

文章编号: 0258-7025(2004)02-0241-04

激光功率对连续 CO₂ 激光制备 单壁碳纳米管的影响

张海燕¹, 伍春燕², 张 坚³, 丁 宇², 陈易明¹, 易双萍², 何艳阳², 朱燕娟²

¹ 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510643

(² 广东工业大学应用物理系, 广东 广州 510090; ³ 广州市消防器材厂, 广东 广州 510300)

摘要 在室温下用大功率连续 CO₂ 激光制备单壁碳纳米管, 测量了 500~850 W 激光功率下产生的碳纳米管样品的透射电镜和拉曼(Raman)光谱, 对单壁碳纳米管的生长条件和直径分布与激光功率的关系进行了研究, 实验证明在长波长激光制备单壁碳纳米管中, 激光功率对单壁碳纳米管的形成和管径的大小起着关键的作用。激光功率越高, 单壁碳纳米管的产率越大。对不同管径的单壁碳纳米管, 激光功率较高所制备得到的平均管径较大。

关键词 激光技术; 单壁碳纳米管; CO₂ 激光功率; 拉曼光谱

中图分类号 TN 249; TG 665 **文献标识码** A

Influence of Laser Power on the Preparation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using CO₂ Continuous Laser

ZHANG Hai-yan¹, WU Chun-yan², ZHANG Jian³, DING Yu²,
CHEN Yi-ming¹, YI Shuang-ping², HE Yan-yang², ZHU Yan-juan²

¹ Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510643, China

² Department of Applied Physics, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510090, China

³ Guangzhou Fire Equipment Factory, Guangzhou, Guangdong 510300, China

Abstract Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were prepared by continuous CO₂ laser ablation at room temperature. Transmission electron microscope (TEM) and Raman spectrum of SWNTs samples prepared by laser with power from 500 W to 850 W were measured. It gave the dependence of growth condition and tube diameter on laser power, and confirmed that laser power play a crucial role in SWNTs formation and tube diameter distribution in the preparation method of long wavelength laser ablation. The yield of SWNTs increases with increasing CO₂ laser power. On the other hand, the higher the laser power, the larger the tube diameter of SWNTs in experiments.

Key words laser technique; single-walled carbon nanotubes; CO₂ laser power; Raman spectra

1 引 言

碳纳米管密度小且具有很大的弹性模量, 化学稳定性高, 长径比大, 可制成高强度的纤维、扫描探针显微镜的针尖和场发射电子源材料^[1]、优良的储氢材料^[2]和吸波材料^[3]等, 最近又发现其具有超导

电性。单壁碳纳米管以其简单而又完美的结构成为理论计算和实验研究的重点。单壁碳纳米管的电学特性依赖于管的直径和石墨平面六角晶格沿管轴的螺旋度, 它们的变化会导致碳纳米管导电性从金属到宽带隙半导体的变化。单壁碳纳米管还表现出独特的量子线特性, 使其可能应用于纳米电子器件中。

收稿日期: 2002-09-02; 收到修改稿日期: 2002-11-07

基金项目: 广东省十五重大专项(批准号: A10702)、广东省自然科学基金(批准号: 000026)和广东省科技计划项目(批准号: 2KB02701G)资助课题。

作者简介: 张海燕(1957—), 女, 广东工业大学材料与能源学院教授, 凝聚态物理学博士, 主要从事材料物理研究。

E-mail: hzyang@jnu.edu.cn

制备单壁碳纳米管的方法有碳弧法^[4]、化学气相沉积(CVD)法^[5]和激光蒸发法^[6,7]。激光蒸发方法是制备碳纳米管的简单而常用的方法。在目前的激光蒸发方法制备单壁碳纳米管中,通常用 1064 nm 或 532 nm 短波长 YAG 脉冲激光,在约 1200℃ 高温下合成单壁碳纳米管^[8,9]。其原理是将掺金属催化剂的石墨靶置于近千度的高温区中加热,再以高功率密度的脉冲激光照射到石墨表面,打破和重构平面石墨的碳—碳键,形成圆筒状的碳纳米管结构。然而最近,Maser 等^[10]采用 10.6 μm 长波长的 CO₂ 连续激光,不需要外置高温加热的情况下(室温下)制备碳纳米管取得成功,这说明在激光法中,并非一定要短波长的激光和外置加热石墨靶到上千度才能产生碳纳米管。Maser 等还研究了给定激光功率下金属催化剂在石墨靶中的含量和惰性气体的压强对单壁碳纳米管生长的影响^[10]。另外,Kokai 等^[11]也尝试了使用 1 kW 峰值功率的脉冲 CO₂ 激光,改变电炉加热温度(25~1000℃)进行试验,研究单壁碳纳米管的形成条件。

