

# 一种新的纳米结构——管状石墨锥\*

张广宇 王恩哥<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 中国科学院国际量子结构中心 北京 100080)

**摘要** 文章作者利用微波等离子体辅助化学气相沉积的方法在铁针尖上合成了一种新的纳米结构,并称之为管状石墨锥.管状石墨锥在外形上由多面锥体组成,其内部是同心的圆柱形石墨层,其空心的直径为几个纳米到几十个纳米.这些管状石墨层从内到外地逐渐变短,从而使得它们呈现出锥形外观.锥的顶角一般为6—7度左右,锥的尖端只有几个纳米大小,而锥的底部可达到微米量级.值得注意的是,组成管状锥体的石墨层具有唯一的手性,都表现为锯齿型.

**关键词** 管状石墨锥,类碳纳米管,螺旋性,微波等离子体化学气相沉积

## A novel nanostructure——tubular graphite cones

ZHANG Guang-Yu WANG En-Ge<sup>†</sup>

(State Key Laboratory for Surface Physics and International Center for Quantum Structures, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** We report the synthesis of tubular graphite cones using a chemical vapor deposition method. The cones have nanometer size tips, micrometer size roots and hollow interiors with a diameter ranging from about 2 to several tens of nanometers. The cones are composed of cylindrical graphite sheets; a continuous shortening of the graphite layers from the interior to the exterior makes them cone-shaped. All of the tubular graphite cones have the faceted morphology and all of the constituent graphite sheets have identical chiralities of zigzag types across the entire diameter, thus structural control for tubular based carbon structures has been achieved. The tubular graphite cones have potential use as tips for scanning probe microscopy, but with greater rigidity and easier mounting than currently used carbon nanotubes.

**Key words** tubular graphite cones, carbon nanotubes, chirality, microwave CVD

寻求新的纳米结构并探讨其物理特性是近年来许多学科的研究热点之一.其中最具代表性的新结构就是碳纳米管<sup>[1]</sup>.由于碳纳米管具有特殊的原子结构和优越的机械性能,它在扫描探针显微技术<sup>[2-4]</sup>、场发射<sup>[5-7]</sup>、纳米器件和操作<sup>[8]</sup>等许多方面有着广泛的应用前景.利用其内部是空管的特点,可以将金属、氧化物、半导体等材料进行填充,从而获得一维纳米线<sup>[9-12]</sup>.同时为了改变和控制纳米管的性质,人们在纳米管的掺杂方面也进行了大量的研究,并获得了氮掺杂碳纳米管<sup>[13]</sup>、硼碳氮纳米管<sup>[14]</sup>和纳米管异质结<sup>[15]</sup>等结构.另外还发现纳米

管亦可作为气体、液体和小分子无机物的纳米传输管道.更有趣的是,由于受到量子限域效应的作用,这些体系会表现出新的物理现象.最近研究已经表明,碳纳米管里的水、蛋白质和其他气体会表现出不同于三维体相的独特性质<sup>[16-18]</sup>.

大家知道,碳纳米管的管壁是由同心的圆柱形

\* 国家自然科学基金(批准号:10134030,60021403)、国家重点基础研究发展计划(批准号:G2000067103)和国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA311150)资助项目

2003-05-29 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: egwang@aphy.iphy.ac.cn

石墨层套构而成,石墨层的层间距是 $0.34\text{nm}$ .圆柱形石墨层可以看成是由平面石墨层闭合地卷曲而成.石墨层内的碳原子排成六元环的网格, $\text{C}-\text{C}$ 键是 $\text{sp}^2$ 杂化的,所以碳纳米管轴向上的机械强度很好<sup>[19]</sup>.然而,由于它的直径非常小(直径上下一样粗,通常在 $100\text{nm}$ 以下),而长度非常大(可以达到毫米量级),即它的纵横比非常高(可以达到 $10^5$ 量级),所以径向比较柔韧易弯.这种径向的柔韧性对于某些应用会产生一些问题.例如,在场电子发射器件和扫描探针显微学等应用方面,径向的机械震动和热震动会导致信号减弱并同时引起噪音.特别是作为扫描探针要获得原子分辨的图像时,往往要求碳纳米管的直径更细,这样一来噪音也会加大.另外,如果要把碳管用做纳米尺寸的钻头和压头,那么更要求它的径向要有很好的机械强度和稳定性.最近,我们在多年利用微波等离子体辅助化学气相沉积方法从事纳米管制备研究的基础上<sup>[7,12-15,18]</sup>,以铁针尖作为基底合成了一种新的纳米材料,并称之为管状石墨锥(见图1).这种新的管状石墨锥结构在径向上具有很高的机械强度和稳定性,从而成功地解决了上述难题<sup>[20]</sup>.

