

电场诱导直接生长碳纳米管技术研究

陆群旭,董长昆*,祝 维

(温州大学 微纳结构与光电器件研究所,浙江 温州 325035)

摘要: 本文将电场诱导与热化学气相沉积(CVD)直接生长技术相结合,在合金基底上得到了垂直排列的多壁碳纳米管(MWNT)薄膜,MWNT直径约50 nm、长度约2~3 μm。施加电场生长的MWNT的晶体性优于未加电场生长的MWNT,它们的拉曼光谱中D峰与G峰强度比值 I_D/I_G 平均值分别为0.76和0.87。垂直排列的MWNT与随机排列的MWNT的开启电场分别为3.0 V/μm和3.8 V/μm;在相同的测试电场下,前者有更高的场发射电流密度,低电流发射稳定性良好,但是MWNT相对密集,电场屏蔽效应较强。采取措施进一步调节MWNT的间距,将有助于提升发射电流密度。

关键词: 多壁碳纳米管;化学气相沉积;垂直排列;场发射

中图分类号:O484.1

文献标志码:A

文章编号:1006-7086(2021)05-0423-07

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2021.05.003

Study on Direct Growth of Carbon Nanotubes Induced by Electric Field

LU Qunxu, DONG Changkun*, ZHU Wei

(Institute of Micro-nano Structures & Optoelectronics, Wenzhou University, Wenzhou 325035, Zhejiang, China)

Abstract: In this paper, the electric field is applied in the direct Chemical Vapor Deposition (CVD) growth of CNTs to obtain vertically arranged multi-walled carbon nanotube (MWNT) films on alloy substrates. The diameter of the MWNT is about 50 nm and the length is about 2~3 μm. The crystallinities of the MWNTs are better than those grown without electric field, and the average ratios of Raman spectrum D peak to G peak intensities I_D/I_G are 0.76 and 0.87, respectively. Compared with randomly arranged carbon nanotubes, the vertically aligned carbon nanotubes obtained in this work exhibit higher field emission current densities under the same electric field, and the turn-on electric fields are 3.0 V/μm and 3.8 V/μm, respectively. The aligned MWNT emitters presented good emission stability in low emission level, but the dense MWNT distribution result in high electric field shielding effect. Therefore, further attempts to adjust the MWNT spaces will be helpful to increase the emission current density.

Key words: multi-walled carbon nanotube; chemical vapor deposition; vertical alignment; field emission

0 引言

由于独特的结构特征和优越的物理、化学等性质,碳纳米管(CNT)在场电子发射、能源电池等许多领域得到了广泛的研究和应用。CNT可以通过化学气相沉积(CVD)、电弧放电、激光烧蚀等方法制备,而CVD法可以在导电基底上原位生长CNT薄膜,在

场发射阴极的制备中得到广泛应用。电场在CNT生长中具有导向作用^[1],但定向生长要在一定的条件下才能实现。Zhang等^[2]的实验证实,如果不能实现悬空生长,CNT受到基底范德华力的作用,将失去对电场的响应,得不到定向结构。采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)可以得到定向性较好的垂直

收稿日期:2021-04-28

基金项目:国家自然科学基金(61620106006、61871292)

作者简介:陆群旭,硕士研究生,主要从事低维材料研究。E-mail:3532999898@qq.com。

通信作者:董长昆,教授,主要从事纳米材料器件研究。E-mail:dck@wzu.edu.cn。

引用本文:陆群旭,董长昆,祝维. 电场诱导直接生长碳纳米管技术研究[J]. 真空与低温,2021,27(5):423-429.

LU Q X, DONG C K, ZHU W. Study on direct growth of carbon nanotubes induced by electric field[J]. Vacuum and Cryogenics, 2021, 27(5): 423-429.

