

文章编号: 1007-4252(2008)01-0268-05

电子束辐照下单壁碳纳米管的结构不稳定性

苏江滨¹, 孟焘¹, 李论雄¹, 王占国², 朱贤方¹

(1. 厦门大学 中国-澳大利亚联合功能纳米材料实验室和厦门大学物理系, 厦门 361005

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

摘要: 利用透射电镜 (TEM) 原位观察了一端固定一端自由和两端固定的单壁碳纳米管 (SWNT(s)) 在电子束辐照下的结构不稳定性。研究发现, 一端固定一端自由的 SWNT 优先轴向和径向收缩后颈缩, 最后形成一个碳笼紧密相连的收缩结构 (“碳笼-碳笼”结构); 两端固定的 SWNT 仅径向收缩后颈缩, 最后形成许多碳笼相连的类似结构。此外, 后者在电子束辐照下断开后又会重新粘合起来, 表现出很强的表面塑性流变或湿润效应。这些电子束辐照诱导 SWNTs 非热激活结构不稳定性现象可以用我们最近提出的表面纳米曲率效应和能量束超快诱导软模和点阵失稳进行全新、全面、正确的解释。

关键词: 单壁碳纳米管; 电子束辐照; 结构不稳定性; 表面纳米曲率效应; 能量束超快诱导软模和点阵失稳

中图分类号: TB383; S152.4+7 **文献标识码:** A

Structural instabilities of single-walled carbon nanotubes under electron beam irradiation

SU Jiang-bin¹, MENG Tao¹, LILun-xiong¹, WANG Zhan-guo², ZHU Xian-fang¹

(1. China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials & Physics Department

Xiamen University Xiamen 361005, China 2. Key Laboratory of Semiconductor Materials Science

Institute of Semiconductor, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

Abstract Structural instabilities of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) of two typical settings which are respectively fixed at only one end and at both ends, were investigated under electron beam irradiation by our developed in-situ transmission electron microscopy observation technique. It was observed that the tube fixed only at one end preferentially shrank in axis direction first, then shrunk and necked in diameter, and finally formed a carbon cage-like strand structure at the tube free end whereas the tube fixed at both ends merely shrunk and necked in diameter with the similar formation of carbon cage-like

收稿日期: 2007-07-20 修订日期: 2007-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 90401022, No. 90406024); 国家教育部科技重点资助项目 (No. 105099); 中澳科技合作特别基金资助项目 (No. 20050222); 福建省科技项目 (No. 2005HZ1019); 厦门市科技局资助项目 (No. 3502Z20055010).

作者简介: 苏江滨 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事低维纳米结构稳定性研究.

通讯作者: 朱贤方 (1961-), 男, 博士, 教授 & 博导 (E-mail: zhux@xmu.edu.cn).

strand structure. It is especially intriguing that the necked carbon cage-like strand structure in the latter case was able to re-fuse after breaking and thus demonstrated a strong wetting ability and an amazing athermal plastic flow on the surface of the SWNT fixed at both ends under the electron beam irradiation at room temperature. The above athermal structural instabilities of SWNTs as induced by electron beam irradiation can be well accounted for by the completely new concepts of the surface nanocurvature and ultrafast energetic beam-induced soft mode and lattice instability as we recently proposed.

Key words single-walled carbon nanotubes; electron beam irradiation; structural instability; surface nanocurvature effect; ultrafast energetic beam-induced soft mode and lattice instability

0 引言

自 1991 年日本 Iijima S 在电弧放电产物中发现 SWNTs^[1]以来, SWNTs 便吸引了世界范围的关注。目前,有关 SWNTs 在电子束辐照下的结构变化研究已经有了一些报道^[2-11],但是在这些工作中有关电子束辐照下 SWNTs 结构不稳定性现象并没有作为一个独立课题来系统研究,尤其是其中的纳米科学本质问题还没有被揭示^[12]。具体讲,在现有的电子束辐照诱导 SWNTs 结构变化研究中,人们仍然只得借用传统的 knock-on 机制^[5]并结合分子动力学模拟^[4,7,9]的方法来进行解释和预言。事实上,我们理论预言和最近一系列低维纳米结构辐照实验^[12]证明, knock-on 机制和相关分子动力学模拟并不能正确全面地解释电子束、离子束辐照诱导低维纳米材料结构变化及其相关过程的许多实验现象,尤其是对低维纳米结构不稳定性转变起关键作用的能量束诱导非热激活效应及纳米尺寸效应纳米科学本质问题^[12]无法进行解释。

