

表面上单壁碳纳米管的可控生长

段小洁 何茂帅 王璇 张锦* 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 纳米科学与技术研究中心, 北京 100871. *联系人, E-mail: jzhang@chem.pku.edu.cn)

摘要 单壁碳纳米管因其特殊的结构和优异的电学性质可能成为未来纳米器件的支撑材料之一. 如何获得结构和性能完全可控的单壁碳纳米管, 如何用碳纳米管构筑各种可能的器件结构单元, 这是人们目前研究的热点问题. 实现单壁碳纳米管在表面的直接可控生长将有助于获得结构和性能可控的纳米管. 本文主要从表面上单壁碳纳米管的生长条件、生长的可控性和生长机理等几个方面对单壁碳纳米管在表面上的可控生长进行综述.

关键词 单壁碳纳米管(SWNTs)表面生长 定点生长 定向生长

碳纳米管(carbon nanotube)自1991年被发现以来^[1], 由于其独特的结构和优异的力学和电学特性, 被广泛应用于各个领域的研究之中. 基于单壁碳纳米管的场效应晶体管^[2]、逻辑单元^[3]以及化学和生物传感器^[4,5]等器件均已被成功制得, 并显示了比相应的传统器件更优异的性能. 对碳纳米管在未来器件等领域中的应用来说, 获得结构完整、在表面可控排列的碳纳米管阵列是必需的. 但是, 传统的化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)制备碳纳米管的方法是将催化剂(如 Fe, Co, Ni 或其氧化物等)负载于一种多孔材料(载体, 如 MgO, Al₂O₃ 等)上^[6], 碳源在催化剂的作用下裂解生成单壁碳纳米管, 由此得到的碳纳米管是与催化剂、载体等缠绕在一起的混合物, 要想将碳纳米管分散到表面上, 需要一系列的纯化过程, 此过程中使用的强氧化物质和超声会破坏碳纳米管的结构, 进而可能改变碳纳米管的本质性质. 而且, 尽管已有文献报道利用表面化学功能化的图案可以将碳纳米管沉积在特定的位置^[7], 利用微流体系统^[8]和电场辅助的方法^[9]可以控制碳管的取向, 但这些方法不仅需要繁琐的后处理步骤, 而且得到的单壁碳纳米管阵列易发生聚集, 并且缠绕在一起, 影响分散效果. 碳纳米管的化学气相沉积表面生长是指直接将催化剂粒子分散在所需基底表面上, 催化生长碳纳米管, 这样, 表面生长的方法就可以在基底表面一步得到结构完整并且分散良好的碳管; 而且表面生长有利于直接在生长过程中实现对碳纳米管位置和排列方向的控制(表面定点和定向生长); 另外, 由于生长出来的碳纳米管和催化剂粒子可直接用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和原子力显微镜(atomic force microscopy,

AFM)表征, 而且没有多孔材料等杂质的影响, 表面生长比传统 CVD 方法更适于生长机理的研究. 近年来, 人们在发展适于表面生长的催化剂、提高碳纳米管在表面的生长效率、对碳纳米管的管径进行控制、碳纳米管的定向、定点生长以及表面生长机理研究等方面作了大量的工作. 本文以表面生长条件、生长的可控性和生长机理为主线对近年来单壁碳纳米管在表面的可控生长作一综述.

1 生长条件的选择

1.1 基底

因为生长单壁碳纳米管所用催化剂的活性和它与基底的相互作用密切相关, 故基底的选择对碳纳米管是否生长及生长的效率有着直接的影响. 作为表面生长的基底, 首先必须能够耐得住单壁碳纳米管生长所需要的高温(约 900℃); 其次, 它必须与催化剂纳米粒子有大小适中的相互作用, 能够防止高温下催化剂粒子由于热运动而引起的聚集长大; 基底与催化剂也不能发生反应或形成合金; 最后, 所用基底最好具有应用价值, 以便于生长在基底表面上的单壁碳纳米管的直接应用.

(1) Si 基底. Si 基底是最早研究而且应用最广泛的基底, 单晶 Si 上热氧化得到的 SiO₂ 是单壁碳纳米管表面生长的有效基底(图 1(a)). 表面含自然氧化 SiO₂ 层的 Si 基底用 Fe 作催化剂时也能生长 SWNTs, 但生长条件更为苛刻, 且生长效率也稍低(图 1(b))^[10], 这可能与 Fe 和 Si 部分发生融合形成合金从而失活有关^[11].

(2) 其他氧化物基底. 除 Si 基底外, Liu^[12]等还在单晶 Al₂O₃, MgO 表面上生长出了 SWNTs, 经过相

同生长条件下的比较,发现在 SiO_2 基底上SWNTs具有最高的生长效率,不同基底上的不同生长效率可能和基底与催化剂之间相互作用力的大小、催化剂液滴在基底表面上的润湿性等有关^[13].

