

文章编号: 1001-9014(2008)06-0470-05

取向碳纳米管阵列的等离子体复合化学 气相沉积法制备

陈易明, 张海燕, 朱清锋, 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技术,用旋涂法制备负载催化剂的硅片衬底,以 CH_4 为碳源制备出取向碳纳米管阵列薄膜.利用扫描电子显微镜对不同还原时间和不同 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浓度下制备的催化剂基片和取向碳纳米管阵列薄膜进行形貌分析,用透射电子显微镜和拉曼光谱对碳纳米管进行表征.结果表明,在 H_2-N_2 气氛中热还原后硅片上的催化剂粒径均匀,排列致密,利用该法制备的碳纳米管为竹节型多壁碳纳米管,管径分布均匀,管长约 $5\mu\text{m}$.碳纳米管阵列薄膜垂直于硅片衬底生长,生长排列均匀致密,具有良好的取向性.

关键词:取向碳纳米管阵列;热丝射频等离子体复合化学气相沉积;旋涂法

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

SYNTHESIS OF ALIGNED CARBON NANOTUBES ARRAY BY RADIO FREQUENCY PLASMA-ENHANCED HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

CHEN Yi-Ming, ZHANG Hai-Yan, ZHU Qing-Feng,
CHEN Yu-Ting, CHEN Lie-Chun, YANG Da-Yong

(Guangdong University of Technology, Faculty of Materials and Energy, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Aligned carbon nanotubes array was synthesized by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition by using nickel nitrate solution-covered silicon as catalyst substrate. The morphology and structure of the carbon nanotubes array were characterized by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope and Raman spectrum analysis. SEM images show that the catalyst particles after heat treated in H_2-N_2 atmosphere are well-dispersed with even particle size. The carbon nanotubes array prepared by this method is vertically aligned and the carbon nanotubes are bamboo-like multi-walled carbon nanotubes, with the length about $5\mu\text{m}$.

Key words: aligned carbon nanotubes array; radio frequency plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition; spin coating

引言

碳纳米管具有独特的几何结构和许多奇特的物理化学性质,在许多领域中都有广泛而潜在的应用,因而自其面世后便引起了各国科学家的广泛关注.碳纳米管的特殊结构和介电性,使其表现出较强的宽带微波吸收性能,同时兼具质量轻、导电性可调、高温抗氧化性能强和稳定性好等一系列优点,是一种有前途的微波吸收材料^[1].由于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,因此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.

目前制备定向碳纳米管的方法主要有化学气相沉积法^[2](CVD)、射频等离子增强化学气相沉积法^[3](RFPECVD)、微波等离子体增强化学气相沉积法^[4](MPCVD)等.近年来,科学家们对如何用简便方法制备高质量定向碳纳米管薄膜进行了广泛的研究,Chien-Chao Chiu^[5]等用磁控溅射法在热处理后的硅片上沉积Fe膜,再用热CVD法在Fe膜上催化裂解 C_2H_2 得到了定向生长的碳纳米管, Y. Shirato-

收稿日期: 2007-10-15, 修回日期: 2008-07-23

Received date: 2007-10-15, revised date: 2008-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(50372013)、国家自然科学基金对外交流与合作项目(2006 国科金工外资助字第 50610105054)、高等学校博士学科点专项科研基金(20050562002)和广东省自然科学基金(07001769)资助项目

作者简介: 陈易明(1977-),男,广西柳州人,广东工业大学材料与能源学院讲师,主要从事碳纳米材料的研究.

ri^[6]等,在沉积了 Ni(100nm)和 Cr(30nm)的玻璃衬底上,使用 RFCVD 法在射频功率 300W,衬底偏压 50V 的条件下催化裂解 C₂H₂ 得到了定向生长的碳纳米管.但目前定向碳纳米管薄膜存在着生长温度过高^[5](衬底温度 700℃ 以上)或催化剂制备复杂^[7]等缺点,从而影响其在现代信息技术中的应用研究进展.

