

CO₂ 连续激光蒸发制备单壁碳纳米管 及其 Raman 光谱的研究*

张海燕¹⁾ 陈可心²⁾ 朱燕娟¹⁾ 陈易明¹⁾ 何艳阳¹⁾
伍春燕¹⁾ 王金华¹⁾ 刘颂豪²⁾

¹⁾ 广东工业大学应用物理系, 广州 510090)

²⁾ 华南师范大学量子电子学研究所, 广州 510631)

(2000 年 11 月 17 日收到 2001 年 8 月 13 日收到修改稿)

讨论了在室温下用波长 10.6 μm 的 CO₂ 连续激光制备单壁碳纳米管的工艺条件和生长机理. 用大功率 CO₂ 连续激光蒸发制备单壁碳纳米管, 所用激光功率 400—900W, 高分辨透射电镜观察表明单壁碳纳米管直径 1.1—1.6nm, 随着激光功率的增加稍微增加. 本文还分别用波长为 514.5nm 和 632.8nm 激光测量了 CO₂ 红外激光制备的单壁碳纳米管的一级和二级 Raman 光谱, 发现在 Raman 特征峰的位置、强度上都存在差异. 还将用 CO₂ 红外激光制备的单壁碳纳米管的 Raman 光谱与用 YAG 激光制备的单壁碳纳米管的 Raman 光谱进行了比较.

关键词: 单壁碳纳米管, CO₂ 连续激光, Raman 光谱

PACC: 8120, 3320F

1 引 言

90 年代, 富勒烯与纳米科学迅速结合以出于人们预料之外的速度取得显著的进展. 1991 年 11 月日本电器公司(NEC)的电子显微镜专家 Iijima^[1] 在用高分辨电镜观察碳分子时意外地发现了由纳米级同轴碳分子构成的管状物——碳纳米管. 碳纳米管有许多奇异的物理和化学性能, 理论计算表明, 碳纳米管的抗张强度比钢高 100 倍, 热导与金刚石相仿, 电导高于铜, 更为有趣的是, 它具有范围从金属到中等带隙半导体的导电性能^[2,3], 且取决于它们的直径和卷绕的拓扑结构. 计算和实验还表明^[4,5], 几个纳米直径的碳纳米管由于其强的毛细作用可以吸进气体和液体. 这些特性, 使得碳纳米管具有广泛的潜在应用前景, 可用来制备复合纳米材料、储氢材料、金刚石、防磨涂料、催化剂、润滑剂、分子开关器械及用于大面积平板显示的阴极场发射电子源材料^[6], 从而使纳米材料科学的应用研究进入了一个丰富多彩阶段. 特别是, 碳纳米管是一种优良的储氢材料.

Chen 等人^[7]报道他们做出碱金属掺杂的碳纳米管可以在常温常压下达达到 14wt. % 的贮氢密度, 远高于目前所用的金属储氢材料的贮氢密度.

在碳纳米管的研究中, 单壁碳纳米管具有特别重要的研究意义和诱人的应用前景. 最近, 荷兰的 Delft 大学和美国 Rice 大学的科学家合作, 成功地利用单壁独根碳纳米管和三个电极^[8], 制成了可在室温下工作的场效应三极管, 当施加合适的栅极电压时, 碳纳米管可由导体转变为绝缘体, 从而实现“0”, “1”状态的转换, 这标志着在用碳纳米管制备量子电子学器件方面已迈出了重要的一步. 北京大学 1999 年^[9]用单壁碳纳米管制作出扫描隧道显微镜 (STM) 针尖; 并利用单壁碳纳米管作为场电子显微镜 (FEM) 的电子发射源, 获得了高定向石墨 (HOPG) 的原子形貌像.

目前单壁碳纳米管可用碳弧法^[10,11], 激光法^[12-14]和化学气相沉积法^[15]等方法制备, 在这当中, 激光法是制备单壁碳纳米管的最常用的方法, 并且产率较高. 在通常的激光法中, 大多常用脉冲 YAG 激光(波长 532nm 或 1064nm)照射到掺过渡金

* 广东省自然科学基金(批准号: 000026), 广东省科技计划(批准号: 2KB02701G)资助的课题.

