

展,波长覆盖面将延伸到红外及紫外波段,而其输出功率可能突破单管瓦级的门槛。

由于社会对硅基光子、电子集成技术的日益迫切需要,硅基微腔激光器将会在 21 世纪初问世.它的工作机制可能将立足于热电子带内工程的设计与运用,从根本上避开间接带结构的局限.上述的新的突破,意义深远,它将导致微电子与光电子学的统一,发展成为一门崭新的半导体微光子电子学(Semiconducotr Photo-Electronics),并将引发一场新的信息高科技的革命。

参 考 文 献

[1] I. Hayashi, M. B. Panish and P. Foy, *IEEE J.*, QE-5

(1969), 211.

[2] H. Kogelnik and C. V. Shand, *J. Appl. Phys.*, 43 (1972), 2327.

[3] K. Iga, F. Koyama and S. Kinoshita, *IEEE J.*, QE-24 (1988), 1845.

[4] W. T. Tsang, *Semiconductor and Semimetals*, 24(1987), 397.

[5] Hiroshi Okamoto, *Japn. J. App. Phys.*, 26(1987), 315.

[6] A. R. Adams, *Electron. Lett.*, 22(1986), 249.

[7] 王启明, 21 世纪光电子技术研讨会论文集, 国家自然科学基金委员会信息部主编出版, (1993), 1.

[8] 王启明, *物理*, 22(1993), 513.

[9] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco et al., Post-deadline paper, CLEO'94, Anaheim, USA, (1994), 1.

纳米碳管及其电子显微结构研究(II)

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 310027)

张 泽

(中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

纳米碳管由于其纳米尺度(直径)及在碳黑中的完全无规分布,使得在其结构研究过程中, X 射线衍射和中子衍射等常用的晶体学研究手段作用十分有限.而利用现代电子显微镜,则可以方便地选取单一碳管(多重套构管)进行结构研究,因而电子显微术也就成为研究纳米碳管结构的必要手段.本篇(II)将结合我们在这方面的研究成果对当前国际上相关的研究动态作一介绍.着重介绍上一篇中所述的直形和线圈形纳米碳管的结构特征。

4 直形碳管结构的几何特征

根据形成碳管的石墨面卷法,碳管在结构上可以分为两大类:非螺旋型和螺旋型(helical).图4给出了非螺旋管的两种情况.图4(a)中,共边六角形串垂直于管轴方向($[10\bar{1}0]^*$);图4(b)中,共边六角形串则平行于管轴方向($[11\bar{2}0]^*$).当沿一垂直于管轴方向观察图4(a)及图4(b)管时,管的上壁与下壁石墨点阵互相平行,一般称这类管为非螺旋型,这与另一类所谓的螺旋管相对应.对于螺

物理

旋管,管轴不与管壁上石墨六角形的任一碳-碳键平行或垂直(如本文上篇图 1 所示).沿一垂直管轴方向观察,螺旋管上壁和下壁的石墨点阵不再互相平行,而是以管轴为 2 次螺旋轴对称.这也就是所谓的螺旋管的“top-bottom”效应^[39].螺旋型和非螺旋型管均已在实验上通过电子衍射加以证明^[39-41].

