

文章编号: 1000-324X(2006)01-0075-06

碳源流量对碳纳米管薄膜形貌和结构的影响

曹章轶, 孙 卓, 郭平生, 陈奕卫

(华东师范大学纳米功能材料和器件应用研究中心, 上海 200062)

摘 要: 采用低压化学气相沉积 (LPCVD) 在硅片上制备了厚度在 400~1000 μm 范围的碳纳米管 (CNTs) 薄膜, 研究了碳源 (乙炔) 流量对碳纳米管薄膜形貌和结构的影响. 随乙炔流量的增加, 碳纳米管薄膜厚度和产量增大. 电子显微镜和拉曼光谱研究结果表明, 在乙炔流量为 10 sccm 下制备的碳纳米管直径分布范围最小 (10~100 nm), 石墨化程度最高, 缺陷密度最小, 晶形最完整. 随着乙炔流量的增大 (30~90 sccm), 碳纳米管的直径分布范围增大 (10~300 nm), 石墨化程度降低, 缺陷密度增大, 非晶化程度增加. 因此, 通过碳源流量可以控制碳纳米管薄膜的形貌和结构.

关 键 词: 碳纳米管 (CNTs); 化学气相沉积 (CVD); 扫描电镜 (SEM); 透射电镜 (TEM); 拉曼光谱

中图分类号: TQ 127 **文献标识码:** A

1 引言

自从 1991 年 Iijima^[1] 用石墨电弧法发现碳纳米管 (CNTs) 以来, 对碳纳米管的结构、形貌、制备等的研究一直是国际新材料研究领域的探索热点. 碳纳米管是由多个碳原子以六方点阵的同轴圆柱面套构而成的空心细管, 其直径在几纳米到几十纳米之间, 长度可达数微米, 是典型的一维材料. 碳纳米管独特的结构使其具有优异的物理化学性能, 决定着它在微电子和光电子领域具有广阔的应用前景. 传统的碳纳米管的制备方法主要有石墨电弧法^[1~3]、化学气相沉积法 (CVD)^[4~7]、激光蒸发石墨棒法^[8] 等三种. 其中化学气相沉积法因其制备的碳纳米管的纯度高、尺寸分布均匀且有望实现大规模生产而为人们研究较多.

化学气相沉积法制备碳纳米管时, 通常采用金属催化剂, 用一定的碳源气体进行反应而制得. 用此方法制备碳管, 选择合适的催化剂十分关键. 因催化剂的不同, 可制备出粉体碳管和薄膜碳管. 一般以过渡金属 Fe、Co、Ni 等作为催化剂. 催化剂的制备方法有两种: 一种是将金属催化剂做成纳米级的小颗粒, 一般用于碳纳米管粉体制备; 另一种是将金属催化剂制成厚度为纳米级的薄膜, 一般用于碳纳米管薄膜生长. 此两类方法较为复杂且成本较高. 若采用金属薄片作为催化剂进行碳纳米管薄膜生长, 具有简单、成本低的特点. 碳纳米管薄膜在许多领域有着重要的应用, 如应用于场发射平面显示器的阴极具有优异的电子发射特性^[9,10]. 另外, 在许多应用中如作为高性能电池或电容的电极材料, 要求所

收稿日期: 2004-12-09, 收到修改稿日期: 2005-04-28

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (02105); 跨世纪人才基金; 上海市科委科技攻关项目 (035211036); 纳米专项 (0452NM048)

作者简介: 曹章轶 (1981-), 男, 硕士研究生. E-Mail: zycao826@yahoo.com.cn.

通讯联系人: 孙 卓. E-Mail: zsun@phy.ecnu.edu.cn

制备的薄膜厚度较厚,在场发射应用中作为冷阴极材料,要求衬底材料导电性好,这些用传统的方法都难以做到.但这方面所进行的研究或报道却很少. Chernozatonskii^[11] 等人采用镍片作为催化剂,在 600°C 的高温下分解聚乙烯,得到碳氢氧化物作为碳源,氢气为载气,在较高气压(4 个大气压)和较高生长温度(800°C)下获得了直径为 20~60nm,厚度为 ~1 μ m 的碳纳米管薄膜.此法生长的薄膜的厚度较薄,生长温度高,生长过程复杂,可控性差,不易于产业化应用.本试验直接以乙炔气体为碳源,氢气为载气,镍片为催化剂,在低压(小于 1 个大气压)和低温(550°C)下制备出厚度较厚的碳纳米管薄膜(400~1000 μ m),其工艺简便,成本低,生长过程稳定且效率高,易实现大规模生产.在生长过程中,改变试验参数如温度、压强、碳源流量等,所得的碳纳米管的结构和性能会有所不同.本文深入研究了碳源流量对碳纳米管薄膜形貌和结构的影响.

