

文章编号: 1004-0609(2004)09-1461-04

类金刚石碳纳米线的制备及生长机理^①

唐元洪, 张 勇

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用热蒸发法制备了类金刚石碳纳米线, 利用透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)对样品的形貌和结构进行观察, 发现该碳纳米线具有圆形实心结构, 表面光滑, 直径 1040 nm; 拉曼光谱研究显示特征峰出现在 $1\,352\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,586\text{ cm}^{-1}$ 处, 为典型的类金刚石结构。用 CO 辅助生长机理解释类金刚石碳纳米线的形成过程。

关键词: 碳纳米线; 热蒸发法; 类金刚石; 生长机理

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

Synthesis and growth mechanism of diamond-like carbon nanowires

TANG Yuanhong(Y H Tang), ZHANG Yong

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Diamond-like carbon nanowires were synthesized by a thermal evaporation method. By heating a pressed tablet of graphite powder mixed with nickel powders in a quartz tube mounted inside a high-temperature tube furnace at $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$, diamond-like carbon nanowires were found on the inner wall of the quartz tube near a water-cooling copper finger. The morphology and structure of the carbon nanowires were studied by transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The nanowires have solid structure and are 1040 nm in diameter. Raman study reveals that the spectra at $1\,352$ and $1\,586\text{ cm}^{-1}$, which is agreed with diamond-like carbon structure. A CO-assisted growth model is used to explain the growth process.

Key words: carbon nanowire; thermal evaporation; diamond-like material; growth mechanism

纳米级碳材料如富勒烯^[1, 2]、碳纳米管^[3]等已经引起了科学家们极大的研究兴趣。从化学键角度来看, 这些纳米级碳材料都以 SP^2 杂化成键^[4], 但其他碳材料碳—碳键还有以 SP 和 SP^3 杂化的^[5], 如卡宾和金刚石分别以 SP 和 SP^3 杂化。碳纳米管由卷曲的石墨层片构成管身, 两端的封口为半球形富勒烯碳分子, 是中空的一维纳米晶形碳, 以 SP^2 杂化。类金刚石碳材料指的是主要以 SP^2 成键, 且混入一定的 SP^3 键杂化而成的亚稳态碳材料^[6]。20 世纪 70 年代初 Aisenberg 和 Chabot 首次制备了一种非晶碳

膜, 因其具有诸多与金刚石相似的性能(优异的力学性能、电学、光学、热学和化学特性)而命名为类金刚石(DLC)。类金刚石薄膜具有高硬度和高弹性模量, 低摩擦系数以及抗化学腐蚀性, 可应用于防止金属划伤、降低磨损率和防止化学腐蚀等方面; 类金刚石薄膜表面具有负电子亲和势, 可将其用作场电子发射材料; 另外, 类金刚石薄膜还具有良好的光学透过性。

类金刚石薄膜的这些优异性能也引起了人们对类金刚石一维碳材料(类金刚石碳纳米线)的研究兴

① 基金项目: 香港研究基金委员会与加拿大国家科学与工程研究委员会(NSERC)研究项目基金资助项目(7001112)

收稿日期: 2004-02-18; 修订日期: 2004-04-27

作者简介: 唐元洪(1965-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 唐元洪, 教授; 电话: 0731-8821778; E-mail: yhtang@hnu.cn

趣。目前,一维碳纳米线的制备方法主要为化学气相沉积法(CVD 法)^[7, 8],但制备的碳纳米线多为中空结构,外层为不完整的乱层结构和结晶度很低的薄层热解碳^[9],直径大致在 50~100 nm 之间,并不具有类金刚石结构。关于一维实心碳纳米线制备的报道很少,Jiang^[10]等由热丝 CVD 法分解乙醇制备出了直径小于 100 nm,实心弯曲的碳纳米线,但以 sp^2 成键,也不具备类金刚石特征。本文作者采用简单的热蒸发工艺合成了实心结构的碳纳米线(CNWs),并探讨了其生长机理。

