

Cu/C 核/壳纳米结构的气相合成、形成机理及其光学性能研究*

黄小林¹⁾ 侯丽珍²⁾³⁾ 喻博闻³⁾ 陈国良¹⁾ 王世良^{1)3)†}
马亮¹⁾ 刘新利³⁾ 贺跃辉³⁾

1) (中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

2) (湖南师范大学物理与信息学院, 长沙 410081)

3) (中南大学, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

(2012年11月9日收到; 2013年1月11日收到修改稿)

采用乙酰丙酮铜为原料, 通过化学气相沉积大批量制备出 Cu/C 核/壳纳米颗粒和纳米线. 研究表明, 通过控制沉积温度可对 Cu/C 核/壳纳米材料的形貌和结构进行很好的控制. 比如, 沉积温度为 400 °C 时可获得直径约 200 nm 的 Cu/C 核/壳纳米线, 沉积温度为 450 °C 时可获得直径约 200 nm 的 Cu/C 核/壳纳米颗粒和纳米棒的混合产物, 沉积温度为 600 °C 时可获得直径约 22 nm 的 Cu/C 核/壳纳米颗粒. 获得的 Cu/C 核/壳纳米结构是由一个新颖的凝聚机理形成的, 而这种机理不同于著名的溶解-析出机理. 紫外-可见光谱和荧光光谱分析结果表明: Cu/C 核/壳纳米线和纳米颗粒均在 225 nm 处出现 Cu 的吸收峰, 同时在 620 和 616 nm 处分别出现了纳米线和纳米颗粒的表面等离子共振吸收峰. Cu/C 核/壳纳米线在 312 和 348 nm 处、Cu/C 核/壳纳米颗粒在 304 和 345 nm 处出现荧光发射谱峰.

关键词: Cu/C 核/壳结构, 纳米线, 纳米颗粒, 光学性能

PACS: 81.05.U- , 81.15.Gh, 78.40.-q, 78.55.-M DOI: 10.7498/aps.62.108102

1 引言

金属 Cu 纳米材料, 一方面为人们研究与材料的尺寸效应和表面效应有关的的力学^[1]、热学^[2]、光学^[3]和电学性能^[4]等提供了一个理想的模型系统, 另一方面在导电墨水^[5]、高效催化剂^[6]和润滑剂^[7]等一些应用领域显现出新的巨大的应用前景. 然而, Cu 纳米材料因为表面活性非常高而极易氧化, 从而严重限制了其应用领域和应用价值. 最近, Cu/C 核/壳纳米结构作为一种新型功能复合材料得到了研究者的广泛关注. 由于表层的 C 壳能有效地阻止 Cu 和 O 元素的穿透而使 Cu 核不被氧化^[8]且显现出一些独特的理化特性^[9], Cu/C 核/壳纳米颗

粒有望在导电油墨^[10]、纳米互连^[11]和传感器^[12]等方面获得实际的应用.

目前, 人们已开发出多种制备 Cu/C 纳米材料的方法, 如水热法^[13]、高温气相沉积^[14]、电弧发^[15]、热处理法^[16]、火焰喷射法^[12]和金属有机物热解法等^[17]. 但是, 这些方法普遍存在能耗大、产量低、可控性差的缺点, 且产物中存在 C 颗粒和石墨片等大量无法分离的副产物. 此外, 目前有关 Cu/C 核/壳纳米颗粒的研究主要集中在合成技术、结构表征和生长机理等方面, 而关于其光、热和电学等物理性能的相关研究非常有限. 本文采用单步金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 合成高产量、高质量的 Cu/C 核/壳纳米颗粒和纳米线, 并对其生长机理和光学性能进行较系统的研究.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50804057, 51074188)、中南大学博士后基金和湖南省教育厅自然科学基金 (批准号: 08CS80) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shiliang@csu.edu.cn

2 实验过程

Cu/C 核/壳纳米结构的合成实验是在流动氢气保护的双温区水平管式炉内进行. 在实验中, 装在刚玉舟内的乙酰丙酮铜 ($\text{Cu}(\text{acac})_2$, Aldrich Chemical Co, 97%) 置于管式炉内的蒸发区 ($140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$), 收集样品的石英玻璃板 ($30\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) 置于管式炉的沉积区 ($350\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$). 实验中, 管式炉内充入 H_2 (纯度 99.99%, 流量 $200\text{ cm}^3/\text{min}$) 作为载气, 并使炉内的气压保持在约 10 Pa .

