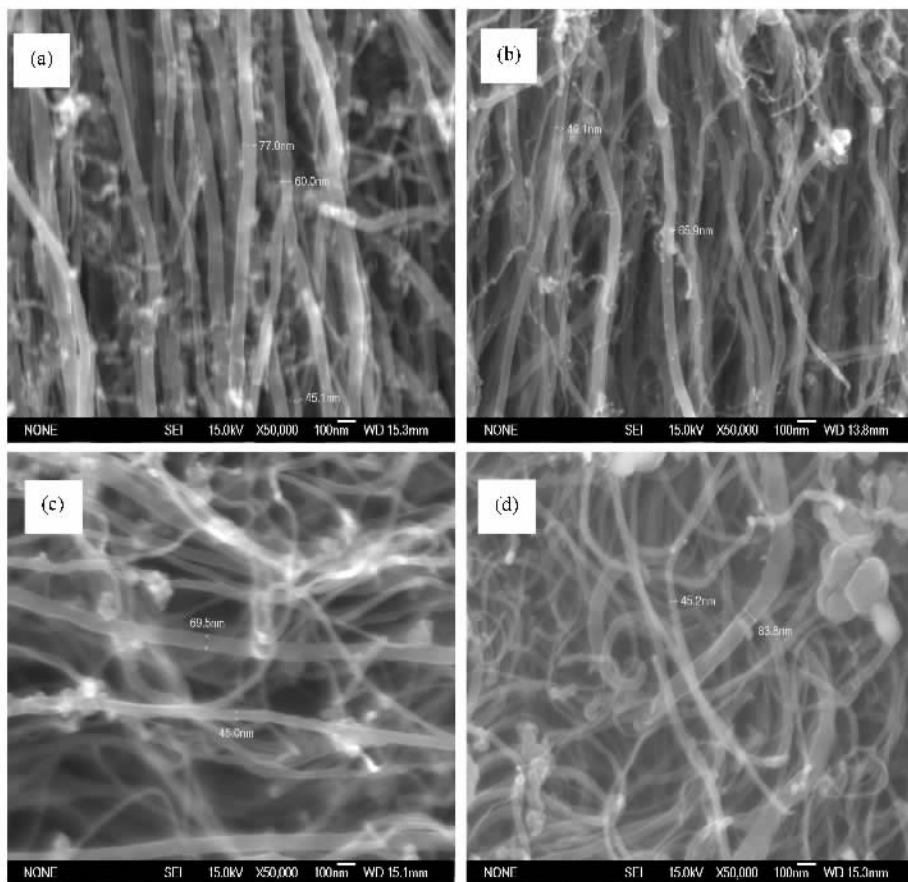


图7 几种衬底上生长的定向碳纳米管 SEM 图 (a)抛光硅片衬底 (b)经砂磨的硅衬底 (c)多孔硅衬底 (d)不锈钢片衬底

阵列<sup>[12]</sup>.

### 3.5. 优化条件下生长的定向碳纳米管

综合以上实验分析,得到生长定向碳纳米管阵列的优化条件:裂解温度 800℃,催化剂浓度 0.02 g/mL,抛光硅作为衬底.图 8 为该优化条件下生长 60 min 后得到的碳纳米管阵列的低倍 SEM 图像,可见在硅衬底的各个表面上均覆盖着一层碳纳米管膜,膜中的碳纳米管垂直于基底表面方向生长,形成定向碳纳米管阵列.从图 8 可以看出该样品具有高度的定向性,管身平直,管径分布均匀,管长可达 1.22 mm,很容易从衬底上剥离下来而不破坏其定向性(图 8(a)).并且表面杂质也很少,只是表面的碳纳米管分布杂乱无章(图 8(c)).这其实是前驱液停

止供给之后,在石英管中的少量残存部分继续分解产生的,但是由于量少,碳纳米管生长密度小,相互之间失去支撑而不能定向.定向碳纳米管阵列的根部定向性好,且很纯净(图 8(d)).衬底侧壁生长的碳纳米管束很明显存在几处断层(图 8(a),8(b)).这是由于在碳纳米管生长的过程中,前驱液的供给是手控的,流速不太均匀造成的.当前驱液供给不足时,碳原子供应出现了暂时中断,纳米管的顶端封闭,生长中断,形成一个平面.而二甲苯再次下滴,碳原子和铁颗粒就在上一个平面重新开始生长,形成又一个层面,从而形成断层.对图 8(b)样品部位进行 EDS 分析,结果表明,碳纳米管主要成分是 C,含有少量的 Fe,两者的质量比约为 91.12:8.88,说明碳纳米管的纯度很高.

