

文章编号: 1007-4627(2005)01-0047-03

碳纳米管的离子束焊接研究*

王震遐¹, 余礼平¹, 张伟^{1, #}, 孙立涛¹, 韩家广¹, 朱志远¹, 何国伟², 陈一², 胡岗²

(1 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800;

2 上海复旦大学材料系, 上海 200433)

摘要: 用 C^+ 离子束轰击多壁碳纳米管后, 发现了大量的由无定形碳纳米线组成的连接结构. 这种用高分辨透射电子显微镜和电子衍射分析确认的离子束焊接方法, 不但可以作为准备纳米电子(光子)学器件和线路的手段, 结合微操纵技术, 也有可能对其它系统器件排布的制作有所贡献.

关键词: 离子束; 多壁碳纳米管; 无定形碳纳米线; 纳米焊接

中图分类号: TL99 **文献标识码:** A

1 引言

一维碳纳米结构, 诸如纳米管和纳米线, 由于它们的奇异性质和诱人的应用前景, 已经受到研究者的重视. 尤其在纳米尺度电子学研究方面^[1, 2], 碳纳米管或纳米线基的器件设计[结构节(junctions)]和网络化[多路节(multiple-way junctions)]制作更成为热点研究领域^[3]. 但是直到目前为止, 除了 Terrones 等^[4]利用透射电子显微镜(TEM)电子束对单壁碳纳米管进行了“焊接”之外, 其余关于碳线多路节的报道不是采用模具生产就是化学蒸发沉积(CVD)的随机合成^[5]. 实际上, Terrones 等人对单壁碳纳米管的电子辐照不仅在焊接区并未达到碳原子网络结构重组, 而且对非焊接处的纳米管结构也造成了很大的损伤, 留下很多缺陷. 这种前人已经指出的辐照严重损伤现象^[6]的影响, 对单壁碳纳米管电子束轰击的结构性焊接研究提出了挑战.

多壁碳纳米管(MWCNTs)在碳基纳米电子学研究中是十分重要的一维结构材料. 通过相变使其形成的无定形碳纳米线(ACNWs)也颇受人们的重视^[7]. 特别是在用离子束轰击 MWCNTs 能够获得结构均匀和表面光滑的 ACNWs 的基础之上^[8], 可以认为, 对相互关联的 MWCNTs 进行离子束轰击, 可能易于实现彼此之间的结构性焊接. 为此我们进行了这方面的实验研究.

2 实验及其结果

本实验用于离子束焊接的一维材料为用 CVD 方法制备的 MWCNTs. 为了较好地比较离子束轰击前后的结果加以比较, 我们利用了一种“准原位”实验方法, 即: 首先把 CVD 管材料分散于乙醇中, 在超声处理后沉积于 TEM 铜网栅的多孔碳膜上, 制成未轰击样品, 供 TEM 观察. 选取分布较多交叉或相互关联 MWCNTs(留下 TEM 像)的网栅, 装入靶室进行离子束轰击. 采用束流强度 $\sim 10 \mu A$ 的 50 keV C^+ 离子垂直于 TEM 网栅入射, 总剂量为 1×10^{17} ions/cm². 轰击过程中, 靶室中剩余气体压力为 266.664×10^{-6} Pa. 离子束斑略大于 TEM 铜网栅, 以便于入射离子对所有 MWCNTs 均匀辐照. 轰击后的铜网栅随后再用 TEM 观察和分析, 并将结果与未轰击前的情况加以比较.

图 1 给出了未用 C^+ 离子束轰击之前的典型 MWCNT. 图 1(a)是 MWCNTs 群集区的 TEM 照片. 由图可以看出, 各个中空管体都由两条黑线组成, 在两根 MWCNTs 的重叠处(箭头指出), 4 条黑线彼此平行交叉, 显示出两根管子是各自孤立的. 图 1(b)是未辐照管体的高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)照片. 可以清楚地看出, 管壁均由相互平行的晶格线组成, 线-线之间的距离 ~ 0.34 nm, 相当于石墨晶体的(002)方向. 在 C^+ 离子辐照之

