

文章编号: 1007-4627(2010)03-0351-06

离子束辐照的碳纳米管及其物性研究*

闫隆, 倪志春, I. Ahmad, 周广颖, 王雯君, 巩金龙, 周兴泰, 朱德彰

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 离子束辐照通常被认为导致材料产生缺陷, 形成无序结构, 从而破坏材料的性能。但是, 最近利用离子束辐照碳纳米管的实验显示离子束辐照碳纳米管形成无定形的过程不能用传统的离子束辐照材料的机制来解释, 离子束辐照可导致碳纳米管形成一些自组装结构, 如无定形碳纳米管和碳纳米管连接结等。研究还发现离子束辐照的碳纳米管薄膜在导电性和场发射性能方面都能得到明显的增强。

关键词: 离子束辐照; 碳纳米管; 材料

中图分类号: O488 **文献标识码:** A

1 引言

碳纳米管因其特有的一维中空石墨结构而显示出许多优异的性质^[1-4], 从而吸引着人们对其潜在的应用进行研究^[4]。在碳纳米管的研究中, 对其结构的调控和修饰是一个很重要的研究方向, 这是因为碳纳米管的性质强烈依赖于其结构。例如, 碳纳米管中的缺陷和表面吸附分子就能改变碳纳米管的电子结构, 从而改变和控制碳纳米管的光电性能^[5]。

在向材料中引入缺陷, 并对其结构进行调控方面, 荷能粒子束辐照是一种非常有用的技术, 它能够以一种高度可控的方式改变材料的结构特性^[6, 7]。这里的荷能粒子主要是指离子和电子。碳纳米管的辐照效应自碳纳米管研究开展以来已积累了大量的实验和理论方面的数据^[6]。通过这些数据, 人们知道荷能粒子束辐照碳纳米管引起的结构转变与大尺度的碳体系有着本质的不同。例如, 碳纳米管的原子结构和形貌能够通过辐照进行调节^[8-11]; 通过热处理的辅助, 辐照的碳纳米管能够可控制地相互连接, 甚至合并^[12-14]。辐照还能使碳纳米管内部产生极高的压力, 从而引起管内的材料在纳米尺度上的结构相变^[15]。

由于辐照所引发的这些令人兴奋的现象, 使得

对碳纳米管的辐照效应的研究不断深入。

2 实验方法

实验中所用的多壁碳纳米管是用化学气相淀积的方法合成的^[10]。制备的多壁碳纳米管样品放在一个 100 kV 电磁同位素分离器里用不同离子进行辐照。辐照能量在 40—70 keV 间, 剂量在 1×10^{13} — 1×10^{18} ions/cm² 间。辐照时腔体的真空度保持在 10^{-4} Pa, 样品的温度可以从室温到 800 K 变化。样品根据实验的需要可以把碳纳米管分散在带有多孔碳膜的铜微栅上和硅片上。另外, 也可用过滤的方法制备微米厚度的碳纳米管薄膜。制备的样品用透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和拉曼 (Raman) 光谱进行表征, 其场发射和导电性能分别用高真空场发射系统和四探针系统进行测试。

3 结果和讨论

3.1 质子束辐照的碳纳米管

用质子束辐照碳纳米管, 可以研究辐照下碳纳米管结构转变的演化过程, 这是由于它与电子束和重离子束的辐照效果都不同。电子束辐照在碳纳米管中造成点缺陷, 而重离子束辐照则在碳纳米管中

* 收稿日期: 2009-11-13; 修改日期: 2009-12-18

* 基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KJXC3-SYW-N10); 国家重点基础研究发展计划项目 (2010CB832903); 国家自然科学基金资助项目 (10775171)

作者简介: 闫隆 (1975—), 男 (汉族), 河南驻马店人, 副研究员, 硕士生导师, 从事粒子束物理和物质相互作用的微观机理研究;
E-mail: yanlong@sinap.ac.cn

引入一个很强的级联碰撞效应。而 70 keV 质子束能提供一些对碳纳米管的辐照引入的结构转变的细节信息。对于密度为 2.25 g/cm^3 的碳材料, 70 keV 质子束的穿透深度超过 400 nm, 这个穿透深度要远大于碳纳米管的直径。因此, 辐照的质子不会停留在碳纳米管中, 从而可以忽略质子与碳材料的化学反应。

