

# 单壁碳纳米管在基底表面的离散生长

Discrete Growth of Single-walled Carbon Nanotubes on Surfaces

徐化明, 王 锐, 国力秋, 梁 吉

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)

XU Hua-ming, WANG Rui, GUO Li-qiu, LIANG Ji

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要:** 通过旋涂硝酸铁异丙醇溶液于 P 型硅表面以获得均匀分布的催化剂颗粒, 以  $\text{CH}_4$  为反应气体采用 CVD 方法即可在 P 型硅表面均匀生长单壁碳纳米管, 并且部分碳纳米管呈直立状。研究了催化剂浓度、生长基底、反应温度对单壁碳纳米管表面生长情况的影响。研究表明, 催化剂浓度升高或采用二氧化硅替代 P 型硅为生长基底时, 都会导致单壁碳纳米管生长的密度加大, 而碳纳米管长度变短且更易贴附基底表面生长; 随反应温度的提高碳纳米管的生长效率降低, 并使得碳纳米管更易贴附基底表面生长。采用此方法制备的生长有直立碳纳米管的硅片作为扫描基底, 在原子力显微镜敲击模式下利用拾取法成功制备了碳纳米管原子力显微镜针尖。

**关键词:** 单壁碳纳米管; 催化剂浓度; 反应温度; 生长基底; 碳纳米管针尖

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)03-0003-04

**Abstract:** Catalyst particles were obtained by spin-coating isopropyl alcohol solution of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  on surface of P-type silicon. These particles can catalyze the decomposition of  $\text{CH}_4$  and growth of single-walled carbon nanotubes (SWNTs). On surface of P-type silicon, the distribution of SWNTs is uniform and some of SWNTs are erect. The influences of concentration of catalyst, substrates, reaction temperatures were investigated. Increase in catalyst concentration or silicon dioxide replacing P-type silicon as substrate could lead to denser SWNTs, shorter SWNTs and decrease in erect SWNTs on surface. With higher reaction temperature, growth of SWNTs is with lower efficiency and with higher probability to be affixed on surface of substrate. By pick-up method, carbon nanotube Atomic Force Microscopy (AFM) tips were successfully fabricated by imaging the nanotubes-covered substrates in tapping mode of AFM.

**Key words:** single-walled carbon nanotube; catalyst concentration; reaction temperature; substrate; carbon nanotube AFM tips

近年来对单壁碳纳米管的研究表明, 单壁碳纳米管在纳米电子器件<sup>[1]</sup>, 扫描探针显微技术<sup>[2]</sup>和化学传感器<sup>[3]</sup>等诸多方面有着广阔的应用前景。由于化学气相沉积法(CVD)具有设备简单、条件易控等优点, 使得在基底表面以 CVD 法制备单壁碳纳米管对于上述器件的研究开发具有重要意义。同时研究基底表面单壁碳纳米管生长的影响因素和机理有助于对单壁碳纳米管在基底表面的生长做到可控, 以便其更好的用于器件的制造。当前在硅基底上采用 CVD 方法制备单壁碳纳米管的方法一般较为复杂, 主要为直接在基底表面蒸镀催化剂薄膜<sup>[4]</sup>或者把催化剂和附载同时沉积到基底表面<sup>[5]</sup>制备单壁碳纳米管。本工作采用简单的

旋涂硝酸铁异丙醇溶液于基底表面的方法制备单壁碳纳米管, 研究了催化剂浓度、生长基底、反应温度对基底表面单壁碳纳米管生长情况的影响, 并对其机理作了探讨。同时在原子力显微镜下, 使用传统硅针尖对此方法制备的生长有单壁碳纳米管的样品表面进行扫描, 利用拾取法<sup>[6]</sup>成功制备了单壁碳纳米管原子力显微镜针尖。