属作催化剂的石墨靶上,石墨靶放在惰性气氛中维持约 1200℃ 的温度,在约 300mJ/脉冲的脉冲激光辐照下石墨靶被蒸发形成碳纳米管.本文研究在室温下用大功率的红外连续 CO₂ 激光蒸发(波长 10.6μm)制备单壁碳纳米管.探讨长波长红外激光生长单壁碳纳米管的工艺条件及生长机理.

Raman 光谱一直是研究和表征碳材料(如石墨、金刚石、碳纳米管等)的有力工具,已有许多报道^[16-18]对用 YAG 脉冲激光方法制备的单壁的碳纳米管进行 Raman 光谱的研究,研究已发现单壁碳纳米管低频 Raman 振动模的管径依赖关系.从 Raman 散射测量结果可以推测单壁碳纳米管的结构.本文对用 CO₂ 激光制备的单壁碳纳米管的一级和二级 Raman 光谱进行了测量,并对激发光波长为 632.8nm 和 514.5nm 的 Raman 散射进行了比较.

2 实 验

在氩(Ar)气氛中用激光蒸发金属-石墨复合靶.激光系统采用 820 SPECTRA CO₂ 连续激光器,输出波长 10.6μm.实验中采用激光功率 400—900W,复合石墨靶由石墨粉和比例为 0.6/0.6 at. % 的 Co/Ni 微粉混合经 120℃ 热压而成,在实验中,石墨靶安装于反应室内,反应室通以 2.7×10^4 — 5.3×10^4 Pa 压强的 Ar 气,反应室通风窗口用 ZnXe 材料,使激光通过窗口聚照于石墨靶上,在大功率红外连续激光的辐照下,石墨靶颜色由开始的暗红变成刺眼的橙白色,这时在被辐照部位开始长出碳灰.我们的实验表明,只有当激光功率高于 400W 时石墨靶才被蒸发.激光功率增加,石墨靶亮度增加,产生的含单壁碳纳米管的碳灰越多.对所制备的碳灰用透射电镜(TEM)和高分辨射电镜(HRTEM)观察,并用 Dilor Ramlab 拉曼光谱仪进行测量,所用的激发光波长 632.8nm 和 514.5nm,激发光功率 6mW.

3 结果与讨论

用 CO₂ 激光辐照石墨靶,可观察到被蒸发的石墨靶表面不断生长出碳纳米管,可见在这种激光蒸发方法中,单壁碳纳米管是形成在高温石墨表面的,与碳弧法生长的碳纳米管相同.所产碳灰中含有由约 5—10 根单壁碳纳米管组成的单壁碳纳米管捆(bundles),碳包催化剂粒子和一些无定形碳,单壁碳

纳米管产率约 45%,电镜观察可见到单壁碳纳米管捆是从催化剂粒子中生长出来的,其直径约为 8—20nm,如图 1 所示.另外我们还给出了单壁碳纳米管捆的高分辨电镜照片(图 2),图 2 中每根单壁碳纳米管直径约 1.6nm.实验发现随着激光功率的增加,生长温度升高,单壁碳纳米管的平均直径稍微增加.例如,在 600W 激光功率下,平均直径约 1.2nm;在 800W 激光功率下,平均直径约 1.5nm.在我们的实验范围内,激光功率 400—900W,管子的平均直径从 1.1nm 到 1.6nm.与 532nm 波长的 YAG 脉冲激光制备的单壁碳纳米管管径 1.1~1.4nm^[13,14]比较,CO₂ 激光制备的单壁碳纳米管的平均直径较大.这些结果说明,可以通过控制激光频率和激光功率,制备所需管径和螺旋度的单壁碳纳米管.

