

电子束辐照对碳纳米管结构及性能的影响

Effect of Electron-beam Irradiation on Structure and Properties of CNTs

徐志伟, 郭启微, 王晓生, 吴宁, 吴晓青, 陈利

(天津工业大学 复合材料研究所先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300160)

XU Zhiwei, GUO Qiwei, WANG Xiaosheng, WU Ning, WU Xiaqing, CHEN Li
(Key Laboratory of Advanced Braided Composites, Ministry of Education, Composite
Research Institute, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

摘要: 对近年来电子束辐照碳纳米管(CNTs)的研究进展进行了评述,重点阐述了电子束辐照对CNTs的结构缺陷、管径、力学性能、电性能和场发射性能的影响,探讨了电子束辐照技术在CNTs切割和焊接方面的独特优势,并对辐照温度和入射电子能等条件对CNTs辐照效果的影响进行了分析。可以预期,采用电子束辐照处理CNTs仍将是未来一段时间研究的热点之一。

关键词: 电子束辐照; 碳纳米管; 结构缺陷; 力学性能; 电性能

中图分类号: 0571.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)12-0092-06

Abstract: Research advances on electron beam irradiation of carbon nanotubes (CNTs) were reviewed, and the structural defects, diameter, mechanical property, electrical property and field emission performance of irradiated CNTs gain much attention. The cutting and welding of CNTs via electron beam irradiation were evaluated and the effect of temperature and incident electron energy on the irradiation results was discussed. It is expected that the electron beam irradiation of CNTs may be research focus in the future.

Key words: electron beam irradiation; carbon nanotube; structural defect; mechanical property; electrical property

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)由于其优异的电性能和力学性能近年来受到人们越来越多的重视^[1],在纳米电子器件、纳米复合材料、气体存储和气体传感器方面拥有巨大的潜在应用市场^[1-4]。然而,CNTs的一些自身特性却不利于其广泛的应用,例如,表面惰性结构导致其容易团聚且不溶于一般的有机溶剂,在复合材料中与树脂基体之间的界面粘接很差^[5],在制造电子器件时需要将混在一块的不同手性特征的CNTs进行繁琐的分离。为了解决这些问题,人们采取了一系列的CNTs后续处理措施,其中电子束辐照就是目前有效的CNTs改性方法之一。实验表明,电子束辐照不仅能够改性CNTs的表观结构^[6-8],而且可以对CNTs的力学性能和电性能产生重要的影响^[9-11]。

除了人为的借助电子束辐照改性CNTs的化学、机械和电性能外^[9],当CNTs用于结构表征和光谱分析时高能电子束也不可避免的会对CNTs产生影响。人们借助透射电镜(TEM)可以对单个CNTs的变化进行观察和分析^[12,13],但同时电镜的电子束辐照在一

定条件下也可能会破坏CNTs的完整结构,导致CNTs表面形貌发生变化乃至向石墨化结构或无定形态转变^[14,15]。此外,CNTs作为纳米结构器件材料难免要受到电子束辐射而产生缺陷,因此,了解电子束辐照后CNTs缺陷的变化也是非常必要的^[16,17]。

本文简要地介绍了电子束辐照对CNTs结构、力学性能、电性能和场发射性能的影响,分析了辐照环境对电子束辐照效果的影响,探讨辐照所能解决的CNTs在应用过程中所遇到的问题,以期能引起国内外同仁的关注,促进CNTs广泛应用。

1 电子束辐照对CNTs结构的影响

1.1 辐照对单壁碳管和多壁碳管的影响

在电子束辐照下,单独的石墨片层会发生卷曲甚至最终形成球型的富勒烯笼状结构^[18]。由于单壁碳纳米管(Single Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)是由柱状弯曲的石墨单原子层构成的,因此其辐射变化类似于富勒烯笼。辐照能使SWNTs表面显得凹凸

不平,直径变小,从完美的柱状变成如同项链一样的链状,甚至最终导致收缩和破碎^[7,18]。

对于三维的石墨晶体结构来说,石墨片层之间是由范德华力相互联接的,其辐照情况更为复杂。单个石墨片层的卷曲必然会受到相邻片层的影响,缺陷结构能够有效地重组,辐照损失的原子要比单个石墨片层少得多^[19],多壁碳纳米管(Multi Walled Carbon Nanotubes, MWNTs)的辐射变化则与石墨相似^[7]。通过TEM观察也发现,MWNTs在电子辐射下比SWNTs要稳定得多。当然,长时间高强度的辐照也可以使MWNTs发生弯曲形成球型结构^[19]。