管状石墨锥的合成是在微波等离子体辅助化学气相沉积系统上实现的.这里我们用氮气和甲烷作为反应气体,用铁针尖作为基底.铁针尖是用电化学方法腐蚀铁丝(直径 $0.25\text{mm}$ )做成的,通常尖部的曲率半径不超过 $1\mu\text{m}$ .在生长之前,把铁针尖竖插在有孔的石墨台上,使针尖在生长过程中正对等离子体.在生长时,控制石墨台的温度在 $600^\circ\text{C}$ 左右,反应气压为 $15\text{Torr}$ ( $1\text{Torr} = 133.332\text{Pa}$ ),微波功率为 $750\text{W}$ .

实验发现,所有管状石墨锥都是直接从铁针尖基底表面生长起来的,而且形状基本相似.实验中在锥的尖部我们没有观察到催化剂颗粒,这表明管状石墨锥的生长采取了底部生长模式.图1(a)给出的是经过 $30\text{min}$ 生长后获得的管状石墨锥的扫描电镜照片.从图中我们可以看出,锥的平均长度大约是 $12\mu\text{m}$ ,平均顶角为 $6^\circ-7^\circ$ ,底部直径达到了 $1\mu\text{m}$ 左右.样品中锥的尖部直径从几纳米到几十纳米不等.锥的形状是在生长过程中由轴向生长速率 $R_a$ 和径向生长速率 $R_r$ 控制的.在我们的实验中, $R_a/R_r$ 近似是一个常数.对于碳纳米管来说,由于没有径向的生长速率,所以 $R_r = 0$ .通过控制生长时间,我们可以控制管状石墨锥的长度和底部大小.实验观察到的最小的锥长度不到 $1\mu\text{m}$ ,根部尺寸在 $20\text{nm}$ 左右.

另外从高分辨率的扫描电镜照片[见图1(b)]可以看出,管状石墨锥的外表面不是圆锥体,而是由多棱形螺旋状的锥体组成.大量的实验发现,大部分这种石墨锥的表面具有八面体形状.锥的螺旋方向是随机的(顺时针和逆时针旋转的比率大约是 $1:1$ ),但是每个锥的螺旋角是不同的.

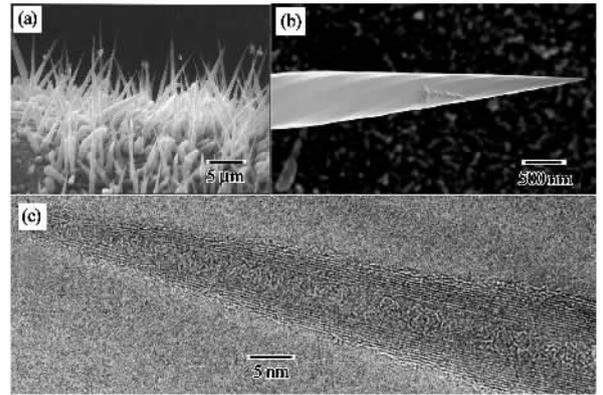


图1 扫描电子显微镜和透射电子显微镜像

(a)铁针尖表面生长的定向管状石墨锥;(b)单根锥的高分辨率像;(c)锥尖的高分辨透射电镜像.锥表面的石墨层的台阶清晰可见

电子能量损失谱(场发射 $2010$ 透射电镜,GIF,Gatan,US)的结果中除了碳的峰外,没有其他的信号存在.不考虑设备的灵敏度(探测到信号的极限大约是 $1\%$ )和材料表面的悬键可能会吸附 $\text{H}$ 原子,我们可以认为,样品的成分只含有碳.从高分辨透射电子显微照片中我们可以看到,锥的中心是个空管,它的直径分布在 $2$ 到几十纳米之间.锥尖通常只有少数几层石墨层,顶部以圆顶形的或者是锥形的石墨层封口.管状石墨锥的微结构与碳纳米管十分相似,也是由共轴的圆柱形石墨层构成,但是不像碳纳米管那样所有的层都是等长的,锥的石墨层由内向外逐渐变短,构成锥形结构[见图1(c)].微米尺寸的石墨圆锥以前有过报道<sup>[21]</sup>,它们是由圆锥形的石墨层套构而成,结构和我们的结果完全不一样.