排列 CNT,但是PECVD系统复杂,垂直生长需要对多个电场参数及温度、催化剂等条件进行精确控制。Chhowalla等^[3]的实验发现,生长温度过高会影响CNT的定向性。热CVD技术系统简单、生长过程易于控制,可以制备晶体性好、直径大、具有较高场发射电流密度的CNT样品^[4-14]。本实验室发展了在含催化剂的合金基底上直接生长MWNT的热CVD技术,可以制备不同尺度的MWNT阴极。直接生长的MWNT与基底的结合力强、接触电阻小,有利于提高场发射寿命^[15]。定向排列可以较好地发挥CNT长径比的优势,提升场增强因子,进而降低场发射场强。

本工作将热CVD直接生长与电场诱导相结合,期望在合金基片上制备出直径为几十纳米、长度达数个微米的垂直排列MWNT薄膜场发射阴极,提升

MWNT阴极的发射场强和电流稳定性能,有助于直接生长CNT的场发射技术应用。

1 实验方法

制备垂直排列MWNT阴极的实验装置如图1所示。通过上下两个Si片(单面镜面抛光p型单晶Si,电阻率为 $0.001\sim 0.009\ \Omega\cdot\text{cm}$,厚度为 $525\ \mu\text{m}$)电极施加电场,将哈氏合金基底放置于下方Si片抛光面中心处,上下Si片间距约 $1\ \text{mm}$ 。之后对沉积室抽气至约 $4\ \text{Pa}$ 后开始加热, $40\ \text{min}$ 后通入Ar气,至 $750\ ^\circ\text{C}$ 后通入乙炔(Ar流量 $34.3\ \text{mL/min}$,乙炔(C_2H_2)流量 $141\ \text{mL/min}$),同时开启直流电源(电压范围为 $0\sim 5\ 000\ \text{V}$),生长结束后立即关闭电源与乙炔,继续通入Ar,待样品冷却至室温后取出。

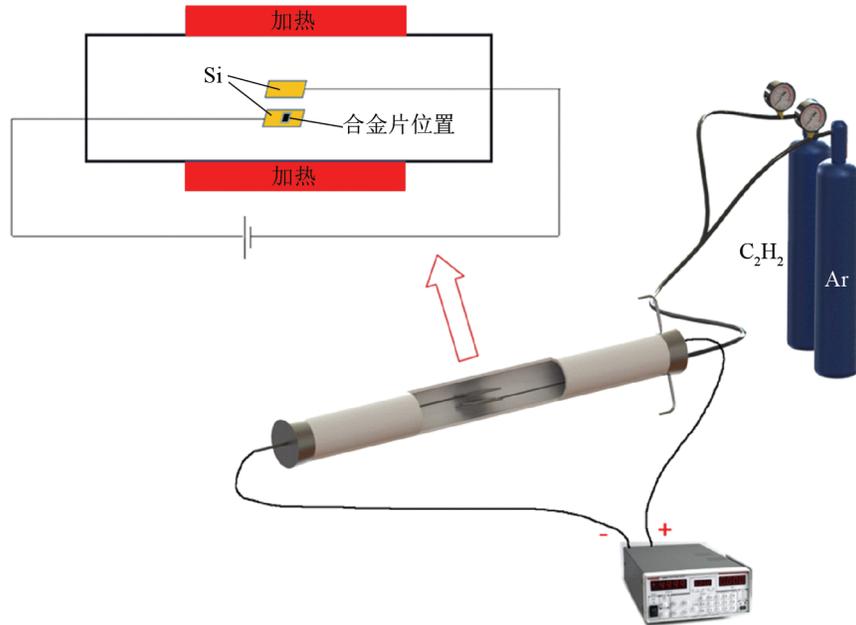


图1 生长垂直排列MWNT的实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device for growing vertically aligned carbon nanotubes

利用扫描电子显微镜(SEM,日本JSM-7100F)对MWNT的表面形貌进行表征,并将合金片从中间处剪开,从剪切侧面研究MWNT的定向性与附着特征。将本实验中生长的合金片上的MWNT刮下溶解在乙醇溶液中,之后在铜网栅极上滴加MWNT乙醇溶液,烘干后使用透射电子显微镜(TEM,JEM-2100F)观察MWNT更高分辨率结构。采用拉曼光谱(DXR3 Raman 532 nm)表征MWNT的晶体性。

在超高真空系统中进行MWNT阴极材料的场发射性能测试。真空获得设备包括安捷伦(TS-300)无油机械泵、中科科仪(FF-100/110)分子泵。场发射测试采用吉时利(MODEL 248)高压电源和Victor 86E

电流表,测试前在 $300\ ^\circ\text{C}$ 下对系统进行烘烤除气 $10\ \text{h}$,测试前系统压力为 $10^{-7}\ \text{Pa}$ 数量级。首先对样品进行2个电流-电压循环除气老练,随后进行场发射电流密度-电场(J-E)性能和稳定性测试。测试采用二级式结构,阳极为304不锈钢,与MWNT阴极表面间距为 $300\ \mu\text{m}$,阴极材料的有效场发射面积为 $16\ \text{mm}^2$ 。

