

# 碳纳米片-碳纳米管复合材料的一步合成及其场发射性质研究\*

胡小颖<sup>1)2)</sup> 王淑敏<sup>1)</sup> 裴艳慧<sup>1)</sup> 田宏伟<sup>1)†</sup> 朱品文<sup>3)</sup>

1) (吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

2) (长春大学理学院, 长春 130022)

3) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2012年8月16日收到; 2012年8月31日收到修改稿)

利用等离子体化学气相沉积技术, 在引入 Ti 过渡层后的 Co 膜表面一步制备出碳纳米片-碳纳米管复合材料, 研究了 Co 膜厚度对复合材料形貌及场发射性质的影响. 当 Co 薄膜厚度为 11 nm 时, 得到了垂直基片定向生长的碳纳米管和碳纳米片复合物, 此时, 碳纳米片分布在碳纳米管的管壁上和管的顶端, 样品的场发射性能最佳.

**关键词:** 碳纳米片, 碳纳米管, 化学气相沉积, 场发射

**PACS:** 81.15.Gh, 88.30.rh, 79.70.+q, 68.37.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.62.038101

## 1 引言

石墨烯基纳米材料具有高电导率、高热导率以及超高的理论比表面积<sup>[1]</sup>, 成为材料科学和凝聚态物理等领域的研究热点<sup>[2-6]</sup>. 而碳纳米管独特的管道结构导致其具有非凡的力学和电学性质, 因而受到人们的广泛关注<sup>[7]</sup>. 目前, 已有研究表明, 碳纳米片-碳纳米管复合材料 (carbon nano sheets-carbon nanotubes, CNS-CNT) 在透明导电薄膜<sup>[8]</sup>、电池的复合物电极<sup>[9]</sup> 以及场发射<sup>[10]</sup> 等方面具有广泛的应用前景. 有关 CNS-CNT 复合材料的报道非常多, 但大部分的制备方法是将碳纳米片和碳纳米管直接混合而获得 CNS-CNT 复合材料, 而一步合成 CNS-CNT 复合材料的报道很少. Zhu 等<sup>[7]</sup> 使用化学气相沉积方法, 使用 MgO 和 Fe/MgO 混合物做催化剂, 一步合成了石墨烯-碳纳米管复合材料. Deng 等<sup>[10]</sup> 使用射频氢等离子体溅射沉积的方法在先制备好的碳纳米管上面生长石墨烯, 并研究了复合材料的场发射性能.

在我们的前期工作中, 曾利用等离子体增强化学气相沉积技术 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 在 Co 薄膜表面制备了碳纳米片<sup>[11]</sup>, 并研究了 Co 薄膜厚度对碳纳米片形貌、结构及场发射性能的影响. Co 作为常用的催化剂可催化碳纳米管的生长, 但是 Co 可能扩散到硅基底中形成硅化物从而降低催化活性<sup>[12]</sup>, 导致碳纳米管的产量下降或者不能生长. 在我们前期的实验中, 由于 Co 的催化活性较差导致制备出的产物是碳纳米片, 如果采用某种方法能够增加 Co 的催化活性, 有可能先生长碳纳米管, 再生长碳纳米片, 达到一步合成复合材料的目的. 为了增加催化剂的活性, 人们用 NiN, Cr, Al, Ti, W, Mo 等作为过渡层<sup>[13,14]</sup> 来达到这个目的. 这些过渡层金属需要满足如下要求: (i) 金属必须与基片和催化剂都有较好的黏附力; (ii) 催化剂金属和基片在过渡层金属中的迁移率要小; (iii) 过渡层金属应有较好的热稳定性和较低的电阻. 在 Pd, Pt, Cu, Au, Ti 等常见的过渡层材料中, Ti 具有最低的接触电阻<sup>[15]</sup>, 其功函数为 4.3 eV, 与碳材料功函数 5.0 eV 接近. 此外 Ti 具

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51002061, 51202017)、吉林省自然科学基金 (批准号: 201115019, 201215104) 和吉林大学超硬材料国家重点实验室开放基金 (批准号: 201215, 201110) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: tianhw@jlu.edu.cn

有高的机械稳定性从而有利于场发射性能的测定. 因此本文选取 Ti 作为过渡层来增加 Co 薄膜的催化活性.

本文利用 PECVD 技术, 首次采用 Ti 为过渡层金属, 开发出了一种更简便的一步合成 CNS-CNT 复合材料的方法, 系统地研究了过渡层及催化剂厚度对 CNS-CNT 复合物的制备和场发射性能的影响.

