

文章编号: 1000-7032(2013)07-0841-04

GaAs 微尖上碳纳米管的制备

李志明¹, 宋 航¹, 蒋 红^{1*}, 吴萃婷²

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 北京城市学院 信息学部, 北京 100083)

摘要: 采用热化学气相沉积的方法在选择性液相外延方法制备的 GaAs 微尖上生长碳纳米管。利用扫描电子显微镜以及拉曼光谱对生长的碳纳米管进行表征。结果表明: GaAs 微尖在高温下重新结晶成条状梯形 GaAs 阵列, 生长的碳纳米管连接在相邻的 GaAs 阵列之间, 形态规整, 具有较好的石墨微晶结构。在此基础上, 提出在微尖上生长纳米管的模型, 为实现微纳器件互联提供了一种新方法。

关键词: 碳纳米管; 热化学气相沉积; GaAs; 选择液相外延

中图分类号: O78 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20133407.0841

Fabricating of Carbon Nanotubes on GaAs Microtips

LI Zhi-ming¹, SONG Hang¹, JIANG Hong^{1*}, WU Cui-ting²

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,

Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China;

2. Information Department, Beijing City University, Beijing 100083, China)

* Corresponding Author, E-mail: jiangh@ciomp.ac.cn

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) fabricated by thermal chemical vapor deposition (T-CVD) on GaAs microtips were investigated. Scanning electron microscope and Raman spectrum were used to characterize the properties of the nanotubes. The results showed that the GaAs tips changed into ladder-like array at high temperature and carbon nanotubes connected the neighbor GaAs with high graphite microcrystal structure. A model for the CNTs grown on GaAs microtips was also proposed. The results presented here make a significant step to the connection for micro or nano devices.

Key words: carbon nanotubes; T-CVD; GaAs; liquid phase epitaxy

1 引 言

微电子技术是现代高新技术及其产业发展的基础, 当前微电子技术仍将依循“等缩比原理”和“摩尔定律”两条基础规律。随着微电子技术的发展, 硅集成电路中单位面积上电子元件数量不断增加, 单个电子元件的尺度已经达到了介观尺

度。但是在集成度提高的同时也带来了严峻的挑战。一方面集成度的提高受模具尺度、光刻波长等限制, 集成度越高微细导线制作越困难, 此外, 如果线宽太窄, 将使构成电路的绝缘层变薄, 会发生电子隧穿, 破坏绝缘效果; 另一方面在介观尺度量子器件中, 量子干涉现象对器件性能起支配作用, 使得传统电子器件的工作受到限制。因此, 全

收稿日期: 2013-03-29; 修订日期: 2013-04-26

基金项目: 国家“973”项目(2010CB327705); 国家自然科学基金面上项目(60877007)资助

作者简介: 李志明(1961-), 男, 吉林长春人, 主要从事Ⅲ-V族半导体材料器件的研究。

E-mail: lizhiming1961@yahoo.com.cn, Tel: (0431)86176326

新的纳米器件将在未来电子技术中占重要地位。在纳米电子器件制备过程中,碳纳米管因其独特的结构和电学性能、良好的热稳定性、化学稳定性和热传导性,使其成为制备纳米电子器件的理想材料,引起了各个不同科研领域的广泛关注^[1-4]。碳纳米管(CNT)是由碳原子的六方网格构成,网格长度比其他原子形成的网格长度短,杂质难以将其置换,因此在电子传输时没有因杂质引起散射,故能形成弹道运输。到目前为止,已经利用单根 CNT 研制出各种纳电子器件,如 CNT 单电子晶体管^[5-6]、传感器^[7-8]等。但是,纳电子器件的互联与集成是难以解决的问题。由于碳纳米管的金属导电性或半导体性随其直径或手性的变化而变化,所以属性不同的碳纳米管可以取代 Si 基半导体或作为连接导线实现纳米电子器件的互联。本文提出了一种在 GaAs 微尖上利用热化学气相沉积的方法定点生长碳纳米管,为实现纳电子器件的互联提供了新的途径。

2 实 验

采用选择液相外延的方法制备 GaAs 微尖阵列^[9-10],然后利用匀胶机在 GaAs 微尖表面旋涂正型光刻胶(BP212)至光刻胶的厚度大于 GaAs 微尖高度,利用烤箱将光刻胶烘烤坚硬。接下来使用机械研磨的方法使 GaAs 微尖的顶部暴露于空气中。此光刻胶用于保护 GaAs 微尖,使得在溅射 Fe 催化剂的过程中,催化剂只存在于微尖的顶端。

利用离子束溅射的方法制备 Fe 催化剂,溅射气体采用 Ar,反应室压力为 2.2×10^{-2} Pa。Fe 催化剂的密度由溅射时间决定。通过丙酮溶解光刻胶,获得 GaAs 微尖顶端具有 Fe 催化剂的样品。