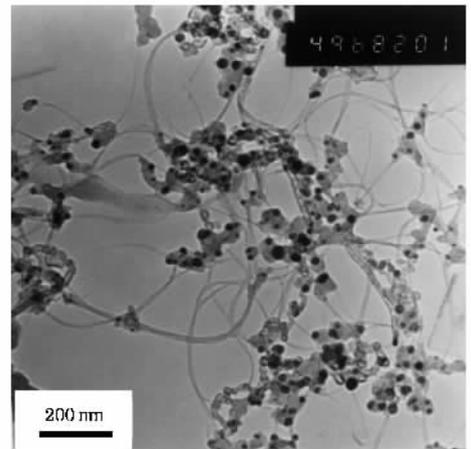


图 1 用 CO₂ 激光制备的含单壁碳纳米管碳灰的 TEM 照片,碳灰由单壁碳纳米管捆(bundles)、碳包催化剂粒子和一些无定形碳组成



图 2 单壁碳纳米管捆的高分辨电镜照片

大功率 CO₂ 激光制备单壁碳纳米管与 YAG 脉冲激光制备单壁碳纳米管的不同之处在于前者不需要约 1200℃ 的电炉加热石墨靶就可以在大功率激光的辐照下直接生长碳纳米管,这样,碳纳米管生长

所需要的高温估计来自于大功率红外激光的热效应.

激光蒸发是以高功率密度的激光照射到被蒸发材料表面,通过材料对激光辐射能量的传递,使材料局部加热升温,达到材料的汽化温度而完成的.当聚焦激光束照射到材料表面时,一部分光能从表面反射,一部分则进入材料内部并被吸收. CO_2 分子激光激发作用发生在分子电子态里的振-转跃迁,它激发波长为 $10.6\mu\text{m}$ 的红外光子(光子能量为 0.117eV).通常非金属对 CO_2 激光器所发射的红外能量具有良好的吸收能力,而且非金属的沸点低,热传导性能差.因此,能量几乎可全部被材料吸收,材料大部分直接从固态转变成气态.

大功率 CO_2 激光器输出功率达数百瓦至一千瓦,以约 $10^5\text{--}10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度聚焦在石墨表面,使石墨表面达到接近 3000K 的高温,这个温度足以使掺有催化剂的石墨靶汽化并达到碳纳米管的生长温度.实验已经发现,只有当激光功率增加到 400W 以上时,才观察到含碳纳米管碳灰的生长.这说明单壁碳纳米管的生长需要一定的温度(或能量)阈值.在激光法中,激光的作用是使石墨汽化,然则激光波长在形成单壁碳纳米管时起的作用是什么呢?至少需要多短的激光波长才能打破和重构碳-碳键而形成碳纳米管呢?波长为 $10.6\mu\text{m}$ 的 CO_2 激光能产生碳纳米管似乎说明了在激光法中只要有足够的温度,不管是波长 532nm 的激光,还是波长比它大20倍的 $10.6\mu\text{m}$ 的激光都能产生碳纳米管.

图3为样品在波长为 632.8nm 和 514.5nm 激光激发下的Raman谱图,表明用波长为 632.8nm 激光激发的 CO_2 激光制备的单壁碳纳米管的一级Raman谱在 1581 和 1538cm^{-1} 处的强峰,它与用波长为 647.1nm 激光激发的YAG激光制备的单壁碳纳米管一级Raman谱中位于 1589 和 1563cm^{-1} 处的强峰^[13]比较有较大的位移.另外,用波长为 632.8nm 激光激发的谱图中还有 1728cm^{-1} 的散射线,这个Raman峰在用波长 514.5nm 激光激发的谱图中不存在.图3还给出 CO_2 激光制备的单壁碳纳米管的二级Raman光谱,用 632.8nm 激光激发的谱图中位于 1308cm^{-1} 谱线是有限晶体尺寸和杂质引入的无序峰(D峰),位于 2612cm^{-1} 处的最强峰是 1308cm^{-1} 线的倍频.而用 514.5nm 激光激发的D峰却蓝移至 1335cm^{-1} 相应的倍频线是 2659cm^{-1} .