采用热丝和射频等离子体复合化学气相沉积技术,用旋涂法制备负载催化剂的硅片衬底,以 CH₄ 为碳源制备出取向碳纳米管阵列薄膜,在较低的衬底温度下(500℃),制得垂直于衬底,定向性良好的碳纳米管阵列膜,采用扫描电子显微镜(SEM)对催化剂颗粒进行形貌分析,并对不同条件下制备的定向碳纳米管薄膜进行了透射电子显微镜(TEM)及拉曼(Raman)光谱分析.

1 实验

1.1 催化剂制备

将单面抛光硅片 N(111) 在丙酮和乙醇中超声清洗 20min,去除表面油污.分别配制浓度 0.1mol/L,0.5mol/L 和 1mol/L 的 Ni(NO₃)₂ 溶液,在硅片衬底上用匀胶机以 5krpm 的速度旋涂 Ni(NO₃)₂ 溶液,然后在恒温真空烘烤箱中烘烤 1h,得到表面含有 Ni(NO₃)₂ 催化剂的硅片.

1.2 碳纳米管的生长

将制备好的硅片衬底放入热丝和射频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),将反应室抽真空至 10⁻³ Pa,通入 N₂ 气,在氮气氛下将衬底加热至 500℃,加热 30min 后再通入 H₂ 气进行还原,H₂ 和 N₂ 比例为 1:4,还原时间为 60min.随后在保持 500℃ 的衬底温度下,通入 CH₄ 气体,使气体比例为 CH₄: H₂: N₂ = 5: 1: 1,反应气压为 28Pa,开启射频电源,功率

设置为 150W,反应 45min 后在 N₂ 气氛中降温至常温,得到表面负载黑色薄膜的硅片样品.

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 514.5nm)分析.

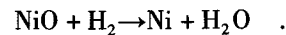
2 结果与讨论

2.1 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.在实验过程中,先在对负载了 Ni(NO₃)₂ 的硅片进行高温加热,使衬底上的 Ni(NO₃)₂ 发生热分解生成 NiO,反应式为



再加入高纯 H₂ 使 NiO 还原成 Ni 金属颗粒,反应式为



还原时使用的是 H₂ - N₂ 混合气体,因为 H₂ 和 N₂ 在高温下通过反应可以生成 NH₃,NH₃ 对催化剂颗粒的分散具有重要作用^[8].首先 NH₃ 对金属有普遍的刻蚀作用,从而使催化剂的厚度减少并有利于岛状颗粒的形成,其次在生长碳纳米管的过程中,NH₃ 的存在使得金属表面在碳纳米管形核过程中保持活性,还能有效阻止无定形碳的生成.

对使用 0.5mol 的 Ni(NO₃)₂ 溶液经旋涂法制备的基底样品在 H₂ - N₂ 气氛中进行不同时间的热处理,样品的 SEM 照片如图 1 所示.

图 1(a)是样品经过 15min 热处理后的 SEM 照片,从图中可看出,附着在硅片上的催化剂已经开始分离成岛状;图 1(b)是热处理 30min 后样品的 SEM

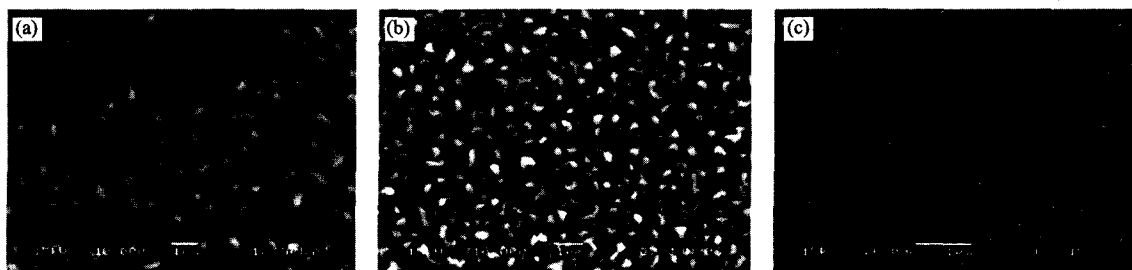


图 1 H₂ - N₂ 气氛中不同时间热处理后硅片上催化剂 SEM 照片 (a) 热处理 15min (b) 热处理 30min (c) 热处理 60min
Fig. 1 SEM images of the catalyst on Si substrate thermal treated in H₂ - N₂ atmosphere for different time

