

# 巴基葱的微观形态与电学特性研究\*

刘虹雯 刘赛锦 侯士敏 刘惟敏 薛增泉 吴锦雷

(北京大学电子学系 北京 100871)

施祖进 顾镇南

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(2000 年 3 月 10 日收到, 2000 年 7 月 24 日收到修改稿)

介绍了巴基葱的一种制备方法, 用扫描探针显微镜 (SPM) 观测了巴基葱的微观形态, 发现巴基葱存在两种形状的聚合物: “熊掌”形和“葫芦”形, 它们的轴向呈现较严格的一致, 存在成串排列的巴基葱聚合物, 探讨了这些现象产生的原因, 并在大气室温下测定了巴基葱的电学特性, 它表现为半导体特性.

关键词: 巴基葱, SPM,  $I-V$  特性

PACC: 7280R, 7320D

## 1 引 言

自从 Kroto 等发现  $C_{60}$ <sup>[1]</sup>, Iijima 等人从碳灰中观察到碳纳米管<sup>[2]</sup>以来, 富勒烯的家族日益增大. Iijima 等首先在用碳黑的电弧真空蒸积法的生成物中, 用高分辨电镜观察到了类洋葱结构的石墨颗粒<sup>[3]</sup>, 称其为巴基葱, 此后, 许多人对巴基葱进行了研究. 但大多数停留在制备和结构分析上. 一般富勒烯类材料是由高温的碳蒸气, 如利用脉冲激光加热<sup>[1]</sup>、电弧法<sup>[4]</sup>和高频诱导加热<sup>[5]</sup>等办法得到的产物中获得. Ugarte 在 TEM 实验中用强电子束辐照碳灰颗粒也制备了巴基葱<sup>[6]</sup>, 并观察到巴基葱的生长过程. 巴基葱是由石墨片构成的多层类球体, 层与层的间距根据制备材料与条件的不同有 0.206nm (符合金刚石 (111) 面晶格参数) 和 0.335nm (符合石墨 (001) 面的层与层间距)<sup>[7]</sup>. 巴基葱是可以经过一定工艺制备条件获得的纳米粒子, 在单电子器件的研究方面是有应用潜力的, 以往对巴基葱的研究一般都是在真空下进行的. 本文介绍了巴基葱的一种制备方法, 在大气室温下获得了扫描探针显微镜 (SPM) 的扫描图像, 对巴基葱的微观形态作了分析, 并研究了巴基葱的电学特性.

## 2 实验过程

我们利用直流弧光放电法制备巴基葱<sup>[8]</sup>. 在直径 6mm、长 300mm 光谱纯的石墨棒上钻一直径 3mm、深 70mm 的洞, 填充摩尔比为 3:10 的石墨和  $YNi_2$  粉末, 将其作为阳极. 阴极是有一尖端的直径为 10mm 的石墨棒, 尖端指向阳极以尽量减少阴极的沉积. 在压强约为  $7 \times 10^4$  Pa 的氩气中, 阴、阳极间通约为 40A 的电流产生弧光放电. 在放电过程中, 用连续驱动阳极的方法保持电极间的距离约为 5mm. 弧光放电结束后, 在样品室内壁上收集产物, 其中主要包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、巴基葱以及无定形碳灰等. 巴基葱的提纯过程如下: 将 200mg 原产物在大气中加热至 350℃ 保持 2h, 然后将剩余物在体积比为 36% 的盐酸中泡一天, 再进行离心分离, 将分离后的沉淀物用去离子水清洗 3 次后, 超声分散在 200mL 的 2% 的氯化苯甲铵溶液中, 在真空中用直径为  $12\mu\text{m}$  的多孔聚四氟乙烯 (PTFE) 膜将其过滤. 分散和过滤重复两次. 将得到的滤液再用直径为  $12\mu\text{m}$  的过滤膜在真空中过滤, 就得到巴基葱. 最后将巴基葱超声分散在无水乙醇中制成巴基葱的胶体溶液.

将这种胶体溶液超声后, 用酒精稀释, 滴在高定向石墨 (HOPG) 表面, 溶液会延展在石墨的整个表面, 放在白炽灯下烘干, 用以上方法制备了 3 个样品

\* 国家自然科学基金 (批准号 69890221, 69701001) 和教育部高等学校骨干教师资助计划资助的课题.

