

文章编号: 1000-324X(2006)05-1244-05

碳纳米管异质结构的 ECR-CVD 法制备

王 志^{1,2}, 巴德纯³, 于春宏², 梁 吉¹

(1. 清华大学机械工程系, 北京 100084; 2. 沈阳航空工业学院, 沈阳 110034; 3. 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110004)

摘 要: 使用电子回旋共振微波等离子体化学气相沉积方法 (ECR-CVD), 以 Fe_3O_4 纳米粒子为催化剂, 多孔硅为基底, 采用 CH_4/H_2 和 $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 两种气源在连续的 CVD 过程中大量合成了一种新型的纳米管异质结构. 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 观察表明: 合成的异质结构一端是类竹节状的掺硼碳纳米管, 另一端是光滑中空的纯碳纳米管. 异质结构采用底端生长模式, 先行生长的掺硼纳米管处于纳米管结构的顶端.

关 键 词: ECR-CVD; 异质结构; 碳纳米管; 硼掺杂

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

自 1991 年 Iijima^[1] 发现碳纳米管 (CNTs) 以来, 因其独特的力学、电学及化学特性, 使之成为世界范围内的研究热点之一^[2~5]. 碳纳米管的电学特性与其结构及掺杂成分密切相关, 若将两个不同结构或不同掺杂成分的纳米管相互连接就可形成一个金属 - 半导体、半导体 - 半导体或金属 - 金属的纳米异质结构. 若能有效地控制合成这种异质结构, 即可构成 PN 结、肖特基势垒等纳米半导体器件, 进而构成大规模集成电路, 在电子领域有着广阔的应用前景^[6~10].

形成异质结构的关键在于两个不同纳米结构能否相互连接而不需克服较大的能垒, 同时又能保持各自的原有结构. 人们通过将碳纳米管与不同的纳米结构相连接或者对碳纳米管进行部分掺杂而制备出了不同类型的异质结构. Lieber 等人^[11] 应用 CVD 和激光蒸发法合成了碳纳米管 - 硅纳米线异质结构, 电学测试表明具有重复性很好的二极管滤波特性. Hu 等人^[12] 采用化学气相沉积方法也制备出了碳纳米管和硅纳米线之间的金属 - 半导体异质结构; 马旭村等人^[13] 通过控制气源组分, 实现了掺氮碳纳米管与纯碳纳米管之间异质结构的制备. 本文采用 ECR-CVD 方法, 以 Fe_3O_4 纳米粒子为催化剂, 使用 CH_4/H_2 和 $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 两种气源在连续的 CVD 过程中大量合成了一种掺硼碳纳米管和纯碳管结构相联结的新型异质结构.

收稿日期: 2005-10-11, 收到修改稿日期: 2005-12-19

基金项目: 国家自然科学基金 (10332020)

作者简介: 王 志 (1973-), 男, 博士, 副教授. E-mail: zhiwang@mail.tsinghua.edu.cn

2 实验

本文使用的 ECR-CVD 设备主要包括真空系统、配气系统、微波及传输耦合系统、磁场线圈和电源系统^[14]. 等离子共振腔由磁场线圈环绕组成, 三组线圈通入不同的电流形成磁场梯度, 其平均磁场强度为 $875 \times 10^{-4} \text{T}$. 微波源发出的 2.45GHz 微波通过波导管水平引入, 在共振腔内发生电子回旋共振, 微波能量被强烈吸收, 气体大量电离, 从而产生很高的等离子体密度. 基底靠加热系统和微波等离子体轰击共同升温至预定温度, 通过热电偶测量基底温度.

基底是采用电化学腐蚀方法得到的多孔硅. 其制备工艺是以 $\text{Si}(111)$ 样片为阳极, 铂为阴极, 在去离子水、无水乙醇和氢氟酸体积配比为 1:2:1 的电解液中电解 30min, 在 Si 表面形成孔径为几百纳米 ~ 几微米的锥形孔. Fe_3O_4 纳米粒子催化剂通过高温液相法合成, 将乙酰丙酮铁溶于油酸油脂和二醇中, 在苯醚环境中高温热解, 所获得的纳米颗粒 $< 10 \text{nm}$ ^[15]. 将制备的 Fe_3O_4 纳米粒子溶液滴在多孔硅表面上, 放在空气中自然干燥.

