

Ar⁺ 轰击石墨表面生成碳纳米管和 碳纳米多面体

王震遐 朱福英 王玟珉 许浔江
(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

阮美玲
(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)
(1997 年 7 月 21 日收到)

报道了一种用 60 keV Ar⁺ 轰击石墨生成碳纳米管和纳米碳壳层多面体颗粒的方法. 高分辨透射电子显微镜研究指出, 这些纳米多层结构物的尺寸约在 20 nm 到 0.4 μm 之间, 碳原子层之间的距离为 0.34 nm. 基于高分辨透射电子显微镜图像, 建议了一个关于“组合碳多面体”的生长模型.

PACC: 6180J; 6146; 8110J

1 引 言

Iijima^[1]发现的碳纳米管, 由于其新颖的物性和诱人的应用前景, 引起了众多科学家的重视并随之兴起了一股研究热潮. 近年来在单层纳米管^[2-4]、多层纳米管^[1, 5]、变形纳米管^[6-8]及其生长机制等方面做了很多工作. 另外, 对碳纳米管制备方法的研究, 作为新材料的应用也是一个极为重要的领域. 目前, 碳纳米管通常是用石墨电极在 Ar 或 He 气氛中以电弧放电方法合成^[1], 而石墨的激光热蒸发^[10]和离子束辐照碳灰^[11]等制备方法也有报道. 为了进一步研究离子束辐照形成碳纳米管的生长机制, 我们进行了 Ar⁺ 轰击石墨样品的实验. 在透射电子显微镜(TEM)观察中, 不但有碳纳米管存在, 而且还看到了不少颇具特色的碳多面体纳米颗粒. 对此, 我们进行了生长机制讨论, 并提出了一个关于“套装式碳纳米多面体”的组装模型.

2 实验与结果

由同位素分离器引出的 60 keV Ar⁺ 轰击装于辐照室中的高纯石墨片(φ15 mm, 厚度约为 3 mm), 束流方向与样品表面(经抛光)垂直. 靶点 φ10 mm, 束流强度 3 μA·cm⁻², Ar⁺ 轰击的总剂量为 1 × 10¹⁸ cm⁻². 在样品架之前装有用液氮冷却的束流限流器, 轰击时靶室真空度为 10⁻⁴ Pa. 轰击后的样品表面呈深黑色, 质地松散. 轻轻刮下靶点表面层, 研碎后

置于乙醇中经超声处理约 10 min 后再将悬浮物滴于 TEM 样品架膜上,以使用 TEM-200CX 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行观察分析。

图 1(a)给出一张低放大倍数的照片,中间部分有一根长约 0.4 μm 的多层碳纳米管 a,上端封顶,下端与一团颗粒状物体相连。另外在 b 和 c 处,还各有一根较短的纳米管存在。图 1(b)是碳纳米管 a 的局部 HRTEM 像,可以看出,碳纳米管 a 由 25 层碳原子网络组成,内径约为 4.8 nm,碳层间距为 0.34 nm。图 2 是另一根碳纳米管的 HRTEM 照片,长约 50 nm,左端封闭,内部有多次收缩封闭的竹筒状管子,这在碳纳米管中是常见的现象。但有一点值得注意,此管的外层存在诸多缺陷,形成了多处多层破缺。

