

## 超长单壁碳纳米管的化学气相沉积生长

彭邦华, 张永毅, 姚亚刚, 张锦 and 刘忠范

Citation: 科学通报 52, 741 (2007); doi: 10.1360/csb2007-52-7-741

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-7-741>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/CSB/52/7>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

### Articles you may be interested in

[多壁碳纳米管上的银纳米晶生长及 Ag-C管的相互作用](#)

Science in China Series E-Technological Sciences (in Chinese) 39, 1800 (2009);

[表面上单壁碳纳米管的可控生长](#)

Chinese Science Bulletin 49, 2377 (2004);

[电晕放电等离子体增强化学气相沉积合成碳纳米管阵列](#)

Chinese Science Bulletin 48, 32 (2003);

[定向多壁碳纳米管的电化学储氢性能](#)

Chinese Science Bulletin 47, 1148 (2002);

[基于自组装膜的多壁碳纳米管模板化沉积](#)

Chinese Science Bulletin 51, 25 (2006);



# 超长单壁碳纳米管的化学气相沉积生长

彭邦华 张永毅 姚亚刚 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中心, 北京 100871. \* 联系人, E-mail: [jinzhang@pku.edu.cn](mailto:jinzhang@pku.edu.cn))

**摘要** 自单壁碳纳米管被发现以来, 由于其独特的结构、优越的性能和广阔的应用前景而备受关注. 超长单壁碳纳米管的制备对单壁碳纳米管基本性质的研究和实际应用都具有重要意义. 人们在超长单壁碳纳米管的定点、定向生长和构筑各种结构方面做了很多工作并取得很大进步, 但目前仍存在一些挑战性的问题. 本文就在基底表面上利用化学气相沉积法生长超长单壁碳纳米管的生长条件、各种表面结构的构筑、生长机理等方面的问题做一综述.

**关键词** 超长单壁碳纳米管 化学气相沉积生长 生长条件 生长机理

单壁碳纳米管是一维纳米材料结构、性能和应用研究的典型代表, 由于其独特的结构、优越的性能和广阔的应用前景而备受关注. 理论计算和实验研究已经证明, 碳纳米管具有优越的力学、电学、热传导和光学等特性<sup>[1-4]</sup>. 目前, 通常用电弧放电法<sup>[5]</sup>、激光蒸发法<sup>[6]</sup>和有机碳氢化合物催化热解法<sup>[7]</sup>来制备单壁碳纳米管. 在这些方法中, 化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 由于反应温度较低, 参数易控, 且能制备大量离散的、高质量的单壁碳纳米管而被广泛使用. 从单壁碳纳米管的基本性质研究和实际应用要求来看, 其制备技术仍然存在许多机遇和挑战, 尤其是其控制性生长. 目前制备出的单壁碳纳米管样品分布杂乱、相互缠绕、难以分散, 而且其中还存在大量的无定型碳等杂质, 这给单壁碳纳米管的物理化学性质如电学、力学等性质的测量带来困难并与理论估计相差甚远<sup>[8,9]</sup>. 因此, 人们追求制备离散分布的、高质量的超长单壁碳纳米管, 在这方面, 国内外学者做了大量工作, 并在一些方面取得了重要进展.

超长单壁碳纳米管的成功制备使对单壁碳纳米管性质的研究变得相对容易, 这对单壁碳纳米管的基本性质研究和实际应用而言, 具有重要的意义. 例如, 对其力学性质, 可直接做拉伸实验测试其拉伸强度和最大延展率<sup>[10,11]</sup>. 用超长碳纳米管可以制成使用寿命很长的场发射器件<sup>[12]</sup>, 也可以用来制备新型的轻质高强度复合材料<sup>[13]</sup>. 近年来, 基于单壁碳纳米管的电子器件, 如生物/化学传感器、晶体管已经制备出来<sup>[14-16]</sup>, 但制备这些器件普遍需要使用微/纳加工

技术, 而且效率非常低. 如果在基底上定点催化剂, 生长出定向的超长平行单壁碳纳米管阵列, 就可以在单根碳管上制作多个器件, 或者多个电极, 从而在一定程度上实现这类电子器件的批量制备. 可控地获得具有特定结构和性质的单壁碳纳米管是碳纳米管器件实用化的关键, 但至今还没有找到通过生长控制单壁碳纳米管的结构的有效途径. 在此, 本实验室提出了基于单壁碳纳米管轴向能带工程集成器件的新思路. 这种思路与现行的半导体工艺相兼容, 为碳纳米管在纳电子器件领域实用化提供了重要的基础.

获得平行的超长单壁碳纳米管阵列始终是碳纳米管制备的热点之一. 尽管人们在定点、定向生长等方面做了很多工作并取得很大进步, 但仍存在一些挑战性的问题. 本文就在基底表面上利用化学气相沉积法生长超长单壁碳纳米管做一综述.

