

离子轰击控制准直碳纳米管生长的研究^{*}

王必本[†] 张 兵 郑 坤 郝 伟

(北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

王万录 廖克俊

(重庆大学数理学院, 重庆 400044)

(2003 年 7 月 18 日收到, 2003 年 8 月 11 日收到修改稿)

用 CH_4 , H_2 和 NH_3 作为反应气体, 利用等离子体增强热丝化学汽相沉积制备出准直碳纳米管, 并用扫描电子显微镜研究了不同负偏压对准直碳纳米管生长的影响. 结果表明, 随着负偏压的增大, 准直碳纳米管的平均直径减小、平均长度增大. 由于辉光放电的产生, 在衬底表面附近形成阴极鞘层, 并在阴极鞘层内形成大量的离子和在衬底表面附近形成很强的电场. 离子在电场的作用下对衬底表面的强烈轰击将对准直碳纳米管的生长产生影响. 结合有关理论, 分析和讨论了离子的轰击对准直碳纳米管生长的影响.

关键词: 准直碳纳米管, 离子轰击, 负偏压

PACC: 8115H, 5275R

1. 引 言

自从 1991 年 Iijima^[1]用电子显微镜观察到碳纳米管之后, 由于它独特的性能(如高的长径比、高的力学强度^[2]、依赖于直径和螺旋性的导电性能^[3]等), 碳纳米管的研究受到了人们极大的关注, 并在世界范围内形成了研究热潮. 它可用来存储氢^[4]和金属^[5], 用作 Li 电池的电极^[6]等. 由于碳纳米管具有低的场电子发射阈值, 是制备电子器件的最佳候选材料^[7,8]. 科学工作者已开始将它用于制备纳米电子器件的研究^[9,10]. 碳纳米管是典型的一维结构, 电子的运动主要局限于其轴向. 因此, 研究准直碳纳米管的制备对将来纳米电子器件的开发和应用具有重大的意义.

本工作中, 用 CH_4 , H_2 和 NH_3 作为反应气体, 利用等离子体增强热丝化学汽相沉积(CVD)制备出准直碳纳米管. 研究结果表明, 随着负偏压的增大, 准直碳纳米管的平均直径减小、平均长度增大. 由于辉光放电的产生, 在衬底表面附近形成阴极鞘层, 并在阴极鞘层内形成大量的离子. 此时, 电压主要降落在阴极鞘层区域, 在衬底表面附近形成很强的电

场^[11,12]. 离子在强电场作用下, 对衬底表面的强烈轰击导致离子的轰击对准直碳纳米管生长产生重大的影响.

2. 实验及结果

制备准直碳纳米管的 CVD 系统如图 1 所示. 灯

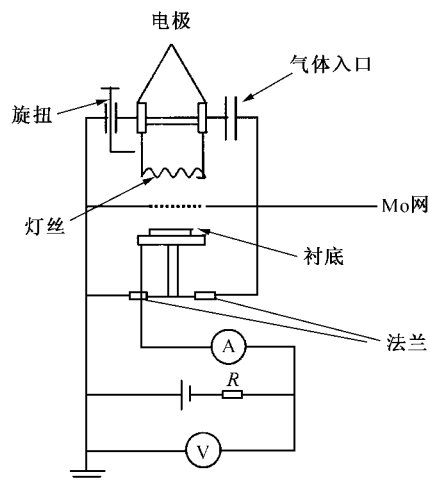


图 1 热丝 CVD 系统示意图

[†]Tel 010-67390916; E-mail: bibenw@bjut.edu.cn

丝是直径为 1 mm 的螺旋钨丝,其温度加热到 1950℃左右. 灯丝与衬底之间的距离为 21 mm,衬底靠灯丝的热辐射进行加热,其温度为 550℃左右. 反应气体是 CH₄, NH₃ 和 H₂ 的混合气体,CH₄, NH₃ 和 H₂ 的流量分别为 20, 40 和 40 s·cm³,由气体质量流量计进行控制. 工作气压为 4×10³ Pa. 灯丝与衬底之间的 Mo 网用来作为偏压电路的正极,Mo 网与衬底之间的距离为 6 mm,相对于 Mo 网的负偏压通过 Mo 衬底支架施加到衬底上.

衬底为单晶 Si. 在沉积碳纳米管之前,先利用 rf 等离子体溅射在 Si 衬底上沉积 100 nm 的 Ta 层以及 60 nm 的 NiFe 催化剂层. 沉积 Ta 层是为了防止催化剂在碳纳米管生长过程中发生脱落.

