

石墨薄片弯曲度的高分辨率电子显微镜研究

王震遐 胡 均 王琰珉 俞国庆

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

阮美龄

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(1998 年 1 月 20 日收到; 1998 年 3 月 30 日收到修改稿)

报道了一种用高序石墨在乙醇、水或乙醇-水混合溶液中超声波处理产生的碳样品. 高分辨率电子显微镜揭示出大量具有总角度为 $\theta_0 (\pm 30^\circ)$ 倍数的弯曲石墨片存在. 显微镜检查表明, 弯曲是通过原子晶格平面的偏转而成的. 基于石墨的对称轴结构和在 sp^2 石墨网络中类- sp^3 线缺陷的形成, 讨论了石墨片弯曲的可能解释.

PACC: 6155D; 6116D

1 引 言

富勒烯(fullerences)和碳纳米管被发现后^[1,2], 理论研究和实验测定表明^[3,4], 一旦人们能够控制石墨层的几何形状, 就有可能定制它们的性质. 大家知道, 这些已经预言过和正在被证实的物理和化学特性, 是非常具有吸引力的. 一般而言, 封闭的碳原子网络结构(如 fullerences 和纳米管等)应当按照 Euler 理论给出的关系: $12 = \cdots 1 n_5 + 0 n_6 - 1 n_7 \cdots$, 构筑起来(n_k 表示 k -原子环数目). 由此可见, 此时在 6-原子环网络中分散地引入 12 个 5-原子环是绝对必须的. 但是对不封闭的石墨网络层, 可以在保持 sp^2 键合情况下允许网络层弯曲而形成各种不同的三维几何形状^[5], 并不一定要求非 6-原子环的引入. 最近, Hlura 等人^[6]用原子力显微镜(AFM)和扫描隧道显微镜(STM)观察高序石墨(HOPG)新鲜表面时, 发现了单石墨层的折叠、裂缝以及折叠处产生的卷纹, 他们认为这些花纹的产生是由于在 sp^2 石墨网络中引入类- sp^3 线缺陷的结果.

为了进一步研究石墨层特别是多石墨层弯曲的情况, 我们用透射电子显微镜(TEM)观察了超声波处理的 HOPG 样品, 发现多层石墨网络弯曲的特点, 并对其可能的形成原因进行了探讨.

2 实验与结果

表面新鲜的 HOPG 片分别置于水、乙醇或水-乙醇混合(1:1)溶液中进行超声波处理约 10 min 后, 将溶液中黑色悬浮物分别沉积在铜网格架上, 制成样品, 以便进行高分辨率电子显微镜(HRTEM)分析. 同时, 必要时再把悬浮物沉积在 Si(100)片衬底表面进行扫

描电子显微镜(SEM)观察,以便对产物的形貌进一步加以判断.结果如下:

1. 观察到一些类似于 Hlura 等人提到过的石墨层裂缝、折叠和卷纹等现象.
2. 具有不同弯曲角的多层石墨片弯曲现象.

HRTEM 观察发现了不少罕见的多层石墨片弯曲物.与在样品中常见到的平面石墨片一样,层与层之间的距离均为 0.34 nm ,但所见到的弯曲物却存在不同角度折叠形的弯曲.归纳后可见,多层的弯曲石墨片具有如下特点:

1) 在用三种不同溶液(水、乙醇和乙醇-水混合液)分别处理的样品中所观察到的石墨片弯曲物的弯曲角 ψ (根据文献[7]的定义),共有 30° , 60° , 90° , 120° 和 150° 几种特定数值(见图 1).初步统计的结果见图 2.由图 2 可见,似乎弯曲成 30° 角具有优惠倾向.不同溶液的影响并不明显,虽然在水溶液中出现弯曲成 120° (和 180°) 现象而引人注目,但是“在