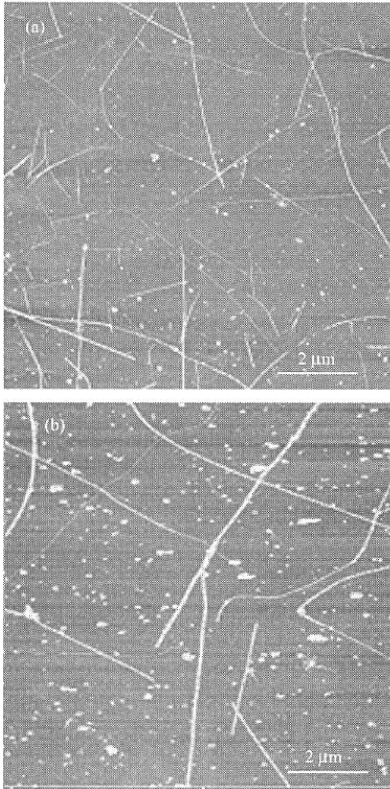


图1 600 nm SiO_2 (a)和自然氧化 SiO_2 层(b)作为基底表面生长SWNTs的AFM图像^[10]

生长条件: Fe 催化剂, 900℃, CH_4 600 sccm, 生长时间 10 min^[10]

(3) 金属导电基底. 无论是测量碳纳米管的电子输运性质, 或构筑基于碳管的纳电子器件, 大都是先将碳管分散在基底表面上, 再利用电子束刻蚀或其他微加工方法沉积 Au 或其他金属电极, 但如何保证电极与碳纳米管的欧姆接触一直是人们探索的问题. 如果可以在导电基底上直接生长碳纳米管, 则有可能先制得电极阵列, 再利用定点生长的方法将催化剂纳米粒子选择性地分散在电极表面, 直接制得欧姆接触的器件单元或直接用于碳管电学性质的表征.

在金属基底上生长碳纳米管的困难常常是用于生长碳管的催化剂如 Fe 等易与大多数金属形成合金, 即使不形成合金, 基底与催化剂粒子的作用力太弱, 高温下剧烈的热运动也会使催化剂粒子发生聚集, 从而失去活性. Dai 等^[14]在用光刻技术制得的 Mo 电极阵列上选择性地分散了 Al_2O_3 负载的 Fe 催化剂, 载体 Al_2O_3 的存在可以有效克服催化剂 Fe 之间的聚集及其与基底之间的融合, CVD 生长后制得了两端与 Mo 电极电接触的单壁碳纳米管, 他们还利用此电极直接测量了 SWNTs 的电学性质, 实验结果表明 SWNTs 与 Mo 电极之间是高度的欧姆接触. Seidel 等^[15]在金属电极(如 Mo, Ta)上先沉积 5~10 nm 厚的 Al 层作为分离层, 再在上面沉积催化剂薄膜, 也制得了两端与金属电极电接触的单壁碳纳米管, 通过生长后无电沉积 Ni 及退火过程, 碳纳米管与电极之间的接触被大大改善. 其中, 分离层在高温下形成的 Al_2O_3 起了与上述载体类似的作用.

尽管这两种方法可以直接在电极上生长出结构完美、干净的碳纳米管, 但 Al_2O_3 载体等的存在仍然给碳纳米管的表征和应用带来了困难, 故寻找合适的导体基底及与之匹配的催化剂, 优化单壁碳纳米管的生长条件直接在电极上用单个的催化剂粒子生长碳纳米管仍是需要开展的工作.

1.2 催化剂

催化剂在单壁碳纳米管的表面生长中处于核心地位. 获得大小均一、尺寸可控、便于图形化的高效催化剂纳米粒子是实现单壁碳纳米管在表面可控生长的首要条件. 已有的工作大多集中在新型催化剂开发或传统催化剂的新型合成方法探索上.

(1) Fe 等单金属催化剂. 单金属催化剂中最常用的是 Fe 纳米粒子. 目前已发展出了用于 SWNTs 表面生长的多种制备 Fe 催化剂的方法.

笔者利用直接水解 FeCl_3 的方法得到了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体粒子, 经 600℃ 退火后, 获得了尺寸在 1~3 nm 的 Fe_2O_3 纳米粒子^[10]; 这种纳米粒子是单壁碳纳米管表面生长的有效催化剂, 相对于其他方法, 这种方法原料容易获得且操作简单. Dai 等^[16]将表面富含-OH 的 SiO_2 浸入新鲜混合的 FeCl_3 和 NH_2OH 的水溶液, SiO_2 表面即沉积一层纳米粒子, 经退火可得到大小均一的 Fe_2O_3 催化剂纳米粒子, 研究还发现, 表面的-OH, 反应时间, pH 值都对纳米粒子在表面的形成有很大的影响. 因为此过程中催化剂粒子的形成需要在表

面-OH 的参与下形成, 故这种方法更易于将催化剂图形化. 利用 PAMAM 树枝状分子表面官能团对 Fe(III) 的复合, 他们还得到了尺寸在 1~2 nm 的 Fe 催化剂, 用这种催化剂在表面上得到的 SWNTs 的直径分布更窄^[17]. 另外, 在对 Fe 纳米粒子尺寸的控制方面还发展了很多方法, 如通过在不同链长的有机酸的保护下热分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[18], 向去铁蛋白的空心结构中放入特定数目的铁原子等^[19]. 总之, 用于催化 SWNTs 表面生长的 Fe 纳米粒子的制备已经形成了一套较为成熟的体系.