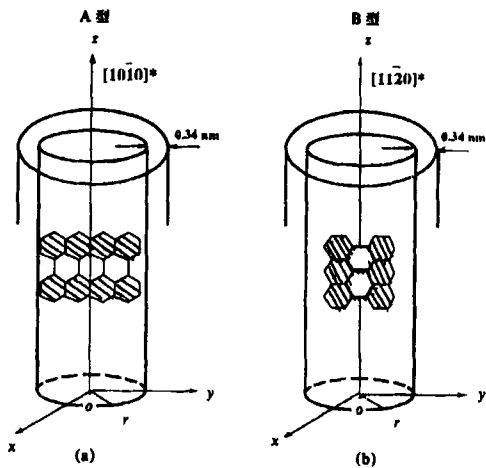


图 4 非螺旋碳管的两种类型
(a)六角形一对边平行于管轴方向;
(b)六角形一对边垂直于管轴方向

章效锋等人曾指出,螺旋结构的产生是为了消除石墨面卷曲成管时引入的应力^[40].这可以用图 5 说明.图 5 为一个未卷起的石墨六角网面,如果将六角面 A 与 A',B 与 B' 完全重合对粘(AB//A'B'),则得到图 4(a)所示的非螺旋管.如将六角面 A 与 B,A' 与 B' 完全重合对粘(AA'//BB'),则得到图 4(b)所示的非螺旋管.考虑一组同轴套构的管子,因相邻套管间径向间距固定为石墨 0002 面间距 0.34nm(见图 4),即

$$r_{n+1} - r_n = 0.34\text{nm},$$

其中 r_n 为从内向外第 n 层管的半径,因而相邻管的固定周长差为

$$2\pi r_{n+1} - 2\pi r_n = 0.68\pi\text{nm}.$$

如果套管中各管均为图 4(a)所示的非螺旋型,

25 卷(1996)第 3 期

则由于沿管周长方向,相邻六角形中心间距为石墨的点阵参数 $a=0.246\text{nm}$,相邻管的固定周长差可因此转换为六角面个数之差,即

$$N_{n+1} - N_n = 0.68\pi/a = 8.6,$$

其中 N_n 为从内向外数第 n 层非螺旋管[图 4(a)型]壁上一个圆周所含六角面个数.这一非整数个六角面的周长差,使得由六角面重合对粘所形成的碳管沿周长方向产生拉伸或挤压,应力由此产生.在图 5 中,假设 OX_1 为第

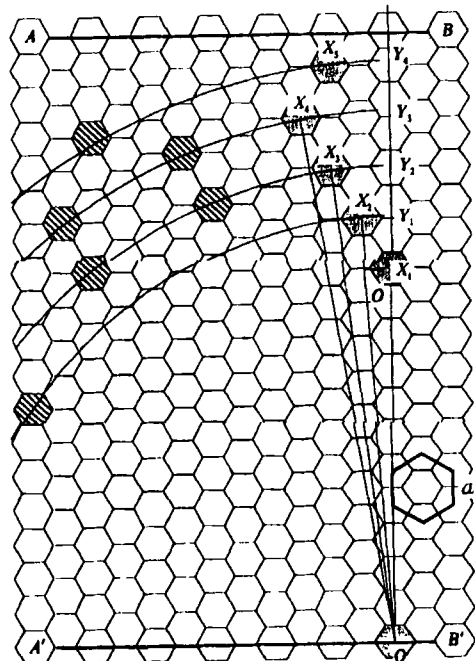


图 5 展开的石墨六角网面
[右下方标出了一个石墨 0001 投影单胞(边长为 a 的六角形)]

一层非螺旋管周长,包含 11 个六角面(不对应任何实际尺寸,以方便画图),则 OY_1, OY_2, \dots 等即为依次外推管子的周长.注意,这里为方便画图,假设相邻管周长差为 1.1 个六角面而不是实际上的 8.6 个.显然, Y_1, Y_2, Y_3 和 Y_4 点已不再为六角面的中心.但如果分别以 OY_1, OY_2, OY_3 和 OY_4 为半径,以 O 为圆心画圆弧,则圆弧分别通过 X_2, X_3, X_4 , 和 X_5 点,这些点为阴影六角面的中心.若将六角面 O 与六角面

X_2 重叠对粘, 所得管的周长仍保持 $OY_1 = OX_2$, 但不再引入应力. 以此类推, 六角面 O 分别与六角面 X_3, X_4 和 X_5 对粘即得到无应力但与相邻碳管保持固定周长差的碳管. 当然在每一个圆弧上可能不只有一个六角面被穿过中心 (如图 5 中点阴影和线阴影六角面). 因而对应于同一周长, 可能就有不同的选择卷成碳管. 由图 5 可知, 所有这类管子, 其卷轴不再平行于石墨六角形的任一对边, 这就是前面所说的螺旋型碳管特征. 从图 5 还可看出, 套构管中相邻碳管可以有完全不同的螺旋度. 也就是说, 相邻碳管间虽然仍保持了石墨的 0002 面间距, 但从微观结构来考虑, 这种套构碳管之间的结构关系已不能用标准的石墨结构来描述. 这一点还表

现在相邻管之间极易发生沿轴向的相互错动, 这可从这些碳管的高分辨像中清楚地看到^[40].

