

纳米碳管及其电子显微结构研究(I)*

章效锋

(中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

张效彬

(浙江大学材料科学系, 杭州 310275)

张泽

(中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

摘要 分两篇介绍了近年来国际上出现的一种新兴材料——纳米碳管. 第一篇介绍了纳米碳管的历史背景、物理性质和潜在应用价值, 还介绍了与纳米碳管共存的另一类相关形态——石墨纳米颗粒. 第二篇结合作者的研究结果总结了国际上当前对两种纳米碳管即直形管和线圈形管结构的电子显微镜研究, 并对两种碳管的生产方法和生长机制也作了简要的说明.

关键词 纳米碳管, 电子显微学

Abstract In this paper we review the development of the research of carbon nanotube a new attractive material appearing in the world. In addition to its background, physical properties and potential applications, we present particularly, based on our own results, the structural studies of straight, as well as coiled, carbon nanotubes by transmission electron microscopy. Production and growth mechanism of these two kinds of carbon tubes are also described briefly.

Key words carbon nanotubes, electron microscopy

1 背景与现状

石墨和金刚石是人们熟悉的两种由碳原子组成的晶体. 也是1985年以前一直被认为是由纯碳组成的仅有的两种晶体形式. 1985年, 英国Sussex大学的Kroto教授和美国Rice大学的Smalley教授进行合作研究, 用激光轰击石墨靶以尝试用人工的方法合成一些宇宙中的长链碳分子. 在所得产物中, 他们意外地发现了碳原子的一种新颖的排列方式, 60个碳原子排列于一个截角二十面体的60个顶点, 构成一个与

现代足球形状完全相同的中空球. 这种直径仅为0.7nm的球状分子即被称为 C_{60} 分子^[1]. 能量计算表明, C_{60} 分子碳-碳键能低于石墨结构碳-碳键能^[2]. 显然, C_{60} 分子球上弯曲六角面降低了键能. C_{60} 分子笼在空间紧密堆积而形成 C_{60} 晶体, 此即为碳晶体的第三种形式. 目前常用的生产 C_{60} 晶体的方法是使两个石墨碳棒在惰性气体如氦气或氩气氛下进行直流电弧放电, 并用围于碳棒周围的冷凝板收集放电后的

* 1994年11月22日收到初稿, 1995年4月22日收到修改稿.

挥发物,经过对收集物进行提纯得到 C_{60} 晶体(到了 1990 年,科学家找到了一种有效的方法来提纯 C_{60} 晶体^[3]).正当有关 C_{60} 的工作由此迅速在全球掀起热潮甚至逐渐形成了一个专门的学科之时,碳晶体家族的又一新成员出现了,这就是本文将介绍的纳米碳管.

1991 年,日本 NEC 公司基础研究实验室的饭岛(Iijima)教授在氩气氛围直流电弧放电后的阴极碳棒沉积碳黑中,通过透射电子显微镜(电镜)发现了一种直径在纳米或几十纳米、长度为几十纳米到约 $1\mu\text{m}$ 的中空管^[4].进一步的电镜分析表明,这种管完全由碳原子构成,并可看成是由单层石墨六角网面以其上某一方向为轴,卷曲 360° 而形成的无缝、中空管(见图 1).一般情况下,几个到几十个管子同轴套构在

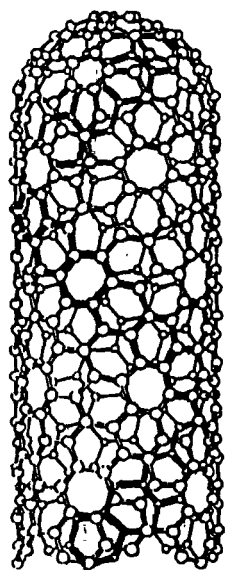


图 1 单层封顶螺旋型纳米碳管模型
(粗线描出的六角形串绕管轴螺旋盘绕)

一起,相邻管的径向间距大约为 0.34nm ,即石墨的 $\{0002\}$ 面间距^[4].国际上统称这类管为 Carbon nanotube 即纳米碳管(亦有人称其为 buckytube).由上述结构特征可见,多重套构的管子仍保留了部分石墨的结构特征如石墨六角面(sp^2 碳-碳键)及 0.34nm 的 $\{0002\}$ 石墨面间距.然而,管子本身的空间 360° 卷曲及其他一些

结构特征使得多重套构管结构不能等同于标准的石墨结构.这一点我们还要在第二部分加以阐述.理论计算表明,碳管的能量虽然略高于 C_{60} 的能量^[5],但电子结构研究表明,碳管的稳定性与石墨相仿^[6].由于套管之间的结合能约为石墨结构双层面间结合能的 80% ^[7],因而这类套管极易形成且形态多样.单层的纳米碳管通常较少见,但如在直流电弧放电的阳极碳棒尖端置入 Fe 或 Co 等催化剂颗粒,则可获得大量直径仅为数纳米的单层碳管^[8].

