

# 原位观察电子束辐照下双壁碳纳米管的不稳定性

公会敏<sup>①②</sup>, 朱贤方<sup>①②③\*</sup>, 李论雄<sup>①②</sup>

① 厦门大学物理系, 厦门 361005;

② 厦门大学中国-澳大利亚功能纳米材料联合实验室, 厦门 361005;

③ ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Queensland 4072, Australia

\* 联系人, E-mail: zhux@xmu.edu.cn

2011-11-21 收稿, 2012-04-11 接受

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

**摘要** 室温下利用高分辨透射电子显微镜原位观察了两端固定和一端固定、另一端自由的双壁碳纳米管在电子束辐照下的结构不稳定性。实验发现, 在相同辐照条件下, 两端固定的双壁碳纳米管首先径向持续均匀收缩, 然后局部颈缩, 最后在颈缩处断裂; 一端固定、另一端自由的双壁碳纳米管轴向长度持续快速缩小, 而径向收缩相对缓慢。我们利用最近提出的表面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”和“扩散”机制, 对上述电子束辐照下双壁碳纳米管结构不稳定现象进行了全新、合理的解释。

## 关键词

双壁碳纳米管  
电子束辐照非热激活  
结构不稳定性  
表面纳米曲率效应  
融蒸和扩散

作为新型一维纳米材料, 碳纳米管于 1991 年发现之初就被认为是碳家族中最具有发展前景的成员之一<sup>[1]</sup>, 然而碳管的一些自身特性却不利于其广泛的应用。为解决这一问题, 人们采取了一系列改进措施, 其中, 电子束辐照是目前最有效的碳纳米管改性方法之一, 但同时电子束辐照在一定程度上也可能会破坏碳管的完整结构, 导致碳纳米管表面形貌发生变化乃至向无定形态转变<sup>[2,3]</sup>。因此, 了解电子束辐照诱导碳纳米管结构变化是非常必要的。

一般说来, 碳纳米管可以分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)两种主要类型。SWCNT 由单层石墨烯卷成柱状无缝管而形成, 是结构完美的单分子材料, 其研究受到高度重视并在广泛的领域展开, 目前已取得大量成果<sup>[2,4]</sup>; MWCNT 可看作由多个不同直径的 SWCNT 同轴套构而成, 由于层间的相互作用, MWCNT 的物理和化学性能的研究变得更为复杂。因此双壁碳纳米管

(double-walled carbon nanotube, DWCNT)作为研究多壁碳纳米管最简单和理想的模型得到高度重视。

在现有的电子束辐照诱导碳纳米管结构变化<sup>[2-6]</sup>的研究中, Krashennnikov 等人<sup>[3,5]</sup>利用电子束辐照诱导 MWCNT 结构变化, Nie 等人<sup>[6]</sup>利用电子束辐照发现 DWCNT 在室温下合并。人们通常借用传统的 knock-on 机制并结合分子动力学模拟的方法进行解释和预言, 而忽略了对碳纳米管结构不稳定性转变起关键作用的表面纳米曲率效应和能量束诱导非热激活效应。事实上, 我们的理论预言和最近一系列低维纳米结构辐照实验<sup>[7-9]</sup>证明, knock-on 机制和相关的分子动力学模拟并不能正确全面地解释电子束辐照诱导低维纳米材料结构变化及相关过程的许多实验现象。为了揭示和弄清电子束辐照诱导碳纳米管结构不稳定现象中的纳米科学本质问题, 本文利用高分辨透射电子显微镜进行比较系统的 DWCNT 原位电子束辐照实验。我们分析比较了室温下一端固定、另一端自由和两端固定的 DWCNT 在电子束辐

**英文引用格式:** Gong H M, Zhu X F, Li L X. *In situ* observation of the instability of double-walled carbon nanotubes under electron beam irradiation (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2012, 57: 1692-1696, doi: 10.1360/972011-2381

照下的结构不稳定性. 在表面纳米曲率效应<sup>[10,11]</sup>和能量束诱导非热激活效应<sup>[10,12]</sup>基础上, 利用新发展的碳原子的融蒸机制和扩散机制对上述 DWCNT 不稳定现象进行了全新、合理的解释.