5 直形碳管的电子显微成像

为了解电镜中碳管的成像规律, 我们可以按图 6 所示, 在一个多重同轴套构碳管上, 先选这样一个小结构单元, 它是一族与管壁相切的、面间距约为 0.34nm 的 [0002] 石墨面. 碳管的整个圆周, 可看成是这一小结构单元绕管轴在空间沿管壁切向环绕 360° 而构成. 当电子束垂直于管轴入射时, 正空间中与电子束平行的管轴两侧的管壁, 分别给出间距为 0.34nm 的石墨 0002 点阵条纹像 (图 7). 实际上, 只要电子束

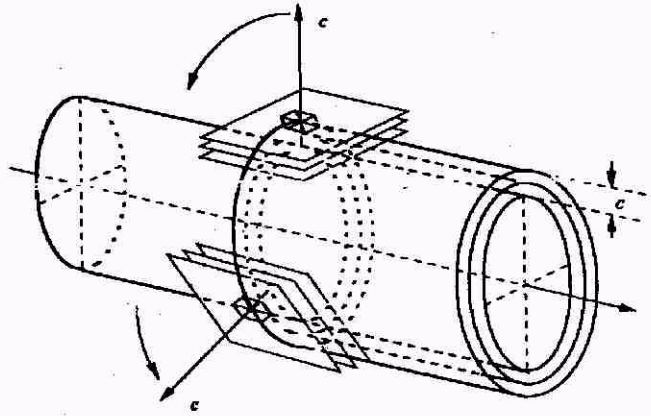


图 6 一个多重同轴套管的空间示意图
(与管壁相切的结构单元由间距为 $c/2$ 的石墨 0002 晶面族构成)

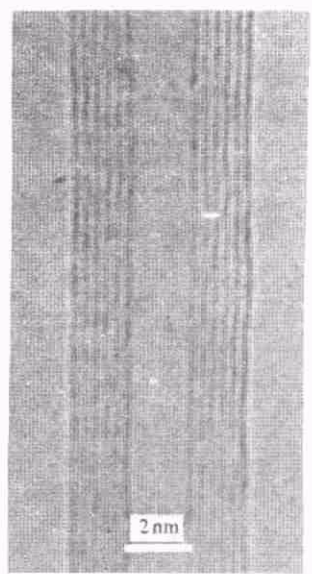


图 7 六重套构碳管高分辨像
(注意最内层管直径小于 2nm)

不是沿管轴入射, 这两组管壁 0002 条纹总能清楚呈现, 这是碳管高分辨像的基本特征之一. 同时, 垂直于电子束的上、下两壁平面单元, 可在一定条件下给出石墨的 [0001] 带轴六角晶格像. 详细的高分辨像及像模拟工作可参考文献 [40].

与正空间结构相对应, 管轴两侧平行于入射电子束的平面单元, 在倒空间中给出石墨 000*l* (*l* 为偶数) 型强衍射点. 而正空间中与入射电子束垂直的平面单元, 则在倒空间给出石墨

$hk, 0$ 型衍射点. 由于正空间中小平面单元绕管轴 360° 切向环绕, 因而在倒空间中造成了 000*l* 型和 $hk, 0$ 型点绕过倒易空间原点并平行于管轴的转轴作 360° 旋转, 旋转半径为各自的倒易矢长度. 在倒空间中形成圆形迹线 (图 8). 这些圆形迹线所在平面 ($P_1, P_2, P_3, \dots, C_1, C_2, C_3, \dots$) 互相平行, 且都垂直于管轴方向. 它们中心的连线平行管轴, 且通过倒易空间原点. 当电子物理