利用热化学气相沉积的方法(T-CVD)制备碳纳米管。首先将 Fe 催化剂在 H_2 氛围中 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下退火 1 h,其中 H_2 的流量为 $300\text{ cm}^3/\text{min}$ 。然后在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下生长碳纳米管,其中 H_2 为载气, CH_4 为碳源, H_2 和 CH_4 的流量比为 1:4,生长时间为 10 min。

3 结果与讨论

图 1 为在 GaAs 微尖上得到的碳纳米管的 SEM 图片,其右上角插图选择液相外延制备的 GaAs 微尖阵列的 SEM 照片。从图中可以看出,

GaAs 微尖阵列分布均匀,排列整齐,呈金字塔状,底面为正方形。这种结构的形成是晶体生长速率具有各向异性的结果。由图 1 可以看到,在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下,GaAs 微尖经历了再结晶生长过程,形成规则的梯形条状 GaAs 阵列。一般而言,在自由生长系统中,任意晶面的生长速率是恒定的,或者各个晶面的生长速率比值恒定,因而生长速率的各向异性决定了晶体的三维形态。在高温下 GaAs 再结晶的过程中,由于生长速度较快的晶面引退,生长速度较慢的面显露,因而形成了梯形条状 GaAs 阵列。碳纳米管连接在相邻的阵列之间,并且排列比较整齐。图 1 标记处为典型的碳纳米管连接在梯形条状阵列间。

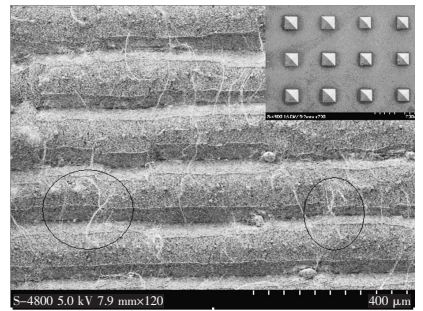


图 1 GaAs 微尖上碳纳米管的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of carbon nanotubes on GaAs microtips

利用热 CVD 制备碳纳米管的过程分为两个步骤:首先吸附在催化剂上的碳氢分子裂解产生碳原子,然后碳原子通过扩散到催化剂另一面沉积形成碳纳米管。根据具体生长方式的不同,通常利用不同的生长模型来解释碳纳米管的生长,如顶部生长模型^[11]、底部生长模型^[12]、“碳帽”模型^[13]等。在本实验获得的碳纳米管的形成过程中,生长模式可能为“气相-液相-固相”模式^[14],Fe 催化剂液相和固相的交界面是碳纳米管生长的活性面,其示意图如图 2 所示。

当 Fe 催化剂处于纳米量级时,在高温下其熔点将降低。在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下,Fe 催化剂将处于固液状态,此固液两相的催化剂将成为反应的活性点。在此状态下,Fe 催化剂固液两相之间存在吸附作用,使得 Fe 催化剂液态与固态之间的界面能降低。 CH_4 在高温下分解形成碳原子,碳原子扩散进入固液两相的 Fe 催化剂中,引起其内能的变化,如图 2(a)所示。当碳原子扩散至催化剂固液两相界面时,由于晶界上的结构比晶格内部疏松,且晶界处存在较大的间隙,因此可以使畸变

能大为减小,并使体系的内能下降。由于碳原子向晶界的迁移能够降低体系的自由能,从而使碳原子在固液相界面上聚集形成偏聚。此外,在固相和液相的界面处的原子具有较高的能量,有利于原子的扩散,同时碳原子在该界面处化学稳定性较低易于形成新相,因此碳原子在催化剂固相和液相界面处易于成核生长,如图 2(b)所示。在成核的过程中,Fe 催化剂与碳核之间具有特定的结晶学位相,只有在一定的催化剂晶面处才有可能有碳核的形成。因此,对于 Fe 催化剂颗粒的尺寸相对较大时,晶面较多容易形成多壁碳纳米管;催化剂颗粒尺寸较小时容易形成单壁碳纳米管。随着 CH₄ 在活性晶面上吸附并分解,碳原子簇逐渐生长,形成碳管结构。由于催化剂金属粒子存

在着不同取向的晶面,只有那些晶格常数合适的晶面对 CH₄ 的吸附分解具有活性,因此在带有 Fe 催化剂梯形条状阵列 GaAs 样品上生长的碳纳米管在高温下易于形成 C—C 键的互联,使得在相邻梯形条状阵列间形成碳管,如图 2(c)所示。

我们通过拉曼光谱对碳纳米管的细微结构进行了分析研究,如图 3 所示。可以发现,样品在波数 1 560 cm⁻¹ 处有较强的吸收,此处反映的是碳纳米管表面的切向 C—C 伸缩模,与晶体石墨的 G 模相对应的振动模。此外,还可以观察到在波数 1 300 cm⁻¹ 处出现了一个弱峰,此峰对应于石墨层的 D 模,被认为是布里渊区的边界模。碳纳米管一级拉曼光谱中的 D 模本来是禁戒的,但是由于缺陷、杂质等的存在使得 D 峰被部分激活,因此 D 模与 G 模的强度比常用来描述石墨结构。由图 3 不难发现,G 模和 D 模强度的比值很大,高于 20 倍,说明所制备的碳纳米管的晶化程度高,具有很好的质量。