(a) thermal treated for 15min (b) thermal treated for 30min (c) thermal treated for 60min

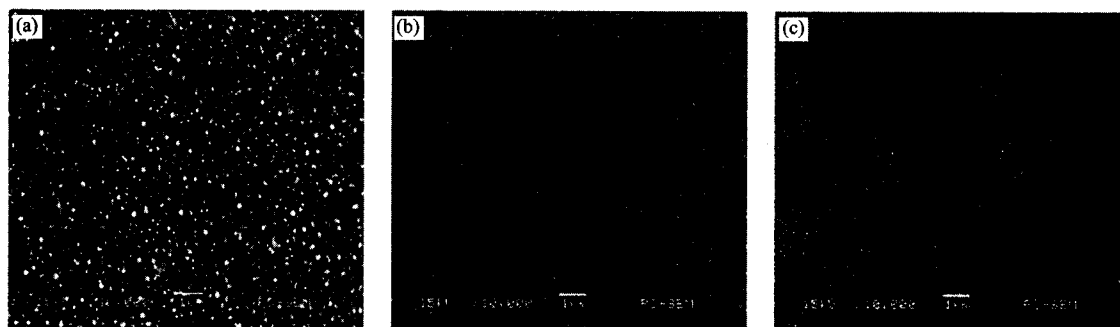


图2 硅衬底上不同浓度 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液分解还原后得到的催化剂颗粒的扫描电镜照片

(a) 0.1 mol/L (b) 0.5 mol/L (c) 1 mol/L

Fig. 2 SEM images of the catalyst particles on silicon substrate after thermal treated with nickel nitrate solutions of different concentrations (a) 0.1 mol/L (b) 0.5 mol/L (c) 1 mol/L