## 1 超长单壁碳纳米管的生长条件

### 1.1 碳源及反应气氛

目前, 生长超长单壁碳纳米管的碳源, 有气态碳源和液态碳源, 液态碳源可通过载气鼓泡带入体系; 常见的有一氧化碳<sup>[17-20]</sup>、甲烷<sup>[21-26]</sup>和乙醇<sup>[27-29]</sup>等, 也有用甲醇、正己烷、乙烯的<sup>[23, 30, 31]</sup>. 也可以使用混合物作碳源<sup>[23]</sup>, 比如在乙醇中加入少量的水(质量分数 5% 左右), 在此比例时, 水与乙醇能形成共沸物, 其组成不会发生大的变化, 而这些少量的水可明显提高超长单壁碳纳米管的产率<sup>[29]</sup>. 此外, 水还能除去反应中生成的无定形碳, 提高催化剂活性<sup>[32]</sup>, 但同时水对单壁碳纳米管也有一定的破坏. 水的作用

随

基底不同而不同,这可能与催化剂与基底之间的相互作用有关<sup>[33]</sup>.

所用载气一般是氩气和氢气,也有只用氢气做载气的.开始反应前,一般都要通入氢气,将催化剂还原为金属纳米粒子,然后再通入碳源进行反应.气氛中氢气的含量对单壁碳纳米管的产率也有影响<sup>[34]</sup>.反应中氢气可能吸附在催化剂粒子表面上,加速碳源在催化剂粒子表面的裂解,也加快了碳在催化剂表面的沉积.

生长超长单壁碳纳米管的反应可以在常压下进行,也可以在较低的压力下进行.不同的压力影响反应体系内碳源的浓度,从而影响管径<sup>[35]</sup>.压力也能影响催化剂纳米粒子在高温下的形成状态<sup>[36]</sup>.笔者通过生长超长单壁碳纳米管的实验发现,反应体系的压力、载气流量的大小决定着气体流速,而气体的流速大小影响体系内的碳源浓度,故能影响碳管在基底上的生长状态及定向程度.在同样的实验条件下,体系内气体流速越快,生长的碳管就越直,碳源浓度相应也小,所以单壁碳纳米管的数量少.在实验中要统一考虑气体流速、体系压力和碳源浓度三者之间的关系,这样才能得到好的结果.

## 1.2 催化剂及其制备方法

(1) Fe/Mo复合催化剂体系.生长超长单壁碳纳米管所使用的催化剂,沿用了在基底表面用化学气相沉积生长碳纳米管所用的催化剂及其各种制备方法,有时也采用更为简单的催化剂制备方法. Liu小组<sup>[37]</sup>使用的Fe/Mo复合催化剂体系<sup>[17-19,30,34,37]</sup>,用长链羧酸和长链胺作保护剂,加热分解Fe和Mo的羰基化合物,通过改变制备条件,可控制纳米粒子的直径分布在3~14 nm之间.通常,为了控制纳米粒子的大小,在制备过程中加入表面活性剂分子,或者加入聚合物<sup>[38]</sup>,或者加入能与该催化剂金属离子进行配位的配位剂<sup>[39]</sup>,来防止纳米粒子的聚集长大.这样,就能在一定程度上控制催化剂纳米粒子的尺寸及分布,但精确控制催化剂粒子的尺寸仍是一项具有挑战性的工作.同一种催化剂,其制备方法也不尽相同;如上面介绍的Fe/Mo复合催化剂,也可以将Fe盐和Mo盐溶入有机溶剂中,同时加入催化剂载体,如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或者AlCl<sub>3</sub>.催化剂载体的作用在于分散催化剂,防止其聚集<sup>[24-26]</sup>.

(2) 金属的盐溶液作为催化剂.也可以直接用

金属的盐溶液作为催化剂<sup>[22,28]</sup>,如FeCl<sub>3</sub>的水溶液或乙醇溶液可直接用作生长超长单壁碳纳米管的催化剂.不同浓度的盐溶液,产生的催化剂纳米粒子大小不同,从而影响到管径和催化剂的效率,因此必须选择合适浓度的溶液.

(3) 铁蛋白作为催化剂. Dai小组<sup>[23]</sup>用铁蛋白作催化剂开展了许多工作.他们测量了超长碳纳米管的电学性质.通过测量碳纳米管的*I-V*曲线,发现用化学气相沉积方法生长的超长碳纳米管中约70%的单壁碳纳米管是半导体管,表现出良好的场效应晶体管特性.该小组首次谈及化学气相沉积生长方法中碳纳米管的手性分布问题,涉及到生长温度、催化剂大小、形状以及与基底的作用力等因素.

以上制备的催化剂都需要转移到基底上进行化学气相沉积生长.转移方法可以用微接触印刷技术<sup>[18,27]</sup>、蘸笔刻蚀技术<sup>[28]</sup>以及光刻与旋涂相结合的技术<sup>[19,30]</sup>.这些方法只能简单地把催化剂转移到基底表面,在一定的程度上实现催化剂的定点,都不能实现催化剂的定量.

