

以纳米碳管为媒介生长的 纳米石英晶须的微结构*

张孝彬^{1,2} 张泽² 齐仲甫¹ 李文铸¹ 俞大鹏³

(1. 浙江大学 2. 中国科学院凝聚态物理中心北京电镜室 3. 北京大学)

摘 要 应用电子显微技术,研究了以纳米碳管为媒介生长的 SiO₂ 晶须的形貌及其微结构特征,这些晶须为六角结构的 α -SiO₂,直径为数十纳米,长度可达 100 μ m 以上,生长方向一般为 [11-20] 方向,且在棱面方向上存在互成 120° 的面缺陷。

关键词 纳米碳管 石英晶须 电子显微分析

分类号 O784

MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF NANO-SIZE QUARTZ WHISKER GROWN WITH CARBON NANOTUBE

ZHANG Xiaobin^{1,2**} ZHANG Ze² QI Zhongfu¹ LI Wenzhu¹ YU Dapeng³

(1. Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027

2. Beijing Lab. of EM, The Chinese Academy of Science 3. Peking University)

ABSTRACT SiO₂ whiskers with diameter from a few to a few tens of nanometers and length up to 100 μ m have been produced from SiO₂ through a reaction with carbon nanotubes as reaction medium. Morphological and structural aspects and element composition of these as-grown SiO₂ whiskers were investigated by means of transmission electron microscopy (TEM), X ray energy dispersive spectrometer (EDS) and electron energy loss spectrometer (EELS). The results showed that these nano-whiskers grew rather straight and with a uniform diameter for single whiskers, though sometimes they have branches. Tilting series of electron diffraction patterns (EDPs) of the whiskers have revealed that they are single crystals with a simple hexagonal structure and its lattice parameters fit to that of α -SiO₂ very well. There are some plane defects in these as-grown whiskers, which parallel to the prismatic planes of the hexagonal structure and form an angle of 120° to each other.

* 国家自然科学基金资助项目 59872030 和浙江省自然科学基金资助项目 9-597004.

1997 年 12 月 4 日收到初稿; 1999 年 1 月 11 日收到修改稿.

本文联系人: 张孝彬, 杭州市 310027, 浙江大学材料科学与工程学系

** To whom correspondence should be addressed

KEY WORDS carbon nanotube, quartz whisker, electron microscopy

以纳米碳管为反应媒介制备直径为纳米量级的晶须和纤维材料,是近年来国内外颇为关注的一项纳米碳管新应用.各国学者已成功用此法制备了 SiC、TiC、Si₃N₄ 和 GaN 等碳化物和氮化物纳米棒(carbide nanorod, nitride nanorod)^[1~3].本文在用纳米碳管生长金刚石晶须的实验中,发现一种未知晶须,经 SEM、TEM、EDS 及 EELS 等方法表征,确认为六角结构的石英晶须,研究了它的形貌及微结构特征.

实 验 晶须的制备是在可通气的石英管式炉内进行的.将反应物置于炉体中央的几个石英器皿内,分别为拌有金刚石粉(原计划作为晶种以生长金刚石晶须)的纳米碳管、石墨粉或空置.在另一铁皮容器内灌以少量蒸馏水以提供水蒸气,并在氢气氛下进行联合反应(1200K, 3~4d).实验所用纳米碳管由电弧放电法制成,采样后先经 TEM 观察以确认有较高的纳米碳管含量.对反应产物用剑桥 S600 扫描电镜观察了二次电子像,用 Philips EM420(100kV) 透射电镜进行了常规考察和电子衍射实验,确定了它的倒空间;采用 EDS(EDAX 9100) 和 EELS(Philips CM200 FEG 所附) 技术分析其元素组成;并用高分辨电镜(JEOL 2010, 200kV) 研究其缺陷特征.

