

文章编号: 1000-324X(2003)03-0527-06

# 碳纳米管的制备、表征及其在电子领域中的应用

张之圣, 李海燕

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

**摘 要:** 碳纳米管的独特结构使它具有奇特的性质和广阔的应用前景. 本文介绍了碳纳米管的结构和性质, 对碳纳米管的制备现状、表征及其在电子领域的应用做了详细的回顾.

**关 键 词:** 碳纳米管; 碳纳米管阵列; 制备; 表征; 场发射

**中图分类号:** O 613 **文献标识码:** A

## 1 引言

自 Kroto 和 Iijima 发现并制备出碳纳米管 (CNTs) 以来<sup>[1,2]</sup>, 由于其具有独特的电学、机械性质和广阔的应用前景而引起国际上众多科学家的关注. CNTs 径向尺寸为纳米量级, 轴向尺寸为微米量级, 是具有以碳原子形成的六边形晶格组成的单层或多层纳米级管, 由于其长度与直径的比值很大, 远大于普通的纤维材料, 因此号称“超级纤维”; 另外, 其轴向电阻很小, 低温下可转变成超导体, 可视为一维量子材料<sup>[3]</sup>. 随 CNTs 直径和螺旋角的不同, 其性质会有明显的变化<sup>[4]</sup>.

CNTs 是一种很好的导热材料, 依靠超声波传递热能, 其传递速度可达 1000m/s, 即使将 CNTs 捆在一起, 热量也不会从一根 CNT 传到另一根 CNT, 这说明 CNTs 只能在一维方向上传热. CNTs 具有很高的强度和韧性, CNTs 的杨氏弹性模量最高可达 3.7TPa, CNTs 的密度仅为钢的 1/7, 但其抗拉强度却是钢的 100 倍. 已有科学家利用 CNTs 极好的刚性和弹性的特点发明了可称量单个病毒的“纳米称”. CNTs 具有很大的比表面积, 是理想的储氢材料. 成会明等人<sup>[5]</sup>用纯度较高、平均直径为 1.85nm 的 CNTs 在中等压力下可储存 4.2% 的氢, 常压下可释放其中的 80%.

另外, CNTs 耐酸碱、耐高温, 但可以衍生物化<sup>[6]</sup>, 又因 CNTs 具有很好的机械强度和优异的导电性, 因此可用来制备复合材料、传感材料<sup>[7]</sup>和人工肌肉等.

## 2 CNTs 的制备

要很好的利用 CNTs, 就须稳定地、大量地制备出 CNTs. 目前比较常用的方法有三种: 电弧放电法、催化裂解法和激光蒸发法, 另外 Alvarez 等人<sup>[8]</sup>利用太阳能法也制备出了 CNTs.

### 2.1 电弧放电法

电弧放电法是较早采用的一种方法, 工艺比较稳定. 由于电弧放电过程中能产生 3000°C 以上的高温, 生成的 CNTs 高度石墨化, 且较直. 但该法制备的 CNTs 空间取向不定、易烧

收稿日期: 2002-03-18, 收到修改稿日期: 2002-06-05

作者简介: 张之圣 (1945-), 男, 教授. E-mail: zhang 1945@eyou.com

结, 且杂质含量高. 为提高产物中 CNTs 的含量, 需要在阴极中掺入催化剂; 再配以激光蒸发, 利用该法可以制备出单壁碳纳米管 (SWNTs). Takizawa 等人<sup>[9]</sup> 用掺有镍-镱催化剂的碳棒通过电弧放电法制备 SWNTs, 600°C 下产率可达 70%. 研究表明<sup>[10]</sup>, 高电场强度是维持 CNTs 开口生长的重要因素, 等离子体有利于维持温度分布的均匀、稳定性和向阴极表面提供碳原子的连续性, 稳定的放电状态是得到高产量、高质量 CNTs 的关键, 可采用旋转匀速推进的阴极 (或阳极) 来实现.

