

文章编号: 0253-2239(2008)09-1824-04

# 热丝和射频等离子体化学气相沉积法制备 定向碳纳米管薄膜

朱清锋 张海燕 陈易明 陈雨婷 陈列春 杨大勇

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

**摘要** 采用热丝和射频等离子体复合化学气相沉积设备(PE-HF-CVD),以  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  为反应气体,在较低衬底温度下(500  $^\circ\text{C}$ ),用简单的催化剂制备方法——旋涂法在硅片上涂覆  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液,经热处理及  $\text{H}_2$  还原后的 Ni 颗粒为催化剂,在硅衬底上制备出了垂直于硅片且定向生长的碳纳米管薄膜。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)结果显示,1 mol/l 的硝酸镍溶液旋涂硅片所得催化剂制得的碳纳米管管径为 30~50 nm,长度超过 4  $\mu\text{m}$ ,定向性好,并用拉曼光谱(Raman)对不同摩尔浓度  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液条件下制备的碳纳米管薄膜样品进行了表征。

**关键词** 薄膜光学; 定向碳纳米管薄膜; 低温制备; 热丝射频等离子体增强化学气相沉积; 旋涂法

中图分类号 TB34 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082809.1824

## Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes Film by Plasma-Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition

Zhu Qingfeng Zhang Haiyan Chen Yiming Chen Yuting Chen Liechun Yang Dayong

(School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China)

**Abstract** Aligned carbon nanotubes (ACNTs) films are grown at low substrate temperature (500  $^\circ\text{C}$ ) by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition (PE-HF-CVD) method. A gas mixture of methane, hydrogen and nitrogen is used as the reaction gas, with nickel particles prepared by spin coating nickel nitrate solution on silicon, heat treatment and deoxidization with  $\text{H}_2$  as catalyzer. The carbon nanotubes prepared by 1 mol/l nickel nitrate solution are well aligned shown by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) with 30~50 nm diameter, more than 4  $\mu\text{m}$  long. Raman spectrum is used to display the carbon nanotubes film samples prepared by different concentrations of nickel nitrate solution.

**Key words** thin film optics; aligned carbon nanotubes film; low temperature preparation; PE-HF-CVD; spin coating

## 1 引 言

定向碳纳米管生长密度大,相互之间的分离性好,更易分散、应用和测试、场发射性能好,有望应用于下一代光学平板显示器<sup>[1]</sup>或场致发射电子源<sup>[2]</sup>。碳纳米管薄膜的定向生长研究对实现其应用有着十分重要的意义。目前制备碳纳米管的方法主要有激光蒸发法<sup>[3,4]</sup>、热化学气相沉积(CVD)<sup>[5,6]</sup>法、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)<sup>[7,8]</sup>法,微波等离

子体化学气相沉积 MPCVD<sup>[9]</sup>法等,1998 年 Ren<sup>[6]</sup>等利用 PECVD 技术,在磁控溅射了 Ni 膜的玻璃基片上,催化裂解  $\text{C}_2\text{H}_2$  得到了定向生长的碳纳米管; Ph. Mauron 等<sup>[10]</sup>用 CVD 法,在旋涂了  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  酒精溶液的硅片上,在 700  $^\circ\text{C}$  下催化裂解  $\text{C}_2\text{H}_2$  得到了定向生长的碳纳米管。由于现代信息技术的需求,如何用简便方法制备高质量定向碳纳米管薄膜得到广泛的研究<sup>[11,12]</sup>。但目前定向碳纳米管薄膜

收稿日期: 2007-12-21; 收到修改稿日期: 2008-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(50372013)、高等学校博士学科点专项科研基金(20050562002)、广东省自然科学基金(07001769)、广东省科技计划项目(2004B10301008)和广东省教育厅自然科学研究重点项目(04Z005)资助课题。

作者简介: 朱清锋(1980—),男,硕士研究生,主要从事定向碳纳米管薄膜制备及应用等方面的研究。

E-mail: kingfone@gmail.com

导师简介: 张海燕(1957—),女,博士,教授,主要从事纳米材料的制备及应用等方面的研究。

E-mail: hyzhang@gdut.edu.cn

在平板显示器等应用上存在着生长温度过高<sup>[13]</sup>(衬底温度 700 ℃ 以上)或催化剂制备复杂<sup>[14]</sup>等缺点,影响了其在现代信息技术中的应用研究进展。