## 1 实验方法

### 1.1 单壁碳纳米管的制备

选取一片尺寸约  $8\text{mm} \times 8\text{mm}$  的 P 型硅片, 把其

置于浓硫酸和双氧水(比例为 3:1)混合溶液中进行 90 ~ 120℃下处理 10min 左右, 然后分别使用丙酮和乙醇超声清洗 5min。然后配置一定浓度的硝酸铁异丙醇溶液, 取一滴所制溶液于清洗过的 P 型硅片上使用匀胶机以 3000r/min 的速度旋涂(spin-coat)。然后把表面覆盖一层硝酸铁颗粒的硅片置于直径 30mm 的炉管中, 以 20℃/min 速率在氩气保护下炉温升至 850℃, 在 450℃时另通入 125sccmH<sub>2</sub> 还原, 并在 850℃时保持还原气氛 15min, 然后关闭氩气通入 720sccmCH<sub>4</sub> 和 100sccmH<sub>2</sub> 的混合气体生长 5min, 生长结束后在氩气气氛保护下至室温。

## 1.2 实验设备

使用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)对生长出的碳纳米管进行了表征, SEM 型号为 LEO1530; TEM 采用的是 HITACHI 公司的 H800 和 JEOL 公司的 2010; 原子力显微镜采用的是 DI 公司的 Nanoscope 型 MultiMode。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单壁碳纳米管的表征

对生长在 P 型硅上的碳纳米管, 使用 TEM 和 SEM 进行了表征和分析。SEM 展示了碳纳米管在 P 型硅上的分布情况, 图 1 为反应温度为 850℃和硝酸铁浓度为 200μg/mL 时制备的碳纳米管的 SEM 图片, 部分碳纳米管依附硅片表面生长(图中黑色线条), 较为稠密, 分布均匀, 部分碳纳米管脱离表面生长(图中白色线条), 并有直立的碳纳米管(图 1 中白框中所示即为一直立碳纳米管, 在碳纳米管一端可明显观察到碳纳米管在电子束作用下的自由振动)。TEM 观察证明了制备的碳纳米管主要为单壁碳纳米管, 单壁碳纳米管直径为 1~2nm, 并较多成束状。图 2 为硝酸铁浓度为 200μg/mL 时制备的单壁碳纳米管的 TEM 图片, 单壁碳纳米管管身平直, 中空清晰。

### 2.2 碳纳米管制备的影响因素

影响碳纳米管在基底表面生长的因素较多, 主要有催化剂浓度、生长基底种类、反应温度等三种因素, 本工作分别对其进行了研究。

催化剂的浓度对于碳纳米管在硅片上的生长影响明显, 图 3 为以 P 型硅为生长基底、反应温度为 850℃时选用 20, 200μg/mL, 1mg/mL 三种浓度的硝酸铁异丙醇溶液作为催化剂制备的单壁碳纳米管的生长效果。硝酸铁浓度为 20μg/mL 时, 硅片上碳纳米管较少, 一般脱离硅表面生长而非紧贴表面, 并且碳纳米管较长, 一般为 1μm 以上, 直立的碳纳米管也较多。硝

