

# 掺氢、掺氮碳纳米线的合成及其焊接\*

王震遐<sup>1)</sup> 潘强岩<sup>1)</sup> 勇振中<sup>2)</sup> 胡建刚<sup>2)</sup> 朱志远<sup>1)</sup>

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2007 年 3 月 29 日收到; 2007 年 7 月 20 日收到修改稿)

利用一种有效而别致的双离子( $N^+$  和  $Ar^+$ ) 辐照和热处理技术合成并焊接无定形碳纳米线(ACNWs). 实验样品用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行了表征证实, 适当搭配的双离子辐照与热处理的结合将会引起多壁碳纳米管无定形化并导致相互交叉纳米线的焊接. 此外碳结构相变中的原子演化也在目前已有的概念基础上进行了简单地讨论.

关键词: 无定形碳纳米线, 相变, 透射电子显微镜

PACC: 6148, 0720K, 6460, 6116D

## 1. 引 言

碳纳米管(CNTs)是当今极受人们关注的 1 维碳纳米材料, 具有众多的物理和化学特征(比如优良的导热和导电功能等), 使其在纳米电子学、光子学以及相关方面具有十分重要的应用前景. 研究发现碳纳米管具有晶体管的特性, 如发光二极管<sup>[1]</sup>、单电子晶体管<sup>[2]</sup>和场效应管<sup>[3]</sup>等等. 这些纳米器件可以沿纳米管的管体分布, 从而形成一种“联管(on tube)”结构<sup>[4]</sup>. 然而, 碳纳米线(CNWs)也是碳基、1 维材料的重要成员, 同样具有巨大的科学和技术的研究意义而受到青睐. 一般而言, 与碳纳米管不同的无定形碳纳米线(ACNWs)是由  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化键碳组成. 这是一种由具有高度细化和无序的碳原子网络碎片构筑而成的 1 维纳米结构材料, 也是眼下被重视和应用前景被看好的基本材料.

另外, 众所周知, 纳米管与纳米管、纳米线与纳米线之间的连接技术在纳米电子学研究方面是至关重要的. 近来, 虽然已有少数关于这方面的研究结果发表, 例如单壁碳纳米管(SWNTs)的电子束焊接<sup>[5]</sup>和 ACNWs 通过离子束辐照 MWCNT 的焊接<sup>[6]</sup>. 但是对多端节(multi-junctions)的焊接点而言, 在碳纳米管的网络中, 根据 Euler 公式的规定, 允许出现的拓

扑学缺陷数目是固定的<sup>[7]</sup>. 例如, 对于三端节(three-point junctions, 如“T”和“Y”等形节)而言, 它们的拓扑缺陷数目是“+6”(定义 5 碳原子环为“-1”个剩余键, 7 和 8 碳原子环分别引起的剩余键为“+1”和“+2”). 然而不幸的是: 从 Terrones 等人<sup>[5]</sup>的实验结果来看, 要满足 Euler 规则所允许的碳网络结构性焊接是非常困难的, 尤其对 MWCNT 的焊接要求, 必须把碳网络层数目和结构相同的 MWCNTs 所对应的管状壳层一一完成 Euler 公式规定的结构性焊接, 在目前来讲是完全不可能的. 因此对 MWCNT 的焊接只能是另辟途径.

已知, 离子束辐照 MWCNTs 可以使其无定形化, 而离子束辐照或热退火处理也可以把无定形化了的 MWCNTs(即 ACNWs)再石墨晶体化<sup>[8]</sup>. 如果把离子束辐照和热退火处理两种过程结合起来并加上适当的实验参数协调, 就有可能实现从 MWCNTs 到石墨化纳米线的转变. 为此我们设计了一种“ $X^+ + Y^+$  双离子连续先后辐照 MWCNTs”的实验, 以期实现从 MWCNTs 到纳米线的转变, 纳米线结构的调制, 以及纳米线之间的结构性焊接.

## 2. 实 验

双离子束辐照 MWCNTs 的研究表明, 不同的实验参量及离子种类的搭配对产物微结构的影响具有

\* 国家自然科学基金(批准号: 10575128)资助的课题.