在低频区域, 180cm^{-1} 附近的几个Raman峰称

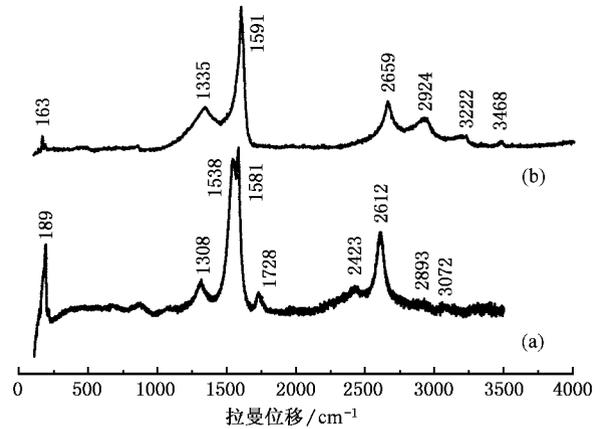


图3 用 CO_2 激光制备的单壁碳纳米管的Raman谱,激发波长分别是(a) 632.8nm , (b) 514.5nm

为碳纳米管的径向呼吸模(breathing mode),它们是碳纳米管所特有的,在石墨中不存在与之对应的振动模.单壁碳纳米管的径向呼吸模频率与纳米管的直径成反比^[13,49].从理论和实验的结果推测^[13],单壁碳纳米管应是扶手椅型(n,n)管,可计算出径向呼吸模对应的管子直径分别为 $d_{8,8} = 10.9\text{nm}$, $d_{9,9} = 12.2\text{nm}$, $d_{10,10} = 13.6\text{nm}$, $d_{11,11} = 14.9\text{nm}$, $d_{12,12} = 16.3\text{nm}$,并且Raman径向呼吸模频率分别为 206cm^{-1} ($8,8$), 183cm^{-1} ($9,9$), 165cm^{-1} ($10,10$), 150cm^{-1} ($11,11$).根据对我们的样品的Raman谱测量,实验上可得出由 514.5nm 激光激发的径向呼吸模频率为 203 ($8,8$), 185 ($9,9$), 163 ($10,10$), 155 ($11,11$),和 143 ($12,12$) cm^{-1} ,最强峰位置在 163cm^{-1} .

在Raman散射中,当入射光子的能量与电子跃迁的光吸收匹配时将发生Raman散射峰的共振增强效应和某些Raman模的频率随激发光能量而位移,这被认为是电子的一维量子限制效应所引起的直径选择共振Raman散射过程^[13].用 CO_2 激光制备的单壁碳纳米管分别在 514.5nm 和 632.8nm 波长的激光激发下得到的Raman径向呼吸模频率,对于 514.5nm 波长的激发光它们是 $203, 185, 163, 155$ 和 143cm^{-1} ,其最强峰位于 163cm^{-1} ,对应于($10,10$)的纳米管;对于 632.8nm 波长激发光它们是 $209, 189, 173, 157$ 和 148cm^{-1} ,其最强峰位于 189cm^{-1} ,对应于($9,9$)的纳米管.径向呼吸模频率位置随激发光频率而变化表明,代表不同纳米管直径的不同模式的频率与激光场耦合的结果是不同的.从图中还可以看出径向呼吸模Raman峰的强度也随激发光波长而变化,对于 514.5nm 波长激发的Raman峰,其强度比

632.8nm 波长激发的 Raman 峰低得多,它表明在单壁碳纳米管的径向呼吸模中,用高能量激光激发的 Raman 峰强度低于用低能量激光激发的 Raman 峰强度.这一结果也见于已报道的其他激光法单壁碳纳米管的测量结果中^[14].