## 2.2 催化裂解法

催化裂解法是目前应用最广泛的、最易实现大规模生产的一种制备 CNTs 的方法. 一般采用铁、钴、镍及其合金作催化剂, 粘土、硅酸盐、氧化铝等作载体, 乙炔、甲烷、丙烯等作碳源, 氮气、氢气、氩气、氨气等作稀释气, 高温下, 催化裂解产生的自由碳原子沉积形成 CNTs. 为更有效合成 CNTs, 还采用等离子加强或微波辅助的方法来保持碳原子均匀分布. 该法所需的设备和工艺都比较简单, 产物中 CNTs 含量高, 但 CNTs 的缺陷较多, 其抗拉强度不及电弧放电法所得 CNTs 的十分之一. 1993 年 Yacaman 等人<sup>[11]</sup> 用铁催化裂解乙炔在 770°C 下制备出了多壁碳纳米管 (MWNTs). 制备弯曲的、排列无序的 CNTs 的工艺日见成熟, 但因产物中的 CNTs 缺陷太多, 分布无规律而大大限制其应用研究. 而大规模排列有序、纯度较高的 CNTs 列阵却很难得到, 因 CNTs 列阵既具有单根 CNT 的优异特性又具有多根 CNTs 有序排列的几何特性, 所以有关 CNTs 列阵制备的研究成为当前国内外的一个热点. 近年来, 有关 CNTs 列阵制备的研究工作取得一定的进展, 其中以下五种方法较为突出. Ren 等人<sup>[12]</sup> 利用离子溅射法在光滑的玻璃基板表面镀镍, 然后在氨气气氛中催化裂解乙炔制备出了较均匀的 CNTs 列阵. 李梦珂等人<sup>[13]</sup> 在用阳极氧化法制备的多孔氧化铝 (AAO) 模板的柱形微孔内壁上沉积催化剂颗粒, 经催化裂解反应后, 溶去氧化铝后可得高度取向、分立有序、由表面碳膜固定和保持的 CNTs 列阵膜, 其制备工艺见图 1. 解思深等人<sup>[14]</sup> 利用溶胶-凝胶法制备含有 Fe/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的二氧化硅衬底, 600°C 下催化裂解乙炔成功实现 CNTs 的顶部生长, 制备出长达 3mm 的超长 CNTs 列阵, 把 CNTs 的长度提高了一到两个数量级, 该方法中, 二氧化硅衬底中介孔的定向有序分布是 CNTs 定向有序排列的前提. Andrews 等人<sup>[15]</sup> 在石英反应器的进气口添加了一个特制注射器, 在另一端添

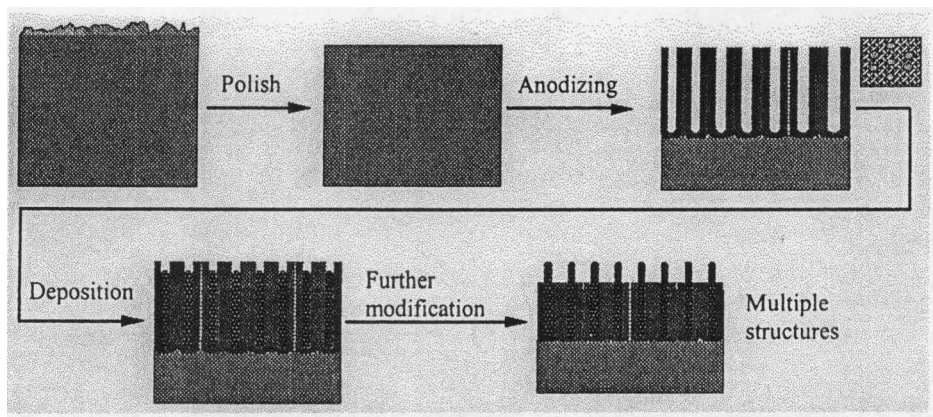


图 1 由 AAO 模板法合成 CNTs 列阵膜的示意图

Fig. 1 Synthesizing CNTs arrays with AAO

加一个铜质水冷装置, 675°C 下裂解有机铁盐, 在反应室器壁可得到纯度较高的 CNTs 列

阵; Frank 等人<sup>[16]</sup>利用与之相似的装置,在反应器底部又增加一块硅质基板,750°C 下通入氩气、氢气、乙炔和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的混合气,在基板和水冷收集器上可连续得到大规模的 CNTs 列阵,由于金属有机配合物既含有金属催化剂又含有碳源,大大简化了制备工艺,使 CNTs 的大规模制备成为可能. Gao 等人<sup>[17]</sup>在钛基板上制备出了较密的 CNTs 列阵,其特别之处在于每根 CNT 的中空部分都自填充了线状碳化钛单晶,该方法也适用于制备内含有其它金属化合物的 CNTs 列阵. 由于 CNTs 列阵直接生长在导体表面,这对于 CNTs 列阵在电子领域的应用具有深远意义.