E-mail: panqiangyan@sinap.ac.cn

决定性的作用<sup>[9]</sup>. 在实验中我们采用了  $X^+ + Y^+$  双离子束辐照安排: 1)  $Ar^+$  离子束(能量为 60 keV, 平均流强 $\sim 5 \mu A$ , 室温条件) 辐照 MWCNTs. 辐照结束后再用  $H^+$  离子束(能量为 40 keV, 通量与  $Ar^+$  离子束相同, 700 °C 靶温) 继续辐照样品. 获得样品 I. 2)  $N^+$  离子束(能量为 40 keV, 平均流强 $\sim 5 \mu A$ , 累计剂量为 $\sim 10^{17}/cm^2$ , 室温条件) 首先辐照 MWCNTs 样品, 然后再用  $C^+$  离子束(实验条件与  $N^+$  离子束相同) 对上述样品进行辐照. 辐照实验结束后进行 2100 °C 热退火(用 2 kPa 纯 Ar 气体保护) 2 h, 得到样品 II. 上述两个样品均分别进行扫描电子显微镜(LED-1530-VP, PE-SEM) 观测和能量色散 X 射线(EDX) 谱仪测定元素成分以及用透射电子显微镜(JEM-2010F, HR-TEM) 表征产物的详细微结构.

### 3. 结果与讨论

由样品 I 和样品 II 的产物所制成的微栅, 首先用 SEM 对产物的形态进行了观测. 它们的形态具有

如下特征: 1) 产物均呈纳米线状, 直径大小的分布范围为 20—50 nm. 这与原材料 MWCNTs 的直径分布相似. 2) 纳米线之间的外表面均较平整, 样品 I 中的纳米线表面看起来更为光滑. 3) 两样品中的纳米线都有相当多的线与线的交叉连接, 这预示着焊接点的存在. 另外, EDX 的分析表明样品中的纳米线是由纯碳元素组成的(限于篇幅有限, 上述测定结果在本文中均未给出).

#### 3.1. 关于样品 I 的观察和 HR-TEM 分析

图 1(a) 是样品 I 中产物的像, 可以清楚地看到, MWCNTs 样品通过  $Ar^+$  离子和  $H^+$  离子束在本实验条件下的辐照已经转变成实心的碳纳米线. 除了纳米线表面十分光滑以外, 引人注目的是出现了很多线-线之间相关联的新现象. 虽然放大倍数较低, 但是已经可以清楚地判断出图上有许多线-线连接区. 图 1(b), (c) 和 (d) 中分别给出了典型的多焊接点(形成碳纳米线的多端节) 碳纳米线网络, “X” 形焊接和“十字” 状线-线焊接的纳米线结构. 从放大的

