

电子束诱导单壁碳纳米管不稳定性的新观察*

李论雄¹⁾ 苏江滨¹⁾²⁾ 吴燕¹⁾³⁾ 朱贤方^{1)4)†} 王占国⁵⁾

1) (厦门大学物理系和厦门大学中国-澳大利亚功能纳米材料联合实验室, 厦门 361005)

2) (常州大学数理学院, 常州 213164)

3) (集美大学理学院物理系, 厦门 361021)

4) (ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Queensland 4072, Australia)

5) (中国科学院半导体研究所, 中国科学院半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

(2010年12月24收到; 2011年5月30日收到修改稿)

利用透射电镜在室温下对不同形态的单壁碳纳米管进行了原位电子束辐照研究. 研究发现: 在相同的辐照条件下随着辐照时间(或辐照剂量)的增加, 两端固定的单壁碳纳米管径向收缩, 且收缩速率越来越快; 相同直径的轴向弯曲的单壁碳纳米管比平直的单壁碳纳米管更加不稳定; 一端固定另一端自由的单壁碳纳米管轴向收缩, 但其直径基本不变. 利用单壁碳纳米管纳米曲率效应和能量束诱导非热激活效应, 对上述单壁碳纳米管的不稳定性现象进行了新的、合理的解释.

关键词: 电子束辐照, 单壁碳纳米管, 纳米曲率效应, 非热激活效应

PACS: 64.70.Nd, 61.46.Fg

1 引言

自从单壁碳纳米管(SWCNTs)被发现^[1]以来, 它们独特的一维管状结构和奇异的电学和力学性质引起了人们的关注. 尤其是近年来, SWCNTs应用于纳米器件方面的诱人前景^[2-4], 促使利用高能电子束对它们进行纳米加工成为一个热点研究领域. 目前, 利用高能电子束对SWCNTs进行修饰、切割和焊接及相关的单壁碳纳米管在电子束辐照下的不稳定性研究已经有一些报道^[5-14], 例如, Ajayan等^[5]发现在室温下电子束均匀辐照使单根平直的SWCNT直径持续缩小并最终断裂; Smith等^[7]计算并实验论证了室温下电子束从单根SWCNT中轰击出碳原子的阈值能量为86 kV; 在800 °C高温下, Terrones等^[9]利用1.25 MV电子束辐照使两根直径不同的SWCNT实现了分子连接, 形成“X”型管, 并可以进一步把“X”型管裁

减为“Y”型或“T”型等. 但是在这些工作中, 研究者们通常利用传统的碰撞(knock-on)机制并结合分子动力学模拟来进行解释和预言, 而忽略了对SWCNTs结构不稳定性转变起关键作用的纳米曲率效应和能量束诱导非热激活效应.

为了揭示高能电子束辐照诱导SWCNTs结构不稳定性现象的实质, 我们在室温下利用透射电镜对不同形态的SWCNTs进行了较系统的原位电子束辐照研究. 研究发现: 在相同的辐照条件下随着辐照时间(或辐照剂量)的增加, 两端固定的SWCNT径向收缩且收缩速率越来越快; 相同直径的轴向弯曲的SWCNT比平直的SWCNT更加不稳定; 一端固定另一端自由的SWCNT轴向收缩但其直径基本不变. 在SWCNT纳米曲率效应^[15,16]和能量束诱导非热激活效应^[16,17]的基础上, 我们利用新发展的碳原子的“融蒸”和“扩散”机制对上述SWCNTs不稳定性现象进行了新的、

* 国家科技计划国际科技合作与交流专项(批准号: 2008DFA51230)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB936603)、国家自然科学基金(批准号: 11074207, 60776007)和教育部高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20100121110023)资助的课题.

† E-mail: zhux@xmu.edu.cn

合理的解释.