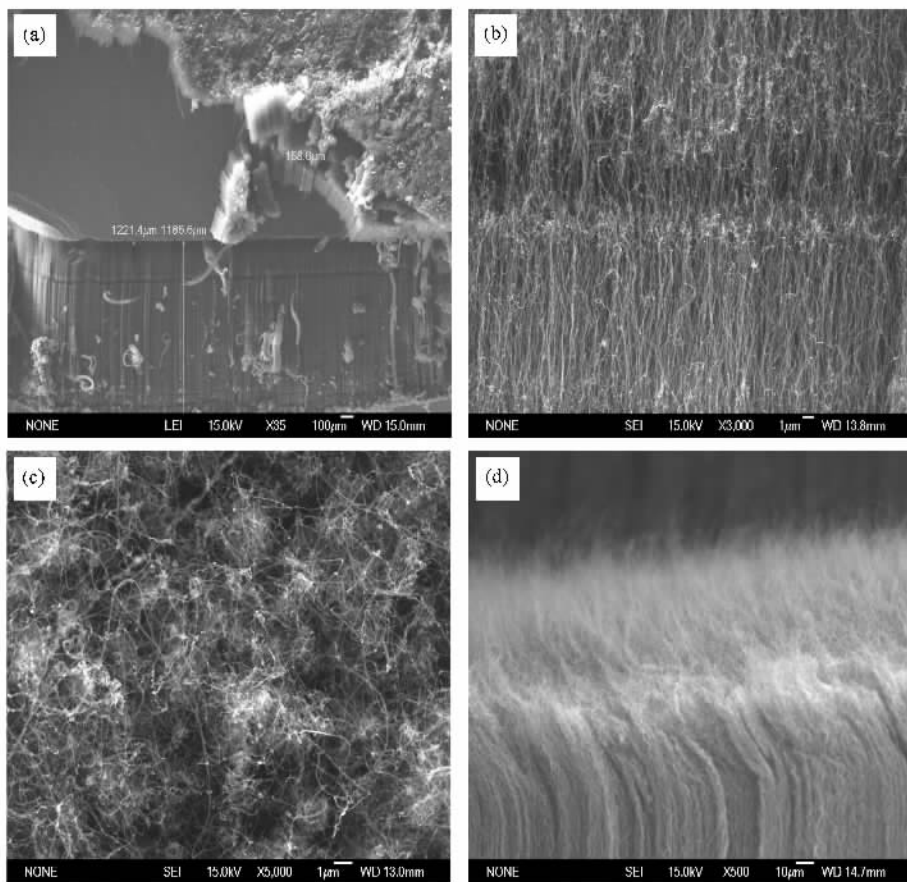


图 8 优化条件下的碳纳米管阵列的 SEM 图像 (a)硅片上表面经机械剥落后的碳纳米管阵列 (b)硅片侧表面上断层生长的碳纳米管阵列 (c)定向碳纳米管阵列顶端;(d)定向碳纳米管阵列根部

从图 9 中的 TEM 图像可以看出,碳纳米管为多层结构,管身平直,直径分布均匀,杂质很少,且有竹节状结构.

图 10 为优化条件生长 60 min 后得到的碳纳米管样品的拉曼光谱.在  $1350\text{ cm}^{-1}$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近

的拉曼通带常被称为 D 峰和 G 峰. D 峰和 G 峰积分强度比  $I_D/I_G$  可以反映碳纳米管的有序度和完整性<sup>[13]</sup>,  $I_D/I_G$  越低说明该碳纳米管的石墨化程度越好,无定形碳等杂质越少.另外, D 峰和 G 峰的红移程度还能反映碳纳米管阵列的准直性和一致性,

红移越多, 碳纳米管的一致性、准直性越好<sup>[13]</sup>. 对图 10 中的拉曼峰进行 Lorentzian 拟合, 得到  $I_D/I_G =$

0.461, 且 D 峰红移近 7 个波数, 说明定向碳纳米管阵列的质量很高.