将沉积好催化剂的 Si 片放入反应室中,当反应

室内的真空度达到 1.5 Pa 时通入 H₂,待反应室的压强达到工作气压后开始加热灯丝. 当灯丝加热到 1950℃左右时,通入 NH₃ 和 CH₄,同时将负偏压加到衬底上,开始沉积碳纳米管. 沉积时间为 10 min. 在实验的过程中,当负偏压增大到一定值时,发现电流突然上升、电压下降,并且在衬底表面附近观察到蓝光,表明辉光放电产生.

图 2(a)(b)和(c)为辉光放电时负偏压分别为 400, 450 和 500 V 准直碳纳米管生长的扫描电子显微镜(SEM)照片. 由图 2 可以看出,当负偏压为 400, 450 和 500 V 时,碳纳米管的平均直径分别为 260, 241 和 192 nm,平均长度分别为 0.93, 4.52 和 7.04 μm. 表明随着负偏压的增大,准直碳纳米管的平均直径减小、平均长度增大.

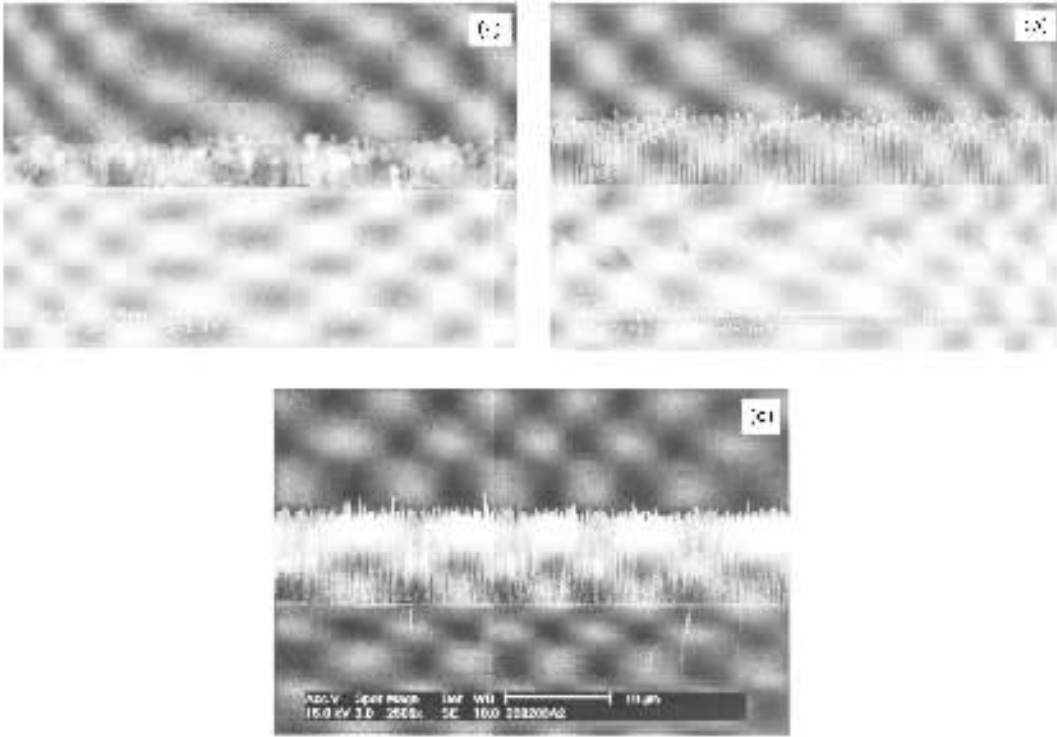


图 2 辉光放电时不同负偏压下生长准直碳纳米管的 SEM 照片. 负偏压 (a) 400 V, (b) 450 V, (c) 500 V.