(2) 双金属催化剂. 尽管单金属 Fe 纳米粒子的制备相对简单并且较为成熟, 但此催化剂所存在的最大问题是表面催化生长 SWNTs 的效率较低. 早在粉体生长的研究中, 人们就发现, 由于协同作用, 用双金属组成的复合催化剂如 Fe/Mo, Co/Mo 等制备得到的 SWNTs 的生长效率远远高于单金属催化剂^[20,21]. 研究证明, 这一规律同样适用于 SWNTs 的表面生长.

Liu 等^[22]通过在长链羧酸和长链胺的保护下热分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 混合物和直接分解包含 Fe, Mo 元素的纳米分子团簇的方法获得了 Fe/Mo 复合粒子^[23]. 这种催化剂粒子对 SWNTs 具有较高的催化能力, 而且, 后一种方法由于采用了组成明确的分子团簇作为前驱体, 生长出来的 SWNTs 直径分布更均一.

作者利用 PVP 作为保护试剂, 用乙二醇同时还还原 Fe^{3+} 和 PtCl_6^{2-} 或 Fe^{3+} 和 Ru^{3+} , 得到了 Fe/Pt 和 Fe/Ru 双金属催化剂, 通过与相同条件下制得的单金属 Fe 粒子比较, 发现双金属催化剂具有高得多的催化效率(生长出的 SWNTs 的数目与所用的催化剂粒子的数目之比)(图 2)^[24].

对于双金属催化剂具备高效率的原因, 目前还没有十分明确的结论, 有人认为新加入的元素可能提高了催化剂对 CH_4 的芳构化能力^[20], 还有人认为, 复合金属与 C 原子共熔温度、催化剂表面状态和它们在表面上的润湿能力的改变都可能导致对 SWNTs 催化效率的提高^[13,24].

由图 2 可以看出, 即使采用了催化能力较高的双金属催化剂, SWNTs 的生长效率仍远远小于 100%, 但对于可控生长中的定点生长来说, 总是希望能通过控制催化剂粒子的位置实现对 SWNTs 生长位置的控制, 从这一点来说, 如果不能保证每一个催化剂粒子都能催化生长出一根单壁碳纳米管的话, 这种定点生长的尝试将是无意义的. 在 SWNTs 的催化生长

过程中, 催化剂失活导致生长效率不高的主要原因是在部分催化剂中, 碳原子以无定形碳的形式析出, 阻碍了碳源与催化剂的接触, 导致催化剂中毒. 基于这个分析, 笔者提出了多次生长的方法来提高 SWNTs 的生长效率, 即通过不断烧掉失去活性的催化剂表面的无定性碳, Fe 纳米粒子可以被再活化, 在后续的生长中可以继续催化 SWNTs 的生长, 而原有的碳管可以不被破坏, 这样, SWNTs 在表面的生长效率可以被大大提高(图 3)^[10].

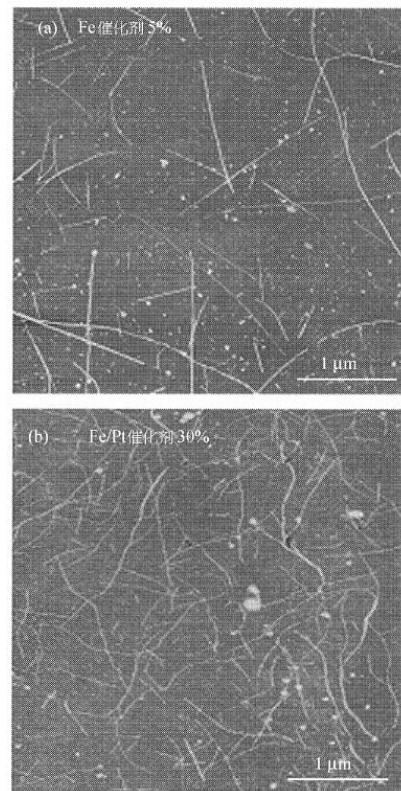


图 2 相同条件下制得的 Fe 与 Fe/Pt 粒子表面催化生长 SWNTs 效率的比较^[24]

1.3 碳源

(1) 碳氢化合物. 在 SWNTs 的表面生长中 CH_4 是最常用的碳源, 相对于其他碳氢化合物, CH_4 具有最简单的分子结构和较高的热裂解温度, 单独使用

CH₄ 作为碳源生长 SWNTs 并不是很容易. 常用的促进生长的方法是在 SWNTs 生长基底的上游放置适量粉体催化剂, 质谱研究发现, 若上游有粉体催化剂, 反应系统里的 C₆H₆ 和 H₂ 的含量明显提高, 说明粉体催化剂的存在有利于 CH₄ 的催化转化, 使 SWNTs 的生长变得较为容易^[25].