(分别为 1<sup>#</sup> 2<sup>#</sup> 3<sup>#</sup>),利用原子力显微镜(AFM)观察其形态.工作模式为半接触模式(tapping mode).

用真空蒸积的方法,在云母表面蒸积表面平整的金(111)面薄膜<sup>[9]</sup>,在金表面滴一滴经过超声处理的巴基葱胶体溶液,白炽灯下烘干,作为 4<sup>#</sup> 样品.利用扫描隧道显微镜(STM)研究其电学特性.工作模式为恒流模式,针尖是通过 NaOH 腐蚀钨丝制备的.

所用扫描探针显微镜(SPM)包括 AFM 和 STM)为俄罗斯 NT-MDT 公司生产,型号为 P47-SPM,在大气室温下工作.

### 3 结果和讨论

用同一巴基葱胶体溶液制备了 3 个样品,用 AFM(tapping mode)分别测试,其中测试 1<sup>#</sup>与 2<sup>#</sup>样品的探针共振频率为 484.2kHz,测试 3<sup>#</sup>样品的探针共振频率为 277.7kHz.

从图 1 可以看出,巴基葱表现有两种凝聚状态,一种是呈熊掌形,1<sup>#</sup>样品巴基葱聚合成“脚掌”和五个“脚趾”形状,整体尺寸最大为 200nm,最大的“脚趾”尺寸为 100nm,奇妙的是对每个聚合体而言,各个“脚趾”在整体中的相对位置和比例都是相同的,正如大大小小的“熊掌”分布在基底表面;另一种形状是双球连接成葫芦形,如图 2 2<sup>#</sup>样品聚合体的双球一小一大,连接处为葫芦腰,图 2 中“葫芦”的小球和大球直径比分布如图 4(选择 15 个巴基葱聚合体统计),平均直径比为 74%. 3<sup>#</sup>样品的聚合体小些,但尺寸分布均匀,轴长尺寸约 40—50nm,见图 3 (a)(b).由于每个样品中巴基葱个体形状相似,大

小不一,而每个个体上各部分结构占整体的比例一致,说明这种形状的差别可能是在弧光放电的过程中产生的,分子的成键方式有待进一步研究.

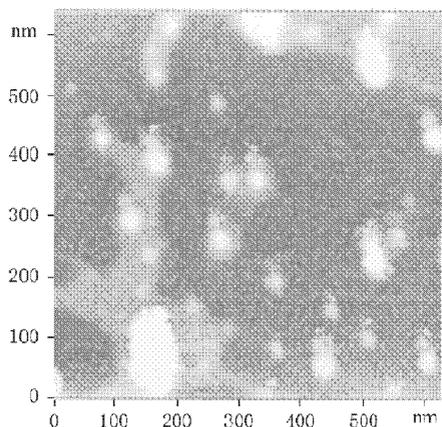
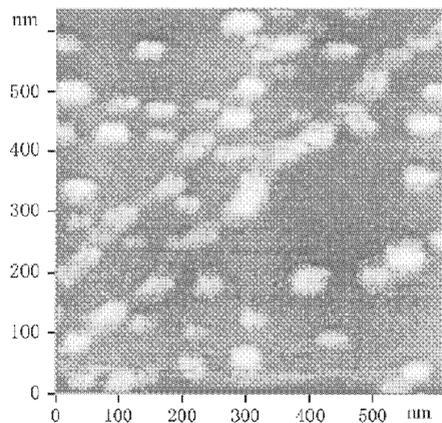
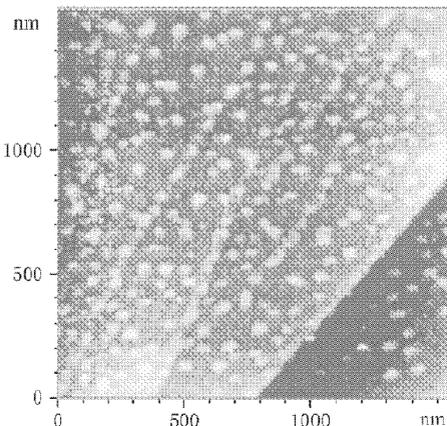