## 1 实验方法

本实验中的 DWCNT 采用浮动催化剂 CVD 方法制备. TEM 样品的制备方法为: 取少量膜状样品置于酒精溶液中超声震荡, 充分分散后, 滴几滴样品到干净电子显微镜微栅膜上用于 HR-TEM 观察. 实验中电子辐照部分的高分辨像用场发射透射电子显微镜(Tecnai F30, Philips-FEI, 荷兰; 加速电压为 200 kV, 辐照电流密度约为  $100 \text{ A/cm}^2$ )拍摄的. 我们采用原位透射电子显微术来比较电子束辐照对不同形貌的碳纳米管的影响, 并实时记录电子束辐照诱导 DWCNT 的结构转变过程. 为减少不必要因素的干扰, 我们选择微栅孔中单根分散的 DWCNT 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, 以保证观察区域内辐照电流密度均一且随时间变化小于 5%. 同时, 在进行观察和拍照时, 束斑扩大, 使电流密度大致降到  $1 \text{ A/cm}^2$ , 而且每次控制拍照时间在 30 s 内. 这样, 既可以大大降低电子束的辐照效应, 又可以提高像的衬度. 值得注意的是, 我们使用的辐照电流密度不足以引起 DWCNT 的温度升得很高(TEM 电子束辐照过程中, 低维纳米结构的温度升高幅度通常小于  $5^\circ\text{C}$ ), 所以辐照过程中样品的温度始终维持在室温, 电子束对 DWCNT 的辐照效应是非热的.

## 2 结果与讨论

图 1 记录了室温时, 在电子束辐照下 1 根两端固

定的 DWCNT 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, DWCNT 的表面干净且平直, 它的原始直径(外径)约为 2 nm(几个代表性点的直径取平均值), 而且管的两端固定在碳纳米管束上. 辐照过程中, 如图 1(b)~(d)所示, 尽管 DWCNT 表面随辐照时间(或辐照剂量)的增加而变得越来越大, 但是它仍然能够保持管子的形状. 由于管子的两端固定, 电子束辐照下 DWCNT 不能轴向收缩, 只能通过径向收缩以减小表面能, 其平均径向收缩速率约为  $3 \times 10^{-4} \text{ nm/s}$ . 辐照约 1110 s 后, 可能是由于管壁本身结构或者电子束辐照局部不均匀, 碳管表面出现径缩(如图 1(e)所示), 并且最终在径缩处断开(如图 1(f)所示).

为了弄清楚 DWCNT 在电子束辐照下径向收缩和轴向收缩的本质, 我们进一步研究了一端固定、另一端自由的 DWCNT 在上述相同辐照条件下的结构转变过程(见图 2). 辐照前, 如图 2(a)所示, DWCNT 一端自由, 另一端固定在碳纳米管束上, 其原始直径(外径)约为 2 nm, 原始轴向长度约为 14 nm. 辐照开始后, DWCNT 的轴向长度持续快速缩小, 如图 2(a)~(f)所示, 其平均轴向收缩速率约为  $6 \times 10^{-3} \text{ nm/s}$ . 辐照过程中, 平直的 DWCNT 出现一定程度的偏转, 且表面变得凹凸不平, 这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. 辐照约 1060 s 后, DWCNT 的直径变化相对较小, 管壁仍然能够保持较好的形态, 与轴向长度持续快速缩小不同, 其平均径向收缩速率大大降低, 约为  $9 \times 10^{-5} \text{ nm/s}$ , 与图 1 相比, 其平均径向收缩速率也明显降低.

