

doi:10.3788/gzxb20134206.0645

两种不同制备方法的多壁碳纳米管光学性质的对比

袁艳红,柯磊,杨党强

(上海电机学院 应用数理研究所,上海 201306)

摘 要:分别采用化学气相沉积法和电弧放电法制备了多壁碳纳米管.利用扫描电镜测量了两种不同方法所制备样品的形貌,并在室温下测量了这两种样品的喇曼光谱、吸收光谱和光致发光光谱.结果显示:电弧法所制的纳米管管径较小,且纳米管相互缠绕明显;两种样品的喇曼光谱中均存在 D 模和 G 模,但化学气相沉积法制备的碳管的结构更完美,石墨化程度和碳管纯度更高;两种样品都在 250 nm 处有一个强的吸收峰,当采用共振激发时,两种样品均在 480 nm 处有带状发射光谱,而用 550 nm 的光激发时,化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管在 820 nm 处具有光致发光,电弧法制备的样品在此波段则无光致发光.

关键词:多壁碳纳米管;化学气相沉积法;电弧放电法;光学性质

中图分类号:O433

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)06-0645-4

Optical Properties Comparison of Two Multiwalled Carbon Nanotubes with Different Growth Techniques

YUAN Yan-hong, KE Lei, YANG Dang-qiang

(Institute of Applied Mathematics and Physics, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) are synthesized by a chemical vapor deposition and an arc discharge, and their configurations are shown by the scanning electron microscope(SEM) graph. The optical properties of the samples were measured by using of Raman spectra, the absorption spectra and fluorescence spectra. The SEM graph shows that the carbon nanotube synthesized by a chemical vapor deposition has less impurities and defects and greater diameter. The absorption spectra confirm that absorption peaks of the two samples are both at 250 nm. The photoluminescence (PL) spectra observed experimentally are variable under different excitation wavelengths. When the wavelength of the excitation light is at 248 nm, an emission band at about 480 nm is observed in the PL spectra to the samples synthesized in the two ways mentioned above and more intensive by the former one; but when the excitations at 550 nm are used the peak located at 820 nm appears only for the sample synthesized by a chemical vapor deposition.

Key words: Multiwalled carbon nanotubes; Chemical vapor deposition; DC arc discharge; Optical properties

0 引言

自 S. Iijima^[1] 1991 年发现碳纳米管以来,碳纳米管一直是科学研究的热点.由于它具有特殊的力学性能、电学性能和光学性能^[2-5],在高强度的复合

材料、纳米材料、微机械、存储材料、电子器件和储氢材料等方面有着广泛的应用前景.目前,通常用电弧放电法^[6]、激光蒸汽法^[7]和有机气体催化热解法(也称催化化学气相沉积法)^[8]来制备碳纳米管.在这些方法中,化学气相沉积法和电弧放电法由于参量易

基金项目:上海市教委科研创新项目(No. 12YZ185)和上海电机学院学科基础建设项目(No. 12XKJC01)资助

第一作者:袁艳红(1966-),女,教授,博士,主要研究方向为纳米材料的光学性质. Email:yuanyh@sdju.edu.cn

收稿日期:2012-11-21;录用日期:2013-01-28

控,且能制备大量离散的、高质量的碳纳米管而被广泛使用.近年来,碳纳米管的光学性质相继被报道^[9-10],但很少有人研究不同制备方法对碳纳米管的光学性能的影响.为此,本文分别采用化学气相沉积法和电弧放电法制备了多壁碳纳米管,利用扫描电镜测量了样品的形貌,在室温下,测量了这两种样品的喇曼光谱、吸收光谱和光致发光光谱,并对这两种样品光学性能的实验结果进行了对比研究,同时对多壁碳纳米管发光的机理进行了分析.

1 碳纳米管的制备

分别采用化学气相沉积法和电弧放电法制备多壁碳纳米管样品.

1.1 化学气相沉积法

用化学气相沉积法制备多壁碳纳米管时,将装有 200 mg 二茂铁(ferrocene)的瓷舟放入石英管中,再将石英管放入程序控制加热炉.在反应前通 Ar 气将管内空气排出,以防止二茂铁被氧化.以 15°C/min 速率使管内温度迅速升至 400°C,使二茂铁升华,然后以 200 mL/min 通入 Ar 气并使管内温度升至 1 200°C.此时再以 10 mL/min 通入 C₂H₄,且继续通入 Ar 气,在 1 200°C 下反应 30 min 后,关掉电源使其自然冷却至室温,最后得到样品.

