

石墨基底上垂直生长碳纳米管为芯的碳锥结构^{*}

张 奚中和 薛增泉

(北京大学信息科学技术学院 纳米器件物理化学教育部重点实验室, 北京 100871)

(2006 年 12 月 20 日收到 2007 年 6 月 5 日收到修改稿)

采用一种改进的化学气相沉积方法, 成功地在石墨基底上自组装生长出以碳锥为支撑的、碳纳米管为芯的新型功能材料. 该结构的材料可以用作扫描电子显微镜探针和场发射电子显微镜的针尖. 利用电子显微镜研究了不同合成条件对该碳纳米管与碳锥结构生长的影响, 给出了最优生长条件, 并讨论了生长机制.

关键词: 碳锥, 碳纳米管, 化学气相沉积, 场发射

PACC: 6148, 8115H

1. 引 言

碳纳米管具有良好的力学和电学特性, 适合用作场电子发射材料^[1]. 国内外很多学者研究了碳纳米管膜或阵列作为平板显示器电子源的场发射特性^[2]以及单根碳纳米管作为电子源的场发射特性^[3,4]. 三星公司的研究小组开发出了基于碳纳米管的平板显示器^[5], 新加坡的一个小组也开发出了基于碳纳米管的 X 射线管^[6]. 构造单根碳纳米管场发射器件, 碳管必须被置于合适的小尺寸基底之上, 要求基底能够提供稳定的力学支撑和良好的电学接触. 在研究中, 常用的方法是利用微操纵系统将碳纳米管附着在金属针尖上, 已有的工作多是通过二次组装方法形成的, 即先利用化学气相沉积、弧光放电或者激光蒸发方法制备碳纳米管, 经过提纯、分离后, 依靠范德华力、胶粘等方法将单根碳管组装到金属针尖上, 从而构成单根的碳纳米管场发射结构^[7,8]. 这种装配结构通常并不牢固, 且存在较大的电接触势垒, 当电流通过时会有大的焦耳热产生, 极大影响场发射器件的稳定性和耐用性. 另一方面, 碳纳米管具有很大的长径比, 与作为电子库的金属针尖过渡尺寸相差较大, 其横向和纵向的振动将对场发射产生影响. 本文在构造此类器件方面做了一些探索, 成功地在石墨基底上垂直生长以碳纳米管为芯的碳锥结构材料, 该结构有助于减小界面位垒和

增加发射体的稳定性. 纳米碳锥是一种优秀的场发射材料, Merkulov 小组^[9]报道了一系列研究结果. 与已有的碳锥结构不同, 本文研究的是一种新的碳锥结构, 其芯及尖端是具有优异电子场发射特性的碳纳米管. 此外, 这种结构的碳材料也可以用作扫描隧道显微镜的探针.

2. 实 验

实验采用一种改进的化学气相沉积方法^[10], 反应设备包括气路系统、供电系统、样品室及真空系统, 如图 1(a)所示. 其中圆柱型样品室的截面如图 1(b)所示, 在其侧边上分别有两根贯串于腔室内外的可旋进的电极杆、反应气体通路及观察窗. 两根相对的旋进杆, 前端均连接由北京三页碳素有限公司生产的光谱纯石墨棒. 该石墨棒呈圆锥状, 尖端直径为 2 mm、底端直径为 4 mm, 总长 20 mm, 作为电极的两石墨棒相互紧密接触, 以避免加电后产生放电. 当有电流通过两石墨电极时, 由于两接触点存在较大的接触电阻, 于是在接触点产生大量焦耳热, 使石墨电极的温度迅速升高, 升温速度可达几百摄氏度每秒. 样品室中的甲烷气体在高温的石墨表面裂解, 产生碳原子. 实验中的石墨棒不仅作为电极, 同样也作为产物生长的基底, 复合碳纳米管的碳锥垂直生长于其上.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60771004)、国家重点基础研究发展规划(批准号: 2006CB932402)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA05Z107)资助的课题.