以上系列实验现象可以用我们提出的表面纳米

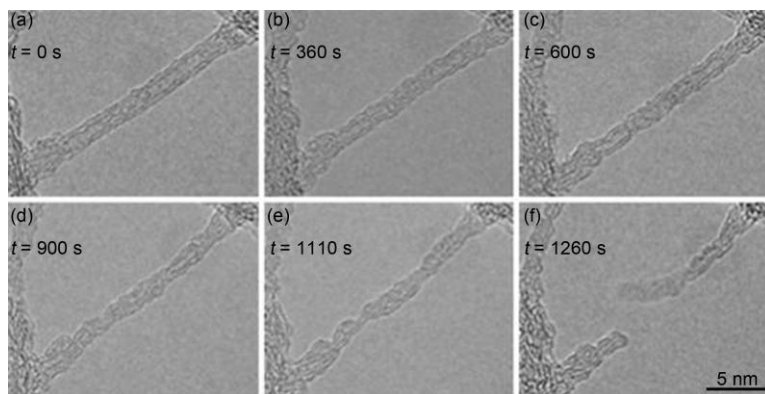


图 1 电子束辐照下, 两端固定的 DWCNT 随辐照时间  $t$  的增加而径向收缩后颈缩并最终断开

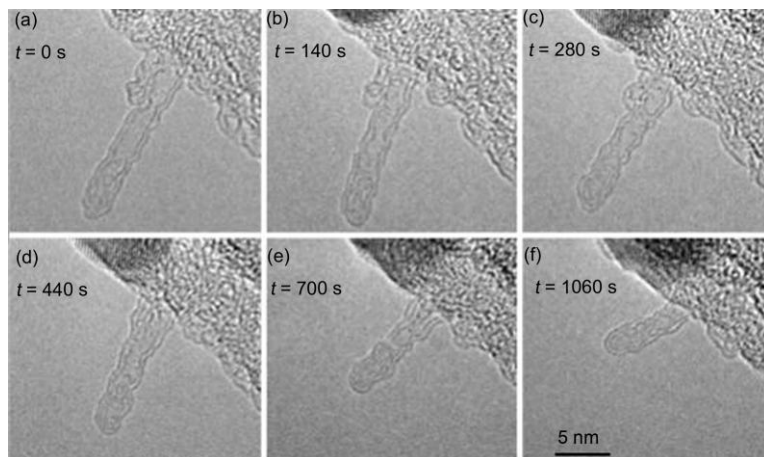


图 2 相同电子束辐照条件下, 一端固定、另一端自由的 DWCNT 随辐照时间  $t$  的增加而快速轴向收缩, 径向收缩相对较慢

曲率效应和能量束诱导非热激活效应基础上发展起来的碳原子的“融蒸”机制和“扩散”机制来解释. 首先, 正如在我们已发表的文章<sup>[8]</sup>中所描述: 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)和纳米孔(仅有内表面压应力)更加显著的表面能, 这种高表面能是碳管本身结构不稳定的主要诱因, 在适当的外界能量(如高能电子束、离子束辐照)激发下能诱导碳管结构发生变化. 我们认为, 对电子束辐照诱导 SWCNT 结构变化起主要作用的表面纳米曲率效用同样适用于 DWCNT, 并且对于同一根碳管, 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. 因此, 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, 与图 2 中 DWCNT 较快轴向收缩相比, 图 1 和 2 中径向收缩都慢得多. 此外, 在电子束能量超快沉积 DWCNT 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, 从而能垒降低甚至消失, 在纳米曲率效应(超高表面能)的作用下碳原子容易脱离碳管束缚而离开碳管表面, 这就是碳原子的“融蒸”机制; 碳原子的“扩散”机制是指由于纳米曲率效应, 碳管顶端的碳原子与平直管壁处的碳原子相比更加不稳定, 在电子束辐照下容易沿管壁向能量较低的固定端扩散, 宏观表现就是优先轴向收缩. 不同形态的 DWCNT 收缩速率的差异正是由于这两种机制所起的作用不同造成的. 其次, 在图 1 中, 因为本身纳米曲率效应和电子束非热激活双重作用, 两端固定的 DWCNT 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<sup>[13]</sup>, 这样经过调整后碳管直径变小, 即表现为径向收缩; 当 DWCNT 直径持续均匀减小到几何结构局限时, 随着电子束进一步辐照, DWCNT 直径持续均匀减小停止, 且管壁开始出现局部颈缩(见图 1(e)), 进一步减少表面能. 颈缩处的碳原子由于表面纳米曲率更大而处于更高的能量状态, 原子活性也更高, 在电子束的激发下更容易失去, 宏观表现为两端固定的 DWCNT 最终在颈缩处断开. 在图 2 中, DWCNT 半球形的自由端与圆柱形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, 在纳米曲率效应和电子束非热激活效应共同作用下, 自由端碳原子优先“融蒸”或沿管壁表面向能量较低的固定端“扩散”, DWCNT 较快轴向收缩. 管壁表面纳米曲率较小, 管壁原子处于较低的能量状态, 因此在电子束辐照下, 因管壁原子的“融蒸”或“扩散”而导致的径向收缩相对较慢. 此外, 与图 1 中两端固定的 DWCNT 相比, 图 2 中 DWCNT 一端固定、另一端自由, 自由端和管壁碳原子较容易沿管壁表面向固定端扩散, 可以抵消部分碳管平直处“融蒸”掉的碳原子, 从而在一定程度上抑制了碳管的径向收缩, 这就是图 2 中碳管径向收缩速度小于图 1 的原因. 另外, 由于 DWCNT 内外管壁间存在相互作用力, 电子束辐照下外管壁的结构变化会受到内管壁的影响, 碳管内部被激活的部分碳原子链从外管壁缺陷处喷出<sup>[14]</sup>, 随后外管壁自我修复, 缺陷消失. 在外管壁收缩以减小高表面能的同时, 内管壁也在收缩.