(4) 催化剂的热蒸镀或电子束蒸镀.利用光刻或电子束刻蚀技术,结合蒸镀方法(热蒸镀或电子束蒸镀)将金属蒸镀到基底上,可以实现催化剂的定点和定量<sup>[29,32,40]</sup>,一般蒸镀的金属层厚度在2 nm以下.为了更好地在高温下分散形成催化剂粒子,可以先在基底表面镀一层Al或者Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[32]</sup>,在高温下Al也转变为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,它的作用被认为是增强电子的传递,加速碳源在催化剂表面的沉积,且能很好地分散催化剂,从而还具有增强了催化剂活性的效果<sup>[41,42]</sup>.

总的来看,在催化剂制备这方面,人们关注的并不多,催化剂制备大多沿用以前表面化学气相沉积生长碳纳米管中催化剂的制备方法,且在定点定量方面的工作还需加强.

## 1.3 基底

基底的选择对于超长单壁碳纳米管的生长有决定性的影响.所选择的基底与催化剂或者单壁碳纳米管之间的作用力既不能太大,也不能太小.如果基底与催化剂之间的作用力太大,催化剂不容易分散,且容易形成合金,不能形成有效的催化剂纳米粒子,不利生长;如果作用力太小,则催化剂容易聚集<sup>[43]</sup>.

最常用的基底是有一定厚度的二氧化硅层的硅基底<sup>[20,26,27,32]</sup>,也有在此基底上通过电子束蒸镀或者

热蒸镀的办法蒸镀一层金属的, 如金或铝等<sup>[24]</sup>. 图 1 是在硅基底上先蒸镀一层铬作黏接层, 再蒸镀一层金, 然后将催化剂定位在金上, 进行化学气相沉积生长的例子. 因为金将催化剂粒子与基底表面分开, 在单壁碳纳米管生长的初始阶段, 碳管不与硅基底作用, 这样就减小了单壁碳纳米管与基底的作用力, 单壁碳纳米管能沿气流方向自由生长从而得到超长碳纳米管<sup>[24]</sup>. 用这种方法可以形成与电极接触良好的单壁碳纳米管, 不需要再后续制作电极, 从而可直接测量超长单壁碳纳米管的电子输运性质. 前面介绍过, 也可以在硅基底上溅射一层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[32]</sup>, 将催化剂定位在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层上.

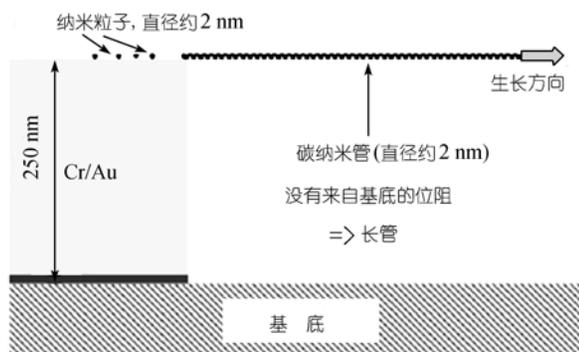


图 1 硅基底上蒸镀 250 nm 的金后, 再将催化剂定位在金上进行化学气相沉积法生长的示意图<sup>[24]</sup>

也有直接用 Si 片作基底进行生长的, 但不多见. Zheng 等人<sup>[28]</sup>用硅作基底, 三氯化铁作催化剂, 乙醇为碳源, 生长出长达 4 cm 的单壁碳纳米管. 作者发现单壁碳纳米管的长度受基底大小的限制, 如果基底足够大, 可以生长更长的单壁碳纳米管, 碳管的生长速率约为  $11 \mu\text{m/s}$ . Rogers 等人<sup>[44]</sup>将催化剂定点在单晶石英表面上, 通过化学气相沉积生长, 得到沿 $[2-1-10]$ 晶格方向的大面积高覆盖度的定向长管.

也可将基底进行修饰, 通过修饰分子与催化剂的作用来避免催化剂的聚集, 更有效地分散催化剂. 如在基底上修饰一层氨基硅烷<sup>[17]</sup>, 它能与催化剂 Fe/Mo 分子簇发生作用, 从而达到减小催化剂粒子的直径, 进而控制单壁碳纳米管的直径.

#### 1.4 反应方式及反应装置

在超长单壁碳纳米管的生长过程中, Liu 小组<sup>[19,30]</sup>首先采用了快速加热法, 即将基底快速加热到设定生长温度进行生长的方法, 具体操作方法为将

基底迅速转移到已升到指定温度的炉区或者是将已达指定温度的炉子移向基底. 他们发现快速加热法能长出更多的超长单壁碳纳米管, 且能沿气流方向排列. 可能的原因是生长开始阶段, 快速加热产生的垂直基底表面的气体对流, 使一部分催化剂纳米粒子脱离基底表面, 漂浮起一定高度, 然后碳管在气相中沿气流方向定向生长. 而普通的加热方式则不会有这种气流, 催化剂与基底的作用力很大, 管短且很难定向. 结合快速加热的方法, 该小组设计了两炉系统, 如图 2(a)所示, 左边炉体 1 温度较低, 将基底预热到一定温度<sup>[34]</sup>. 在此过程中, 1 和 2 两个进气口都通入氢气还原催化剂. 反应时将基底迅速移入温度已达反应温度的炉体 2, 基底被迅速加热到反应温度, 此时从进气口 1 通入碳源, 碳源经炉体 1 预热, 进入炉体 2 反应生长长管, 实现快速加热法生长长管.

