

均匀电子束辐照诱导多壁碳纳米管非晶化

董小花^{1,2} 程亮^{1,2} 陈春彩³ 朱贤方^{1,2}✉

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

2 厦门大学九江研究院, 厦门 361005

3 闽南理工学院, 土木工程学院大学物理教研室, 石狮 362700

室温下利用已经发展成熟的透射电镜原位观察技术, 在均匀电子束辐照下对多壁碳纳米管(MWCNT)的非晶化过程进行研究。实验结果表明, 在均匀电子束辐照下 MWCNT 内、外壁完整的石墨结构开始出现断裂或塌陷, 即内层和外层优先开始非晶化, 但是内层非晶化的速度明显更快。随着辐照时间的延长, 非晶化逐渐由内、外表面向中间推进。同时, 内壁断裂或塌陷形成的无定形碳开始向管的内部中空部分填充, 而外壁非晶化的碳原子部分被融蒸到真空中。最终, 无定形碳填满整个管的内部空间, 导致 MWCNT 完全非晶化。另外, 在整个过程中由于非晶化体积膨胀补偿, MWCNT 的外径基本保持不变。利用在碳纳米管纳米曲率效应和能量束诱导非热激活效应基础上新发展的碳原子“融蒸”机制, 对上述 MWCNT 的非晶化过程进行了全新、合理的解释。

关键词 多壁碳纳米管 电子束辐照 非晶化 纳米曲率效应 非热激活效应

中图分类号: TB383; S152. 4+7 文献标识码: A

Uniform Electron Beam Irradiation Induced Amorphization of Multi-walled Carbon Nanotubes

DONG Xiaohua^{1,2}, CHENG Liang^{1,2}, CHEN Chuncai³, ZHU Xianfang^{1,2}✉

1 China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005

2 Jiujiang Research Institute, Xiamen University, Xiamen 361005

3 Department of University Physics, College of Civil Engineering, Minnan University of Science and Technology, Shishi 362700

Uniform electron beam irradiation induced amorphization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) was in-situ investigated by transmission electron microscopy at room temperature. It was observed that the graphite structure of the inner and outer layers of MWCNT began to break or collapse under the uniform electron beam irradiation, namely, the amorphization of the inner and outer layers of MWCNT carried out preferentially, and the inner layer held an obviously faster amorphization rate than the outer layer. Specially, the amorphization gradually advanced from the inner and outer layers to the middle layers as the prolonging of irradiation time. Meanwhile, the inner hollow of the tube was gradually filled by the broken or collapsed carbon atoms of inner layer, while the broken or collapsed carbon atoms of outer layer were partially evaporated into the space. Eventually, the inner hollow of the tube was fully filled by the amorphous carbon fragment, resulting in complete amorphization of the MWCNT. In addition, the outer diameter of the MWCNT was found to be almost unchanged throughout the process, which might be attributed to the compensation of volume expansion of the amorphization. The newly developed “evaporation” mechanism of carbon atoms derived on the basis of nano-curvature effect of carbon nanotube and the energetic beam-induced non-thermal activation effect was employed to give a novel and reasonable explanation of above mentioned amorphization of MWCNT.

Key words multi-walled carbon nanotubes, electron beam irradiation, amorphization, nano-curvature effect, non-thermal activation effect

0 引言

自碳纳米管(CNT)被发现以来, 其因独特的一维中空石墨结构和奇异的电学及力学性质而被广泛研究^[1-9]。其中, 调控和改变 CNT 的结构是很重要的一个方面, 因为 CNT 的性质受其结构的影响显著。能量束(如离子束、激光束、电子束等)辐照是一种被用于在 CNT 中产生缺陷的有效技术, 其可以以高度可控的方式改变 CNT 的结构进而改变它的性质^[5-6]。在现有的文献^[7, 10-11]中, 巩金龙等^[10]利用离子束辐照诱导实现了多壁碳纳米管(MWCNT)的非晶化, 这种结构变化是碳原子的级联碰撞造成的缺陷浓度引起的; 闫隆等^[7]利用质子束辐照诱导发现, MWCNT 从外层向内层逐步推进的非晶化是由溅射效应引起的; Enikő György 等^[11]利用激光束辐照诱导发现 MWCNT 的非晶化是由激光诱导加热

