

铜铬复合基底中 Cr 含量对 CNTs 薄膜生长的影响研究

杨卫飞¹ 曾凡光^{2*} 丁佩^{2*} 霍海波² 张坤¹ 麻华丽² 许坤²

(1. 郑州航空工业管理学院机电工程学院, 郑州 450046;

2. 郑州航空工业管理学院理学院, 郑州 450046)

摘要 采用酞菁铁(FePc)热解法在铜铬复合基底上制备碳纳米管(CNTs)薄膜,通过 SEM、TEM、拉曼光谱等表征手段对不同基底上 CNTs 薄膜的生长情况进行了分析。研究表明,富铜(Cu)区存在束状团聚 CNTs 颗粒,其大小和分布密度在铬(Cr)含量为 1%~3%(wt,质量分数)时,达到最大。富 Cr 区表面 CNTs 无束状团聚颗粒,且较富 Cu 区 CNTs 薄膜生长致密、平整。随着 Cr 含量增加,CNTs 石墨化程度略有增高,其原因可能是石墨层包裹的铁(Fe)催化剂颗粒增多所致。基底 Cr 含量为 3% 的 CNTs,其场发射电流密度达到 $460\mu\text{A}/\text{cm}^2$,相比铜基底 CNTs 有较大幅度的提升。研究表明 Cr 含量对 CNTs 薄膜的生长调控具有显著作用。

关键词 碳纳米管,铜铬复合基底,Cr 含量

Study on influence of Cr content in Cr/Cu composite substrate on the growth of CNTs film

Yang Weifei¹ Zeng Fanguang² Ding Pei² Huo Haibo² Zhang Kun¹ Ma Huali² Xu Kun²

(1. School of Mechatronics engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046;

2. School of Science, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046)

Abstract Carbon nanotube films were prepared on Cr/Cu composite substrates by FePc pyrolysis method. The growth of CNT films on substrates was characterized by SEM, TEM, Raman spectroscopy and optical microscope. The results showed that there were bundle-like agglomeration of CNTs in rich copper area, and the size and density of distribution bundle-like agglomeration came to maximum when Cr content was about 1~3wt%. While there was no bundle-like agglomeration in rich chromium area, and CNTs film was more compact and smooth than that in rich copper area. When Cr content was more than 10wt%, there was no CNTs film in rich chromium area. The degree of graphitization of CNTs was slightly higher with the increase of Cr content. It can be speculated by TEM analysis that the possible cause of higher degree graphitization was more Fe catalyst particles packaged by graphite layers. CNTs with a Cr content of 3% substrate had a field emission current density of $460\mu\text{A}/\text{cm}^2$, which was significantly improved compared with Cu substrate CNTs. The researches showed that Cr content played a significant role on regulating and controlling the growth of CNTs films.

Key words carbon nanotube, chromium/copper composite substrate, chromium content

碳纳米管(CNTs)具有大长径比、高化学稳定性等特点,在场发射方面表现出优异的性能^[1-3],广泛应用于场发射显示器、微波放大管和 X 射线管等领域^[4-7]。然而,在高功率、大电流发射状态下,积累焦耳热^[8-9]以及与基底结合强度弱等因素,一直是制约 CNTs 在场发射领域的应用。由于铬(Cr)可以

改善铜(Cu)碳之间的化学相容性^[10-11],因此在高导电导热性的 Cu 基底中掺入 Cr 元素,制备出铜-铬(Cu-Cr)基底,然后在 Cu-Cr 基底表面生长 CNTs 薄膜,有望成为解决场发射中焦耳热积累的影响以及 CNTs 薄膜与 Cu-Cr 基底结合强度弱等应用瓶颈的有效方法。

基金项目:国家自然科学基金项目(11404291);河南省科技创新杰出人才项目(164200510006);航空科学基金项目(2014ZF55013,2015ZF55013);河南省高校科技创新人才支持计划(17HASTIT016)

作者简介:杨卫飞(1992-),男,硕士,研究方向为碳材料。

联系人:曾凡光(1966-),男,博士,教授,研究方向为碳材料。

丁佩(1976-),女,博士,教授。

在Cu-Cr复合基底上通过化学气相沉积法生长CNTs薄膜,基底中Cr元素的含量可能影响CNTs的生长。CNTs薄膜的生长以及整体形貌结构则对其场发射性能有直接影响,因此研究Cu-Cr基底中Cr含量对CNTs生长的影响,则是在不同Cr含量的Cu-Cr基底上制备此类CNTs薄膜的创新型探索,对提高CNTs薄膜冷阴极的场发射性能具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Cu粉、Cr粉,均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;酞菁铁(FePc),分析纯,东京化成工业株式会社。

扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG 250型)、透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 20型),美国FEI公司;高分辨拉曼光谱仪(LabRAM, HR Evolution型),法国HORIBA公司;CVD管式炉(XD-1200NT型),郑州兄弟窑炉有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司。

1.2 Cu-Cr基底制备

Cu-Cr基底的制备采用混粉烧结的方法,即将Cu粉、Cr粉按照一定的配合比混合均匀,然后在模具中压片,最后烧结处理。压片时在10MPa的压强下保持3min,脱模取出,采用CVD管式炉(XD-1200NT型,郑州兄弟窑炉有限公司)烧结处理;烧结温度为1050℃(接近Cu的熔点),烧结时间为1h,烧结全过程通一定量的H₂和Ar混合气体作为还原和保护气体,防止高温下Cu、Cr的氧化。经混粉烧结好的Cu-Cr基底放置一段时间后,表面会出现氧化层,因此在生长CNTs薄膜前要先对Cu-Cr基底进行处理。首先,用细砂纸对制备好的Cu-Cr基底表面做抛光处理,然后用丙酮、酒精和去离子水依次超声清洗干净,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)进行干燥,随后可进行CNTs薄膜的生长。

1.3 CNTs的制备

采用酞菁铁(FePc)高温分解的方法制备CNTs薄膜。采用CVD管式炉(XD-1200NT型,郑州兄弟窑炉有限公司),低温区设置温度为580℃,使得FePc升华;高温区设置温度在930℃,放置复合基底,生长CNTs薄膜。制备过程通入适量H₂和Ar,一方面作为保护气体,另一方面使升华的FePc向高温区运动,促进CNTs薄膜生长。

2 结果与讨论

2.1 Cu-Cr基底SEM分析

Cu-Cr基底的SEM图见图1。从图可以看出,颗粒状区域为富Cr区,其他区域为富Cu区;Cr颗粒的粒径大致在30~100μm不等,而且基底Cr含量越高,基底表面Cr颗粒分布密度就越大。

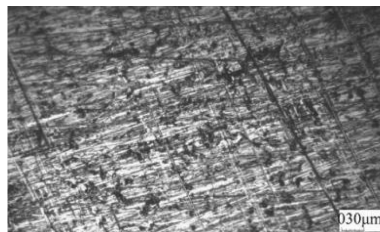


图1 Cu-Cr基底的SEM图

2.2 CNTs的SEM分析

CNTs的SEM图见图2。从图可以看出,CNTs薄膜表面有一些粒径为几十微米的斑点,如图中箭头所指区域,与Cu-Cr基底表面铬颗粒的尺寸、分布相对应,而其他区域则与Cu的分布对应,可以区分富Cu区和富Cr区;从CNTs整体形貌图中看到有许多100μm以下、大小不一的团状、簇状的CNTs颗粒,该团簇CNTs颗粒相对均匀的分布在富Cu区域,而富Cr区域表面上几乎没有;当基底中Cr含量为1%~3%(wt,质量分数,下同),团簇颗粒的尺寸和分布密度都比较大。

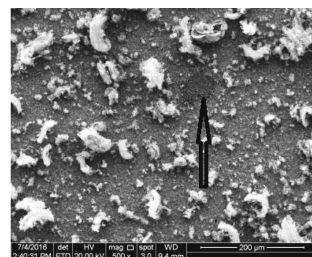


图2 CNTs的SEM图

2.3 拉曼光谱分析

Cu-Cr基底上不同区域的CNTs形貌不同,因此对样品不同区域分别做拉曼光谱测试。CNTs的

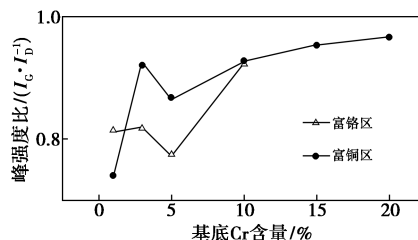


图3 CNTs的拉曼光谱图

拉曼光谱图见图 3。从图可以看出,随着 Cu-Cr 基底中 Cr 含量增加,富 Cu 区和富 Cr 区 CNTs 的 G 峰和 D 峰强度比整体都略有增大趋势,即 CNTs 的石墨化程度增高。

2.4 CNTs 的 TEM 分析

CNTs 的 TEM 图见图 4。从图可以看出, CNTs 管壁较为光滑, FePc 分解制得的 CNTs 表面附着物是石墨层包裹的 Fe 催化剂颗粒,与 Yang 等^[12]的研究结果相符合;因此 Cu-Cr 基底中 Cr 含量增加会导致 Cu-Cr 基底上的 CNTs 表面有更多石墨层包裹的 Fe 催化剂颗粒的出现。