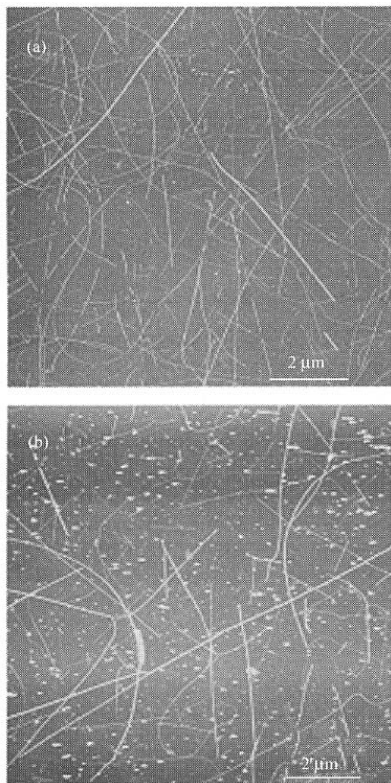


图3 多次生长法提高 SWNTs 在表面的生长效率^[10]

(a) 每次生长 10 min, 共生长 5 次所得到的表面 SWNTs 的 AFM 图, 生长条件: Fe 催化剂; 900°C; CH₄ 600 sccm. 中间热处理: 空气中 450°C 烧 30 min;
(b) 只生长一次所得到的 SWNTs 的 AFM 图, 生长条件同(a)

除 CH₄ 外, 其他烃类如 C₂H₂ 等也可以作为 SWNTs 表面生长的碳源, 它们更容易分解, 不需要附加的促进生长的粉体催化剂, 但生长的 SWNTs 上容易覆盖有无定形碳等杂质^[18].

(2) CO. 除烃类化合物以外, Liu 等还利用 CO 作为碳源表面生长 SWNTs. 生长过程中, CO 通过歧化

反应产生活性碳原子(反应式(1)). 相对于常用的 CH₄ 来说, CO 可以在更大的温度区间内制备 SWNTs 并可以获得更高的生长效率, 他们还发现, H₂ 的存在对 SWNTs 的生长起着十分关键的作用(反应式(2)).



H₂ 不仅可以还原 CO 生成更多的活性碳原子, 而且可以吸附在催化剂表面加速 CO 的歧化反应^[12].

综上所述, 在 SWNTs 的表面生长中, 基底、催化剂、碳源等的选择对碳管生长的效率以及是否有利于表面的可控生长都有着至关重要的影响, 现有的工作虽然在这些方面取得了很大的进展, 但对将来直接在表面上可控地构筑 SWNTs 阵列, 并用于制备纳电子器件的目标来说, 还远远不够, 仍有很多工作需要开展.

2 生长的可控性研究

表面生长相对于粉体生长的最大优势就是便于在 SWNTs 的生长过程中实现对其直径、生长位置和生长方向的控制.

2.1 直径的控制

碳纳米管是一种非常奇特的材料, 由于结构的不同, 它可以表现出导体或半导体性质. 而 SWNTs 的电学性质是由它的直径和螺旋度决定的, 从这一角度来说, 获得单一直径的 SWNTs 对获得期望的电学性质是至关重要的. 根据 SWNTs 的生长模型, 人们预言碳管的直径应该由催化剂颗粒大小决定, 但在传统的 SWNTs 的化学气相沉积制备中, 一般是将催化剂和载体前驱体的溶液混合, 在溶剂蒸发的过程中, 催化剂前驱体的离子吸附在多孔载体的表面, 经进一步氧化, 灼烧, 形成负载在多孔载体表面的催化剂粒子^[6], 这个过程中控制合成直径分布较窄的催化剂颗粒是很困难的.

Dai 等^[19]通过向去铁蛋白中放入不同数目的 Fe 原子, 得到了两种不同大小的 Fe 纳米粒子, 他们发现生成的 SWNTs 的直径与催化剂的大小有严格的对应关系, 从而为由催化剂的大小限制 SWNTs 的直径这一设想提供了实验支持.

如图 4 所示, Lieber 等^[18]通过加热分解 Fe(CO)₅ 的方法, 合成了尺寸均一的 Fe 催化剂粒子, 通过加入不同长度的有机酸作保护试剂, 可以有效控制所生成的纳米粒子的大小. 利用它们作为催化剂, 可以