结果与讨论 对反应产物用 SEM 普查,在置有纳米碳管的器皿内发现许多未知晶须(图 1a),直径数十纳米,长度 100 μ m 以上;在装有石墨粉的容器内,仅可见一、二根此类晶须,而在空置的器皿中未见任何晶须.重复上述实验所得结果类同,预示纳米碳管可能在这种晶须的成核及生长过程中起了重要作用.由这种晶须的 TEM 像可见它们多为直型棒状,有时也可沿折线或分支生长(图 1b).由于样品量少及反应物内含有碳管和石墨等物, XRD 分析未能给出最后结果. EDS 分析显示,该晶须在 $Z \geq 11$ 的范围内仅含 Si 元素; TEM 系列倾电子衍射实验及其倒空间分析(图 2) 确定它系简单六方结构,单胞参数为 $a=0.49\text{nm}$, $c=0.54\text{nm}$ ($c/a \approx 1.1$),与六角结构的 α -SiO₂ 参数相符;衍射斑的拉长,预示晶须内存在面缺陷.复合电子衍射谱中各带轴夹角的实验值与按 α -SiO₂ 结构计算的理论值符合得很好(表 1).电子能量损失谱分析证实该晶须除含硅外尚含氧元素,从而确认了它确系六角结构的 α -SiO₂ 纳米晶须.起始的反应物中并不含硅,硅元素应来自装载反应物的石英容器(也可能同时来自石英管).重复实验证实,容器壁因受高温和混合反应气氛的共同作用而呈侵蚀状,表面变得粗糙且有部分细小碎片剥落在容器中参与了反应.虽然这种晶须的生长机理至今尚不十分清楚,但它显然不同于 VLS 模式,因为在反应物中并未引入金属催化剂,电镜观察也证实绝大多数晶须的端部不存在作为液滴的金属催化剂颗粒;此外,以纳米碳管为媒介生长的晶须,文献报道的 SiC、TiC、Si₃N₄ 和 GaN 纳米棒及本文所述的纳米石英晶须,其直径往往比 VLS 及 VS 机制生长的晶须小得多(一般在数纳米至数十纳米),与纳米碳管

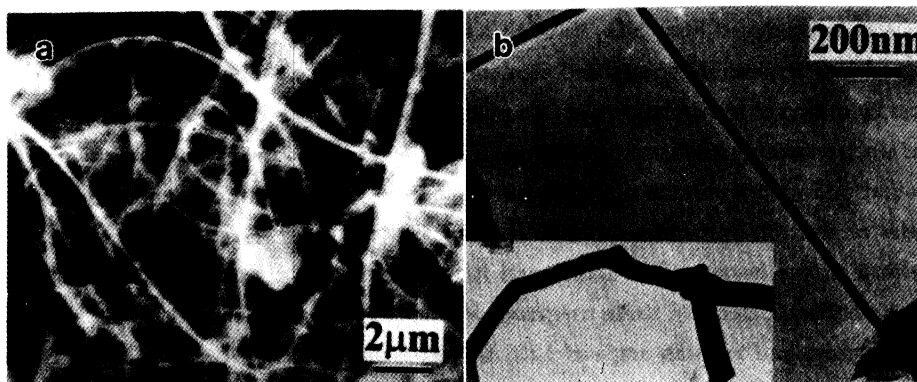


图 1 未知晶须的 SEM 总体形貌 (a) 及 TEM 像 (b)