## 2 实验

### 2.1 Ti/Co 薄膜的制备

Ti 过渡层和 Co 薄膜采用 DPS-III 型超高真空多靶磁控溅射沉积薄膜系统制备, 基础真空为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa. 使用单晶 Si(100) 为衬底, 反应时 Ar 气流量 60 sccm, 溅射压强为 0.5 Pa, 功率为 120 W, 溅射电流 0.1 A, Ti 过渡层的制备时间为 120 s, 厚度为 20 nm, Co 薄膜的制备时间分别为 10, 40, 60, 120 s, 厚度分别为 1, 3.7, 5.5, 11 nm.

### 2.2 CNS-CNT 复合材料的制备

PECVD 设备制备碳纳米材料条件为基础真空 10 Pa, 反应温度 800 °C, 反应气体为 CH<sub>4</sub> 和 Ar, CH<sub>4</sub> 流量为 70 sccm, Ar 流量为 15 sccm, 反应时真空室内压强保持在 800 Pa, 射频功率为 200 W, 反应时间为 36 min.

### 2.3 CNS-CNT 复合材料的表征

对所制备的碳纳米材料采用扫描电镜 (SEM)、拉曼光谱 (Raman) 以及场发射测试系统对其进行表征. SEM 型号为 JSM-6700F, 由日本电子研发生产. Raman 光谱表征采用的是激发波长为 514.5 nm 的 Renishaw-invia 拉曼光谱仪. 激发源为 Ar<sup>+</sup> 离子, 扫描范围为 1000—2000 cm<sup>-1</sup>. 场发射测试系统是由中国科学院沈阳科学仪器研制中心开发生产, 由控制面板和场发射测试装置两部分组成, 其中控制面板可以显示测试室压强, 并可以调节加在阴阳极的电压 (量程为 0—5000 V). 所有样品的场发射性能测试是在压强为  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 的环境下进行的. 性能测试实验中, 阳极选用导电玻璃 (ITO), 生长了碳纳米材料的硅基底固定在铜柱上作为阴极. 阳极和阴极之间用两根直径为 330 μm 粗的聚四氟乙烯来间隔, 样品的发射区域大小为  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>. 随着

两端电极电压不断增加, 会有电流流向 ITO 电极, 与此同时, 详细记录电压、电流变化.

## 3 结果与讨论

首先, 我们对制备的样品进行了 SEM 表征, 其表面形貌如图 1 所示. 当 Co 薄膜厚度为 1 nm 时, 产物为碳的无定形结构, 如图 1(a) 所示. 这可能是由于此时 Co 薄膜较薄, Ti 过渡层扩散进入 Co 薄膜形成无定形结构, 在高温下等离子体刻蚀薄膜表面导致 Ti/Co-Si 溶胀所致. 当 Co 薄膜厚度增加至 3.7 nm 时, CH<sub>4</sub> 在 Ti/Co 薄膜表面分解, 生长成碳纳米管与碳纳米鳞片的复合物. 从图 1(b) 可以看出, 碳纳米管的定向性并不太好, 碳纳米鳞片分布在管壁和顶端. 图 1(c) 中 Co 薄膜厚度为 5.5 nm, 从中可以清楚地看到分布在管壁和顶端的碳纳米片, 此时碳纳米管仍是杂乱无章的. 当 Co 膜厚度增加至 11 nm 时 (如图 1(d)), Co 薄膜表面的碳纳米管垂直定向生长, 并且大部分碳纳米片分布在纳米管的顶端, 碳纳米管高度大约为 3.5 μm 左右. 这说明此时 Co 纳米粒子的催化性能非常好, 碳纳米管具有非常快的生长速率, 使得碳纳米片来不及在其管壁上形核长大. 以上分析说明, Ti 过渡层的引入阻碍了 Co 向基片的扩散, 提高了 Co 纳米粒子的催化性能. 我们提出的 CNS-CNT 复合物生长机制为: 在生长初期, 由于 Co 的催化活性很高, 在充足的碳源供给下, 非常有利于碳纳米管的生长, 当碳纳米管生长到一定高度后, Co 的催化活性降低, 同时等离子体会对碳纳米管产生刻蚀作用, 使碳纳米管壁产生缺陷, 进而导致碳纳米片在碳纳米管壁的缺陷处形核生长.