1.2 电弧放电法

用电弧放电法制备多壁碳纳米管时,将所制煤基炭棒作为阳极夹持在自制的直流等离子体电弧炉内,密封炉盖,抽真空后用 Ar 气和 He 气各冲洗一次,通入 He 气至 0.020 MPa,随后旋进电极起弧放电.放电条件为:电弧电压 40 V,电流 65~75 A,当阳极炭棒消耗 75 mm 后,退电极停止放电,冷却一定时间后,通入空气至常压,打开炉盖收集在剩余的阳棒上“长出的”碳纳米管.

1.3 扫描电镜结果

用 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分别对两种样品的形貌进行测量,其结果如图 1.图 1(a)为化学气相沉积法制备的样品,由 SEM 照片可以看出,该方法制备的材料为管状,但大部分纳米管直径分布不太均匀,且不同的纳米管的直径也不相同.根据 SEM 图,采取随机取样法,取 50 个测试点,测量测试点上纳米管的直径,再对其求平均,得到的结果为 210 nm.图 1(b)为用电弧放电法制备的样品,由 SEM 照片可以看出,所制样品为纳米管,管径较化学气相沉积法制备样品的管径细,大多数纳米管直径约为 50 nm,其纳米管相互缠绕的程度明显.

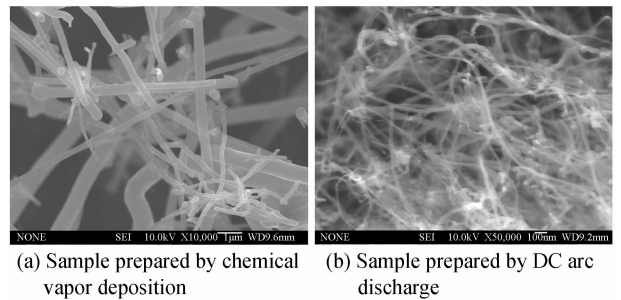


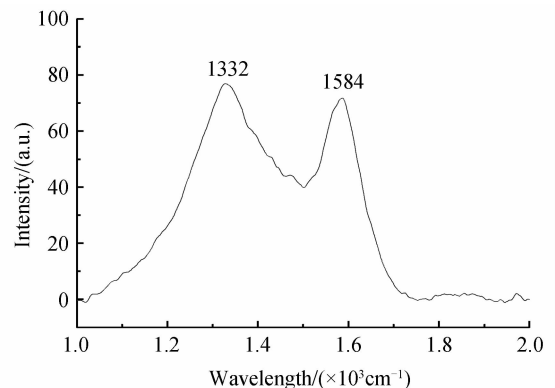
图 1 多壁碳纳米管的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of MWNTs

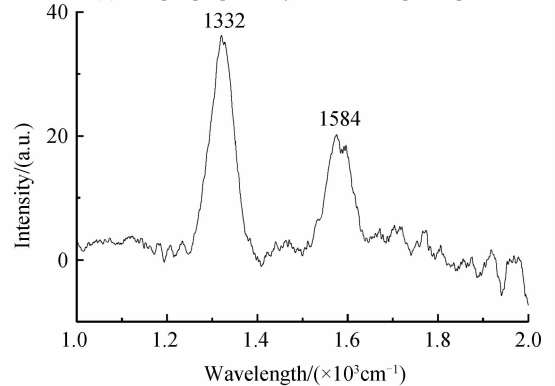
2 碳纳米管的光学特性

2.1 喇曼光谱

用 LabRam HR800 型号的喇曼光谱仪测量了两种多壁碳纳米管样品的喇曼光谱.实验中采用 632.8 nm 的(He-Ne 激光器)激光激发,结果如图 2.图 2(a)为化学气相沉积法制备的样品;图 2(b)为电弧放电法制备的样品.从图 2 可以看出,两种方法制备的样品均在 1 584 cm⁻¹和 1 332 cm⁻¹处附近出现了非常明显的喇曼峰,但对不同的样品,峰的强度不同,且两个峰的比值也不同.1 584 cm⁻¹附近的喇曼峰是 G 模,它是多壁碳纳米管的特征模,由两个 E_{2g}喇曼活性振动模式产生;G 峰指示的是有序的石墨层结构.出现在 1 332 cm⁻¹处的是 D 峰,由喇曼