将制备好的多孔硅样品置于真空室中, 抽本底真空至 10^{-3}Pa , 通入 50sccm 的 H_2 , 开启微波源, 预处理 10min, 基底靠加热系统和等离子体轰击共同升温至预定温度. Fe_3O_4 纳米粒子在高温下被还原为 Fe, 并熔融为具有催化作用的纳米金属液滴. 纳米管异质结构制备过程如下: 预处理结束后, 首先通入 CH_4 和 B_2H_6 气体, $\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 配比为 10:10:50sccm, 生长 40min, 进行掺硼碳纳米管的制备; 然后停止通入 B_2H_6 , 将 CH_4 流量增大到 40sccm, 生长 30min, 进行纯碳纳米管的制备. 生长过程气压维持在 30Pa , 温度 650°C , 微波功率 700W . 反应结束后, 在多孔硅表面形成了一层黑色的薄膜.

用场发射扫描电子显微镜 (XL-SFEG)、透射电子显微镜 (JEOL-200CX)、能量色散 X 射线谱 (EDX) 和 X 射线光电子谱 (XPS) 对样品的形貌、结构及组分进行表征. TEM 样品的制备方法如下: 将部分样品滴入少许无水乙醇, 超声波分散 20min, 取上清液两滴滴在喷有碳膜的铜网上, 干燥后进行 TEM 观测.

3 结果和讨论

图 1 是样品的典型 SEM 照片. 从图 1(a) 中可以看到多孔硅表面形成了较为均匀的纳米管, 长度 $3 \mu\text{m}$ 以上, 每根纳米管沿轴向呈现为两种形貌, 分别是白色和半透明管段. 图 1(b) 是放大的 SEM 图像, 从中可以看到图 1(a) 中所示的白色区域为表面较为粗糙的管段, 而半透明区域则为表面较光滑的管段, 二者连接在一根纳米管上, 纳米管直径为 $70 \sim 120 \text{nm}$. 使用 SEM 上配备的能量色散 X 射线谱 (EDX) 对样品的组分进行了分析, 表明薄膜主要成分为 C 和 B, 其原子比分别为 49% 和 26%, 同时也发现了少量来自基底的 Si 和作为催化剂的 Fe.

图 2 给出了纳米管异质结构 TEM 图像, 从中可以看到其微观结构. 图 2(a) 是低倍的 TEM 图像, 图中显示纳米管存在着两种不同结构, 左边和右边的两个纳米管各有一端为光滑的中空管, 而另一端为内壁有连接的类竹节状管; 右边管的下端白色区域为从基底剥离时携带的催化剂颗粒, 左边管的下端为纳米管生长的顶端, 未发现催化剂粒子, 因此可认为纳米管为底端生长模式. 图 2(b) 是放大的 TEM 图像, 从图中可清晰看到这种结构的差异. 箭头 A 所示区域, 壁厚达 $30 \sim 50 \text{nm}$, 内径较小, 且在内壁之间形成了许多连接褶皱; 箭

头 B 所示区域, 内壁光滑整齐, 壁厚 15~30nm, 为中空的管状结构. 如箭头 C 所示, 两种不同的纳米管结构成功地连接在一起.

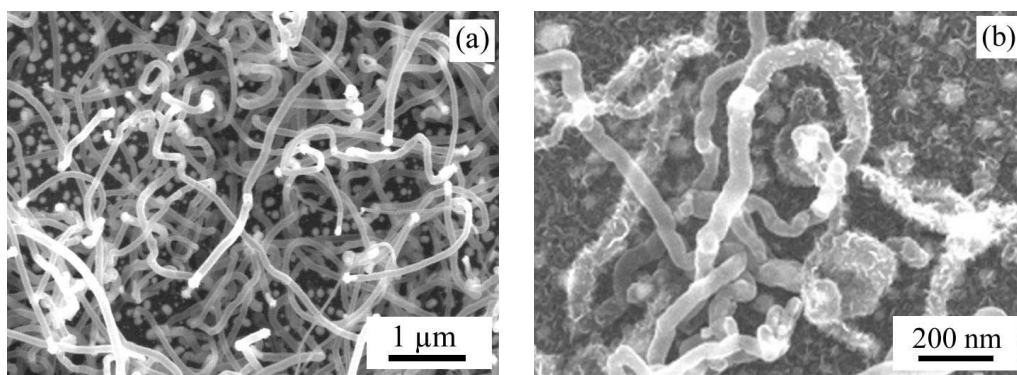


图 1 (a) 纳米管异质结的 SEM 形貌照片 (b) 放大 SEM 照片

Fig. 1 (a) Typical SEM image and (b) magnification SEM image of nanotube junctions

