

快报

Ar 离子溅射生成碳纳米管*

王震遐 朱福英 王玟珉 俞国庆

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

阮美龄

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

张慧明 朱京平

(杭州大学中心实验室 杭州 310028)

摘要 用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM),研究了离子溅射石墨表面的形貌特征和结构,证实了碳纳米管可通过溅射原子在表面形貌突起部位沉积生长。

关键词 Ar 离子溅射 石墨 碳纳米管

1991年发现的碳纳米管,由于其在应用领域存在着诱人的前景而受到众多科学家的重视.近年来不但在纳米管的生成机制方面做了很多工作^[1,2],而且在生产方法的研究方面也有不少发展.例如,继电弧放电法合成^[3]之后,又有激光蒸发石墨^[4]和离子辐照碳灰生成纳米管^[5]等方法的报道.前不久,在我们研究离子轰击石墨样品过程中,见到靶点表面层有碳纳米管和多面体生成.这些产物的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)的分析表明,它们的生长过程很可能与离子束轰击特征有关^[6].进一步研究发现,在离子轰击生成碳纳米管的过程中,离子溅射起着重要的作用.本文给出了典型的实验结果,并对纳米管的生成机制进行了讨论.

用同位素分离器引出的60keV Ar离子轰击石墨样品.样品表面抛光处理,束流强度约 $3\mu\text{Acm}^{-2}$,束斑直径10mm,垂直于样品表面入射,总剂量为 1×10^{18} 离子/cm².在样品前方装有液氮直接冷却的限流器,样品升温不超过30℃,轰击过程中靶室真空度为 1.33×10^{-4} Pa.轰击后的样品表面层呈深黑色.超声波处理10min后制成TEM样品,以使用200CX型HRTEM观察分析.另一部分样品则用于S-570型扫描电子显微镜(SEM)观测靶点表面和横截面的形貌.

1998-03-31收稿,1998-04-27收修改稿

* 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室部分经费支持

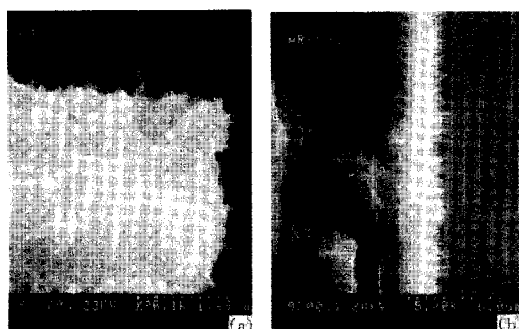


图1 Ar离子轰击石墨样品表面的SEM照片
(a) 靶点表面形貌, (b) 靶点表面区断裂截面形貌.

图 1 给出了 SEM 照片. 图 1(a) 为靶点表面形貌. 可以看出, Ar 离子轰击产生了布满表面的凹凸形态. 图 1(b) 为靶点部分断裂截面的 SEM 观察图像, 它清楚地表明, 靶点表面生长着密集的凸出物, 极象天然的绵羊皮毛. 一般而言, 由于表面杂质原子和离子轰击过程中表面缺陷的产生, 离子溅射可以使原本平整的样品表面产生原子尺度的凹凸形貌, 并在离子的延长轰击过程中发展成更加粗糙的几何形态^[7]. 因此可以认为, 图中给出的靶点表面形貌主要是离子溅射的结果.

由于 SEM 分辨率的限制, 在图 1 中给出的样品离子轰击表面未看到纳米管, 但是在从轰击表面取样的 TEM 样品分析中, 却发现存在有纳米管. 图 2 是两幅典型的 HRTEM 照片. 图 2(a) 给出生长在一个棒状物 A 上的一个竹笋状碳纳米管 B, 图 2(b) 是纳米管 B 放大. 此管的根部较粗, 座落在 A 的一侧, 另一端封闭, 管腔内有 3 组多壳内封闭层. 这些特点与常见的电弧放电法生成的多壳纳米管相似. 但有趣的是此管生长在棒 A 之上, 而测定表明图 2 中的棒直径恰与图 1 中给出的绵羊皮毛状形成物的上半部尺寸 (~80nm) 相当. 因此我们认为碳纳米管 B 是在毛状形成物上生长起来的. 另外, 在研究中, 一般认为碳纳米管为一端座落于其它颗粒之上的“开端生长”^[8], 在生长过程中此敞开的一端在合适的条件下自行封闭, 形成一个具有半球、锥形或其它形状的端部. 我们观察到的纳米管 B 是一种颇为典型的具有多重内封闭层的碳纳米管, 一端与棒状物连接, 由此处开始进行开端生长. 在生长过程中发生 3 次多壳层内封闭现象 (图 2(b) 中 1, 2, 3 所示), 最后形成一个终端后结束 (图 2(b) 中 4 所示).