2 实验

实验采用了由上海纳晶科技有限公司生产的低压化学气相沉积(LPCVD)系统制备碳纳米管薄膜.系统主要由真空腔体(石英管)、机械泵、加热炉套和气体流量控制(质量流量计)等部分组成.具体实验步骤如下:将清洗好的镍片(长 88mm、宽 70mm、厚 0.3mm)放入反应室内并抽真空(本底真空 ~1Pa)后通入氢气,流量为 200sccm,直至压力为 20kPa.加热使反应室内温度升至 550°C 后通入乙炔进行反应,时间为 1h.乙炔流量分别固定为 10、30、50、70 和 90sccm.反应结束后,关闭乙炔气源,使反应腔室自然降温.温度至 250°C 左右时关闭氢气气源,并使腔室维持在真空状态下继续降温.至室温后将腔室暴露大气,取出样品.在镍片表面有较厚的碳纳米管薄膜,厚度在 400~1000 μ m,表面呈现深黑色.

用扫描电子显微镜(JEOL JSM-5610LV)和透射电子显微镜(JEOL JEM-1200EX)对碳纳米管薄膜的形貌进行了观察.用拉曼光谱仪(Renishaw 1000)对碳纳米管薄膜的结构进行了表征和分析.

3 结果和讨论

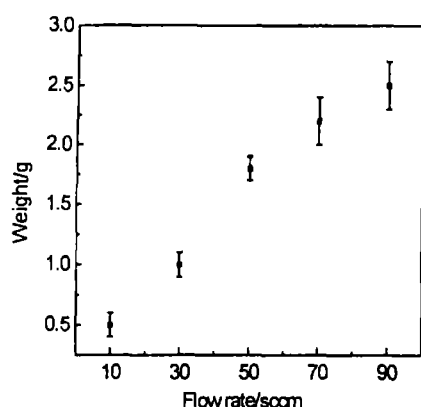


图 1 碳纳米管的重量随乙炔流量的变化曲线
Fig. 1 Acetylene flow rate vs CNTs weight

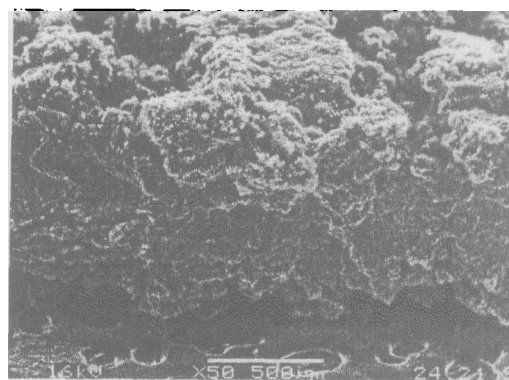


图 2 乙炔流量为 50sccm 时碳纳米管薄膜截面 SEM 形貌
Fig. 2 SEM cross-sectional image of CNTs at acetylene flow rate of 50sccm

图 1 是乙炔流量为 10、30、50、70、90sccm 下制备的碳纳米管薄膜的重量.从图

中可以看出, 在乙炔流量为 10sccm 下制备的碳纳米管薄膜其重量约为 0.5g, 随着乙炔流量的增大 (30~90sccm), 即碳源浓度的增加, 在相同时间内碳纳米管薄膜的产量明显增多, 至 90sccm 时, 碳纳米管薄膜的重量增至 2.5g 左右. 同时随着碳源浓度的增加, 所制备的碳纳米管薄膜的厚度在相同时间内也会明显增大, 在 400~1000 μm 范围变化. 图 2 是乙炔流量为 50sccm 下制备的碳纳米管薄膜截面的扫描电子显微镜照片. 从图中可以看出, 所得的碳纳米管薄膜较厚, 膜厚约为 800 μm .