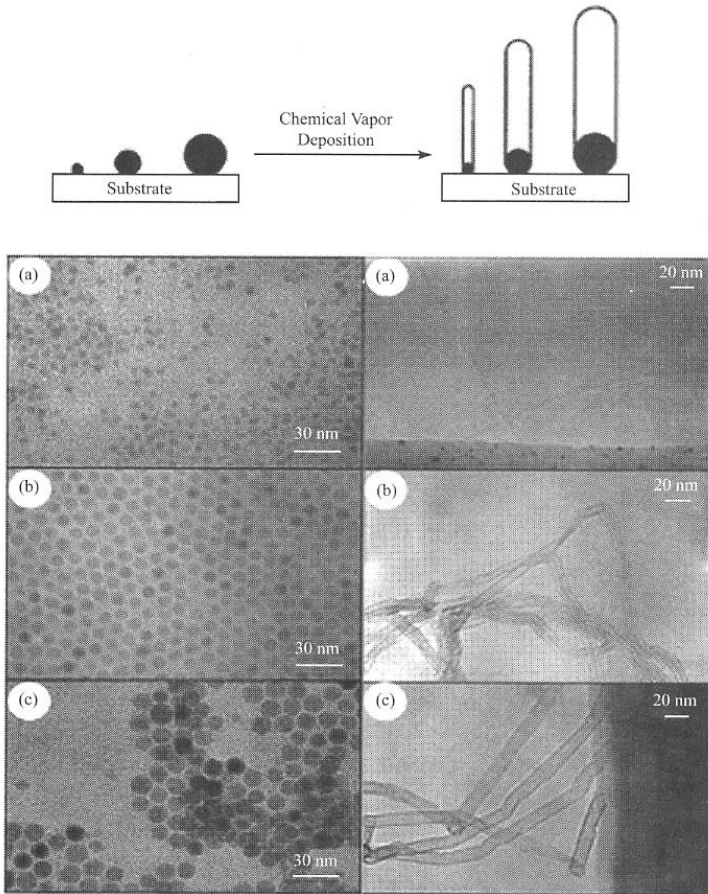


图 4 利用不同直径催化剂粒子控制 SWNTs 直径原理示意图(上)和利用油酸(a)、月桂酸(b)、辛酸(c)作保护剂生成的直径分别为 3.2, 9.0, 12.6 nm 的 Fe 纳米粒子及其催化生长得到的 SWNTs 的 TEM 图(下)^[18]
SWNTs 直径: 2.6, 7.3, 12.7 nm

得到特定直径的单壁碳纳米管或层数比较少多的多壁管。他们还发现, 碳源的供应对碳纳米管直径的控制起着非常重要的作用, 如果利用大直径催化剂粒子合成大直径碳纳米管, 则需要更高的碳源分压, 而当碳源分压较低时, 即使使用大直径催化剂, 也只能得到小直径的碳纳米管。另外, 当提高碳管的生长温度时, 所得到的碳纳米管缺陷更少, 结构更完美。

由以上结果可知, 通过控制单个催化剂粒子的大小确实可以实现对碳纳米管直径的控制, 但当用

大直径催化剂合成大直径碳管时, 现有的生长方法会不可避免地生成多壁管, 如何优化 SWNTs 的生长条件, 在更大的范围内控制合成特定直径的单壁碳纳米管仍是需要研究的工作。

2.2 生长位置的控制

在 SWNTs 的定点生长方面, Dai 等人^[26]曾在 1998 年利用电子束刻蚀的方法在自然氧化 SiO₂ 层表面构筑了 Al₂O₃ 负载的 Fe/Mo 催化剂岛状图案, CVD 生长后, 只从催化剂岛上长出了 SWNTs, 实现了对

SWNTs 生长位置的控制(图 5). 之后人们又发展了多种在表面构筑催化剂图案来生长 SWNTs 的方法, 主要包括微接触印刷^[27]和光刻^[28]等, 如 Dai 等^[30]利用深紫外光刻技术在 4 英寸的 SiO₂/Si 的表面获得了 Al₂O₃ 负载的 Fe/Mo 催化剂岛, 通过对 SWNTs 生长条件的优化, 可以在整个基底范围内的催化剂岛上生长出均匀的 SWNTs(图 6). 应用这些方法, 不仅可以制作有载体的催化剂图案, 还可以只将催化剂纳米粒子图形化^[16], 如利用电子束刻蚀的方法将 SiO₂ 表面的 PMMA 图形化后, 浸入新鲜混合的 FeCl₃ 和 NH₂OH 的水溶液, 暴露出来的 SiO₂ 表面上即可沉积 Fe 纳米粒子, 由此得到不含 Al₂O₃ 等载体的催化剂图案^[16]. 另一个比较有代表性的工作是在 SiO₂ 表面用微加工的方法制作直径在 20~500 nm 的孔洞, 溅射 Fe 催化剂后, 选择性地除去表面上的 Fe, 则可将 Fe 催化剂粒子定点在孔洞内, CVD 生长后, 只在孔洞内得到碳纳米管, 如果孔洞足够小(几十纳米), 则可以在一个孔洞内只生长一根管. 而且这时, 孔洞的大小还可以限制所得碳管的直径. 相对于其他几种方法, 孔洞结构可以更好地防止催化剂粒子在高温下的热运动和聚集, 所以可以将催化剂进而将碳管更精确地固定在某一点^[29], 尽管用这种方法生长出来的为多壁碳纳米管, 但它为表面定点生长 SWNTs 提供了很好的参考.

目前定点生长所存在的最大问题是由于微加工

技术分辨率的限制, 催化剂图形化的尺度太大, 不能实现真正意义上的单根碳管的定点生长, 欲实现这一目标, 必须将 CVD 与分辨率更高的其他技术结合, 比如 SPM(scanning probe microscope)加工与操纵技术、纳米压印技术等.