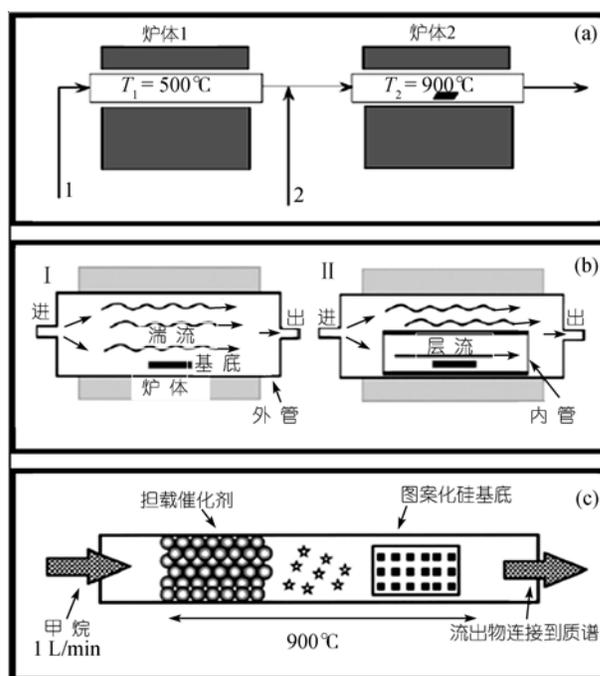


图 2

(a) 化学气相沉积法生长的两炉系统示意图<sup>[34]</sup>. (b) 防止 CVD 反应中石英管内气流湍流不稳定(图)的改进装置, 石英管内再放置一个小石英管(图)<sup>[22]</sup>. (c) 增强 CVD 模式的示意图. 图左方固态的担载催化剂放置在气体进气方向<sup>[26]</sup>

另外, 要更好地实现石英管内超长单壁碳纳米管的定向生长, 必须考虑到管内气流状态的影响. 图 2(b)所示的装置<sup>[22]</sup>为在石英管内再放置一个小石英管, 基底放在小石英管内反应. 小石英管内气流的稳

定性取决于小石英管的管径 $d$ , 气体密度 $\rho$ , 气体流速 $v$ 以及气体黏度 $\eta$ , 小石英管内气流雷诺数 $Re$ 的大小为:  $Re = \rho vd/\eta$ .  $Re$ 越小, 气流越稳定. 由此可知这一装置可有效降低气体的湍流, 而保证基底上方的气体为层流, 更好地使单壁碳纳米管更稳定地沿气流方向定向生长.

Dai小组<sup>[26]</sup>提出了“增强化学气相沉积法”来提高单壁碳纳米管的效率. 如图2(c)所示, 在石英管中, 在炉内的进气口端放一些载体担载的催化剂, 可以大大提高单壁碳纳米管的表面生长效率. 质谱研究发现, 碳源 $CH_4$  经过担载催化剂后, 会有微量的苯生成, 微量的苯为单壁碳纳米管生长提供了充足的碳源, 这可能是产率提高的原因. 但只有合适浓度的苯才能有效提高产率, 太大或者太小都不能有效提高单壁碳纳米管的生长效率.

## 2 各种结构的构筑

利用超长单壁碳纳米管的定向生长特点, 结合各种催化剂的沉积手段以及微加工技术, 可以获得由单壁碳纳米管构成的各种图案. 其中常见的是单壁碳纳米管的交叉结构和跨越沟槽结构. 利用光刻技术, 在硅单晶表面上构造硅柱阵列, 然后通过微接触印刷技术将催化剂放置到硅柱的顶端. 通过化学气相沉积生长, 可以得到落在硅柱顶端的超长单壁碳纳米管<sup>[26]</sup>, 如图3(a)所示. 单壁碳纳米管可以形成沿硅柱顶端相互交叉的结构. 由此可知, 硅柱有一定的定向引导作用. 落在基底上的单壁碳纳米管不多, 这说明单壁碳纳米管的成核生长是在硅柱顶端进行. 随着单壁碳纳米管的生长, 气流将其一端带起, 单壁碳纳米管在气流中摆动并且生长, 一旦摆动的碳纳米管遇到另一个硅柱, 单壁碳纳米管与硅柱之间的范德华作用力将会捕获单壁碳纳米管, 使其跨越硅柱之间生长. 通过实验也可以看出只有单壁碳纳米管长度大于 $100\ \mu\text{m}$ 时, 才可能沿气流方向落在硅柱上生长. 硅柱顶端的气流速度比在基底表面大, 所以被基底捕获的管很少, 落在基底上的单壁碳纳米管很少.