另外,Chen 等人<sup>[18]</sup>在镀有催化剂的硅(100)基板上,利用等离子辅助热解化学气相沉积法制备出密度为  $10^3 \sim 10^4$  根/ $\text{cm}^2$  的锥形 CNTs 列阵;锥形 CNTs 的形成是由于 CNTs 上二次生长的石墨层所致. 实验证明,锥形 CNTs 与普通 CNTs 一样具有优异的场发射性能.

### 2.3 激光蒸发法

激光蒸发法是制备 SWNTs 的一种有效方法. 用高能  $\text{CO}_2$  激光或 Nd/YAG 激光蒸发掺有催化剂的碳靶制备单壁 CNTs 和 SWNTs 束<sup>[13]</sup>,管径可由激光脉冲来控制<sup>[20]</sup>. 激光脉冲间隔时间越短,得到的 SWNTs 产率越高,而 SWNTs 的结构并不受脉冲间隔时间的影响. 用  $\text{CO}_2$  激光蒸发法,在室温下可获得 SWNTs,若采用快速成像技术和发射光谱可观察到氩气中蒸发烟流和含碳碎片的形貌,这一诊断技术使跟踪研究 CNTs 的生长过程成为可能. 激光蒸发法的主要缺点是 CNTs 的纯度较低、易缠结,且需要昂贵的激光器,耗费大.

## 3 CNTs 的表征

由于 CNTs 的径向是纳米尺寸大小,长度也只有几十到几百微米左右,对其性质的测量只能用非常规的方法. 利用扫描电子显微镜(SEM)可以对 CNTs 的形貌、微结构和分布进行研究. 经 SEM 对利用介孔材料制备的 CNTs 进行观察<sup>[21]</sup>,发现 CNTs 取向排列,离散分布,管壁比较平滑,外径约为 30nm,管间距为 100nm, CNTs 列阵的厚度约为 100nm. 高分辨电子显微镜(HRTEM)的测量结果表明,这些 CNTs 石墨化程度很高,由十几层或几十层同心石墨层套构而成,石墨层之间的间距为 0.34nm,其内径 5~7nm;某些 CNTs 由于缺陷的存在而呈现弯曲. 电子能量色散 X 光谱(EDX)的测量结果表明,取向 CNTs 具有很高的纯度. 另外,直的 CNTs 在显微 Raman 光谱  $1340\text{cm}^{-1}$ (D 线)和  $1580\text{cm}^{-1}$ (G 线)处有两个强峰,强 D 线的出现表明在 CNTs 中存在着纳米尺度的晶畴,即在 CNTs 中存在着湍层结构<sup>[21]</sup>;D 线和 G 线的半高宽及两线的强度比  $I_D/I_G$  与具有闭合壳层结构的纳米碳颗粒的 Raman 光谱相似,由此可推测取向 CNTs 的石墨化程度与高温下退火所形成的闭合壳层碳颗粒相近.

测量 CNTs 力学性质的方法有两种:第一,通过透射电子显微镜观察 CNTs 的热振动幅度,确定其杨氏模量<sup>[22]</sup>;第二,用原子力显微镜(AFM)的针尖移动有金属薄层固定的 CNTs 的自由端,测量其形变和施加的外力,以测出其弯曲弹性模量<sup>[23]</sup>. 另外,有科学家利用磁力显微镜(MFM)和扫描化学显微镜(SECM)技术对 CNTs 进行了深入研究.

## 4 CNTs 的电学性质及其应用前景

预计再过十年左右,硅基芯片的微型化的步伐就会因量子化效应的出现而停止,微电子器件的基本结构是 pn 结,21 世纪的纳电子器件可能是纳米点和隧道结<sup>[24]</sup>. 由于 CNTs

在分子尺度上起作用, 用 CNTs 生产的晶体管, 体积只有半导体晶体管的 1/10, CNTs 很可能取代硅成为纳电子器件的主导材料. 理论研究也表明 CNTs 最有潜力的应用是在电子领域.

电阻是表征 CNTs 电子结构和可能应用的最重要性质, CNTs 把石墨的半金属性质与能级和电子波的量子规律结合起来, 使它成为一种奇异的导体. SWNTs 是分子级的一维纳米材料或量子线, 在低温下 CNTs 显示出典型的一维量子输运的特点. 电子能量谱和 CNTs 电导随温度变化规律的研究表明: 电子的输运是以 CNTs 和电极间的共振隧穿的方式进行的, 管中电子在轴向有扩展态, CNTs 的电导不存在随温度升高而下降的现象. 由于 CNTs 的优异导电性, 在 PMMA 中掺如 CNTs 后, 其导电性明显得到改善, 加入 5% 的 CNTs 就可使 PMMA 的体积电阻率降低三个数量级, 表面电阻率降低四个数量级<sup>[25]</sup>. 理论研究表明, 手性 CNTs 在磁场中具有类超导效应, 即持续电流以磁通量子  $\phi_0$  为周期随  $\phi$  线形变化, 且对手性角和环半径极为敏感, 其中环半径的增大会使手性 CNTs 的类超导效应明显减弱<sup>[26]</sup>.

