

微量水对碳纳米管形貌的影响及其机理研究^{*}

张春梅 边心超 陈 强[†] 付亚波 张跃飞

(北京印刷学院等离子体物理与材料研究室, 北京 102600)

(2007 年 11 月 4 日收到, 2007 年 12 月 9 日收到修改稿)

利用介质阻挡放电等离子体化学气相沉积技术, 在蒸镀有 25 nm Ni 催化剂层的 Si 基片上, 以 CH₄ 和 H₂ 作为反应气体, 在 973 K 下制备了碳纳米管, 并研究了微量水的引入对碳纳米管形貌的影响. 场发射扫描电子显微镜结果表明, 不加水时, 制备出的碳纳米管直径不均匀, 分布在 40—90 nm 之间, 呈链节状的结构; 加入少量水时, 制备出的碳纳米管直径比较均匀, 集中在 70 nm 左右, 表面为瘤状结构; 当水的流量进一步增加时, 得到的碳纳米管表面光滑, 出现了枝状结构. 原位测量了加水前后等离子体区的发射光谱, 分析了微量水的引入对于碳纳米管形貌变化的影响机理.

关键词: 碳纳米管, 介质阻挡放电, 水, 发射光谱

PACC: 8115H, 5270K

1. 引 言

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 由于其良好的电学、力学、热学等特性以及在微传感器、场发射平板显示器、复合材料等领域广阔的应用前景^[2-5], 碳纳米管的相关研究得到了广泛的关注. 除了常见的圆柱形碳纳米管外, 枝状、竹节状、链状、瘤状等其他形态的纳米管也相继被发现, 并显示出了一些特殊的性能. 例如, 竹节状和瘤状碳纳米管具有比普通碳纳米管更好的场电子发射性能^[6,7], 枝状碳纳米管具有独特的几何结构, 可以增强与基体材料的结合力, 在改善复合材料的力学性质方面具有独特的优势^[8], 另外, 枝状碳纳米管还能够直接构筑纳米结构单元^[9]. 由于在不同领域的应用对碳纳米管形貌和结构的要求不同, 因此探索不同形貌和结构的碳纳米管的制备技术就具有了重要的实际意义.

目前碳纳米管的制备方法很多, 等离子体化学气相沉积(PECVD)法由于设备简单, 反应温度低, 是一种比较实用有效的制备碳纳米管的方法^[10]. 本文采用介质阻挡放电 PECVD 技术, 以甲烷和氢气为反应气体, 在反应室内引入微量水, 通过改变水的流量, 制备得到了不同形貌的碳纳米管, 并研究了放电区的等离子体发射光谱, 分析了碳纳米管形貌变化

的原因.

2. 实验部分

2.1. 催化剂制备

Ni 催化剂层采用电子束蒸发的方法制备, 将单晶硅基片分别用酒精和丙酮超声波清洗 10 min 后放入电子束蒸镀设备中, 沉积 25 nm 厚的 Ni 层作为生长碳纳米管的催化剂, 设备的本底真空为 1.0×10^{-3} Pa, 沉积气压为 8.0×10^{-3} Pa. Ni 层的厚度由台阶仪(Ambios, XP-2)检测.

2.2. 实验装置

本文实验中所使用的碳纳米管合成装置具有自己独特的优点^[11], 具体结构如图 1 所示. 上电极是一块直径为 15 mm 的圆形科伐(Kovar)合金焊接在表面金属化的陶瓷片上, 陶瓷片上有两道堤坝状的突起, 以防止边缘放电, 陶瓷下表面抛光; 下电极为不锈钢栅网, 栅网接地. 介质阻挡放电间距为 2 mm, 样品台上的基片表面与下电极栅网的距离约为 3 mm, 基片由加热丝加热, 同时用 K 形热电偶实时监测基片的温度. 介质阻挡放电等离子体中产生的活性粒子可以借助气流和扩散通过栅网到达基片的表

^{*} 北京印刷学院青年基金和北京印刷学院印刷包装材料与技术实验室开放基金(批准号:KF200701)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chenqiang@bigc.edu.cn

面.该装置具有等离子体下游区沉积的特点,放电电流直接作用于网状下电极,而不是直接作用于基材上,避免了带电粒子直接轰击基片造成损伤.设备腔壁由石英玻璃制成,本底真空为 50 Pa,电源为频率 100 kHz 的高压交流电源.