收稿日期: 2004 - 08 - 31

* 基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KJCX2-SW-No2)

作者简介: 王震遐(1930-), 男(汉族), 江苏新沂人, 研究员, 从事碳与非碳纳米结构的形成机制及其相转变过程研究;

联系人: 张伟, E-mail: zhangwei@sinap.ac.cn

后, 这些 MWCNTs 均已演化成无定形结构的碳纳米线. 图 2(a) 是一幅较典型的无定形碳纳米线 TEM 像. 可以清楚地看出, 线-线是彼此交叠的(箭头指出处), 显然不是焊接. 其中所有的线体看起来

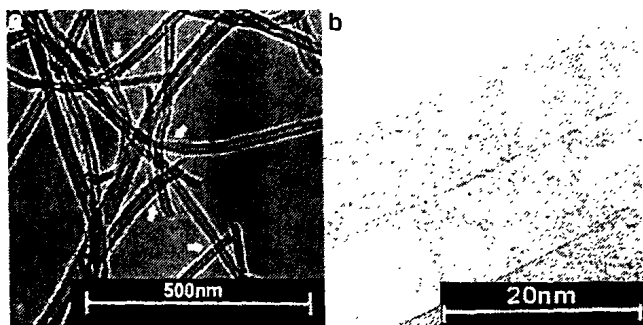


图 1 CVD 方法制备的 MWCNT 的 TEM 像(a)和高分辨 TEM 像(b)

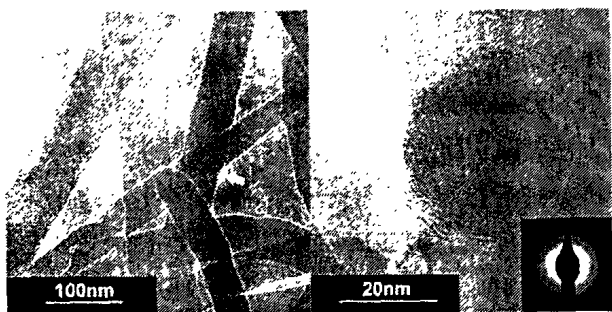


图 2 无定形碳纳米线 TEM 像(a)和高分辨 TEM 像(b), 内插图为无定形碳纳米线的电子衍射花纹



图 3 典型的焊接节

(a)“Y”型节, (b)“T”型节, (c)“X”型节, (d)一根直线与另一根直线的弯曲部分之间的焊接.

都有无定形结构的相同特征. 图 2(b)给出了一个无定形线平行于 TEM 电子束方向部分的截面, 电子衍射花纹显示出这是一种典型的无定形结构^[9].

有趣的是我们在 C⁺ 离子辐照过的 MWCNTs 样品中可以找寻到为数不少的网状 ACNWs. 仔细检查类似的网络中 ACNWs 之间的交叠区, 可以发现相当多的由于焊接形成的例如“Y”型节(图 3(a)), “T”型节(图 3(b)), “X”型节(图 3(c))以及一根直线与另一根线的弯曲部分之间的焊接(见图 3(d)). 这些结果充分说明, 经过 C⁺ 离子束轰击, 在一些 MWCNTs 的交叠区出现了结构性的焊接现象.

3 讨论

3.1 关于 ACNWs 交叠区实现结构性焊接的分析

HR-TEM 分析表明, ACNWs 的交叠区的无定形结构是均匀的, 两根交叉线体的无定形结构彼此之间不存在差别. 从电子衍射花纹的观察也可以发现类似的结果, 即线-线交叠区及各自线体的衍射花纹看不出有明显差别. 另外, 对特定的适合于采用倾角 HR-TEM 观察的交叉线也做过仔细的观察分析. 结果都证明在焊接区两根 ACNWs 是一体化了的. 根据这些分析, 我们认为在一些线-线交叠区, C⁺ 离子轰击后引起了结构性的焊接(并非“假焊”).