本文使用射频等离子体 CVD 与热 CVD 复合设备,以简单的无模板的催化剂制备方法——旋涂法在硅片上涂覆 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液。在 N<sub>2</sub> 环境下热分解为 NiO,经 H<sub>2</sub> 还原为 Ni 颗粒作为催化剂,在较低的衬底温度下(500 ℃),制得定向性好,垂直于硅片生长的碳纳米管薄膜,并用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及拉曼(Raman)光谱等手段对不同浓度 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液条件下制备的催化剂颗粒及其相应的碳纳米管薄膜进行了表征分析。

## 2 实 验

### 2.1 实验装置及材料

热丝等离子体复合化学气相沉积系统(中国科学院沈阳科学仪器制造中心有限公司研制)主要由真空系统、供气系统、射频及热丝电源系统和真空反应室组成;用 KW-4A 型匀胶机(中国科学院微电子中心研制)旋涂分散硝酸镍溶液;恒温烘烤箱等。

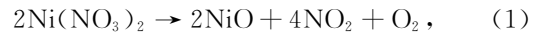
N 型单面抛光硅片 N(111),高纯 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,其他试剂为市售分析纯。

### 2.2 碳纳米管的生长

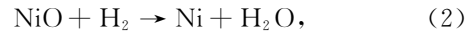
将单面抛光硅片 N(111)在丙酮和乙醇中超声清洗 20 min,去除表面油污。分别配置浓度 0.1 mol/l(样品 1),0.5 mol/l(样品 2)和 1 mol/l(样品 3)的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,在硅片衬底上用匀胶机以 5 × 10<sup>3</sup> r/min 的速度旋涂 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,然后在恒温真空烘烤箱中烘烤 1 h,得到表面含有 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 催化剂的硅片。

将反应室抽真空至 10<sup>-3</sup> Pa,在通入 N<sub>2</sub> 气环境

下加热 30 min,使衬底上的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 发生热分解,反应式为



在此基础上通入 H<sub>2</sub> 气 30 min,使硅片上的 NiO 发生还原反应,得到金属 Ni 颗粒作为生长碳纳米管的催化剂,该反应的化学反应式为



在保持 500 ℃ 的硅片衬底温度下,通入 CH<sub>4</sub> 气体,使气体比例为 C<sub>CH<sub>4</sub></sub>:V<sub>H<sub>2</sub></sub>:V<sub>N<sub>2</sub></sub> = 125:25:25,反应气压为 28 Pa,开射频电源到 150 W 反应 45 min,反应结束后在 N<sub>2</sub> 气氛中降温至常温,得到表面负载黑色薄膜的硅片样品。

### 2.3 实验样品的表征

采用扫描电子显微镜(JEOL JSM-6380 型)表征催化剂颗粒及碳纳米管薄膜形貌和尺寸。采用透射电子显微镜(JEOL JEM-1020 型)分析碳纳米管的形貌及结构特征。并对碳纳米管进行拉曼光谱(Renishaw 公司的 Invia 型,波长 514.5 nm)分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的制备与表征

催化剂在碳纳米管的生长过程中起着至关重要的作用。获得尺寸均匀且大小可控的高效催化剂颗粒是实现碳纳米管可控生长的首要条件。

用高纯 H<sub>2</sub> 对负载催化剂试样进行了预处理,使 NiO 还原成 Ni 金属颗粒。因为 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合气体在高温下通过反应可以生成 NH<sub>3</sub>,NH<sub>3</sub> 对催化剂颗粒的分散具有重要作用<sup>[15]</sup>。NH<sub>3</sub> 对金属有普遍的刻蚀作用,使催化剂的厚度减少并有利于岛状颗粒的形成;NH<sub>3</sub> 的存在使得金属表面在碳纳米管成核过程中保持活性,还能有效阻止无定形碳的生成。