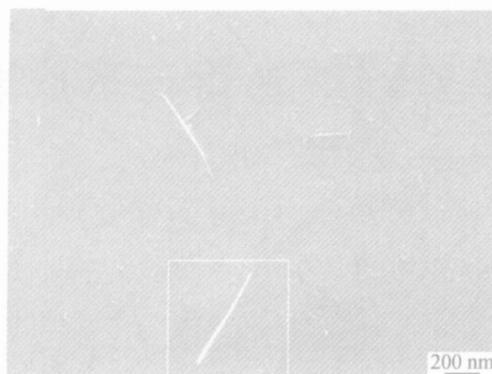


图 1 硅片上碳纳米管的扫描电镜图片

Fig. 1 SEM image of carbon nanotubes



图 2 碳纳米管的透射电镜图片

Fig. 2 TEM image of carbon nanotubes

酸铁浓度增加到 200μg/mL 时, 碳纳米管大部分依附硅表面生长, 较为稠密, 有部分碳纳米管脱离硅表面生长且呈直立状, 从 SEM 图像上看, 碳纳米管的长度与硝酸铁浓度为 20μg/mL 时相比较短, 一般长度不超过 1μm。硝酸铁浓度增加到 1mg/mL 时, 硅表面上碳纳米管基本覆盖硅表面, 但碳纳米管基本上贴附硅表面生长, 且长度极短, 大部分为 100nm 左右, 直立或脱离硅表面生长的碳纳米管稀少。以上结果表明, 催化剂浓度增大不仅使得碳纳米管浓度增加, 而且使得碳纳米管更难脱离表面生长而是贴附表面生长, 且碳纳米管的长度变短。通常认为碳纳米管的形成机理是碳源分子在催化剂颗粒上分解出氢和游离碳, 分解产生的游离碳在催化剂颗粒上生长出碳纳米管<sup>[7]</sup>, 且碳纳米管的生长易从一个催化剂颗粒延伸到另一个催化剂颗粒<sup>[8]</sup>。故硅表面催化剂浓度增加不仅提高了碳纳米管的产量, 同时会导致碳纳米管从某一催化剂颗粒生长到另一催化剂颗粒的概率增加, 从而导致碳纳米管的长度变短, 且更易贴附表面生长。

诸多实验表明碳纳米管的生长基底对碳纳米管的生长有很大的影响。本工作主要探讨了 P 型硅基底和二氧化硅基底对单壁碳纳米管生长的影响。图 3a

和图 4 为硝酸铁浓度为 20 $\mu$ g/ mL 时(反应温度为 850 $^{\circ}$ C)分别采用 P 型硅和二氧化硅为生长基底时碳纳米管的生长效果;以 P 型硅为生长基底时碳纳米管生长较为稀疏而碳纳米管长度较长,以二氧化硅为生长基底时碳纳米管生长较为稠密但长度较短。这说明使用两种不同生长基底时催化剂的催化效果不同,以二氧化硅为生长基底时比以 P 型硅为生长基底时催

化剂的催化效果更强。以硅为生长基底时,部分催化活性元素会与硅发生反应<sup>[9]</sup>从而使得硅表面某些催化剂失去效用从而降低了有效催化剂的浓度;而以二氧化硅为生长基底时,由于二氧化硅为惰性材料,和硅相比更不易和催化剂发生反应,故其有效催化剂的浓度会比以 P 型硅为生长基底时更高,从而导致两种生长基底的碳纳米管生长情况的不同。

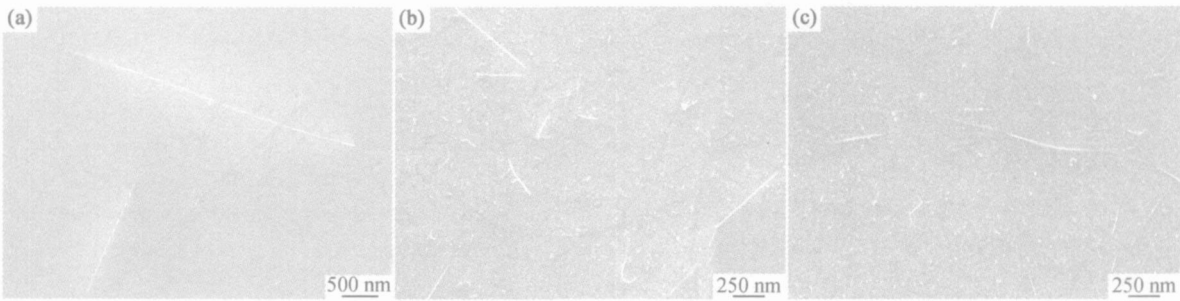


图 3 P 型硅表面硝酸铁浓度为 20 $\mu$ g/ mL (a), 200 $\mu$ g/ mL (b) 和 1mg/ mL (c) 于 850 $^{\circ}$ C 时碳纳米管的生长情况

Fig. 3 Growth of SWNTs with catalyst concentration of 20 $\mu$ g/ mL (a), 200 $\mu$ g/ mL (b) and 1mg/ mL (c) at 850 $^{\circ}$ C on P-type silicon

