

亚纳米碳管的稳定性——碳纳米管到底可以小到多小*

彭练矛^{1,2} 张灶利² 薛增泉¹ 吴全德¹ 顾镇南³

(1 北京大学电子学系 北京 100871)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100080)

(3 北京大学化学系 北京 100871)

摘要 在 200kV 电子显微镜中高能电子束的诱发下合成出了直径为 0.33nm 的碳管.利用基于量子力学的紧束缚分子动力学方法研究了直径从 0.16nm 至 1.0nm 的亚纳米碳管的稳定性.

关键词 碳纳米管,电子显微镜,分子动力学

STABILITY OF SUB-NANOMETER CARBON NANOTUBES

PENG Lian-Mao^{1,2} ZHANG Zao-Li² XUE Zeng-Quan¹ WU Quan-De¹ GU Zhen-Nan³

(1 Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(3 Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Experimental evidence has been found for the existence of 0.33nm and other sub-nanometer carbon nanotubes, and their stability has been investigated using tight-binding molecular dynamics simulation.

Key words carbon nanotubes, electron microscope, molecular dynamics

现在不少纳米科学领域的研究者都相信碳纳米管将是纳米技术的基本建筑材料,在将来的纳米科技发展和应用中起到至关重要的作用.在所有元素中,原子序数为 6 的碳是一种极为奇特的元素.这种元素是由尺度极小的一个原子实加上外面的 4 个价电子组合而成,在一定条件下可以形成从零维(C_{60})、一维(碳纳米管)到二维(石墨)、三维(金刚石)等各类结构.不少迹象表明,在新的世纪中碳有可能扮演上个世纪硅在微电子和信息科学中所扮演的角色,并有可能在更大的程度上影响人类的生活方式.

碳纳米管是由日本电子显微学家 Iijima 于 1991 年发现的^[1].碳纳米管极其稳定,具有一系列优越的性能.例如,碳纳米管可以是金属型的也可以是半导体型的;其导电性可以优于纯铜,导热性优于金刚石;在沿管轴的方向其硬度可以和人们所知道的几种最硬的材料相比,但沿垂直于管轴方向又可以非常之软,具有极好的韧性.这种碳纳米管是由一片长方形的石墨片沿一条边的方向卷起直至另两个边完全对接而成.一片孤立的石墨片在其边缘由于存在

大量的悬挂键,能量较高,并不稳定.将石墨片卷成碳管形状可以消除两个边上的悬挂键,相应地由于悬挂键的减少,系统总的能量也相应地得到了降低.碳纳米管的能量因而要低于相应的石墨片的能量,这就是碳纳米管在自然界中可以存在的根本原因.另一方面,将石墨片卷起形成碳纳米管必将改变石墨片上碳-碳网格的完美几何拓扑,即改变键角,因而引入应力能.应力能的大小随碳纳米管的直径的减小呈指数增加,最终要超出由于减小孤立石墨片边缘上的悬挂键所带来的能量降低,相应的碳纳米管的能量因而要高出石墨片的能量.基于这个原因,日本科学家 Sawada 和 Hamada 在 1992 年碳纳米管发现不久就预言最小的碳纳米管的直径约为 0.4nm^[2].1991 年 Iijima 首先发现的多壁碳纳米管的直径约为 2nm.之后,1992 年由 P. M. Ajayan 和 Iijima 首先发现的最小单壁碳纳米管的直径约为

* 国家自然科学基金(批准号:19425006)、北京大学 985 计划、中国科学院创新工程资助项目

2000-12-11 收到

0.7nm^[3].这个纪录保持了长达8年之久,今年年初被中国科学院物理研究所解思深研究组打破^[4].在他们所制备的多壁碳纳米管的最核心处,他们发现了一个可能与C₃₆相关的直径为0.5nm的碳管.这个纪录在2000年10月9日被发表在《Phys. Rev. Letts》^[5]的0.33nm的单壁碳纳米管打破.三个星期后,《Nature》杂志在11月2日又以“最小的碳纳米管”为标题发表了两篇报道发现了0.4nm碳管的短文^[6],这反映了人们对其的极大兴趣,其焦点主要为碳纳米管的直径究竟可以小到什么程度,最终的极限是由什么决定的?这些亚纳米碳管可能有什么用途?

我们从1999年开始了亚纳米碳管的研究.研究的原材料是电弧放电法所制备的单壁碳纳米管^[7].在这些样品中我们发现了大量的直径约为1.5nm的单壁碳纳米管(如图1左图所示).但有时也可发现非常小的如图1右图的右下角所示的直径为0.5nm的小管.这类碳纳米管与解思深研究组所发现的小管^[4]同属一类,都可用C₃₆为帽子将其端口封住.