束沿任一垂直于管轴的方向入射时,垂直于电子束的 Ewald 球面与图 8 所示的倒空间结构相截,即得到实际拍摄的碳管电子衍射谱.图 9 是一个 18 重套构管的电子衍射谱,图中 $000l$ 型衍射点很强,是由于正空间中平行于入射电

子束的两壁上的平面族正好满足带轴定律.相反, $hk,0$ 型点如图中所标 $10\bar{1}0$ 类及 $11\bar{2}0$ 类点的强度则弱得多.整个谱成 $mm2$ 对称性.在一张衍射谱上能看到互相垂直的两个带轴方向衍射谱,是这类管状结构衍射谱的特征.图 9 中三

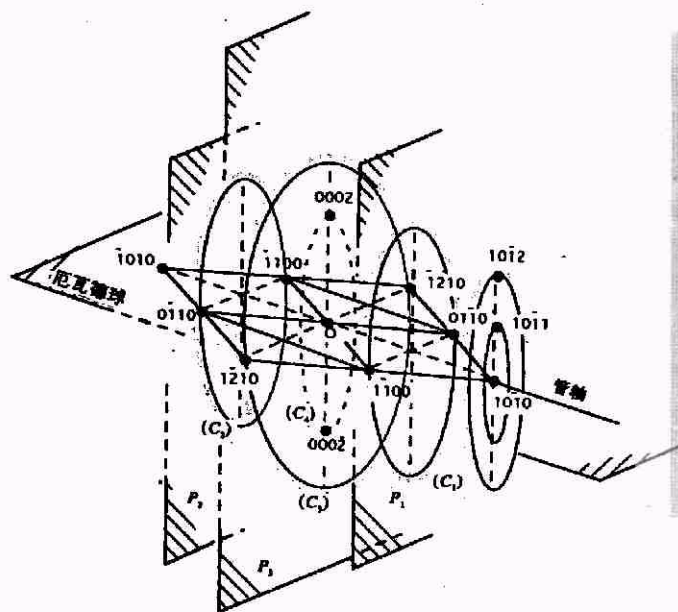


图 8 非螺旋碳管[图 4(a)型]的倒空间结构示意图
[石墨 $000l$ 型点(l 为偶数)、 $10\bar{1}0$ 型点和 $11\bar{2}0$ 型点被分别标出]

角箭头及箭头所指的 $10\bar{1}0$ 类及 $11\bar{2}0$ 类点,以管轴及其垂直方向成镜面对称分布,它们对应于实空间中若干层图 4(a)所示的非螺旋管.仔细观察可以看到,在这些指示点两旁,还对称分布有卫星点,它们均位于以倒易矢长度 $g_{10\bar{1}0}$ 和 $g_{11\bar{2}0}$ 为半径的圆上.这类卫星点产生于实空间中的螺旋结构及由此造成的 top-bottom 效应,从而为螺旋形管的存在及其螺旋度的研究提供了直接的实验证据(详见文献[40,41]).

6 直形碳管的生长机制

通过电镜观察到的纳米碳管都是顶部封口的(图 10),由于封顶处石墨面出现大的弯折,故必然在石墨面上引起应力.现在一般认为,当碳管在生长过程中由于某些原因而发生实质性

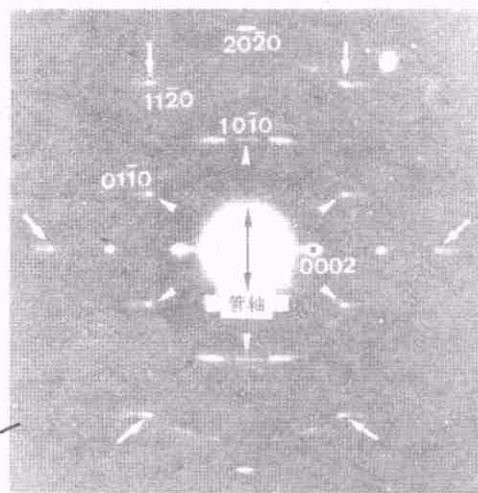


图 9 最窄内直径为 1.3nm 的 18 重同轴套构管的选区电子衍射谱(选区范围不包含管子的封顶部分,黑色箭头所指为管轴方向)