2 实验结果与分析

电场与生长时间对MWNT形貌的综合影响如图2所示。图2(a)、(b)表明,在其他条件相同的情况下,未加电场生长的MWNT呈随机排列,加电场生长的MWNT呈垂直排列。SEM结果显示,气压固

定为 1×10^3 Pa,当改变生长过程中通入乙炔的时间,增加生长时间时,MWNT的取向性会逐渐衰弱,其中生长时间为5 min与6 min的取向性较好。

研究了更高场强对MWNT生长的影响,当生长压力为 1×10^3 Pa,生长时间为5 min,分别施加100 V/

mm、500 V/mm、1 000 V/mm和1 500 V/mm的场强时,MWNT的SEM照片如图3所示。100 V/mm条件下生长效果最好,MWNT数量多,排列紧密,长度长,直径小;500 V/mm、1 000 V/mm和1 500 V/mm条件下只能得到排列稀疏、粗短的MWNT。

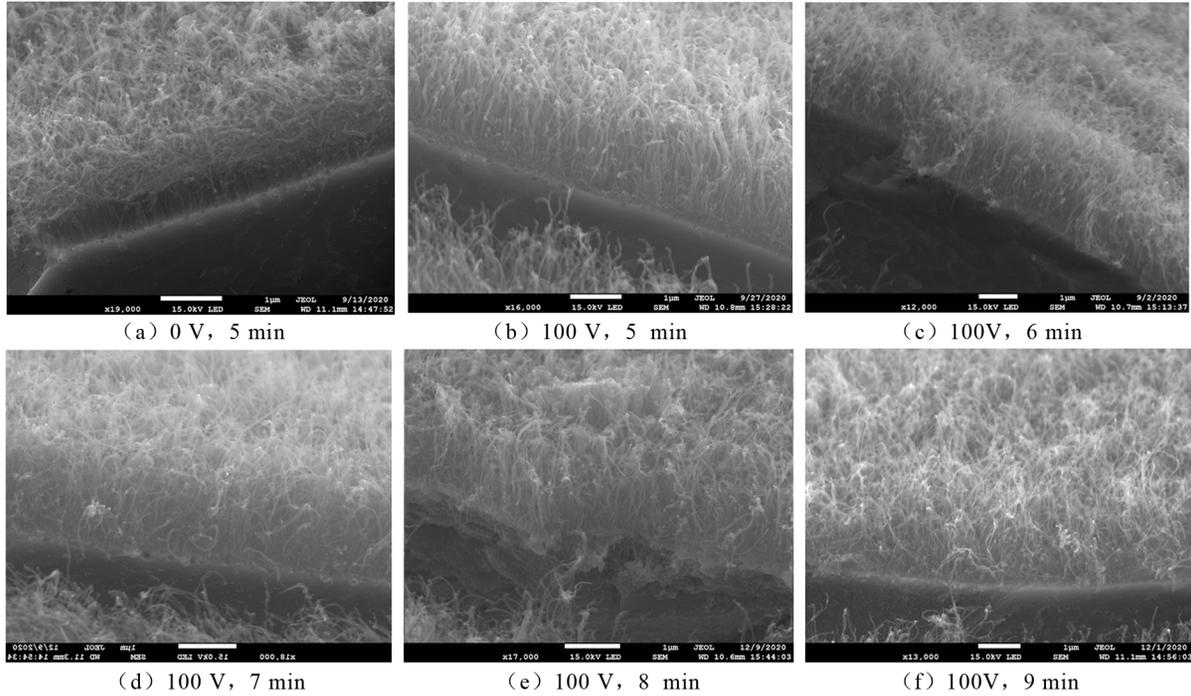


图2 不同电场与生长时间下MWNT的SEM照片

Fig. 2 Influences of electric field and growth time on the morphologies of MWNT

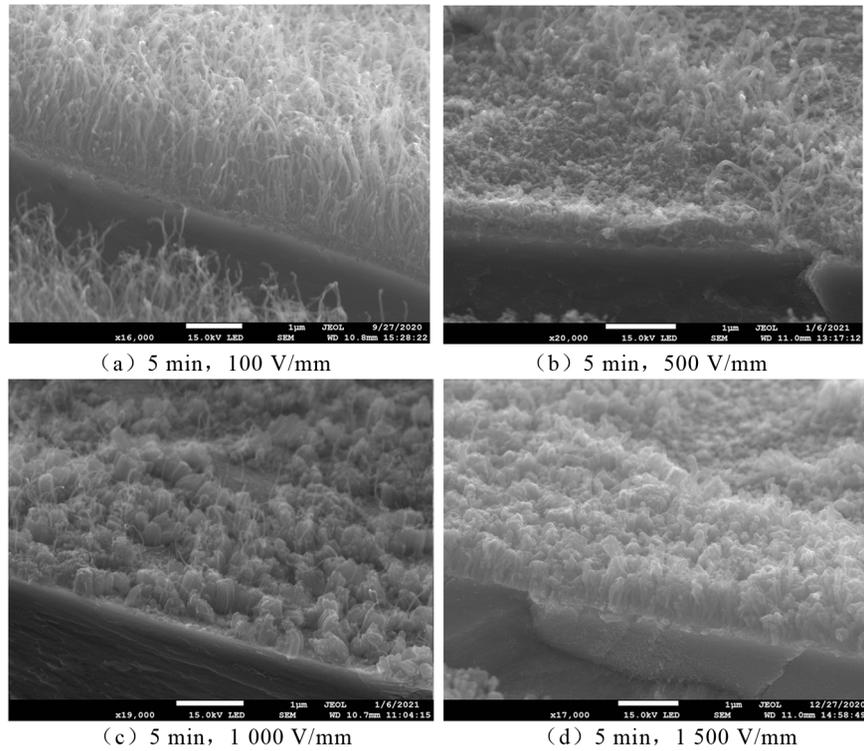


图3 不同场强下生长的MWNT的SEM照片