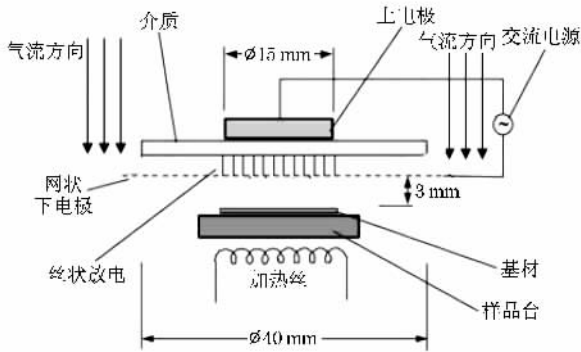


图 1 DBD 设备电极结构简图

反应气体的气路如图 2 所示,反应气体甲烷和氢气均被分流为两路,一路直接接入反应腔,另一路气体经过水鼓泡池后接入,保持鼓泡池温度为 289 K,通过鼓泡池的气流量由气体质量流量控制器来控制.定义反应气体通过水鼓泡池的百分率(简称过水百分率)为 $x = \frac{Q_1}{Q} \times 100\%$ (Q_1 为通过鼓泡池的反应气流量, Q 为反应气总流量).保持反应气总流量为 462 sccm ($\text{CH}_4 = 190 \text{ sccm}$, $\text{H}_2 = 272 \text{ sccm}$) 反应腔内气压为 50 kPa,在不同的过水百分率 x 下,固定通气时间,测量水的质量损失,计算载气带出的水蒸气流量.结果表明过水百分率 x 和载气带出的水蒸气流量近似呈线性关系,当 $x = 60\%$ 时,水蒸气流量为 0.008 sccm;当 $x = 100\%$ 时,水蒸气流量为 0.014 sccm.

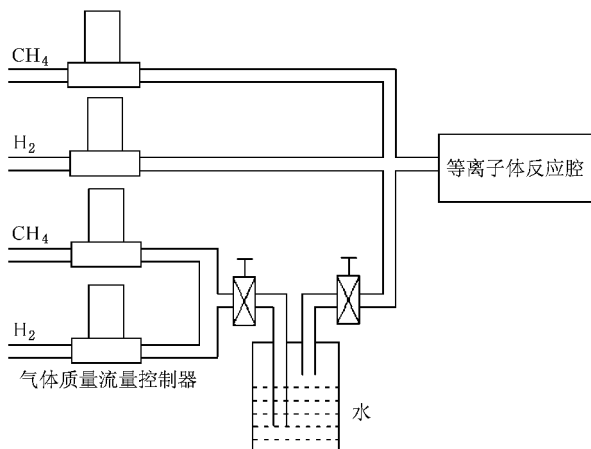


图 2 反应气体气路图

2.3. 碳纳米管的合成

将含有镍催化剂的基片放在样品台上,通入流量为 300 sccm 的 H_2 ,调节工作气压在 50 kPa,进行等离子体放电对 Ni 催化剂进行活化,放电电压为 4 kV,放电时间为 10 min,然后固定 CH_4 和 H_2 流量分别为 190 sccm 和 272 sccm,水蒸气流量分别为 0 sccm, 0.008 sccm 和 0.014 sccm,调节气压为 50 kPa,对样品台加热到 973 K 后,进行等离子体放电合成碳纳米管的实验,放电电压和放电时间分别为 4 kV 和 15 min.

2.4. 表征

用场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800) 观测了不同条件下制备的样品的表面形貌,利用光纤采集和导出电极间放电区域的等离子体发射光谱信号,检测所用的等离子体发射光谱仪型号为 Andor-500IS-SM,光谱分辨率为 0.07 nm.

3. 结果与讨论

通过改变反应气体 (CH_4 和 H_2) 中水的流量,制备了碳纳米管样品,并利用 SEM 对样品进行了观测.结果表明,水流量的变化对碳纳米管的形貌有很大的影响.图 3(a) 为无水加入的条件下样品表面的 SEM 图.从图中可以看出,基底表面有密集的碳纳米管生成.纳米管的直径分布在 40—90 nm 之间,长度约为几个微米,管径均匀性较差;从放大的 SEM 图 3(b) 中可以观察到纳米管的表面非常粗糙,管壁是由不连续的块状碳颗粒堆积成链节状结构.图 3(c) 为水的流量为 0.008 sccm 条件下的 SEM 结果,与未加水的样品相比,纳米管的直径变得均匀,分布在 70 nm 左右;从图 3(d) 的放大图中可以看出,纳米管的表面变得比较连续,且表面分布着直径 40 nm 左右的颗粒,呈瘤状结构.图 3(e) 和图 3(f) 为水流量为 0.014 sccm 条件下的 SEM 图,可以清楚地看到碳纳米管转化为枝状结构,且枝状结构的表面比较光滑,没有明显的颗粒存在.