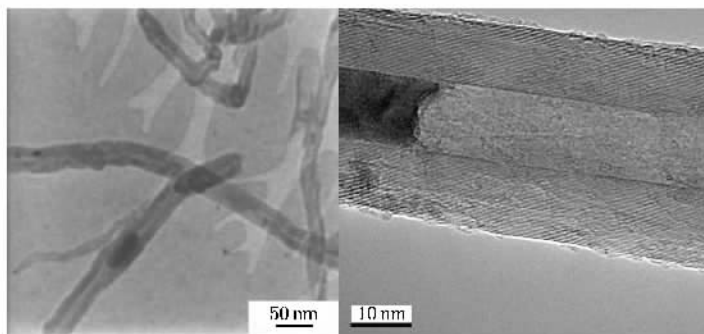


图 9 优化条件下的碳纳米管 TEM 图像

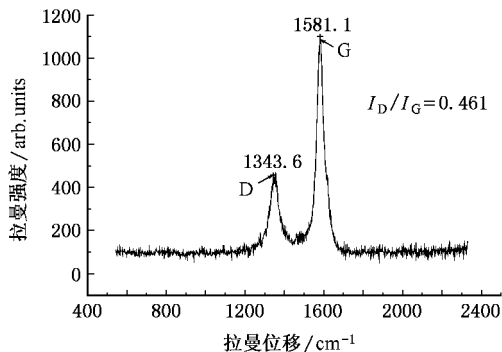


图 10 优化条件下的碳纳米管的拉曼光谱

## 4. 结 论

通过催化热解二甲苯, 生长出了高度定向的碳纳米管阵列. 并通过 SEM, TEM 和拉曼光谱仪等手段, 对不同工艺参数下生长的碳纳米管阵列进行观察和研究. 结果表明, 在温度 800℃, 催化剂浓度 0.02 g/mL, 时间小于 60 min 的情况下, 抛光硅衬底上较容易生长定向的碳纳米管. 此条件下得到的定向碳纳米管具有很高的生长密度, 极低的杂质含量和较快的生长速度. 反应结束以后, 我们在石英管和硅片的表面都收集到大量成簇的定向碳纳米管束. 可见, 碳纳米管的定向生长是在高密度生长情况下, 相邻管子之间相互挤压支撑以及彼此之间的范德华力相互吸引产生的.

- [1] Popov V N 2004 *Mater. Sci. Engin.* R **43** 61
- [2] Song J H, Zhang G M, Zhang Z X, Sun M Y, Xue Z Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4392 (in Chinese) [宋教花、张耿民、张兆祥、孙明岩、薛增泉 2004 物理学报 **53** 4392]
- [3] Sveningsson M, Morjan R E, Nerushev O, Campbell E E B 2004 *Carbon* **42** 1165
- [4] Pan C X, Bao Q L 2002 *J. Mater. Lett.* **21** 1927
- [5] Srivastava A, Srivastava A K, Srivastava O N 2001 *Carbon* **39** 201
- [6] Dou X Y, Zhou Z P, Tan P H, Zhou J J, Song L, Sun L F, Jiang P, Liu L F, Zhao X W, Luo S D, Zhang Z X, Liu D F, Wang J X, Gao Y, Zhou W Y, Wang G 2005 *Chin. Phys.* **14** 2068
- [7] Bai X D, Li D, Wang Y, Liang J 2005 *Tsinghua Science and Technology* **10** 729
- [8] Terrado E, Redrado M, Munoz E, Maser W K, Benito A M, Martínez M T 2006 *Diamond Relat. Mater.* **15** 1059
- [9] Li D C, Dai L M, Huang S M, Mau Albert W H, Wang Z L 2000 *Chem. Phys. Lett.* **316** 349
- [10] Cao Z L, Wang J N, Ding D Y, Dai J H, Yu F 2003 *New Carbon Materials* **18** 48
- [11] Zhang Y H, Li X J, Zheng L, Lei Z, Qian W C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1710
- [12] Cao P J, Gu Y S, Liu F, Liu H W, Zhang Q F, Wang Y G, Gao H J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0854 (in Chinese) [曹培江、顾有松、刘飞、刘虹雯、张琦锋、王岩国、高鸿钧 2004 物理学报 **53** 0854]
- [13] Zheng R Y, Cheng G A, Zhao Y, Liu H P 2006 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **26** 1071 (in Chinese) [郑瑞延、程国安、赵勇、刘华平 2006 光谱学与光谱分析 **26** 1071]

# Growth of well-aligned carbon nanotubes arrays by chemical vapor deposition

Han Dao-Li<sup>†</sup> Zhao Yuan-Li Zhao Hai-Bo Song Tian-Fu Liang Er-Jun

( School of Physical Science and Engineering , Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education ,  
Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China )

( Received 18 January 2007 ; revised manuscript received 16 March 2007 )

## Abstract

A non-template CVD method was used to synthesize well-aligned carbon nanotube ( ACNT ) arrays. Ferrocene was used as a catalyst , xylene as the carbon source. This process carried out in a single-furnace system. The products were characterized by Scanning Electron Microscopy ( SEM ) , Transmission Electron Microscopy ( TEM ) , Energy Dispersive Spectrometry ( EDS ) and Raman Spectroscopy. The effects of process parameters on ACNT arrays growth were also investigated. The results show that well-aligned carbon nanotubes can be easily grown on polished silicon substrate at 800°C with catalyst concentration of 0.02 mg/L. Under the above conditions the rate of growth of ACNT arrays can reach 25  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

**Keywords** : carbon nanotubes , aligned , chemical vapor deposition

**PACC** : 6148 , 0720K , 6116D

<sup>†</sup> E-mail : handaoli@126.com