最近,比利时的 Ivanov 等人报道了他们用乙炔在 Co 或 Fe 等催化剂颗粒上热解生产出平均长度达几十微米的纳米碳管.更为新颖的是,除了直形管外,还发现了大量的线圈形碳管(见图 2 模型).这种新形态的碳管直径仍为纳米量级,而线圈的螺距和直径在数十到数百纳米范围内变化^[11].这类碳管的电镜研究将在下一篇介绍.在 Ivanov 等人之后,Howard 等人又报道碳管等纯碳构成的曲面结构,还可以通过在充氧及稀释剂的低压腔中燃烧乙炔、苯或乙烯等碳氢化合物获得^[12].

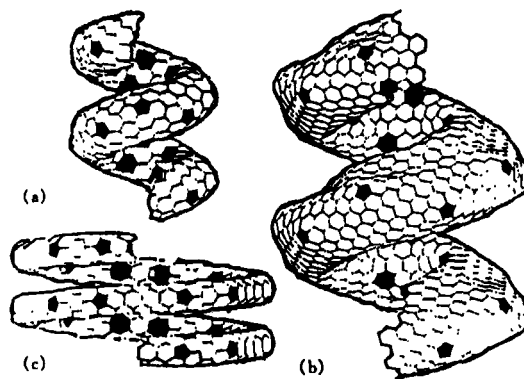


图 2 三种不同口径、螺距的单层线圈形纳米碳管模型^[10]
(阴影标出管壁上五边形及七边形)

实际上,碳黑中管状碳纤维形态早在几十年前就已被注意到了.例如,Bacon 在 1960 年就通过电镜观察发现,在氩气氛围直流电弧放电产生的碳黑中,存在直径为几百纳米、长达数微米的碳纤维^[13].类似的形态也可用碳氢化合物

在 Fe, Co, Ni, Pt 等催化剂颗粒上热解而生成^[14,15]. 采用乙炔热解来生成线圈形碳管也早在 1975 年就由 Baker 等人报道过^[16]. 这些早期观察到的碳纤维与近年来发现的纳米碳管之间有不少共同点. 例如生产的方式几乎相同, 结构上也都是由石墨面卷成的中空、多层圆柱形或线圈形管. 且一般均为无缝管, 而不同于石棉纤维的缠绕式卷筒结构. 不同之处主要在于早期研究的碳纤维直径和长度都远较近年来发现的纳米碳管为大. 这除了生产条件上两者可能仍存在一些差异外(如生产纳米碳管所用电弧放电时氩气压力远低于早期那些实验所用的值^[4]), 现代化的电镜设备也为纳米级结构的观察提供了可靠保证. 必须提到的是, 在早期的研究中, 还发现了另一类具有与上面所述完全不同结构特征的碳纤维, 即 1972 年 Haanstra 等人报道的在 β -SiC 衬底上形成的铅笔形结构的碳纤维^[17]. 其形成机制可看作是在一个有限的石墨面六角点阵中引入一个五边形, 当五边形与其最近邻六边形共边时, 必造成石墨面成锥形拱起, 进一步沿纬线的旋错式生长, 导致了铅笔形碳纤维的形成^[18]. 这类纤维直径一般为数微米, 而在纳米尺度上至今还未观察到这种结构.

2 物理性质及潜在的应用价值

对于这些纳米尺寸的无缝碳管, 科学家首先从其结构出发在理论上进行了一些有关物理性质方面的计算. 首先, 对于一个孤立的单层碳管而言, 管壁石墨面上短(约 0.14nm)而强的 sp^3 碳-碳键阻碍了不纯物及缺陷的介入, 因而纳米碳管可望具有极好的抗拉力^[19], 比钢高 100 倍^[20]. 理论计算还表明, 纳米碳管的热导性与金刚石相仿, 而电导性可高于 Cu 的电导性^[20]. 最为引人注目是电子能带的计算结果. Hamada 等人^[21]和 Saito 等人^[22]分别经计算后指出, 尽管由一个石墨面卷成一个单层无缝纳米碳管的方式可以千变万化, 但是从导电