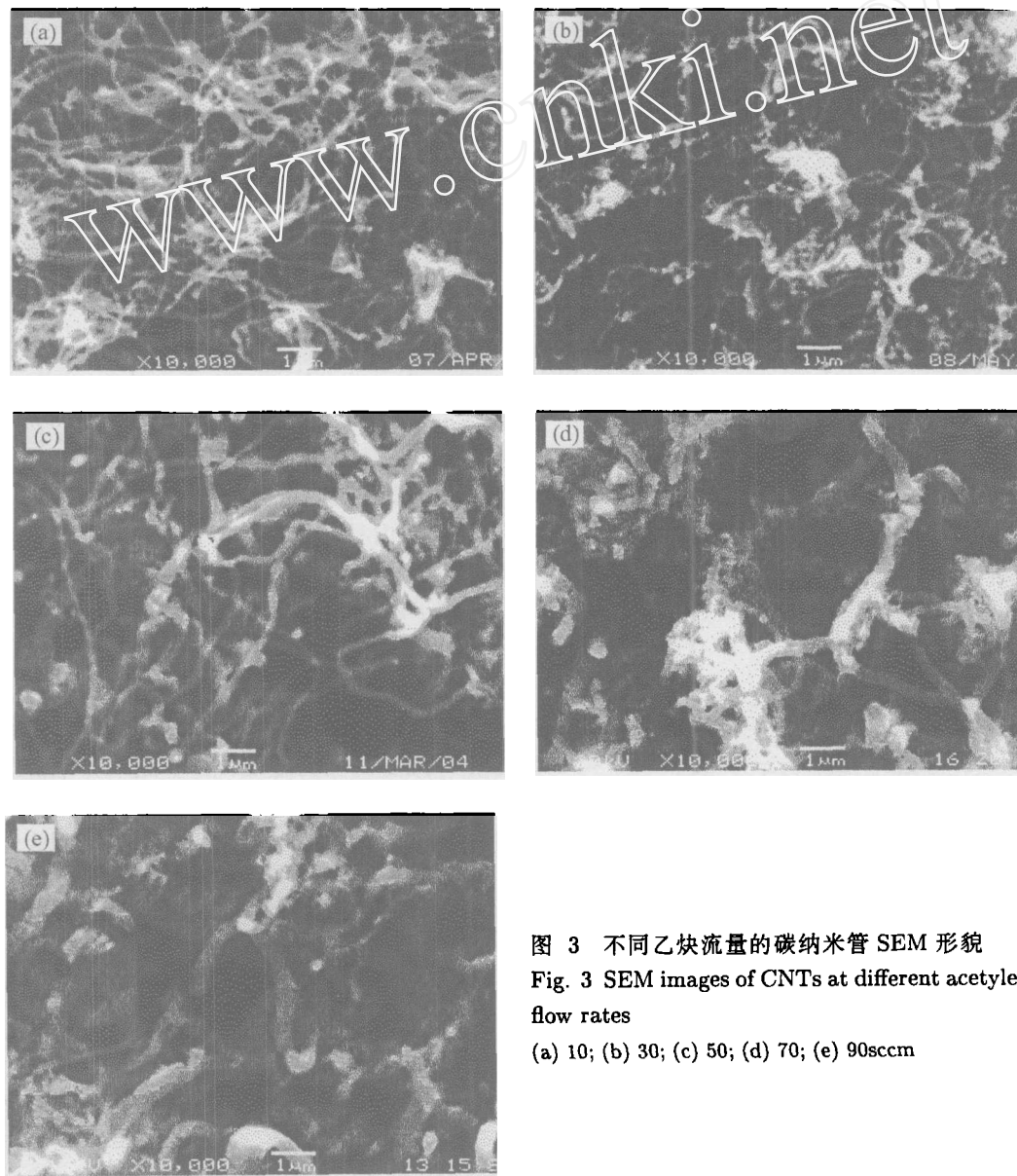


图 3 不同乙炔流量的碳纳米管 SEM 形貌
Fig. 3 SEM images of CNTs at different acetylene flow rates
(a) 10; (b) 30; (c) 50; (d) 70; (e) 90sccm