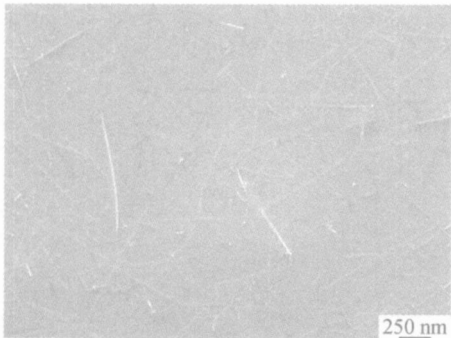


图 4 二氧化硅为生长基底时硝酸铁浓度为 20 $\mu$ g/ mL 碳纳米管的生长效果

Fig. 4 Growth of SWNTs with catalyst concentration of 20 $\mu$ g/ mL on surface of silicon dioxide

图 5 为反应温度为 900 $^{\circ}$ C 时在 P 型硅基底上硝酸铁浓度为 200 $\mu$ g/ mL 时碳纳米管的生长情况。相同硝酸铁浓度下,与反应生长温度在 850 $^{\circ}$ C 时(图 3b)相比,反应温度为 900 $^{\circ}$ C 时碳纳米管生长的密度更小,且基本上贴附表面生长。其原因主要有两点,首先,生长温度升高时,催化剂和硅的反应程度加大,使得硅表面的有效催化剂浓度降低,而使得碳纳米管生长的密度降低。其次,高温时反应气体( $\text{CH}_4$ )分解更加剧烈,从而导致在生长气氛中游离碳的含量更多,更易形成无定形碳,由于无定形碳的作用,导致生长的碳纳米管更易贴附表面。

2.3 在原子力显微镜中的应用

碳纳米管原子力显微镜针尖是碳纳米管的成熟应用之一,其制备方法多样,拾取法<sup>[6]</sup>是其中一种较为简

易的碳纳米管针尖的制备方法,其原理是在原子力显微镜敲击模式下使用传统硅针尖扫描表面含有碳纳米管的样品,利用碳纳米管和传统硅针尖之间的范德华力的作用把碳纳米管粘附到传统硅针尖上,从而成功制备碳纳米管原子力显微镜针尖。

采用上述方法制备的生长有直立碳纳米管的 P 型硅为扫描基底,利用拾取法成功制备了碳纳米管原子力显微镜针尖。图 6 为碳纳米管原子力显微镜针尖的 SEM 图片,尖端即为单壁碳纳米管管束,长度为 150nm 左右,直径在 10~ 15nm。图 7 即为使用此碳纳米管原子力显微镜针尖对金颗粒样品扫描的原子力显微镜效果图片(图像大小为 1 $\mu$ m  $\times$  1 $\mu$ m,标尺为 8nm)。本法制备碳纳米管原子力显微镜针尖的效率

高,由于碳纳米管直径比传统硅针尖尖端直径小,故制

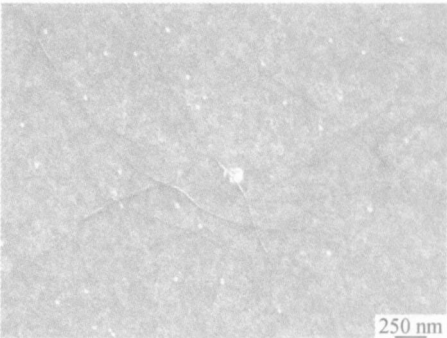


图 5 900 $^{\circ}$ C 时 P 型硅上硝酸铁浓度为 200 $\mu$ g/ mL 时碳纳米管的生长情况

Fig. 5 Growth of SWNTs with catalyst concentration of 200 $\mu$ g/ mL at 900 $^{\circ}$ C on P-type silicon