Fig. 3 SEM morphologies of MWNT grown under different electric field intensity

从图 3(a)中可以看出,100 V/mm 条件下生长出的 MWNT 为垂直排列状,长度达到约 2 μm ,直径约为 50 nm。Liao 等^[16]在铜片上涂抹二茂铁乙醇溶液,烘干后在热 CVD 中生长的“牛乳头”形状的亚微米-纳米碳异结构长度仅为 300 nm 以内。Avigal 等^[17]采用电子束蒸发方式,在 Si 片上沉积钴催化剂后在热 CVD 中生长的 MWNT 平均直径达到了 80 nm,长度只有 400 nm。大长径比的垂直 MWNT 在场发射过程中会有更大的场增强因子,因此,从长径比的角度考虑,本研究中生长的 MWNT 更加有利于场

发射。另外必须指出的是,100 V/mm 低场强下 Ar 与乙炔未发生电离;500 V/mm 以上场强下生长结束后镜面抛光的 Si 片表面会出现部分黑色区域,表明气体发生了电离放电,离子轰击基片,限制了 MWNT 的自由生长,在绝大部分区域上只能得到一些直径粗、长度短的 MWNT。

高分辨率 TEM 照片表明,未加电场与加电场生长的均为 MWNT, MWNT 的顶端有催化剂颗粒,管身表面也有少量催化剂颗粒,加电场生长的 MWNT 更加平直,如图 4 所示。