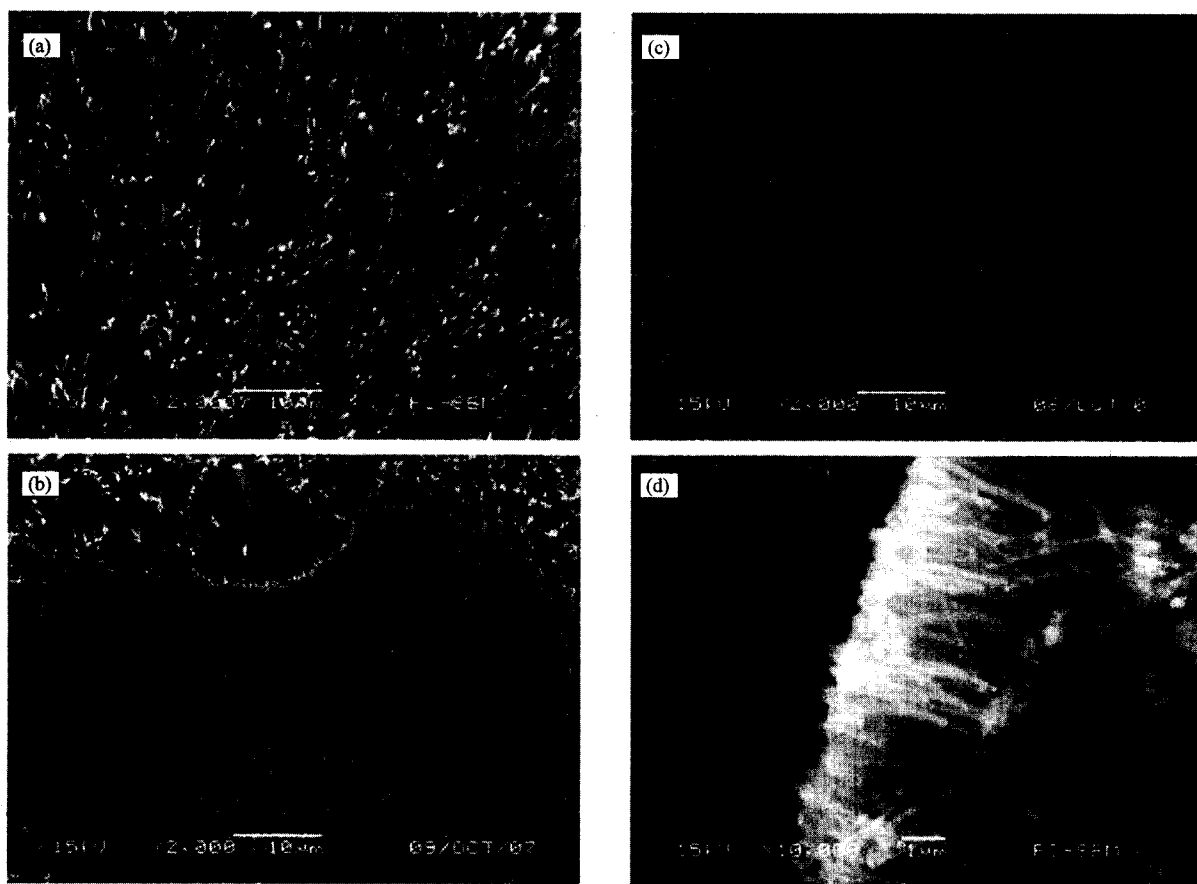


图3 以不同浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液旋涂在硅片上热处理后得到的硅基片为衬底制备的碳纳米管扫描电镜照片 (a) 0.1 mol/L (b) 0.5 mol/L (c) 1 mol/L (d) 1 mol/L, 截面

Fig. 3 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 (d) 1 mol/L, section

照片,从此图中可看出,附着在硅片衬底上的催化剂大部分已分离成颗粒状,虽然催化剂颗粒不是很均匀,但已有部分颗粒粒径达到纳米级;图1(c)是热处理 60min 后样品的 SEM 照片,图中催化剂颗粒进一步被刻蚀,形成了较为均匀的纳米级催化剂颗粒。

由此可知, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 热分解后生成 NiO 在 $\text{H}_2 - \text{N}_2$ 气氛中逐步被 H_2 还原,在高温下,催化剂表面逐渐开裂收缩,呈现为一个一个分离的小岛,并被气氛中的 NH_3 刻蚀,最后成为均匀散布的纳米级催化剂颗粒。

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 2 所示. 由图可以看出, 经过热处理及氢还原后得到的催化剂颗粒粒径及排列面密度分布与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度有关. 从图 2(a) 中可看出浓度为 0.1 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制得的催化剂颗粒粒径很不均匀, 从 $70 \sim 150 \text{ nm}$, 而且颗粒较为分散, 还有少数颗粒发生团聚. 而 0.5 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制得的催化剂颗粒粒径约 $70 \sim 100 \text{ nm}$, 排列均匀但不够致密, 如图 2(b) 所示. 从图 2(c) 可见 1 mol/L 浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制得的催化剂颗粒排列面密度较高, 粒径均匀, 在 $30 \sim 50 \text{ nm}$ 之间. 由此可见, 在我们的实验中, 催化剂颗粒面密度随 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的增加而增加, 粒径大小随浓度增加而减小.

2.2 碳纳米管的 SEM 形貌

以不同浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液旋涂在硅片上热处理后得到的硅基片为衬底, 用热丝及射频等离子体复合化学气相沉积法制备碳纳米管薄膜, 在硅片衬底表面生长出黑色碳纳米管薄膜, 碳管均匀细密, 管径分布均匀.