2 实 验

实验所用激光系统是 820 SPECTRA CO₂ 连续激光器,输出波长 10.6 μm,输出光束经平面反射镜、聚焦镜(焦距 42.2 cm)后通过 ZnXe 窗口进入真空反应室,为防止被大功率连续激光辐照损坏,平面反射镜、聚焦镜和反应室窗口全用水冷。真空反应室大小为 400 mm×300 mm,激光进入反应室后,聚焦在复合石墨靶表面的光斑直径约 2 mm,所用激光功率为 400~850 W,激光功率密度大约 12739~27070 W/cm²。反应时通 Ar 气,流量 60 ml/min,反应室压强保持在 26.7~53.3 kPa。待反应完毕后收集蒸发出来的碳灰,用高分辨电镜观察碳灰的形貌,并用 Dilor Ramlab 拉曼光谱仪测量样品的拉曼谱,所用拉曼(Raman)激发光波长为 632.8 nm,激发光功率为 6 mW。

3 结果与讨论

连续激光蒸发制备碳纳米管是以高功率密度的 CO₂ 连续激光照射复合石墨靶,石墨被蒸发后形成含单壁碳纳米管的碳灰,碳灰的高分辨透射电镜观察如图 1 所示。由图可见碳灰中主要含有单壁碳纳米管束(bundles),金属催化剂粒子和无定形碳,其中单壁碳纳米管束平均约占碳灰总量的 50%,每一

束的直径约 10~30 nm,如图 2 所示。每根单壁碳纳米管直径的范围为 1.1~1.6 nm,这个值稍大于用 532 nm 脉冲激光制备的单壁碳纳米管。已有的实验报道其直径范围为 1.1~1.4 nm^[7,8]。从图中可见单壁碳纳米管壁上存在一些几何缺陷,这些缺陷有可能使单壁碳纳米管在局部区域呈现非线性和非对称的电子传输特性,在纳米电子学器件中产生重要的作用,例如,在部分纳米管结构受到破坏的地方新长出另一根纳米结构而形成金属—半导体—金属结,从而将不同类型的碳纳米管连接起来组成具有独特电学性能的纳米电子学器件等^[12]。

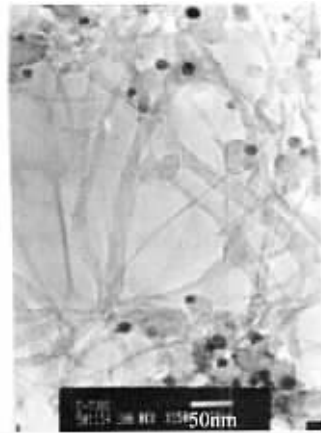


图 1 含单壁碳纳米管碳灰的高分辨透射电镜图
Fig. 1 HRTEM of the carbon soot containing SWNTs produced by infrared laser ablation



图 2 单壁碳纳米管束的高分辨透射电镜图
Fig. 2 HRTEM image of SWNTs produced by CO₂ continuous laser ablation

对于我们的激光蒸发反应装置,出现明显蒸发现象的阈值功率约为 400 W。这个功率阈值与反应室大小、气体种类、压强和流量等有关。另外,随着

连续 CO₂ 激光功率的增加,发现所制备的单壁碳纳米管的平均直径稍有增加:如在 500 W 的激光功率下,单壁碳纳米管的平均管径约 1.1 nm,而在 850 W 下是 1.6 nm。透射电镜观察还显示,单壁碳纳米管在碳灰中的产率也随激光功率的增加而增加,例如,在 800 W 的激光功率下,约有 70% 的产率,而在 500 W 的激光功率下仅有 40% 的产率。

在激光法中,由于不论是 532 nm 的脉冲 YAG 激光,还是 10.6 μm 的连续 CO₂ 激光都能产生单壁碳纳米管,关键是达到产生单壁碳纳米管所需的温度。由于用大功率 CO₂ 连续激光制备碳管不要另外加热,因而单壁碳纳米管生长所需高温估计是来自大功率红外激光的热效应,石墨在同样的激光频率作用下,温度越高,蒸发形成的单壁碳纳米管越多。因此在无外界加热的连续 CO₂ 激光制备单壁碳纳米管过程中,激光功率是一个关键因素。