我们从实验中获得的所有的管状石墨锥表面都具有多棱体的形貌[见图1(b)],这使我们联想到它的石墨层是否也具有多面体的形状<sup>[22,23]</sup>.然而,在成像的时候,我们一边转动样品(样品可以沿 $X,Y$ 两个方向转动)一边拍摄它的高分辨像照片,我们会发现总是可以得到条纹状的晶格像.如果石墨层具有多面体的形状,那么只有在透射电子束和多面体的某一个面平行的时候才会有高分辨像出现.所以石墨层和高分辨透射电子显微镜的研究结果显示

出所有的层都是圆柱形的. 锥表面的多棱形貌只能由柱状的石墨层的开口边缘形状决定. 如果每个柱状石墨层是以圆形开口的, 锥的表面应该是光滑的圆锥形. 而这里我们得到的管状石墨锥表面的多棱形貌是由石墨层的开口边缘的不规则引起的. 仔细研究发现, 开口边缘是锯齿状的, 所有石墨层的开口边缘的齿突构成了锥体表面上的棱. 在低分辨透射电子显微镜的欠聚焦像中, 我们可以观察到沿锥的轴线方向存在一系列左右规律分布的暗点[见图 2 (a)]. 我们推测, 这些暗点是由于锥中存在不均匀应力导致的. 由于多棱锥不是轴对称的结构, 根据前面的讨论, 锥棱相对于锥体来说可以看成是由附加的石墨层构成的. 成像的时候, 当这些附加层准平行于电子束从而参与成像的时候, 应力就会导致相对暗的对比度. 考虑到锥的螺旋结构, 暗点就会有规律地左右分布. 引起像中出现暗点的另外一个可能的原因是石墨层中存在缺陷. 缺陷的存在也会使应力分布不均匀, 导致成像的对比度的不同.

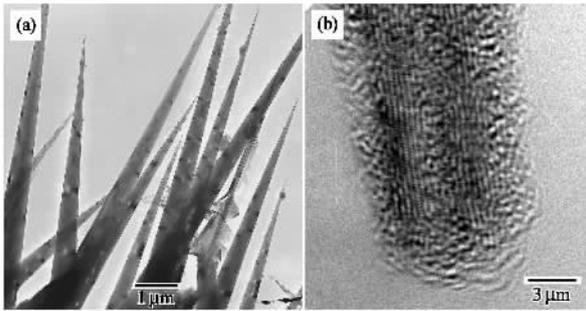


图2 透射电子显微镜像  
(a)管状石墨锥;(b)锥尖

为了研究管状石墨锥的微观结构, 我们采用高分辨透射电子显微镜对它进行详细的分析. 图 3 (a) 是一张低倍像, 图 3 (b) (c) (d) (e) 分别是图 3 (a) 中 b, c, d, e 区域的高分辨像. 我们知道, 碳纳米管的晶格像是一系列的线状条纹. 管状石墨锥则不同, 晶格像是一系列分立的点. 相邻的点距  $d_1$  大约是 0.21 nm, 相邻的层距  $d$  大约是 0.34 nm. 一层之内的点和相邻层的点不是正对的而是沿层内方向上相互错开  $d_1/2$  的距离. 这表明, 层间是有序的. 这种像我们也可以在锥的顶部观察到[见图 2 (b)]. 当电子显微镜的透射电子束垂直于管轴的时候, 锯齿式管和扶手椅式管<sup>[24]</sup> [见图 4 (a)] 是两种典型的能成分立点像的管. 给定石墨层内 C—C 键长为 0.1421 nm, 锯齿式管和扶手椅式管的高分辨透射像的层内点距的计算值分别是  $d_1 = 0.213 \text{ nm}$  和  $d_2 =$

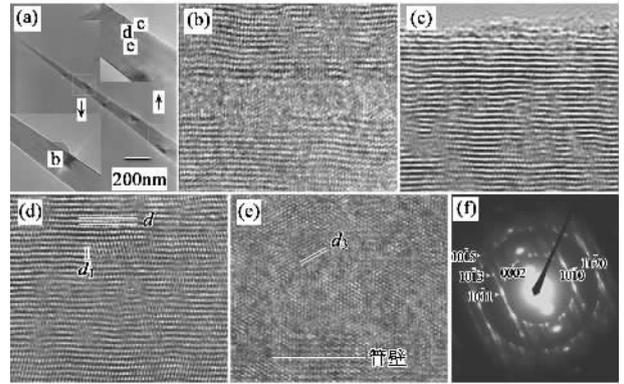


图3 管状石墨锥的微结构

(a)低倍欠焦透射电子显微镜像. 右上角和左下角的插图对应于(a)中的方框区域(b—e)是(a)中标为b, c, d, e的区域的高分辨像. 图中的符号  $d, d_1, d_3$  的定义在图4中给出;(f)石墨锥侧壁边缘选区电子衍射图案