(a) Sample prepared by chemical vapor deposition



(b) Sample prepared by DC arc discharge

图 2 多壁碳纳米管的喇曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of MWNTs

非活性呼吸振动模式 A_{1g} 造成的,所指示石墨层结构上的缺陷^[11],D 模本来是禁戒的,由于各种无序而被激活,因此 D 模与 G 模的强度比 $a = I_D/I_G$ 常用来描述石墨结构中点缺陷的密集度, a 值越小,表明样品的杂质含量和无序程度越小^[12].从样品的喇曼光谱中可以知道,这两种样品都是多壁碳纳米管,且 D 模比 G 模强,说明多壁碳纳米管含有缺陷.图 2(a)与(b)相比,用化学气相沉积法制备的样品的 a 值小,表明碳管的结构更完美,石墨化程度和碳管纯度更高.

2.2 吸收光谱

用美国 Varian 公司的 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计直接测量了两种多壁碳纳米管样品的反射光谱,然后又转化为吸收光谱,结果如图 3.图 3(a)为化学气相沉积法制备的样品;图 3(b)为电弧放电法制备的样品.从图 3 中可以看出,两种样品均在紫外段有一个较强的吸收峰,吸收峰约在 250 nm 处;但在长波段,两种样品的吸收曲线差别较大.对化学气相沉积法制备的样品,从 600 nm 以上波段是宽的吸收带,而电弧放电法制备的样品在长波段没有吸收峰.用化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管的吸收光谱比电弧放电法制备的多壁碳纳米管的吸收光谱强得多.对于紫外的强吸收峰,它是

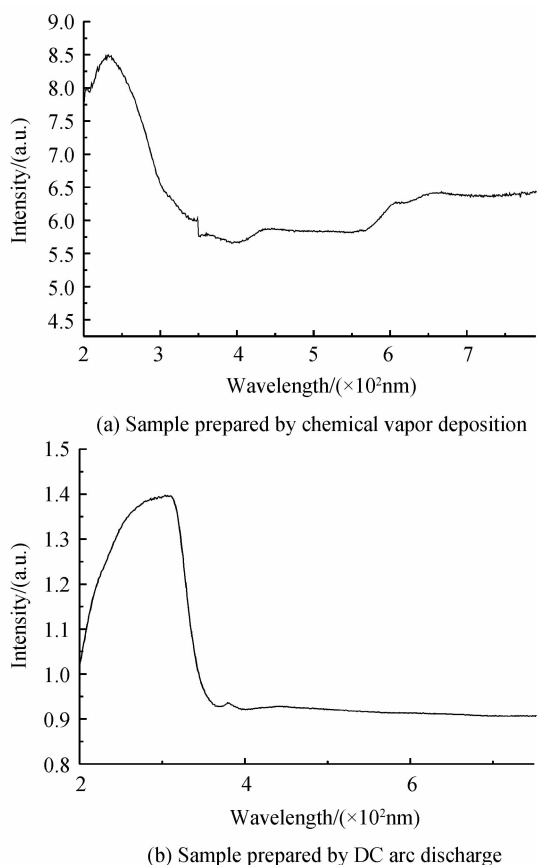


图 3 多壁碳纳米管的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of MWNTs

最外层结构中电子由 π 轨道跃迁至 π^* 轨道所造成的吸收^[13].

2.3 发光光谱

采用美国莱特太平洋公司生产的 SLII-10 型光学参量振荡器激发两种样品,激光器输出波长和输出功率可调,脉宽为 4 ns,重复频率为 10 Hz.采用美国太平洋公司 2000 型光纤光谱仪测量两种样品的荧光光谱.在测量荧光光谱时,可以改变激发光波长.当用 248 nm 波长的光激发多壁碳纳米管时,其荧光光谱的测量结果如图 4 所示,其中曲线(a)是用化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管的光致发光光谱,曲线(b)是用电弧放电法制备的多壁碳纳米管的光致发光光谱.由图 4 可以看出,两种样品的发射光谱都是带状光谱,峰值约在 480 nm 处,而用化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管的发射光谱的光强较强;当用 550 nm 波长的光激发用化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管时,其发射光谱如图 5.发射光谱仍是带状光谱,峰值约在 820 nm 处,发光强度较弱,用电弧放电法制备的多壁碳纳米管的光谱中没有观察到此发光峰.