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D Max 2500VB)、Raman 光谱仪 (Lab RAM HR 800)、扫描电子显微镜 (SEM, FEI Nova Nano SEM230)、透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2100F, 200 kV)、荧光光谱仪 (PL, F-2500)、紫外 - 可见光谱仪 (UV-vis, TU-1800PC) 等分析测试仪器对沉积在石英玻璃板上的产物进行系统分析.

3 结果与讨论

3.1 Cu/C 核/壳纳米结构的形貌和结构特征

图 1(a) 为沉积温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 石英玻璃板上的黄褐色产物的 SEM 照片. 发现大量长度约 $10\text{ }\mu\text{m}$, 直径约 200 nm 的纳米线呈簇状排列在玻璃板表面. 高倍 SEM 照片表明这些合成的纳米线具有壳/核结构 (图 1(b)). 当沉积区温度上升到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 玻璃板表面的产物变成暗红色, 主要由粒径约 200 nm 核/壳颗粒组成, 其中夹杂有少量长度约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的核/壳纳米棒 (图 1(c)). 表明随着温度的升高, 纳米线开始消失, 纳米颗粒逐渐出现. 当沉积温度上升到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 沉积产物为黑色产物, 由粒径在 100 nm 以下的纳米颗粒组成 (图 1(d)).

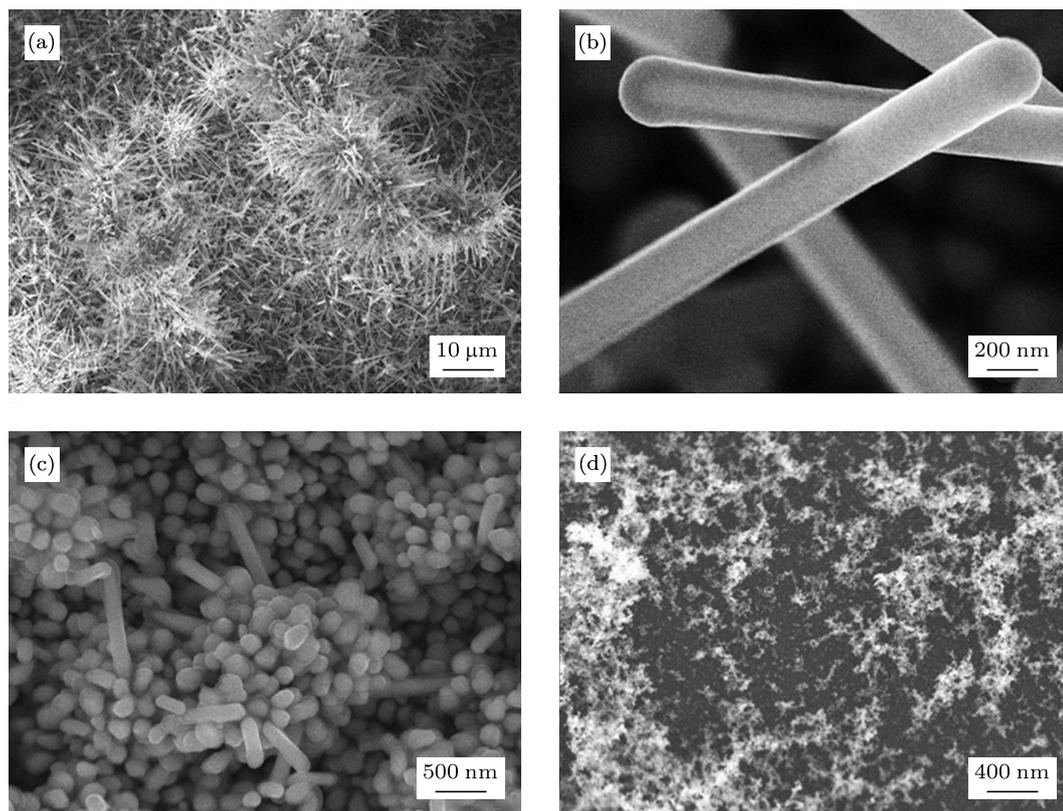


图 1 不同沉积温度下产物的 SEM 形貌 (a), (b) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 SEM 和 HRSEM 图; (c) $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的 SEM 图; (d) $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的 SEM 图