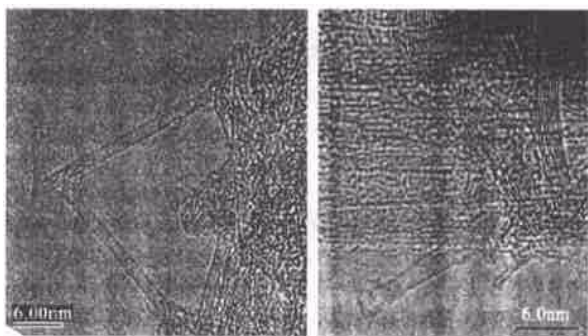


图1 直径约为1.5nm的单壁碳纳米管(左图)和直径约为0.55nm的单壁碳纳米管(右图右下角)

如图1左图所示的碳纳米管高分辨照片是在200kV的透射电镜中拍摄到的.在200kV高能电子束的轰击之下,单壁碳纳米管并不稳定.如图2左图所示,部分纳米管结构受到了破坏,但在图的左上角我们可以发现从初始的碳纳米管上新长出了一根很小的纳米结构.在电镜中所进行的倾转实验表明这个新的结构呈柱型对称.像的衬度还表明这个结构的中间是空的,与通常的碳纳米管的衬度完全相同.我们的实验结果表明,这是一根直径约为0.33nm的小碳纳米管.图2还显示这个小碳纳米管基本垂直于原始的直径为1.5nm的母体碳纳米管,表明这个碳纳米管应是一根高对称性的碳纳米管.在可能的候选管中最可能的碳纳米管为直径为0.33nm的(4,0)碳纳米管,另一个与其直径最接近的碳纳米管为

(5,0)管,其直径为0.4nm,远远大于实验结果.图2右图所示的模型进一步表明,(4,0)碳纳米管可以几乎不引入任何应力地与一个母体碳纳米管相接,与图2左图吻合得很好.早期的研究结果^[7]表明,图2中的母体碳纳米管为(11,11)型碳纳米管.根据碳纳米管能带理论所给出的一般规律^[8],对于一个(n,m)碳纳米管,如果(2n+m)为3的整倍数即为金属型的.所有其他情况下碳纳米管都是半导体型的(对于亚纳米碳管这个结论可能需要修正^[9]).这样,图2所示的结构很可能为一个目前人类已知的最小的金属-半导体-金属结.由于(4,0)管可以和任何类型的碳纳米管相接,原则上我们可以用这类小碳纳米管作为理想的连线,将不同类型的碳纳米管连接起来,形成具有独特电学性能的纳米电子学器件.

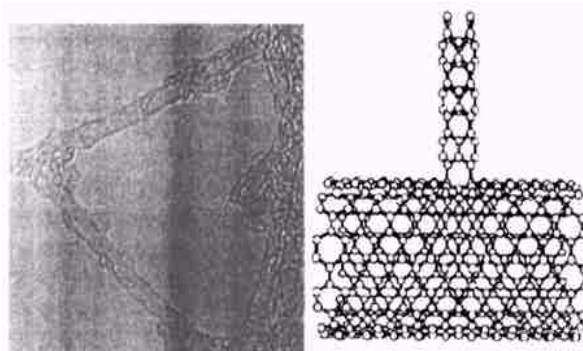


图2

(左图为200kV电子束辐照下从1.5nm的碳纳米管上长出了1个直径为0.33nm的小管;右图为基于左图的纳米T型结)

我们前面已经提到,直径小于0.4nm的碳纳米管从能量角度来讲并不是一个稳定结构.一个必须回答的问题是为什么我们观察到了0.33nm的碳纳米管.另一相关的问题是究竟碳纳米管可以有多小?为了回答这些问题,我们运用基于量子力学原理的紧束缚方法对这些问题进行了系统的研究.我们对几何上可能的最小的(2,0),(2,1),(3,0),(2,2),(3,1)和(4,0)碳纳米管进行了详细的分子动力学模拟.结果(见图3)表明,最小的几何直径为0.16nm的(2,0)碳纳米管的确是不稳定的.即使在接近绝对零度时这个体系的能量也可随时间不断减小,最后原子结构转变为石墨片结构加上一些一维的碳环.直径稍微大一点,0.21nm的(2,1)结构在1K温度下是稳定的,整个体系的平均能量不随时间降低.但在室温下这个结构随时间逐渐转变为能量更低的石墨和碳环结构.所有直径大于0.24nm的(3,0)碳纳米管在室温下都是稳定的.我们实验上观察得到的直径为0.33nm的(4,0)碳管更是在直到2000℃的高温

