

外加电场作用下碳纳米管结构稳定性及 结构修饰研究*

夏明霞^{1)†} 颜 宁¹⁾ 李红星¹⁾ 宁乃东¹⁾ 蔺西伟²⁾ 谢 中³⁾

1) 湖南大学微纳技术研究中心, 长沙 410082)

2) Intel Corporation M/S RA3-402, 2501 NW 229th Av. Hillsboro, Oregon 97124, USA)

3) 湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

(2006 年 3 月 31 日收到, 2006 年 4 月 23 日收到修改稿)

利用外加电场的方法, 对多壁碳纳米管的结构稳定性进行了研究. 结果表明当场强达到 30 V/nm 时, 碳纳米管端部的结构失稳, 端部碳原子间的 π 键被打开, 外部原子开始进入到碳纳米管的结构中. 利用电子显微镜作为纳米加工仪器, 通过外加电场的方法在多壁碳纳米管的端部制备了非晶态碳纳米线, 形成碳纳米管-纳米线复合结构. 碳纳米管和纳米线结合处的 σ 键作为绝缘界面, 形成了电子运输的势垒.

关键词: 碳纳米管, 纳米线, 结构稳定性, 原位生长

PACC: 0660E, 0780, 2852F, 5225F

1. 引 言

纳米材料是 20 世纪 90 年代材料学和物理学的重要发现, 将在制造纳米电子器件方面有重要应用, 是当前物理、化学和材料等多个领域的研究热点^[1-5]. 由于纳米材料特殊的形状和尺寸, 纳米材料对外加场的响应会集中在某个或某些部位, 因此比块体材料对外场响应的平均效应要强烈得多, 例如与电极连接的碳纳米管, 其电场主要集中在端部, 端部的强电场导致碳纳米管的场发射电压阈值很低. 纳米材料对外场的这种响应特点使得其具有新异的物理性能, 在电子器件、传感等许多方面具有重要的应用. 纳米材料对外场的这种响应特点对其局域结构的稳定性也具有重要影响. 因此, 作为器件使用的纳米材料, 其性能和稳定性取决于纳米材料本身的结构稳定性. 碳纳米管自发现以来, 关于其物理性能已有过许多研究工作^[6,7]. 但是, 由于在纳米材料表征技术方面还不是十分完善, 外加作用下纳米材料的响应特点、结构稳定性、形变行为及其对物理性能的影响, 特别是结构的稳定性和形变行为的实验研究目前少有报道. 因此, 利用电子显微学方法深入研

究外加场作用下纳米材料结构稳定性、形变行为及其对纳米材料物理性能的影响, 对于了解纳米材料对外场的响应行为、及其对物理性能的作用有很大的意义.

本文利用外加电场研究碳纳米管结构稳定性以及对碳纳米管结构修饰的结果, 经过局部结构修饰后形成的碳纳米管-纳米线结构形成了电子运输的势垒.

2. 实验方法

利用电极放电的方法制备的多壁碳纳米管的长度和直径分别约为 2 μm 和 20 nm. 用导电胶将少许碳纳米管沾在直径约为 30 μm 的金丝尖端, 并用红外灯烘烤. 此金丝作为一个电极安装在 Gatan 公司特殊设计的、可对纳米材料样品施加电场的样品台(型号为 ST1000)上, 在光学显微镜(型号为 Nikon SMZ-2B)下, 仔细调节两个电极之间的距离至 $\sim 50 \mu\text{m}$. 样品台放入电子显微镜后, 在低放大倍数(5×10^3 — 1×10^4 倍)下, 将两极之间的距离调至约 500 nm 左右. 然后, 在两电极之间加上电场, 观察多壁碳纳米管在外加电场作用下的结构稳定性, 同时进行

* 国家自然科学基金(批准号: 60571044)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: sonyaxiaflying@hotmail.com

了结构修饰和电子输运性能等方面的原位研究.