图 2(a) 为 Cu/C 核/壳纳米线产物的 XRD 图谱, 其中 $\theta = 43.29^\circ$, 50.46° 和 74.13° 处的三个衍射峰分别对应于具有面立方结构的 Cu 的 (111), (200) 和 (220) 晶面 (JCPDS 4-836, $a = 0.3615\text{ nm}$). 此外,

在 $\theta = 26.2^\circ$ 处有一微弱的衍射峰, 对应于石墨的 (002) 晶面. 由此表明, 产物中壳/核纳米线为 Cu 和 C 的复合产物. 与壳/核纳米线产物不同的是, 纳米颗粒产物的 XRD 图谱中 (图 2(b)), Cu 的三个衍

射峰出现明显的宽化现象, 并且没有探测到石墨的衍射峰. 这种衍射峰的宽化现象很可能是由于合成的 Cu 颗粒的粒径很小所致, 而石墨衍射峰的消失则表明产物中的 C 含量非常低或是没有. 为了进一步探究沉积产物中 C 的存在及其对应的结构信息, 我们采用 Raman 光谱仪对其进行了分析. 图 3(a) 和 (b) 分别对应于纳米线和纳米颗粒的 Raman 光谱图. 在两个 Raman 图谱中, 均出现了位于 1344 cm^{-1} 附近的 D 峰和位于 1592 cm^{-1} 附近的 G 峰. 通常而言, 由于 D 峰对应于 C 材料中的晶格畸变或的无序结构, 而 G 峰则对应于有序结构, 一般可利用 D 峰和 G 峰之间的相对强度, $R = I_D/I_G$ 表征 C 材料的完整性或有序度. 由图 3 可知, 对于纳米颗粒和纳米线, 相对强度 R 分别为 1 和 0.84, 表明合成的纳米颗粒中不仅存在 C 元素, 且其石墨化程度要高于壳/核纳米线.

为进一步确定合成产物的形貌和结构特征, 我们采用 TEM 对其进行了深入的分析. 低倍 TEM 照片 (图 4(a)) 清晰地表明, 合成的 C/Cu 纳米线具有壳/核结构. 在对应的高分辨 TEM 照片 (图 4(b)) 中, 纳米线表层中的晶面间距 0.34 nm 对应于石墨的 (002) 晶面, 而内核中的衍射晶面 0.18 nm 则对应于具有面心立方结构的 Cu 的 (200) 晶面. 选区电子衍射 (SAED) 图谱进一步确定出了 Cu 纳米线内核沿 [110] 轴向生长. 图 4(c) 为壳/核纳米线顶端的 EDS 线扫描图谱, 也证明纳米线内核为 Cu, 壳层为 C. 低倍 TEM 照片和对应的 SAED 图谱 (图 5(a)) 表明, 合成的纳米颗粒为球形 Cu 颗粒, 平均粒径约 20 nm . 在纳米颗粒的高分辨 TEM 图 (5(b)) 中, 外壳层和内核中的衍射条纹间距 0.34 nm 和 0.21

nm 分别对应于石墨的 (002) 晶面和 Cu 的 (111) 晶面间距. 此外, 由于 C 壳层的厚度通常只有 $1\text{--}2\text{ nm}$, 所以在 XRD 图谱中无法得到对应的衍射峰.