弯曲或当碳管封顶时,在折拐处的石墨六角网面中须引入五边形或七边形,才能使石墨面自然弯曲而不产生应力^[42,43].从图 10 还可看到,多重套构管的封顶不是一次性完成的,而是以若干层为一组由里层向外逐次封顶.由此推想这种多重套构管的生长机制是:最内层管首先形核并生长,第二层管以其内层管为基形核后生长,以此类推,逐层由内而外形核生长^[40,44,45].图 11 给出了这种生长机制的示意图.在图 11(a)中,第一层碳管形核被设想为半球形.已知由碳原子构成的最小直径球形为 C_{60} 分子球(直径 0.7nm),若形核为半个 C_{60} 分子球,则可生成的最细碳管直径为 0.7nm,这已从实验上观察到了^[46].当最内层碳管生长到一定阶段后,便开始封顶.与其近邻的若干层管可能与其一起封顶,也可能继续生长到一定程度

后封顶[图 11(e)]. 这样逐次封顶而形成图 10 所示碳管形态. 也有人认为生长过程与上述过程相反, 即由外层向内逐层生长^[47]. 最近, Ser-

phin 等人根据他们观察到的一些多重碳管的奇异生长形态提出, 实际的碳管生长机制可能要比上述两种机制复杂^[48].

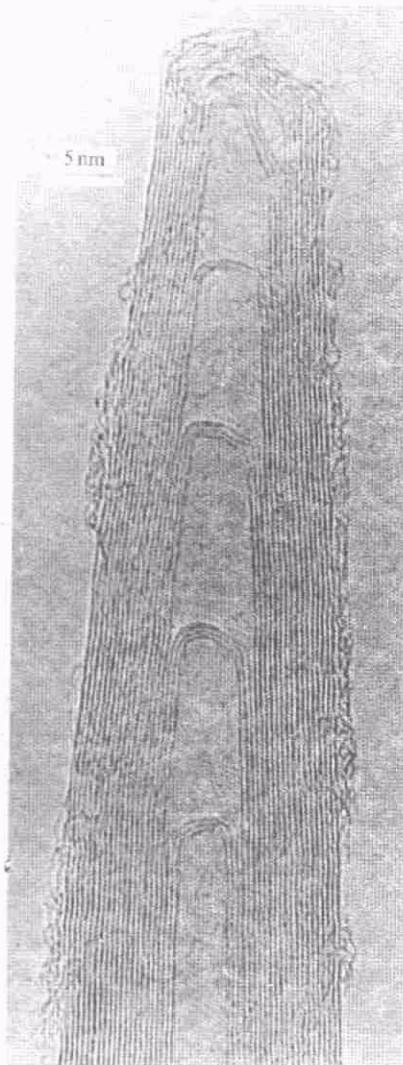


图 10 多重管高分辨像
(注意由内层向外层逐层封顶)