1 实验

使用的蒸发设备见图 1。与合成 Si 纳米线的设备基本相同^[11, 12],但放入了水冷却铜棒以控制制备时垂直的温度梯度。在室温下,将 8 g 石墨粉(粒度 30 μm ,纯度 99.85%)与质量分数为 1% 的 Ni 粉混合并采用液压压制成片。将试样放入高温管式炉的石英管中,抽真空到 4×10^{-3} Pa,再通入纯度 99.99% 的氩气,流速 50 cm^3/min ,管内压力约为 1.01×10^5 Pa。在 1 200 $^{\circ}C$ 下将石英管加热 24 h,少量的黑灰将粘附在靠近铜冷却棒的石英管内壁。实验前,在预计产生黑灰的石英管内放置便于进行 TEM 观察的 Mo 网,沉积了黑灰的 Mo 网用 N_2 吹去表面疏松的颗粒后直接进行 TEM 观察。

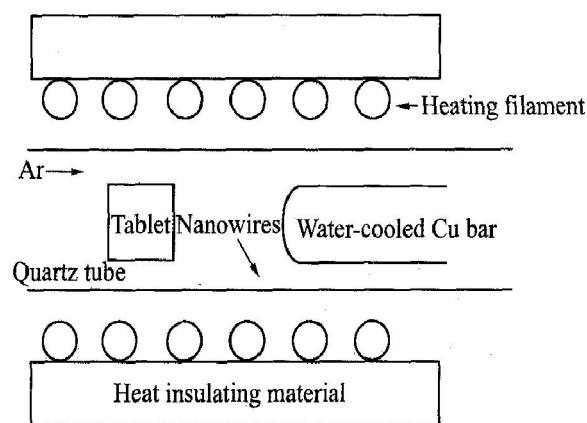


图 1 制备类金刚石碳纳米线的热蒸发设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal evaporation apparatus

2 结果与讨论

图 2(a) 显示了纳米线的 TEM 的明场像,纳米线的直径为 40 nm 左右,也有直径小于 10 nm 的,与碳纤维的笔直形状不同的是该纳米线光滑且弯

曲。图 2(a) 中给出了单束纳米线的选区电子衍射(SEAD)图样,发散的衍射环显示纳米线为非晶的^[13]。纳米线的 SEAD 图样与碳纳米管的 SEAD 图样明显不同,碳纳米管的 SEAD 图样有对称的衍射点^[3]。图 2(b) 显示了对应区域图 2(a) 处的 TEM 的暗场像,所有的纳米线相对于图 2(a) 为明亮的,图 2(a) 和图 2(b) 对比进一步说明该纳米线为非晶的。

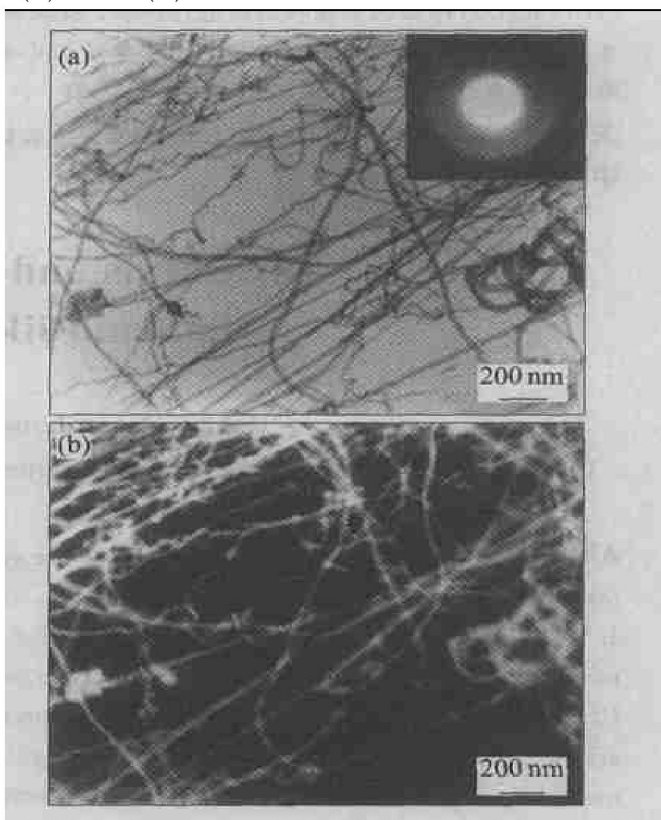


图 2 碳纳米线的 TEM 像

Fig. 2 TEM images of carbon nanowires
(a) —Bright field image
(b) —Dark field image