为了揭示和弄清电子束辐照诱导 SWNTs 结构不稳定性现象中的上述纳米科学本质问题,本文采用加速电压为 200 kV 的 JEM 2010F 透射电镜进行较系统的 SWNTs 原位电子束辐照实验。我们分析比较了室温时一端固定一端自由和两端固定的 SWNTs 在电子束辐照下的结构不稳定性,并利用实验最近提出的表面纳米曲率^[12-14]和能量束超快诱导软模和点阵失稳^[12-13,15]新概念对 SWNTs 的收缩机制进行了全新、全面、正确的解释。

1 实验方法

利用本工作改进的激光离削沉积法生长了辐照实验所需的 SWNTs。然后在有机溶剂中对该 SWNTs 进行超声振荡,充分分散后滴到干净的电镜

微栅膜上制成透射电镜样品。采用 JEM 2010F 透射电镜原位观察和实时记录电子束(能量为 200 keV, 电流密度约为 $100 \text{ A}/\text{cm}^2$)辐照下一端固定一端自由和两端固定的 SWNTs 的结构转变过程。在辐照过程中,实验选择单根分散的 SWNT 进行实验。同时,为了避免 SWNT 结构转变过程受到干扰,我们选择突出在碳膜孔中的 SWNT 片段进行辐照。

2 结果与讨论

图 1 记录了室温时一端固定一端自由的 SWNT 在电流密度约为 $100 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的 200 keV 电子束辐照下的结构转变过程。辐照前,如图 1A 所示,SWNT 一端自由,一端固定在非晶碳粒子上,其原始直径约为 1.0 nm,原始长度约为 12.3 nm。辐照开始后,该

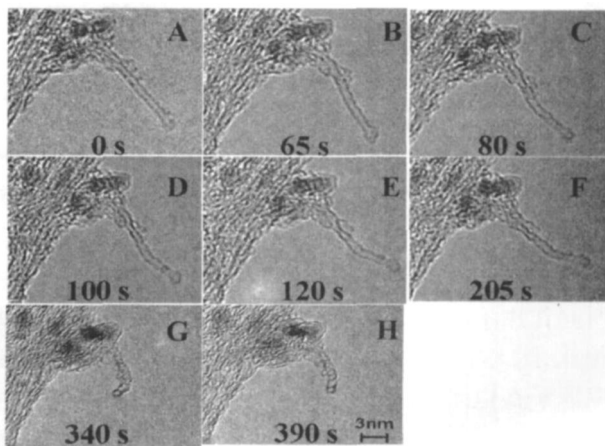


Fig 1 In-situ TEM micrographs showing that under electron beam irradiation, the tube fixed only at one end preferentially shrank in axis direction first, then shrank and necked in diameter, and finally formed a carbon cage-like strand structure at the tube free end.

图 1 电子束辐照下,一端固定一端自由的 SWNT 优先轴向和径向收缩后颈缩,最后形成“碳笼-碳笼”结构

SWNT经历了两个明显不同的变化阶段。第一阶段表现为 SWNT 优先较慢轴向收缩和径向收缩 (见图 1 A - F), 辐照 205s 后 SWNT 长度约减少为 11.5nm, 直径约减少为 0.9nm, 其平均轴向收缩速率约为 $3.9 \times 10^{-3} \text{ nm/s}$ 平均径向收缩速率约为 $4.9 \times 10^{-4} \text{ nm/s}$ 。第二个阶段表现为 SWNT 的较快轴向收缩和管壁的颈缩, 最后形成一个一个的球状碳笼紧密相连的收缩结构 (“碳笼 - 碳笼” 结构) (见图 1 F - H)。图中 SWNT 管壁颈缩的出现可能是电流密度或者 SWNT 结构局域不均匀, 导致 SWNT 局部能量不均造成的。此外, 第二阶段 SWNT 平均轴向收缩速率大为提升, 约为 $3.0 \times 10^{-2} \text{ nm/s}$ 可能是由于此时自由端活性已被激发或者是在降低球状碳笼高表面能驱动下相邻碳笼粘合起来, SWNT 迅速轴向收缩的缘故。