拉曼光谱常常被用来表征碳材料的结晶性, 因而, 我们对制备出的碳纳米材料进行了拉曼表征, 样品的拉曼光谱如图 2 所示. 在样品的一级拉曼光谱中, 分别在 1353 cm<sup>-1</sup> 处和 1590 cm<sup>-1</sup> 处出现缺陷诱导的 D 峰和对应于石墨平面 E<sub>2g</sub> 振动模式的 G 峰. G 峰通常位于 1583 cm<sup>-1</sup> 处, 我们所制备样品的 G 峰均向更高波数移动, 这说明碳纳米管和碳纳米片的复合物中存在纳米晶石墨和微晶碳团簇. D 峰和 G 峰的强度比常用来表征碳材料的质量. 四个样品 D 峰和 G 峰的强度比由上到下分别为 1.187, 1.193, 1.103, 1.108, 比值均超过 1. 这是由于在平面上出现了二维无序结构, 说明样品中的缺陷较多.

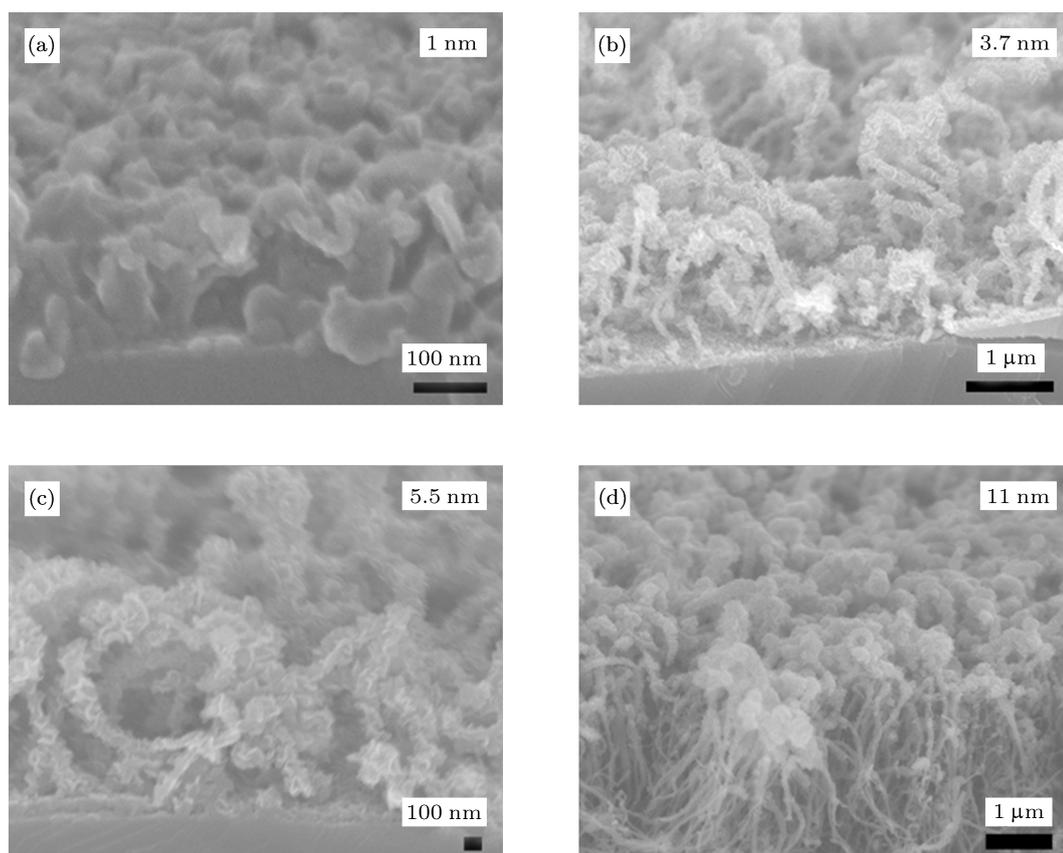


图1 Co膜厚度分别为1, 3.7, 5.5, 11 nm时样品的SEM图

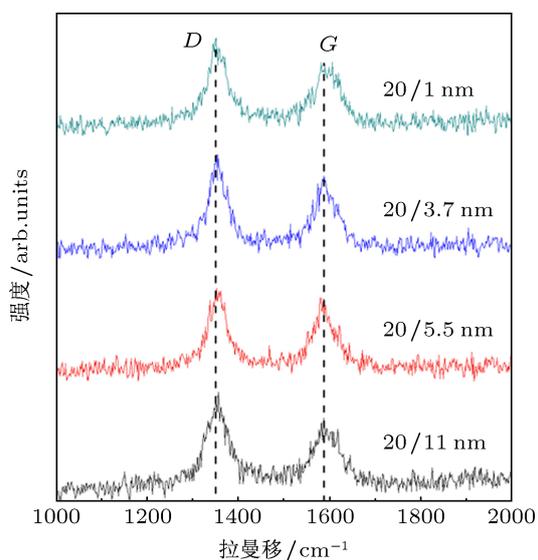


图2 Ti过渡层为20 nm, Co薄膜不同厚度时样品的拉曼光谱

从上面的分析可以知道, 当在基片上增加一层20 nm厚的Ti过渡层时, Co纳米粒子催化生成CNS-CNT复合物. 材料的场发射性能与发射体的

表面形貌尤其是顶端形貌有非常大的关系, 因此我们研究了Ti过渡层存在时, 不同Co薄膜厚度对材料场发射性能的影响. 图3给出了所制备的四个样品的 $J-E$ 和 $F-N$ 曲线. 开启电场采用发射电流密度为 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度值, 阈值电场是发射电流密度为 $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ 时的电场强度值.