图 3 所示为纳米线的 HRTEM 像。单根纳米线直径约为 20 nm,表面光滑,没有晶须,与碳纳米管不同。当纳米线弯曲时,弯曲部位的转向交叉点(图 4 箭头所示)清晰可见,由此说明纳米线是圆形实心,这是纳米线的共同特征,如 SiC ^[14] 和 Si ^[15, 16] 纳米线。

拉曼光谱分析提供了有效的方法证明合成的样品为类金刚石材料。作者用 Renishaw 2000 型微拉曼系统研究这种纳米线,激发源为波长 514.5 nm 的氩离子激光器,光斑直径 10 μm ,电弧消耗功率为 4 mW,工作温度为室温。拉曼光谱显示特征峰出现在 $1\,352\,cm^{-1}$ 和 $1\,586\,cm^{-1}$ 处(图 5),这是典型的类金刚石碳材料的拉曼峰^[17]。

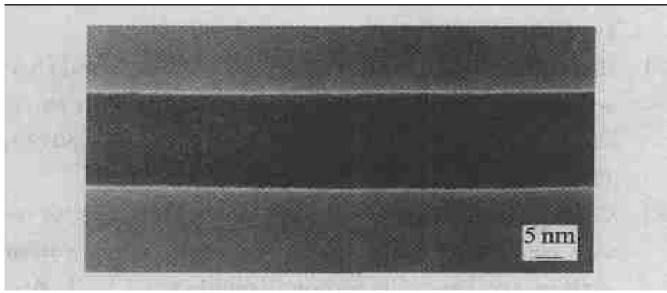


图 3 碳纳米线的 HRTEM 像

Fig. 3 HRTEM image of carbon nanowire

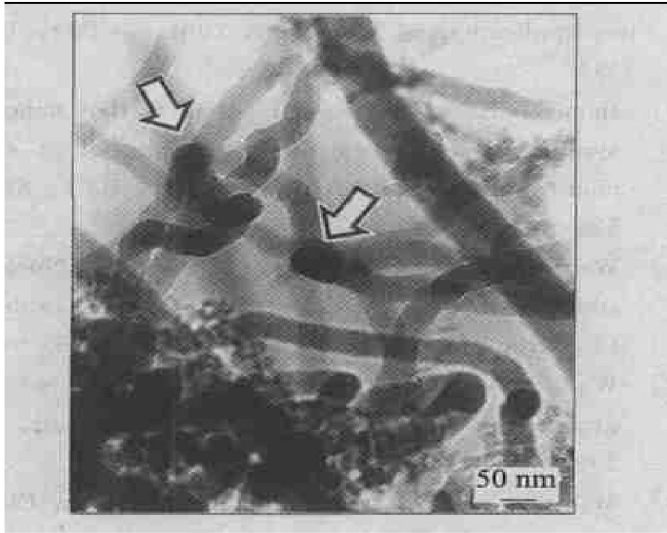


图 4 TEM 中纳米线弯曲部位

Fig. 4 TEM image of cross section of nanowires

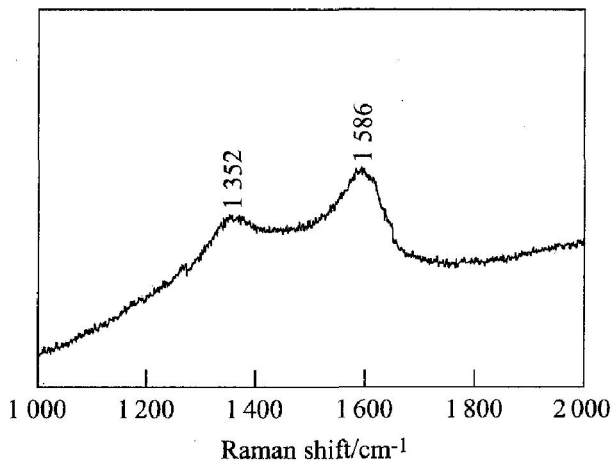


图 5 碳纳米线的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectrum of carbon nanowire