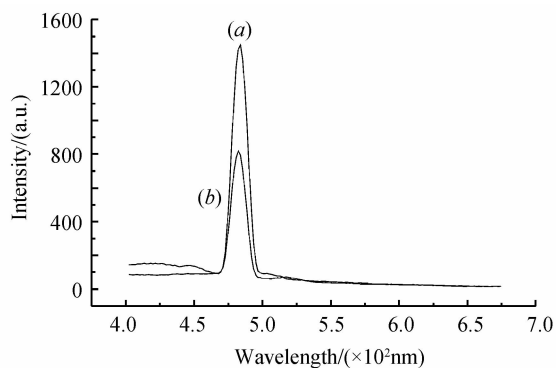


图 4 在 248 nm 激发下多壁碳纳米管的光致发光光谱
Fig. 4 PL spectra from MWNTs excited at 248 nm

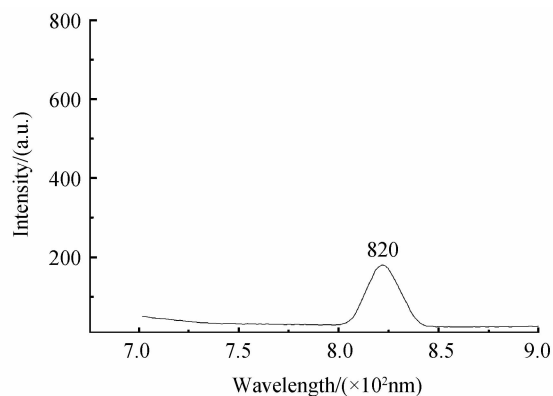


图 5 在 550 nm 激发下用化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管的光致发光光谱

Fig. 5 PL spectrum from MWNTs excited at 550 nm

从图 3 多壁碳纳米管的吸收光谱可知,图 4 中 480 nm 的发射峰可能与多壁碳纳米管最外层结构中电子由 π 轨道跃迁至 π^* 轨道的吸收有关^[14],用

化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管在此处吸收强,对应激发态密度数大,其发射光谱的光强也较强.图5中两种不同的碳纳米管,其光致发光谱有很大的差别.用化学气相沉积法制备的样品,在820 nm有发射峰;但对于电弧法制备的样品,同样的激发方式,在该处没有发现发射峰.首先,从图3(a)的吸收谱中可以看出:用化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管在550 nm处具有一定的吸收,当用550 nm的光激发时,能够产生一定的共振激发,上能级产生粒子数布局,因而在820 nm处产生了发光峰;而图3(b)所示的用电弧放电法制备的多壁碳纳米管的吸收光谱中,在550 nm没有观察到有吸收峰,说明对这种样品,用这一波长的光激发时,不能产生共振激发,上能级难有粒子数布局,因而不能在820 nm处产生光致发光.其次,从图2多壁碳纳米管的喇曼光谱的实验结果中可知,多壁碳纳米管的D模比G模强,说明此多壁碳纳米管含有缺陷,对比两种不同材料的喇曼光谱,电弧法制备的样品的缺陷更大一些.所以820 nm处的发射峰可能与多壁碳纳米管存在的缺陷有关^[15].电弧法制备的碳纳米管缺陷较大,其缺陷处捕获的光能量较大,因而发射的机率越小.另外,电弧法制备的样品,由于纳米管相互缠绕,其分离性较差,团簇、缠绕的碳纳米管也会产生荧光淬灭.以上三种原因,可能是造成电弧法制备的单纳米管没有在820 nm处出现发光峰的原因.

3 结论

1)分别用化学气相沉积法和电弧放电法制备出了多壁碳纳米管.

2)用扫描电镜测量了碳纳米管的形貌.化学气相沉积法制备的材料,纳米管平均直径约为210 nm,管的直径分布不太均匀,且有少量管径较小.用电弧放电法制备的纳米管管径较化学气相沉积法制备的样品管径细,大多数纳米管直径约为50 nm,其纳米管相互缠绕的程度明显.