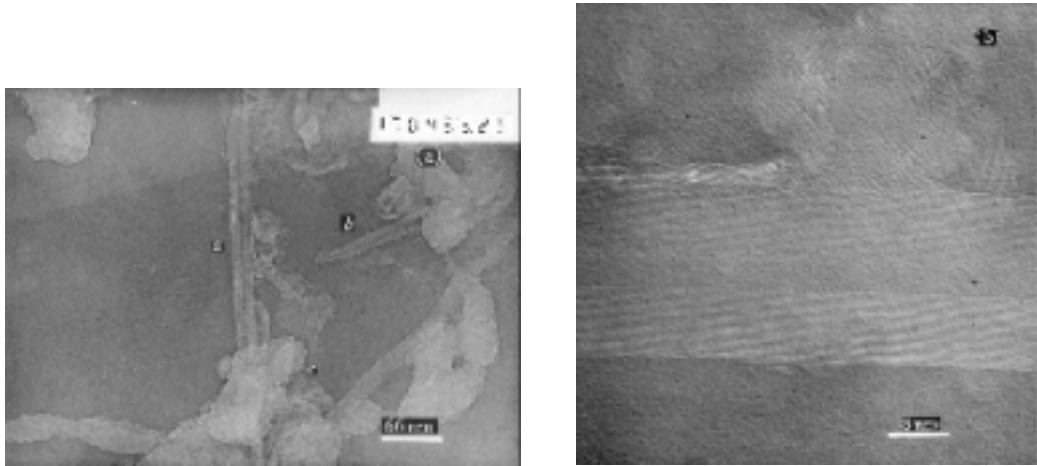


图 1 60 keV Ar⁺轰击石墨样品生成的碳纳米管 (a)碳纳米管 a, b 及 c 的全貌 TEM 照片, (b)碳纳米管 a 的 HRTEM 放大像

特别有趣的是图 3 和图 4 中出现的小多面体被大多面体包围的现象。图 3 中有两个较完整的碳壳层多面体,上方是一个近于对称的圆形多面体(直径约为 50 nm),其中心部分有一个扁长形小多面体,尤如长核的水果。图 3 下方的一个多面体外形如蚌,有内、中、外三层相套。

图 4 给出了一个大碳壳层多面体中包含三个分散的较小多面体的例子。与图 3 中的三层相套的多面体不同,这里的三个较小的多面体(A, B 和 C)排列成三角形,彼此相连,被包围于大多面体之中,这是十分罕见的。更为有趣的是这些多面体是通过“壳层共用”或“壳层相关”现象互相关联着的,这种现象可能反映着离子轰击条件下碳多面体生长机制的有用信息。