Satishkumar^[20]分别对SWNTs和双壁碳纳米管(Double Walled Carbon Nanotubes, DWNTs)进行了电子束诱导结构变化的研究,SWNTs出现了结构整体瓦解,而DWNTs则仍能保持柱状结构。在电子束辐照下DWNTs表面的无定形碳能转化成单原子的石墨片层,相当于增加了一层CNTs壁。

总之,相比较而言MWNTs在电子辐射条件下比SWNTs更稳定,辐射后产生的缺陷主要是由于基础面的破裂、倾斜和弯曲而生成的^[7]。Gupta^[21]也通过Raman光谱分析进一步证明,与SWNTs相比MWNTs的抗辐射的稳定性更好,长时间辐照后MWNTs基本不再发生变化,而SWNTs则由半导体特征向类金属特征转变,这也为MWNTs在航天防辐领域的應用提供了可能。

无论是SWNTs还是MWNTs,当电子束集中辐照碳管的一个侧面时,正对着辐照方向的一些原子被脱离,碳管就会发生弯曲。弯曲的角度可以通过调节辐照时间进行准确控制。但若电子束对碳管各个方向都进行辐照,则可能有两种情况发生,内径较大的碳管则容易发生塌陷断裂,内径较小且管壁较厚的碳管容易形成球形碳洋葱结构^[22]。

1.2 辐照对CNTs缺陷的影响

CNTs作为纳米结构器件材料难免要受到电子束辐射产生破坏,CNTs在进行扫描电镜测试时,难免也要受到低压电子束的辐射而发生结构变化^[23]。Gupta^[24]课题组研究了低能和中等能量的电子束辐照对CNTs的影响,结果表明辐照引起了碳管晶格内出现了缺陷,这些缺陷的数量可以通过喇曼光谱的径向呼吸模式的强度、D峰与G峰的强度比(I_D/I_G)以及D峰与G峰的位置得到反映。他们还通过电镜观察发现,长时间的辐照导致SWNTs和MWNTs都出现了一些局部结构的不稳定,其中包括收缩、石墨化、无定形化以及分子内的联结^[24]。利用电子束辐射引起的缺陷可以实现对碳/碳键的局部重排从而将碳管变成

环形、T形、Z形和弹簧形的纳米结构体^[21]。在电子束辐照下MWNTs的石墨层间距由0.325nm增加到0.329nm^[21]。

日本学者Suzuki^[23]也借助喇曼光谱研究发现,当电子束的加速电压为0.5~25kV时辐射能够削弱单壁碳管的特征光学性能并降低其在空气中稳定性,加速电压为1kV时引起的损伤最严重,且碳管的缺陷越少其抗辐射破坏的能力就越强。这也再次证明CNTs在进行普通SEM观察时不可避免地要引起一些损伤。Molhave^[25]发现电镜测试中在电子束辐照下水蒸气会对碳管的表层产生刻蚀现象,但若使用液氮冷冻器后,这种刻蚀几乎可以忽略不计。

一般认为,当电子束辐照CNTs时由于碳管的外壁首先接触电子束且强度较大,因此外壁应该首先受到破坏。但在实验过程中发现,MWNTs的内壁比外壁对辐照更敏感,为了解释这一“反常”现象^[26],Krashennnikov^[27]采用以密度泛函理论为基础的紧束缚法用单壁碳管代替多壁管的单层外壳进行了模拟计算,结果发现碳管的移位临界能和缺陷生成数量主要取决于碳管的直径和手性特征,直径小于1nm的碳管,其移位能低于普遍的公认值。

尽管研究已经表明CNTs的很多变化是通过缺陷产生的,但是缺陷的生成过程又很难采用实验的手段得以检验。为此Yazyev^[16]就采用模拟计算的方法来研究碳纳米材料缺陷的产生过程。模拟中发现了很多之前从未涉及的缺陷,缺陷的生成主要由传递动量的方向和大小决定,因此缺陷的结构也是有选择性的,通过改变辐射条件就可以选择缺陷的类型。比如,采用间隔电子束辐照就只能生成处于两相邻石墨层间的法仑克耳对缺陷。但对于斯通威尔士缺陷,它的形成能量是最小的,因此其生成是没有选择的。上述研究对于实际应用具有重要的意义,可以实现通过辐射辅助的方法生产具有理想性能的纳米器件。