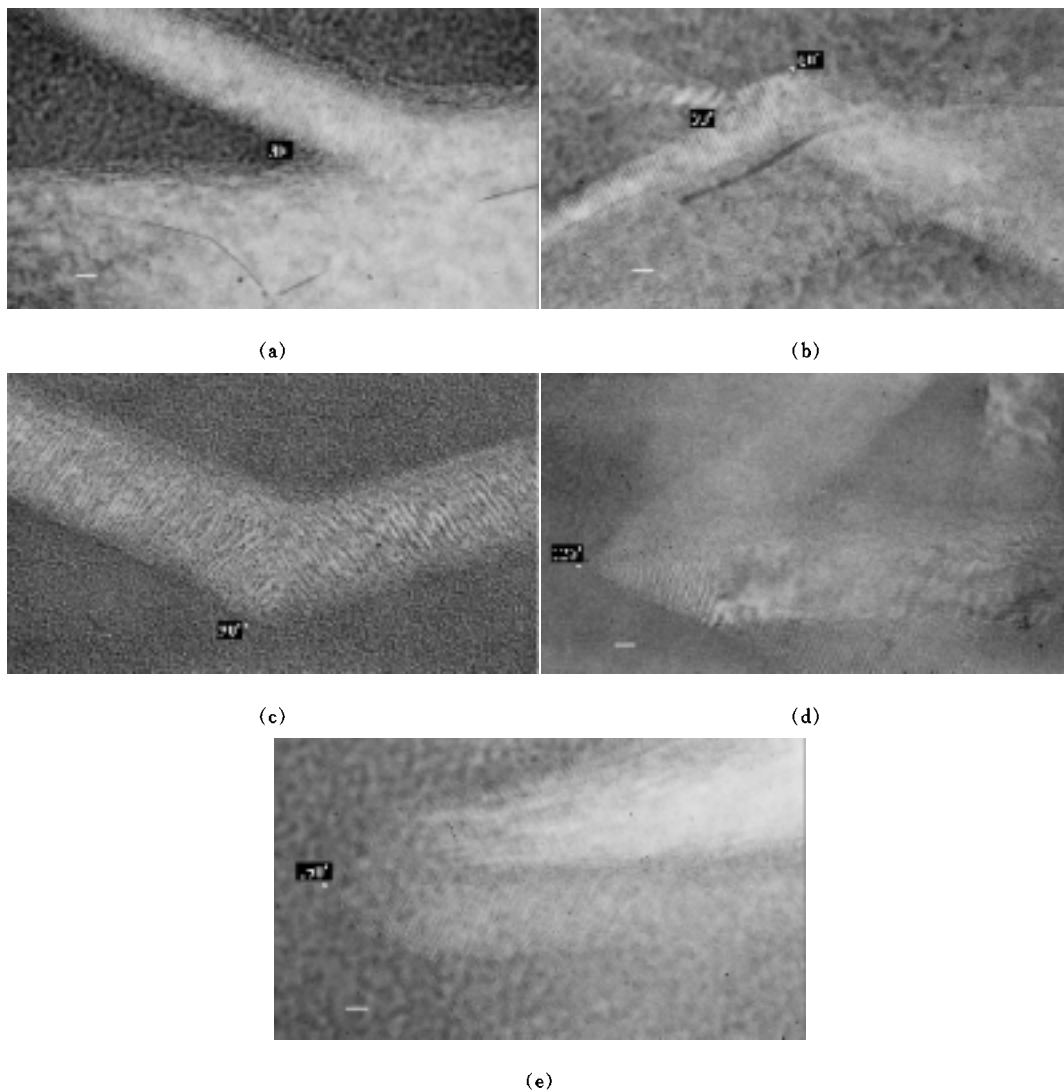


图 1 具有弯曲角 $\psi=30^\circ$ (a), 60° (b), 90° (c), 120° (d) 和 150° (e) 的石墨多层物示意图

水溶液中引起大角度弯曲”仅有少数事例,结论尚不宜断然给出。

2) 以图 3 给出的例子为代表的弯曲现象是很有趣的. 图 3 中形成物的左端显然呈现出一段中空区域, 似乎像是管状物, 但仔细观察后可发现: (i) “管腔”内充满了不规则的石墨层片断; (ii) “管腔”在右端结束后, 随即出现彼此呈石墨间距(0.34 nm)的平行原子晶格线, 没有常见的纳米管内壳层的一端封闭现象; (iii) 形成物的右端是开放的(图中未示出), 没有纳米管起始生长处常见的颗粒物存在, 等等. 这些情况都使人们倾向于认为, 这是一种多层石墨片的“返折”现象, 即多层石墨片在 A 处(见图 3)出现了 $\psi=180^\circ$ 的折叠. 如果是这样, 在我们的实验中就看到了从 30° 到 180° , 每隔 30° 都有一种石墨片弯曲物存在的很多事例. 由此, 可把分别出现的弯曲角写成

$$\psi_p = p \times \theta_0, \quad (1)$$

式中 $\theta_0 = 30^\circ$, $p = 1, 2, \dots, 6$, 相当于 θ_0 出现使多层石墨片弯曲成特定角度 ψ_p (例如 $30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ 和 180°) 的有效数.