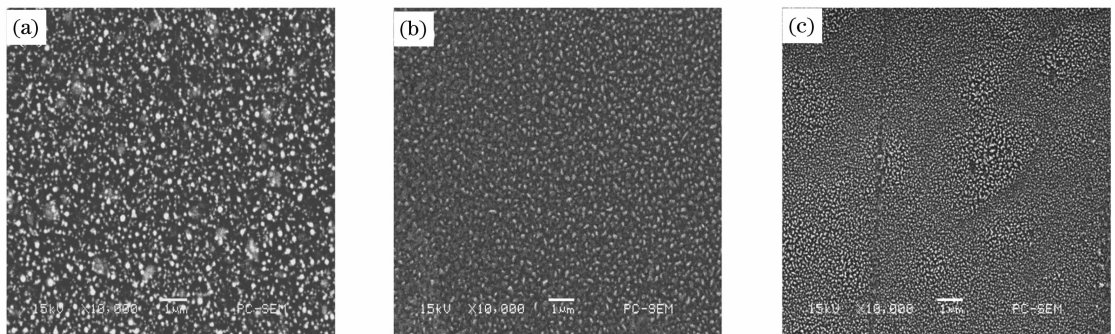


图 1 Si 片上负载的催化剂颗粒扫描电镜照片,用匀胶机旋涂不同浓度 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液经热分解还原后得到的催化剂颗粒。

(a) 0.1 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 1 mol/l

Fig. 1 SEM images of Ni clusters formed on silicon substrate coated with nickel nitrate solutions of different concentrations by use of a spin-coater. (a) 0.1 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 1 mol/l

不同浓度的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  分解还原后的催化剂颗粒 SEM 图如图 1 所示。由图可以看出,分解后得到的催化剂颗粒大小,颗粒排列面密度分布与  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液浓度有关。图 1(a)和图 1(b)中的颗粒较大且分散,粒径没有图 1(c)均匀。催化剂颗粒密度随  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  浓度的增加而增加,颗粒大小随浓度增加而减小。1 mol/l 浓度的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液制得的催化剂颗粒密度较大,粒径均匀,在 30~50 nm 之间。

### 3.2 碳纳米管的表征

以三种浓度的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液旋涂在硅片上处理后得到的金属 Ni 颗粒为催化剂,用垫丝和射频等离子体复合化学气相沉积 (PE-HF-CVD) 法制备碳纳米管薄膜,硅片表面黑色碳纳米管薄膜分布均匀,

结合力较好。

图 2 为制得的碳纳米管薄膜扫描电镜照片。由图可以看出,三种浓度的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液催化剂制备条件下均可以得到方向性较好的碳纳米管。并且碳纳米管无卷曲现象,垂直于硅片衬底生长,顶端由金属 Ni 颗粒封口。这可能是由于在高频等离子体作用下,基体表面形成自负偏压,电力线垂直基体的表面,而在沿电力线方向上碳原子更易在催化剂颗粒表面沉积,从而实现碳纳米管的定向生长<sup>[16]</sup>。

管径分布较为均匀,长度超过 5  $\mu\text{m}$ 。与图 2(a)和图 2(b)样品相比,图 2(c)样品碳纳米管管径较小(约 30~50 nm),分布均匀。由此可以得知,碳纳米管管径大小取决于催化剂颗粒的大小。

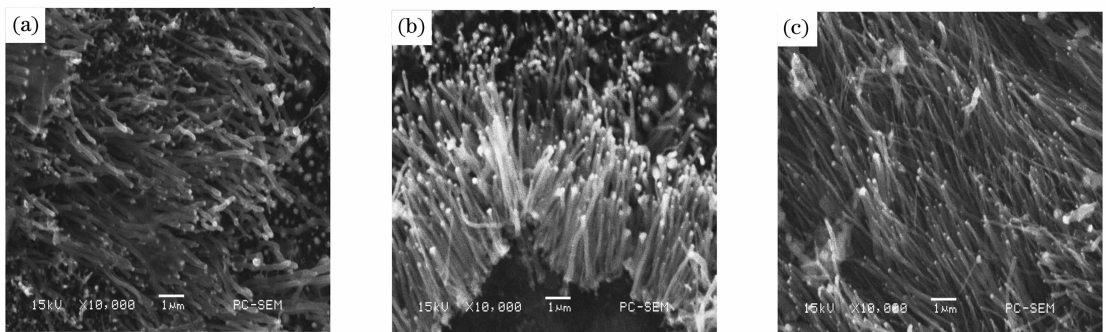


图 2 不同浓度的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液制备的碳纳米管扫描电镜图。(a) 0.1 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 1 mol/l

Fig. 2 SEM images of carbon nanotubes prepared on silicon substrate coated with nickel nitrate solutions of different concentrations. (a) 0.1 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 1 mol/l