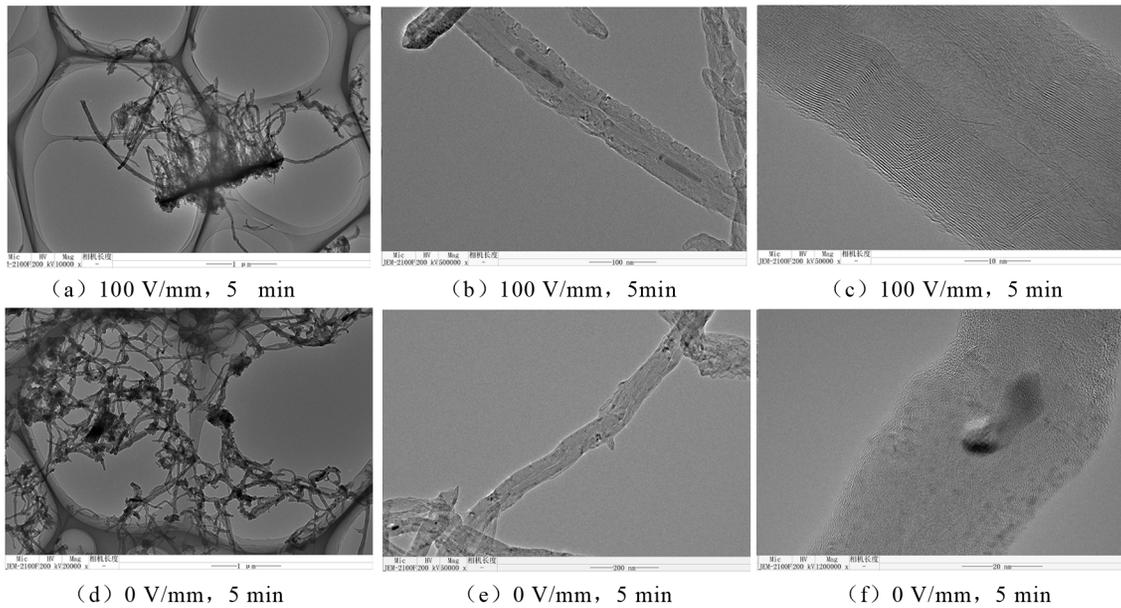


图 4 MWNT 的高分辨率 TEM 显微照片

Fig. 4 High resolution TEM micrograph of MWNT

对于加电场条件下 CNT 的生长机制至今仍有争议,本论文尝试从库仑排斥力的角度进行解释。Liu 等^[18]报道了 MWNT 的功函数 φ_{MWNT} 为 4.7~4.9 eV,直径和壁的数量对其没有明显的影响。Masashi 等^[19]报道的 MWNT 的功函数为 4.95 eV。本研究采用的合金片的功函数 $\varphi_{\text{Ni,Cr}}$ 为 4.6 eV。MWNT 为顶端生长模式,即在合金片上的微纳凸起(催化剂)处生长。

MWNT 生长过程中,由于 $\varphi_{\text{Ni,Cr}} < \varphi_{\text{MWNT}}$ (金属催化剂的费米能级 $E_{\text{Ni,Cr}}$ 高于 MWNT 的费米能级 E_{MWNT}),催化剂中的电子被驱动到 MWNT 中,如图 5(b)所示。因此, MWNT 顶端的催化剂带正电, MWNT 管体带负电。催化剂在外加电场作用下与带正电的合金片相互排斥,受到一个向上的库仑排斥力 F ,脱离合金片,成为“催化剂颗粒”,带着 MWNT 向上生长,如图 5(c)所示。