3. 分析和讨论

3.1. 离子轰击对碳纳米管直径的影响

制备碳纳米管时,在加热灯丝的过程中,由于催化剂与衬底材料的热膨胀系数不同而产生的压应力以及离子的刻蚀作用,催化剂层首先要裂解形成岛状的颗粒^[13,14]. 在无辉光放电产生时,催化剂层

NiFe 的裂解主要依靠衬底的温度. 辉光放电后,在衬底表面附近形成阴极鞘层,并在阴极鞘层内形成大量的离子和在衬底表面附近形成很强的电场. 离子从电场中获得能量后,对衬底表面进行强烈的轰击,增大了催化剂 NiFe 层的压应力^[15]. 另外,离子轰击还提高了衬底表面的温度^[11],进一步增大催化剂 NiFe 层的压应力. 因此,离子的轰击加速了 NiFe 层的裂解. 在辉光放电之后,到达衬底表面的离子数 N 和离子的平均能量 E_i 与负偏压 U_c 的关系分

别为^[12]

$$N = \frac{N_0}{\exp\left(\frac{l}{\lambda}\right)} \left[\exp\left(\frac{l}{\lambda} \sqrt{1 - \frac{U_{th}}{U_c}}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

$$E_i = qU_c \left[\frac{\left(1 - \frac{2\lambda}{l}\right) \exp\left(\frac{l}{\lambda}\right)}{1 - \exp\left(\frac{l}{\lambda}\right)} + \left(1 - \frac{2\lambda^2}{l^2}\right) \right], \quad (2)$$

式中 N_0 是从负辉光边缘进入鞘层的离子数, λ 和 l 分别是离子的平均自由程和鞘层的厚度. U_{th} 是维持辉光放电的阈值电压, q 是离子的电荷. 一个离子对催化剂层 NiFe 产生的压力为

$$F_i t = m_i \Delta V_i, \quad (3)$$

式中 m_i 和 ΔV_i 分别为离子的质量和速度增量, t 为离子与 NiFe 层的作用时间. 设离子与 NiFe 层作用后被吸附, 则

$$\Delta V_i = \sqrt{\frac{2E_i}{m_i}}. \quad (4)$$

总的压力为

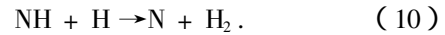
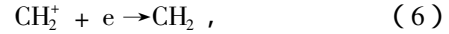
$$\begin{aligned} F &= \sum_1^N F_i \\ &= \frac{1}{t} \sum_1^N \left\{ 2m_i q U_c \left[\frac{\left(1 - \frac{2\lambda}{l}\right) \exp\left(\frac{l}{\lambda}\right)}{1 - \exp\left(\frac{l}{\lambda}\right)} + \left(1 - \frac{2\lambda^2}{l^2}\right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (5)$$

由(1)和(5)式可知, 离子产生的压力随着负偏压的增大而增大. 即随着负偏压的增大离子对衬底表面的轰击增强, 导致了 NiFe 层的裂解越来越快^[15]. 本实验生长碳纳米管的反应气体中含有 NH_3 , 气体产生辉光放电后, 它将电离成离子. Steen 等^[16]的实验结果表明, NH_3 等离子体产生的 NH_x^+ 数($x=1-3$)随着等离子体的功率增大而增大, 而这类离子对薄膜的刻蚀作用很强^[17]. 因此, 负偏压的增大导致等离子体的功率增大, 亦即产生的 NH_x^+ 数增多, 对催化剂 NiFe 的刻蚀作用增强. 因此, 随着负偏压的增大 NiFe 层裂解后形成的 NiFe 颗粒越来越小. 碳纳米管形成的机制是被催化剂颗粒吸附的含碳化学基或离子, 在催化剂颗粒的上表面形成碳原子. 然后, 碳原子溶解到催化剂颗粒中, 在浓度梯度和温度梯度的作用下扩散到催化剂颗粒的下表面, 再从下表面析出形成碳纳米管. 由于催化剂颗粒的大小决定碳

纳米管直径的大小^[18], 因此, 准直碳纳米管的平均直径随负偏压的增大而减小.

3.2. 离子轰击对碳纳米管生长速率的影响

在辉光放电时, CH_4-H_2 等离子体能够形成种类众多的离子, 如 H^+ , H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ 等^[19]. 由于衬底与偏压电路的负极相连, 这些含碳离子和 NH_x^+ 到达 NiFe 颗粒表面后, 从负极获得电子形成原子基团, 并发生反应形成原子 C 和 N, 如



随后, 原子 C 和 N 溶解到 NiFe 颗粒中. 由于在生长碳纳米管的过程中, NiFe 颗粒或其表层被熔化^[20], NiFe 中 Ni 与 Fe 的比例是 81:19, 为分析方便, 将催化剂看作纯 Ni, 则 C, N 和 Ni 形成三元溶体. 该溶液的摩尔 Gibbs 自由能为^[21]

$$\begin{aligned} G &= (x_{Ni} G_{Ni}^0 + x_N G_N^0 + x_C G_C^0) \\ &\quad + RT(x_{Ni} \ln x_{Ni} + x_N \ln x_N + x_C \ln x_C) \\ &\quad + (x_{Ni} x_N \Omega_{NiN} + x_N x_C \Omega_{NC} + x_{Ni} x_C \Omega_{NiC}), \end{aligned} \quad (11)$$