0.123 nm. 我们的实验值  $d_1 = 0.21 \text{ nm}$  和锯齿式管的计算值符合得很好, 而层间错开  $d_1/3$  是由于层间的 ABAB... 石墨性有序排列造成的. 所有的层都具有这样的特点说明, 锥的所有的石墨层都具有全同的螺旋性. 在锥的中心部, 我们观察到了六角形的像, 条纹间距  $d_3$  大约是 0.21 nm. 六角形的像通常覆盖了锥的整个空心部分, 也会与内部的石墨层产生交迭[见图 3 (b)和(e)]. 这种像和块状石墨沿 c 轴的透射像是一样的. 沿 c 轴方向去看石墨层的一个基本 AB 重复单元[见图 4 (a)], 所有被原子占据的位置可以分成两组: 一组只有一个原子[图 4 (a) 中标圆圈的位置]; 而另一组有两个[图 4 (a) 中标黑点的位置]. 那些标黑点的位置产生六角像, 标圆圈的位置由于原子少而作为背景. 图 3 (c) 给出了锥的外壁的高分辨像, 它们和内侧的层具有相同的特点. 对于管状石墨锥这种情况, 尽管锥壁是由圆柱状石墨层构成, 但是以入射电子束为中线的圆柱形石墨层沿轴线方向很窄的一条可以近似看成是平面, 在此区域仍然可以成六角形的像. 对于直径比较大的地方, 石墨层的曲率比较小, 则更容易形成这种六角形像[见图 3 (e)], 而且六角形像覆盖的区域也更大. 一般来说, 锥壁的上半部和下半部的碳六元环不会完全正对; 另外, 我们也很难使入射电子束完全垂直于锥的轴线. 这是造成很难拍到分立的点状石墨结构排列的两个因素. 图 3 (a) 中锥体的左侧壁和右侧壁的选区电子束衍射给出了相同的花样. 图 3 (f) 是一张比较典型的衍射图案, 所选的锥的石墨层是准平行于入射电子束的.  $(10\bar{1}l)$  衍射斑是石墨性

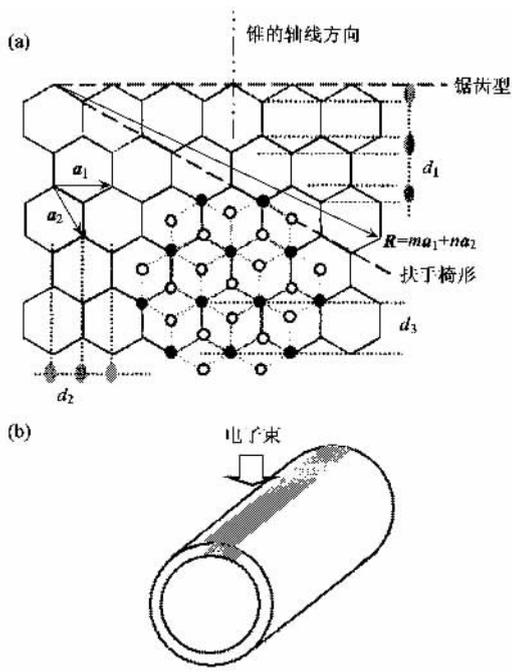


图4 (a)一个石墨单层的示意图  $a_1$  和  $a_2$  是二维晶格的基矢  $R$  是任意矢量,用  $(m, n)$  表征,一个  $(m, n)$  的管就是把平面的石墨层卷曲成筒状,使  $(m, n)$  位置和原点重合  $(m, 0)$  和  $(0, m)$  的管分别称为锯齿式管和扶手椅式管; (b) 锥壁的两个相邻石墨层(一个 AB 单元)的模型. 图中的黑色区域可以近似看成是平的

排列的典型标志.