60keV Ar 离子轰击石墨 (碳) 样品, 除了注入作用以外, 还能以高达 2 的溅射率 (每个人射离子逐出的靶原子数) 产生溅射原子. 当被轰击的样品表面形貌化后, 溅射靶 (碳) 原子飞离样品表面时, 可被附近突起部位捕获, 形成不断抵达的碳原子流, 由此可能在这些部位形成适合于纳米管生长的条件. 至于此时碳纳米管形成的动力学过程, 我们可以初步作以下设想.

(1) 对棒状物分析结果表明, 一般为无定形或有少量多晶成份. 显然此种物体表面的碳原子存在众多的未饱和悬挂键, 从而在合适的位置处吸收一些溅射碳原子, 形成如图 3(a) 所示的表面状态.

(2) 随着外来溅射碳原子的增加和轰击诱发的表面原子徙动, 有可能以被吸附原子

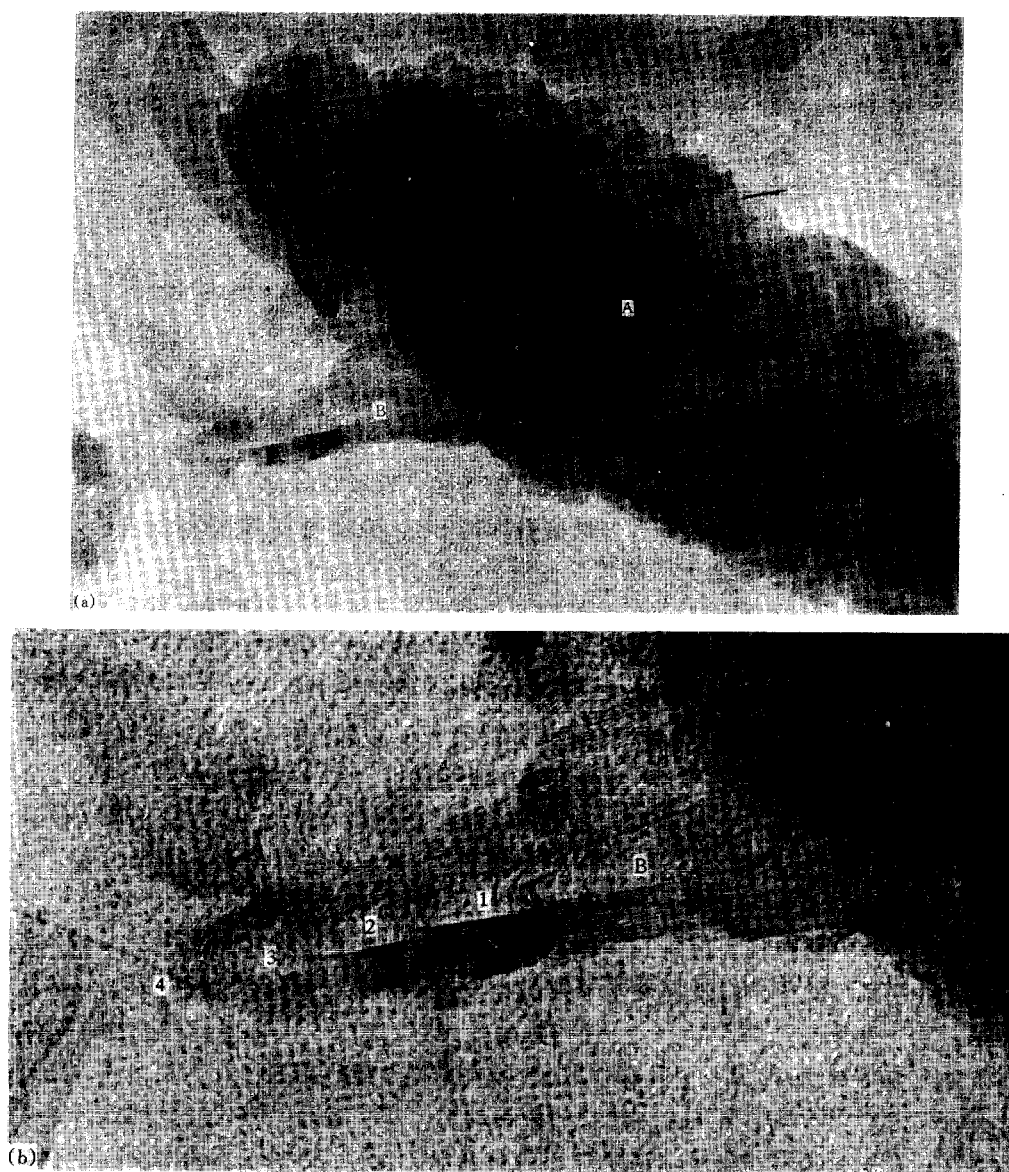


图2 Ar离子轰击石墨样品表面层形成物的TEM照片

(a) 座落在棒状物A之上的碳纳米管B, 标尺: 4nm;

(b) 纳米管B的HRTEM放大, 晶格间距为0.34nm, 标尺: 4nm.