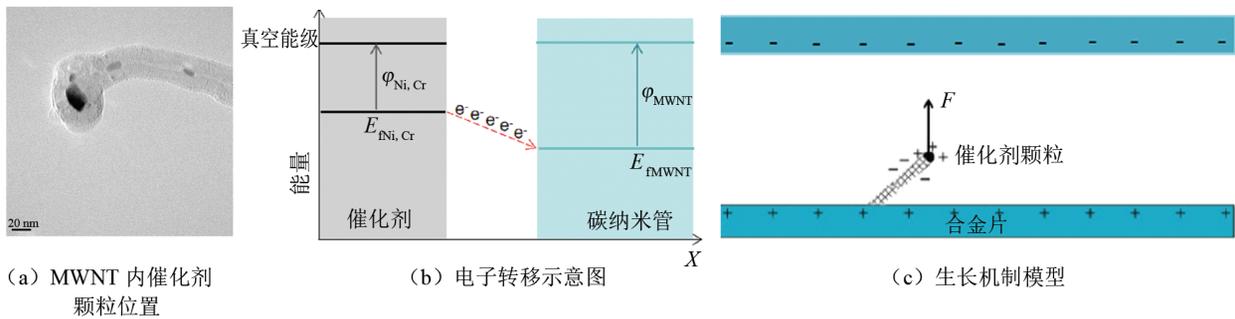


图 5 电场下 MWNT 生长机制图

Fig. 5 Growth mechanism of MWNT with electric field

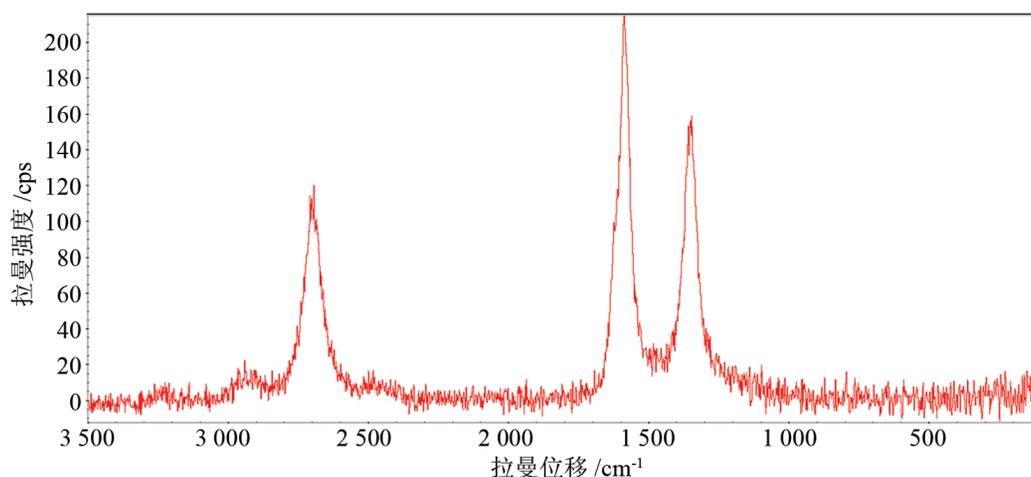
对加电场与未加电场 MWNT 样品的晶体性进行的拉曼分析如图 6 所示。MWNT 的 D 峰与 G 峰分别位于拉曼光谱的 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,584\text{ cm}^{-1}$ 处。G 峰是石墨晶体的基本振动模式, D 峰对应 MWNT 的缺陷结构。D 峰与 G 峰强度的比值 I_D/I_G 可以反映 MWNT 的缺陷程度。表 1 为两组各四个样品的拉曼

I_D/I_G 比值,可以看出,两种条件下 MWNT 样品的晶体性均较为良好, I_D/I_G 比值均小于 1。其中加电场生长的 MWNT (I_D/I_G 平均值为 0.76) 的晶体性要优于未加电场生长的 MWNT (I_D/I_G 平均值为 0.87)。这可能由于在电场的作用下,乙炔裂解后形成的碳离子分布更加有序,从而提升了 MWNT 的晶体性。

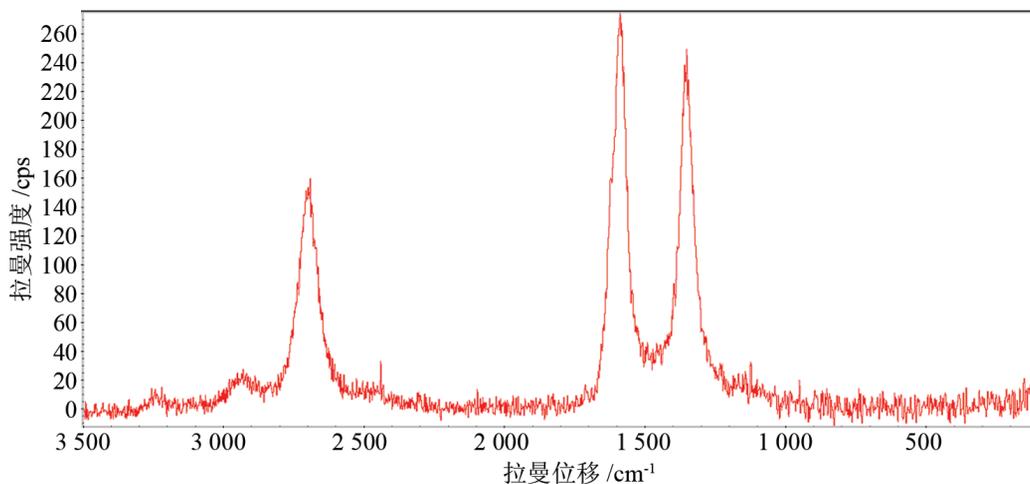
表 1 拉曼谱对比

Tab. 1 Raman comparison

实验条件	拉曼 I_D/I_G 数值			
100 V/mm, 5 min	(1):0.72	(2):0.76	(3):0.78	(4):0.79
0 V/mm, 5 min	(5):0.89	(6):0.91	(7):0.81	(8):0.88