图 1 展示了碳纳米管在低剂量质子束辐照下的透射电镜照片。当辐照剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 时, 一些无定形碳结构聚集并吸附在一个碳纳米管上(图 1(a))。当辐照剂量为 $5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 时, 无定形碳覆盖在一个碳纳米管的外壁上(图 1(b)), 从而形成了无定形碳包围碳纳米管石墨结构的构型。很明显, 这些无定形碳结构是由质子轰击碳纳米管而溅射出的碳原子的沉积所形成的。当辐照剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 时, 碳纳米管的一些外部石墨层已经失去了其最初的有序结构而逐渐变成无定形结构(图 1(c))。然而, 需要指出的是, 它们的内壁此时还未被损坏。当以一个小的倾角观察样品横断面(图 1(c)插图)时, 可以清晰地看到箭头所指的碳纳米管外围的无定形结构包裹着内部的石墨管状结构, 而且无定形结构和石墨结构的边界是清晰的。在注入剂量为 $1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 时, 碳纳米管的石墨结构完全转变为无定形结构, 但仍保持着中空的结构(图 1(d))。

辐照的碳纳米管无定形结构和石墨结构的明显边界应该理解为质子束与碳纳米管相互作用的结果。在离子束辐照下, 一个重要的机理就是由动能传递导致的间隙原子-空穴对的产生和级联碰撞效应。对碳纳米管进行 70 keV 的质子束辐照可以产生足够低的位移横截面。因此, 质子束可能主要引入了孤立的缺陷和非常少的缺陷团簇。在质子束辐照后, 大多数碳纳米管除了有缺陷产生以外, 没有其它的明显的结构转变, 因为质子束的能量已高到足以穿透碳纳米管。因此, 仅仅是辐照引入缺陷的机制并不足以解释辐照后的碳纳米管中石墨结构和无定形结构间存在明显的边界现象。

辐照引入的溅射是另一个不能被忽略的重要机制, 尤其是对于外围的管壁。溅射出的碳原子可以沉积在碳纳米管的外壁上^[16, 17], 从而在外壁上形成一些无定形碳结构。这里需要注意的是对于直径只有几十 nm 的碳纳米管来说, 其不同角度溅射的原子沉积的方向性差别是非常小的, 以至于使溅射沉积的原子几乎是随机地分布在管壁周围。这与对薄膜材

料的溅射, 溅射与入射离子的方向有密切的关系是完全不同的。在质子束辐照下, 辐照在外管壁上造成的间隙原子缺陷处优先聚集了一些无定形

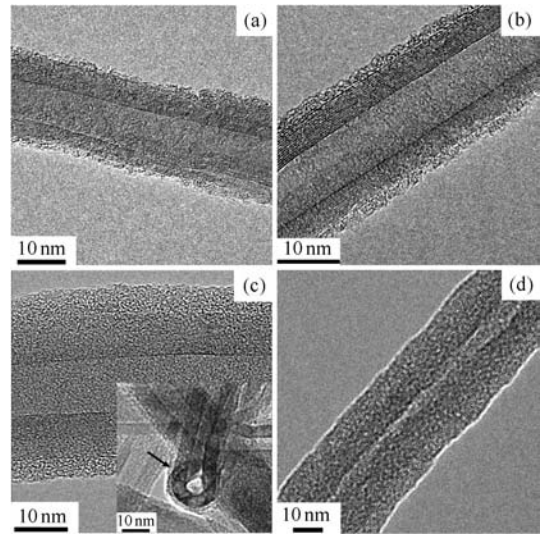


图 1 室温下 70 keV 质子束辐照下碳纳米管的 TEM 图
辐照剂量分别为: (a) $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$, (b) $5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$,
(c) $5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$, (d) $1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ 。

碳。辐照后碳纳米管周围的无定形碳结构在辐照过程中是稳定的。这是因为碳团簇的迁移能非常大。例如, 仅两个间隙原子团簇的迁移能就可达 $0.86 \text{ eV}^{[18]}$ 。因此, 辐照引入的溅射沉积效应是结构转变的起点。溅射引入的无定形结构就像是相变系统中的核。一旦溅射引入的无定形碳结构覆盖了辐照后的碳纳米管, 这些无定形结构就可以在质子束的辐照下在碳纳米管上不断长大。因此, 就形成了碳纳米管中无定形结构和石墨结构的边界, 如图 1(a)所示。在边界处, 弹道移位导致了对石墨层优先造成损伤。而且, 在质子束辐照的过程中, 无定形结构不断推进, 而石墨结构则在不断减少。从图 1(c)和(d)中可看出, 在高辐照剂量下, 辐照后碳纳米管的无定形结构不断增加, 而石墨结构则在不断减少。因此, 质子束引入的石墨到无定形的结构转变是边界运动的结果, 而辐照引入的结构转变是一个典型的远离平衡的过程。此时, 平衡条件下热动力学稳定结构可以沿着两种结构的边界渐渐转变成一个亚稳态结构。