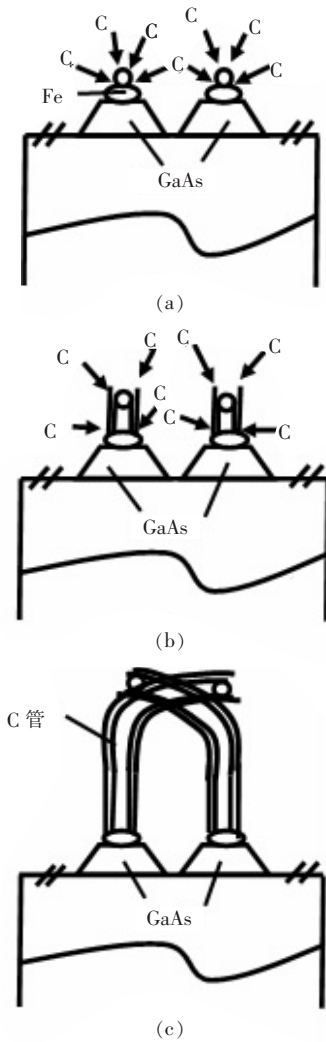


图2 碳管生长模型

Fig.2 Schematic model of carbon nanotubes growth

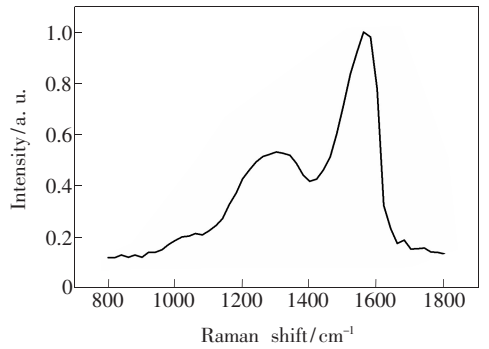


图3 碳纳米管的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of carbon nanotubes

4 结 论

利用热化学气相沉积的方法在 GaAs 微尖样品上生长了碳纳米管,其中以 CH₄ 为碳源,Fe 为催化剂。通过 SEM 和 Raman 对结果进行了表征,结果表明获得的碳管连接在相邻的条形梯状 GaAs 阵列间,排列较规整,晶化程度比高。并利用“气相-液相-固相”生长模型对碳管形成机理进行了解释,认为催化剂液相和固相的交界面是碳纳米管生长的活性面。该碳纳米管的制备提供了一种实现微纳器件互联的新方法,将大大推动微纳器件互联的发展。

参 考 文 献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348):56-58.
- [2] Behabtu N, Young C C, Tsentelovich D E, *et al.* Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity [J]. *Science*, 2013, 339(6116):182-186.
- [3] Lohrman J, Zhang C X, Zhang W, *et al.* Semiconducting carbon nanotube and covalent organic polyhedron-C60 nanohybrids for light harvesting [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(67):8377-8379.
- [4] Wang X, Yong Z Z, Li Q W, *et al.* Ultrastrong, stiff and multifunctional carbon nanotube composites [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2013, 1(1):19-25.
- [5] Cao Q, Han S J, Tulevski G S, *et al.* Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8(3):180-186.
- [6] Franklin A D, Chen Z H. Length scaling of carbon nanotube transistors [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5(12):858-862.
- [7] Kong J, Franklin N R, Zhou C G, *et al.* Nanotube molecular wires as sensors [J]. *Science*, 2000, 287(5453):622-625.
- [8] Anoshkin L V, Nasibulin A G, Mudimela P R, *et al.* Single-walled carbon nanotube networks for ethanol vapor sensing applications [J]. *Nano Res.*, 2013, 6(2):77-86.
- [9] Hu L Z, Zhang H Z, Wang Z J, *et al.* GaAs pyramidal microtips grown by selective liquid-phase epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, 271(1/2):46-49.
- [10] Sun X J, Hu L Z, Song H, *et al.* Selective wet etching of $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$ layer in concentrated HCl solution for peeling off GaAs microtips [J]. *Solid-State Electronics*, 2009, 53(9):1032-1035.
- [11] Kong J, Cassell A M, Dai H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 292(4/5/6):567-574.
- [12] Lee C J, Park J. Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes thermal chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(21):3397-3399.
- [13] Dai H J, Rinzler A G, Nikolaev P, *et al.* Single-wall nanotubes produced by metal catalyzed disproportion of carbon monoxide [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 260(3/4):471-475.
- [14] Kukovitaky E F, Sainov N A. VLS-growth of carbon nanotubes from the vapor [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 317(1/2):65-70.