为了探讨微量水的引入对碳纳米管形貌影响的机理,我们原位测量了电极间等离子体放电区域的发射光谱.图 4(a) 和 (b) 分别为未加入水和水流量为 0.014 sccm 条件下的发射光谱,光谱扫描范围为 300—800 nm.从图中可以看出,未加入水的条件下,

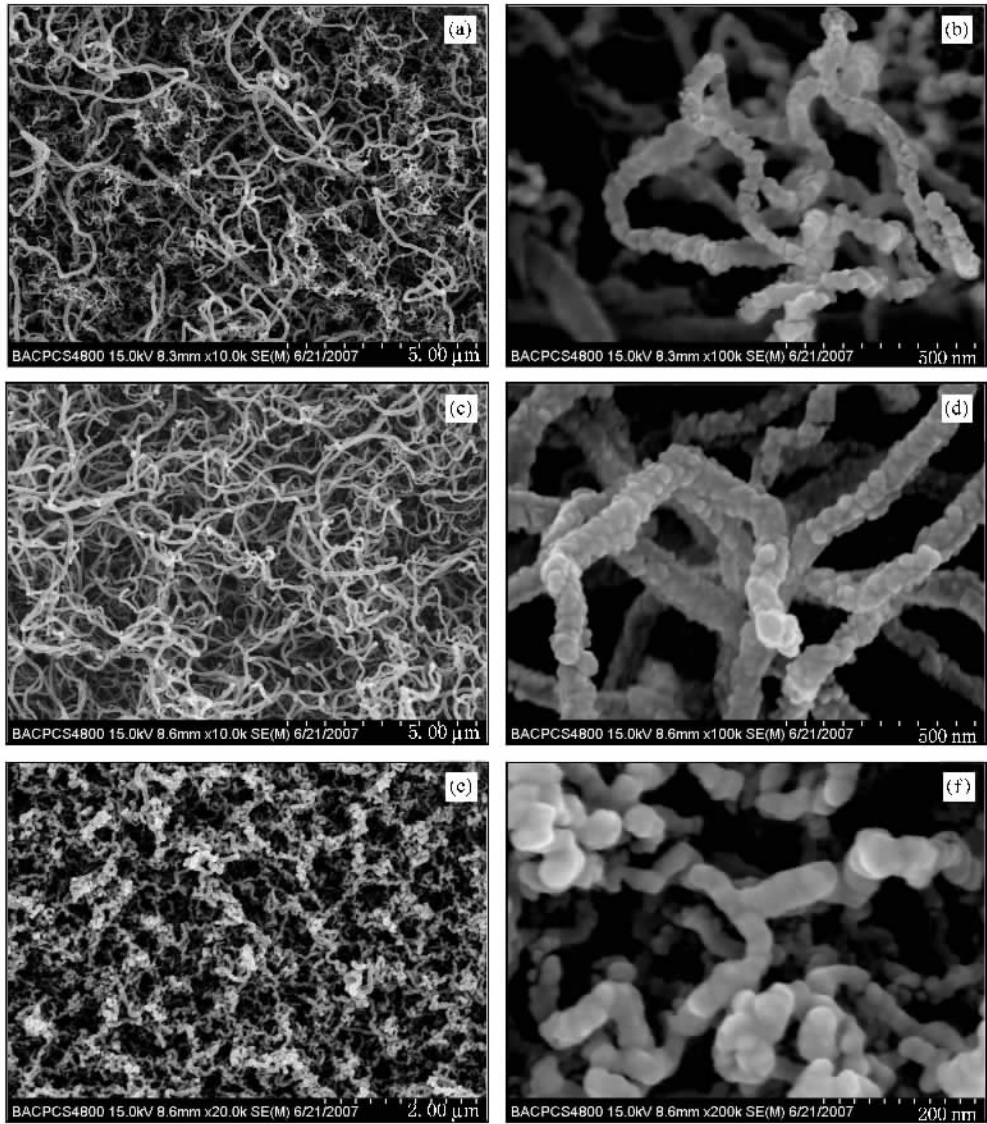


图3 改变反应气体中水流量的条件下制备得到的纳米碳管SEM图 (a)无水加入 (c)水流量为0.008 sccm (e)水流量为0.014 sccm (b),(d),(f)分别是(a),(c),(e)的微区放大图