引起的。然而, 相对于离子束和激光束等能量束而言, 电子束(尤其是高分辨透射电镜中)具有单色性好和稳定性高等优点, 利用电子束辐照对 MWCNT 非晶化进行研究, 尤其是在电子束非热辐照下对 MWCNT 的非晶化过程的研究还未有报道。因此, 在电子束非热辐照下 MWCNT 的非晶化物理机制尚不清楚。之前研究者主要借助现有的概念并配合经典的 knock-on 机制和相关的分子动力学模拟来解释和预言这种结构变化。但经过大量的研究^[12-19]发现, CNT 结构变化的机制与大尺度的碳体系明显不同。例如, SWCNT 在电子束辐照下以远超过传统理论和模拟预言的速率收缩^[12], 且还出现了塑性流变和软模效应^[13]。用现有的大尺度碳体系的机制不能正确且全面地解释这些现象, 因为这些机制是基于大尺度碳体系的平衡性、对称性、周期性和线性的条件建立的, 对电子束辐照下处于非平衡、非对称、非周期和非线性的

基金项目: 国家自然科学基金(11574255); 福建省科技厅科技计划(合作)重点项目(2014J0016); 国家重点基础科学研究计划(973计划)(2007CB936603)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (11574255), the Science and Technology Plan (Cooperation) Key Project from Fujian Province Science and Technology Department (2014J0016), and the National Key Basic Science Research Program (973 Project) (2007CB936603).

✉ zhux@xmu.edu.cn

4031

DOI: 10. 11896/cldb. 18120138

纳米结构转变无法进行解释。而这些均可以通过纳米曲率效应^[14-15]和能量束非热激活效应^[15-16]得到合理的解释。

鉴于此,本工作利用透射电子显微镜的原位辐照观察技术,研究了电子束非热辐照下 MWCNT 的非晶化过程,并利用在碳纳米管纳米曲率效应和能量束非热激活效应基础上新发展的碳原子“融蒸”机制对这一过程进行了全新、合理的解释。

1 实验

本工作采用石墨电弧放电法制备实验所需的 MWCNT。通过超声振荡使 MWCNT 样品均匀地分散在乙醇溶液中,并将其沉积在干净的电镜微栅碳膜网格上用于 TEM 研究。然后利用已经发展成熟的透射电镜原位观察技术,通过加速电压为 300 kV 的透射电镜(Tecnai F-30)观察 MWCNT 在电子束辐照下的结构转变过程。为减少各种因素的干扰,选择微栅孔中单根分散的、两端固定的、平直的、干净的 MWCNT 片段进行均匀辐照,并拍照记录电子束辐照诱导 MWCNT 结构转变的过程。在电子束辐照期间,电流密度约为 30 A/cm^2 (电流密度随时间变化不超过 5%)且在大于观察区域的辐照束斑范围内是均匀的。此外,当进行观察和拍照时,辐照束斑扩大到约 100 倍且控制每次拍照时间在 30 s 内,这样可以将观察或拍照期间的辐照效果最小化到可忽略的程度,同时还可以提高图像的衬度。考虑到在辐照期间变形的 MWCNT 直径不均匀,在 MWCNT 的不同代表性位置测量其直径,然后取平均值作为 MWCNT 直径最终的值。值得注意的是,在电子束辐照期间,由于 MWCNT 比表面积非常大,预期电子束通常仅将样品加热几十度^[1],主要的辐射效应应该是非热的。因此可以认为在整个辐照过程中 MWCNT 样品基本保持室温。