图 2 记录了在上述相同辐照条件下两端固定的 SWNT 的结构转变过程。由于 SWNT 两端固定在非晶碳粒子上, 因此它不会轴向收缩, 只能径向收缩。该 SWNT 的收缩经历了两个明显不同的阶段性变化。第一阶段表现为 SWNT 直径的持续均匀缩小, 如图 2 A - E 所示, 辐照 580s 后 SWNT 直径约从 1.7nm 减少到 1.0nm, 其平均径向收缩速率约为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ nm/s}$ 比图 1 中 SWNT 的径向收缩来得快。第二个阶段表现为 SWNT 管壁出现了颈缩 (见图 2 F - H), 最终在颈缩的节点处断裂坠落 (见图 2 I)。

比较图 1 和图 2 结果, 发现 SWNT 收缩机制具有以下几个主要特点:

(1) 电子束辐照下 SWNT 的收缩可能有两种机制在起作用: 一是电子束的“融蒸”作用; 一是管壁原子的“扩散”。图 1 和图 2 中 SWNT 的径向收缩速率有所不同, 可能是这两种机制在图 1 和图 2 中所起作用不同造成的。与图 2 中两端固定的 SWNT 相比, 图 1 中 SWNT 一端固定一端自由, 自由端和管壁原子在电子束辐照

下较容易沿管壁表面向固定端“扩散”, 抑制 SWNT 径向收缩, 从而图 1 中 SWNT 的径向收缩要来得慢。

(2) 在相同电子束辐照条件下, 由于自由端与管壁相比具有较大曲率, 图 1 中 SWNT 较快轴向收缩; 而管壁曲率较小, 图 1 和图 2 中 SWNT 的径向收缩都相对慢得多。这说明了曲率在 SWNT 结构转变过程中具有关键影响, 曲率越大的地方 SWNT 收缩越快。

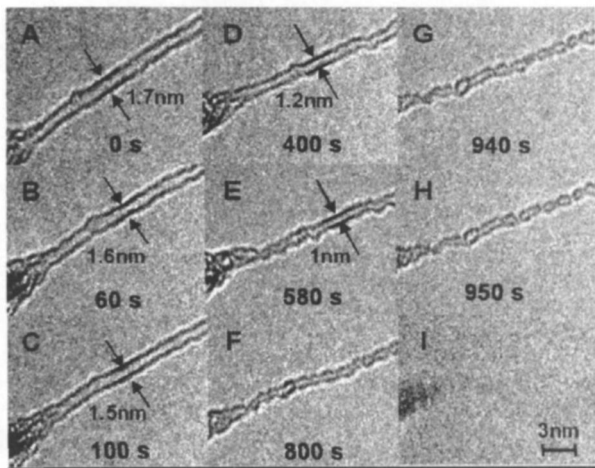


Fig 2 In-situ TEM micrographs showing that the tube fixed at both ends merely shrank and necked in diameter with the formation of similar carbon cage-like strand structure, which finally broke and fell off

图 2 电子束辐照下, 两端固定的 SWNT 仅径向收缩后颈缩并最终断裂坠落

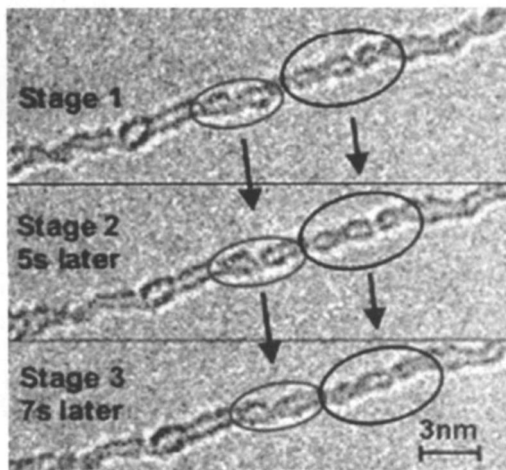


Fig 3 TEM micrograph frames showing a remarkable plastic flow and a strong wetting ability on the tube surface of the SWNT in Fig 2. Stages 1-3 show the necking-separating and wetting process