式中, G_i^0 ($i = Ni, N, C$) 为纯组元 i 的摩尔 Gibbs 自由能, x_i 为组元 i 的摩尔分数, $\Omega_{i,j}$ ($i, j = Ni, N, C$) 为组元 i, j 的作用参数. R 和 T 分别为气体常数和温度. 碳的化学势 μ_C 为

$$\begin{aligned} \mu_C &= G - x_N \frac{\partial G}{\partial x_N} + (1 - x_C) \frac{\partial G}{\partial x_C} \\ &= G_C^0 + (1 - x_C)^2 \Omega_{NiC} + (x_N)^2 \Omega_{NiN} \\ &\quad + x_N(1 - x_C) W_{NC} + RT \ln x_C, \end{aligned} \quad (12)$$

式中, $W_{NC} = \Omega_{NC} - \Omega_{NiN} - \Omega_{NiC}$, 为 N 与 C 在 Ni-N-C 溶液中的作用参数. 因 N, C 在 Ni 中的溶解度较低, $(1 - x_C)^2 \approx 1 - 2x_C$, $x_N x_C \approx 0$, $x_N^2 \approx 0$. 将(12)式等号两端对 x_C 求微分可得

$$\frac{d\mu_C}{dx_C} \approx -2\Omega_{NiC} + \frac{RT}{x_C}. \quad (13)$$

扩散系数 D_C 与 x_C 和 $d\mu_C/dx_C$ 的关系为

$$\begin{aligned} D_C &= M_C x_C \frac{d\mu_C}{dx_C} \\ &= -2x_C M_C \Omega_{NiC} + M_C RT, \end{aligned} \quad (14)$$

式中, M_C 是原子的易动性或迁移率^[22]. 碳纤维的

生长速率 V 与扩散系数有如下的关系^[23]

$$V \propto -\frac{D_C}{\rho} \cdot \frac{dx_C}{dz}, \quad (15)$$

式中 ρ 为碳的密度, dx_C/dz 为碳的浓度梯度, 负号表示碳的扩散方向与浓度梯度的方向相反. 由于 C 是从 NiFe 颗粒的顶端溶解到 NiFe 颗粒中, 则其顶端的 C 浓度高于底部的 C 浓度, 即 $dx_C/dz < 0$. 碳纳米管的生长机制与碳纤维的生长机制非常类似, 都是碳原子溶解到催化剂中, 在浓度梯度和温度梯度的作用下扩散到催化剂颗粒的下表面, 再从下表面析出. 因此, 可用(15)式来估计碳纳米管的生长速率. 将(14)式代入(15)式可得

$$V \propto -(-2x_C M_C \Omega_{NiC} + M_C RT) \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dx_C}{dz}. \quad (16)$$

Ni 和 C 的作用参数 $\Omega_{NiC} \propto [U_{NiC} - (U_{Ni} + U_C)/2]$, 其中 U_{NiC} , U_{Ni} 和 U_C 分别为 Ni-C, Ni-Ni 和 C-C 的结合能^[21]. 在固体状态下, $U_{NiC} = 3.25 \text{ eV}$ ^[24], $U_{Ni} = 4.45 \text{ eV}$ 和 $U_C = 7.41 \text{ eV}$ ^[25], $U_{NiC} - (U_{Ni} + U_C)/2 = -2.68 \text{ eV}$. 在溶液中, 组元的作用参数为固体时的

0.92 倍^[26], 即 $\Omega_{NiC} < 0$. 因此(16)式表明碳纳米管的生长速率随着碳浓度的增大而增大. 由(1)式可知, 负偏压能够增加到达 NiFe 颗粒表面含碳离子, 导致 NiFe 颗粒表面上 C 浓度的提高. 而因离子轰击提高了衬底表面的温度^[11], 加速原子 C 后向 NiFe 颗粒中扩散, 导致 NiFe 颗粒中 C 浓度的提高. 根据(16)式, 碳纳米管的生长速率也随着温度的提高而增大. 因此, 碳纳米管的生长速率随负偏压的增大而增大, 即如图 2 所示的准直碳纳米管的平均长度随负偏压的增大而增大.