我们用高分辨透射电子显微镜测量的组成管状锥的石墨层层间距  $d = 0.34 \text{ nm}$ , 这与碳纳米管是一样的<sup>[25]</sup>. 在管内部, 层数每增加一层, 圆柱状石墨层的周长就要增加  $2\pi d$  的长度. 对于具有全同螺旋性(锯齿式)的管状石墨锥, 这意味着, 每增加一层, 石墨层要比邻近的内部一层长 8—9 个碳的六元环(假定 C—C 键长不变). 为了保持石墨层的 ABAB... 排列, 或者局部的  $sp^2$  杂化的 C—C 键会有弛豫, 或者在石墨层内存在缺陷和位错, 或者两种情况都有. 在管壁的内层, 由于石墨层的直径比较小, 包含的碳六元环比较少, 这种效应会更显著.

这项新的研究成果在国内外引起了广泛的重视. 德国、英国和美国的学术媒体先后进行了大量的报道. 专家认为, 这是一种“新的奇特的类纳米管结构”. 管状石墨锥与普通的碳纳米管相比, 一方面它的锥体结构大大增强了其径向机械强度, 另一方面它的顶部尺寸在几个纳米以内, 所以它是理想的扫描探针的针尖和场发射材料. 同时我们正在利用它制备纳米机械压头, 从而准备开展纳米水平上的硬度研究. 实现上述目标的一个重要原因是管状石墨

锥底部的尺寸可以控制到微米量级, 因此可利用今天的微加工技术进行直接操作. 这是碳纳米管目前所不能做到的. 这项研究的另一个令人惊奇的地方是, 在这种管状石墨锥里所有的石墨层具有全同的手性——锯齿型. 这是人们第一次在一定意义上成功地实现了对类纳米管手性的控制.

除了在扫描探针显微学、场电子发射器件和纳米加工领域将会得到许多应用外, 由于它的可操作性也将会在生物和化学等领域有广泛的应用前景. 例如, 利用管状石墨锥具有几个纳米到几十个纳米左右的内径, 可以作为储存和运输液态物质的通道. 甚至可以用它做成纳米注射器, 从事纳米水平的细胞修复和改性研究. 为实现这些应用, 进一步的研究正在进行之中.

致谢 感谢德国夫琅合费研究所姜辛教授参与本文结构方面的部分研究工作, 感谢中国科学院物理研究所沈峰博士和德国 Jülich、贾春林在电镜方面的有益讨论与指导.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Iijima S. Nature, 1991, 354 :56
- [ 2 ] Dai H *et al.* Nature, 1996, 384 :147
- [ 3 ] Hafner J H, Cheung C L, Lieber C M. Nature, 1999, 398 :761
- [ 4 ] Wong S S *et al.* Nature, 1998, 394 :52
- [ 5 ] Rinzler A G *et al.* Science, 1995, 269 :1550; Saito Y *et al.* Nature, 1997, 389 :554
- [ 6 ] Fan S *et al.* Science, 1999, 283 :512
- [ 7 ] Zhi C Y, Bai X D, Wang E G. Appl. Phys. Lett., 2002, 81 :1690
- [ 8 ] Kim P, Lieber C M. Science, 1999, 286 :2148
- [ 9 ] Ajayan P M, Iijima S. Nature, 1993, 361 :333
- [ 10 ] Tsang S C *et al.* Nature, 1994, 372 :159
- [ 11 ] Ugarte D, Châtelain A, Heer W A de. Science, 1996, 274 :1897
- [ 12 ] Zhang G Y, Wang E G. Appl. Phys. Lett., 2003, 82 :1926
- [ 13 ] Ma X *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 75 :3105; Ma X *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77 :#136
- [ 14 ] Bai X D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 77 :67; Zhi C Y, Bai X D, Wang E G. Appl. Phys. Lett., 2002, 80 :3590
- [ 15 ] Ma X, Wang E G. Appl. Phys. Lett., 2001, 78 :978; Guo J D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2002, 80 :124
- [ 16 ] Koga K *et al.* Nature, 2001, 412 :802
- [ 17 ] Hummer G, Rasalath J C, Noworyta J P. Nature, 2001, 414 :188
- [ 18 ] Bai X D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 79 :1552; Zhong D Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 79 :3500

- [ 19 ] Treacy M M J , Ebbesen T W , Gibson J M. *Nature* , 1996 , 381 678
- [ 20 ] Zhang G Y , Jiang X , Wang E G. *Science* , 2003 , 300 472
- [ 21 ] Krishnan A *et al.* *Nature* , 1997 , 388 451
- [ 22 ] Gogotsi Y *et al.* *Science* , 2000 , 290 317