碳源中加入少量的水能提高单壁碳纳米管的生长效率, 可以在基底上生长“单壁碳纳米管森林”<sup>[32]</sup>, 碳管的生长速度很快,  $10\ \text{min}$ 可以生长到长达 $2.5\ \text{mm}$ . 利用光刻方法图案化的催化剂生长, 可以构筑各种单壁碳纳米管阵列结构, 如垂直于基底表面的圆柱状单壁碳纳米管阵列, 片层状单壁碳纳米管阵列结

构等, 如图3(a)所示. 单壁碳纳米管层具有很好的柔韧性, 层内单壁碳纳米管排列整齐, 非常干净, 这些二维或者三维灵活可弯曲的单壁碳纳米管片层, 可用作平板显示器的场发射器件.

Liu小组<sup>[17-19]</sup>开展了许多生长超长单壁碳纳米管方面的工作. 他们采用快速加热法、二炉系统以及转动基底二次生长的方法可以构建超长单壁碳纳米管的交叉结构. 以催化剂溶液为墨水, 用钢笔在硅基底上画出催化剂的图案, 一次生长可得到从催化剂位置开始的沿气流方向定向的超长单壁碳纳米管阵列, 然后将基底转动 $90^\circ$ , 再进行生长, 可以得到如图3(c)所示的网格状结构. 也可以将基底转动不同的角度, 进行两次生长得到不同角度交叉结构的单壁碳纳米管, 如图3(d). 通过对基底进行设计, 还可以得到相互交叉且接触的二维网络结构或者是悬空的相互交叉的结构.

碳纳米管沿气流方向生长, 一旦碰到催化剂条, 就会阻碍单壁碳纳米管的生长, 如果没有障碍, 单壁碳纳米管长度可达厘米级. 通过这种控制催化剂间距离的方式可以得到均一长度的单壁碳纳米管, 也可以用刀片将超长单壁碳纳米管截成均匀长度的管.

在基底上构造一些沟槽或突起结构, 然后定向生长超长单壁碳纳米管, 测量超长单壁碳纳米管在通过沟槽或者突起部分性质的变化, 这也是对单壁碳纳米管物理性质研究的一个研究热点. Brien小组<sup>[27,29]</sup>就此展开详细的工作. 如图4(a)所示, 可看到超长单壁碳纳米管能跨越不同宽度的沟槽(最大宽度达 $200\ \mu\text{m}$ )而继续向前生长, 但随槽宽度增加, 穿越槽生长的单壁碳纳米管越少. 图4(b)所示是用加水的乙醇作碳源, 钴为催化剂生长的超长单壁碳纳米管. 图4(b)中基底中间构造有 $20\ \mu\text{m}$ 的突起部分, 突起部分还刻蚀有一定宽度的狭缝, 示意图如图4(c). 可以看到同样的结果, 长管可以翻越垂直抬起的障碍生长, 也能跨越沟槽和狭缝生长. 由此证明超长单壁碳纳米管的生长不是在基底上滑行生长, 而是离开基底表面生长.

利用这些悬空的单壁碳纳米管样品, 可以方便地直接对单壁碳纳米管的各种性质进行研究, 如瑞利散射、拉曼散射、荧光光谱、高分辨电子透射谱和电子衍射谱等<sup>[7,8]</sup>, 也可以将单壁碳纳米管转移到其他

表面上进行研究.