3. 结果和讨论

由于碳纳米管特殊的形状,外加电场的作用在其端部形成强电场,当外加电场达到一定的强度时,会使碳纳米管端部的结构失稳.在一个间距为 d 的平板电极上施加电压 V ,则会在两电极间产生强度为 $E_0 = V/d$ 的均匀电场.如果在长度为 L ,半径为 R 的碳纳米管施加电压 V ,则在其端部产生的电场强度为^[8]

$$E_{ip} = E_0(0.87L/R + 4.5). \quad (1)$$

碳纳米管系石墨片卷曲而成,每个碳原子与最近邻的三个碳原子形成共价键,所以碳原子之间形成不饱和的 π 键.在碳纳米管形成闭合的端部时,会引入一定的畸变,依赖于端部形状的不同,可能使某些碳原子的键角偏离 π 键(120°),形成的共价键介于不饱和的 π 键和饱和的 σ 键之间.如图 1 所示,碳

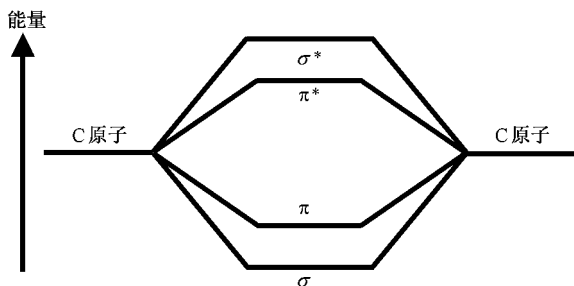


图 1 C 原子及不同键合和反键合情况所对应的能量示意

原子间无论形成 π 键或 σ 键都可以使系统的能量降低,两者的差别只是在能量上有所不同.同样,碳原子间的 π 键或 σ 键,都可以通过施加外部能量的方法使其分解,或者分别形成反键态 π^* 和 σ^* .当碳原子间的键分解或形成反键态时,外部原子就有可能与这些碳原子结合,加入到系统中去.碳纳米管由石墨层卷曲而成,可以认为碳原子间只形成了 π 键.

图 2(a)所示为碳纳米管原始状态的电子显微像,碳纳米管顶端呈封闭状.逐渐增加两个电极之间的电压,并观察碳纳米管的稳定性.实验结果表明,当电压升至 65V 时,碳纳米管顶端失稳,开始有非常细的线状物生成,并迅速生长成为纳米线,如图 2(b)所示.纳米线在生长过程中分解出许多分支,具有典型的分形特征.电子衍射分析证明纳米线为非晶态结构.为了确定所生成的纳米线成分,利用电子能量损失谱仪对其进行了分析,结果表明,碳纳米管顶端纳米线的成分为碳元素,如图 3 所示.由碳纳米管的长度和直径,以及两电极间的距离可以由(1)式估计碳纳米管的电场强度.在电极以外碳纳米管的长度约为 300 nm,端部直径为 15 nm,电极间的距离为 500 nm,在碳纳米管端部产生的电场强度可达到约 30 V/nm.电子能量损失谱的研究表明,碳纳米管的等离子损失峰大约出现在 24 eV 的位置^[9],说明碳纳米管中碳原子形成反键态所需的能量为 24 eV.本文的实验结果证实,当外加电场的作用使碳纳米管端部场强达到约 30 V/nm 时,碳原子之间的共价键将被打开,形成反键态,并与电子能量损失谱仪测量的结果相符合.

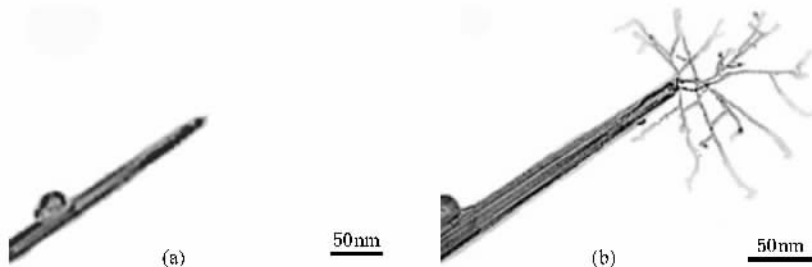


图 2 在碳纳米管端部原位生长碳纳米线 (a)碳纳米管原始状态的电子显微像 (b)碳纳米线在碳纳米管端部形成与生长

碳纳米线的生长特点与碳纳米管端部的电场分布有关,将纳米管顶端看作一个点电荷,则电场呈球面放射状在空间分布,强度与距离的平方成反比.扩散泵通过油蒸发-凝聚的方式带走气体,实现电子显微镜样品室高真空时,会在样品室内残留微量的碳