2 结果与讨论

图 1 中的 TEM 照片显示了在均匀电子束辐照诱导下,580 s 辐照时间内,一根两端固定且轴向平直的 MWCNT 随着辐照时间的延长,其结构由内、外表面向中间层逐渐非晶化的过程。为了观察 MWCNT 在均匀电子束辐照下非晶化过程中的更多细节,选取图 1 中黑色虚框区进行放大,如图 2 所示。辐照前, MWCNT 表面干净且轴向平直,管直径约为 26.2 nm,管壁层数为 22 层(见图 1a 和图 2a)。辐照 100 s 后, MWCNT 内、外壁完整的石墨结构出现断裂或塌陷(见图 1b 和图 2b),同时发现, MWCNT 的中间层仍保持较完整的石墨结构,而内、外层优先发生非晶化,但是内层非晶化速率明显更快。随着辐照的进行, MWCNT 非晶化逐渐由内、外层向中间层推进,如图 1c—e 所示,这与闫隆等^[7]在质子束辐照下 MWCNT 非晶化由外层向内层推进的发现不同。可能的原因是:(1)其 MWCNT 样品表面吸附有非晶碳,而本工作中的样品表面干净;(2)实验中使用不同的能量束及能量束能量的大小不同。同时,在 MWCNT 非晶化过程中,内壁无定形碳持续向管的内部中空位置填充,而外壁非晶化的碳原子部分被融蒸到真空中,如图 2b、c 所示。当辐照 580 s 后, MWCNT 已经完全非晶化,可以观察到管内部中空位置已经被无定形

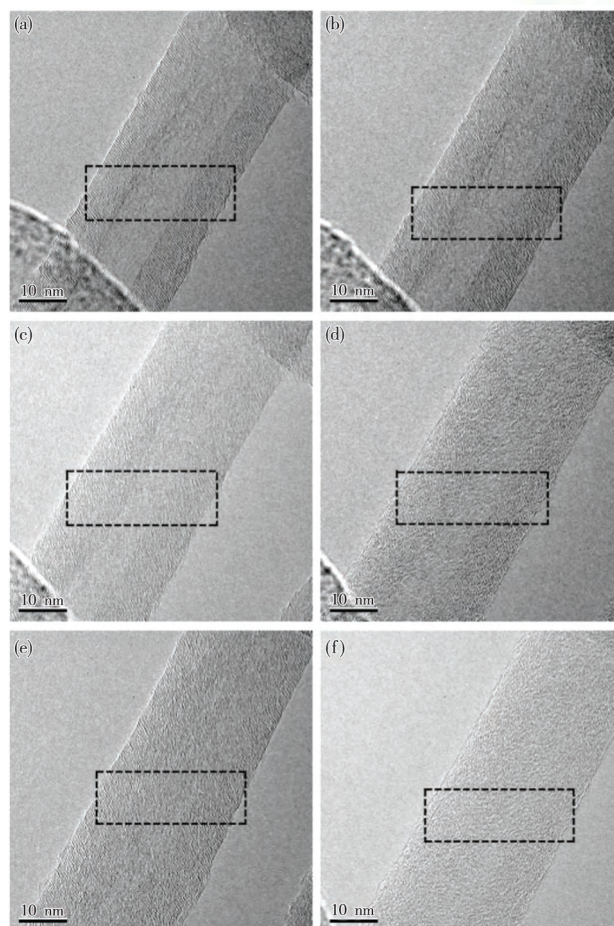


图 1 两端固定的 MWCNT 在电子束辐照不同时间后非晶化的 TEM 照片:(a) 0 s;(b) 100 s;(c) 160 s;(d) 280 s;(e) 440 s;(f) 580 s
Fig. 1 Sequential in-situ TEM images showing amorphization evolution of MWCNT with its two ends being fixed as induced by the e-beam irradiation to different irradiation duration: (a) 0 s; (b) 100 s; (c) 160 s; (d) 280 s; (e) 440 s; (f) 580 s

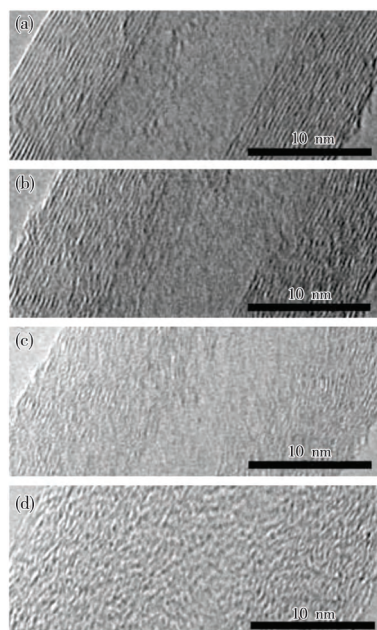


图 2 图 1 中 MWCNT 非晶化过程的高分辨像显示:(a)、(b)、(c)、(d) 分别为图 1 中(a)、(b)、(c)、(f) 黑色虚框部分的放大图像
Fig. 2 High resolution images showing the amorphization process of the MWCNT in Fig. 1: (a), (b), (c), (d) are magnified images of the black dotted frame in (a), (b), (c), (f) of Fig. 1