3.2 离子束辐照驱动碳纳米线网络的构建

随着纳米器件的制备和发展, 连接这些纳米器件的纳米线是当今纳米技术的一个重要研究课题。

碳纳米管是典型的一维纳米材料，并且碳纳米管的制备已经实现了规模化生产，因此，利用碳纳米管实现纳米材料之间的连接是有着潜在的应用前景。我们利用离子束辐照已制备出相互连接的非晶碳纳米线网络^[10, 11]。

图2给出了室温下经40 keV的Ar离子束不同剂量辐照后碳纳米管的SEM照片。从图中明显可以看出非晶碳纳米线网络的形成过程。图2(a)显示了经Ar离子 1×10^{15} ions/cm²辐照后的碳纳米管，其形态没有明显的变化，没有连接结的形成；随着辐照剂量的进一步增加，在 1×10^{16} ions/cm²辐照剂量下(图2(b))，一些连接结开始形成；直到辐照剂量高于 5×10^{16} ions/cm²时，碳纳米线网络形成(图2(c))。当辐照剂量再继续增加时，形成的碳纳米线网络会更加完善(图2(d))。

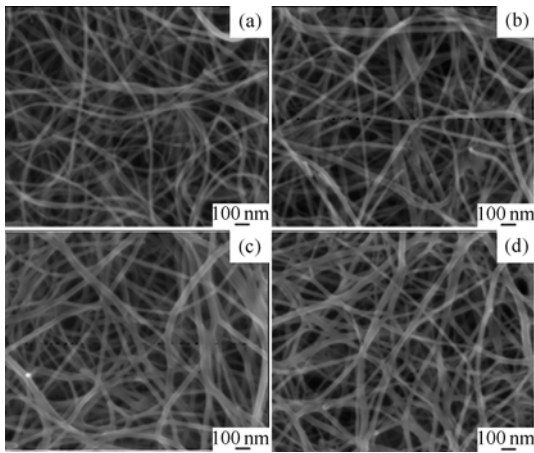


图2 室温下40 keV的Ar离子束不同剂量辐照后碳纳米管网络的SEM图片

辐照剂量分别为：(a) 1×10^{15} ions/cm²，(b) 5×10^{15} ions/cm²，(c) 5×10^{16} ions/cm²，(d) 1×10^{17} ions/cm²。

根据离子束辐照理论和我们的实验，可以理解碳纳米线网络的形成机理。首先，离子束辐照将导致碳纳米管的原子网络局部非晶化。荷能离子入射到碳纳米管所导致的级联碰撞效应会在碳纳米管上生成了一个非晶区域。其次，在离子束辐照过程中，在一定的辐照剂量下，两个碳纳米管在其相邻或者交叠的区域形成价键，这些价键就是后来形成碳纳米线网络的桥梁。随着辐照剂量的进一步增加，这些碳纳米线通过这些桥梁连接起来，形成一些连接结。此外，我们的实验也显示，在经C、N和Si离子辐照的碳纳米管样品中也观察到类似的现象。只不过要实

现碳纳米连接结或纳米网络的形成，低质量数的离子需要更高的辐照剂量，高质量数的离子需要较低的辐照剂量，如C和N离子辐照需要的辐照剂量要达到 1×10^{17} ions/cm²。而用Si和Ar离子需要的辐照剂量只需要 5×10^{16} ions/cm²就能形成碳纳米连接结。

3.3 离子束辐照驱动碳纳米管的焊接

离子束在室温下实现了碳纳米线连接结及网络的制备，但是原始碳纳米管的结构已被完全破坏，这就导致碳纳米管的性能不能保持。而高温可以修复碳纳米管的某些缺陷。这里，在衬底加热的情况下用不同种类的离子束辐照多壁碳纳米管，研究离子束辐照在高温下对碳纳米管形貌、结构的影响，并利用离子束辐照实现碳纳米管焊接^[14]。

图3给出了在600 K的温度下，能量为40 keV的Si离子束在辐照剂量 5×10^{16} ions/cm²下碳纳米管的TEM照片。图3(a)显示碳纳米管不仅保持明显的空腔结构，而且还有碳纳米管连接结的形成