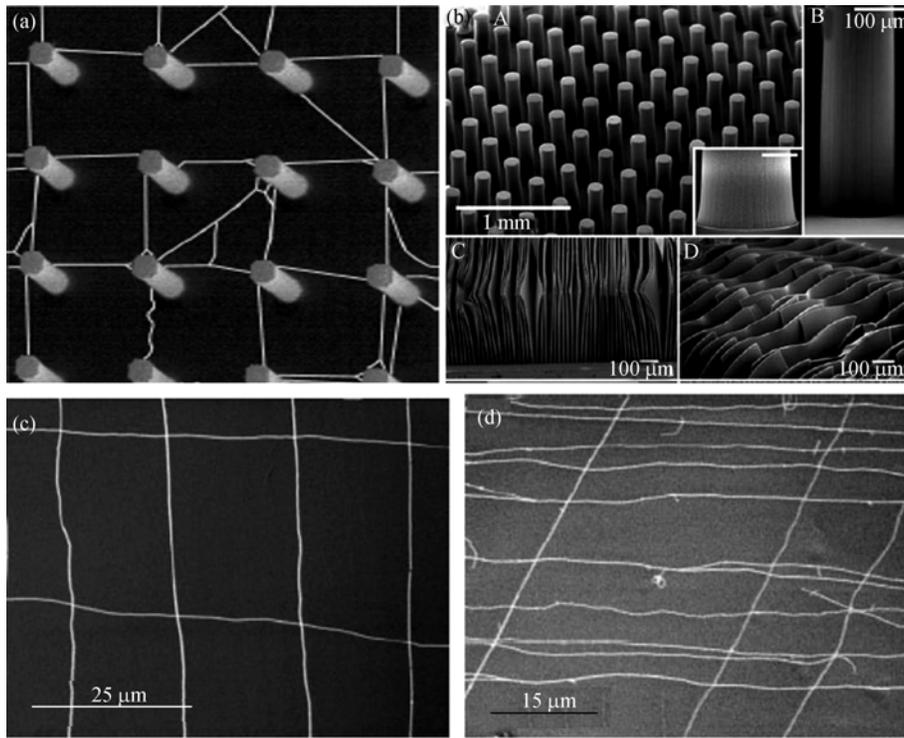


图 3

(a) 悬空单壁碳纳米管在硅柱顶端相互交叉生长的结构 [26]. (b) A 为单壁碳纳米管的柱状结构, 插入的 SEM 图为单壁碳纳米管柱根部的放大图; B 为柱的侧面 SEM 图; C 和 D 为单壁碳纳米管层的 SEM 图 [32]. (c)、(d) 分别为 CVD 法旋转基底两次生长得到的垂直交叉和倾斜交叉结构 [18]

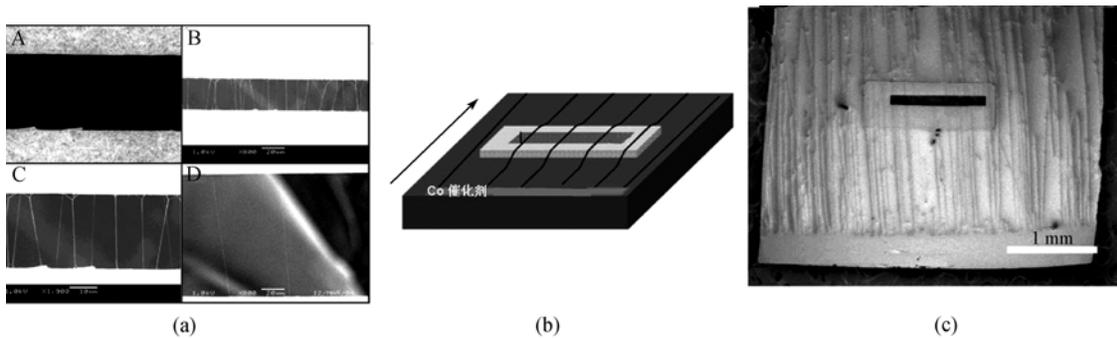


图 4

(a) 单壁碳纳米管能跨越不同宽度沟槽结构继续生长. B 图沟槽的宽度为 26  $\mu\text{m}$ , D 图沟槽的宽度为 120  $\mu\text{m}$ . A 和 C 是不同对比度的同一位置的 SEM 图, D 是 C 的放大图 [27]. (b)、(c) 为单壁碳纳米管能跨越突起和狭缝部分而继续向前生长, 图中抬起部分的高度为 20  $\mu\text{m}$  [29]

### 3 机理探讨

由于超长单壁碳纳米管具有巨大的应用前景, 研究其生长机理、提高其生长效率显得非常重要. 几个研究小组在以往实验的基础上总结出了一些可能的生长机理. Liu 小组 [18,19,28,30] 认为超长碳纳米管的生长速率与短管是不同的. 快速加热过程易于生长平行排列的超长单壁碳纳米管, 且只有超长碳纳

米管才能沿气流方向定向生长. 初始生长阶段很重要, 在快速加热过程中, 由于固态催化剂和基底周围气体导热率不同, 在同一时刻它们之间的温差会比较大, 会有空气对流存在, 使一些初始阶段生长出的单壁碳纳米管被抬起, 而催化剂则在单壁碳纳米管的前端离开基底表面. 基底上方气流速率比基底表面气流速率大, 层流的气流会携带管和催化剂沿气流

方向移动,同时管也在不断生长,即碳管带有催化剂的一端飘在气流中沿气流方向移动,而最初生长的部分单壁碳纳米管借助管与基底之间的范德华作用力而留在基底上,这样管就沿气流方向平行排列生长.这种机理被称作“放风筝机理”,催化剂在前端,后面带一长尾巴(碳管)漂浮在气流中,实质是“tip-growth”的机理.原子力显微镜(AFM)研究表明,每一根超长单壁碳纳米管前端都有一个催化剂纳米粒子,且其直径比碳纳米管管径大,这可能是在反应体系冷却的过程中包裹了无定形碳的缘故.

前面已经提到超长单壁碳纳米管能跨越沟槽和翻越障碍物生长,也说明单壁碳纳米管不可能是在基底表面上并不断向前滑行生长,所以单壁碳纳米管必须是漂浮起来离开基底表面生长,才能解释这样的实验事实.将有催化剂一端的基底升高一定角度(与水平面有一定倾角),如图5,放入石英管中生长的单壁碳纳米管会明显增长<sup>[29]</sup>,也说明单壁碳纳米管的生长漂浮在气流中,因为这样碳管更容易脱离基底表面漂浮在气流中,碳管漂浮在气流中的时间越长,沿气流方向生长的超长碳纳米管就越长.