4. 结 论

利用等离子体增强热丝 CVD 系统, 在不同负偏压产生辉光放电的情况下制备了准直碳纳米管. 随着负偏压的增大, 其平均直径减小、平均长度增大. 这是由于随着负偏压的增大, 离子的轰击增强导致形成较小 NiFe 颗粒和增大碳在 NiFe 颗粒中浓度的缘故, 表明可利用离子的轰击来控制碳纳米管的生长.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [3] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204
- [4] Li X S, Zhu H W, Ci L J *et al* 2001 *Carbon* **39** 2077
- [5] Zhang G Y, Wang E G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1926
- [6] Moriguchi K, Munetoh S, Abe M *et al* 2000 *Appl. Phys.* **88** 6369
- [7] Obraztsov A N, Pavlosky I, Volkov A P *et al* 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1059
- [8] Chen Y, Patel S, Ye Y *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2119
- [9] Wind S J, Appenzeller J, Martel R *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3817
- [10] Choi W B, Chu J U, Jeong K S *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3606
- [11] Wang B B, Wang W L, Liao K J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 85412
- [12] Wang B B, Wang W L, Liao K J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 251 (in Chinese) 王必本、王万录、廖克俊等 2001 物理学报 **50** 251]
- [13] Chhowalla M, Teo K B K, Ducati C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5308
- [14] Lee H, Kang Y, Lee P S *et al* 2002 *Journal of Alloys and Compounds* **330** – 332 569
- [15] Wang L H, Huang Y T, Zheng H T 1991 *Thin Film Technology* (Beijing: Tsinghua University Press) Chap 5 (in Chinese) 王力

- 衡、黄运添、郑海涛 1991 薄膜技术(北京:清华大学出版社)第 5 章]
- [16] Steen M L, Kull K R, Fisher E R 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 55
- [17] Nagai H, Takashima S, Hiramatsu M *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2615
- [18] Tibbets G G 1984 *Journal of Crystal Growth* **66** 632
- [19] Kátai S, Tass Z, Hárs G *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5549
- [20] Wang B B, Seungho C, Wang W L *et al* 2002 *Proceedings of the First Conference on Materials, Chongqing Materials Society (Chongqing)* p 15 (in Chinese) 王必本、Seungho C、王万录等 2002 重庆材料学会第一届学术年会论文集(重庆) p15]
- [21] Wang B B, Gu C Z, Dou Y *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 1459
- [22] Shi L 1992 *Alloy Thermodynamics* (Beijing: Mechanical Industry Press) Chaps 7, 8, 11 (in Chinese) 石 霖 1992 合金热力学(北京:机械工业出版社)第 7 章、第 8 章、第 11 章]
- [23] Holstein W L 1995 *Journal of Catalysis* **152** 42
- [24] Panas I, Schüle J, Brandemark U *et al* 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 3079
- [25] Zhang T H, Wu Y G 1993 *Optimum Technology of Ion Implantation Surface* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p197 (in Chinese) [张通和、吴瑜光 1993 离子注入表面优化技术(北京:冶金工业出版社)第 197 页]
- [26] Kagawa A, Okamoto T 1984 *J. Mater. Sci.* **19** 2306

Study on the growth of aligned carbon nanotubes controlled by ion bombardment

Wang Bi-Ben Zhang Bing Zheng Kun Hao Wei

(College of Applied Mathematics and Physics , Beijing Polytechnic University , Beijing 100022 , China)

Wang Wan-Lu Liao Ke-Jun

(College of Mathematics and Physics , Chongqing University , Chongqing 400044 , China)

(Received 18 July 2003 ; revised manuscript received 11 August 2003)

Abstract

Aligned carbon nanotubes were prepared by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition using CH_4 , H_2 , and NH_3 as reaction gases. It was investigated how different negative bias affects the growth of aligned carbon nanotubes. The results indicate that the average diameter of the aligned carbon nanotubes is reduced and the average length of the aligned carbon nanotubes is increased with increasing negative bias. Because of the occurrence of glow discharge , a cathode sheath forms near the substrate surface , and a number of ions are produced in it , and a very strong electrical field builds up near the substrate surface. Under the effect of the field , the strong bombardment of ions on the substrate surface will influence the growth of aligned carbon nanotubes. Combined with related theories , we have analyzed and discussed the ion bombardment effects on the growth of the aligned carbon nanotubes.

Keywords : aligned carbon nanotubes , ion bombardment , negative bias

PACC : 8115H , 5275R