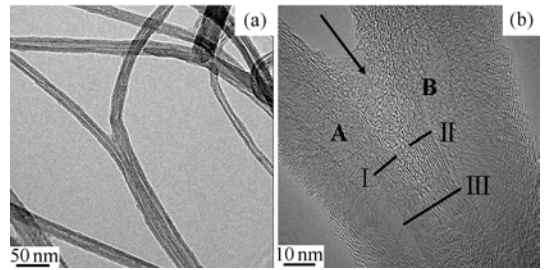


图3 在600 K温度下，经40 keV的Si离子束 5×10^{16} ions/cm²剂量辐照后碳纳米管的TEM照片(a)和对应的高分辨TEM照片(b)

(箭头所指区域)。碳纳米管连接结是由相邻两个碳纳米管连接而成，可以看出该碳纳米管连接结有一个长的结区。对应区域的高分辨TEM观察显示，这些碳纳米管和形成的碳纳米管连接结保持良好的石墨结构(如图3(b))，结区域Ⅲ直线所对应的石墨层厚度大约为11.4 nm，大于分离的碳纳米管的区域Ⅰ(大约5.5 nm)和区域Ⅱ(大约4.5 nm)组成石墨层厚度的总和。这是由于在衬底加热的条件下，原来管子外面无序的石墨结构在离子束辐照下转变为有序的结构。这样，两个邻近的碳纳米管通过共享石墨层结构实现了焊接。

实验显示，仅仅通过高温，而不进行离子束辐照是不能实现这种碳纳米管焊接的，而在 5×10^{16}

ions/cm²辐射剂量下,在 600—850 K 的温度范围内,碳纳米管结都保持很好的石墨有序结构。也就是说,碳纳米管结的形成是离子束辐照和高温共同作用的结果。而碳纳米管焊接是通过在结区辐照产生的空位附近的悬挂键饱和碳原子网络再构实现的。根据我们的实验和离子束辐照理论,可以解释碳纳米管焊接的形成过程。离子束辐照碳纳米管的级联碰撞效应和溅射效应会产生出大量碳原子,从而导致碳纳米管产生很多缺陷。由于原子迁移效应,高温可以使相当多的缺陷得到恢复。对于碳纳米管的相互接触部分,由辐射诱导的碳纳米管外层的碳原子的悬挂键可以使两个管之间形成共价键。而且,高温能加速碳纳米管连接结相互接触部分具有悬挂键的碳原子发生相互连接的重构,从而形成使两个碳纳米管都能共享的完整石墨层。这就实现了碳纳米管的焊接。总之,两根相邻的碳纳米管附近有共价键的形成是碳纳米管焊接最本质的特征, Terrones 等人用电子束辐照实现单壁碳纳米管焊接的实验中,也证实了相邻两根单壁碳纳米管的连接是通过在碳纳米管间形成共价键而实现的^[13]。

3.4 离子束辐照增强的碳纳米管薄膜的导电性能

我们还研究了离子束辐照的碳纳米管薄膜的导电性。图 4 给出了利用过滤法制备的碳纳米管薄膜的 SEM 图片。图 4(a)显示制备的碳纳米管薄膜的形貌比较均匀;图 4(b)显示此碳纳米管薄膜的截面图,其厚度为 2.8 μm。碳纳米管薄膜的导电性用四探针电极测量。

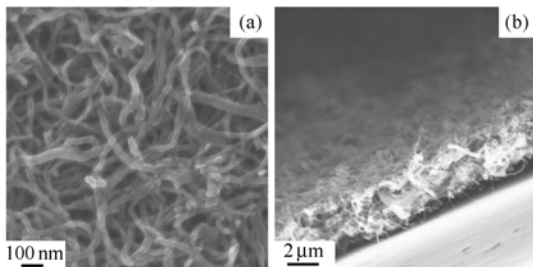


图 4 (a)用过滤法制备的碳纳米管薄膜的 SEM 图像和(b)碳纳米管薄膜的截面 SEM 图像

测量了 Ar 离子在室温下辐照碳纳米管薄膜的电导率,发现随着辐照剂量的增加,其电导率降低。这是由于离子束在常温下对碳纳米管的辐照损伤造成的。而碳纳米管薄膜在 800 K 温度下进行离子束辐照,其导电性发生了显著的变化。图 5(a)和(b)是在