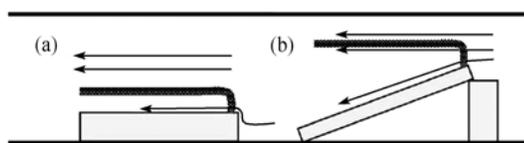


图5 水平放置基底(a)和倾斜放置基底(b)生长单壁碳纳米管的对比<sup>[29]</sup>

单壁碳纳米管停止生长的原因可能是催化剂失活或者是遇到障碍物后生长被阻止,或者是碳源供给中止.当催化剂由于某种原因接触基底后,其组成、形貌、大小及纯度等都可能发生变化,且催化剂和单壁碳纳米管与基底之间的摩擦力都在增加,故会影响单壁碳纳米管沿气流的定向生长.一旦催化剂接触基底,沿气流方向的定向生长便不能正常进行(生长仍然没有停止),这样就会形成波浪状的单壁碳纳米管而不是定向的单壁碳纳米管.

前面提到超长单壁碳纳米管生长的机理是“tip-growth”机理,但也有研究者认为并不能排除“base-growth”机理<sup>[29]</sup>,而是两机理同时存在.他们发现将同一基底进行第二次生长实验,发现超长单壁碳纳米管在密度上的没有减少,也没有发现催化剂

改变位置,而“tip-growth”机理不能解释这一现象,所以他们认为可能两种机理同时存在.也有研究者发现超长单壁碳纳米管不一定都沿气流方向定向生长,也有可能逆气流方向生长<sup>[25]</sup>.所以对于前面提出的“放风筝机理”,还需要进一步的实验证明.

虽然目前生长定向平行超长单壁碳纳米管并不难,但其生长效率还是比较低,可控性仍然很差.未来,表面上定向的超长单壁碳纳米管阵列合成的牵引仍将是应用,而其最可能的应用则在于利用定向的超长单壁碳纳米管构建集成的器件.因此,合成方面面临的挑战不仅仅在于提高生长效率,更在于提高生长的可控程度——在需要的位置可控地合成具有特定性质的超长单壁碳纳米管阵列,这些特定性质至少包括金属性半导体性,管的直径乃至管的 $n, m$ 值.就碳纳米管在纳电子器件领域的应用而言,其基本单元仍将是碳纳米管基的场效应晶体管(FET),而这些器件性能的好坏则取决于管的能带间隙的大小.控制管的金属性半导体性、直径乃至最终控制管的 $n, m$ 值,都是在不同程度上控制管的能带间隙.如果能做到这三点中的某些点,就能为构建大量平行模式的碳纳米管器件打下坚实的基础.

## 参 考 文 献

- 1 Troiani H E, Miki-Yoshida M, Camacho-Bragado G A, et al. Direct observation of the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes and their junctions at the atomic level. *Nano Lett*, 2003, 3(6): 751—755 [\[DOI\]](#)
- 2 Hamada N, Sawada S I, Oshiyama A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Phys Rev Lett*, 1992, 68(10): 1579—1581 [\[DOI\]](#)
- 3 Pop E, Mann D, Wang Q, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett*, 2006, 6(1): 96—100 [\[DOI\]](#)
- 4 Bachilo S M, Strano M S, Kittrell C, et al. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2002, 298(5602): 2361—2366 [\[DOI\]](#)
- 5 Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992, 358(6383): 220—222 [\[DOI\]](#)
- 6 Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem Phys Lett*, 1995, 243(1-2): 49—54 [\[DOI\]](#)
- 7 Ivanov V, Nagy J B, Lambin P, et al. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. *Chem Phys Lett*, 1994, 223(4): 329—335 [\[DOI\]](#)
- 8 Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Sugihara K, et al. *Graphite Fibres and Filaments*. New York: Springer-Verlag, 1998
- 9 Ebbesen T W. *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties*. Florida: CRC Press, 1997