2.3 生长方向的控制

SWNTs 的定向生长是表面生长研究的另一重要内容. 生长过程中施加电场诱导碳纳米管定向是最早采用的方法. 由于碳纳米管在长度方向具有比径向高得多的极化率, 当它处于电场中时, 由于电场诱导, 碳管两端会产生一对偶极子, 由于此偶极子的存在, 当碳纳米管与电场的方向有一夹角时, 碳管会受到一扭转力, 此扭转力可使碳纳米管沿电场方向定向. 应用此方法, Dai^[30]和 Lieber 等^[31]分别实现了 SWNTs 在表面上的定向生长(图 7). Lieber 等的研究还发现, 为了抵抗高温下的热运动, SWNTs 必须达到一定的长度才能沿电场定向, 由于金属管与半导体管具有不同的极化率, 抵抗热运动沿电场方向定向所要求碳管的长度也不同, 计算表明, 在某一确定的电场强度下(4×10^6 V/m), 当碳管长度小于 1 μm 时, 只有金属管能被电场定向, 而当碳管的长度大于 1 μm 时, 无论金属管还是半导体管均有沿电场定向的趋势. 所以, 利用这一点, 还可以区别金属管与半导体管^[31].

如图 8(a)所示, 除电场定向以外, Liu 等还发明了

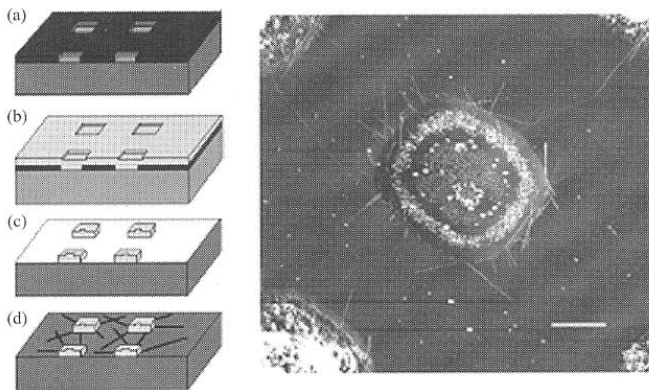


图 5

左图为微加工法制备催化剂岛状图案(a)~(c)及表面定点生长 SWNTs 示意图. (a) 应用电子束刻蚀在硅表面上的 PMMA 膜上制作正方形孔洞; (b) 一滴 Fe(NO₃)₃, MoO₂(acac)₂ 和 Al₂O₃ 纳米粒子的悬浮液沉积到图形化 PMMA 基底上, 室温下溶剂甲醇挥发后, 基底在 170℃ 下加热 5 min; (c) 1, 2-二氯乙烷中剥离掉 PMMA 后, 在硅表面得到岛状催化剂图案; (d) 1000℃ CH₄ 作碳源 CVD 生长后, SWNTs 从催化剂岛上生长出来. 右图为催化剂岛上生长出的 SWNTs 的 AFM 图, 图中标尺: 2 μm ^[26]

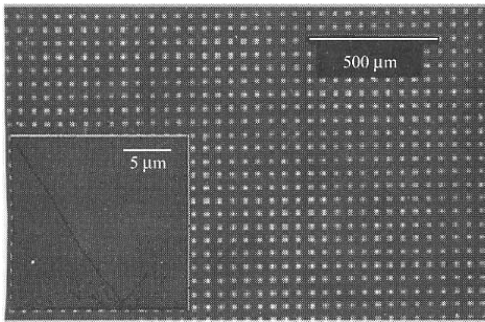


图 6 深紫外光刻蚀法制得的大面积催化剂岛状图案的光学图像^[28]
插图为其中一个催化剂岛上生长出的 SWNTs 的 AFM 图像

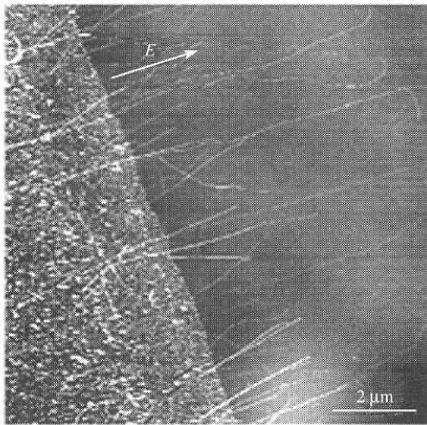


图 7 电场定向单壁碳纳米管^[31]

用大气流定向的方法, 当将分散有催化剂的基底快速转移到已经升温到反应温度 900°C 的管式炉中央, 并马上通入反应气体 CO/H_2 时, 生成的 SWNTs 可以达到几百微米甚至几毫米的长度并沿气体流动的方向定向. 利用两步生长并在第二步生长前旋转硅片的方法, 他们还得到了 SWNTs 二维交叉网络结构(图 8(b))^[32]. 相对于电场定向的方法, 气流定向不需要向高温的反应体系中引入复杂的电极, 故更易于操作.

此外, Dai 等^[25]在微加工得到的 SiO_2 柱上生长悬挂的碳纳米管时, 由于最后得到的是落在 SiO_2 柱上的 SWNTs, 故可通过合理设计 SiO_2 柱的排布方式, 使悬挂的 SWNTs 沿 SiO_2 柱的排列方向定向生长.

Sigmund 等^[33]通过分散 Fe 催化剂粒子时加磁场的方法, 也得到了平行于表面定向的碳纳米管.