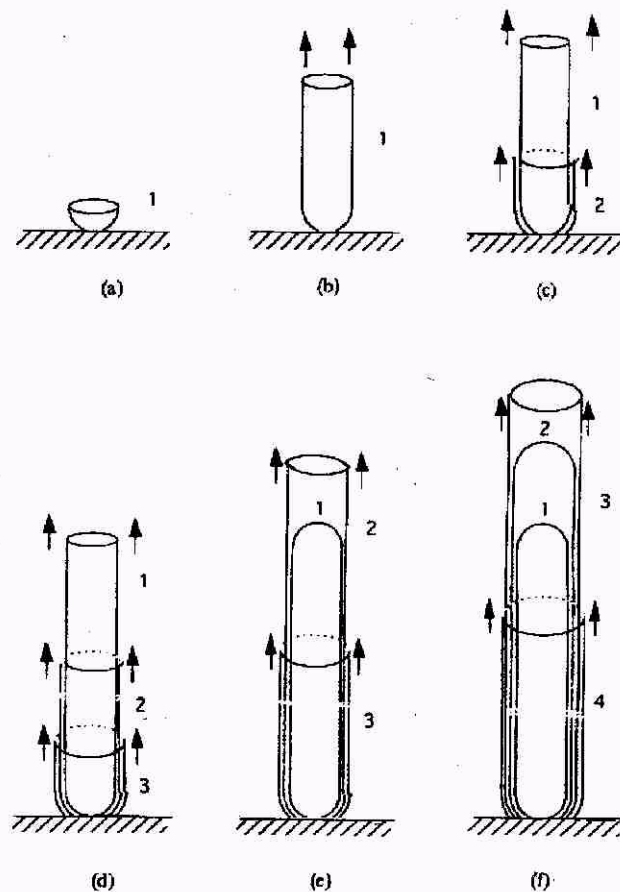


图 11 直形纳米碳管的形核、生长示意图

生畸变后逐渐非晶化, 继而收缩趋于球形, 最后再结晶形成同心圆球^[49]. 每个球面均仅由五边形和六边形组成(见图 9 模型). 因这种同心球形态颇似洋葱, 故国际上统称其为“洋葱”(Onion). Onion 的核心球明显可见的直径约为 1nm, 因此, Ugarte 猜想, 这种 Onion 的结构是从核心向外逐层依次为 C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} 等^[50].

7 纳米碳管的电子束辐照效应

1992 年, Ugarte 发表文章指出, 当用电子束辐照碳管并使样品上束流达 $100-200A/cm^2$ 时, 电子束与碳原子的弹性碰撞, 使得碳管结构发

8 另一类形式: 线圈形碳管

至此我们已介绍了直形碳管的电镜成像特征. 正如本文上篇所介绍, 直形碳管多是通过直流电弧放电的方法生产的. 这种方法的不足之

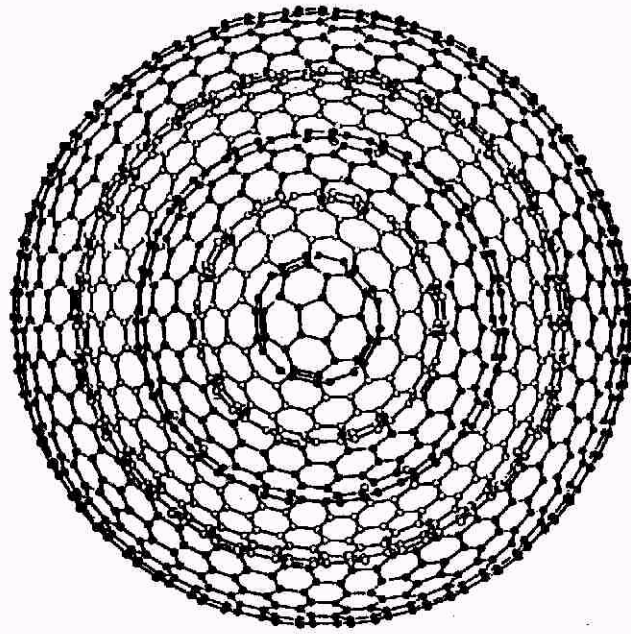


图 12 碳原子构成的五重同心球透视模型(每一球由五边形和六边形构成)

处在于所生成的碳管一般较短(最长约 $1\mu\text{m}$ 左右),且产量较低.采用碳氢化合物催化热解的方法则可克服这些不足,尽管需要较多时间摸索最佳生产条件,以得到无非晶碳覆盖的“干净”的细碳管. Ivanov 等人使用乙炔和氮气的混合气体,在 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ 温度下,在催化剂

(Fe,Co,Ni,Cu 等)颗粒表面热解,经石墨化可生成大量的平均长达几十微米,直径仅数个或十几纳米的直碳管^[51].同时用这种方法还产生了大量的新颖纳米碳管,即线圈形碳管.图 13 给出了 Co 催化热解乙炔生成不同形态的碳管,直形管与线圈形管共存.线圈形管的螺距和