实际上, 离子轰击可以使纳米管结构中的碳原子离位, 从而产生空位缺陷. 持续而大量的离子轰击显然将促使纳米管出现严重损伤. 此时大量的间隙碳原子越来越多, 从而出现管体坍塌和管腔消失, 最后转变成 ACNW. 另外, 50 keV 的 C⁺ 离子轰击管-管的交叉区其射程足以使两根管子的接触区同时造成上述影响. 此时接触区两侧运动的离位原子可以相互混合, 随着严重损伤的出现和管体的坍塌, 促使接触区收缩, 从而形成了一个在结构上混为一体的“焊接区”. 由此可见, 离子束轰击促使 MWCNTs 转变成 ACNWs, 在无定形化过程中, 纳米管的相互交叠区可以形成一体性的结构, 达到焊接的目的.

3.2 ACNWs 焊接研究的重要性

目前, 就我们所知, 国际上在纳米焊接研究方面仅有关于单壁碳纳米管的一篇论文已经发表^[4].

虽然, 单壁碳纳米管由于其在纳米电子学方面的应用前景而受到广泛的重视, 但是 ACNW 的研究也涉及到一个广泛的新领域. 一般而言, ACNWs 是 sp^2 和 sp^3 碳的混合物, 显然, sp^2/sp^3 比值大小的差别将预示其物性的不同, 因为它们分别具有三重或四重不同的配位结构, 研究表明它们可能成为导体、绝缘体或半导体材料. 因此, 在碳基纳米电子学研究领域, ACNWs 的探索同样是非常重要的. 当然, 由于在理论研究方面有相当难度, 以及对碳纳米线的实验研究为数也较少^[7, 10], 但是我们相信, 这一具有挑战性的课题在理论和实验, 特别是电学

特性方面, 将会不断获得新发展.

4 结论

(1) 利用离子束轰击 MWCNTs 无定形化效应, 在管子的交叉区实现了结构性焊接.

(2) 在随机分布的管群中, 可以发现离子束焊接形成的 ACNWs 网络. 相信, 结合 STM 的微操纵, 可能打开一条通向可控离子束纳米焊接的新途径. 这项技术的发展对纳米电子学、光子学和机械学器件的制作具有非常重要的意义.

参 考 文 献:

- [1] Dekker, C. *Phys Today*, 1999, **52**: 22.
 [2] McEuen P L. *Nature*, 1998, **393**: 15.
 [3] Collins P G, Zettl A, Bando H, *et al.* *Science*, 1997, **278**: 100.
 [4] Terrones M. *Phys Rev Lett*, 2002, **89**: 075505.
 [5] Ting J M, Chang C-C, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2002, **80**: 324.
 [6] Ajayan PM, Ravikumar Y, Charlier J-C, *et al.* *Phys Rev Lett*, 1998, **81**: 1 437.
 [7] Tang Y H, Zhang P, Kim P S, *et al.* *Appl Phys Lett*, 2001, **79**: 3 773; Beenakker CW. *Rev Mod Phys*, 1997, **69**: 731.
 [8] W Zhenxia, Yin feng D, Yulan L, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, 2003, **61**: 316
 [9] Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy* New York: Plenum, 1996, 32.
 [10] Tang Y H, Wang N, Zhang Y F, *et al.* *Appl Phys Lett*, 1999, **75**: 2 921.

Nano-welding of Multi-wall Carbon Nanotubes*

WANG Zhen-xia¹, YU Li-ping¹, ZHANG Wei¹, SUN Li-tao¹, HAN Jia-guang¹,
 ZHU Zhi-yuan¹, HE Guo-wei², CHEN Yi², HU Gang²

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

2 Department of Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: We have demonstrated for the first time that a larger amount of junctions were formed by multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs)-converted amorphous carbon nanowires (ACNWs) during carbon ion beam irradiation. This is very suitable for production of novel type junction-like structures consisting of amorphous nanowires with uniform diameter of trunk and branches. The present method, ion-beam weld (IBW) of crossed MWCNTs, not only used to provide a powerful way in which to achieve perfect welding to build various junction-like structures, but also may be helpful for preparing other systems or aligned arrays on substrates by micro-manipulator for potential device.

Key words: ion-beam; MWCNTs; ACNWs; nano-weld