取样品 1 制得的碳纳米管薄膜,刮下硅片上的碳纳米管,在酒精中超声分散后进行透射电子显微镜观察,图 3 是观察其中分散得较好的一根碳纳米管得到的透射电镜照片。由图 3(a)可以看出,制备的碳纳米管管身平直,管径均匀。该碳纳米管底部和中部均无催化剂颗粒,顶部黑色区域为催化剂颗粒,由此认为在这种情况下碳纳米管是按底端生长机制生长的<sup>[17]</sup>。

图 3(b)为图 3(a)局部放大图,样品中空明显,管壁平滑且较厚,厚度大约为 40 nm,为竹节型多壁碳纳米管。管壁石墨片层有明显缺陷存在。

拉曼光谱是研究碳纳米管结构特征的重要手段,通过谱图中的特征峰的位置,宽度和强度可以判断碳纳米管的晶形结构。通常碳纳米管的光谱图有两个特征峰,分别是  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近的 G 峰和  $1355\text{ cm}^{-1}$  附近的 D 峰。G 峰是单晶石墨或高定向性石墨的特

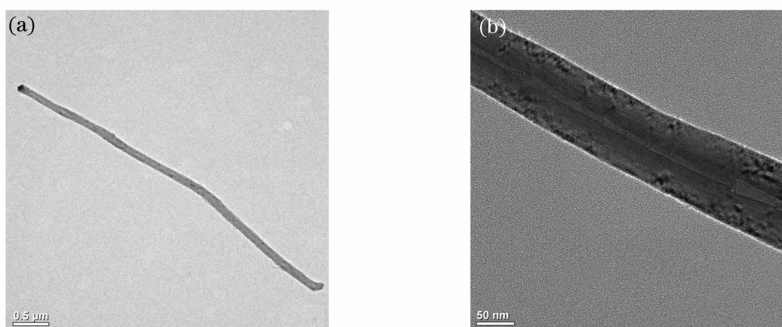


图 3 以 1 mol/l 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  催化剂制得的碳纳米管透射电镜图像

Fig. 3 TEM images of carbon nanotubes prepared by 1 mol/l of nickel nitrate solutions

征峰,由石墨基面(即碳纳米管管壁)所产生,G 峰越窄,说明石墨化程度越高。而 G 峰变宽与缺陷密度的增大或晶粒尺寸的减小有关。D 峰则是石墨晶体颗粒减小而出现的无序态或缺陷态的特征峰。D 峰的强度和 G 峰的强度之比( $I_D/I_G$ )与碳纳米管的非晶化程度成正比。

图 4 为三种样品的拉曼光谱图。其中样品 1 的 G 峰和 D 峰都较宽,说明该样品石墨化程度比较低,这与透射电镜得到的管壁有缺陷的结论是一致的。样品 2 和样品 3 的 D 峰和 G 峰较窄,具有较高的石墨化程度。三个样品的  $I_D/I_G$  分别为:0.88、0.65 和 0.58。由此可以得知,样品 3 的碳原子排列有序程度较好,石墨化程度较高,缺陷少。在检测中发现,G 峰右侧  $1615\text{ cm}^{-1}$  附近有一个弱峰,这个弱峰为定向碳纳米管特征原子簇峰<sup>[18]</sup>。

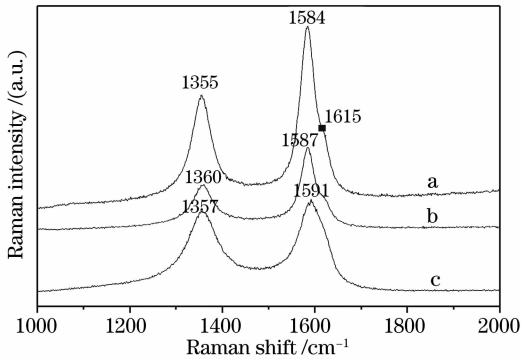


图 4 不同浓度  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液制备的样品拉曼光谱图。

(a) 0.1 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 1 mol/l

Fig. 4 Raman spectra of samples prepared with nickel nitrate solutions of different concentrations.