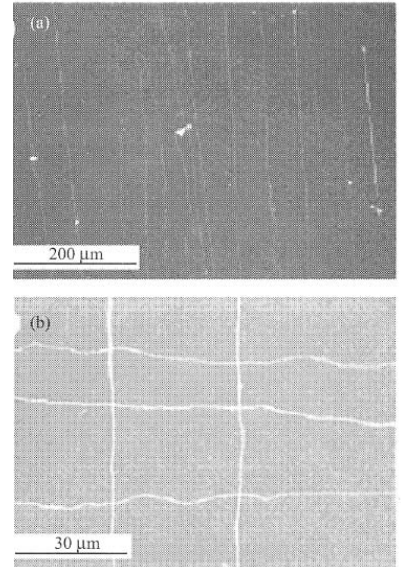


图 8 SWNTs 沿气体流动的方向排列(a)和两步气流定向法得到的 SWNTs 二维交叉网络结构(b)^[32]

3 生长机理的探索

理解 SWNTs 的生长机理, 掌握其生长规律, 对有意地调控 SWNTs 的生长有着至关重要的作用. 但在传统的 SWNTs 化学气相沉积生长中, 因为得到的产物是大量缠绕在一起的碳纳米管与催化剂、载体的混合物, 要想观察 SWNTs 的精细结构, 需要繁琐的可能破坏其结构的后处理步骤, 而且碳纳米管的末端一般被埋在粉末状的催化剂或载体内部, 不利于直接研究 SWNTs 与催化剂粒子之间的相对关系. 而在 SWNTs 的表面生长中, SWNTs 从单个的催化剂粒子上长出, 可以直接用 TEM 或 AFM 研究 SWNTs 和催化剂的结构及其相对关系, 为 SWNTs 生长机理的研究提供了方便.

在碳纳米管的化学气相沉积生长中, 一般认为 SWNTs 遵循 VLS(Vapor-Liquid-Solid)机理, 即碳源在催化剂活化下裂解生成的活性碳原子溶解在催化剂粒子中, 并与催化剂金属形成低共熔点化合物, 当溶解的碳原子达到饱和时, 它们即以碳纳米管的形式

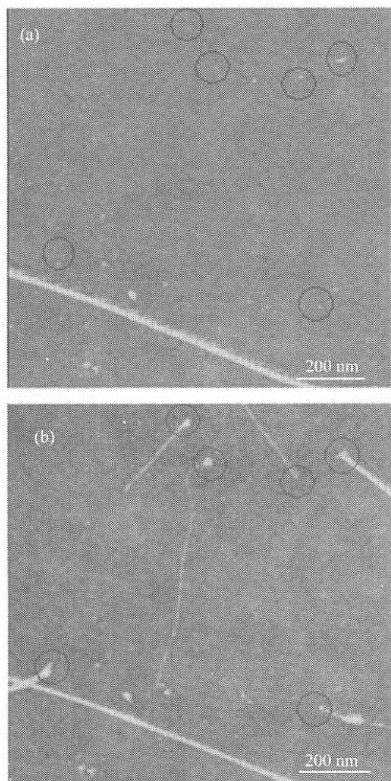


图9 SWNTs表面 base-growth 生长的 AFM 证据^[10]

(a) 第一次生长出的标记碳管及催化剂粒子; (b) 第二次生长出的碳管, 可以看出, 每根碳管的末端均有一催化剂粒子, 且催化剂粒子位置未发生变化

析出。在这个过程中, 如果催化剂粒子固定和支持物质(粉体生长中为载体, 表面生长为基底)上不动, 则被称作 base-growth, 如果碳纳米管在催化剂和基底之间析出, 催化剂在碳纳米管末端随着它们的生长不断移动, 则为 tip-growth^[28]。通过在覆盖有 Al_2O_3 膜的金网表面生长 SWNTs, Dai 等用^[19]TEM 详细研究了 SWNTs 的生长, 他们发现, 在其所用生长条件下, SWNTs 都是以 base-growth 模式生长, 而且小直径粒子相比大直径粒子对 SWNTs 有更高的催化活性, 当粒子直径足够大时, 将不能催化 SWNTs 的生长。他们还推测, 催化剂与基底之间的相互作用及它们之间的相对空间构型都对碳管是否生长及生长长度有影响。

笔者利用 AFM 研究了 SWNTs 在表面的生长过程, 用第一次生长的碳管作为标记, 给出了 SWNTs base-growth 的 AFM 证据, 研究发现, 在 SWNTs 的生长过程中, 由于基底与催化剂之间较强的相互作用, 催化剂粒子位置保持不动, 这一点对于通过控制催化剂粒子的位置进行 SWNTs 的定点生长有很重要的意义^[10] (图 9)。