图 2 2<sup>#</sup>样品“葫芦”形巴基葱聚合体形貌



(a)



(b)

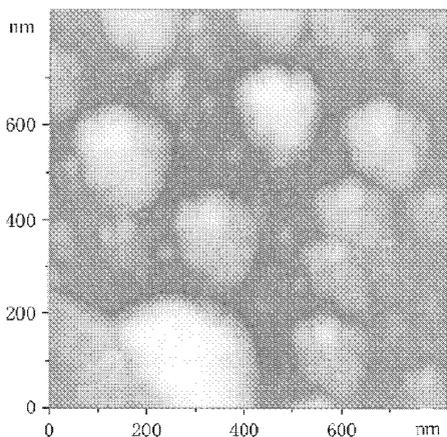


图 1 1<sup>#</sup>样品“熊掌”形巴基葱聚合体形貌

图 3 3<sup>#</sup>样品“葫芦”形巴基葱聚合体形貌

尽管三个样品的巴基葱聚合体具有两种不同的形状,但却有个共同的特点,即它们的轴线取向保持较严格的一致.图5为图2中的巴基葱聚合体的轴线方向(指大球指向小球的球心连线的矢量方向)与 $x$ 轴(水平方向向左)的角度分布图表(选择15个巴基葱聚合体统计),角度平均为 $75.0^\circ$ .另外,在较大尺度范围内可观察到大量巴基葱排列成串的现象(见图3b).在HOPG的台阶上,通过改变明暗对比度,也可观察到台阶之上有一串巴基葱,因此可以设想其他成串的巴基葱也是由于下面存在着台阶,只是台阶高度较小(比如只有零点几到几个纳米),虽然在大尺度内SPM无法分辨台阶的存在,却改变了巴基葱的分布状态.

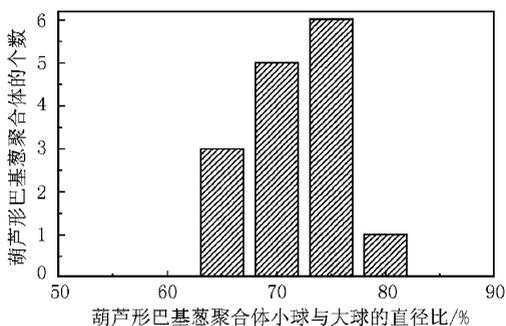


图4 图2中巴基葱聚合体的小球和大球直径百分比分布

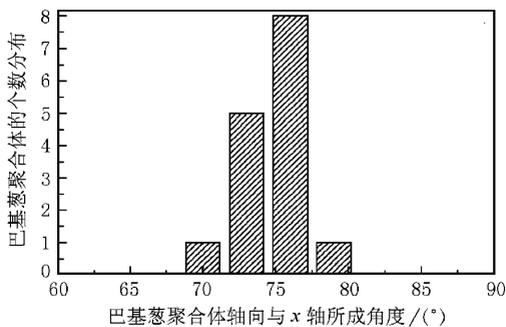


图5 图2中巴基葱聚合体的轴向分布

1#样品和2#、3#样品之所以有形状上的差异,我们认为这是由于它们产生的条件不同(比如产生于弧光放电的不同阶段——放电初期、中期和末期的各个阶段,或由于电流、温度梯度和阴极状态的不同)而导致生成物的形态不同,而不同质量的巴基葱在胶体溶液中又自然地分离,停留在各自的层内.

由于巴基葱是可以通过一定的工艺制备条件获得的纳米球,它的直径可以控制,因此作为单电子器件中电极间的小岛是很有潜力的,以往对巴基葱的电学特性研究一般是在真空下进行,本文利用STM研究了巴基葱在大气室温下的电学特性.