图 3 是乙炔流量为 10、30、50、70、90sccm 下制备的碳纳米管薄膜表面的扫描电子显微镜照片. 从图中可以看出, 碳纳米管在衬底表面以较高的密度生长, 单根碳管的长度约为 10~100 μm , 催化剂粒子主要分布在碳纳米管的顶部 (白色亮点). 随着乙炔流量的增

加, 碳纳米管的直径分布范围增大 (碳纳米管的直径分布范围随乙炔流量的变化曲线如图 5 所示), 管壁变得粗糙, 缺陷增多, 碳纤维成分相应增加. 如乙炔流量在 10sccm 时, 管子直径在 10~100nm, 多为碳纳米管, 且管壁光滑. 而 90sccm 时, 管子直径在 80~530nm, 其中含

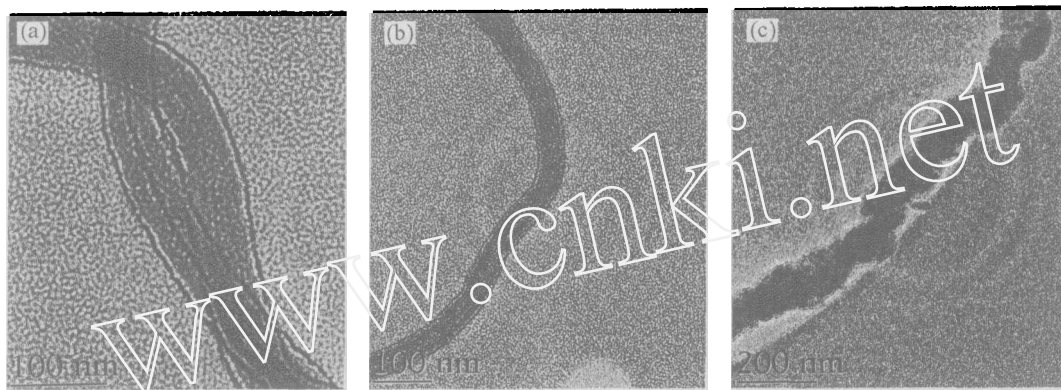


图 4 不同乙炔流量的碳纳米管 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of CNTs at different acetylene flow rates

(a) 10; (b) 50; (c) 90sccm

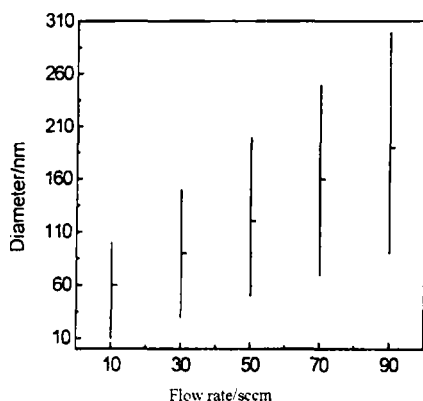


图 5 碳纳米管的管径随乙炔流量的变化曲线

Fig. 5 Acetylene flow rate vs diameter of CNTs

有较多的碳纤维, 碳纳米管 (直径在 80~300nm) 管壁粗糙, 缺陷增多. 图 4 为典型的碳纳米管透射电子显微镜照片. 当乙炔流量为 10sccm 时, 碳纳米管的内径约为 1~2nm; 外径约为 50nm, 管壁光滑, 属多壁碳纳米管. 随着乙炔流量的增加, 除了图 4(a) 所示的纳米管外, 实心的纳米纤维的数量相应增加. 在乙炔流量为 50sccm 时, 碳纳米纤维如图 4(b) 所示, 其直径约为 60nm, 管壁较光滑. 而随流量进一步增加, 纳米管和纤维变得较为粗糙, 且非晶成分增加. 如乙炔流量为 90sccm 时, 其形貌如图 4(c) 所示, 纤维直径约为 100nm, 管壁较粗糙. 图 3 和 4 表明, 随着乙炔流量的升高, 碳纳米管的直径分布范围增大, 管壁变得粗糙, 缺陷增多, 碳纤维成分相应增加.