图 3 表示两种不同激光功率所产生的碳灰的 Raman 光谱,由图可见,样品的一级 Raman 光谱在 1581 cm⁻¹ 和 1538 cm⁻¹ 处有两个标志石墨结构的强峰,与 Kokai 等报道的^[11]用脉冲 CO₂ 激光制备的单壁碳纳米管的 Raman 光谱比较,脉冲 CO₂ 激光

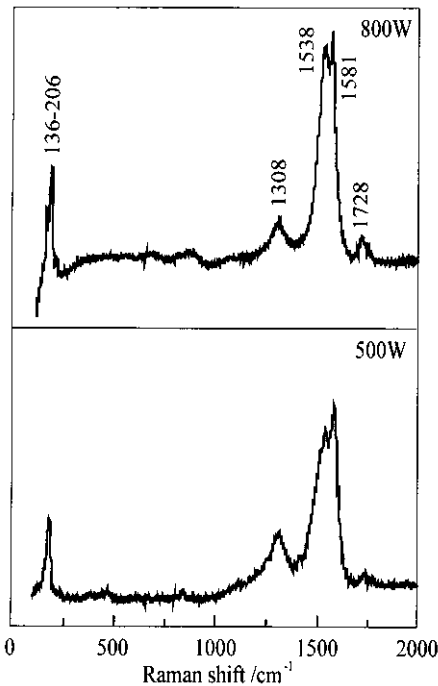


图 3 两种 CO₂ 激光功率下制备的含单壁碳纳米管碳灰的 Raman 光谱。Raman 激发光波长为 632.8 nm

Fig. 3 Raman spectra of the carbon soot containing SWNTs synthesized by CO₂ continuous laser ablation with laser power of 500 and 800 W and Raman excitation wavelength of 632.8 nm

制备的单壁碳纳米管 Raman 光谱的两个强峰位于 1591 cm⁻¹ 和 1569 cm⁻¹ 处,可见虽然都是使用 CO₂ 激光,脉冲的和连续的都能制备单壁碳纳米管,但由于它们与石墨作用的机理不同,脉冲激光是依靠瞬间的高能量密度激光对靶的轰击,而连续激光是依靠激光能量的时间累积效应与靶作用,所制备出来的单壁碳纳米管,在结构上有可能存在差异,其机理还需深入研究。

图 3 中位于 1308 cm⁻¹ 处的峰是标志无定形碳结构的 Raman 峰,比较在 800 W 和 500 W 下产生的单壁碳纳米管样品,位于 1308 cm⁻¹ 处的峰与位于 1581 cm⁻¹ 峰的相对强度有明显差别,在低功率下产生的单壁碳纳米管样品的 1308 cm⁻¹ 峰强度较高,1581 cm⁻¹ 峰的强度较低,说明功率较低所制备的样品非碳管的其他碳杂质较多,导致单壁碳纳米管产率减小,这与前面电镜分析的结果是一致的。

在 Raman 谱的低频段(130~230 cm⁻¹)的几个峰是单壁碳纳米管所特有的径向呼吸模,在石墨和多壁碳纳米管中不存在与之对应的振动模,理论计算表明单壁碳纳米管径向呼吸模对应的频率反比于单壁碳纳米管的直径^[7],所以从 Raman 径向呼吸模的频率可得到单壁碳纳米管的直径,计算得到 1.1~1.6 nm 直径的单壁碳纳米管,其对应的径向呼吸模频率在 206~136 cm⁻¹。图 4 比较了在几种不同的激光功率下所制备的样品的径向呼吸模 Raman 峰的位置和强度。

首先,所有的激光功率样品,在 206~136 cm⁻¹ 范围内都有一个宽峰,它表明了从 1.1~1.6 nm 直径的单壁碳纳米管的存在,特别在 187~156 cm⁻¹ 频率范围内的 Raman 峰较明显,它对应于 1.2~1.5 nm 直径的单壁碳纳米管。由于 Raman 峰的强度与每种管径碳管的数量有关,可从图中得出连续 CO₂ 激光制备的单壁碳纳米管的直径在 1.2~1.5 nm 的较多。其次,在不同激光功率下制备的样品,其径向呼吸模 Raman 峰强度不同,高功率制备的强度较大,较低功率制备的强度较小,这说明高功率制备的样品单壁碳纳米管的产率较大;再比较不同激光功率下所制备的碳纳米管样品的拉曼模,发现较低激光功率下所制备的碳管的 Raman 峰频率范围较窄,而在高功率下制备的频率范围较宽,即在所研究范围内激光功率愈高,制备所得到的较大直径的单壁碳纳米管愈多,例如在图 4 中,500 W 激光功率下制备的单壁碳纳米管,以 1.2~1.4 nm 直径的管子居多(相应于 190~160 cm⁻¹ 的 Raman 峰);1.4