(a) 对应表 1 加电场的样品 (1)



(b) 对应表 1 未加电场的样品 (5)

图 6 加电场与未加电场 MWNT 的拉曼谱图对比

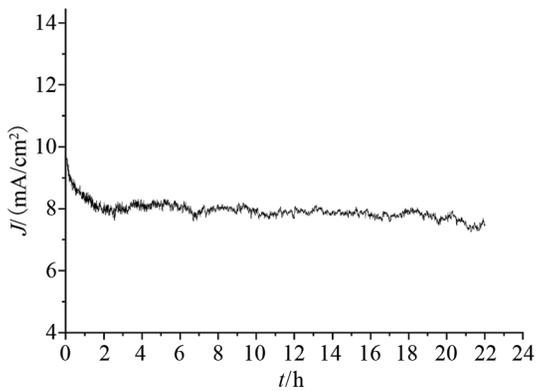
Fig. 6 Raman spectra comparisons for MWNT with/without electric field

研究中对加电场和不加电场 MWNT 样品的场发射性能进行了测试比较,如图 7 所示。由于 MWNT 在首次场发射过程中会受到气体吸附的影响,所以图中 $J-E$ 曲线均选自于接近本征发射的第三次测试。从图中可以看出,在相同的测试电场强

度下,垂直排列的 MWNT 会有更大的电流密度,它们的开启电场分别为 $3.0\text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $3.8\text{ V}/\mu\text{m}$ 。CNT 薄膜的密度、长度、间距也会影响其场发射性能。Nilsson 等^[20]的研究表明,当 CNT 的密度太小时,由于发射位点太少,实际的宏观发射电流密度就会很

小。当 CNT 密度太大时,相邻的 CNT 会由于场屏蔽效应而产生干扰,降低 CNT 的场增强因子,从而降低发射电流密度。实验指出,当 CNT 之间的距离为 CNT 长度的两倍时,得到的发射电流密度为最大值。因此,后期如果能够控制 MWNT 的间距,将会进一步提高定向 MWNT 样品的发射性能。

图 8 为不同样品的场发射稳定性测试对比。对于无电场生长的样品,在 2 800 V 测试电压下,初始 2 h 电流下降显著,2~22 h 期间稳定性较好,但波动范围大于加电场生长样品。对于 100 V/mm 条件下生长的样品,在同样的测试电压下,2~22 h 测试期间始终保持良好的稳定性,且电流密度的波动小于 4%。因此加电场生长的定向 MWNT 的发射稳定性优于未加电场的 MWNT,这可能是由于定向排列样品在发射过程中基本维持 MWNT 的高度所致。



(a) 0 V/mm, 5 min

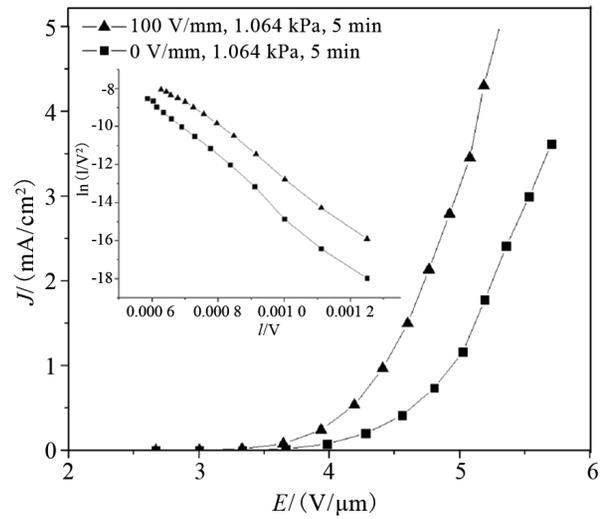
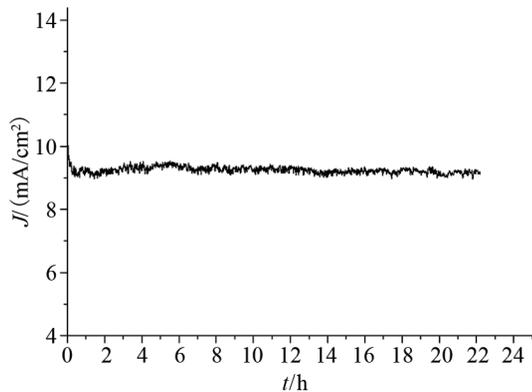