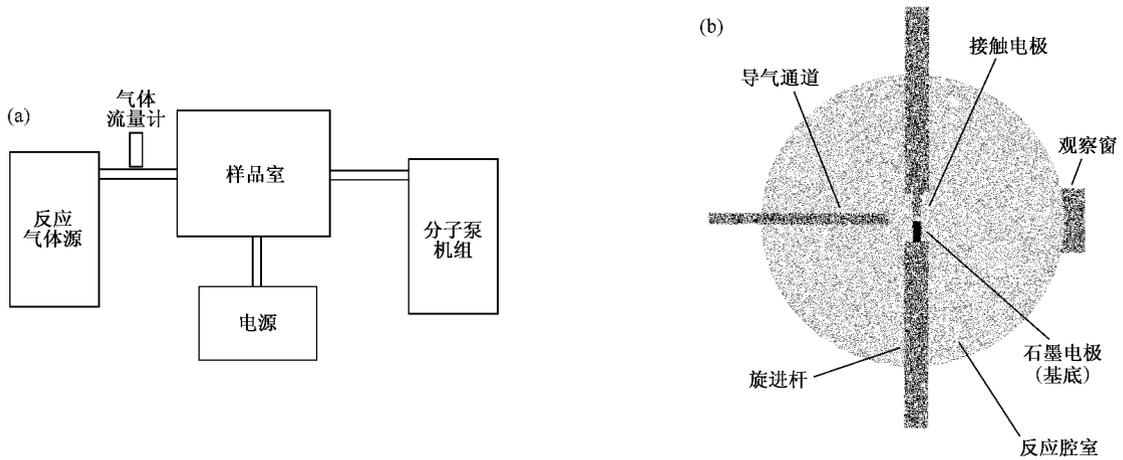


图 1 制备装置示意图 (a)制备碳锥新结构的实验装置 (b)样品室截面图

实验所采用的化学气相沉积方法,包括以下几个步骤:(1)制备之前,石墨棒经去离子水、分析纯酒精溶液超声清洗。(2)在石墨棒尖端蒸镀金属镍的催化剂,催化剂粒子直径主要分布在 20—40 nm 范围

内,高度在 20 nm 左右。将石墨棒置于反应室。(3)封闭样品室,利用真空系统去除样品室中的空气,充入甲烷和氢气,分压比为 1:1,达到 0.02 MPa 的反应压强,维持恒定的气体流量,氢气流量为 60 ml/min,甲

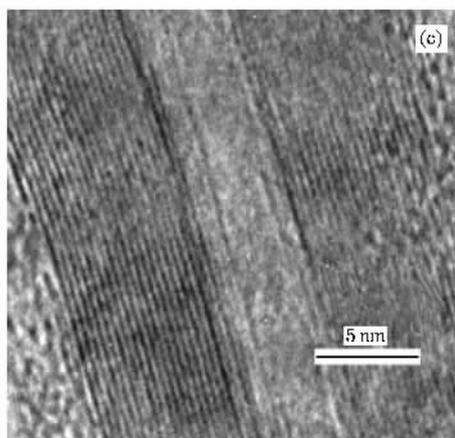
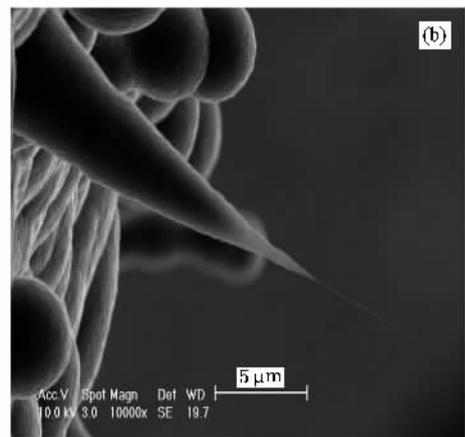
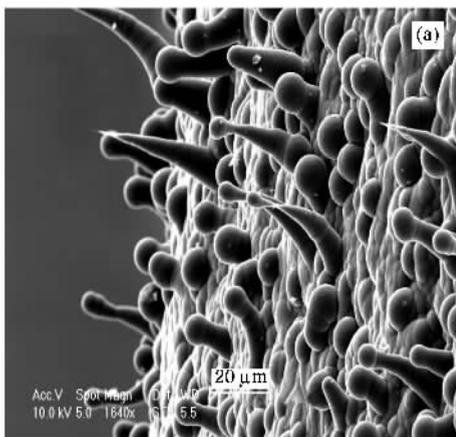


图 2 碳纤维和碳纳米管复合结构的 SEM 图像 (a)石墨基底上生长的碳锥 SEM 图像 (b)以碳纳米管为针尖的碳锥 SEM 图像 (c)多壁碳纳米管管壁的 HRTEM 图像

烷流量为 30 ml/min。(4)在两电极上加电流,由于两电极间的接触电阻产生焦耳热,当石墨基底温度升到 2000 °C 时,维持此电流 60 s。(5)断电结束反应,继续通入氢气保护,冷却至室温。使用 Tecnai XL30 SFEF 型扫描电子显微镜 (SEM) 及 Tecnai G20 型透射电子显微镜,对制备的样品进行了观察和研究。

3. 结果及讨论

采用改进的化学气相沉积方法制备得到的典型样品如图 2 所示。碳锥垂直生长于石墨基底上,其尖端有长而直的碳纳米管从其轴心探出,形成针尖结构(图 2(b)),高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像如图 2(c) 所示,样品的尖端是典型的多壁碳纳米管。