2 实验方法

我们利用改进的激光离析沉积法^[18]生长了实验所需的 SWCNTs. 将 SWCNTs 置入无水乙醇中进行超声振荡, 充分分散后滴到微栅膜上制成实验所需的透射电镜样品. 然后利用加速电压为 200 kV 的透射电镜原位观察并记录室温时电子束辐照下 SWCNTs 的结构转变过程. 为了减少不必要因素的干扰, 我们选择微栅孔中分散单根的 SWCNT 片段进行均匀辐照. 辐照过程中, 辐照束斑大于我们的观察区域, 以保证观察区域辐照电流密度均一, 同时确保实验过程中, 电流密度随时间变化不超出 5%, 辐照电流密度约为 $6.25 \times 10^6 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (100 A/cm^2). 当进行观察和拍照时, 束斑扩大, 使电流密度大致降到 $6.25 \times 10^4 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (1 A/cm^2), 而且每次控制拍照时间在 30 s 以内. 这样, 可以使电子束的辐照效应降低到忽略不计的地步, 同时又大大提高了像的衬度. 值得注意的是, $6.25 \times 10^6 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的辐照电流密度并不会使 SWCNTs 的温度升得很高 (通常仅几度)^[6], 它的主要辐照效应是非热的, 所以辐照过程中样品温度始终维持在室温. 此外, 所有实验的辐照条件都基本保持一致.

3 结果与讨论

图 1 记录了电子束辐照下一根两端固定的 SWCNT 的结构随辐照时间 (或辐照剂量) 增加而转变的过程. 辐照前, 如图 1(a) 所示, SWCNT 表面干净且平直, 它的直径约为 1.8 nm, 而且管的两端固定在 SWCNT 束上. 辐照过程中, 如图 1(b—h) 所示, 尽管 SWCNT 表面随辐照时间 (或辐照剂量) 增加而变形得越来越严重, 但是它仍然能够保持管子的形状. 由于两端被固定, 电子束辐照下 SWCNT 不能轴向收缩, 只能通过径向收缩以减小表面能. SWCNT 的直径在大约 11 min 的辐照时间内从最初的 1.8 nm 收缩为 1.2 nm 并最终断开 (如图 1(i) 所示). SWCNT 的直径随辐照时间变化的关系反映在图 2 中. 其中, SWCNT 的直径是通过几个代表性点的直径取平均值得到. 从图 2 中相邻两点连线的

斜率变化趋势可以看出, SWCNT 的直径随辐照时间的增加而收缩的越来越快.

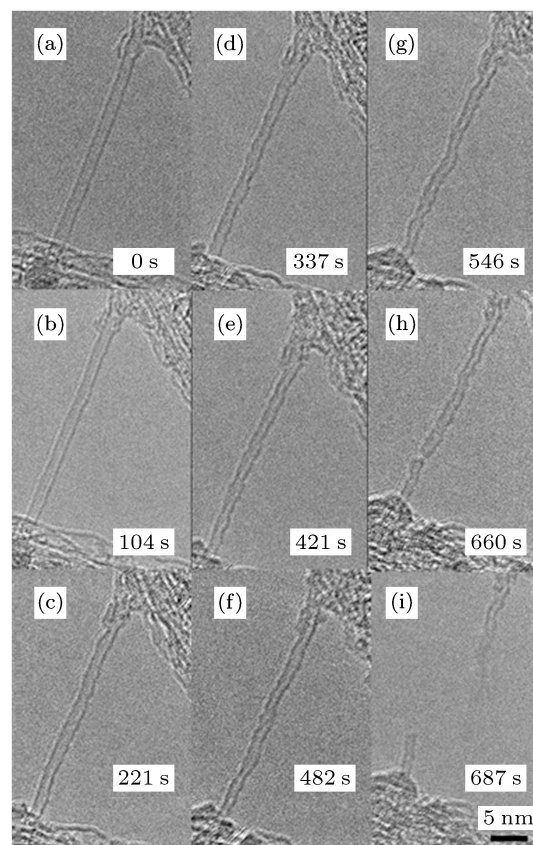


图 1 室温下, 两端固定的 SWCNT 随辐照时间 (或剂量) 的增加而径向收缩并最终断开

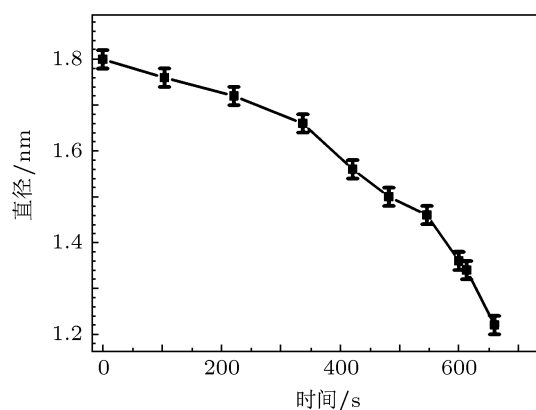


图 2 图 1 中 SWCNT 的直径随辐照时间的变化

图 3 比较了轴向弯曲和平直的 SWCNT 在电子束辐照下的不稳定性. 如图 3(a) 所示, 辐照前两端固定的轴向弯曲和平直的 SWCNT 的直径相同, 约为 1.4 nm. 电子束辐照过程中随着辐照时间的增加 (见图 3(b—d)), 平直的 SWCNT 持续径向收缩, 且能够维持较好的管子形状; 轴向弯曲的 SWCNT