Fig.1 SEM general view (a) and TEM micrograph (b) for unknown whiskers

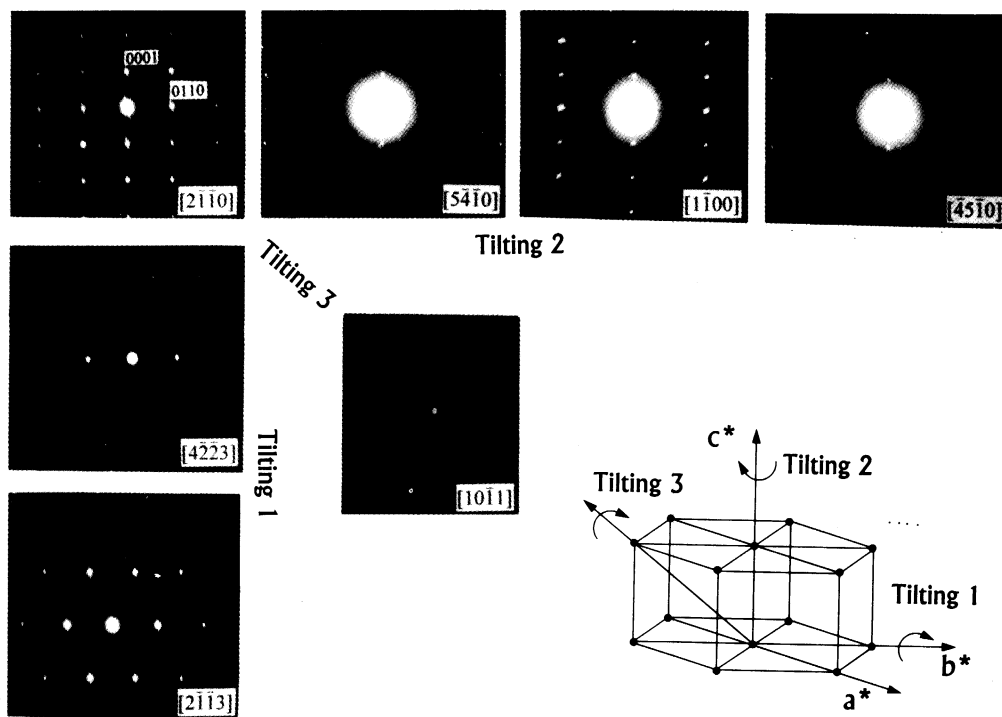


图 2 晶须的系列倾电子衍射谱

Fig.2 A tilting series of electron diffraction for unknown whiskers

直径相仿或稍大，因而不能不考虑纳米碳管在其生长中所起的作用。国际学术界不少学者认为此类晶须在纳米碳管各段成核长大，并把这一过程称之为“约束反应” (confined reaction)^[1~3]。文献未有观察到“约束反应”所长的特殊碳管的报道；同时，本文在对此类晶须的大量电镜观察中，也未能发现这种特殊碳管的存在，因而“约束反应”的说法尚待进一步的实验证实。

纳米石英晶须的 TEM 观察表明，晶须内除明显存在的一些面缺陷外，位错等其它缺陷较少。面缺陷的存在导致电子衍射谱中衍射斑的拉长，这一现象在 [2-1-10] 带轴衍射谱 (图 2a) 中是显而易见的。图 3 为该晶须 [0001] 带轴的典型高分辨像，各原子列沿电子束方向的投影呈正六边形排列，而晶须的轴向为 [11-20]；经磁转角校正后的电子衍射图也证实，这种晶须多沿此方向生长。晶须内的面缺陷在图 3 中也清晰可辨，这与

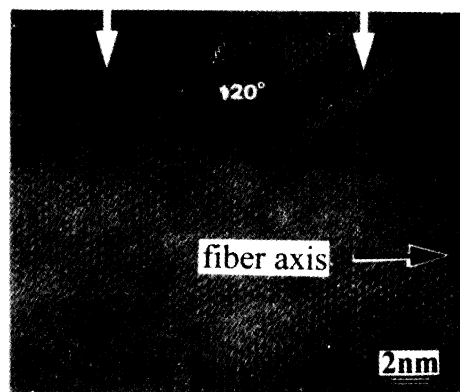


图 3 晶须 [0001] 带轴高分辨像 (晶须边缘)

Fig.3 HREM micrograph of [0001] zone axis

表 1 带轴间夹角的实验值 φ_{exp} 与计算值 φ_{cal} Table 1 Experimental angles φ_{exp} between zone axes $[u_1v_1w_1]$ and $[u_2v_2w_2]$ compared to calculated ones φ_{cal}

| | | | | | | |
|------------------------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|
| $[u_1v_1w_1]$ | [2-1-10] | [5-4-10] | [1-100] | [2-1-10] | [4-2-23] | [2-1-10] |
| $[u_2v_2w_2]$ | [5-4-10] | [1-100] | [4-510] | [4-2-23] | [2-1-13] | [10-1-1] |
| φ_{exp} | 18.5 | 10.8 | 11.0 | 27.9 | 19.7 | 41.2 |
| φ_{cal} | 19.1 | 10.9 | 10.9 | 28.8 | 18.9 | 43.0 |

电子衍射实验结果相符; 这些面缺陷之间呈 120° 角排列, 缺陷面在平行于 c 轴的棱面上. 堆垛层错是晶须中最常见的一种面缺陷, 这种互成规则的 120° 的棱面缺陷并不多见, 可能与其生长过程有关. 此外, 这种晶须对电子束的辐照相当敏感, 在拍摄高分辨像的区域, 晶须从两侧向内逐步出现非晶化.

参 考 文 献

- 1 H.Dai, E.W.Wong, Y.Z.Lu, S.Fan, C.M.Lieber, Nature, **375**, 769(1995)
- 2 W.Han, S.Fan, Q.Li, Y.Hu, Science, **277**(29), 1287(1997)
- 3 W.Han, S.Fan, W.Liang, B.Gu, D.Yu, Chem.Phys.Lett., **265**, 374(1997)