以碳纳米管为芯的碳锥,其生长可以分为两个阶段^[11]。起始阶段是催化剂粒子与碳原子形成共熔液滴,碳原子达到饱和后析出,形成碳纳米管。接着,粒子周围的大量碳原子,在析出的碳纳米管的外表面沉积并包裹,最终形成碳锥结构。实验进一步考察了各制备条件对碳纳米管起始成核的影响。

为在相同反应条件下比较催化剂对成核的影响,我们仅在石墨基底的一侧表面蒸镀了镍粒子,经 1800 °C 反应后,可以发现,有催化剂粒子的下半表面有大量碳锥形成,而无催化剂粒子的上半部则无任何垂直生长物,见图 3(a)。由此可知,镍催化剂粒子的引入对生长的成核有极明显的增强作用。

温度是形成以碳纳米管为芯的碳锥的另一个决

定性条件。当我们将镀有催化剂镍的石墨基底在 1300 °C 进行反应后,在石墨表面的鳞片上垂直生长出大量的纳米碳锥(图 3(b)),其直径在 10 nm 左右,长度在 100—500 nm 不等。这表明催化剂粒子尽管提供了更多的成核,产生大量垂直生长的纳米碳锥,但未能形成如前所述的以碳纳米管为芯的碳锥。当反应温度达到 1500 °C 时,反应基底表面除半球形小丘覆层外,未见任何纤维状的突起。大量的半球状小丘的出现说明反应中碳原子的数量有了明显增加,但缺乏垂直生长的起始纤维,未能形成碳锥。当反应温度为 1800 °C 左右时,生成如图 2 所示的以碳纳米管为芯的碳锥。反应温度高于 2500 °C 时,反应产物类似于 1500 °C 时的状况。考虑到碳纳米管的形成机理^[6] 在本实验中,1800 °C 左右是碳纳米管为芯成核生长的最适宜温度,而且能够产生足够的碳原子进一步沉积形成新型碳锥。

使用氩气代替氢气作为反应气体时,同样也只在 1800 °C 左右(其他条件相同)才有大量碳纤维形成^[10],得到的是圆柱状纤维。使用 SEM 中的微探针截断碳锥可以发现:氢气下生长的碳锥中,碳纳米管位于碳锥的轴心位置(图 4(a));而在氩气环境下生长的碳锥,内部轴心处并无碳纳米管(图 4(b))。氢气的还原作用是形成锥状形貌的重要因素^[12],可能也是促使碳纳米管芯成核生长的重要原因。

另外,我们也考察了反应压强、气体流量等条件对产物的影响。相对于催化剂、温度和氢气环境,这些条件对以碳纳米管为芯的碳锥形成的影响相对较小。当然,进一步提高产率和最优结构,仍需要对生长工艺作进一步的实验研究。

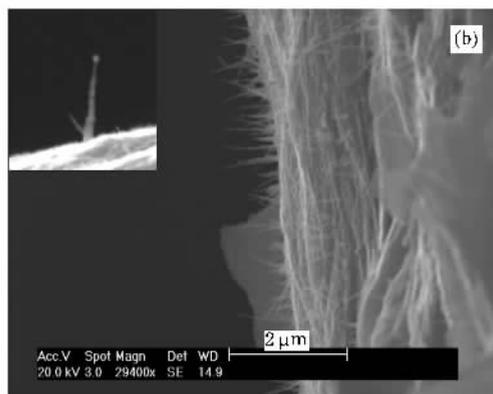
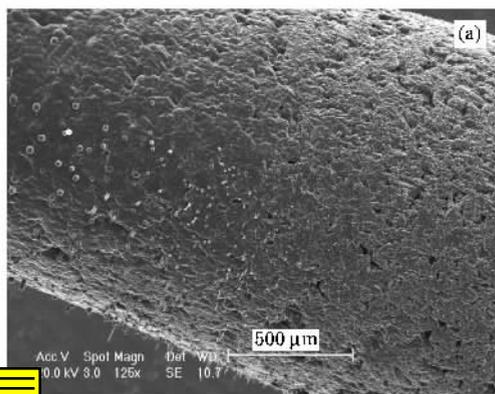


图 3 碳纤维的 SEM 图像 (a) 一边有催化剂粒子、一边无催化剂粒子的同一基底反应后的图像 (b) 镀有催化剂的基底, 1300 °C 进行反应后的图像, 内插图为该基底上的单个纳米碳锥放大图