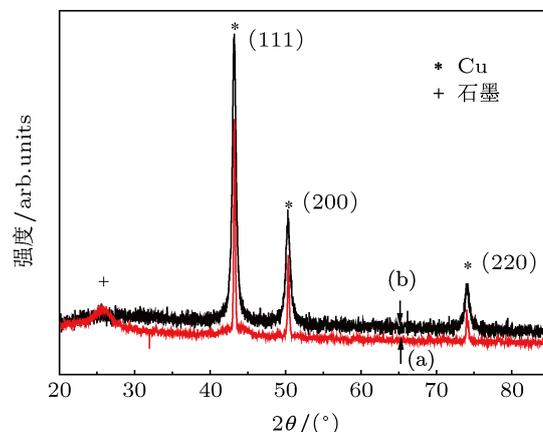


图 2 Cu/C 核/壳纳米结构的 XRD 图谱 (a) 纳米线; (b) 纳米颗粒

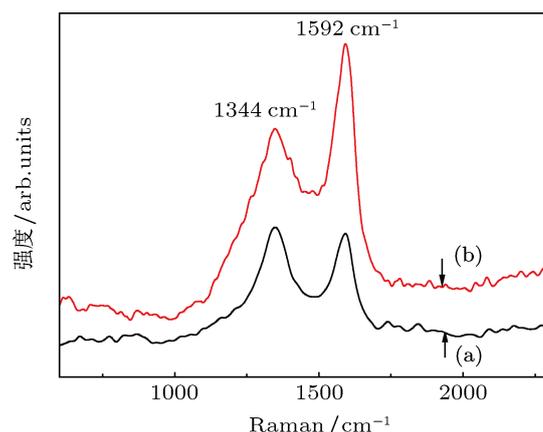


图 3 Cu/C 核/壳纳米结构的 Raman 光谱 (a) 纳米线; (b) 纳米颗粒

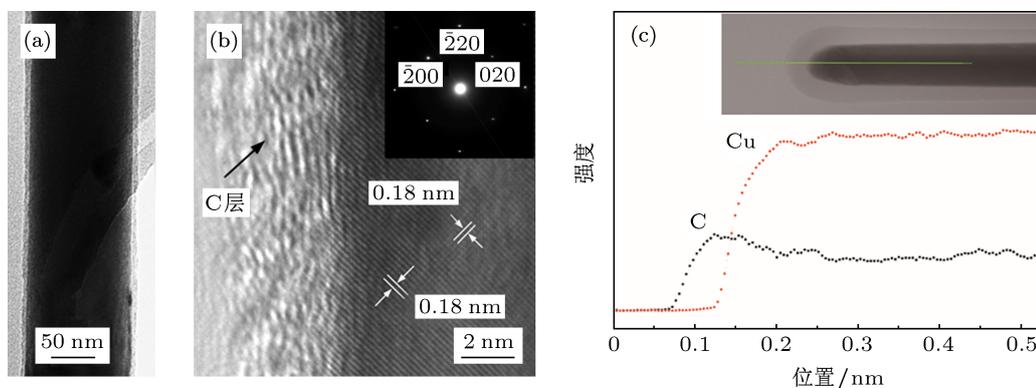


图 4 Cu/C 核/壳纳米线的 TEM 像 (a) 低倍 TEM 像; (b) HRTEM 像; (c) EDS 线扫描图谱 (b) 中插图为与 HRTEM 对应的 SAED 图谱; (c) 中插图为 Cu/C 核/壳纳米线的暗场 TEM 像

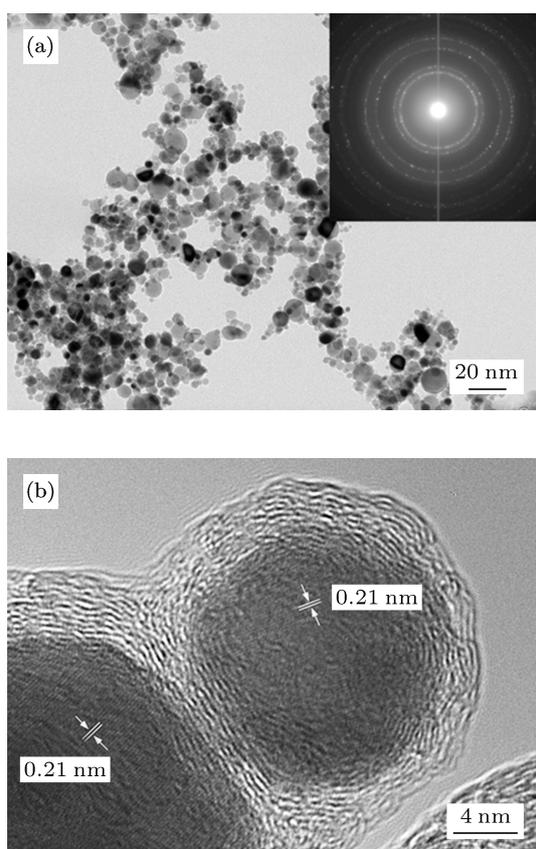
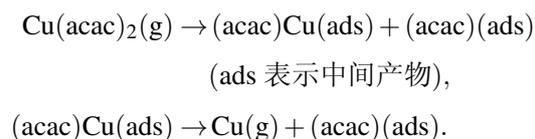