碳完全填满(见图 1f 和图 2c)。另外,笔者还测量了整个非晶化过程中 MWCNT 外径的大小,发现因为非晶化体积膨胀补偿,管的外径 R_2 基本保持不变,如图 3 所示。

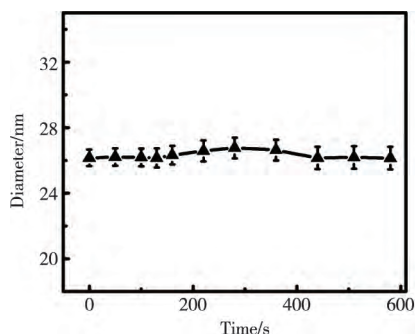


图 3 图 1 中 MWCNT 直径随辐照时间变化的曲线
Fig. 3 Diameter evolution of the MWCNT with electron beam irradiation duration as observed in Fig. 1

明显地,上述 MWCNT 在电子束非热辐照下由内、外表面向中间层推进的这一非晶化过程不能用现有的经典 knock-on 机制和相关的分子动力学模拟来解释。事实上,利用在碳纳米管纳米曲率效应^[14-15]和能量束非热激活效应^[15-16]基础上新发展的碳原子融蒸机制能够很好地解释上述 MWCNT 的非晶化过程。正如文献[12]中所描述,当 SWCNT 的半径长度接近原子键长时,会出现额外的纳米曲率效应,即 SWCNT 的外表面电子云结构上的拉伸应力和内表面上的压缩应力将导致其表面能量急剧增加,促使 SWCNT 在电子束辐照下发生收缩。由于 MWCNT 可以被认为是由许多同轴单一石墨壳嵌套形成的管状结构,推测 SWCNT 的纳米曲率效应可以应用于 MWCNT,并且在电子束辐照诱导其结构转变过程中起关键作用。此外,TEM 通常以 100~300 kV 的加速电压运行,并且这种高能量电子束(在本实验中采用的加速电压是 300 kV)远高于 Smith 等理论计算得到的置换阈值能量(即

86 kV)^[20-21]。因此在这样的加速电压下进行电子束辐照,不仅能够永久地从其晶格位置移除碳原子,而且电子和碳原子之间的相互作用或能量沉积速率非常快,使得碳原子没有足够的时间在单个振动周期内将能量传递给附近的碳原子,碳原子将失去稳定性或声子的模量而被软化。这极大地降低了管壁碳原子的能量势垒(或完全使其消失),以至于碳原子能够很容易地脱离碳管束缚进而从碳管表面逃逸,最终导致碳原子在室温下融蒸。

对两端固定的 MWCNT 而言(见图 1),通过图 4 说明其在电子束非热辐照下非晶化的过程。在纳米曲率效应和能量束非热激活效应的双重作用下,MWCNT 壁上的碳原子出现模量软化或点阵失稳。对外表面来说,其具有正曲率,且有较大的开放空间,因此容易通过融蒸或扩散失去原子;而内表面具有负曲率,且处于封闭空间,因此容易获得原子。随着辐照的进行,外管壁的部分碳原子融蒸到真空中(不仅最外层,次外层甚至再向内层次管壁上的碳原子也有一定概率经外面管壁空位缺陷处融蒸到真空中^[22])。而相对于外管壁,从内管壁融蒸的碳原子由于受到外管壁的阻碍很难到达管外真空中,可能被管壁吸附形成间隙原子或逃逸到管内中空位置,缺陷原子在内表面堆积导致其非晶化的速度明显比外表面快,外管壁仅有表面 2—3 层破裂,如图 2b 所示。其中,管壁上的碳原子融蒸后会在管壁上留下空位或悬挂键,但是碳纳米管卷起的 sp^2 原子层结构具有极强的自恢复其圆柱形状的倾向,即在电子束辐照下其自身有很强的自我修复能力,因此,可以看到 MWCNT 整体上仍保持着管状结构。在均匀电子束辐照下,内部管壁石墨结构很快形成片层状结构,且随着电子束辐照时间的延长,缺陷不断积累(缺陷在室温下较稳定)、管壁层状结构断裂、无定形碳持续向管内部中空位置填充,导致管壁层数增加而相应内径减小(由原来的 R_1 减小到 R''_1)。最终,缺陷的聚集和管壁的破裂导致