金属催化剂镍在纳米线的生长中起到重要作用, 如果没有 Ni 作催化剂则没有碳纳米线生成。由图 6 可见碳纳米线的直径取决于试样 Ni 粉的直径, 在纳米线的顶端可发现不规则的纳米粒子, 用装配在 TEM 上的能谱仪(EDS)分析这是由 C 和 Ni 组成。小直径的纳米线顶端没有发现纳米粒子(图 6 箭头所示), 推测小直径的碳纳米线在形成初期也有金属粒子在其顶端, 金属粒子的消失是由于纳米线生

长过程中的金属消耗所致, 随着纳米线的增长, 金属粒径逐渐减小。

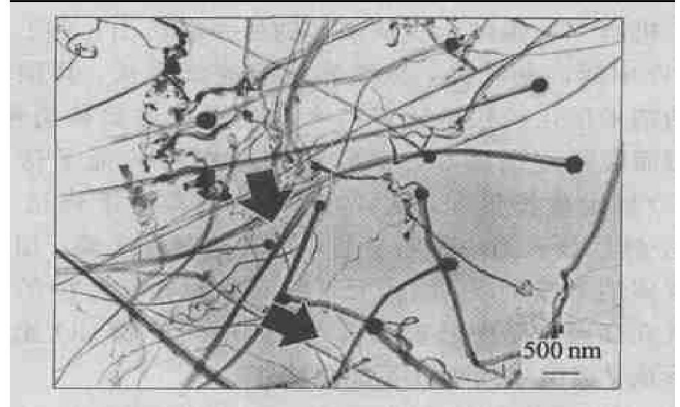


图 6 纳米线端部带纳米粒子的 TEM 像

Fig. 6 TEM image of nanoparticles on tips of nanowires

3 CO 辅助生长模型

根据上述研究结果, 作者提出了 CO 辅助生长类金刚石碳纳米线的模型(图 7)。

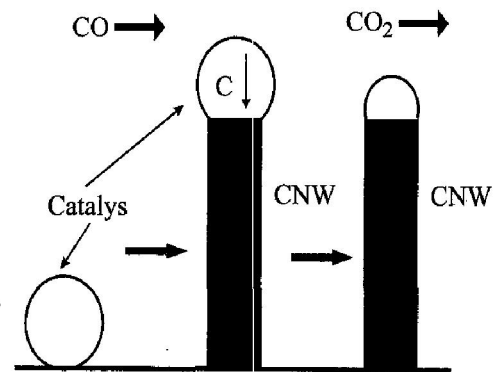
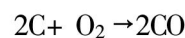


图 7 CO 辅助生长模型

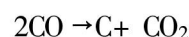
Fig. 7 CO-assisted growth model of carbon nanowires

在这个模型中, 生成碳纳米线时原始反应物石墨首先与 O_2 或吸附在石墨试样中的水在高温下发生反应:

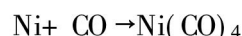


和 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

然后, CO 分子被 Ar 气载到冷却端, 在催化剂表面分解成 C 原子和 CO_2 分子,



CO_2 气体被机械泵抽出, CO 与均匀混合在石墨中的 Ni 纳米粒子发生了如下反应:



因为 $Ni(CO)_4$ 易挥发, 从而被携带气体 Ar 带到石

英管另一端, 在这里, 水冷却铜棒控制了垂直的温度梯度, 生成碳纳米线的基部温度约为 800 °C。碳原子逐渐渗透进入催化剂液滴, 按照 VLS 晶体生长机制^[18], 碳纳米线从液滴的另一端长出, 由于有 CO 中间产物辅助, 碳纳米线能连续生长, 其顶端的纳米催化剂粒子随着纳米线的增长逐步被消耗, 因而粒径逐渐减小。试样的烧结实验验证了这一 CO 辅助生长机理, 试样在 1 200 °C 温度下烧结 72 h, 然后放入另一个石英管, 重复热蒸发实验, 却没有碳纳米线生成, 因为几乎所有吸附在压片中的氧气在高温烧结中已被除去, 因此中间产物 CO 无法形成, 碳纳米线也就不能生成了。

4 结论

采用简单的热蒸发方法将石墨和 Ni 作为催化剂按一定比例混合加热到 1 200 °C, 直径 40 nm 左右的类金刚石碳纳米线将生成, 同时也发现了直径小于 10 nm 的碳纳米线, SAED 和 Raman 研究表明碳纳米线为类金刚石的结构, 用 CO 辅助生长机理解释了碳纳米线的形成过程。

致谢:

感谢香港城市大学李述汤教授对本工作的大力支持。

REFERENCES

- [1] Kroto H W. Space, stars, C₆₀ and soot[J]. Science, 1988, 242: 1139 - 1145.
- [2] Kratscher W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C₆₀: A new form of carbon[J]. Nature, 1990, 347: 354 - 358.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 345: 56 - 58.
- [4] Koruga D, Hameroff S, Withers J, et al. Fullerence C₆₀ [M]. North Holland, Amsterdam: Elsevier, 1993. 97 - 99.
- [5] Praver S, Rossouw C J. Structural investigation of helium ion beam irradiated glassy carbon[J]. J Appl Phys, 1988, 63(9): 4435 - 4439.
- [6] Cuomo J J, Pappas D L, Bruley John, et al. Vapor deposition processes for amorphous carbon films with SP³ fractions approaching diamond[J]. J Appl Phys 1991, 70(3): 1706 - 1711.
- [7] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, et al. Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(7): 1267 - 1269.
- [8] Cruden B A, Cassell A M, Qi Ye, et al. Reactor design considerations in the hot filament/direct current plasma synthesis of carbon nanofibers[J]. J Appl Phys, 2003, 94(6): 4070 - 4078.
- [9] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, et al. Vapor-grown carbon fibers(VGCFs): Basic properties and their battery applications[J]. Carbon, 2001, 39(9): 1287 - 1297.
- [10] Jiang N, Koie R, Lnaoka T, et al. Carbon nanofibers synthesized by decomposition of alcohol at atmospheric pressure [J]. Appl Phy Lett, 2002, 81(3): 526 - 528.
- [11] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide[J]. Phys Rev B, 1998, 58(24): 16024 - 16026.
- [12] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Si nanowires grown from silicon oxide[J]. Chem Phys Lett, 1999, 299(2): 237 - 242.
- [13] Williams D B, Carter C B. Transmission Electron Microscopy[M]. New York: Plenum Press, 1996. 32 - 34.
- [14] Zhang Y, Suenaga K, Iijima S. Coaxial nanocable: Silicon carbide and silicon oxide sheathed with boron nitride and carbon[J]. Science, 1998, 281: 973 - 975.
- [15] Zhang Y F, Tang Y H, Wang N, et al. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(15): 1835 - 1837.
- [16] Tang Y H, Zhang Y F, Wang N, et al. Morphology of Si nanowires synthesized by high-temperature laser ablation [J]. J Appl Phys, 1999, 85(11): 7981 - 7983.
- [17] Bonnett R A, Asher S A, Witowski R E, et al. Ultraviolet Raman spectroscopy characterizes CVD film growth and oxidation[J]. J Appl Phys, 1995, 77(11): 5916 - 5923.
- [18] Wagner R S, Ellis W C. Vapor - liquid - solid mechanism of single crystal growth[J]. Appl Phys Lett, 1964, 4(5): 89 - 90.

(编辑 陈爱华)