尽管径向收缩相对较慢,但是轴向长度明显缩短且整根管子变形很严重.这说明在相同的辐照条件下弯曲的 SWCNT 比平直的 SWCNT 更加不稳定,而且碳管轴向收缩可能影响径向收缩使其收缩速率减缓.

为了弄清 SWCNT 在电子束辐照下径向收缩和轴向收缩的实质,我们进一步研究了一端固定另一端自由的 SWCNT 在电子束辐照下的结构转变过程(见图 4).辐照前,如图 4(a)所示,SWCNT 一端自由另一端固定在非晶碳上,其直径和长度分别约为 2.2 nm 和 14.4 nm.辐照开始后,如图 4(b)—

(i) 所示,SWCNT 优先持续轴向收缩,但是,它的直径基本保持不变.辐照过程中,SWCNT 出现一定程度的弯曲,可能是管壁本身结构(如缺陷或者管壁吸附的非晶碳等)或者电子束辐照局部不均匀导致.SWCNT 的直径和长度随辐照时间的变化反映在图 5.从图 5 中可以看出,SWCNT 轴向收缩速率基本保持不变,其平均轴向收缩速率约为 2.3×10^{-2} nm/s,而 SWCNT 的直径变化不大.

从以上系列实验中,我们可以揭露出电子束辐照下 SWCNT 结构不稳定性的本质.