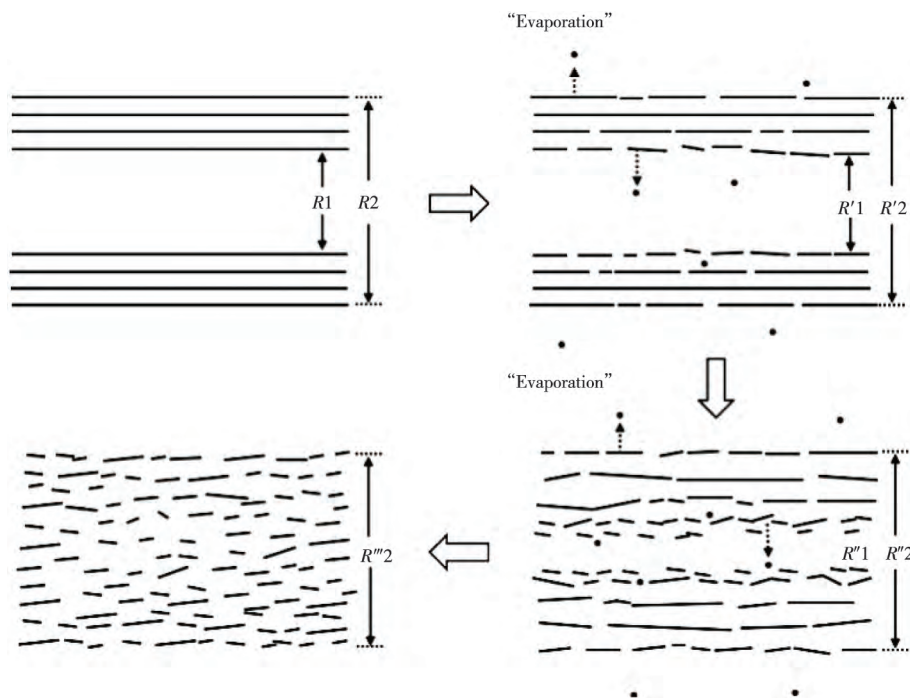


图 4 图 1 中 MWCNT 在均匀电子束辐照诱导下的非晶化过程示意图
Fig. 4 Schematic diagram of the amorphization process induced by uniform electron beam irradiation of MWCNT in Fig. 1

整个碳管层状结构非晶化, 整个内部空间被无定形碳填满, 形成一根非晶碳纳米线。此外, 本课题组曾报道的电子束辐照碳纳米管实验发现, 随着辐照的进行, 碳纳米管发生径向收缩^[12, 17-18], 但在本工作中, 通过测量发现碳纳米管外直径 R_2 基本保持不变, 其主要原因分析如下: (1) 本实验中所用的电流密度较低(仅 30 A/cm^2), 因此在辐照过程中, 向外逃逸的碳原子数量有限; (2) 本实验中辐照的 MWCNT 直径较大(约 26.2 nm) 且层数较多(22 层), 因此逃逸损失掉的原子相对碳管本身来说可以忽略不计; (3) 非晶化体积膨胀的补偿作用。综上所述, MWCNT 在非晶化过程中其外径 R_2 基本保持不变。