800 K 温度下,分别用 Ar 和 H 离子束进行辐照,随着辐照剂量的增加,碳纳米管薄膜电导率的变化。可以看到,其电导率先随着辐照剂量的增加而增加,当辐照剂量增加到一定值时,其电导率将随着辐照剂量的增加而降低。也就是说,碳纳米管薄膜的电导率在一定的辐照剂量下,其导电性能达到极大值,对于此碳纳米管薄膜,辐照能提高其电导率 30%左右。我们认为,其导电性的提高是由于在高温下离子束辐照,碳纳米管形成的共价键连接造成的。在 3.3 节中,已经详细讨论了高温下碳纳米管离子束焊接,其作用直接导致碳纳米管之间的共价键连接。这种连接很显然能提高碳纳米管之间的导电性。因此,从宏观上表现出高温下辐照碳纳米管薄膜能提高其电导率。

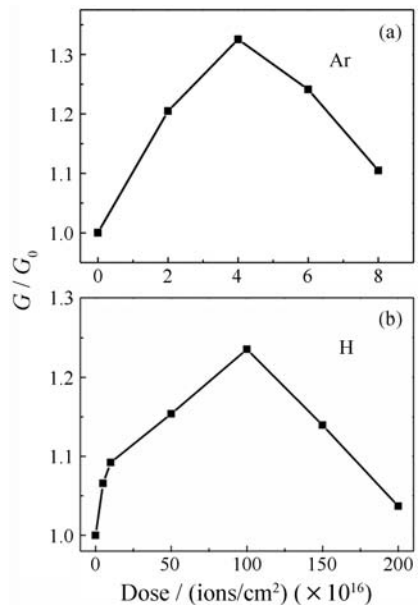


图 5 在 800 K 温度下,用 70 keV 离子束进行辐照的碳纳米管薄膜电导率的变化

3.5 离子束辐照增强的碳纳米管的场发射性能

近年来,在碳纳米管场发射性能增强方面进行了很多工作,其主要集中在利用等离子体处理或者纳米颗粒修饰碳纳米管等方法来提高其场发射性能^[19—21]。这里,主要研究离子束辐照前后碳纳米管场发射性能的变化,并探讨其场发射性能变化的机理。

将分散在硅衬底上的碳纳米管样品先进行荷能离子束辐照,然后再进行场发射性能的测试。电子场发射测试在真空 1.5 × 10⁻⁵ Pa 左右的真空室中进行。测试时,先用烘烤装置烘烤 30 min,然后再在阴阳极

加上一定的电压，通过测试发射电流获得样品的电子发射状态^[22]。

图 6 给出了 40 keV Si 离子不同剂量辐照后碳纳米管样品的场发射性能测试曲线，其中插图所给出的 F-N 曲线显示了辐照前后的碳纳米管样品都是典型的场发射材料。从图中看出，辐照后的碳纳米管的场发射性能显著增强。经离子束 1×10^{13} ions/cm² 辐照剂量后的碳纳米管样品，其开启电场和阈值电场分别下降了 18% 和 36%。当剂量达到 1×10^{14} ions/cm² 时，碳纳米管样品的场发射性能虽然有所降低，但仍然显著好于未辐照的样品。在低剂量辐照时，被辐照过的碳纳米管场发射性能提高

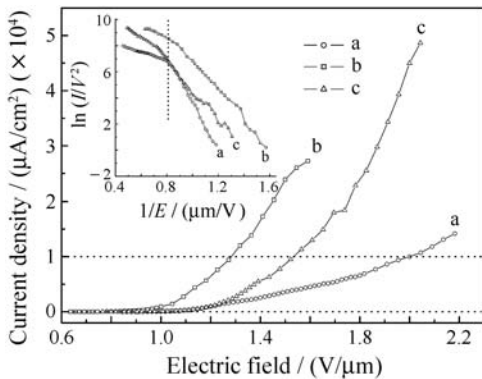


图 6 40 keV 能量的 Si 离子束不同剂量辐照后碳纳米管的场发射性能曲线及其相应的 F-N 曲线(插图)

(a)原始的碳纳米管，(b)辐照剂量为 1×10^{13} ions/cm²，(c) 辐照剂量为 1×10^{14} ions/cm²。

的原因可能与离子束辐照产生的缺陷及缺陷增加的吸附有关。当辐照剂量继续增大时，将导致碳纳米管表面出现无定形碳团簇结构，这已经被辐照的碳纳米管样品的透射电镜观察证实。而这些无定形碳将降低碳纳米管的场发射性能^[22]。