4 结 论

在室温下用大功率 CO₂ 连续激光蒸发制备出

直径 1.1—1.6nm 单壁碳纳米管,说明在激光法中只要达到一定的温度,长波长的红外激光也能产生单壁碳纳米管.我们的 CO₂ 激光制备单壁碳纳米管所需激光功率阈值 400W.比较 CO₂ 激光制备单壁碳纳米管的用波长为 632.8nm 和 514.5nm 激光激发的 Raman 谱图,发现对应的谱线有较大的位移.特别是在两种波长激发下的低频区域的径向呼吸模 Raman 峰的位置和强度随激发光波长而变化.

-
- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Mintmire W J , Dunlap I B *et al* 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 631
- [3] White T C , Robertson H D *et al* 1993 *Phys. Rev.* **B47** 5485
- [4] Pederson M R , Broughton J Q 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2689
- [5] Dujardin E , Ebbesen T W , Hiura H , Tanigaki K 1993 *Science* **265** 605
- [6] de Heer W A , Chatelain A , Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [7] Chen P , Wu X , Liu L , Tan K L 1999 *Science* **285** 91
- [8] Tans S J *et al* 1998 *Nature* **393** 49
- [9] Xue Z Q , Liu W M *et al* 1999 *Journal of Electronic Science* **21** 692 (in Chinese) [薛增泉、刘惟敏等 1999 电子科学学刊 **21** 692]
- [10] Bethune D S *et al* 1993 *Nature* **363** 605
- [11] Wang M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 790 (in Chinese) [王 森 等 2001 物理学报 **50** 790]
- [12] Guo T , Niko P , Thess A *et al* 1995 *Chem. Phys. Lett.* **243** 49
- [13] Rao A M , Richter E , Bandow S *et al* 1997 *Science* **275** 187
- [14] Sugano M , Kasuya A , Tohji K *et al* 1998 *Chem. Phys. Lett.* **292** 577
- [15] Jost O , Gorbunov A A , Pompe W *et al* 1999 *Appl. Phys Lett.* **75** 2217
- [16] Bower C , Suzuka S , Tanigaki K and Zhou O 1998 *Appl. Phys.* **A679** 47
- [17] Zhang H Y , Chen J *et al* 2000 *Chinese Physics.* **9** 375
- [18] Li H N , Xu Y B *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 273 (in Chinese) [李宏年等 1999 物理学报 **48** 273]
- [19] Saito R , Takeya T , Kimura T *et al* 1998 *Phys. Rev.* **B57** 4145

Preparation and Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes by using CO₂ continuous laser vaporization^{*}

Zhang Hai-Yan¹⁾ Chen Ke-Xin²⁾ Zhu Yan-Juan¹⁾ Chen Yi-Ming¹⁾ He Yan-Yang¹⁾
Wu Chun-Yan¹⁾ Wang Jin-Hua¹⁾ Liu Song-Hao²⁾

¹⁾(Department of Applied Physics , Guangdong University of Technology , Guangzhou 510090 , China)

²⁾(Institute of Quantum Electronics , South China Normal University , Guangzhou 510631 , China)

(Received 17 November 2000 ; revised manuscript received 13 August 2001)

Abstract

Single-wall carbon nanotubes were prepared by continuous CO₂ laser vaporization with 10.6 μ m wavelength at room temperature. The laser power used ranges from 400 to 900W. The transmission electron microscope observations show that the diameters of single-wall carbon nanotubes produced by CO₂ Laser range from 1.1 to 1.6nm , and the tube diameter increases with increasing laser power. We present the Raman spectrum of single-wall carbon nanotubes produced by using CO₂ continuous laser vaporization with laser excitation wavelengths 632.8 and 514.5nm , and found the differences of these Raman spectra. The Raman scattering is also compared with those of nanotubes produced by YAG laser ablation in previous reports.

Keywords : Single wall carbon nanotubes , continuous CO₂ laser , Raman spectrum

PACC : 8120 , 3320F

^{*} Project supported by the Guangdong Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 000026) and by the Science and Technology program of Guangdong Province , China (Grant No. 2KB02701G).