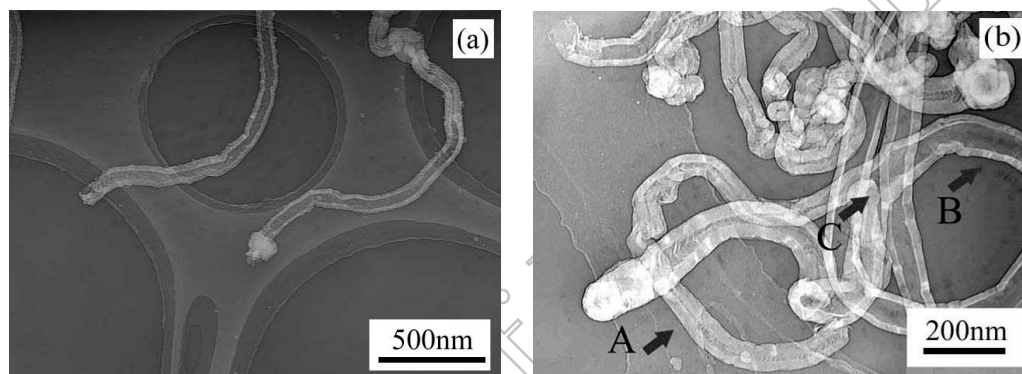


图 2 (a) 纳米管异质结的 TEM 图像 (b) 放大 TEM 图像

Fig. 2 (a) TEM image and (b) magnification TEM image of nanotube junctions

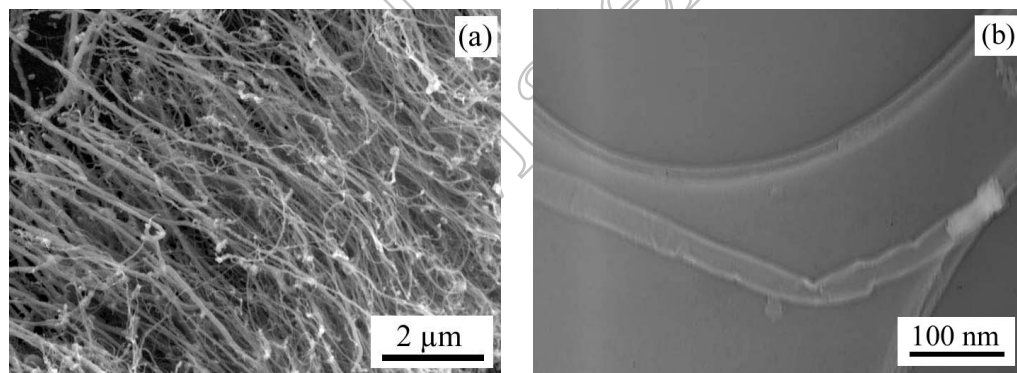


图 3 (a) 碳纳米管的 SEM 图像 (b) 碳纳米管的 TEM 图像

Fig. 3 (a) SEM image and (b) TEM image of pure CNTs

为了确定这两种结构, 分别采用上述两种气源进行对比实验: 在不加入 B_2H_6 的情况下, 以 CH_4 和 H_2 为气源, 配比为 $CH_4/H_2=40/50$ sccm, 工作气压 30Pa, 温度 $650^\circ C$, 生长 30min 后在基底上形成了黑色的薄膜. 图 3 是样品的 SEM 和 TEM 图像. 图 3(a) 显示了取向生长

的碳纳米管. 图 3(b) 给出的是 TEM 图像, 表明合成的碳纳米管为中空的多壁光滑管状结构, 壁厚 10~20nm, 直径 60~90nm, 白色区域为剥离时从基底上携带出的催化剂颗粒. 样品的 EDX 结果中除了少量来自于基底的 Si 元素外, 主要成分是 C, 说明制备的样品为纯的碳纳米管结构. 这与图 2(b) 中箭头 B 所示区域的光滑中空管状结构相似.

改变气源组成, 在 $B_2H_6/CH_4/H_2=10/10/50$ sccm 气氛下, 制备样品的 SEM 图像如图 4(a) 所示, 可以看到多孔硅上生成了表面较为粗糙的纳米管. 其微观结构如图 4(b) 所示, 从 TEM 图上可以确定这是一种多壁的管状结构, 其外表面粗糙, 壁厚达 50~90nm, 其内壁之间形成了许多连接, 是一种类竹节结构. 使用 ESCA LAB5 型 X 射线光电子谱仪对样品的组分进行分析, 结果表明薄膜表层主要由 C、B 和 O 组成, 其中 O 为在空气中吸附的杂质. 由 B1s 和 C1s 的 XPS 图中谱峰的积分面积计算出 B/C 原子比为 11: 89, 这表明样品中存在有硼元素. 该样品的结构与图 2(b) 箭头 A 所示区域的类竹节状管相似.