3 结论

本工作利用透射电镜原位观察技术, 对室温下 MWCNT 在电子束非热辐照下的非晶化过程进行了研究。实验结果表明, 在电子束非热辐照下, MWCNT 内、外壁完整的石墨结构最先开始出现断裂或塌陷, 即内、外层优先发生非晶化, 而中间层仍保持完整的石墨结构。随着辐照的进行, 非晶化逐渐由内、外层向中间层推进, 但是从内层推进的速率明显比外层快, 同时, 内壁断裂或塌陷形成的无定形碳开始向管的内部中空位置填充, 而外壁非晶化的碳原子部分被融蒸到真空中。最终, 无定形碳填满整个管的内部空间, 导致 MWCNT 完全非晶化。此外, 在整个过程中发现, 由于非晶化体积膨胀补偿作用, MWCNT 的外径基本保持不变。本工作利用在碳纳米管纳米曲率效应和能量束非热激活效应基础上新发展的碳原子融蒸机制对上述 MWCNT 的非晶化过程进行了全新、合理的解释。这一发现对新一代纳米器件结构的加工改性具有十分重要的意义。一方面, 它提供了一种通过改变低维纳米材料结构来改变其性质的研究手段; 另一方面, 它进一步证实了纳米曲率效应和能量束诱导非热激活效应应具有很强的普适性, 可以用来解释和预言高能量束辐照诱导不

同纳米结构的变化。

参考文献

- Banhart F. *Reports on Progress in Physics*, 1999, 62(8), 1181.
- Krashennnikov A V, Banhart F. *Nature Material*, 2007, 6, 723.
- Urita K, Suenaga K, Sugai T, et al. *Physical Review Letters*, 2005, 94, 155502.
- Banhart F. *Journal of Materials Scienc*, 2006, 41, 4505.
- Banhart F. *Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362, 2205.
- Xu Z W, Min C Y, Chen L, et al. *Materials Science and Technology*, 2011, 27(4), 747.
- Ishaq A, Yan L, Gong J L, et al. *Materials Letters*, 2009, 63, 1505.
- Banhart F, Li J X, Krashennnikov A V. *Physical Review B*, 2005, 71, 241408.
- Ajayan P M, Ravikumar V, Charlier J C. *Physical Review Letters*, 1998, 81(7), 1437.
- Ni Z C, Li Q T, Gong J L, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 260, 542.
- Enikö G, ùngel P P, Jaume R, et al. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15, 1852.
- Zhu X F, Li L X, Huang S L, et al. *Carbon*, 2011, 49, 3120.
- Zhu X F, Meng T, Li L X, et al. In: Proc. 1st IEEE-International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. Zhuhai, 2006, pp. 463.
- Zhu X F. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2003, 15, L253.
- Zhu X F. *International Journal of Nanotechnology*, 2006, 3, 492.
- Zhu X F, Wang Z G. *Chinese Physics Letters*, 2005, 22, 737.
- Zhu X F, Gong H M, Yang L, et al. *Applied Physice Letters*, 2014, 105, 093103.
- Li L X, Su J B, Zhu X F. *Applied Physics A*, 2017, 123, 337.
- Zhu X F, Wang Z G. In: International Conference on Semiconducting & Insulating Materials. Beijing, 2004, pp. 247.
- Mølhave K, Gudnason S B, Pedersen A T, et al. *Ultramicroscopy*, 2007, 108, 52.
- Zobelli A, Gloter A, Ewels C P, et al. *Physical Review B*, 2008, 77, 045410.
- Börrnert F, Gorantla S, Bachmatiuk A, et al. *Physical Review B*, 2010, 81, 20140.

(责任编辑 向秀洮)



Xiaohua Dong is pursuing her master of science degree in the Department of Physics and the China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials at Xiamen University, focusing on the research of stability of low-dimensional nanomaterials.

董小花, 现在厦门大学物理系和中国-澳大利亚联合功能纳米材料实验室攻读理学硕士, 主要从事低维纳米材料稳定性研究。



Xianfang Zhu received his Ph.D. degree in Australian National University. Professor Xianfang Zhu is currently the director of China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials, a Distinguished Foreign Expert of Xiamen University and Adjunct Professor of Queensland University. His research has long been focused on nanostructure design, preparation, modification and stability. He has published more than 100 papers and filed 10 patents in the relevant fields.

朱贤方, 澳大利亚国立大学博士学位, 厦门大学特聘外籍专家, 澳大利亚昆士兰大学兼职教授, 博士研究生导师, 中国-澳大利亚功能纳米材料联合实验室主任, 主要从事纳米材料设计、制备、改性及纳米结构稳定性等方面的研究。朱贤方教授共发表 100 余篇论文, 相关技术已申请发明专利 10 项(授权 8 项)。