为基础形成非 6-原子环和 6-原子环(如图 3(b)所示)。

(3) 研究表明, 在碳环网络边缘, 非 6-原子环可以通过沉积原子的直接插入、双环中原子的熔合以及徙动等诸多形式转换为 6-原子环^[2], 从而扩大 6-原子环网络(图 3(c)), 并在合适的条件下形成纳米管体。

图 3 给出了溅射碳原子生成纳米管内壳层网络-单壳管过程示意图, 至于多壳层的形成, 应当以内壳为依据通过纳米管的增厚生长来完成。如果碳原子通量足够高, 扩散足够快, 外壳将保持与内壳同样的步态生长^[8]。但是在离子束轰击情况下, 由于束流强度存在

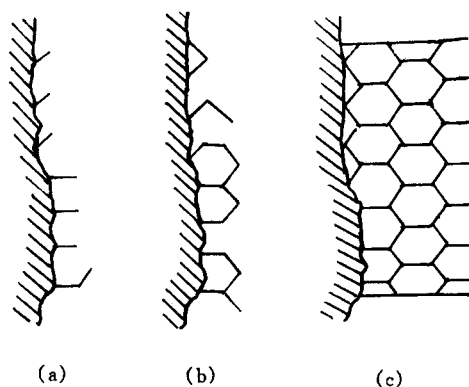


图3 溅射碳原子生成纳米管模型示意

- (a) 棒状突出物表面的碳原子吸附-纳米管生成初期;
 (b) 6-原子环网络的发展; (c) 碳纳米管在形成中.

空间(微区的)上的不均匀性和时间上的不连续性,因而可以在生成过程中发生局部性的停顿,形成外壳破缺,也可能在内壳生长时引起间断性的封闭,正象本实验结果中所看到的那样(图2).

总之,我们在观察 Ar 离子轰击石墨表面形貌区时看到了碳纳米管的存在,并认为此种纳米管是在离子溅射过程中形成的.

参 考 文 献

- [1] Gamaly E G, Ebbesen T W. *Phys. Rev.*, 1995, **B52**(3):2083—2089
 [2] Maiti A, Brabec C J, Roland C et al. *Phys. Rev.*, 1995, **B52**(20):14850—14858
 [3] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**(6348):56—58
 [4] Guo T, Nikolaev P, Thess A et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **215**(2):509—513
 [5] Yamamoto K, Koga Y, Fujiwara S et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(27):4174—4175
 [6] Wang Z X, Zhu F Y, Wang W M et al. *Acta Physica Sinica*, (in Chinese) 1998, **47**(6):960—964;
 (王震遐,朱福英,王玟珉等. *物理学报*, 1998, **47**(6):960—964)
 Zhenxia Wang, Fuying Zhu, Wenmin Wang et al. *Phys. Lett.*, 1998, **A242**(4—5):261—265
 [7] Carter G, Navinsek B, Whitton J L. in *Sputtering by Particle Bombardment II*, Behrish R, ed., Vol. 52 of *Topics in Applied Physics* Springer-Verlag, Berlin, 1983, 231
 [8] Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi I. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(21):3100—3103
 [9] Guo T, Nikiav P, Rinzler A G et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(27):10694—10697

Formation of Carbon Nanotubes in the Graphite Surface by Ar Ion Sputtering *

Wang Zhenxia Zhu Fuying Wang Wenmin Yu Guoqing

(Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Ruan Meiling

(The State Key Lab. on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai

Institute of Ceramic, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Zhang Huiming Zhu Jingping

(Central Laboratory, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Abstract We have investigated structures and topography features of sputtered graphite surface using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and demonstrated that carbon nanotubes can be grown up by sputtered-atom deposition on a protrusion of topography feature.

Key words Ar ion sputtering, graphite, carbon nanotubes

Received 31 March 1998, Revised 27 April 1998

* Supported in Part by the State Key Lab. on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramic, The Chinese Academy of Sciences