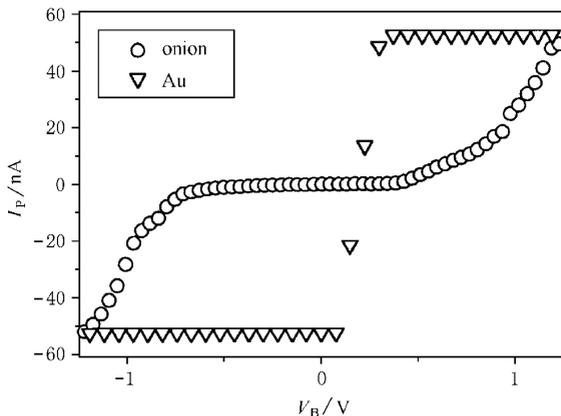


图6 金和巴基葱的 $I-V$ 曲线

纯净的金表面可以在大气室温下较容易地得到形貌像,并得到单一重复的 $I-V$ 曲线,表现为典型的金属性;而滴上巴基葱的金表面在大气室温下则不易成像,或只能观察到巴基葱的碎片,在经过多次实验后,在小的隧穿电流 $I_P=0.107nA$ 、小的偏压 $V_B=-1.005V$ 的条件下,观察到巴基葱像,它们存在于金的晶界之间.以针尖和金作为电极,测定巴基葱的 $I-V$ 曲线,表明巴基葱的电学特性为典型的半导体特性,见图6.

## 4 结 论

巴基葱作为可以通过一定工艺制备条件获得的纳米颗粒,在单电子器件的研究中具有很大潜力.本文介绍了一种用直流弧光放电制备巴基葱的方法,在大气室温下用SPM观测了巴基葱的微观形态,发现个体巴基葱聚合体存在两种形状:“熊掌”形和“葫芦”形.它们的轴向呈现较严格的一致,存在成串的巴基葱聚合体.本文探讨了产生这些现象的原因,之所以会成串是因为HOPG表面台阶的存在.在大气室温下组装单电子器件是未来单电子器件发展的必然趋势,在本文中,在大气室温下测定了巴基葱在金(111)表面的电学特性,表明巴基葱为半导体特性.

- [ 1 ] H. W. Kroto J. R. Heath *et al.* , *Nature* **318** ( 1985 ) , 162.      [ 6 ] D. Ugarte , *Nature* **359** ( 1992 ) , 707.
- [ 2 ] S. Iijima , *Nature* **354** ( 1991 ) , 56.      [ 7 ] Vladimir L. Kuznetsov , Andrey L. Chuvilin *et al.* , *Chemical Physica Letters* **222** ( 1994 ) , 343.
- [ 3 ] S. Iijima *J. Cryst. Growth* **50** ( 1980 ) , 675.
- [ 4 ] W. Kratschmer L. D. Lamb *et al.* , *Nature* **347** ( 1990 ) , 354.      [ 8 ] Z. J. Shi , Y. F. Lian , F. H. Liao *et al.* , *Solid State Communications* **111** ( 1999 ) , 35.
- [ 5 ] H. Kroto *et al.* , Special issue on fullerenes , *Carbon* **30** , No. 8 ( 1992 ).      [ 9 ] J. A. Derose , T. Thundat *et al.* , *Surf. Sci.* **256** ( 1991 ) , 102.

## STUDY OF THE MICROMORPHOLOGY AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF ONION-LIKE GRAPHITIC PARTICLES \*

LIU HONG-WEN LIU SAI-JIN HOU SHI-MIN LIU WEI-MIN XUE ZENG-QUAN WU JIN-LEI

( *Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China* )

SHI ZU-JIN GU ZHEN-NAN

( *College of Chemistry and Molecular Engineer , Peking University , Beijing 100871 , China* )

( Received 10 March 2000 ; revised manuscript received 24 July 2000 )

### ABSTRACT

A method to prepare onion-like graphitic particles was reported. Using a scanning probe microscope ( SPM ) , we observed two micromorphology forms of as-prepared particles. Some of them are like bear sole , while the others resemble to calabash. All the particles arranged with axes tropism keeping in rigorous conformity , and some of them as strings. The causes , leading to the observed phenomena , were discussed. The electrical characteristics of the particles were measured at room temperature in ambient conditions and showed characteristic of semiconductor.

**Keywords** : onion-like graphitic particles , SPM , *I-V* characteristics

**PACC** : 7280R , 7320D

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 69890221 , 69701001 ) and by the Foundation for University Key Teacher by the Ministry of Education.