3) 样品中至今尚未见到 ψ 角肯定不在(1)式所描述的 ψ_p 之列的多层石墨片弯曲物.

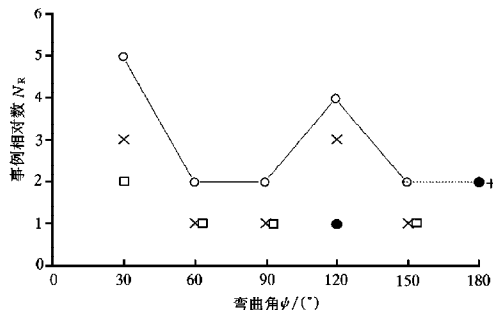


图 2 具有不同弯曲角 ψ 的石墨多层物相对数目 N_R 统计分布 ○: 总数; ●: 水; ×: 乙醇; □: 乙醇 + 水(1:1); +: 可能的 180° 弯曲(在水溶液中)



图 3 可能是 $\psi=180^\circ$ 折叠的多层石墨片弯曲物

3 讨 论

3.1 关于多层石墨片的弯曲

一般采用撕剥方法可以给出 HOPG 的新鲜表面, 此时产生的表面很可能会由于撕扯作用而留下石墨单层的断裂面、断裂面边缘的卷曲以及单层碎片残留物等. 用这种方法制作的样品适合于 AFM 之类的技术分析, 正如 Hlura 等人所做的. 我们研究的样品是收集到的用超声波处理散落于溶液中的石墨片断, 它们在溶液的浸泡(石墨片的疏水作用)和超声振动(石墨层间弱的 Van der Waals 力)的作用下被剥落的同时, 可能还受到超声波振

动的作用而产生弯折,正如我们在 HRTEM 中所看到的那些具有不同弯曲角 ϕ_p 的石墨片弯曲物(见图 1).

HOPG 由蜂巢式原子结构层组成,预期为六重对称,它有夹角各为 60° 的 I ($[100]$), I' 和 I'' 三个轴和另外相同的三个轴 (II ($[210]$), II' 和 II''), 这两套对称轴彼此分开 30° , 如图 4 所示. 由此可知道, 实验中我们所看到的石墨片弯曲的特定角度 ϕ_p 为 30° , 60° , 90° , 120° , 和 150° 等(相当于(1)式中 $p=1, 2, 3, 4$ 和 5), 恰与石墨对称轴之间的角度相对应. 这种不连续的与对称轴间夹角相对应的弯曲角的存在, 看来不是偶然的. 一般而言, 石墨层的弯曲必然使其失去某些 sp^2 特征而获得 sp^3 特征, 这意味着在 sp^2 石墨层中产生了

所谓“类- sp^3 线缺陷”, 而沿着石墨的对称轴这种线缺陷是很容易形成的^[6]. 换言之, 一个平整石墨片在某种条件下, 可以沿其对称轴线产生弯折, 形成三维立体结构. 由此可见, 石墨片的弯曲与其对称轴线的存在密切相关.

3.2 关于弯曲角 ψ 的取值

至于弯曲角 ψ 为何具有特定的不连续数值, 作者认为, 可以讨论如下:

由于在我们的实验中所见到的都是平面石墨片的弯曲产物, 这种弯曲现象很难用石墨 sp^2 网络中引入非 6-原子环加以解释. 上面已经提到, 由于类- sp^3 线缺陷易于沿石墨的对称轴线形成弯曲, 但是弯曲后石墨层