图 7 场发射性能对比

Fig. 7 Comparison of field emission performance



(b) 100 V/mm, 5 min

图 8 场发射稳定性比较曲线

Fig. 8 Emission stability comparison

4 结论

(1) 将阳极化工艺与在金属基底上直接生长技术相结合,利用电场诱导直接在合金片上制备出直径约 50 nm、长度 2~3 μm 的垂直排列 MWNT 薄膜。

(2) 加电场生长的 MWNT 的 I_b/I_c 平均值为 0.76, 未加电场生长的 MWNT 的 I_b/I_c 平均值为 0.87, 前者的晶体性优于后者。

(3) 在相同的测试电场强度下,垂直排列的 MWNT 阴极的发射电流密度高于随机取向的 MWNT 阴极。它们的开启电场分别为 3.0 V/μm 和 3.8 V/μm。由于基本维持 MWNT 的高度(长度),垂直排列 MWNT 的发射稳定性优于随机取向 MWNT。

总之,电场诱导生长有利于改进 CNT 的场发射

性能,对研制高性能 CNT 场发射阴极器件具有积极意义。

参考文献:

- [1] MATTHEW T C, VITO C, WILLIAM I M. Horizontal carbon nanotube alignment[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(35): 15836-15844.
- [2] ZHANG Y G, CHANG A, CAO J, et al. Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(19): 3155-3157.
- [3] CHHOWALLA M, TEO K B K, DUCATI C, et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(10): 5308-5317.
- [4] BAGHGAR M, ABDI Y, ARZIE E. Effects of magnetic and elec-

- tric fields on the growth of carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition technique[J]. *The European Physical Journal – Applied Physics*, 2009, 48(2): 429–452.
- [5] BAO Q L, PAN C X. Electric field induced growth of well aligned carbon nanotubes from ethanol flames[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(4): 1016–1021.
- [6] YANG X H, MA H I, ZENG F G. Observation of field emission from carbon nanoparticles film coating on top of vertically aligned carbon nanotubes on silicon substrate[J]. *Vacuum*, 2019, 167: 113–117.
- [7] LONE M Y, KUMAR A, HUSAIN S, et al. Growth of carbon nanotubes by pecvd and its applications: a review[J]. *Current Nanoscience*, 2017, 13: 536–546.
- [8] MEYYAPPAN M, DELZEIT L, CASSELL A, et al. Carbon nanotube growth by PECVD: a review[J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2003, 12: 205–216.
- [9] LANCE D, IAN M, BRETT A, et al. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(9): 6027–6033.
- [10] TEO K B K, CHHOWALLA M, AMARATUNGA G A J, et al. Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(10): 1534–1536.
- [11] PAL A F, RAKHIMOVA T V, SUETINB N V, et al. Effect of the electric field of the anode sheath on the growth of aligned carbon nanotubes in a glow discharge[J]. *Plasma Physics Reports*, 2007, 33(1): 43–53.
- [12] ZHOU W W, DING L, YANG S W, et al. Orthogonal orientation control of carbon nanotube growth[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(1): 336–341.
- [13] YING X, ZUBAIR A, ZICHAO M, et al. Low temperature synthesis of high-density carbon nanotubes on insulating substrate[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 473.
- [14] BAO Q L, ZHANG H, PAN C X. Simulation for growth of multi-walled carbon nanotubes in electric field[J]. *Computational Materials Science*, 2007, 39(3): 616–626.
- [15] 周彬彬, 张建, 何剑锋. 基于 CVD 直接生长法的碳纳米管场发射阴极[J]. *真空*, 2018, 55(5): 10–14.
- [16] LIAO C W, ZHANG Y P, PAN C X. High-voltage electric-field-induced growth of aligned “cow-nipple-like” submicro-nano carbon isomeric structure via chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(11): 114310.
- [17] AVIGAL Y, KALISH R. Growth of aligned carbon nanotubes by biasing during growth[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(16): 2291–2293.
- [18] LIU P, SUN Q, ZHU F, et al. Measuring the work function of carbon nanotubes with thermionic method[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(2): 647–651.
- [19] MASASHI S, MASAFUMI A. Work function of carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2001, 39(12): 1913–1917.
- [20] NILSSON L, GROENING O, EMMENEGGER C, et al. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(15): 2071–2073.

(责任编辑:任 妮)