图5 Cu/C核/壳纳米颗粒的TEM像 (a)低倍TEM像和低倍TEM对应的SAED图谱(插图); (b)HRTEM像

3.2 Cu/C核/壳纳米结构的形成机理

由于C在Cu纳米颗粒中的溶解度非常低,所以C原子无法通过通常的“溶解-析出”过程而在Cu颗粒表面形成石墨层.另一方面,金属有机物在400—600 °C下进行热解反应而形成的C通常是无定形的^[18].因此,我们提出“聚合机理”来解释Cu纳米颗粒/纳米线表面石墨层的形成过程.首先,Cu(acac)₂在150 °C加热区开始蒸发^[18],被氢气运载到的反应区(400 °C—600 °C).第二步,Cu(acac)₂在H₂氛围中被分解,这个过程牵涉到游离基机理^[18],相应的反应方程式如下:



在此过程中,Cu原子聚集成稳定的Cu纳米团簇,并作为催化剂加速乙酰丙酮分子的分解.分解后的C原子吸附到Cu原子团簇的表面,形成Cu_n/C纳米团簇^[19].第三,Cu_n/C核/壳纳米团簇相互凝聚,其中的C和Cu原子通过互扩散而融合成Cu纳米

颗粒和C壳层.由于这一过程在一定程度上类似于从Cu核中析出C原子,所以能在相对较低的温度下形成石墨层.此外,当反应温度较高时,Cu颗粒表面的石墨层结构更加完整,使得C层外面的Cu原子很难通过Ostwald熟化机制向内扩散,从而阻止了Cu核继续长大,所以此时形成的颗粒粒径非常小.当反应温度较低时,石墨壳层存在大量缺陷,使得壳层外部的Cu原子通过Ostwald熟化机制向内部扩散,导致内部Cu纳米颗粒粒径进一步长大,并逐渐形成Cu纳米线,从而最终形成Cu/C核/壳.

3.3 Cu/C核/壳纳米结构的光学性能

图6(a)和(b)分别为Cu/C核/壳纳米线和纳米颗粒的UV-vis吸收光谱.Cu/C核/壳纳米线在225 nm和620 nm出现了两个吸收峰,Cu/C核/壳纳米颗粒在225 nm和616 nm出现了两个吸收峰.通常情况下,Cu纳米颗粒和纳米线的UV-vis谱在220—230 nm处会出现一个与尺寸效应相关的吸收峰^[20],在570—590 nm处会出现表面等离子共振(SPR)吸收峰^[21].相对于Cu纳米颗粒和纳米线,Cu/C核/壳纳米颗粒和纳米线的SPR发生了明显的红移.这种明显的红移现象可能是由于石墨壳层引起的,因为Cu纳米颗粒的SPR吸收峰λ可表示为^[22]

$$\lambda^2 = 4\pi^2 c^2 m_e \epsilon_0 [\epsilon^\infty + 2\epsilon_{\text{water}}(1 - \Phi) + 2\epsilon_{\text{carbon}}\Phi] / N_e,$$

其中ε₀, ε_{water}和ε_{carbon}分别是真空、水(分散溶剂)和石墨的介电常数,ε[∞]为与带间跃迁和内核跃迁相关的高频介电常数,Φ为石墨层的体积分数,N_e和m_e分别为金属中自由电子的浓度和有效质量,c是光速.由于ε_{carbon} > ε_{water},所以Cu纳米颗粒的SPR吸收峰将发生红移.