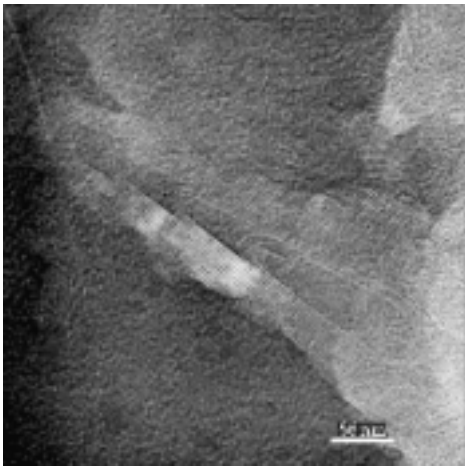


图 2 一个筒状碳纳米管的 HRTEM 像

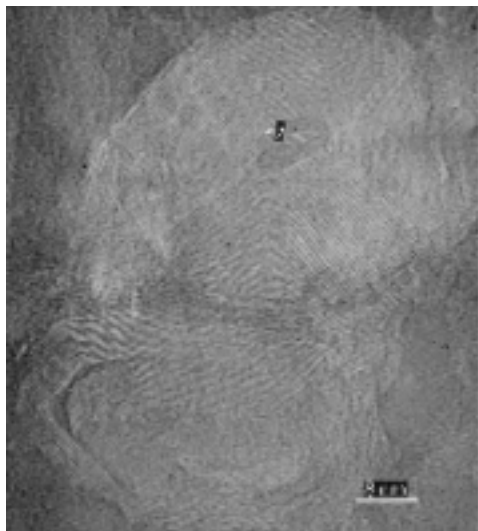


图3 60 keV Ar^+ 轰击石墨样品生成二重和三重相套的碳壳层多面体组合

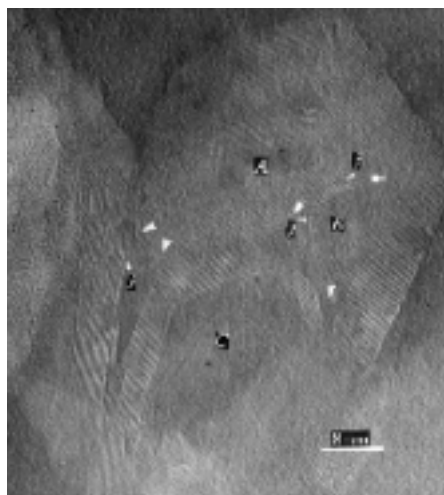


图4 大多面体包含3个分散排列成三角形的小多面体的 HRTEM 像

3 讨 论

1. 在荷能离子轰击富碳材料形成 C_{60} 的研究中, 有人认为 C_{60} 生成于离子径迹区^[12,13]. Yamamoto 等^[11]用 3 keV 的 Ar^+ 轰击石墨电弧放电所得碳灰时, 发现有碳纳米管生成. 这种碳纳米管的结构和外貌, 与我们所见到的一部分碳纳米管极其相似(见图2). 我们还得到了一些尺寸更长、形貌较平整的碳纳米管(如图1). 由于 3 keV 的 Ar^+ 的射程很短, Yamamoto 等^[11]提出了溅射碳原子被反冲回样品表面形成纳米管的看法. 实际上, 在轰击富碳靶表面过程中, 大于离子径迹之外的区域也可能具备产生碳形成物的条件^[14]. 假设碳纳米管也可以在离子径迹丛中沿着靶表面平行的方向生长, 换言之, 碳纳米管除了沿离子径迹方向生长外也可以沿与径迹垂直方向生长, 则长度大大超过离子径迹的纳米管的出现便可得以解释.

2. 竹筒状的碳纳米管(图2), 具有形状短粗和外层粗糙的特点. 尤其是表面所出现的不连续多壳层局域破缺, 具有与其他合成方法所得的碳纳米管明显不同的特色. 我们认为, 这种碳纳米管的生长具有离子轰击条件的特点. 在我们的实验条件下, 离子入射样品表面在时间和空间位置上具有不连续性和局域性. 在碳纳米管增厚生长过程中, 由于径迹范围限制, 入射离子引起的碳原子只能在管子的生长层形成局部的原子层增长, 随后的碳原子按原来的外层形貌(按已生成的局部原子层)拷贝生长, 从而形成了一些多壳层局部破缺, 正如图2中所示的碳纳米管表面形貌.

3. 对图3和图4中的碳壳层多面体组合, 我们暂称为“套装多面体”, 有两点值得特别注意.

1) 大小多面体之间的分离. 图3中不管是两个还是三个多面体套装, 在同一组装中的各多面体之间均有间隙分开, 使不同的多面体在形状上可以清楚地加以区别. 例如图3中

的两个组合,一个(上方)是由两个多面体而另一个(下方)是由三个多面体套装的.出现这种情况的原因很可能是与入射离子的不连续性和局域性有关.试想,在一个小的“核心”(即多面体的最内层)多面体增厚生长过程中,可能会由于入射离子在所在区域的不连续供应而停止生长,虽然在合适的时间后又有轰击离子到达,提供了碳原子流,但是由于条件可能与前者不同而不会再按原来的方式继续增厚生长,只能另辟途径,形成另一个把“多面体”包围起来的较大多面体.可以看到,大小多面体之间总有壳层连接区(壳层相关,图中标“j”与小箭头处表示连接区终点),这里或许就是核心多面体在停止生长后又重新开始形成外套多面体的起点.由于某种原因,后来的碳原子没有沿原方式继续增厚核心多面体,而是离开其外壳层去生长一个更大的外多面体,从而在这里留下一个把两个多面体分开的空间.我们把这种在离子轰击情况下易于出现的生长特点称为“离壳生长现象”.