1.3 辐照对CNTs管径的影响

CNTs在辐照条件下主要发生两种变化:外形尺寸的变化^[6,28]和相邻纳米结构体的联接^[29],其中CNTs直径的变化是外形尺寸变化的主要特征之一。

Ajayan^[5]研究发现,碳管辐照0.5h后,其直径由原来的1.4nm缩小到0.4nm,且结构相当稳定,若继续辐照碳管就发生了完全断裂。Banhart^[26]则围绕着碳管在电子束辐照下间隙原子的生长和移动对管径的变化进行研究,他们发现多层碳管的变化与管径和辐照电子束的大小都有关系,辐照过程中外层壳体仍然保持完整,而最内层的壳体则不断发生破裂,这也表明碳管的辐射稳定性随直径的减小而减小。碳原子溢出

的临界辐照能和缺陷的生成率与碳管的直径有很大关系, MWNTs 的收缩主要是由于碳原子的损失和间隙原子沿着轴向扩散引起的。对此, Yasuda^[30] 采用分子动力学模拟研究了电子束辐射对 SWNTs 管径的影响, 基于蒙特卡罗方法建立模型, 反映被辐照单壁管在纳秒范围内原子级的变化。模拟结果表明, 碳管直径越小, 单壁管就越早发生结构变化。在高温条件下, 辐照导致碳管结构发生扭曲, 直径收缩变小。

针对碳管在辐照后半径的变化, Ritter^[31] 通过研究单壁管的喇曼振动模式发现, 当电子辐射强度超过临界移位能时, 电子辐射对碳管的影响主要是通过两个方面进行: 首先, 辐射减小了椅子形和 Z 形 CNTs 的手性指数, 进而减小了碳管的直径, 这一点可以通过喇曼光谱在(10, 10) 散射带的峰强和半峰宽的增加得到反映; 其次, 电子辐射中 CNTs 壁中的碳原子发生逃逸。

1.4 电子束辐照对 CNTs 的切割

尽管合成纳米管的关键技术已经被攻克, 但目前为止人们仍然难以对其几何外形加以控制, 包括长度、管壁层数、手性特征等等。电子束辐照切割技术的出现使这种控制成为可能。Yuzvinsky 等人^[32] 采用扫描电镜的低能聚焦电子束对碳纳米管进行了局部精准修剪和切割, 该方法可以将纳米管修剪成较链形状, 也可以根据选好的尺寸裁成纳米管片段。该方法还可以通过旋转扫描线对纳米管进行斜切用于制造锋利的原子力显微镜探针。它是利用水分子的辐射降解生成的自由基与碳原子发生反应, 刻蚀纳米管, 实现对纳米管的切割, 这就是所谓的刻蚀机理^[32]。

与 Yuzvinsky^[32] 采用的低能电子束不同, Banhart^[33] 利用聚焦的高能电子束实现了对 CNTs 束的切割, 该技术的优点在于其精度较高可以精确到约 1nm, 辐照产生的空隙原子减少了碳管中的缺陷并最终提高了碳管的力学性能。通过观察发现, 空隙原子的移动主要沿着碳管的内侧进行, 结果很快就从辐照区域消失了。根据上述现象, 我们可以假设在一定的外加电压下空隙原子能够从管帽一端喷射出去, 那么该种碳管就可以用作“原子笔”或“分子泵”。

1.5 辐照对 CNTs 两相邻结构的焊接

当 SWNTs 受到电子辐射后其结构中出现了大量的缺陷, 在两支碳管的接触处存在大量断裂的碳/碳键, 当一束碳管受到辐照后, 两支平行的 CNTs 就会合并到一起出现了双直径的 CNTs^[34]。该技术已被 Kis 等人^[9] 应用到纳米复合纤维的合成中, 他们采用适度的电子束辐照使相邻两个碳管之间形成了稳定的联接, 有效地消除了碳管之间的滑移, 辐照后纳米管束

的弯曲模量提高了 30 倍。

联接两支碳管的另外一种方法是将两根碳管交叉放置, 然后联接成一个 X 型的整体。Banhart^[35] 发现在电子束的辐照下, 碳管表面吸附的碳氢化合物向无定形碳转变, 交叉接触放置的碳管就可以焊接在一起, 形成一个连接体。并且 Banhart^[36] 在扫描电镜和透射电镜的帮助下发现, 电子束辐照下碳管表面的碳氢化合物杂质主要附着在碳管表面并能灵活移动, 一旦他们进入碳管表面的辐照区域, 就会发生裂解生成无定形碳, 进一步地辐照处理则可以提高无定形碳的石墨化程度。