### 3 结论

本文采用高分辨透射电子显微镜,在室温下较系统地原位观察了电子束辐照下两组不同形态的 DWCNT 的结构不稳定性.实验结果表明,在相同条件的电子束辐照下,一端固定、另一端自由的 DWCNT 以快速轴向收缩减少其表面能,而径向收缩相对较慢;两端固定的 DWCNT 表现为明显的径向收缩后局部颈缩并最终在颈缩处断裂.通过对这些实验结果的比较和分析,我们进一步证实了纳米曲

率效应对 DWCNT 结构不稳定性的关键影响,同时指出不同形态 DWCNT 收缩速率的差异可能是由于电子束诱导碳原子的“融蒸”和“扩散”机制所起的作用不同造成的.这些发现具有十分重要的科学研究意义和现实研究意义.一方面,它进一步证实了这些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 DWCNT 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** 感谢中国科学院金属研究所成会明教授为该研究提供样品.

### 参考文献

- 1 Baughman R H, Zakhidov A A, Deheer W A. Carbon nanotubes—The route toward applications. *Science*, 2002, 297: 787–792
- 2 Zobelli A, Gloter A, Ewels C P, et al. Shaping single walled nanotubes with an electron beam. *Phys Rev B*, 2008, 77: 04510
- 3 Krasheninnikov A V, Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nature Mater*, 2007, 6: 723–733
- 4 Smith B W, Luzzi D E. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes. *J Appl Phys*, 2001, 90: 3509–3515
- 5 Krasheninnikov A V, Banhart F, Li J X, et al. Stability of carbon nanotubes under electron irradiation: Role of tube diameter and chirality. *Phys Rev B*, 2005, 72: 125428
- 6 Nie A M, Wang P, Wang H T, et al. Defect-driven room-temperature coalescence of double-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2010, 21: 245302
- 7 Zhu X F. Nanoinstabilities as revealed by shrinkage of nanocavities in silicon during irradiation. *Int J Nanotechnol*, 2006, 3: 492–516
- 8 Zhu X F, Li L X, Huang S L, et al. Nanostructural instability of single-walled carbon nanotubes during electron beam induced shrinkage. *Carbon*, 2011, 49: 3120–3124
- 9 苏江滨, 朱贤方, 李论雄, 等. 聚焦电子束诱导碳沉积实现纳米线表面可控修饰. *科学通报*, 2010, 55: 1288–1293
- 10 Zhu X F. Evidence of an antisymmetry relation between a nanocavity and a nanoparticle: A novel nanosize effect. *J Phys—Condes Matter*, 2003, 15: L253–L261
- 11 Zhu X F. Shrinkage of nanocavities in silicon during electron beam irradiation. *J Appl Phys*, 2006, 100: 034304
- 12 Zhu X F, Wang Z G. Evidence of energetic beam-induced soft mode and lattice instability: A novel nanotime effect. *Chin Phys Lett*, 2005, 22: 737–740
- 13 Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 2004, 430: 870–873
- 14 Börrnert F, Gorantla S, Bachmatiuk A, et al. *In situ* observations of self-repairing single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2010, 81: 201401

## ***In situ* observation of the instability of double-walled carbon nanotubes under electron beam irradiation**

GONG HuiMin<sup>1,2</sup>, ZHU XianFang<sup>1,2,3</sup> & LI LunXiong<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

<sup>2</sup>China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

<sup>3</sup>Australian Research Council's Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Queensland 4072, Australia

The structural instabilities of double-walled carbon nanotubes in two typical environments were investigated *in situ* by transmission electron microscopy at room temperature. The double-walled carbon nanotube with two fixed ends shrank uniformly in the radial direction, bent locally and finally broke. The double-walled carbon nanotube with one free capped end and the other fixed to a rope of nanotubes shrank quickly and continually in the axial direction and slowly in the radial direction. All experimental phenomena could be well accounted for by the vaporization and diffusion of carbon atoms driven by the surface nanocurvature effect and electron beam-induced athermal activation, which have been underestimated or neglected in existing theoretical descriptions and simulations.

**double-walled carbon nanotubes, electron beam-induced athermal activation, structural instability, surface nanocurvature effect, vaporization and diffusion**

doi: 10.1360/972011-2381