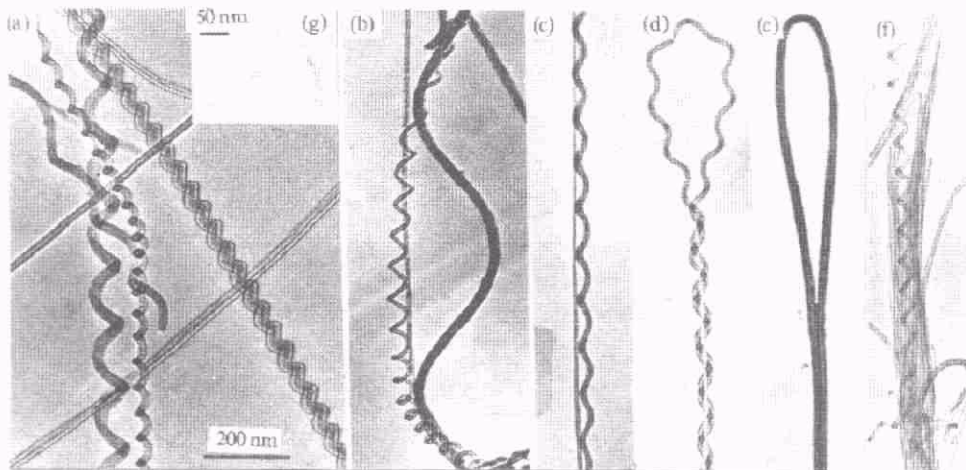


图 13 乙炔在 Co 催化下热解生成的直管及线圈管的不同形态

口径一般在几十到几百纳米范围内任意变化(作者亦发现有螺距和直径均约为 2nm 的线圈管)。高分辨像和电子衍射像均显示,线圈形碳管的基本结构单元仍为短(一般约数十纳米)而直的碳管,整个线圈管可看作由这些直管小单元相接构成。相邻直管单元间有一定折角以使整体折线式弯曲而成线圈形。在折角处管壁的石墨六角网面中,分别引入五边形-七边形对,以消除应力(图 14)^[52]。五边形位于折角顶部管壁,而七边形则位于折角凹部管壁。一个五边形-七边形对可以使碳管形成 30° 角弯角。美国海军研究所的 Dunlap 由此曾在 1992 年预言了纳米管的这种规律性重复弯曲^[53],从而为研究 Ivanov 等人 1994 年制出的线圈形纳米碳管的结构提供了依据。Ihara 等人在 1993 年也提出过类似的单层线圈管模型^[54],只是他们提出的是平滑弯曲的线圈管而非实际发现的折线式弯曲线圈管罢了。线圈碳管的电子衍射谱与直碳管的电子衍射谱之间的最大差别在于,后者的一系列 $000l$ (l 为偶数)衍射点(图 9)在前者中变成了一族以倒易原点为心,以 g_{000l} 为半径的弧线,每一弧线均以管轴方向为二次对称轴^[52]。

弧线的张角范围则由线圈的螺距与直径决定^[52]。仔细观察可以分辨出弧线型衍射并非连续而是由断续的衍射斑点组成,这说明线圈碳管是折线形弯曲而非平滑弯曲。Amelinckx 等人对这种线圈形纳米碳管的生长机制作了详尽的讨论^[55],简单地说,由于催化剂颗粒表面形状的不均匀造成催化效果的不平均,使形核碳管的生长前沿圆周上获得碳原子的速率有差异,即生长速率不同。当某半边圆周的生长速率大于另半边圆周生长速率时,即造成碳管向速率低的一边弯曲。若无其他外界影响,最终将长成为环形管。但实际上由于碳管初始生长方向矢量与环形管轴线不一定在同一平面内,因而一般长成线圈碳管。也有人在理论上研究了各种尺寸环形管存在的可能性(图 15)^[56,57],但至今仍未有实验证据。

致谢:本文中引用的部分电镜分析结果是作者在比利时安特卫普大学留学时的工作成果。作者感谢 Amelinckx 教授, Van Tendeloo 教授和 Van Landuyt 教授的合作及有益的讨论。