拉曼光谱是研究碳纳米管结构特征的一个重要手段, 通过谱中特征峰的位置、宽度及强度, 可以判断出碳纳米管的结构. 图 6 是乙炔流量为 10、30、50、70、90sccm 下制备的碳纳米管薄膜的拉曼光谱. 谱线主要由两个峰组成. 一个峰是位于 1595cm^{-1} 的石墨峰 (G 峰), 是石墨晶体 SP^2 结构的特征峰. 另一个峰位于 1350cm^{-1} (D 峰), 是石墨晶体颗粒减小而出现的无序态或缺陷态特征峰^[13]. 将实验所测得的拉曼谱进行拟和, 主要可得到 3 个峰. 除主峰 G 和 D 峰外, 还有位于 1540cm^{-1} 的峰, 与碳或碳氢的非晶结构有关^[14]. 从谱图可知, 随乙炔流量的增加, G 峰逐渐变宽, 而 D 峰逐渐变窄, 同时 D 峰强度增加, 即 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 总趋势变大. 图 7~9 分别给出了不同乙炔流量下制备的碳纳米管的 G 峰宽度 (半高宽)、D 峰宽度 (半高宽)、D 峰和 G 峰的强度之比 (I_D/I_G) 与乙炔流量的关系. G 峰的宽度反映了碳纳米管的石墨化程度, G 峰越窄, 说明石墨化程度越高. D 峰

的宽度与碳纳米管的缺陷密度有关, D 峰越宽, 说明缺陷密度越小. 而 I_D/I_G 与非晶化程度成正比^[15]. 从图中可以看出, 随着乙炔浓度的增大, G 峰变宽, D 峰变窄, 且 I_D/I_G 增

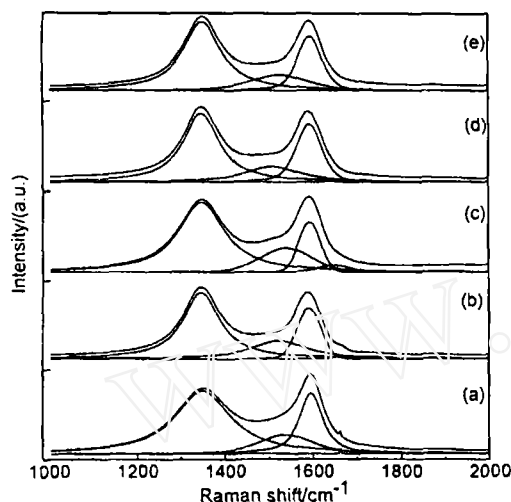


图 6 不同乙炔流量下制备的碳纳米管薄膜的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of CNTs at different acetylene flow rates