2)在图4中相互关联的三个较小的多面体被一个大多面体包围.它们互相联系的特点,除了几处明显的“离壳生长现象”(标“j”处)之外,还看到一种多次弯曲的多壳层(用大箭头连续标出).它们不但与所有的大小多面体都有连接区,而且形成了一个内封闭壳把小多面体A、B与C分开,虽然他们都被包围在一个大多面体之中.实际上,可以把这个套装体的自组装(self-assemble)分为三个过程,先是小多面体的形成,再组成一个由两层碳原子网络包围着的A和B套装物,最后把小多面体C包围起来生成了一个“多核”的大多面体.“离壳生长现象”看来是荷能离子轰击条件造成的,因为在时间上前后两个入射离子在附近区域可以形成不同的组装条件.例如,在前一个离子引起的碳原子流如果适合正常(组成六边形碳原子网络)生长,而后一个离子入射时就有可能出现使生长面弯曲(出现了非六边形)而离开原来的走向,从而产生了“离壳生长现象”.至于在图4中给出的较为复杂的现象,实际上都是由若干次“离壳生长”组成的结果.如图4中大箭头表示的双壳层曲面的生长,就是(自左向右)由弯曲约 60° 离壳生长而离开大多面体内壁,再弯曲约 60° ,并向下弯曲约 90° 离开小多面体A.与小多面体B和C先后相连后又弯曲约 30° 离开小多面体C,接着再弯曲约 90° 与多面体B的外层和大多面体内壁连接.最后形成一个“W”型的双壳层弯曲内壁,把A、B单独包围起来并与C分开,再一起被包围在大多面体之中.至于产生弯曲的原因,文献[8]已有讨论,在此恕不赘述.

4 结 论

1)用 60 keV Ar^+ 轰击高纯石墨靶,除了可以生成长度达微米量级的碳纳米管之外,还可产生碳多壳层多面体纳米颗粒,其中大多数为“套装式”组合.

2)我们认为,“套装多面体”是在离子轰击过程中,由于离子入射的时间不连续和空间局域性造成的间歇生长条件下生成的.

感谢陈淼教授及其小组在离子辐照实验中给予的支持.

[1] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.

[2] S. Iijima, T. Ichibashi, *Nature*, **363**(1993), 605.

- [3] N. Hatta, K. Nurata, *Chem. Phys. Lett.*, **217**(1994), 398.
- [4] A. Thess, R. Iee, P. Nikolaev *et al.*, *Science*, **273**(1996), 483.
- [5] S. Iijima, T. Ichibashi, Y. Anolo, *Nature*, **356**(1992), 776.
- [6] R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents *et al.*, *Nature*, **364**(1993), 514.
- [7] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernhole, *C. Chem. Phys.*, **104**(1996), 2089.
- [8] Wang Zhen-xia *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 1567(in Chinese).
- [9] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995), 10694.
- [10] M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 2477.
- [11] K. Yamamoto, Y. Koga, S. Fujiwara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 4174.
- [12] L. T. Chadderton, D. Fink, H. J. Mocket *et al.*, *Radiat. Eff. Def. Sol.*, **127**(1993), 163.
- [13] L. T. Chadderton, D. Funk, Y. Gamaly *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B91**(1994), 71.
- [14] H. Feld, R. Zurmuhlen, A. Leute *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 4595.

GROWTH OF CARBON NANOTUBES AND NANO-POLYHEDRA IN GRAPHITE SURFACE BY ION BEAM BOMBARDMENT

WANG ZHEN-XIA ZHU FU-YING WANG WEN-MIN XU XUN-JIANG

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

RUAN MEI-LING

(*State Key Laboratory on High Performance Ceramic and Superfine Microstructure,*

Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 21 July 1997)

ABSTRACT

We report a method of carbon nanotube and nano-polyhedron growth in graphite surface by 60 keV Ar^+ ion beam bombardment. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) reveals that the nanostructures range from ~ 20 nm to $\sim 0.4 \mu\text{m}$ in size and the distance between carbon layers in multilayer walls is 0.34 nm. Based on HRTEM images, we propose a growth model of "combined carbon polyhedron".

PACC: 6180J; 6146; 8110J