氢化合物.这些碳氢化合物在电子束的照射下,被极化或离子化,极化的碳氢化合物分子或离子受到纳米管顶端电场的吸引,向纳米碳管顶端运动,并在该处聚集后,沿电场梯度方向排列起来,形成纳米线.以碳纳米管端部为中心,同一球面上具有相同的电

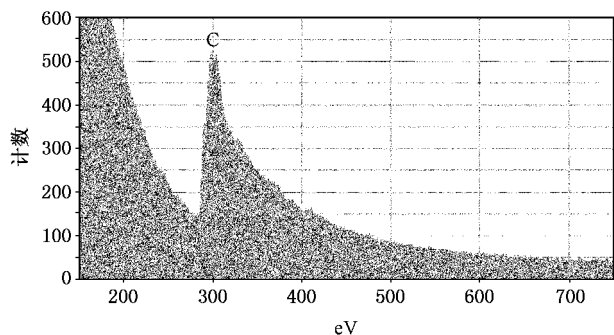


图3 纳米线的电子能量损失谱,表明纳米线的成分是碳

场强度,碳纳米管端部与球面上任意点连接所形成的电势梯度可以认为是相等的,所以在碳纳米管端部周围的空气中存在许多等价的电场梯度方向,碳氢化合物分子或离子沿这些空间方向聚集,并排列成纳米线的概率相等,因此导致许多纳米线的分支出现,形成分形特征.由于纳米线的直径小于碳纳米管的直径,所以碳纳米线端部的电场比碳纳米管端部的电场更强.运用这一结构制作场发射器件^[10],

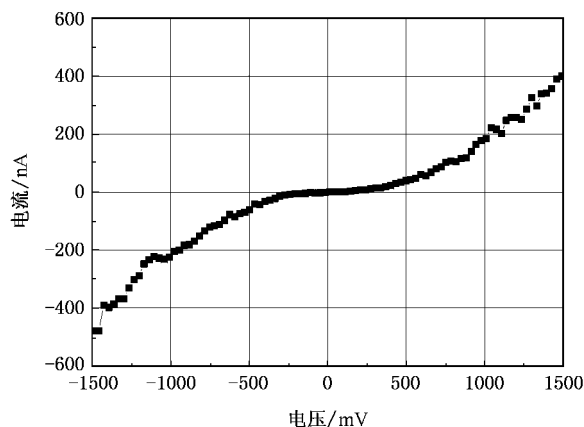


图4 由碳纳米管-纳米线得到的电流-电压特性曲线,电流与电压的非线性关系说明碳纳米管-纳米线结构形成了电子运输的势垒

这些碳纳米线比碳纳米管有更低的阈值电压和更高的亮度,同时也能进一步降低能耗.

为了研究外部碳原子结合到碳纳米管端部形成的碳纳米管-碳纳米线结构的性能,对其进行了电子输运特性的测量.图4为测得的电流-电压特性曲线,电流与电压呈明显的非线性关系,与报道的半导体纳米线的测量结果相似.当电压在 -0.25V 和 0.25V 之间时,测量的电流为零,由此得到碳纳米管-碳纳米线的导通电压为 2.5V .多壁碳纳米管具有导体的性质,实验结果已证明^[11],非晶态碳纳米线中 π 键和 σ 键共存,亦为导体.由于多壁碳纳米管和碳纳米线都是导体,电流与电压间非线性特征产生的原因可能是因为碳纳米线的形成使碳纳米管端部碳原子的不饱和 π 键变成饱和的 σ 键.碳原子的饱和 σ 键具有绝缘体性质,如金刚石.当碳纳米线在碳纳米管顶端形成的同时也产生了一个饱和 σ 键的绝缘界面,实际上就构成了一种新的导体/绝缘界面/导体结构,它具有抑制电流通过的作用^[12].这种经过结构修饰的碳纳米管-碳纳米线复合体在电性能方面具有了新的功能,并可能在纳电子场效应管方面得到应用.