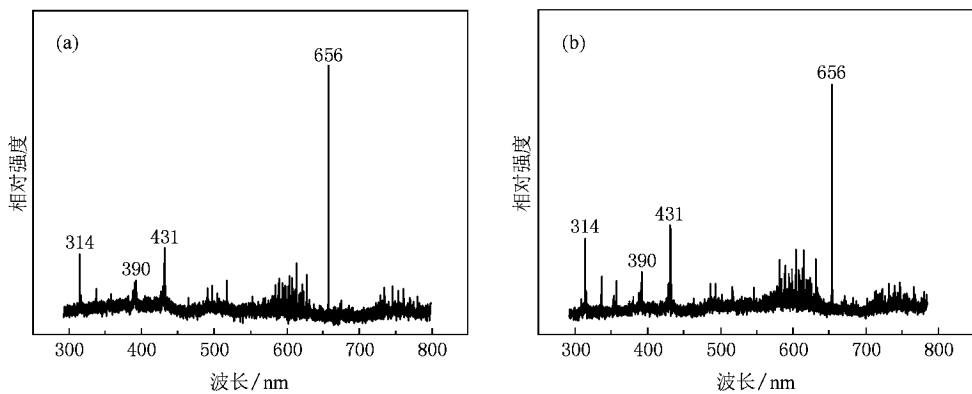


图4 (a)未加入微量水时等离子体区的发射光谱(300—800 nm)(b)水流量为0.014 sccm条件下等离子体区的发射光谱(300—800 nm)

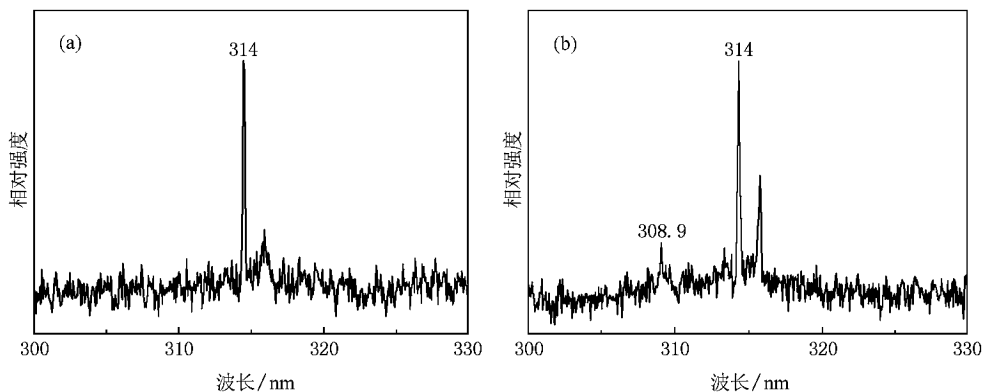


图5 (a)未加入微量水时等离子体区的发射光谱(300—330 nm)(b)水流量为0.014 sccm条件下等离子体区的发射光谱(300—330 nm)

在等离子体区中存在着 CH(314 nm, 390 nm, 431 nm), H_α (656 nm), 氢分子(590—630 nm 发射带)等基团的光辐射^[12,13], C_2 , C_3 等碳活性基团并未被发现; 随着水的加入, 碳活性基团和氢原子的谱线未发生明显变化. 我们寻找了水在等离子体区的产物, 发现在 308.9 nm 处存在羟基的发射峰^[14](图 5(a)和(b)), 而氧分子和氧原子发射峰并未出现. 因此我们认为当 H_2O 分子进入等离子体区后, 并未被分解为氢和氧, 而是在等离子体的作用下发生离解, 生成了氢原子和羟基活性基团.

一般认为碳纳米管的生长机理为碳源气体分解后产生碳原子簇, 吸附在催化剂的表面, 经过溶解扩散, 饱和后析出并最终形成管状结构. 在没有加水的条件下, 得到的纳米管管壁是块状碳颗粒堆积成链状结构, 这说明在碳纳米管的生长过程中, 碳的沉积速率过大, 且无定形碳的含量较多, 造成析出的具有 sp^2 结构的碳团簇不能连续生长成结构良好的纳米管^[14]. 加入微量水之后, 等离子体放电区出现了羟基, 羟基作为强刻蚀基团, 能够有效的刻蚀结合能较低的无定形碳和碳纳米管中的缺陷结构, 并能够在碳纳米管生长过程中抑制过饱和碳分子的形

成^[14,15]. 羟基通过气流和扩散到达基片, 刻蚀了部分析出的无定形碳, 并有效地控制了碳的沉积速率, 因此得到的碳纳米管粗细均匀, 表面也比较连续, 由链节状结构变成了瘤状结构; 当水的流量进一步增加时, 羟基含量随之增加, 对碳的刻蚀作用也更加明显. 这种对于碳过强的刻蚀作用虽然导致了纳米管表面更加平滑, 但是纳米管也由长的管状结构被转化为具有更多小分岔的枝状结构.