- [ 23 ] Libera J , Gogotsi Y. *Carbon* , 2000 , 39 1307
- [ 24 ] Hamada N , Sawada S , Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.* , 1992 , 68 1579
- [ 25 ] Saito Y *et al.* *Phys. Rev. B* , 1993 , 48 1907

· 物理新闻与动态 ·

## 能攀登的原子 ( Mountain-climbing atoms )

利用分子束外延方法在晶体表面沉积原子时,当基底的温度很低时,在覆盖原子的表面上常会出现许多凹凸不平的小丘,而不是光滑的平面。但对于较高温度的基底,在小丘顶部的原子就会通过扩散向下移动到晶体的表面。按照传统的理论,向上扩散的原子是可以忽略不计的。

近来,意大利 Genova 大学、中国科学院、美国橡树岭国家实验室共同合作的研究组的科学家们( F. Buatier de Mongeot 和 Zhang Zhenyu 等)发现,沉积在晶体表面的原子可以自发地向上扩散,从而在晶面上形成一些高于晶面的小山丘。在过去的实验中,也观察到过这类纳米量级小丘的出现,当时都把它解释为由于基底晶格与沉积原子间的不匹配所造成。例如,将锗原子沉积在硅晶表面上,由于两种晶体间距之间的差异会使表面发生变形,从而在晶体表面上生长出一些像小茅屋似的晶丘。现在科研组的科学家们提出了与上述不同的看法,因为在沉积原子与基底原子完全相同的情况

下,同样可出现在沉积表面上形成晶丘。他们将铝原子沉积在铝晶表面,这时不存在任何晶格的变形,但通过扩散可以在铝晶表面形成比沉积层高 10 倍的晶丘。

利用计算机模拟实验来研究这个晶体生长过程,发现在晶体表面突出部位附近的沉积原子,可以跃迁向上达到晶丘的顶部,有时一对原子可以相互改变位置并沿着晶丘斜面向上攀登。这种现象在过去的沉积过程中常常是被忽视的。这类与直觉相反的能形成纳米量级的晶丘的物理现象只能发生在铝基底温度为 330K 到 500 K 之间。因此科学家们预测,这种被我们忽视的向上扩散的过程与基底的温度有关。在特定温度下,整个晶面上的相互作用距离会超过沉积层厚度的 10 倍或更多。由此推断,这个现象对于薄膜生长和通过分子束外延进行晶体生长都是极其重要的,而且在这个现象的背后有着丰富的动力学生长的机理。

( 云中客 摘自 *Physical Review Letters* , 4 July 2003 )

## 更新型的扫描隧道显微镜

20 世纪重要的发明之一就是扫描隧道显微镜,简称为 STM。它对金属及其他导电表面给出原子水平上的形态结构图。最近美国科罗拉多矿学院的 P. Sutter 教授对 STM 设计了一种新的技术,称之为“能量过滤 STM”。这项技术类似于在普通显微镜上加一个“颜色滤光片”,使我们能方便地在摄影时分辨出想要寻找的特征。同时,“能量过滤 STM”也使我们能容易地区分出一些具有相似化学性质的原子,这类原子用其他手段常常很难分辨。“能量过滤 STM”还能确认在表面上的各种类别的化学键。

一般的 STM 是使用一个金属的探针,它对导电表面上的高能电子非常敏感,当高能电子跃迁或隧穿到探针后,就能为科学家们提供表面形态结构的各种数据并形成图像。但由于它“偏爱”处于高能态的电子,就不能清晰地给出低能电子的状态,而各种不同的化学键或不同类型的原子常常是

处于低能态的。为了解决这个问题,“能量过滤 STM”采用砷化镓半导体作为探针的材料。凡是半导体都具有一个电子不能占有的能量范围,称之为“基本带隙”。当半导体探针非常接近导体表面时,在沿着探针轴处会出现一个能量禁区范围,称之为“投射间隙(projected gap)”,这个间隙将阻止某些能量范围的电子隧穿到探针。调节探针与样品表面间的电压,就能变动“投射间隙”,从而可阻塞一些表面上的高能电子,而使探针能对表面上处于低能态的电子产生感应。做实验时可随意变动能量的禁区范围,就能获得导体表面上各种化学键的信息,还可以从大量数据中去分析与比较各类化学键的作用。现在这项技术已应用在由相似元素组成的合金表面上,对它进行逐个原子的映射,因为这是薄膜生长中的一项重要工艺,它常常涉及到纳米尺度上的变异。

( 云中客 摘自 *Physical Review Letters* , 25 April 2003 )