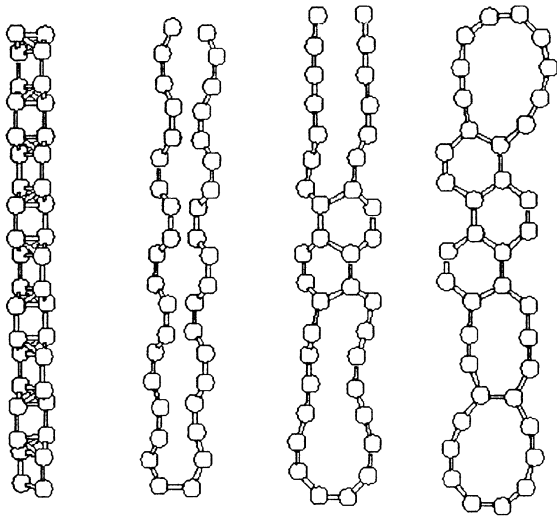


图3 10K时(2,0)碳纳米管在0fs,100fs,700fs和1500fs时的原子结构组态

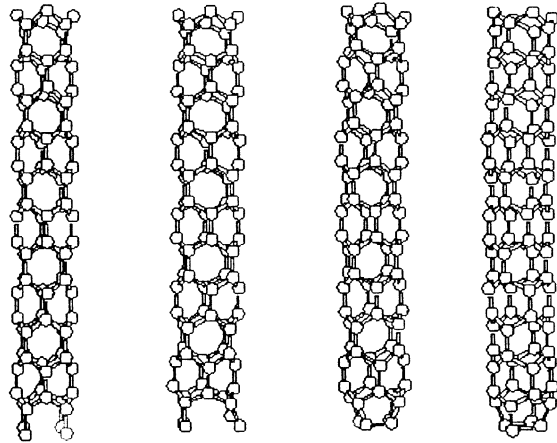


图4 室温下(4,0)碳纳米管在0fs,100fs,400fs和1500fs时的原子结构组态(从左至右)

时都是稳定的(其结构在室温时随时间的变化见图4,高温时情况类似)。这些计算结果表明,虽然管径小于0.4nm的碳纳米管的能量较相应的石墨片的能量要高,但这些结构都可转化为基本结构特征相同的亚稳结构。对于多数亚稳的小碳纳米管而言,从这些亚稳结构到能量更低的石墨片结构的转变的能量路径上存在有一个势垒。这种情况类似于我们更熟悉的金刚石和石墨结构的关系。从能量上讲,金刚石

的能量较石墨结构要高,但一旦在非平衡条件下形成,金刚石结构可在室温下保存不变。对于直径为0.33nm的(4,0)碳纳米管而言,虽然不能在平衡条件下形成,但不排除可以在某种非平衡条件下生长。在电子显微镜中,电子束的轰击即作为一种远离平衡条件的环境。一种可能的生长机理为高能电子束将母体碳纳米管的一对碳原子与其他碳原子结合的两个键打断,这对碳原子因而偏离母体碳纳米管表面。如果这时有另一对碳原子在附近,这对新的碳原子即可与偏离母体碳纳米管的起始的那对碳原子成键,并将消除原先电子束轰击所造成的2个悬挂键。4个碳原子因而在母体碳纳米管上共同形成(4,0)小碳纳米管的第一层原子。随着(4,0)小碳纳米管端点的悬挂键与新的碳原子成键,(4,0)碳纳米管即可一层层地垂直于母体碳纳米管向上生长^[5]。

虽然(4,0)碳纳米管可能在偏离平衡状态下生长,并且具有在纳米电子学中的潜在价值,但目前我们所采用的方法并不能广泛运用到可控的纳米电子学器件生长过程。实际上虽然人们原理上对碳纳米管的性能可以通过若干个参数来控制,最重要的参数即为其直径和螺旋度,但即使对于直径大于0.4nm的稳定碳纳米管人们目前也没有达到可以随意控制的地步。可以预见,将来纳米科技的发展,特别是纳米电子学与信息学的发展在相当程度上将取决于我们能否随意、经济地大量生长出我们所需要的具有特定结构和性能的碳纳米管。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354 :56
- [2] Sawada S, Hamada N. Solid State Commun, 1992, 83 :917
- [3] Ajayan P M, Iijima S. Nature, 1992, 358 :23
- [4] Sun L F *et al.* Nature, 2000, 384 :384
- [5] Peng L M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85 :3249
- [6] Qin L C *et al.* Nature, 2000, 408 :50;
Wang N *et al.* Nature, 2000, 408 :51
- [7] Shi Z *et al.* Carbon, 1999, 37 :1449
- [8] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. Phys. Rev. Lett., 1992, 68 :1579
- [9] Blase X *et al.* Phys. Rev. Lett., 1994, 72 :1878