4. 结 论

利用介质阻挡放电等离子体化学气相沉积技术, 研究了微量水的引入对碳纳米管形貌的影响. 结果表明, 不加水时, 制备的碳纳米管管径均匀性较差, 呈链节状的结构; 随着水的加入, 碳纳米管的管径变得比较均匀, 且表面变为瘤状结构; 当水的流量进一步增加时, 碳纳米管转化为枝状结构. 原位等离子体区的发射光谱结果表明, 水在等离子体区域被分解为羟基, 而羟基的存在是引起碳纳米管形貌变化的主要原因.

[1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56

[2] Bonard I M, Dean K A, Coll B F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 197602

[3] Poa C H, Silva S R P, Watts P C P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3189

[4] Modi A, Koratkar N, Lass E 2003 *Nature* **424** 171

[5] Ma Y P, Shang X F, Gu Z Q, Li Z H, Wang M, Xu Y B 2007

Acta Phys. Sin. **56** 6701 (in Chinese) [马燕萍、尚学府、顾智企、李振华、王 森、徐亚伯 2007 物理学报 **56** 6701]

[6] Zhang J H, Tao F, Yu W D 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 54

[7] Wang X B, Liu Y Q, Zhu D D 2002 *Phys. Chem. B* **106** 2186

[8] Zhang X B, Gan B, Zhang Z 1999 *Acta Phys Sin.* **48** 913 (in Chinese) [张孝彬、甘 波、张 泽 1999 物理学报 **48** 913]

[9] Qiang L, Wei L, Song W G 2007 *Carbon*. **45** 268

- [10] Yang Q , Xiao C , Chen W 2003 *Diamond and Related Materials* **12** 1482
- [11] Ge Y J , Zhang G F , Zhao Z F *China Patent* CN1306384A [葛袁静、张广法、赵志发 中国专利 CN1306384A]
- [12] Chingsungnoen A , Thomas C , Burinrakhon T 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 434
- [13] Huang S , Xin Y , Ning Z Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1653 (in Chinese) [黄松、辛煜、宁兆元 2005 物理学报 **54** 1653]
- [14] Lee H , Kang Y , Lee J Y 2002 *J. Alloys Compd.* **330** 569
- [15] Himmatsu M , Noda H , Shimakura M 1998 *Thin Solid Films* **332** 136

Effect and mechanism of water on carbon nanotubes growth^{*}

Zhang Chun-Mei Bian Xin-Chao Chen Qiang[†] Fu Ya-Bo Zhang Yue-Fei

(*Laboratory of Plasma Physics and Materials , Beijing Institute of Graphic Communication , Beijing 102600 , China*)

(Received 4 November 2007 ; revised manuscript received 9 December 2007)

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) were grown on 25 nm Ni coated Si substrate by dielectric barrier discharge (DBD)-type plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in downstream. The temperature was 973 K and the mixture gases were methane , hydrogen and water. The contribution of water concentration on the growth of carbon nanotubes was investigated. Scanning electron microscopy (SEM) results showed that the grown CNTs in CH₄/H₂ gas mixture had chain-shaped structure and the diameter was about 40—90 nm. With the addition of proper amount of water , the diameter of CNTs became uniform , and the surfaces of nanotubes were fully covered with nano-sized node-like structures. When more water was added , branched carbon nanotubes were synthesized. Optical emission spectra of the plasma during synthesis of carbon nanotubes were in-situ detected for the purpose of understanding the water effect.

Keywords : carbon nanotubes , dielectric barrier discharge , water , optical emission spectra

PACC : 8115H , 5270K

^{*} Project supported by the Bige Young scholar Funds and Open Funds of Laboratory of Printing and Packing Material and Technology-Beijing Area Major Laboratory (Grant No. KF200701).

[†] Corresponding author. E-mail : chenqiang@bigc.edu.cn