备的碳纳米管针尖的成像效果优于传统硅针尖的成像效果。且与传统硅针尖相比,由于碳纳米管针尖不易磨损,故其成像也更为稳定。

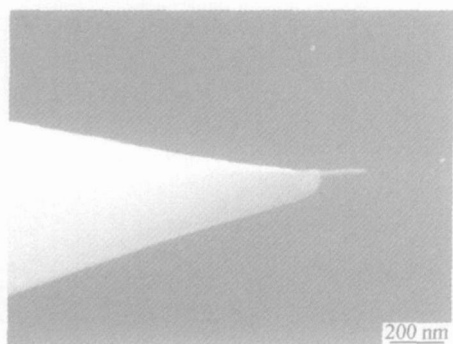


图 6 碳纳米管原子力显微镜针尖

Fig. 6 SEM image of carbon nanotubes AFM tip

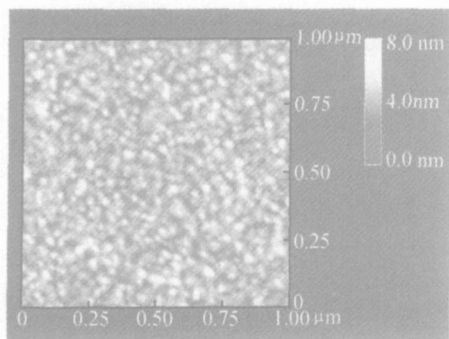


图 7 碳纳米管针尖对 Au 膜的原子力显微镜成像

Fig. 7 AFM image of Au film with nanotube tip

### 3 结论

(1) 通过在硅基底上旋涂硝酸铁异丙醇溶液制备催化剂,以甲烷作为反应气体采用 CVD 方法成功在基底表面制备出单壁碳纳米管,且有部分碳纳米管直立生长。

(2) 催化剂浓度较高时,碳纳米管密度较大、长度较短、更易贴附基底表面生长,直立碳纳米管较少;二氧化硅基底和 P 型硅基底相比,前者碳纳米管的生长较为密集,长度较短;反应温度升高时,碳纳米管的生

长变得稀疏且碳纳米管更易贴附表面生长。

(3) 以生长有直立单壁碳纳米管的硅片作为扫描基底,在原子力显微镜敲击模式下采用拾取法成功制备了碳纳米管原子力显微镜针尖。

### 参考文献

- [1] JOHNSTON DE, ISLAM MF, YODH AG, et al. Electronic devices based on purified carbon nanotubes grown by high pressure decomposition of carbon monoxide [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(8): 589–592.
- [2] TANG J, YANG G, ZHANG Q, et al. Rapid and reproducible fabrication of carbon nanotube AFM probes by dielectrophoresis [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(1): 11–14.
- [3] KONG J, FRANKLIN NR, ZHOU CW, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors [J]. *Science*, 2000, 287: 622–624.
- [4] RUTH YZ, ISLAMSHAH A, JEFF B, et al. Chemical vapor deposition of single walled carbon nanotubes using ultra-thin Ni/Al film as catalyst [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 731–735.
- [5] KONG J, HYONGSOK TS, ALAN MC, et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers [J]. *Nature*, 1998, 395(29): 878–881.
- [6] WADE LA, SHAPIRO IR, MA ZY, et al. Correlating AFM probe morphology to image resolution for single-wall carbon nanotube Tips [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(4): 725–731.
- [7] KONG J, CASSELL AM, DAI HJ. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 292: 567–569.
- [8] HOMMA Y, KOBAYASHI Y, OGINO T, et al. Growth of suspended carbon nanotube networks on 100nm-scale silicon pillars [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(12): 2251–2263.
- [9] JUNG YJ, WEI BQ, VAJTAI R, et al. Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO<sub>2</sub>/Si patterns [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(4): 561–564.

资金项目: 国家自然科学基金资助项目(10332020)

收稿日期: 2006-04-04; 修订日期: 2006-07-15

作者简介: 徐化明(1983–), 男, 硕士, 研究方向为单壁碳纳米管的合成及器件制造, 联系地址: 清华大学机械工程系(100084)。