- 10 Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys Rev B*, 1998, 58(20): 14013—14019 [\[DOI\]](#)
- 11 Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277(5334): 1971—1975 [\[DOI\]](#)
- 12 Bonard J M, Croci M, Klinke C, et al. Growth of carbon nanotubes characterized by field emission measurements during chemical vapor deposition. *Phys Rev B*, 2003, 67(8): 085412 [\[DOI\]](#)
- 13 Ajayan P M, Stephen O, Colliex C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, 1994, 265(5176): 1212—1214 [\[DOI\]](#)
- 14 Kong J, Franklin N R, Zhou C W, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287(1): 622—625 [\[DOI\]](#)
- 15 Postma H W C, Teepen T, Yao Z, et al. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. *Science*, 2001, 293(6): 76—79 [\[DOI\]](#)
- 16 Tans S J, Devoret M H, Dai H J, et al. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 1997, 386(6624): 474—477 [\[DOI\]](#)
- 17 Huang S M, Fu Q, An L, et al. Growth of aligned SWNT arrays from water-soluble molecular clusters for nanotube device fabrication. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6(6): 1077—1079 [\[DOI\]](#)
- 18 Huang S M, Maynor B, Cai X Y, et al. Ultralong, well-aligned single-walled carbon nanotube architectures on surfaces. *Adv Mater*, 2003, 15(19): 1651—1655 [\[DOI\]](#)
- 19 Huang S M, Cai X Y, Liu J. Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(19): 5636—5637 [\[DOI\]](#)
- 20 Huang S M, Cai X Y, Du C S, et al. Oriented long single walled carbon nanotubes on substrates from floating catalysts. *J Phys Chem B*, 2003, 107(48): 13251—13254 [\[DOI\]](#)
- 21 Doorn S K, Zheng L X, O'Connell M J, et al. Raman spectroscopy and imaging of ultralong carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2005, 109(9): 3751—3758 [\[DOI\]](#)
- 22 Hong B H, Lee J Y, Beetz T, et al. Quasi-continuous growth of ultralong carbon nanotube arrays. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(44): 15336—15337 [\[DOI\]](#)
- 23 Kim W, Choi H C, Shim M, et al. Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2002, 2(7): 703—708 [\[DOI\]](#)
- 24 Yu Z, Li S D, Burke P J. Synthesis of aligned arrays of millimeter long, straight single-walled carbon nanotubes. *Chem Mater*, 2004, 16(18): 3414—3416 [\[DOI\]](#)
- 25 Li S D, Yu Z, Rutherglen C, et al. Electrical properties of 0.4 cm long single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2004, 4(10): 2003—2007 [\[DOI\]](#)
- 26 Franklin N R, Dai H J. An enhanced CVD approach to extensive nanotube networks with directionality. *Adv Mater*, 2000, 12(12): 890—894 [\[DOI\]](#)
- 27 Huang L M, Cui X D, White B, et al. Long and oriented single walled carbon nanotubes grown by ethanol chemical vapor deposition. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16451—16456 [\[DOI\]](#)
- 28 Zheng L X, O'Connell M J, Doorn S K, et al. Ultralong single-walled carbon nanotubes. *Nature Mater*, 2004, 3(10): 673—676 [\[DOI\]](#)
- 29 Huang L M, White B, Sfeir M Y, et al. Cobalt ultrathin film catalyzed ethanol chemical vapor deposition of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2006, 110(23): 11103—11109 [\[DOI\]](#)
- 30 Huang S M, Woodson M, Smally R, et al. Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using "fast-heating" chemical vapor deposition process. *Nano Lett*, 2004, 4(6): 1025—1028 [\[DOI\]](#)
- 31 Zhu H W, Xu C L, Wu D H, et al. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. *Science*, 2002, 296(5569): 884—886 [\[DOI\]](#)
- 32 Hata K, Futaba D N, Mizuno K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2004, 306(5700): 1362—1364 [\[DOI\]](#)
- 33 Xiong G Y, Wang D Z, Ren Z F. Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia. *Carbon*, 2006, 44(5): 969—973 [\[DOI\]](#)
- 34 Zheng B, Lu C G, Makarovski A, et al. Efficient CVD growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces using carbon monoxide precursor. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 895—898 [\[DOI\]](#)
- 35 Lu C G, Liu J. Controlling the diameter of carbon nanotubes in chemical vapor deposition method by carbon feeding. *J Phys Chem B*, 2006, 110(41): 20254—20257 [\[DOI\]](#)
- 36 Li W Z, Wen J G, Tu Y, et al. Effect of gas pressure on the growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Appl Phys A*, 2001, 73(2): 259—264
- 37 Li Y, Liu J, Wang Y Q, et al. Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 1008—1014 [\[DOI\]](#)
- 38 Bennett R D, Xiong G Y, Ren Z F, et al. Using block copolymer micellar thin films as templates for the production of catalysts for carbon nanotube growth. *Chem Mater*, 2004, 16(26): 5589—5595 [\[DOI\]](#)
- 39 Lu J, Yi S S, Kopley T, et al. Fabrication of ordered catalytically active nanoparticles derived from block copolymer micelle templates for controllable synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 2006, 110(13): 6655—6660 [\[DOI\]](#)
- 40 Chiu C C, Tsai T Y, Tai N H, et al. Synthesis of ultralong vertically aligned carbon nanotubes using the rapid heating and cooling system in the thermal chemical vapor deposition process. *Surf Coat Technol*, 2006, 200(10): 3215—3219 [\[DOI\]](#)
- 41 Hart A J, Slocum A H. Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst. *J Phys Chem B*, 2006, 110(16): 8250—8257 [\[DOI\]](#)
- 42 Jodin L, Dupuis A C, Rouviere E, et al. Influence of the catalyst type on the growth of carbon nanotubes via methane chemical vapor deposition. *J Phys Chem B*, 2006, 110(14): 7328—7333 [\[DOI\]](#)
- 43 段小洁, 何茂帅, 王璇, 等. 表面上单壁碳纳米管的可控生长. *科学通报*, 2004, 49(23): 2377—2385
- 44 Kocabas C, Shim M, Rogers J A, et al. Spatially selective guided growth of high-coverage arrays and random networks of single-walled carbon nanotubes and their integration into electronic devices. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(14): 4540—4541 [\[DOI\]](#)

<http://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-7-741>