CNTs 的电导是量子化的, 其电导机理是弹射性质的, 不耗散热量. 另外, CNTs 的碳原子是由强结合碳键连接而成, 其性质极其稳定. 因此 CNTs 量子电导的稳定性大大高于普通电导. 测量表明,  $1\text{cm}^2$  截面的 CNTs 束可以传输十亿安培的电流, 而这样大的电流密度会使铜和金都蒸发. 该性质可使由 CNTs 做成的电子元器件长时间、高强度工作而不被损坏.

因缺陷 CNTs 中含有不同数量的五元环和七元环, 使 CNTs 的缺陷部位呈现异质结的特性而具有半导体性质. 利用该现象, IBM 的研究小组用 CNTs 制备出场效应管 (PET), 其性能与现行的硅器件非常相似. 例如, 在室温下, PET 中的栅极可以上百万倍地改变纳米管的传导性, 这与硅场效应管相似. 但其尺寸很小, 所以能耗比硅器件小很多<sup>[27]</sup>. CNTs 还具有场致发射的性质, 由于 CNTs 的顶端极为尖锐, 因此可在比其它材料更低的激发电场下发射电子. De Heer 等人<sup>[28]</sup> 利用取向的 CNTs 膜成功制成了场发射电子源, 在真空度约  $10^{-8}\text{Pa}$  的条件下, 发现该场发射电子源的电流发射特性符合 Fowler-Noreheim 方程:

$$I = \alpha E_{\text{eff}}^2 \exp(-b/E_{\text{eff}})$$

发射的电子束在  $B \sim 10^{-3}\text{T}$  的磁场里, 偏转半径在  $1\text{cm}$  的数量级, 可以证明是电子发射. CNTs 代替钨针作场发射电极时, 具有较低的激发电压和自修补功能, 可大大提高视屏系统的效率和功能<sup>[11]</sup>. 朱长纯等人<sup>[29]</sup> 利用 CNTs 的场发射特性制备出了 CNTs 阴极场发射显示器, 在发射开启电压和发射电子密度方面具有明显的优势. 利用 CNTs 优异的场发射性质, 可用来制造真空微电子元器件, 如微波增强管、场发射源等.

理论计算表明, CNTs 的电导取决于它的直径和拓扑结构, 有的 CNTs 是优良的导体, 有的则是半导体, 因而可用做纳米级的导线、晶体管开关电路或微型传感器元件<sup>[30]</sup>. Dekker 等人<sup>[31]</sup> 在硅基底上的电极间置放上 CNTs 制成了横向 CNTs 三极管, 随门电压的改变, 源与漏之间的电流被控制, 呈现出 CNTs 中电流传输的量子特性. IBM 已采用 CNTs 加工出了晶体管阵列, 其尺寸只有硅晶体管的 1/500 大小. 接着又成功地开发出了计算机逻辑电路, 这是人类首次使用单个分子设计出的计算机电路, 该研究成果成功地将目前硅晶体管技术的物理界限 (摩尔法则的物理界限) 又推迟了 10~15 年.

研究结果表明, 室温下就可测到 SWNTs 中的弹道电子运输效应, 呈现无电阻现象, 其发射电子束流可能是相干的, 可用来制造极高分辨率的、全息的全息用于电子显微镜的高亮度

电子源; 如采用 SWNTs 列阵制作显示屏, 可以达到极高的分辨率<sup>[3]</sup>. 由于 CNTs 电极具有独特的孔隙结构和高比表面积利用率, 并且 CNTs 表面可以形成丰富的官能团, 具有良好的吸附特性, 这些特性决定了 CNTs 是目前最理想的超级电容材料<sup>[32]</sup>. 在低温下, 将自旋极化的电子从铁磁性物质中注入到 MWNTs 中, 在磁场中可观察到磁电阻回线, 得到了 CNTs 中电子自旋相干传输的直接证据. 这表明 CNTs 有可能发展成为自旋电子器件.