Terrones^[29] 等则是在高温(800℃)条件下, 利用电子束辐照诱导在 CNTs 表面生成结构缺陷, 这些缺陷通过悬空键之间的搭接将多个 CNTs 焊接在一起。通过分子动力学模拟发现, 辐照诱发的空缺和空隙原子能够在碳管表面之间形成七或八个原子组成的圆环, 从而将 CNTs 形成一个连接体。通过增加连接体中 CNTs 的数量或将连接体焊接起来就可以形成 CNTs 网络, 这种交叉焊接的纳米焊接技术的出现也使我们生产 CNTs 网络成为可能。

在 Banhart^[35] 和 Terrones^[29] 研究的基础上, Satishkumar^[20] 提出 CNTs 的变化主要是通过其表面的无定形碳层、石墨单层碎片和结构缺陷的变化而引起的。表面具有无定形碳层、石墨单层碎片或缺陷的 CNTs 辐照后结构变化迅速, 导致整体结构迅速瓦解, 而表面完整的 CNTs 则抗辐射能力更强。据此原理他们实现了在电子束辐照下将碳管的一端同另一碳管的一端联接在一起, 而碳管的侧面未受到破坏。张清林等^[37] 以 MWNTs 为基本材料, 利用电子束诱导沉积的方法实现了两个碳纳米管端部之间的牢固焊接。他们进一步对碳纳米管施加外电场可以使端部碳原子间的 π 键打开, 外部碳原子经电子束诱导沉积在碳纳米管的端部, 并定向生长成非晶态碳纳米线。

除温度和焊接机理不同外, 平行焊接和交叉焊接对电子束的辐射强度也不一样, 合并两个单壁管需要弱强度的电子束, 而交叉碳管的联接需要强度适中的电子束辐照^[29, 34, 35]。

1.6 辐照诱导 CNTs 的结构转变

固体物质在长时间的电子辐照后会发生相转变。在电子束辐照下, 亚稳态相和稳态相之间能够发生相互转变^[38-40], 为研究 CNTs 的形成机理, Yasuda^[39] 课题组将电子束辐照应用到 CNTs 的生长过程中, 他们发现在电子束的辐照和加热下, 聚炔烃前驱体分两步生成 CNTs。包含有聚炔烃的前驱体经过加热和辐照后, 首先生长了棒状的碳结构体, 然后又慢慢发生了石

墨化生成了中空内壁的 CNTs。苏江滨等^[8]利用 TEM 原位观察发现,一端固定一端自由的 SWNTs 优先轴向和径向收缩后颈缩,最后形成一个个碳笼紧密相连的收缩结构(“碳笼-碳笼”结构),两端固定的 SWNTs 仅径向收缩后颈缩,最后形成许多碳笼相连的类似结构。

在电子束辐照下, MWNTs 与 SWNTs 可以实现局部的结构互变。当多壁管受到辐照后表面逐渐出现塌陷变细,在断裂之前形成了单壁管^[41]。

相反, SWNTs 也可以局部转变成 MWNTs。当电子束聚集到一束单壁管上时,所有单壁管都会发生表面塌陷并发生石墨化,合成多壁管^[22],他们还通过调焦电子探针使碳管发生弯曲或局部产生碳巴基洋葱结构。An 等人^[42]发现在电子束的辐照下氟化后的 SWNTs 逐渐释放出氟元素,转变成类似于多壁管的结构,有的甚至断裂成两段。与此类似,掺氮后碳管的抗辐射稳定性变差^[43],杂质氮原子比碳管上的碳原子容易被转移。该方法有利于 SWNTs 在能量储存和纳米复合材料领域的广泛应用。但与电子束对 CNTs 的焊接不同,单壁管和多壁管之间的转化都需要强电子束辐射。

2 电子束辐照对 CNTs 性能的影响

2.1 CNTs 的力学性能

实验发现,随着辐照剂量的增加 CNTs 束的弯曲模量先增加后减小^[9]。为对这一现象给出合理的解释, Sammalkorpi^[44]使用分子动力学模拟对缺陷的生成率和碳管的力学性能进行分析。结果表明,一方面辐射诱导引起碳管之间形成了共价键,提高了 CNTs 束的硬度,另一方面由于辐照产生的空隙原子降低了单个碳管的弹性模量, CNTs 束的弯曲模量变化由以上两方面的因素共同作用。

此外,本课题组通过初步研究还发现,在一定条件下经电子束辐照的碳纳米管其石墨化结构也发生了变化,这将直接影响到碳纳米管的抗拉强度和拉伸模量等力学性能,该研究还在深入进行之中。