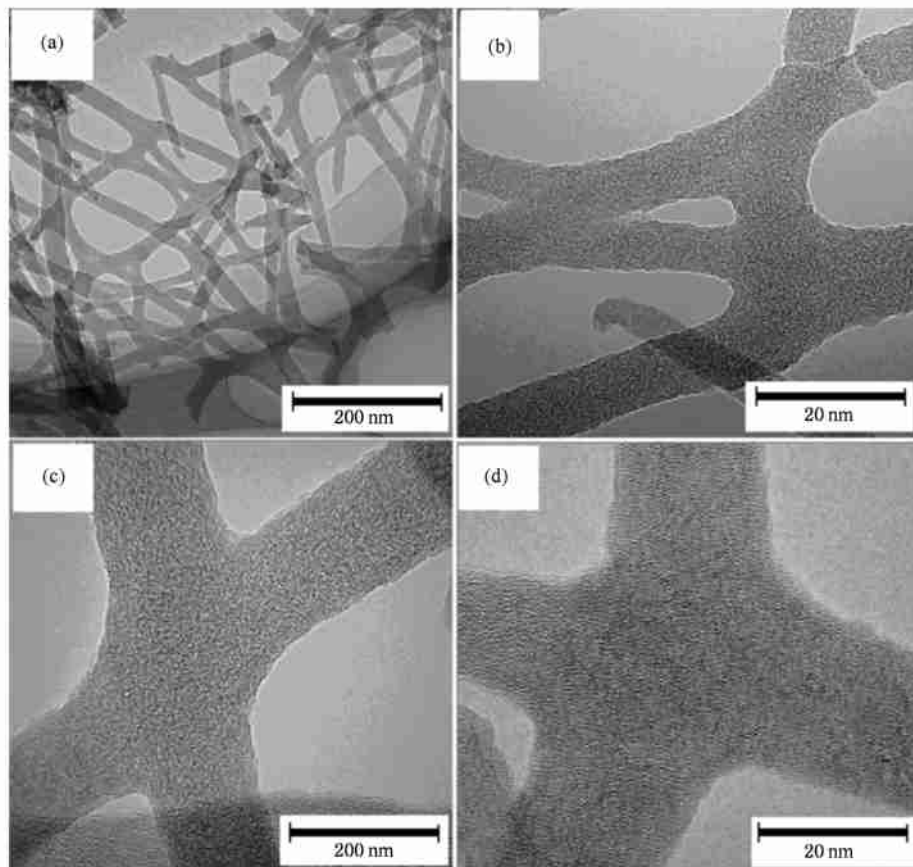


图 1  $Ar^+$  (室温) +  $H^+$  (700 °C) 辐照 MWCNTs 形成 ACNWs 及其焊接. (a) 低放大 ACNWs 的 TEM 像, 其中包含了很多焊接点; (b) 线与线的多点焊接; (c) “X” 形焊接; (d) 十字形焊接

高分辨 TEM 像可以看出,特别是在是线与线的交叉区,它们的结构通体一致并呈现出均匀的原子结构形态,实现了结构性焊接。

### 3.2. 关于样品 II 的观察和 HR-TEM 分析

对样品 II 首先进行了 TEM 观察.低放大像表明:经过  $N^+$  离子和  $C^+$  离子束先后按给出的实验条件辐照和随后的高温 ( $2100^\circ\text{C}$ ) 热退火处理后,所生成产物的特点一部分与样品 I 中的纳米线相类似,例如碳纳米线的直径大小分布,特别是存在着许多线与线之间的焊接点(见图 2(a))等等.但它们的微观结构与样品 I 中的纳米线相比则相去甚远.进一步的高分辨 TEM 分析结果也表明了这是一种截然不同的纳米线的微结构.前者的碳层-碳层以  $\sim 0.34$  nm 间距紧密接触,形成扭曲的石墨层固体;后者则由单层到多层石墨壳组成的中空多面体形结构(见图 2(b)–(c)),大小  $\sim 25$  nm.由于这些次级结构在

TEM 倾角分析时呈 3 维堆砌倾向,因而可以认为这些拥挤的次结构可能是由较完美的富勒烯内部壳层和相互并联的甚至具有是公用的外部壳层所组成.一般而言,平整的石墨表面层的出现表明了具有的杂质原子的缺陷已被退火去除而剩下的是纯碳网络结构.但是类富勒烯形态的不规则尤其是它们之间的碳网络呈现出负曲率弯曲结构是非 6 碳原子环依然存在的表现.这说明,虽然经过了高温处理,在碳网络中的替代位置处的 N 原子依旧存在.

图 2(b)–(e) 分别给出了“T”,“Y”,“X”和“V”形类富勒烯碳纳米线的焊接点.从这些线与线的焊接区可以看出两条碳纳米线在结构上浑然一体,这使人相信两条纳米线包括它们的焊接点的微结构是在  $N^+$  离子和  $C^+$  离子束辐照和随后的高温热退火处理过程中演化而成的.因此我们可以确认:这种类富勒烯纳米线的连接是结构性的,而不是“假焊”.特别值得注意的是,不但在结构上两条被焊接的纳米