3)在室温下,分别测量了这两种样品的喇曼光谱.两种方法制备的样品均在 $1\ 584\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 处附近出现了非常明显的喇曼峰,但对不同的样品,峰的强度不同,且两个峰的比值也不同.用化学气相沉积法制备的样品的 a 值小,表明碳管的结构更完美,石墨化程度和碳管纯度更高.

4)两种样品均在紫外250 nm处有一个较强的吸收峰.它是最外层结构中电子由 π 轨道跃迁至 π^* 轨道所造成的吸收.但在长波段,化学气相沉积法制备的样品,从600 nm以上波段是宽的吸收带,而电

弧放电法制备的样品在长波段没有吸收峰.

5)用248 nm波长的光激发两种样品,均在480 nm处出现带状荧光;用550 nm波长的光激发时,化学气相沉积法制备的多壁碳纳米管在820 nm处出现带状荧光,而电弧放电法制备的样品无该荧光峰.

参考文献

- [1] IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56-58.
- [2] MENG Li-jun, XIAO Hua-ping, TANG Chao, *et al.* Formation and thermal stability of compound structure of carbon nanotube and silicon nanowire [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(11): 7781-7786.
孟利军, 肖化平, 唐超, 等. 碳纳米管-硅纳米线复合结构的形成和热稳定性[J]. *物理学报*, 2009, **58**(11): 7781-7786.
- [3] WANG Liu-ding, CHEN Guo-dong, ZHANG Jiao-qi, *et al.* First principles study on field emission properties of carbon nanocone[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(11): 7852-7856.
王六定, 陈国栋, 张教强, 等. 碳纳米锥电子场发射的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2009, **58**(11): 7852-7856.
- [4] MEI Long-wei, ZHANG Zhen-hua, DING Kai-he. Analysis on the stability of the electronic transport properties of single-walled carbon nanotubes[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(3): 1971-1979.
梅龙伟, 张振华, 丁开和. 单壁碳纳米管电子输运特性的稳定性分析[J]. *物理学报*, 2009, **58**(3): 1971-1979.
- [5] YUAN Yan-hong. Study on the mechanism of nonlinear photoluminescence in multiwalled carbon nanotubes[J]. *Journal of Shanghai Dianji University*, 2007, **10**(3): 240-244.
袁艳红. 多壁碳纳米管非线性光致发光机理的研究[J]. *上海电机学院学报*, 2007, **10**(3): 240-244.
- [6] EBBESEN T W, AJAYAN P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1992, **358**(6383): 220-222.
- [7] GUO T, NIKOLAEV P, THESS A. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization[J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, **243**(1-2): 49-54.
- [8] IVANOV V, NAGY J B, LAMBIN P. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method [J]. *Chemical Physics Letters*, 1994, **223**(4): 329-333.
- [9] KIM J Y, KIM M, KIM H M, *et al.* Electrical and optical studies of organic light emitting devices using SWCNTs-polymer nanocomposites[J]. *Optics Materials*, 2002, **21**(1-3): 147-151.
- [10] BRENNAN M E, COLEMAN J N, DRURY A, *et al.* Nonlinear photoluminescence from Van Hove singularities in multiwalled carbon nanotubes[J]. *Optics Letters*, 2003, **28**(4): 266-268.
- [11] KASUYA A, SAKAKI Y, SAITO Y, *et al.* Evidence for size-dependent discrete dispersions in single-wall nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 1997, **78**(23): 4434-4437.
- [12] DRESSEHAUS M S, DRESSELHAUS G, SAITO R. Physical properties of carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 1995, **33**(7): 883-889.
- [13] PICHLER T, KNUPFER M, GOLDEN M S, *et al.* Localized and delocalized electronic states in single-wall carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 1998, **80**(21): 4729-4732.
- [14] YUAN Yan-hong, MIAO Run-cai, HOU Xun. Photoluminescence of multiwalled carbon nanotubes excited by light of different wavelength[J]. *Chinese Physics*, 2006, **15**(11): 2761-2764.
- [15] RIGGS J E, GUO Z, CARROLL D L, *et al.* Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2000, **122**(24): 5879-5880.