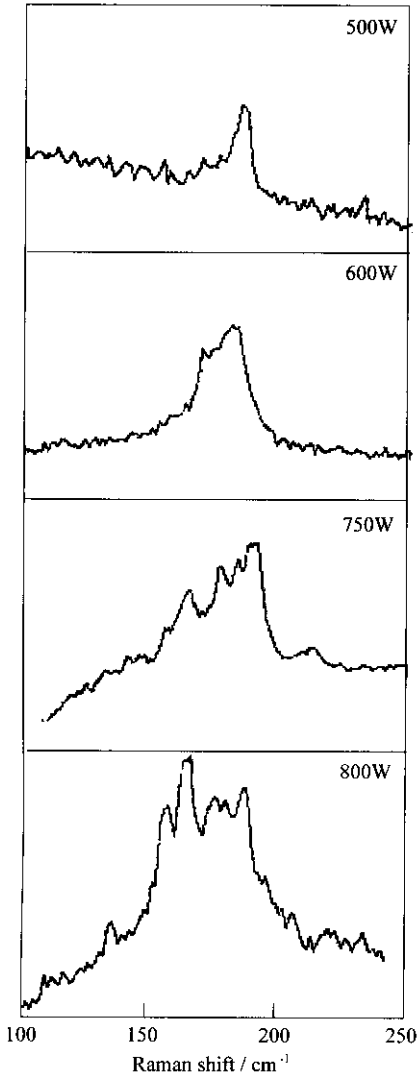


图4 在几种不同激光功率下制备的样品的 Raman 径向呼吸模

Fig.4 Raman radial breathing modes of SWNTs produced in different CO₂ laser power

~1.6 nm 直径(相应于频率 160~136 cm⁻¹ 的 Raman 峰)的管子几乎没有;但随着激光功率的增加,160~136 cm⁻¹ 的 Raman 峰强度明显增大,1.4~1.6 nm 直径的单壁碳纳米管明显增多,因而在 CO₂ 连续激光制备法中,用较高功率的激光可制备出平均直径较大的单壁碳纳米管。另外,从不同激光功率下制备的单壁碳纳米管的径向呼吸模强度可

看出,激光功率对 190~160 cm⁻¹ 的 Raman 峰强度影响较小,而对 160~136 cm⁻¹ 的 Raman 峰强度影响较大;因此可认为,激光功率对较大直径(1.4~1.6 nm)的单壁碳纳米管的生长影响较大,而对较小直径(1.2~1.4 nm)的单壁碳纳米管的生长影响较小。

参 考 文 献

- 1 Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas *et al.*. A nanotube-based field-emission flat panel display [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(22):2912~2913
- 2 C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu *et al.*. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature [J]. *Science*, 1999, **286**(5442):1127~1129
- 3 Shen Zenmin, Zhao Donglin. Study of the microwave absorbing paoperty of composite material containing carbon nanotubes with Ni coating [J]. *New Carbon Materials*, 2001, **16**(1):1~3
沈曾民,赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. *新型碳材料*, 2001, **16**(1):1~3
- 4 S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. *Nature*, 1993, **363**(6430):603~605
- 5 A. M. Cassell, J. A. Raymakers, Jing Kong *et al.*. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**:6484~6492
- 6 M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima. Single-wall carbon nanotubes; a high yield of tubes through laser ablation of a crude-tube target [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **336**(16):196~200
- 7 A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow *et al.*. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes [J]. *Science*, 1997, **275**(10):187~190
- 8 Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima *et al.*. Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(26):3827~3829
- 9 T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess *et al.*. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**:49~54
- 10 W. K. Maser, A. M. Benito, E. Munoz *et al.*. Production of carbon nanotubes by CO₂-laser evaporation of various carbonaceous feedstock materials [J]. *Nanotechnology*, 2001, **12**:147~151
- 11 F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka *et al.*. Growth dynamics of single-wall carbon nanotubes synthesized by CO₂ laser vaporization [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**:4346~4351
- 12 Peng Lian-mao, Zhang Zao-li, Xue Zeng-quan *et al.*. Stability of sub-nanometer carbon nanotubes [J]. *Physics*, 2001, **30**(6):35~37
彭练矛,张灶利,薛增泉等. 亚纳米碳管的稳定性——碳纳米管到底可以小到多少[J]. *物理*, 2001, **30**(6):35~37