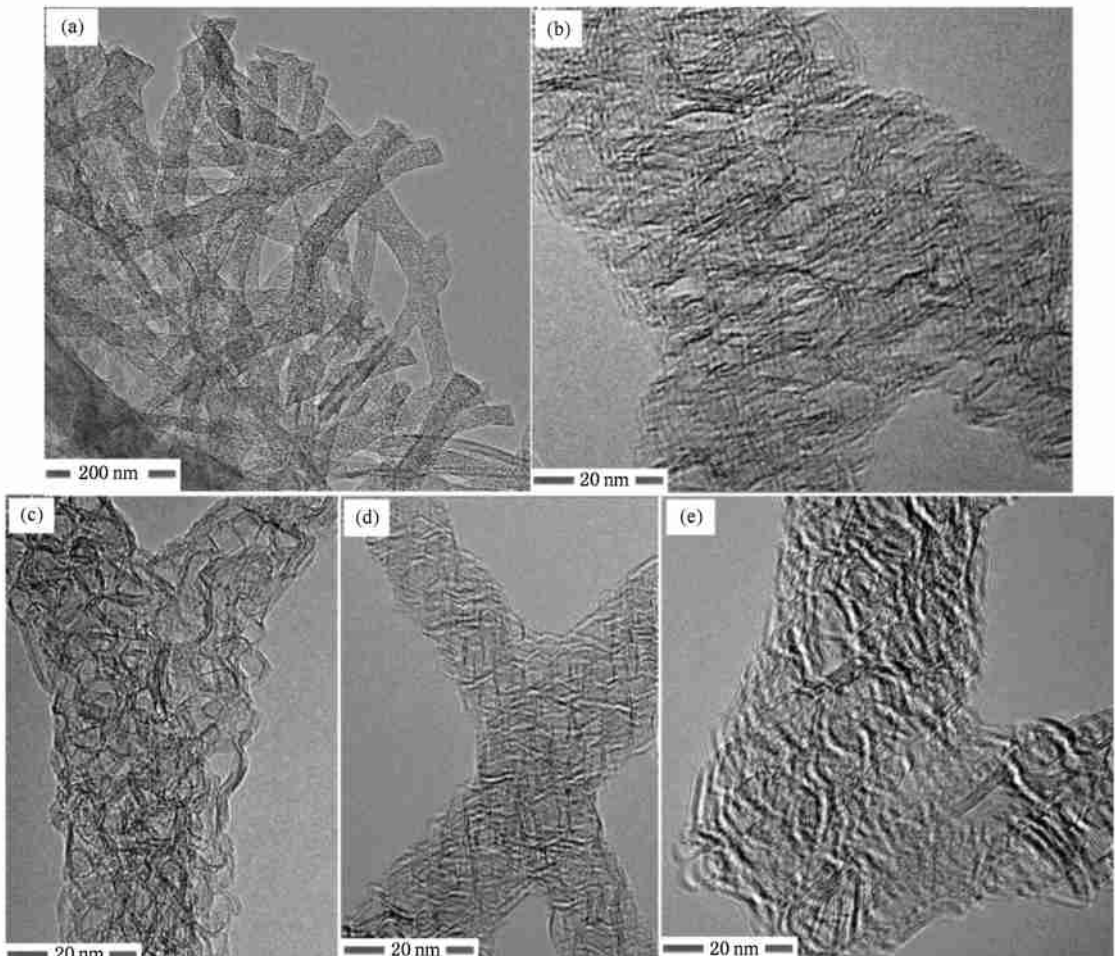


图 2  $N^+$  (室温) +  $C^+$  (室温) 离子束辐照 MWCNTs 后, 经过  $2100^\circ\text{C}$  热处理所形成的类富勒烯纳米线及其焊接. (a) 低放大的 TEM 像; (b)–(e) 分别为 T, Y, X, V 形焊接