图 3 为制得的碳纳米管薄膜的 SEM 照片. 图 3(a)、图 3(b) 和图 3(c) 对应的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度分别为 0.1 mol/L 、 0.5 mol/L 和 1 mol/L , 三种不同浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液旋涂在硅片上再经过热处理后得到的催化剂均可以制备方向性较好的碳纳米管, 碳管的管径分布较为均匀. 对比图 2 和图 3, 可以看出, 随着 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度增加, 硅片上的催化剂颗粒面密度增加, 粒径减小, 所制备的碳纳米管管径相应减小, 排列面密度增加. 由图 3(d) 为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时制备的碳纳米管薄膜的横截面的 SEM 照片, 由图可见, 碳纳米管管径分布均匀, 管长约 $5 \mu\text{m}$ 并且碳纳米管无卷曲现象, 垂直于硅片衬底生长.

2.3 碳纳米管的 TEM 表征

取样品 3# 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 4 是碳纳米管的高分辨透射电镜照片. 由图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, 制备的碳纳米管较平直, 管径均匀, 碳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, 由此我们认为在这种情况下碳纳米管是按底端生长机制生长的. 图 4(c) 为图 4(b) 局部放大图, 由图 4(b) 和图 4(c) 可以看出, 所制备的碳纳米管为竹节型多壁碳纳米管, 中间有石墨层隔开 (白色箭头所指处), 样品中空明显, 管壁平滑且较厚, 管壁厚度大约为 15 nm , 管壁石墨片层有明显缺陷存在.

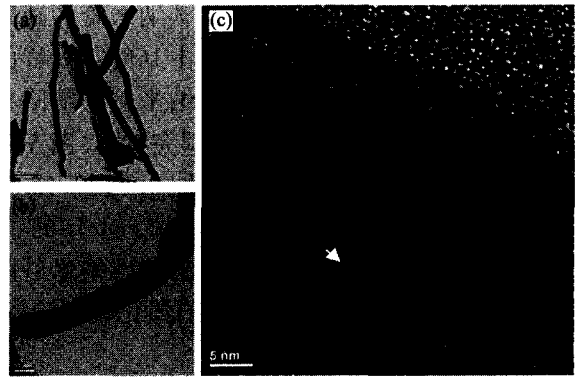


图 4 以 1 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液旋涂在硅片上热处理后得到的硅基片为衬底制备的碳纳米管透射电镜照片 (a) $\times 50000$ 倍 (b) $\times 200000$ 倍 (c) $\times 2000000$ 倍

Fig. 4 SEM images of carbon nanotubes prepared on silicon substrate coated with 1 mol/L nickel nitrate solutions (a) magnify 50000 times (b) magnify 200000 times (c) magnify 2000000 times

2.4 碳纳米管的 Raman 光谱分析

Raman 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, 宽度和相对强度可以判断碳纳米管的晶形结构. 图 5 中 (a)、(b) 和 (c) 3 条 Raman 光谱分别是以旋涂在硅片上的 0.1 mol/L 、 0.5 mol/L 和 1 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为催化剂制得的碳纳米管薄膜的一级 Raman 光谱图. 从图 4 中可见 3 种碳纳米管在 1580 cm^{-1} 和 1355 cm^{-1} 附近都分别有一个峰, 这两个峰都是碳纳米管的特征峰. 其中 1580 cm^{-1} 附近的峰称为 G 峰, 是与高定向石墨类似的反应碳纳米管有序结构的 G 峰. 1355 cm^{-1} 附近的峰是与高定向石墨类似的反应碳纳米管无序结构的 D 峰. 碳纳米管的一级拉曼光谱中 D 峰与 G 峰