4. 结 论

在外加电场作用下,碳纳米管端部的电场强度达到约 $30\text{V}/\text{nm}$ 的临界值时,碳原子处于反键态,端部的结构失稳.然而任何事物都具有两重性,这种外加电场作用下碳纳米管端部结构的失稳也可以用来对碳纳米管进行原位的结构修饰和改造,用于制作新的碳纳米管-碳纳米线复合结构,形成具有新电学性质的纳米功能材料.通过原位的结构修饰有可能进一步使碳纳米管功能实现多样化、组合化和可控性.

- [1] Wang Z L 2004 *Materials Today* **7** 26
- [2] Cui Y, Lieber C M 2001 *Science* **291** 851
- [3] Erts D, Polyakov B, Lohmus A et al 2003 *Physics of Low-Dimensional Struct.* **3-4** 65
- [4] Wang Y G, Li Q H, Wang T H, Lin X W, David V P, Zhou S X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 133103
- [5] Hahn J, Lieber C M 2004 *Nano Lett.* **4** 51
- [6] Luo J, Peng L M, Xue Z Q, Wu J L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155407
- [7] Cumings J, Zettl A, McCartney M R, Spence J C H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 056804
- [8] Maiti A, Brabec C J, Roland C M, Bernhole J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2468
- [9] He R R, Jin H Z, Zhu J, Yan Y J, Chen X H 1998 *Chem. Phys. Lett.* **298** 170
- [10] Feng P, Wang T H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2249 (in Chinese)
- [丰平、王太宏 2003 物理学报 **52** 2249]

- [11] Tang Y H , Zhang P , Kim P S , Sham , Hu Y F , Sun X H , Wong N B , Fung M K , Zheng Y F , Lee C S , Lee S T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3773
- [12] Lu D , Yan X X , Ding J W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0527 (in Chinese) [陆 地、颜晓线、丁建文 2004 *物理学报* **53** 0527]

Study of structure stability and decoration of carbon nanotube under applied electric field^{*}

Xia Ming-Xia^{1)†} Yan Ning¹⁾ Li Hong-Xing¹⁾ Ning Nai-Dong¹⁾ Lin Xi-Wei²⁾ Xie Zhong³⁾

1) *Micro-Nano Technologies Research Center , Hunan University , Changsha 410082 , China)*

2) *Intel Corporation M/S RA3-402 , 2501 NW 229th Av. Hillsboro , Oregon 97124 , USA)*

3) *Department of Applied Physics ,Hunan University ,Changsha 410082 ,China)*

(Received 31 March 2006 ; revised manuscript received 23 April 2006)

Abstract

Structure stability of multi-walled carbon nanotube under applied electric field has been investigated. The results show that anti-bonding between carbon atoms at the tip of nanotube resulting from the local field strength of $\sim 30\text{V/nm}$ leads to structure instability. Using the electron microscope as the nanolaboratory , we have prepared amorphous carbon nanowires on the tip by incorporation of foreign hydrocarbon under the applied electric field , resulting in the nanotube/nanowire structure. Electric measurement indicates that the nanotube/nanowire structure has rectifying characteristics . Consequently , the applied electric field may have potential applications in structure decoration and device fabrication of carbon nanotubes.

Keywords : carbon nanotube , nanowire , structure stability , in situ growth

PACC : 0660E , 0780 , 2852F , 5225F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60571044).

[†] Corresponding author. E-mail : sonyaxiaflying@hotmail.com