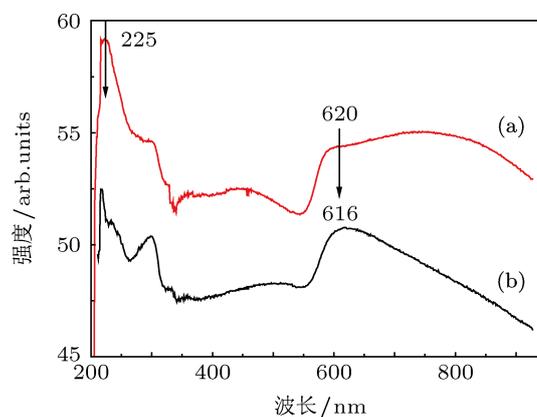


图6 Cu/C核/壳纳米结构的UV-vis光谱 (a)纳米线; (b)纳米颗粒

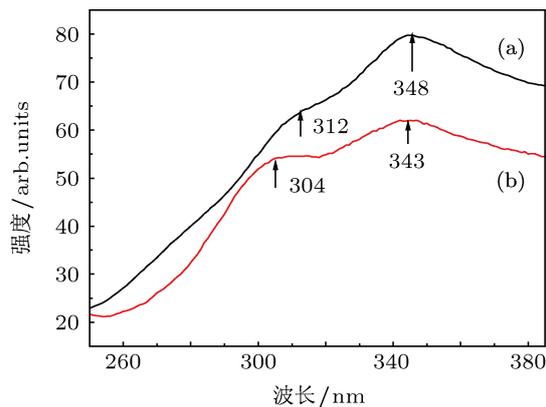


图7 Cu/C核/壳纳米结构荧光发射光谱 (a) 纳米线; (b) 纳米颗粒

图7(a)和(b)分别为Cu/C核/壳纳米线和纳米颗粒,在波长为220 nm的激发波下的荧光发射光谱。从图中可以看出Cu/C核/壳纳米线分别在312和348 nm处出现荧光发射光谱,而Cu/C核/壳纳米颗粒分别在304和343 nm出现荧光发射光谱,且Cu/C核/壳纳米线的发射峰相对于纳米颗粒的发射峰发生了轻微的红移。根据目前的文献报道,Cu颗粒(6 nm)的荧光光谱发射峰值在296 nm^[23],这是由于电子从激发态跃迁到3d能级引起Cu/C

核/壳纳米线和纳米颗粒的荧光光谱中的312和304 nm处的发射峰与Cu纳米颗粒(6 nm)相比,发射峰都发生了红移,这可归结于尺寸效应引起的红移^[24]。由于目前尚未见到Cu纳米线和颗粒在340—348 nm之间有发射峰的报道,所以我们在实验中观测到的343和348 nm的发射峰可能与壳/核结构有关,因为C壳层和Cu核表层之间的相互作用可能改变了Cu核的表层Cu原子的电子分布的结构^[25,26]。总体而言,Cu/C核/壳纳米结构的光学性能的物理机制目前尚不清楚,有待进一步的研究。

4 结论

本文采用单步MOCVD,通过控制沉积温度制备出Cu/C核/壳纳米颗粒和纳米线。这种独特的Cu/C核/壳纳米结构是通过Cu/C纳米团簇的聚合机制形成的,即Cu/C纳米团簇的团聚体通过C和Cu原子的互扩散而形成石墨层壳层和Cu核。Cu纳米颗粒和纳米线表面的石墨包裹层不仅使其SPR峰发生了非常明显的红移效应,还可能该改变了Cu核中表层Cu原子的电子分布结构,从而在340—350 nm处形成荧光发射峰