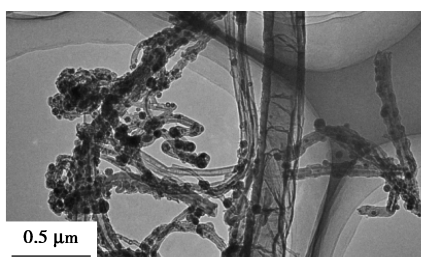


图 4 CNTs 的 TEM 图

2.5 场致电子发射阴极的电流密度分析

CNTs 的场致电子发射阴极的电流密度曲线见图 5。从图可以看出,在 Cr 含量为 3% 条件下制得的 CNTs,在电场强度为 $2.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时的场致电子发射阴极的电流密度达到 $460 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,电流密度有较大幅度的提升,具有较好的发射特性。

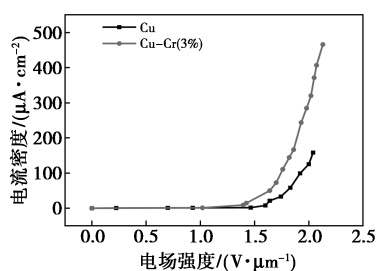


图 5 CNTs 的场致电子发射阴极的电流密度曲线图

3 结论

采用 FePc 热解法在 Cu-Cr 基底上成功制得 CNTs 薄膜。研究结果表明:(1)富 Cu 区生长的 CNTs 薄膜,稀疏、蓬松、高度不一,有不同尺寸和分布密度的团簇状 CNTs;(2)富 Cr 区生长的 CNTs 整体致密,相对平整,没有团簇状 CNTs;当基底中 Cr 含量为 1%~3% 条件下,团簇颗粒的尺寸和分布密度都比较大;(3)拉曼光谱显示,随着 Cr 含量增加,富 Cu 区与富 Cr 区的 CNTs 薄膜,其石墨化程

度都略有增大;(4)当基底中 Cr 含量为 3% 条件下,制得的 CNTs 的场致电子发射阴极的电流密度达到 $460 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,场致电子发射阴极的电流密度有较大幅度的提升。

通过 FePc 热解法在由混粉烧结制备的 Cu-Cr 基底上生长 CNTs 薄膜,Cu-Cr 基底中 Cr 含量对基底上 CNTs 薄膜的生长有重要影响,对 Cu-Cr 基底上 CNTs 薄膜的可控性制备具有指导意义。

参考文献

- [1] Heer W A D, Chatelain A, Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source[J]. Science, 1995, 270(5239): 1179-1180.
- [2] Bonard J M, Croci M, Klinke C, et al. Carbon nanotube films as electron field emitters[J]. Carbon, 2002, 40(10): 1715-1728.
- [3] Zou R, Hu J, Song Y, et al. Carbon nanotubes as field emitter[J]. Nanosci Nanotechnol, 2010(10): 7876-7896.
- [4] Suh J S, Jin S L. Highly ordered two-dimensional carbon nanotube arrays[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(14): 2047-2049.
- [5] Choi W B, Chung D S, Kang J H, et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(20): 3129-3131.
- [6] Teo K B K, Minoux E, Hudanski L, et al. Microwave devices: carbon nanotubes as cold cathodes[J]. Nature, 2005, 437(7061): 968-968.
- [7] Cheng Y, Zhang J, Lee Y Z, et al. Dynamic radiography using a carbon-nanotube-based field-emission X-ray source[J]. Review of Scientific Instruments, 2004, 75(10): 3264-3267.
- [8] Santini C A, Vereecken P M, Volodin A, et al. A study of joule heating-induced breakdown of carbon nanotube interconnects[J]. Nanotechnology, 2011, 22(39): 653-658.
- [9] Dean K A, Burgin T P, Chalamala B R. Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(79): 1873-1875.
- [10] 韩绍昌, 李学谦, 徐仲榆. 铬对改善铜与炭石墨材料润湿性的作用[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 1998, 25(5): 30-33.
- [11] 孙毓超. 二元铜合金对碳材料的润湿和粘结行为的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2001(2): 22-27.
- [12] Yang X H, Zeng F G, Ma H I, et al. Growth of carbon nanotubes decorated with Fe nanoparticles encapsulated by graphitic layers on diamond film on cemented carbide substrate[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 622: 219-222.

收稿日期: 2016-11-01

修稿日期: 2018-02-06