4 结论

从这些实验数据及对它们的分析中可以看出，离子束辐照不仅仅使碳纳米管产生缺陷，而且能导致碳纳米管出现一些奇特的现象，并改善碳纳米管在宏观尺度上的一些性能。离子束技术可以成为一种调控碳纳米管材料性能的可行技术。碳纳米管能在大尺度范围内被离子束改性，甚至可以连接在一

起。这为离子束技术和碳纳米管等材料的结合提供了应用的可能性。目前的主要问题是离子束辐照造成的缺陷会在人们不想要的地方出现，或者过多缺陷影响了碳纳米管的性能。一个可行的解决方法就是通过高温退火，或在辐照过程中对样品进行加热，这样可以大幅度减少其影响。

参考文献 (References):

- [1] Yu M F, Lourie O, Dyer M J, *et al.* Science, 2000, **287**: 637.
- [2] Javey A, Guo J, Wang Q, *et al.* Nature, 2003, **424**: 654.
- [3] Li H J, Lu W G, Li J J, *et al.* Phys Rev Lett, 2005, **95**: 86601.
- [4] Endo M, Strano M S, Ajayan P M. Topics Appl Phys, 2008, **111**: 13.
- [5] Gomez-Navarro C, De Pablo P J, Gomez-Herrero J, *et al.* Nature Mater, 2005, **4**: 534.
- [6] Krasheninnikov A V, Nordlund K. Nucl Instr and Meth, 2004, **B216**: 355.
- [7] Banhart F. Report Prog Phys, 1999, **62**:1181.
- [8] Wei B Q, D'Arcy-Gall J, Ajayan P M, *et al.* Appl Phys Lett, 2003, **83**: 3581.
- [9] Kim H M, Kim H S, Park S K, *et al.* J Appl Phys, 2005, **97**: 26103.
- [10] Ni Z C, Li Q T, Zhu D Z, *et al.* Appl Phys Lett, 2006, **89**(5): 53107.
- [11] Ni Z C, Li Q T, Yan L, *et al.* Diamond & Relat Mater, 2008, **17**: 365.
- [12] Terrones M, Terrones H, Banhart F, *et al.* Science, 2000, **288**: 1226.
- [13] Terrones M, Banhart F, Grobert N, *et al.* Phys Rev Lett, 2002, **89**: 75505.
- [14] Ni Z C, Li Q T, Yan L, *et al.* Carbon, 2008, **46**:376.
- [15] Sun L, Banhart F, Krasheninnikov A V, *et al.* Science, 2006, **312**: 1199.
- [16] Krasheninnikov A V, Nordlund K. Nucl Instr and Meth, 2004, **B216**: 355.
- [17] Banhart F, Li J X, Terrones M. Small, 2005, **1**: 953.
- [18] Zaiser M, Banhart F. Phys Rev Lett, 1997, **79**: 3680.
- [19] Zhi C Y, Bai X D, Wang E G. Appl Phys Lett, 2002, **81**: 1690.
- [20] Gohel A, Chin K C, Zhu Y W, *et al.* Carbon, 2005, **43**: 2530.
- [21] Cha S I, Kim K T, Arshad S N, *et al.* Adv Mater, 2006, **18**: 553.
- [22] Ni Z C, Ishaq A, Yan L, *et al.* J Phys, 2009, **D42**: 75408.

Properties and Structures of Carbon Nanotubes Irradiation by Ion Beam^{*}

YAN Long¹⁾, NI Zhi-chun, I. Ahmad, ZHOU Guang-ying, WANG Wen-jun,

GONG Jin-long, ZHOU Xing-tai, ZHU De-zhang

(*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

Abstract: Ion beam irradiation is usually thought to induce defects and disordered structures in materials and then to destroy the properties of the materials. However, our recent experiments about the ion beam irradiation on carbon nanotubes(CNTs) indicate that the ion beam modification mechanism of CNTs is completely different from traditional one of bulk materials, and ion beam irradiation can lead to self-organized structures in CNTs, such as amorphous junctions and CNT junctions. Moreover, the irradiated CNTs exhibit a improved conductivity and an enhanced field emission.

Key words: ion beam irradiation; carbon nanotube; material

* **Received date:** 13 Nov. 2009; **Revised date:** 18 Dec. 2009

* **Foundation item:** Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences(KJ CX3-SYW-N10); Major State Basic Research Development Program of China(973 Program)(2010CB832903); National Natural Science Foundation of China(10775171)

1) **E-mail:** yanlong@sinap.ac.cn