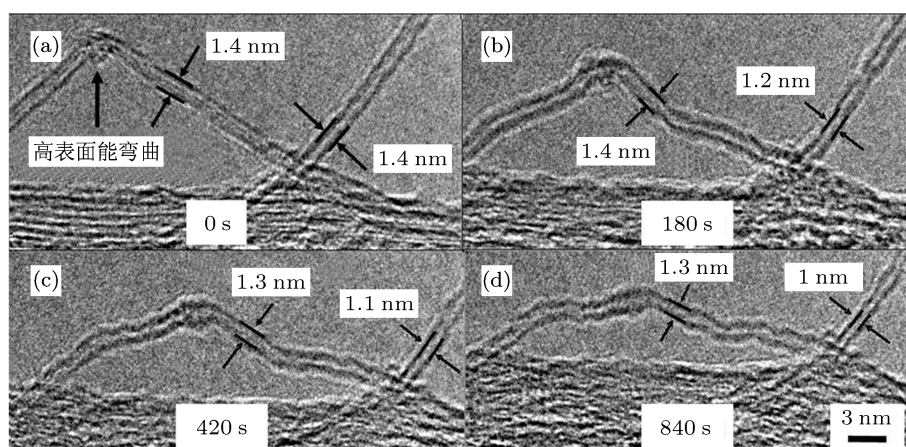


图 3 轴向弯曲的和平直的同直径 SWCNT 在相同辐照条件下的不稳定性比较

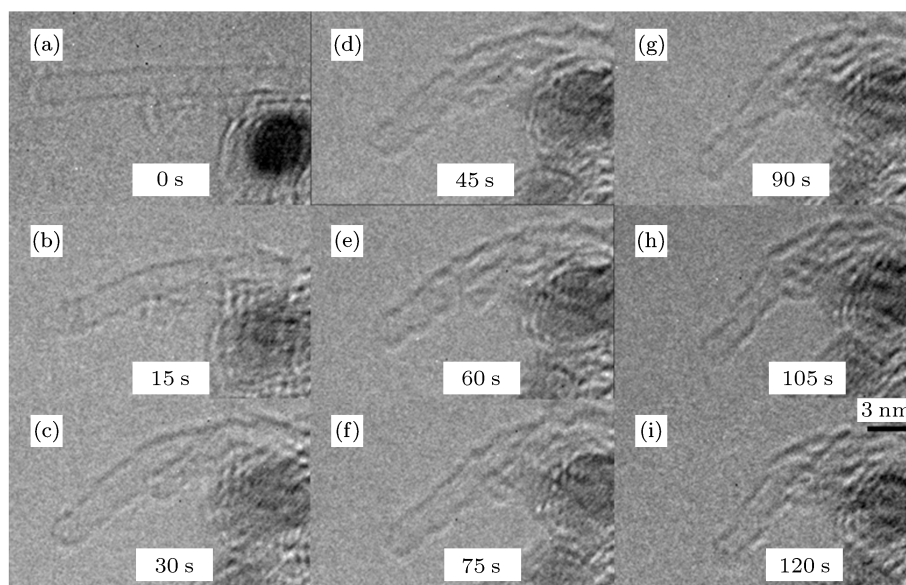


图 4 室温下,一端固定另一端自由的 SWCNT 随辐照时间的增加而轴向收缩

首先, 纳米曲率效应和电子束非热激活效应是 SWCNT 结构转变过程中的关键影响因素. SWCNT 的纳米曲率效应主要包含三层含义: 1) SWCNT 由于外表面的张应力和内表面的压应力共同作用而具有比纳米粒子 (仅有外表面张应力) 或纳米孔 (仅有内表面压应力) 更加显著的表面能, 这种高表面能是 SWCNT 本身结构不稳定性的主要诱因, 在适当的外界能量激发 (如高能电子束、离子束辐照等) 下能诱导 SWCNT 结构发生变化; 2) 对于同一根 SWCNT, 曲率越大的地方碳原子处于更高的能量状态, 从而越不稳定; 3) 对于不同的 SWCNT, 直径越小或者轴向弯曲的 SWCNT 越不稳定. 仅有 SWCNT 的纳米曲率效应并不足以导致 SWCNT 结构发生变化, 它必须克服一定的能垒. 电子束辐照能够起到这种作用, 它能非热激活 SWCNT, 使 SWCNT 能垒降低或消失, 从而导致 SWCNT 结构的变化. 因此, 在外界电子束非热激活和本身纳米曲率效应的双重作用下, 图 1 中 SWCNT 径向收缩以减小表面能; 图 3 中轴向弯曲的 SWCNT 比平直的更加不稳定, 而且直径小的 SWCNT 比直径大的更加不稳定^[19], 容易发生结构变化; 由于顶端与管壁相比具有较大曲率, 图 4 中 SWCNT 在电子束辐照下优先轴向收缩.

其次, 电子束辐照过程中, 主要有两种机制对 SWCNT 中碳原子的移位起作用: 一是碳原子的“融蒸”; 二是碳原子的“扩散”. 碳原子的“融蒸”是指在电子束能量超快沉积 SWCNT 过程中, 管中碳原子在振动周期内来不及把沉积的外来能量转化为热振动能, 导致碳原子模量被软化或降低, 在纳米曲率效应 (超高表面能) 作用下容易脱离碳管束缚而离开碳管表面形成“碳原子气”; 碳原子的“扩散”是指由于纳米曲率效应, 碳管顶端或弯曲处的碳原子与平直管壁处的碳原子相比更加不稳定, 在电子束辐照的激发下容易沿着管壁向能量较低的碳管固定端扩散, 宏观表现为碳管优先轴向收缩. 图 1、图 3 和图 4 中 SWCNT 表现出不同的收缩现象, 可能是这两种机制在辐照过程中所起的作用不同而造成的. 其中, 图 1 给出了碳原子“融蒸”的直接证据. 从图 1 中可以看出, 在本身纳米曲率效应和电子束非热激活双重作用下, 两端固定的 SWCNT 无法轴向收缩, 只能通过“融蒸”失去碳原子, 原子失去后留下的空位或悬键使碳管变得