(sp^2 网络平面)所成的弯曲角 ψ 的数值不太可能是任意的, 因为沿对称轴线为折线两边的石墨层应当与(包含折线在内的一些平面内)某两个对称轴重合时才最为稳定. 这样弯曲角 ψ 只能在 30° , 60° , 90° , 120° 和 150° 之间取值, 正如在我们的实验结果中所见到的那样. 另外, 从原理上讲, 石墨片的弯曲程度主要依赖于超声波振动能量的大小. 弯曲角的大小, 最终应根据晶格结构要求和能量的吸收之间达到稳定的平衡调节. 由此可见, 只要促使产生弯曲的能量大小合适, 形成 $\psi=30^\circ-180^\circ$ 的各种弯曲都是有可能的. 但是, 弯曲部位出现的细节应引起注意. 从弯曲原子晶格线的分布和走向可以看出, 弯曲可能存在两种类型: (i) 各原子层 ϕ_p (有特定数值)角都相等地弯曲, 如图 1(b)所示, 这里几乎每一条晶格线都有相同的弯曲角; (ii) 各原子层 ϕ 角不相等且弯曲处的内侧原子晶格线的弯曲等于弯曲角 ϕ_p , 外侧似乎都存在几次小角度弯曲(见图 1(c)), 但其角度总和则等于弯曲角 ϕ_p . 这里显然存在着“多次弯曲”现象. 检查图 3 的弯曲部位后认为, 很可能 $\phi_6=180^\circ$ 弯曲就是由“多次弯曲”形成的.

4 结 论

1. 在超声波处理的 HOPG 溶液中, 存在具有不同弯曲角 ϕ_p ($=30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 和

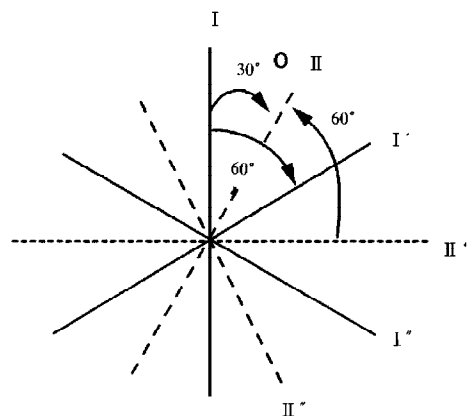


图 4 石墨结构的 I ($[100]$), I', I'' (——) 和 II ($[210]$), II', II'' (---) 两组对称轴几何示意图

150°)的多层石墨片形成物,它们是由于在 sp^2 石墨网络中引入类- sp^3 缺陷形成的.与 5-原子环出现时引起封闭纳米碳形成物的稳定结构边缘形态(如纳米管顶端,纳米颗粒等)不同,类- sp^3 线缺陷可以在不封闭的强烈弯曲石墨片中引起界限明确的边缘,这种类- sp^3 线缺陷的引入必将对其周围 sp^2 网络的性质(例如电性质)产生影响,因而可以想象在实验和理论方面对弯曲石墨片的研究,可能在纳米电子学应用方面开拓新的前景.

2. 关于多层石墨片弯曲 $\phi_0 = 180^\circ$ 的现象值得注意,如果进一步证实其稳定的存在,则这类研究有可能对碳纳米梯度材料的探索提供知识积累.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien *et al.*, *Nature*, **318**(1985), 162.
- [2] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 54.
- [3] A. L. Mackay, H. Terrones, *Nature*, **352**(1991), 762.
- [4] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1579.
- [5] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter *et al.*, *Nature*, **355**(1992), 333.
- [6] H. Hlura, T. W. Ebbesen, J. Fujita *et al.*, *Nature*, **367**(1994), 148.
- [7] Wang Zhen-xia, Wang Wen-min, Yang Jin-qing, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 1567(in Chinese).

A HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY INVESTIGATION OF CURVATURE IN MULTILAYER GRAPHITE SHEETS

WANG ZHEN-XIA HU JUN WANG WEN-MIN YU GUO-QING

(*Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

RUAN MEI-LING

(*State Key Laboratory on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,
Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050*)

(Received 20 January 1998; revised manuscript received 30 March 1998)

ABSTRACT

Here we report a carbon sample generated by sonicating high oriented pyrolytic graphite (HOPG) in ethanol, water or ethanol-water mixed solution. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) revealed many multilayer graphite sheets with a total curved angle that is multiples of $\theta_0 (= 30^\circ)$. Close examination of the micrographs showed that the curvature is accomplished by bending the lattice planes. A possible explanation for the curvature in multilayer graphite sheets is discussed based on the conformation of graphite symmetry axes and the formation of sp^3 -like line defects in the sp^2 graphitic network.

PACC: 6155D; 6116D