图 3 图 2 中 SWNT 明显表面塑性流变或湿润效应电镜照片。阶段 1 2 3 表示管壁“颈缩 - 断开 - 粘合”过程

(3) 上述 SWNT 结构变化是电子束非热激活效应的结果。一方面, 图 1 和图 2 中 SWNT 的结构变化, 包括轴向和径向收缩以及颈缩等都是在室温条件下产生的, 这是电子束非热诱导 SWNT “点阵” 失稳的结果。另一方面, 图 2 中 SWNT 在室温下还表现出很强的液体状表面塑性流变或湿润效应 (见图

3), SWNT断开后又重新粘合起来。这个发现首次为电子束辐照诱导 SWNT 表面软模效应提供了直接实验证据。

在参考文献^[2]和^[4]中, Ajayan P M 等人先后报道了在聚焦和均匀电子束辐照下单根 SWNT 出现类似收缩并最终断裂的现象。但是,他们未能发现 SWNT 轴向和径向收缩速率的不同,也没有能发现电子束辐照诱导 SWNT 表面非热激活塑性流变或湿润效应。因此,他们仅利用传统的 knock-on 机制对所观察到的收缩现象进行解释,并在此基础上对 SWNT 结构转变过程进行分子动力学模拟。很显然,传统 knock-on 机制及相关分子动力学模拟,并不能解释我们实验中发现的对 SWNT 结构转变过程起关键作用的纳米曲率效应和电子束诱导非热激活软模效应,因此,与这些 SWNT 结构不稳定性现象紧密相关的纳米科学本质问题还没有被揭示。另外,由于目前 TEM 等高分辨观察技术尚无法直接观察到原子尺度下 SWNT 结构和缺陷运动,文献^[4]中模拟的 SWNT 许多原子尺度下结构变化和缺陷运动细节尚无法从实验观察中得到证实。这样,这种模拟仅留下很多悬而未决的问题。

近年来,对离子束或电子束辐照诱导下,共价键半导体硅、锗中纳米孔收缩和其它相关现象进行了大量系统研究^[12],由此提出了低维纳米结构表面纳米曲率^[14]和能量束超快诱导非热激活软模和点阵失稳^[15]新概念。本工作认为,电子束辐照下 SWNT 结构不稳定性现象同样可以从我们提出的新概念中得到统一解释。

对于一端固定一端自由的 SWNT 结构(见图 1)来说,半球形封闭的自由端与圆柱状的管壁相比具有较大的表面纳米曲率,因此自由端原子处于更高的能量状态,结构更不稳定。这样,在电子束超快非热激活下,自由端原子优先“熔蒸”或沿管壁表面向固定端“扩散”,SWNT 较快轴向收缩。而 SWNT 管壁表面纳米曲率较小且无悬键(见文献^[12]中图 13),管壁原子处于较低的能量状态,因而在电子束辐照下,图 1 和图 2 中 SWNT 因管壁原子的“融蒸”或“扩散”而导致的径向收缩则相对慢得多。此外,与图 2 中两端固定的 SWNT 相比,图 1 中 SWNT 一端固定一端自由,自由端和管壁原子较容易沿管壁表面向固定端“扩散”,一定程度上抑制了 SWNT 的径向收缩,从而图 1 中 SWNT 的径向收缩要来得慢。

当 SWNT 直径持续均匀减小到纳米管几何结构局限时,随着电子束进一步辐照,SWNT 直径持续均匀减小停止且管壁开始出现颈缩(见图 1F-H,图 2F-H),进一步减少表面能。随着 SWNT 管壁颈缩的不断出现,一端固定一端自由和两端固定的 SWNT 表现出不同的最终收缩结构。对于图 1 中一端固定一端自由的 SWNT,可能在降低球状碳笼高表面能驱动下迅速轴向收缩并粘合起来,最终形成一个碳笼紧密相连的结构(“碳笼-碳笼”结构)。与图 1 不同的是,图 2 中 SWNT 可能由于两端受到固定限制不能进一步收缩得到调整,在电子束辐照下,这些碳笼之间的连接原子就只得表现出明显软模,使碳笼结构表面出现液体状塑性流变或湿润效应,从而断开后又重新粘合起来(见图 3)。这说明当电子束能量束沉积速率与 SWNT 中原子振动频率可相比拟时,被辐照的 SWNT 就不能有足够的时间把外来能量转换为原子的热振动能,超快过程将引起 SWNT 瞬时软模和点阵失稳,SWNT 原子偏离其时间意义上平衡态(见文献^[12]中图 9)。