更加不稳定, 由于自身恢复单层 sp^2 管状结构的趋势很强, 管中碳原子重新排列和自组装以填补空位, 这样经过调整后碳管直径变小, 即表现为径向收缩; 图 3 给出了碳原子“扩散”的直接实验证据. 从图 3 中可以看出, 辐照前直径相同的两根 SWCNT 经过 840 s 的辐照后表现出不同的稳定性. 其中轴向弯曲的 SWCNT 严重变形且长度明显变短, 说明它比平直的 SWCNT 更加不稳定. 在整个辐照过程中, 尽管两根 SWCNT 都出现径向收缩, 但是轴向弯曲的碳管与轴向平直的相比径向收缩速率明显要小, 这可能是由于在纳米曲率效应影响下, 轴向弯曲处的碳原子比平直处的更加不稳定, 在电子束辐照下更容易“融蒸”和轴向进行“扩散”, “扩散”的碳原子可能会填充碳管平直处碳原子“融蒸”后留下的空位, 导致 SWCNT 径向收缩减慢; 图 4 进一步揭示了碳管的“融蒸”和“扩散”机制. 图 4 中 SWCNT 一端固定另一端自由, 自由的半球形顶端由于较大曲率而比碳管平直处更加不稳定, 在纳米曲率效应和电子束非热激活效应共同作用下, 顶端碳原子更容易沿管壁表面向能量较低的固定端“扩散”, 抑制了“融蒸”机制对 SWCNT 的径向收缩所起的作用, 而且, 可能由于顶端半球面比图 3 中 SWCNT 轴向弯曲处更加不稳定, 碳原子更快地沿碳管表面“扩散”且足以抵消碳管平直处“融蒸”的碳原子, 使 SWCNT 的直径基本保持不变. 总之, 碳原子的“融蒸”和“扩散”隐藏在电子束辐照下 SWCNT 的不稳定性现象中, 而且碳原子“扩散”对“融蒸”引起的 SWCNT 径向收缩有抑制作用.

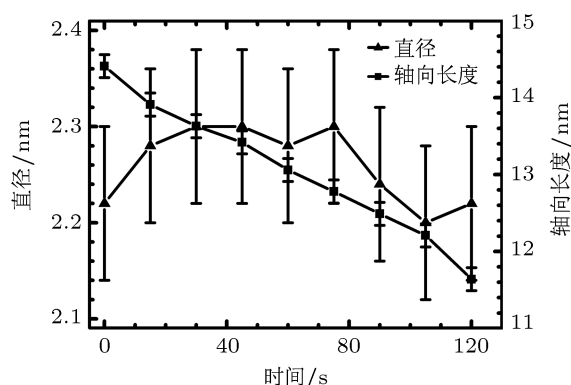


图 5 图 4 中 SWCNT 的直径 (三角形) 和长度 (方形) 随辐照时间的变化

Ajayan 等^[5] 也报道了室温时均匀电子束辐照下单根 SWCNT 径向收缩并最终断裂的现象. 但是,

他们未能发现 SWCNT 结构转变过程中起关键作用的纳米曲率效应和电子束诱导非热激活效应, 以及基于它们的碳原子的“融蒸”和“扩散”机制. 他们不得不借助传统的 knock-on 机制并结合分子动力学模拟来对所观察到的 SWCNT 结构转变过程进行解释. 很显然, 传统 knock-on 机制并不能解释我们实验中发现的 SWCNT 优先轴向收缩、“扩散”机制对 SWCNT 径向收缩的抑制作用等诸多现象. 另外, 尽管 Hashimoto 等^[20]已经抓拍到了原子尺寸的吸附原子和空位的形成, 但是目前的技术仍然不可能实时追踪 SWCNT 结构变化过程中吸附原子或单个空位的运动^[21], 这样, 分子动力学模拟的 SWCNT 原子结构变化过程无法与实际的实验过程相对比, 这种模拟只是给我们留下了很多悬而未决的问题. 事实上, 利用我们新提出的基于纳米曲率效应和电子束诱导非热激活效应的碳原子的“融蒸”和“扩散”机制能够对上述实验现象进行比较全面、合理的解释.

4 结论

本文在室温下利用高分辨透射电镜较系统地原位观察了电子束辐照下 SWCNTs 的结构不稳定性. 实验发现, 随着辐照时间 (或辐照剂量) 的增加, 两端固定的 SWCNT 径向收缩且收缩速率越来越快; 相同直径的轴向弯曲的 SWCNT 比平直的 SWCNT 更加不稳定; 一端固定另一端自由的 SWCNT 轴向收缩但其直径基本不变. 对于这些实验现象, 我们利用在 SWCNT 纳米曲率效应和能量束诱导非热激活效应的基础上, 新发展的碳原子的“融蒸”和“扩散”机制进行了比较全面、合理的解释. 此外, 这些新概念看来具有较强的普适性, 可以用来统一预言和解释能量束超快辐照下各种不同低维纳米结构的不稳定性, 并为确定新一代 SWCNT 纳米器件结构制造加工及性能稳定提供了一定的参考依据.