从图中可以看到, Co薄膜厚度为5.5 nm时, 发射电流不连续. 当发射电流较小时,  $J-E$ 曲线呈线性, 斜率较小,  $F-N$ 曲线分为截然不同的两部分. 当Co薄膜厚度从1, 3.7, 5.5, 11 nm变化时, 开启电场分别为4.69, 3.92, 5.59, 3.03  $\text{V}/\mu\text{m}$ , 阈值电压分别为5.87, 4.68, 5.97, 3.71  $\text{V}/\mu\text{m}$ . 当Co薄膜厚度为11 nm时, 即产物为CNS-CNT时, 样品具有最小的开启电场. 在场发射性能中, 场增强因子 $\beta$ 是一个十分重要的参数, 可以通过 $F-N$ 曲线的斜率算出. 四个样品的场增强因子分别为2885, 1868, 3320, 3479. 场增强因子越高说明材料的场发射能力越好. 当Co膜厚度为11 nm时, 样品的场增强因子最高. 这是

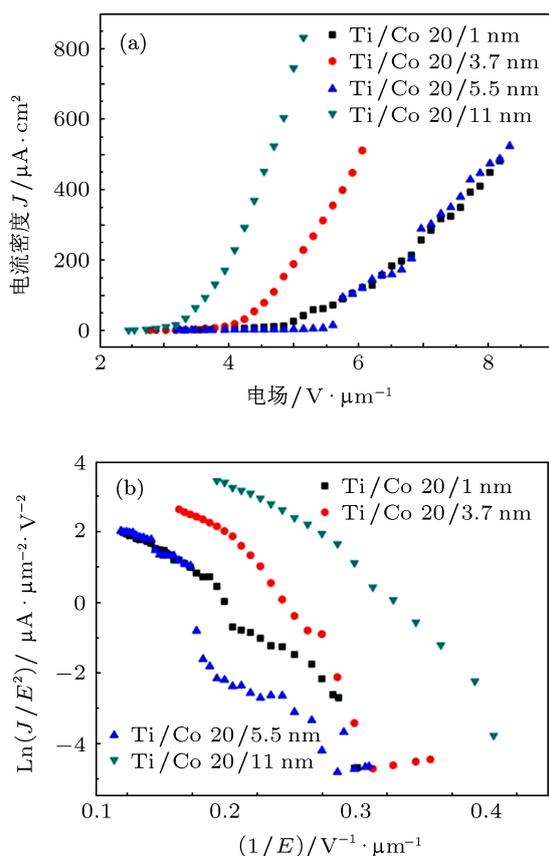


图3 不同厚度Co薄膜上生长碳纳米材料的 (a)  $J-E$  曲线; (b)  $F-N$  曲线

因为此时样品中碳纳米管定向生长, 并且在碳纳米

管顶部有碳纳米片出现, 碳纳米管顶端的碳纳米片增加了发射体的数量, 有利于电子向阳极发射. 而 3.7 nm 与 5.5 nm 厚度的 Co 膜对应的碳纳米管壁上生长了许多的碳纳米片, 但是这两个碳纳米管定向性不好, 而碳纳米管的定向性对场发射性能影响也很大. 当施加电场时, 这两个样品中的电子将向侧向发射, 使部分电子损失掉, 进而降低了场发射性能, 所以场增强因子降低. 综合以上分析, Co 薄膜厚度为 11 nm 时, 所得产物为 CNS-CNT, 该样品具有最好的场发射性能.