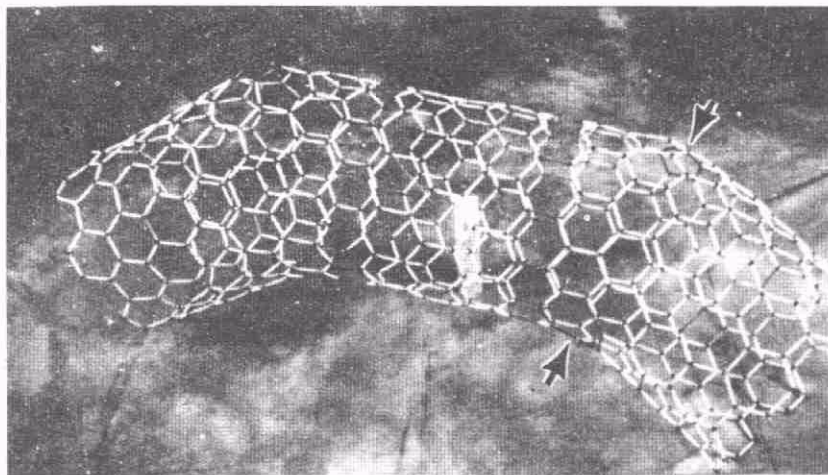


图 14 单层折线式线圈管的局部分子模型
(三段直管相接,相邻管夹角为 30°。箭头指出折角处引入的五边形-七边形对)

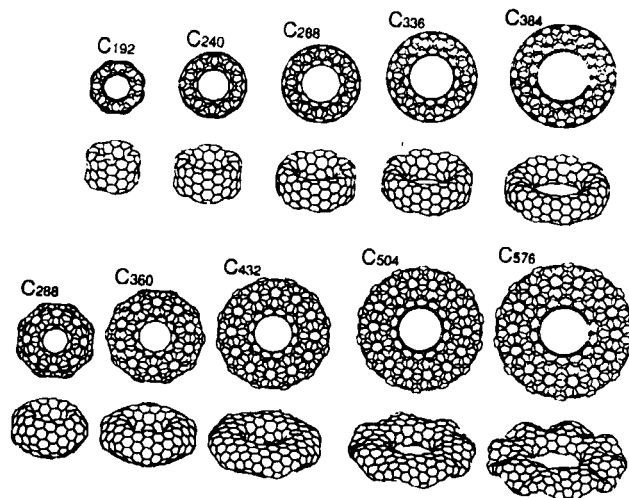


图 15 Itoh 等人预言的由碳原子构成的不同环形管结构的俯视图和侧视图

参 考 文 献

- [39] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
- [40] X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo et al., *J. Crystal Growth*, **130**(1993), 368.
- [41] X. B. Zhang, X. F. Zhang, S. Amelinckx et al., *Ultramicroscopy*, **54** (1994), 237.
- [42] S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando, *Nature*, **356** (1992), 777.
- [43] P. M. Ajayan, T. Ichihashi and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **202** (1993), 384.
- [44] S. Iijima, P. M. Ajayan and T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 3100.
- [45] S. Iijima, *Materials Science and Engineering*, **B19** (1993), 172.
- [46] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **358** (1992), 23.
- [47] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki et al., *Chem. Phys. Lett.*, **204** (1993), 277.
- [48] S. Seraphin, D. Zhou and J. Jiao, *Acta Microscopica*, **3** (1994), 45.
- [49] D. Ugarte, *Nature*, **359** (1992), 707.
- [50] D. Ugarte, Proceedings of the 13th International Congress on Electron Microscopy, Vol. 2A, (1994), 319.
- [51] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin et al., *Chem. Phys. Lett.*, **223** (1994), 329.
- [52] X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts et al., *Europhys. Lett.*, **27** (1994), 141.
- [53] B. I. Dunlap, *Phys. Rev. B*, **46** (1992), 1933.
- [54] S. Ihara, S. Itoh and J. Kitakami, *Phys. Rev. B*, **48** (1993), 5643.
- [55] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts et al., *Science*, **265** (1994), 635.
- [56] S. Itoh, S. Ihara and J. Kitakami, *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 1703.
- [57] S. Itoh and S. Ihara, *Phys. Rev. B*, **48** (1993), 8323.