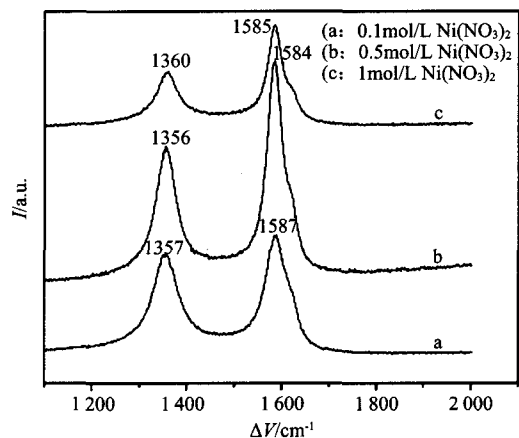


图 5 不同浓度 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液制备的样品拉曼光谱图
Fig. 5 Raman spectra of samples prepared with nickel nitrate solutions of different concentrations

的相对强度 I_D/I_G 反映了所制备的碳纳米管的缺陷程度,碳纳米管的一级 Raman 光谱中 D 峰与 G 峰的相对强度 I_D/I_G 反映了所制备的碳纳米管的缺陷程度, I_D/I_G 越小,碳纳米管的晶形就越完整^[9]. 图 5 中 3 个样品的 I_D/I_G 依次降低,分别为:0.84、0.65 和 0.58,由此可知,以旋涂在硅片上 1mol/L 的 Ni(NO₃)₂ 溶液为催化剂衬底制得的定向碳纳米管阵列膜的碳原子排列有序程度最好,石墨化程度较高,缺陷少.

3 结语

在硅片衬底上的旋涂硝酸镍溶液,经热处理及在 H₂ - N₂ 气氛中热还原 1h 后得到均匀散布的纳米级催化剂颗粒,用热丝射频等离子体复合化学气相沉积法催化裂解 CH₄ 得到生长致密,管径均匀的多壁碳纳米管薄膜. SEM 分析发现在实验中随着 Ni(NO₃)₂ 溶液的浓度增加,硅片上的催化剂颗粒面密度增加,粒径减小,所制备的碳纳米管管径相应减小,排列面密度增加. 碳纳米管为竹节型多壁碳纳米管,生长排列致密,薄膜具有良好的定向性.

REFERENCES

- [1] SUN Xiao-Gang. Investigation on radar absorbing properties of carbon nanotube[J]. *J. synthetic crystals*(孙晓刚. 碳纳米管吸波性能研究. 人工晶体学报), 2005, **34**(1): 174—177.
- [2] Veronese G P, Rizzoli R, Angelucci R, *et al.* Effects of Ni catalyst-substrate interaction on carbon nanotubes growth by CVD[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, **37**(1-2): 21—25.
- [3] Yoshiyuki Show, Norihiko Fukuzumi. Selective growth of CNT by using triode-type radio frequency plasma chemical vapor deposition method[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**(4-7): 1109—1109.
- [4] CHEN Xin, HU Zheng, WANG Xi-Zhang, *et al.* Well-aligned carbon nanotube array synthesized at low temperature by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*(陈新, 胡征, 王喜章, 等. 微波等离子体辅助化学气相沉积法低温合成定向碳纳米管阵列. 高等学校化学学报), 2001, **22**(5): 731—733.
- [5] 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.
- [6] Shiratori Y, Hiraoka H, Yamamoto M. Vertically aligned carbon nanotubes produced by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature and their growth mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **87**: 31—38.
- [7] Zhi Wang, Dechun Ba, Fei Liu, *et al.* Synthesis and characterization of large area well-aligned carbon nanotubes by ECR-CVD without substrate bias[J]. *Vacuum*, 2005, **77**: 139—144.
- [8] Shuxia Wang, Peng Wang, Otto Zhou. Effects of NH₃ Plasma pretreatment on the growth of carbon nanotubes[J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, **15**: 361—364.
- [9] LIANG Er-Jun, ZHANG Hong-Rui, LIU Yi-Zhen, *et al.* Production, TEM observation and raman study of carbon nanotubes by thermal decomposition[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*(梁二军, 张红瑞, 刘一真, 等. 碳纳米管的热解法制备、电子显微镜观察及拉曼光谱研究. 光散射学报), 2002, **4**(13): 205—209.