性上来讲, 碳管只有两大类, 一类为金属性, 而另一类为半导体性, 并给出了这两类碳管所对应的石墨面卷轴的取向规则. 按比例分, 约有 1/3 数量的单层纳米碳管可看成是一维金属, 而另外 2/3 数量的碳管则可看成为一维半导体^[22]. 对于多重同轴套构管, 研究表明, 其相邻碳管间的作用不会破坏各自碳管的金属或半导体特性^[19]. 以上对物理性质的研究只是停留在理论上, 相应的实验工作还几乎没有. 显然, 碳管的纳米尺寸(直径)阻碍了目前实验中将单一碳管孤立出来并置入仪器进行测试研究. 因此, 目前一般是力图先获得一些近似结果, 例如选择一些由几十到几百根碳管“堆”成的“碳管捆”来进行初步的物理性能测量^[23,24]. 管与管之间的范德瓦耳斯吸引力^[25]使得这类“碳管捆”易于形成. 而在试图孤立出单一碳管方面的最新进展是目前在法国工作的 Ajayan 等人采用的方法: 先用环氧树脂包裹含纳米碳管的碳黑, 用超薄切片机切出几十纳米厚的薄片. 在切片过程中的切向摩擦力带动下, 碳管轴向趋于平行刀切方向, 从而造成在局部区域出现有一定间隔的平行排列碳管^[26]. 测量其中每一根碳管的物理特性并加以互相比拟将成为可能.

多重套构的碳管中的各个单层管既可以呈金属性, 也可以呈半导体性, 使人想到利用这一特性来制作导体-半导体“结”. 但是如何有效地控制管的生长结构以得到设想的“结”还是一个难题. 目前较为接近应用的方面是利用纳米碳管所具有的虹吸特性^[27]来制作纳米导线. Tsang 等人^[28]和 Ajayan 等人^[29]报道, 将纳米碳管在空气中加热至大约 700℃ 可使其顶部的封口由于氧化而被破坏, 从而成为开口的管子. 当将低熔点的纯 Pb 利用电子束蒸发后凝聚于开口的碳管上时, 由于虹吸作用, Pb 溶液(可能被氧化)可被吸入纳米管而填充中空的芯部^[30]. 另一种作法是在电弧放电前, 在阳极顶部置入石墨和 Mn 的混合物. 放电后即可产生填充有 γ -Mn 的纳米碳管^[31]. 上述两例实验为制作可应用之纳米导线提供了范例. 但如何

有效且大范围地进行填充, 还需进一步探索. Dujardin 等人的理论工作表明, 液相时具有低表面张力的金属才易被虹吸进入碳管. 而纯 Pb 等液相表面张力高的金属只有被氧化(或碳化)或外加压力时才能被虹吸入碳管^[32]. 此外章效锋等人还报道了用碳管包裹石棉纤维的工作^[33]. 当然, 除了上述潜在的应用外, 也可能利用纳米碳管制作复合材料, 制造金刚石、防磨涂层、润滑剂或液体表面保护层等, 在这里就不一一叙述了.

3 石墨纳米微粒

在通过直流电弧放电方法所获得的碳黑中, 除了纳米碳管外, 还发现存在大量的所谓石墨纳米微粒. 这是 Iijima 在 1980 年通过电镜观察真空沉积的非晶碳膜中首次发现的^[34]. 图 3 为一个颗粒的高分辨像. 这种微粒一般是由数个到数十个无规多棱且同心的封闭石墨曲面构成. 当然, 在封闭曲面上必然存在 sp^3 碳-碳键, 而不仅是石墨 sp^2 碳-碳键. 相邻层间仍然保持了石墨(0002)面间距. 因为微粒最外直径一般在几纳米到十几纳米左右, 故称为石墨纳米微粒.

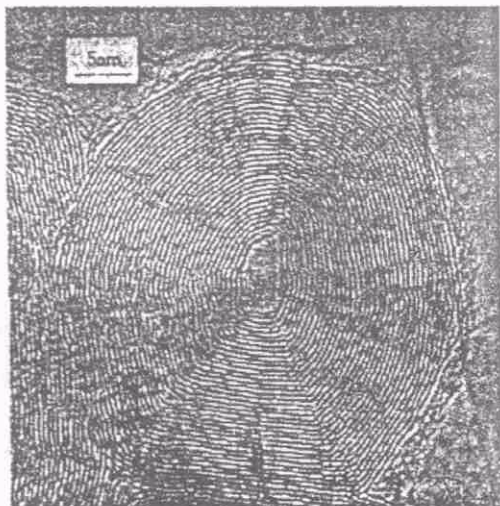


图 3 高分辨像显示的一颗石墨纳米微粒.