## 4 结论

本论文利用 PECVD 方法, 在引入 20 nm 厚的 Ti 过渡层的 Co 薄膜表面, 一步合成出了 CNS-CNT 复合材料. 碳纳米片分布在碳管的管壁上和管的顶端. 这是由于 Ti 过渡层的引入阻挡了 Co 向基片的扩散, 从而提高了 Co 的催化性能. 当 Co 薄膜厚度为 11 nm 时, 得到了垂直于衬底定向生长的 CNS-CNT 复合物. 由于存在大量分布在碳纳米管顶端的碳纳米片, 因此增加了电子发射体的数量, 从而增加了场发射电流密度, 使得该样品具有较好的场发射性能.

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Yao Z D, Li W, Gao X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117105 (in Chinese) [姚志东, 李炜, 高先龙 2012 物理学报 **61** 117105]
- [4] Hu F, Duan L, Ding J W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077201 (in Chinese) [胡飞, 段玲, 丁建文 2012 物理学报 **61** 077201]
- [5] Zheng W T, Ho Y M, Tian H W, Wen M, Qi J L, Li Y A 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 9164
- [6] Hu X H, Xu J M, Sun L T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047106 (in Chinese) [胡小会, 许俊敏, 孙立涛 2012 物理学报 **61** 047106]
- [7] Zhu X, Ning G Q, Fan Z J, Gao J S, Xu C M, Qian W Z, Wei F 2012 *Carbon* **50** 2764
- [8] Li C Y, Li Z, Zhu H W, Wang K L, Wei J Q, Li X A, Sun P Z, Zhang H, Wu D H 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 14008
- [9] Zhu H Q, Zhang Y M, Yue L, Li W S, Li G L, Shu D, Chen H Y 2008 *J. Power Sources* **184** 637
- [10] Deng J H, Zheng R T, Zhao Y, Cheng G A 2012 *ACS Nano* **6** 3727
- [11] Pei Y H 2012 *M. S. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [裴艳慧 2012 硕士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [12] de los Arcos T, Vonau F, Garnier M G, Thommen V, Boyen H G, Oelhafen P, Duggelin M, Mathis D, Guggenheim R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2383
- [13] Kabir M S, Morjan R E, Nerushev O A, Lundgren P, Bengtsson S, Enokson P, Campbell E E B 2005 *Nanotechnology* **16** 458
- [14] Sun X H, Li K, Wu R, Wilhite P, Saito T, Gao J, Yang C Y 2010 *Nanotechnology* **21** 045201
- [15] Matsuda Y, Deng W Q, Goddard W A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11113

# One-step synthesis of a carbon nano sheet-carbon nanotubes composite and its field emission properties\*

Hu Xiao-Ying<sup>1)2)</sup> Wang Shu-Min<sup>1)</sup> Pei Yan-Hui<sup>1)</sup>  
Tian Hong-Wei<sup>1)†</sup> Zhu Pin-Wen<sup>3)</sup>

1) (*College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

2) (*College of Science, Changchun University, Changchun 130022, China*)

3) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 16 August 2012; revised manuscript received 31 August 2012)

## Abstract

One-step synthesis of a carbon nano sheets-carbon nanotubes composite by plasma enhanced chemical vapor deposition and its field emission properties are investigated. We obtain the carbon nano sheets-carbon nanotube composite on the Co thin film with 20 nm Ti interlayer. We gain carbon nano sheets only on the Co thin films without Ti interlayer in the same growth conditions. The carbon nano sheets are distributed on the side wall and the top of carbon nanotubes. The Ti interlayer hinders the diffusion of Co into the silicon substrate and improves the catalytic capability of Co, thus it will help the growth of carbon nanotubes. When the thickness of Co film is 11 nm, the carbon nanotubes are vertically aligned on the flat Co film surface. Most of the carbon nano sheets are distributed on the top of the carbon nanotubes under this condition, which increases the number of emitters and enhances the field emission properties of the composites.

**Keywords:** carbon nano sheets, carbon nanotubes, chemical vapor deposition, field emission

**PACS:** 81.15.Gh, 88.30.rh, 79.70.+q, 68.37.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.62.038101

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002061, 51202017), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant Nos. 201115019, 201215104) and the Open Project of State Key Laboratory of Superhard Materials (Jilin University), China (Grant No. 201215, 201110).

† Corresponding author. E-mail: tianhw@jlu.edu.cn