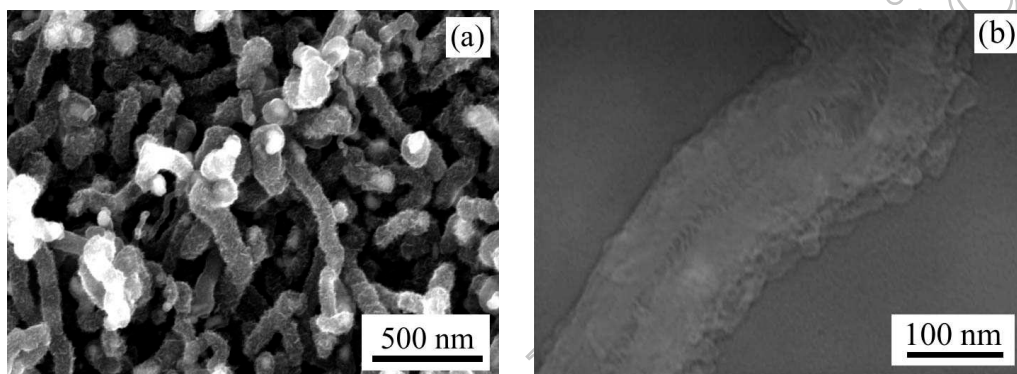


图 4 (a) 掺硼碳纳米管的 SEM 图像 (b) 掺硼碳纳米管的 TEM 图像

Fig. 4 (a) SEM image and (b) TEM image of boron-doped CNTs

根据以上分析, 可以认为异质结构中的中空管状结构为纯碳纳米管, 类竹节状结构为掺杂硼元素后的纳米管. 对异质结构纳米管的形成做如下描述: 当通入 $CH_4/B_2H_6/H_2$ 气体时, 由于 B_2H_6 的存在, 生成了类竹节状的掺硼碳纳米管, 当 B_2H_6 气体停止通入后, 将生成碳纳米管中空管结构, 由于属于底端生长模式, 先行生长的掺硼碳纳米管在后续的碳纳米管生长过程中不断被抬高, 从而形成顶端为类竹节状的掺硼碳纳米管, 而底端为中空纯碳纳米管.

4 结论

使用 ECR-CVD 方法, 通过连续的 CVD 过程在涂覆 Fe_3O_4 纳米粒子的多孔硅基底上制备出了一种新型的纳米管异质结构, 其一端是竹节状的掺硼碳纳米管结构, 另一端是光滑的中空纯碳纳米管结构, 二者结合起来形成了一种异质结构, 该结构采用底端生长模式, 先行生长的掺硼纳米管处于纳米管结构的顶端.

参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56–58.
- [2] Collins P G, Zettl A, Bando H, *et al.* *Science*, 1997, **278**: 100–102.

- [3] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, *et al. Science*, 1999, **283**: 512–514.
- [4] Li W Z, Xie S S, Qian L X, *et al. Science*, 1996, **274**: 1701–1703.
- [5] 李 聃, 李泉注, 张先锋, 等 (LI Dan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 165–169.
- [6] Li J, Papadopoulos C, Xu J M. *Nature*, 1999, **402**: 253–256.
- [7] Huang Y, Duan X F, Wei Q Q, *et al. Science*, 2001, **291**: 630–634.
- [8] Cui Y, Lieber C M. *Science*, 2001, **291**: 851–854.
- [9] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R. *Mater. Sci. Eng. B*, 1993, **19**: 122–126.
- [10] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, *et al. Science*, 1994, **265**: 1212–1215.
- [11] Morales A M, Lieber C M. *Science*, 1998, **279**: 208–211.
- [12] Hu J T, Ouyang M, Yang P D, *et al. Nature*, 1999, **399**: 48–51.
- [13] Zhang G Y, Ma X C, Zhong D Y, *et al. J. Appl. Phys.*, 2002, **91** (11): 9324–9332.
- [14] Wang Z, Ba D C, Liu F, *et al. Vacuum*, 2005, **77**: 139–144.
- [15] 申承民, 苏轶坤, 杨海涛, 等. 物理学报, 2003, **52** (9): 483–486.

Synthesis of Carbon Nanotube Junction by ECR-CVD

WANG Zhi^{1,2}, BA De-Chun³, YU Chun-Hong², LIANG Ji¹

(1. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China; 3. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang, 110004, China)

Abstract: A new type of nanotube junction was synthesized with CH₄/H₂ and CH₄/B₂H₆/H₂ source gases in a continuous CVD process by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECR-CVD), Fe₃O₄ nanoparticle as the catalyst and porous silicon as the substrate. Scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were used to evaluate the morphology and structure. The result shows that the junction is joined with a bamboo-like boron-doped CNT at one side and a straight tubular CNT at another side. The junction grows *via* bottom-end growth mechanism, boron-doped CNT growing in first period is on the top of the nanotube junction.

Key words ECR-CVD; junction; carbon nanotube; boron-doped