另外, CNTs 薄膜对红光及红外激光有较强的吸收能力<sup>[33]</sup>. 对于 10GHz 的微波, 铜基板上的 CNTs 薄膜表现出一定的吸收能力, 但硅基板上的 CNTs 薄膜基本无吸收作用, 这可能与基板的导电性有关. 根据上述的吸收性质, CNTs 薄膜有可能用来制造隐身材料, 这对于国防建设具有重要意义.

## 5 结束语

目前 CNTs 的研究已取得了较大的进展, 研究结果表明, CNTs 具有优异的物理和化学性质, 其奇特的电子性质使 CNTs 成为最有希望替代硅的电子材料. 但由于目前制备方法的缺陷和测量手段的差异造成 CNTs 的实验测量值与理论值相差甚远. 总之, 随着制备工艺的进一步完善、测量技术的逐步发展和应用研究的深入, CNTs 将大大促进电子科学及其它领域的发展.

## 参考文献

- [1] Kroko H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. *Nature*, 1985, 318: 162-164
- [2] Sumlo Iijima. *Nature*, 1991, 354 (11): 56-58.
- [3] 吴全德, 薛增全. 科技导报, 1999, 12: 3-6.
- [4] 从 征. 碳纳米管. 激光与光电子学进展. 1999, 404 (8): 6-12.
- [5] Liu C, Fan Y Y, Cheng H M, et al. *Science*, 1999, 283: 1127-1129.
- [6] Chen J, Hamon M A, Hu H, et al. *Science*, 1998, 282: 95-98.
- [7] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, et al. *Science*, 2000, 287: 622-625.
- [8] Alvarez L, Guillard T, Olalde G, et al. *Synth Mat*, 1999, 103 (1-3): 2476-2477.
- [9] Takizawa M, Bandow S, Torii T, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 302 (1,2): 146-150.
- [10] 常保和, 解思深, 李文治, 等. 中国科学 (A), 1998, 28 (2): 151-156.
- [11] 朱绍文, 贾志杰, 李钟泽, 等. 科技导报, 1999, 12: 7-9.
- [12] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al. *Science*, 1998, 282: 1105-1107.
- [13] 李梦珂. 西北师范大学学报: 自然版, 2000, 36 (1): 27-30.
- [14] 解思深, 潘正伟. 物理, 1999, 28 (1): 1-3.
- [15] Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 303: 369-373.
- [16] Frank R, Lena K L Falk, Eleanor E B Cambell, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 328: 467-474.
- [17] Gao Y, Liu J, Shi M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74 (24): 3642-3644.
- [18] Chen Y, Gou L P, Patel S, et al. *Science*, 2000, (35): 5517-5521.
- [19] Yudasaka M, Yamada R, Sensui N, et al. *Phys. Chem. B*, 1999, 103 (30): 6224-6229.
- [20] Dillon A C, Parilla P A, Alleman J L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 316 (1,2): 13-18.
- [21] 解思深, 李文治, 王超英, 等. 中国科学 (A 辑), 1997, 27 (7): 631-635.
- [22] Faivo M R, Calary G J, Tayler R M, et al. *Nature*, 1997, 389: 582-584.

- [23] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science*, 1997, **277**: 1971-1975.
- [24] 吴全德. 中国科学院院刊, 1999, **14** (1): 24-27.
- [25] 贾志杰, 王正元, 徐才录. 材料开发与应用, 1998, **13** (5): 22-26.
- [26] 张振华, 彭景翠, 陈小华, 等. 化学物理学报, 2001, **14** (3): 345-349.
- [27] Philip G C, Phaedon A. 科学, 2001, **3**: 28-35.
- [28] De Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. *Science*, 1995, **270**: 1179-1181.
- [29] 朱长纯. 西安交通大学学报, 2000, **34** (6): 102-104.
- [30] 朱长纯. 中国高新技术企业, 2000, **6**: 26-31.
- [31] Dekker C. *Physics Today*. 1999, **52**: 22-28.
- [32] 马仁志, 魏秉庆, 徐才录, 等. 清华大学学报, 2000, **40** (8): 7-10.
- [33] 朱长纯, 邓 宁. 西安交通大学学报, 2000, **34** (12): 102-104.

## Synthesis, Characterization of Carbon Nanotubes and Prospects of Application in Electronic Field

ZHANG Zhi-Sheng, LI Hai-Yan

(School of Electronic and Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Carbon nanotubes(CNTs) have novel properties and prospects of application for their special structure. In this paper, structure and properties of CNTs were summarized shortly. Relatively detailed review was given on preparation, characterization and applications of CNTs in electronic field.

**Key words** carbon nanotubes; carbon nanotubes arrays; preparation; characterization; field emission