线及其焊接点的结构通体一致, 而且焊接点的形状十分完美, 恰到好处地把被焊接的纳米线连接了起来。

### 3.3. 讨论

我们认为对纳米管焊接的研究, 有一个问题是具有挑战性的, 那就是碳网络的结构性的焊接。从 Terrones 等人<sup>[5]</sup>发表的单壁碳纳米管焊接的实验结果来看, 不但其焊接点处的碳网络有缺陷甚至损坏存在, 就连管体部分在电子束轰击后也遭到了破坏。这说明实验远未达到结构性焊接标准的要求。相对而言, 我们过去曾给出了无定形碳纳米线的焊接<sup>[9]</sup>, 以及本文所表述的类富勒烯碳结构的纳米线的焊接却是结构性的。当然后者又向更完美的晶体结构(例如微结构)焊接目标前进了一步。因此, 对这类纳米线焊接的形成过程的关注是十分必要的。

实际上, 可以把 MWCNT 和 ACNW 分为碳的两种不同结构相。MWCNT 可以归纳为  $sp^2$  1 维碳结构相, 而 ACNW 是具有不同  $sp^2/sp^3$  比例和微结构的 1 维碳结构相。从这个意义上讲, 这两类碳纳米线的焊接都是在从 MWCNT 到 ACNW 相变过程中实现的。首先, 这里所发生的相变与荷能离子辐照密切相关。离子对 MWCNT 的轰击引起碳网络结构中的空位缺陷, 破坏了纳米管的层结构, 从而逐渐使 MWCNT 转变成由无定形碳组成的纳米线。但是辐照本身只能使网络破碎并不能把  $sp^2$  杂化碳变成  $sp^3$  杂化碳结构。因为无定形碳中的四面体键合碳一般是不稳定的<sup>[10]</sup>。研究同时也表明离子轰击引起碳碎片的边缘存在着悬挂键<sup>[11]</sup>, 如果采用例如  $H^+$  或  $N^+$  作为辐照离子, 同时作为掺杂原子, 它们则可以通过共价键与碳原子结合形成  $sp^3$  杂化碳<sup>[11]</sup>。在样品 I 的处理过程中,  $H^+$  离子辐照和掺杂不仅引起了 MWCNTs 的无定形化, 而且使已有的  $sp^2$  杂化碳碎片更加细化, 同时在  $700^\circ\text{C}$  的条件下再辐照也可以与  $sp^2$  杂化碳碎片边缘的悬挂键共价结合促使  $sp^3$  杂化位置的出现从而产生有歪曲  $sp^2$  碳碎片的扭曲碳结构。

对于样品 II 而言, 类富勒烯结构的碳纳米线的焊接, 可以分为  $N^+$ ,  $C^+$  离子束辐照和  $2100^\circ\text{C}$  高温处

理三个过程。我们认为  $N^+$  离子辐照 MWCNTs 不但可以使 MWCNTs 变成 ACNWs, 而且同时原子能够在  $sp^2$  杂化碳网络碎片的边缘甚至在其中取代碳原子生成掺 N 的  $sp^2$  碳碎片<sup>[12]</sup>。这有利于碳  $sp^2$  网络中 5 原子环的形成并增强靠近氮原子附近的碳原子的活性<sup>[10,11]</sup>。这种  $sp^2$  杂化氮也有利于  $C sp^3$  或  $C sp^2$  基碳网络的交联<sup>[13,14]</sup>。从已有的实验结果看,  $N^+$  离子束辐照 MWCNTs 应当可以生成结构致密的类富勒烯碳纳米线, 而我们的实验目的是企图使掺 N 纳米线具备有别于掺 N 碳薄膜<sup>[15]</sup> 的新结构形态。因此实验安排了使用  $C^+$  离子束再辐照, 然后对样品进行高温处理。 $C^+$  离子束再辐照的过程中使材料进一步无定形化的同时, 注入的碳原子与氮原子周围的碳原子有一定的结合概率并改变掺 N 碳  $sp^3$  位置的分布, 从而有利于新结构的形成。高达  $2100^\circ\text{C}$  的热处理足以使掺 N 的无定形碳纳米线石墨化<sup>[8,15]</sup>, 从而形成如图 2 所示的新颖的碳纳米线及其网络结构。一般而言, 高温热处理之所以能使 ACNWs 转变为类富勒烯纳米线, 源于 ACNWs 所包含有赖以形成后者的前体性质的碳素存在。目前, 尽管定量的解释可能存在于原来纳米线中的前体的结构、大小和分布是困难的, 但是我们可以认为这种前体应当是一种包含一些非 6 碳原子环的卷曲的  $sp^2$  碳网络碎片, 它们随机地分布在掺 N 或掺 H 无定形碳纳米线之中。在高温处理过程中, 材料中的碳和杂质原子以及卷曲的  $sp^2$  网络碎片被激活并在已有的前体基础上发展形成新的  $sp^2$  壳层, 形成类富勒烯次结构, 从而演化成为充满纳米线实体的扭曲和缠绕的类石墨壳结构。