- [1] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K 2009 *Science* **323** 607
- [2] Zhang H L, Lei H L, Tang Y J, Luo J S, Li K, Deng X C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 471 (in Chinese) [张洪亮, 雷海乐, 唐永建, 罗江山, 李恺, 邓晓臣 2010 物理学报 **59** 471]
- [3] Zhang G Y, Wang E G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1926
- [4] Wang G C, Yuan J M 2005 *Acta Phys. Sin.* **52** 970 (in Chinese) [王贵春, 袁建民 2005 物理学报 **52** 970]
- [5] Rathmell A R, Wiley B J 2011 *Adv. Mater.* **23** 4798
- [6] Huaman J L C, Sato K, Kurita S, Matsumoto T, Jayadevan B 2011 *J. Mat. Chem.* **21** 7062
- [7] Zhang B S, Xu B S, Xu Y, Gao F, Shi P J, Wu Y X 2011 *Tribol. Int.* **44** 878
- [8] Wang S L, Huang X L, He Y H, Huang H, Wu Y Q, Hou L Z, Liu X L, Yang T M, Zou J Huang B Y 2012 *Carbon* **50** 2119
- [9] Wang S L, He Y H, Liu X L, Huang H, Zou J, Song M, Huang B Y, Liu C T 2011 *Nanotechnology* **22** 405704
- [10] Luechinger N A, Athanassiou E K, Stark W J 2008 *Nanotechnology* **19** 445201
- [11] Xu W, Zhang Y, Guo Z, Chen X, Liu J, Huang X, Yu S H 2012 *Small* **8** 53
- [12] Athanassiou E K, Grass R N, Stark W J 2006 *Nanotechnology* **17** 1668
- [13] Yen M Y, Chiu C W, Hsia C H, Chen F R, Kai J J, Lee C Y, Chiu H T 2003 *Adv. Mater.* **15** 235
- [14] Chen X H, Wu G T, Deng F M, Wang J X, Yang H S, Wang M, Lu X N, Peng J C, Li W Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1264 (in Chinese) [陈小华, 吴国涛, 邓福铭, 王健雄, 杨杭生, 王淼, 卢筱楠, 彭景翠, 李文铸 2001 物理学报 **50** 1264]
- [15] Zhang X F, Dong X L, Huang H, Wang D K, Lü B, Lei J 2007 *Nanotechnology* **18** 275701
- [16] Li H, Kang W, Xi B, Yan Y, Bi H, Zhu Y, Qian Y 2010 *Carbon* **48** 464
- [17] Schaper A K, Hou H, Greiner A, Schneider R, Phillipp F 2004 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **78** 73
- [18] Vertoprakhov V N, Krupoder S A 2000 *Russ. Chem. Rev.* **69** 1057
- [19] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E 2009 *Science* **324** 1312
- [20] Khatouri J, Mostafavi M, Amblard J, Belloni J 1992 *Chem. Phys. Lett.* **191** 351
- [21] Lisiecki I, Pileni M P 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 3887
- [22] Mulvaney P 1996 *Langmuir* **12** 788
- [23] Siwach O P, Sen P 2008 *J. Nanopart. Res.* **10** 107
- [24] O'connell M J, Bachilo S M, Huffman C B, Moore V C, Strano M S, Haroz E H, Rialon K L, Boul P J, Noon W H, Kittrell C 2002 *Science* **297** 593
- [25] Huang T, Murray R W 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 12498
- [26] Garuthara R, Siripala W 2006 *J. Lumin.* **121** 173

Preparation, formation mechanism and optical properties of C/Cu shell/core nanostructures*

Huang Xiao-Lin¹⁾ Hou Li-Zhen²⁾³⁾ Yu Bo-Wen³⁾ Chen Guo-Liang¹⁾
Wang Shi-Liang¹⁾³⁾† Ma Liang¹⁾ Liu Xin-Li³⁾ He Yue-Hui³⁾

1) (School of Physics and Electron, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Institute of Physics and Information Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

3) (State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 9 November 2012; revised manuscript received 11 January 2013)

Abstract

Copper/carbon core/shell structure nanoparticles and nanowires are successfully synthesized by using a one-step low-temperature metal-organic chemical vapor with copper (II) acetylacetonate powders as precursor. Morphology and structure of copper/carbon core/shell nanomaterial can be well controlled by deposition temperature. For instance, copper/carbon core/shell nanowires about 200 nm in diameter can be produced at 400 °C. The mixture of nanowires and nanoparticles can be produced at 450 °C. At 600 °C the production is the copper/carbon core/shell nanoparticles about 22 nm in diameter. The obtained copper/carbon core/shell nanostructure is found to be formed by a novel coalescence mechanism that is quite different from the well-known dissolution-precipitation mechanism. The optical property of copper/carbon core/shell nanostructure is investigated by Uv-vis spectrometer and the fluorescence spectrometer (PL). The results show that the surface plasma resonance peaks of copper/carbon core/shell nanowire and nanoparticle are located at 620 nm and 616 nm respectively. At 225 nm, copper absorbing peak can be found. The PL peaks of copper/carbon core/shell nanowires are located at 312 nm and 348 nm, and the PL peaks of copper/carbon core/shell nanoparticles are observed at 304 nm and 345 nm.

Keywords: copper/carbon core/shell structure, nanowires, nanoparticles, optical properties

PACS: 81.05.U-, 81.15.Gh, 78.40.-q, 78.55.-M

DOI: 10.7498/aps.62.108102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50804057, 51074188), the Central South University Postdoctoral Foundation and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 08C580).

† Corresponding author. E-mail: shiliang@csu.edu.cn