在这里还必须指出, 纳米管和纳米微粒并

非只限于由碳构成. 例如由于 MoS_2 和 WS_2 等结构与石墨层状结构相似, 在 H_2S 中燃烧 W 薄膜产生的 WS_2 ^[35], 或在 H_2S 及氢气氮气混合气体中燃烧 Mo 薄膜产生的 MoS_2 ^[36], 均形成纳米管及纳米颗粒. 类似的形态也可由 BN 形成^[37,38]. 由于元素 B 和 N 在元素周期表中分别列在 C 元素的两侧, 因此 BN 也和碳那样具有同素异构的晶体结构, 如六角结构和金刚石结构. 容易理解在经过处理后, BN 也可类似碳那样形成管和纳米微粒.

参 考 文 献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., *Nature*, 318(1985), 162.
- [2] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, 66(1991), 2637.
- [3] W. Kratschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos et al., *Nature*, 347(1990), 354.
- [4] S. Iijima, *Nature*, 354(1991), 56.
- [5] G. B. Adams, O. F. Sankey, J. B. Page et al., *Science*, 256(1992), 1792.
- [6] C. J. Mei and V. H. Smith Jr., *Physica C*, 213(1993), 157.
- [7] J. C. Charlier and J. P. Michenaud, *Phys. Rev. Lett.*, 70(1993), 1858.
- [8] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, 363(1993), 603.
- [9] D. B. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries et al., *Nature*, 363(1993)605.
- [10] S. Ihara, S. Itoh and J. Kitakami, *Phys. Rev. B*, 48(1993), 5643.
- [11] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph Lambin et al., *Chem. Phys. Lett.*, 233(1994), 329.
- [12] J. B. Howard, K. D. Chowhury and J. B. Van der Sande, *Nature*, 370(1994), 603.
- [13] R. Bacon, *J. Appl. Phys.*, 31(1960), 283.
- [14] W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, *Nature*, 171(1953), 756.
- [15] G. G. Tibbetts, *Journal of Crystal Growth*, 66(1984), 632.
- [16] R. T. K. Baker, P. S. Harris and S. Terry, *Nature*, 253(1975), 37.
- [17] H. B. Haanstra, W. F. Knippenberg and G. Verspui, *Journal of Crystal Growth*, 16(1972), 71.

- [18] S. Amelinckx, W. Luyten, I. Krekels et al., *Journal of Crystal Growth*, **121** (1992), 543.
- [19] M. S. Dresselhaus, *Nature*, **358**(1992), 195.
- [20] D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure et al., *Science*, Submitted.
- [21] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1579.
- [22] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2204.
- [23] S. N. Song, X. K. Wang, R. P. H. Chang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 697.
- [24] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, et al., *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 1.
- [25] R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents et al., *Nature*, **364**(1993), 514.
- [26] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex et al., *Science*, **265**(1994), 1212.
- [27] M. R. Pederson and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2689.
- [28] S. C. Tsang, P. J. F. Harris and M. L. H. Green, *Nature*, **362**(1993), 520.
- [29] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi et al., *Nature*, **362**(1993), 522.
- [30] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **361**(1993), 333.
- [31] P. M. Ajayan, C. Colliex, J. M. Lambert, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 1722.
- [32] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura et al., *Science*, **265**(1994), 1850.
- [33] X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo et al., *Carbon*, **32**(1994), 363.
- [34] S. Iijima, *J. Crystal Growth*, **50**(1980), 675.
- [35] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut et al., *Nature*, **360**(1992), 444.
- [36] L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne et al., *Nature*, **365**(1993), 113.
- [37] E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. M. Mann et al., *Science*, **260**(1993), 659.
- [38] L. Boulanger, F. Willaime and M. Cauchetier, Proceedings of the 13th International Congress on Electron Microscopy, Vol. 2A, (1994), 315.

原子结构和光谱理论研究进展*

滕华国 范品忠 张正泉 徐至展

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 综述了原子结构和光谱计算的基本理论、计算方法、研究状况和近年来取得的主要进展。

关键词 原子结构和光谱, 微扰理论, 自洽场方法

原子结构和光谱的理论和实验研究是当今原子物理最活跃的领域之一^[1]。自本世纪初量子力学的建立, 以及本世纪 30 年代 B. Edlen 等人对原子结构和光谱所做的开创性实验研究以来, 对原子结构和光谱的研究在实验和理论方面取得了长足的进展^[2], 获得了大量重要的、有意义的研究成果。这不仅因为对原子结构和光谱的研究能为我们提供有关基本物理问题最有兴趣的资料诸如电子相关、关于原子的结构和量子电动力学的相对论效应等, 而且由于原子

结构和光谱数据(尤其是高离化态原子)在天体物理、核聚变以及实验室等离子体诊断方面有非常广泛的应用^[1-6]。本文主要介绍原子结构和光谱计算的基本理论、计算方法、研究状况和近年来取得的主要进展。

1 一般理论

原子结构和光谱理论的开创性工作始于

* 1994 年 9 月 26 日收到。