(a) 10; (b) 30; (c) 50; (d) 70; (e) 90sccm

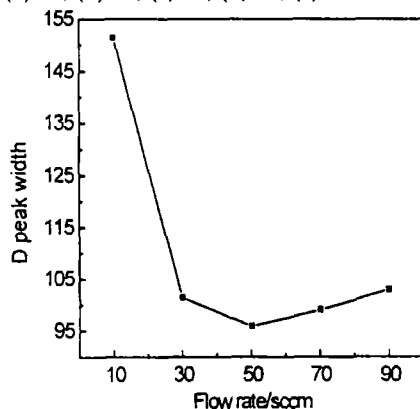


图 8 D 峰宽度随乙炔流量的变化关系图

Fig. 8 Acetylene flow rate vs D peak width

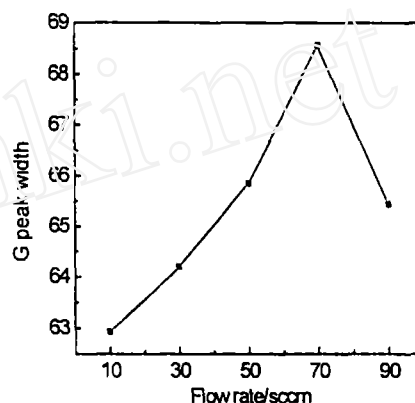


图 7 G 峰宽度随乙炔流量的变化关系图

Fig. 7 Acetylene flow rate vs G peak width

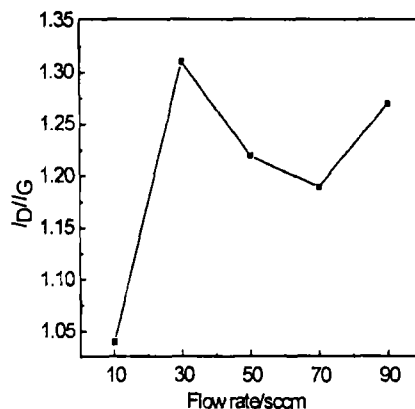


图 9 I_D/I_G 随乙炔流量的变化关系图

Fig. 9 Acetylene flow rate vs I_D/I_G

大, 说明碳纳米管的石墨化程度降低, 缺陷密度增大, 非晶化程度增加. 其中在 10sccm 下制备的碳管, G 峰最窄, D 峰最宽, I_D/I_G 最小, 说明此时碳纳米管的石墨化程度最高, 缺陷密度最小, 晶形最完整. 这与电子显微镜的观察结果一致. 综合电子显微镜和拉曼测试分析可知, 用低压化学气相沉积法, 以乙炔为碳源, 可在镍片上直接生长较厚的碳纳米管薄膜; 随着乙炔流量的增大, 碳纳米管薄膜生长速率增加, 所生长的碳纳米管的管径变大, 且非晶碳或缺陷态增多.

4 结论

用低压化学气相沉积法在不同碳源流量下,以镍片为催化剂,制备出了厚度在 400~1000 μm 的碳纳米管薄膜,方法简单且成本低.随碳源流量的增加,碳纳米管薄膜厚度和产量增大.电子显微镜和拉曼光谱研究结果表明,在乙炔流量为 10sccm 下制备的碳纳米管直径分布范围最小 (10~100nm),石墨化程度最高,缺陷密度最小,晶形最完整.随着乙炔流量的增大 (30~90sccm),碳纳米管的直径分布范围增大 (10~300nm),石墨化程度降低,缺陷密度增大,非晶化程度增加.综合碳纳米管的产率和晶形完整性,用该方法制备碳纳米管乙炔最佳流量在 10~50sccm 范围.

参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **355** (6348): 56-58.
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. *Nature*, 1992, **358** (6283): 220-222.
- [3] Colbet P T, Zhang J, McClure S M, et al. *Science*, 1994, **266**: 1218-1233.
- [4] Ivanov V, Nagy J B, Lambin Ph, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**: 329-335.
- [5] Ivanov V, Fonseca A, Nagy J B. *Carbon*, 1995, **33** (12): 1728-1738.
- [6] Hernadi K, Fonseca A, Nagy J B. *Carbon*, 1996, **34** (10): 1249-1257.
- [7] Rahul Sen, Govindaraj A, Rao C N R. *Chem Phys Lett*, 1997, **267** (3-4): 276-280.
- [8] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**: 49-54.
- [9] Li Y J, Sun Z, Lau S P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 1670-1672.
- [10] Sun Z, Li Y J, Chen G Y, et al. *Surf. Rev. Lett.*, 2001, **8**: 505-508.
- [11] Chernozatonskii L A, Kukovitskii E F, Musatov A L, et al. *Carbon*, 1998, **36**: 713-715.
- [12] Xu M, Huang Q, Chen Q, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **375**: 598-604.
- [13] Bacsa W S, Ugarte D, Chatelain A, et al. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**: 15473-15477.
- [14] Huong P V, Cavagnat R, Ajayan P M, et al. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**: 10048-10051.
- [15] Li W Z, Zhang H, Wang C Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 2684-2686.

Acetylene Flow Rate Effect on Morphology and Structure of Carbon Nanotube Thick Films by Low Pressure Chemical Vapor Deposition

CAO Zhang-Yi, SUN Zhuo, GUO Ping-Sheng, CHEN Yi-Wei

(Nanotech Center, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Carbon nanotube (CNT) films were prepared on nickel foil substrates by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) with acetylene and hydrogen as the precursors. The effect of acetylene flow rate on the morphology and structure of CNT films was investigated. The morphology and structure of CNTs depending on the acetylene flow rate were characterized by scanning electron microscope, transmission electron microscope and Raman spectroscopy, respectively. With increasing the acetylene flow rate from 10 to 90sccm, the growth rate of CNT films increases and the thickness increases from 400 to 1000 μm , while the diameter of the CNTs increases from 10 to 300nm. Also, the defects and amorphous phase in the CNT films increase with increasing the acetylene flow rate.

Key words carbon nanotubes; chemical vapor deposition; SEM; TEM; Raman spectra