(a) 0.1 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 1 mol/l

## 4 结 论

以旋涂在硅片衬底上的硝酸镍溶液热解还原后的 Ni 金属颗粒为催化剂,在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  的较低衬底温度下用热丝等离子体复合化学气相沉积法催化裂解  $\text{CH}_4$  得到了管径均匀,垂直于衬底的多壁碳纳米管薄膜。在该条件下,不同  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液浓度制得的催化剂对碳纳米管尺寸分布及结构有较大影响,其中 1 mol/l 的硝酸镍溶液制得的碳纳米管管径管径为  $30\sim 50\text{ nm}$ ,长度超过  $4\text{ }\mu\text{m}$ ,定向性较好。

## 参 考 文 献

- Ugarte D, Stockli T. Filling carbon nanotubes[J]. *Appl. Phys.*, 1998, **67**: 101~105
- Xie Bin, Chen Bo, Song Hang *et al.*. Research of X-ray source using carbon nanotubes based field-emission cathode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(10): 1434~1436
- 解 滨,陈 波,宋 航 等. 以碳纳米管阵列为场致发射阴极的 X 射线源研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(10): 1434~1436
- Zhang Haiyan, Wu Chunyan, Zhang Jian *et al.*. Influence of laser power on the preparation of single-walled carbon nanotubes using  $\text{CO}_2$  continuous laser[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(2): 241~244
- 张海燕,伍春燕,张 坚 等. 激光功率对连续  $\text{CO}_2$  激光制备单壁碳纳米管的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(2): 241~244
- Zhang Yong, Gong Tao, Liu Wenjin *et al.*. Influence of ultraviolet laser irradiation on the morphology change in carbon nanotubes[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **44**(suppl.): 210~213
- 张 勇,龚 涛,刘文今 等. 紫外激光辐射对碳纳米管形态的影响[J]. *中国激光*, 2007, **44**(增刊): 210~213
- Charanjeet Singh, Milo S P Shaffer, Ian Kinloch *et al.*. Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method[J]. *Physica B*, 2002, **323**: 339~340
- Wei B Q, Vajtai R, Yung Y. Organized assembly of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 2002, **416**(6882): 495~496
- Ren Z F, Huang Z P, Xu J W *et al.*. Synthesis of large arrays of well-aligned — nanotubes on glass [J]. *Science*, 1998, **282**(5391): 1105~1107
- Huang Z P, Carnahan D L, Rybczynski J *et al.*. Growth of large periodic arrays of carbon nanotubes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **82**(3): 460~462
- Cui H, Zhou O, Stoner B R. Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Appl. Phys.*, 2000, **88**(10): 6072~6074
- Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, A. Züttel *et al.*. Synthesis of oriented nanotube films by chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2002, **40**: 1339~1344
- S. Ujerh, T. Fisher, I. Mudawar. Effects of carbon nanotube arrays on nucleate poor boiling[J]. *International J. Heat and Mass Transfer*, 2007, **50**: 4023~4038
- Chen Ting, Sun Zhuo, Guo Pingsheng *et al.*. Deposition of carbon nanotubes film by LPCVD and related field emission property[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 777~782
- 陈 婷,孙 卓,郭平生 等. LPCVD 法制备碳纳米管薄膜及其场发射性能的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 777~782
- Chien-Chao Chiu, Tsung-Yen Tsai, Nyan-Hwa Tai *et al.*. Synthesis of ultra long vertically aligned carbon nanotubes using the rapid heating and cooling system in the thermal chemical vapor deposition process[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **200**: 3215~3219
- Y. M. Wong, W. P. Kang, J. L. Davidson *et al.*. Growth and profile modification of carbon nanotubes designed for field emission applications by hydrogen plasma pretreatment [J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, **15**: 1132~1137
- Shuxia Wang, Peng Wang, Otto Zhou. Effects of  $\text{NH}_3$  Plasma pretreatment on the growth of carbon nanotubes[J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, **15**: 361~364
- Bower Chris, Zhu Wei, Jin Sungho *et al.*. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(6): 830~832
- Li Wenzhi, Xie Sishen, Liu Wei *et al.*. A structure model and growth mechanism for novel carbon nanotubes [J]. *J. Mater Science*, 1999, **34**: 2745~2749
- Wei Jinquan, Zhang Xianfeng, Wang Kunlin. *Carbon Nanotube Macrostructures* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006. 182~184
- 韦进全,张先锋,王昆林. 碳纳米管宏观体[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006. 182~184