## 4. 结 论

通过  $Ar^+ + H^+$  双离子辐照 MWCNTs 形成结构致密的 ACNWs 以及纳米线和纳米线之间的结构性焊接。通过  $N^+ + C^+$  双离子辐照 MWCNTs 和随后的高温 ( $2100^\circ\text{C}$ ) 退火处理, 获得具有一种具有类富勒烯结构特征的掺 N 碳纳米线, 同时也完成了这种纳米线之间的结构性焊接。

[1] Fuhrer M S, Nygård J, Shih L, Forero M, Yoon Y G, Mazzone M S C, Choi H J, Ihm J, Louie S G, Zettl A, McEuen P L 2000 *Science* **288** 494

[2] Postma H W C, Teepe T, Yao Z, Grifoni M, Dekker C 2001 *Science* **293** 76

[3] Martel R, Schmidt T, Shea H R, Hertel T, Avouris Ph 1998 *Appl.*

- Phys. Lett.* **73** 2447
- [4] Collins P G, Zatl A, Bando H, Thess A, Smalley R E 1997 *Science* **278** 100
- [5] Terrones M, Banhart F, Grobert N, Charlier J C, Terrones H, Ajayan P M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 075505
- [6] Wang Z, Yu L, Zhang W, Ding Y, Li Y, Han J, Zhu Z, Xu H, He G, Chen Y, Hu G 2004 *Phys. Lett. A* **324** 321
- [7] Crespi V H 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12671
- [8] Takai K, Oga M, Sato H, Enoki T, Ohki Y, Taomoto A, Suenaga K, Iijima S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214202
- [9] Wang Z, Yu L, Zhang W, Han J, Zhu Z, He G, Chen Y, Hu G 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 78
- [10] McKenzie D R 1996 *Rep. Prog. Phys.* **59** 1611
- [11] Zhu Y, Yi T, Zheng B, Cao L 1999 *Appl. Surf. Sci.* **137** 83
- [12] Droppa Jr R 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299** 874
- [13] Stafstrom S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3941
- [14] Neidhardt J, Czizny Zs, Brunell I F, Hultman L 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3002
- [15] Hultman L, Stafstrom S, Czizny Z, Neidhardt J, Hellgren N, Brunell I F, Suenaga K, Colliex C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 225503

## Synthesis and welding of H-doped and N-doped carbon nanowires\*

Wang Zhen-Xia<sup>1)</sup> Pan Qiang-Yan<sup>1)</sup> Yong Zheng-Zhong<sup>2)</sup> Hu Jian-Gang<sup>2)</sup> Zhu Zhi-Yuan<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2)</sup> (Graduated School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 29 March 2007; revised manuscript received 20 July 2007)

### Abstract

A efficient and novel experimental method for synthesis and welding of amorphous carbon nanowires (ACNWs) by using double ion irradiations and heat-treatment is described. Experimental samples were characterized using high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The results demonstrate that the proper combination of double ion irradiations and heat-treatment may make the multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) to become amorphous carbon nanowire, thus enabling the welding of crossed ACNWs. In addition, the atomic evolution in carbon structural phase transformation is briefly discussed in connection with the current prevailing ideas.

**Keywords:** amorphous carbon, phase transformation, HR-TEM

**PACC:** 6148, 0720K, 6460, 6116D

\* Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant No. 10575128).

- E-mail: panqiangyan@sinap.ac.cn