3 结语

采用 JEM 2010F 透射电镜原位观察了电子束辐照下 SWNTs 的结构不稳定性。实验发现,因受 SWNT 表面纳米曲率效应和电子束超快诱导软模和点阵失稳的趋动,一端固定一端自由的 SWNT 优先轴向和径向收缩后颈缩,最后形成“碳笼-碳笼”结构;两端固定的 SWNT 优先径向收缩后颈缩,且管壁表现出明显表面塑性流变或湿润效应。这些发现具有十分重要的科学研究意义和现实意义。一方面,它直接揭示了现有文献中经常忽略的表面纳米曲率效应和能量束超快诱导软模和点阵失稳纳米科学本质问题,进一步证实了表面纳米曲率和能量束超快诱导软模和点阵失稳新概念具有很强的普适性,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;另一方面,它为确定新一代 SWNT 纳米器件结构制造和加工及性能稳定提供了一定的参考。

致谢:

清华大学材料科学与工程系的程志英老师在电镜实验观察上提供了许多帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Iijima S Helical microtubules of graphitic carbon [J]. **Nature** 1991, **354**(6348): 56- 58
- [2] Ajayan P M, Colliex C, Bémier P, *et al* Shape transformations in single- layer carbon nanotubes [J]. **Microsc Microanal Microstruct** 1993, **4**(66): 501- 504
- [3] King C H, Goddard W A, Beyers R *et al* Structural modification of single- layer carbon nanotubes with an electron beam [J]. **J Phys Chem**, 1996, **100**(9): 3749 - 3752
- [4] Ajayan P M, Ravikumar V, Charlier J C. Surface reconstructions and dimensional changes in single- walled carbon nanotubes [J]. **Phys Rev Lett**, 1998, **81**(7): 1437- 1440
- [5] Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures [J]. **Rep Prog Phys** 1999, **62**(8): 1181- 1221.
- [6] Zhang Y, Iijima S. Microstructural evolution of single- walled carbon nanotubes under electron irradiation [J]. **Phys Mag Lett** 2000, **80**(6): 427- 433
- [7] Terrones M, Terrones H, Banhart F *et al* Coalescence of single- walled carbon nanotubes [J]. **Science** 2000, **288**(5469): 1226- 1229.
- [8] Smith B W, Luzzi D E. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes [J]. **J Appl Phys** 2001, **90**(7): 3509- 3515.
- [9] Terrones M, Banhart F, Grobert N *et al* Molecular junctions by joining single- walled carbon nanotubes [J]. **Phys Rev Lett**, 2002, **89**(7): 075505- 1- 075505- 4
- [10] Hashimoto A, Suenaga K, Gbter A *et al* Direct evidence for atomic defects in graphene layers [J]. **Nature** 2004, **430**(7002): 870- 873.
- [11] Yoon M, Han S, Kim G *et al* Zipper mechanism of nanotube fusion: theory and experiment [J]. **Phys Rev Lett** 2004, **92**(7): 075504- 1- 075504- 4
- [12] Zhu X F, Wang Z G. Nanoinstabilities as revealed by shrinkage of nanocavities in silicon during irradiation [J]. **Int J Nanotechnology**, 2006, **3**(4): 491- 515.
- [13] Zhu X F. Shrinkage of nanocavities in silicon during electron beam irradiation [J]. **J Appl Phys** 2006, **100**(3): 034304- 1- 034304- 4
- [14] Zhu X F. Evidence of an antisymmetry relation between a nanocavity and a nanoparticle: a novel nanosize effect [J]. **J Phys CM**, 2003, **15**(17): L253- L256
- [15] Zhu X F, Wang Z G. Evidence of energetic beam - induced soft mode and lattice instability: a novel nanotime effect [J]. **Chin Phys Lett** 2005, **22**(3): 737- 740