综上所述, 人们在 SWNTs 表面生长条件的选择、可控性及机理研究方面已经取得了很大进展, 但对于在表面上有意识地构筑大范围的可实际应用的碳纳米管阵列这一目标来说, 还有许多问题需要解决。首先是碳管在表面上的生长效率问题, 尽管多次生长的方法可以提高生长效率, 但此方法操作起来较为繁琐, 从这一点讲, 发展更高效的催化剂, 优化 SWNTs 生长条件显得至关重要; 其次, 如何在更小的尺度内控制 SWNTs 的生长位点甚至实现对单根碳管位置的控制, 也是需要继续研究的内容; 由于 SWNTs 的性质对它的结构以及缺陷的种类和分布都很敏感, 所以要想获得具有明确电学性质的碳纳米管, 必须实现对其螺旋度和缺陷的控制; 最后, 在表面上直接构筑基于碳纳米管的各种同质异质结也是实现碳纳米管在未来纳电子器件方面的应用所需要努力的方向。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 90206023)和国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB6105)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56~58
- 2 Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 1998, 393: 49~52
- 3 Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T, et al. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 2001, 294: 1317~1320
- 4 Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287: 622~625
- 5 Besteman K, Lee J, Wiertz F G M, et al. Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Letters*, 2003, 3: 727~730
- 6 Li Q W, Yan H, Cheng Y, et al. A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12: 1179~1183

- 7 Liu J, Michael C J, Michael C, et al. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. *Chemical Physics Letters*, 1999, 303: 125~129
- 8 Huang Y, Duan X F, Wei Q Q, et al. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, 2001, 291: 630~633
- 9 Smith P A, Nordquist C D, Jackson T A, et al. Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires. *Applied Physics Letters*, 2000, 77: 1399~1401
- 10 He M S, Duan X J, Xuan Wang, et al. Iron Catalysts re-activation for efficient CVD growth of SWNT with base-growth mode on surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 12665~12668
- 11 Jung J, Wei B Q, Vajtai R, et al. Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO₂/Si patterns. *Nano Letters*, 2003, 3: 561~564
- 12 Zheng B, Lu C G, Gu G, et al. Efficient CVD growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using carbon monoxide precursor. *Nano Letters*, 2002, 2: 895~898
- 13 Kanzow H, Ding A. Formation mechanism of single-wall carbon nanotube on liquid-metal particles. *Physical Review B*, 1999, 60: 11180~11186
- 14 Franklin N R, Wang Q, Tomblor T W, et al. Integration of suspended carbon nanotube arrays into electronic devices and electromechanical systems. *Applied Physics Letters*, 2001, 81: 913~915
- 15 Seidel R, Liebau M, Duesberg G S, et al. In-Situ contacted single-walled carbon nanotubes and contact improvement by electroless deposition. *Nano Letters*, 2003, 3: 965~968
- 16 Choi H C, Kundaria S, Wang D W, et al. Efficient formation of iron nanoparticle catalysts on silicon oxide by hydroxylamine for carbon nanotube synthesis and electronics. *Nano Letters*, 2003, 3: 157~161
- 17 Choi H C, Kim W, Wang D W, et al. Delivery of catalytic metal species onto surfaces with dendrimer carriers for the synthesis of carbon nanotubes with narrow diameter distribution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 12361~12365
- 18 Cheung C L, Kurtz A, Park H K, et al. Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 2429~2433
- 19 Li Y M, Kim W, Zhang W G, et al. Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 11424~11431
- 20 Cassella M, Raymakers J A, Kong J, et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103: 6484~6492
- 21 varez W E, Kitiyanan B, Borgna A, et al. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon*, 2001, 39: 547~558
- 22 Li Y, Liu J, Wang Y Q, et al. Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*, 2001, 13: 1008~1014
- 23 An L, Owens J M, McNeil L E, et al. Synthesis of nearly uniform single-walled carbon nanotubes using identical metal-containing molecular nanoclusters as catalysts. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124: 13688~13689
- 24 Wang X, Yue W B, He M S, et al. Bimetallic catalysts for the efficient growth of SWNTs on surfaces. *Chemistry of Materials*, 2004, 16: 799~805
- 25 Franklin N R, Dai H J. An enhanced CVD approach to extensive nanotube networks with directionality. *Advanced Materials*, 2000, 12: 890~894
- 26 Kong J, Soh H T, Cassell A M, et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature*, 1998, 395: 878~881
- 27 Kind H, Bonard J M, Emmenegger C, et al. Patterned films of nanotubes using microcontact printing of catalysts. *Advanced Materials*, 1999, 11: 1285~1289
- 28 Franklin N R, Li Y M, Chen R J, et al. Patterned Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Full 4-inch Wafers. *Applied Physics Letters*, 2001, 79: 4571~4573
- 29 Duesberg G S, Graham A P, Liebau M, et al. Growth of isolated carbon nanotubes with lithographically defined diameter and location. *Nano Letters*, 2003, 3: 257~259
- 30 Ural A, Li Y M, Dai H J. Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces. *Applied Physics Letters*, 2002, 81: 3464~3466
- 31 Joselevich E, Lieber C M. Vectorial growth of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2002, 2: 1137~1141
- 32 Huang S M, Cai X Y, Liu J. Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125: 5636~5637
- 33 Lee K H, Cho J M, Sigmund W. Control of growth orientation for carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 2003, 82: 448~450

(2004-06-29 收稿, 2004-10-08 收修改稿)