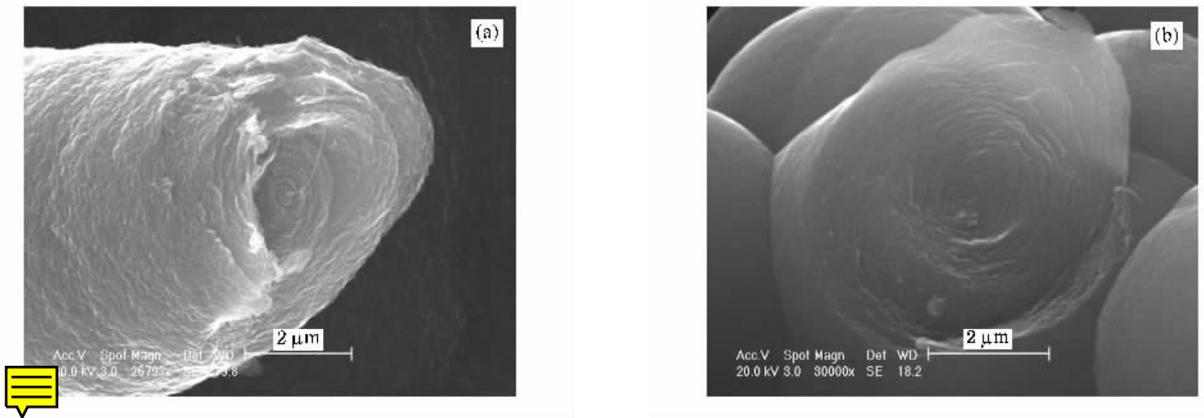


图4 碳纤维截面的 SEM 图像 (a)氩气下生成的碳锥“芯”处有碳管(横截面 SEM 图像) (b)氩气下生成的碳纤维(无碳管芯)横截面 SEM 图像

4. 结 论

通过改进的化学气相沉积方法,成功地在石墨基底上垂直生长出以碳纳米管为“芯”的碳锥新结构材料.催化剂粒子、温度和氢气三个条件对该材料的生长影响显著.催化剂粒子的引入极大地增加了碳

锥的碳纳米管芯的成核率.温度不仅决定了裂解反应所能提供碳原子的密度,而且对碳锥中碳纳米管芯的成核生长作用明显,实验表明1800℃左右是最优的反应温度.

感谢肖桂里老师设计搭建了反应系统,感谢张耿民教授对本文工作的建议和指导.

- [1] Saito Y , Uemura S 2000 *Carbon* **38** 169
- [2] Wang Q H , Setlur A A , Lauerhaas J M , Dai J Y , Seeling E W , Chang R P H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2912
- [3] Rinzler A G , Hafner J H , Nikolaev P , Lou L , Kim S G , Tomanek D , Nordlander P , Colbert D T , Smalley R E 1995 *Science* **269** 1550
- [4] de Jonge N , Allieux M , Doytcheva M , Kaiser M , Teo K B K , Lacerda R G , Milne W I 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1607
- [5] Chung D S , Park S H , Lee H W , Choi J H , Cha S N , Kim J W , Jang J E , Min K W , Cho S H , Yoon M J , Lee J S , Lee C K , Yoo J H , Kim J M , Jung J E , Jin Y W , Park Y J , You J B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4045
- [6] Zhang Y B , Lau S P , Huang L , Tanemura M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 123115
- [7] de Jonge N , Lamy Y , Schoots K , Oosterkamp T H 2002 *Nature* **420** 393
- [8] Wang Z L , Poncharal P , de Heer W A 2000 *Microsc. Microanal.* **6** 224
- [9] Melechko A V , Merkulov V I , McKnight T E , Guillorn M A , Klein K L , Lowndes D H , Simpson M L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 041
- [10] Ajayan P M , Nugent J M , Siegel R W , Wei B , Kohler-Redlich P 2000 *Nature* **404** 6775
- [11] Chung D D L 1994 *Carbon Fiber Composites* (Boston : Butterworth-Heinemann) p40
- [12] Merkulov V I , Guillorn M A , Lowndes D H , Simpson M L , Voelkl E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1178

Vertical growth of conical carbon cone with carbon nanotube core on graphite substrate^{*}

Zhang Wei Xi Zhong-He Xue Zeng-Quan

(*Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices of Ministry of Education ,
School of Electronics Engineering and Computer Science , Peking University , Beijing 100871 , China*)

(Received 20 December 2006 ; revised manuscript received 5 June 2007)

Abstract

Using the chemical vapor deposition method , a structure of carbon cones was vertically grown on graphite substrate , where a carbon nanotube was synthesized as the core of the carbon cone and protruded out at the carbon cone 's tip . This structure can serve as a field emission device or a probe of scanning probe microscope . With the help of the electron microscope , the optimum growth conditions were determined , and the growth mechanism was discussed .

Keywords : carbon cone , carbon nanotubes , chemical vapor deposition , field emission

PACC : 6148 , 8115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771004) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB932402) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2006AA05Z107) .