- [1] Iijima S, Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603
- [2] Collins P G, Zettl A, Bando H, Thess A, Smalley R E 1997 *Science* **278** 5335
- [3] Li P J, Zhang W J, Zhang Q F, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1054 (in Chinese) [李萍剑, 张文静, 张琦锋, 吴锦雷 2007 物理学报 **56** 1054]
- [4] Sun J P, Wang T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2096 (in Chinese) [孙劲鹏, 王太宏 2002 物理学报 **51** 2096]
- [5] Ajayan P M, Ravikumar V, Charlier J C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1437
- [6] Banhart F 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 1181
- [7] Smith B W, Luzzi D E 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3509
- [8] Terrones M, Terrones H, Banhart F, Charlier J C, Ajayan P M 2000 *Science* **288** 1226
- [9] Terrones M, Banhart F, Grobert N, Charlier J C, Terrones H, Ajayan P M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 075505
- [10] Krashennnikov A V, Banhart F 2007 *Nature Mater.* **6** 723
- [11] Yoon M, Han S, Kim G, Lee S B, Berber S, Osawa E, Ihm J, Terrones M, Banhart F, Charlier J C, Grobert N, Terrones H, Ajayan P M, Tománek D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 075504
- [12] Zobelli A, Gloter A, Ewels C P, Colliex C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 045410
- [13] Yasuda M, Mimura R, Kawata H, Hirai Y 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 054304
- [14] Börrnert F, Gorantla S, Bachmatiuk A, Warner H J, Ibrahim I, Thomas J, Gemming T, Eckert J, Cuniberti G, Büchner B, Rummeli H M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 201401(R)
- [15] Zhu X F 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** L253
- [16] Zhu X F, Wang Z G 2006 *Int. J. Nanotechnology* **3** 491
- [17] Zhu X F, Wang Z G 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 737
- [18] Zhu X F, Gupta M G, Max L G Q 2006 *Proc. IEEE-International Conf. on Nano/Micro Eng. and Molecular Systems* 45
- [19] Warner J H, Schäffel F, Zhong G F, Rummeli M H, Büchner B, Robertson J, Briggs G D 2009 *ACS Nano* **3** 1557
- [20] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, Urita K, Iijima S 2004 *Nature* **430** 870
- [21] Suenaga K, Wakabayashi H, Koshino M, Sato Y, Urita K, Iijima S 2007 *Nature Nanotechnology* **2** 358

New observations for electron beam-induced instability of single-wall carbon nanotube*

Li Lun-Xiong¹⁾ Su Jiang-Bin¹⁾²⁾ Wu Yan¹⁾³⁾ Zhu Xian-Fang^{1)4)†}
Wang Zhan-Guo⁵⁾

1) (China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials and Physics Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2) (School of Physics and Mathematics, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

3) (Department of Physics, Jimei University, Xiamen 361021, China)

4) (ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Qld 4072, Australia)

5) (Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract

The nanoinstability of single-wall carbon nanotube (SWCNT) under electron beam irradiation is systematically investigated by *in-situ* transmission electron microscopic observation at room temperature. Under the same irradiation condition, it is found that with the increase of irradiation time (or electron dose), the SWCNT whose two ends are fixed at ropes of nanotubes shrinks in its radial direction with an increasingly faster rate; the curved SWCNT is more instable than the straight one with the same diameter; the SWCNT with a free capped end but the other end fixed at a rope of nanotubes shrinks in the axial direction but almost keeps its diameter unchanged. All experimental phenomena could be well accounted for by new concepts of the nanocurvature of SWCNT and by the electron beam-induced athermal activation.

Keywords: electron beam irradiation, single-wall carbon nanotube, nanocurvature effect, athermal activation effect

PACS: 64.70.Nd, 61.46.Fg

* Project supported by the China-MOST International Sci & Tech Cooperation and Exchange Project (Grant No. 2008DFA51230), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB936603), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60776007, 11074207), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education from Ministry of Education of China (Grant No. 20100121110023).

† E-mail: zhux@xmu.edu.cn