2.2 CNTs 的电性能

在电性能方面, Beuneu^[10]等研究发现,在 2.5 MeV 电子束辐照下辐射产生的缺陷几乎全是点缺陷,并大大地改善了碳管的电性能。未辐照处理的碳管几乎没有顺磁性缺陷,但随着辐照强度的增加其顺磁性缺陷的密度也得到了提高。不同结构的 CNTs 其辐照影响也不一样, Gupta^[45]在实验中发现随着辐照时间的增加 SWNTs 的导电性急剧增加,接触电阻

甚至减小了一个数量级, MWNTs 则增加很小。Li^[22]利用聚焦的电子束辐照 MWNTs 表面,有选择性地剔除碳管的表面层, MWNTs 的导电性能也可以通过上述的电子束辐照表层形成空洞的方法来改变。

电子束既然对 CNTs 的电性能实现了改性也必然会影响到 CNTs 的下游产品, Miko^[46]对 SWNTs 复合纤维的导电性能进行了详细的研究,通过原位电阻测试发现最小电阻率与辐照剂量之间存在函数关系,辐照对最小电阻率的影响主要通过以下两个方面:一是通过破坏碳管表面的碳/碳键使碳管之间形成共价键连接,二是通过高剂量辐照下的碳管的无定形化。

2.3 CNTs 的场发射性能

场效应晶体管是 CNTs 的主要应用方向之一,电子束辐照对 CNTs 其他性能产生改性的同时也必然会对场效应性能产生影响。SWNTs 由于其手性的差异,有的具有金属的特性有的则具有半导体的特征^[47]。但低能电子束(1kV)辐照则可以改变 CNTs 的传输性能,使单壁碳管的金属特性向半导体特征转变,导电性能急剧下降^[48]。该发现为制造具有纳米金属特性的场效应晶体管提供了一种非常好的途径。Rius^[49]借助原子力显微镜分析了电荷分布区域,用蒙特卡罗方法模拟了电子轨迹,结果发现电子辐照处理后 CNTs 场效应装置的性能发生退化,且与电子能和辐照区域有关。

3 辐射条件对 CNTs 电子束辐照的影响

3.1 温度对辐照的影响

电子辐射的温度环境对辐射效果也有很大的影响,在室温条件下,缺陷的移动速度很慢,无法使碳管的结构实现重构,导致石墨晶格结构迅速遭到破坏, SWNTs 发生快速的收缩和表层塌陷。但若辐照在高于 300℃的条件下进行,表面形貌的变化则更加复杂,由于表面重构和空间结构的变化,尽管表面塌陷依然发生,但发生的速度要慢了很多^[18,36,40]。这是因为高于 300℃的高温辐照对碳管石墨片层的无序化是不利的,在高温下辐射产生的间隙原子能够快速移动,导致辐照产生的缺陷不易形成,且表层壳体的硬度变大。Kotakoski^[50]采用了动力学蒙特卡罗方法来模拟辐照碳管的变化,当温度高于 300℃时辐照产生的缺陷可以迅速消失,实现了碳管的自我修复,当温度介于 130~230℃之间时温度的增加反而不利于碳管对辐照缺陷的自我修复。

3.2 电子入射能对辐照的影响

电子入射能量的大小也是影响电子辐射的重要因

素之一。Smith^[18]在透射电镜的帮助下研究发现,去除一个碳原子最小的入射电子能是86keV,当超过139keV后可以去除碳管上的任意碳原子。他们认为电子束的加热效应并不是SWNTs破坏的主要原因,而是入射电子与碳原子核之间的弹性碰撞引起的,导致碰撞碳原子从CNTs的晶格中被去除。而之前人们普遍认为SWNTs形状的变化主要是电子束热效应引起的^[51, 52]。Zobelli^[53]通过分子动力学模拟计算了原子发射能量临界值的各向异性,并发现当电子束的辐射能量低于300keV时原子将优先从上部和下部喷出,但当电子束能量高于300keV时原子主要从管壁的侧面喷射出。

4 展望

电子束辐照在破坏CNTs结构的同时,也促成了新的纳米结构体的诞生,实现碳纳米管功能多样化、组合化和可控性,这是其他处理方法所无法比拟的。CNTs的电子束辐照技术还远远未被充分发掘和利用,仍然存在着巨大的利用潜能。这主要是因为,到目前为止人们还不能够从理论上建立辐照参数与CNTs结构缺陷之间的数量函数并对实验结果作出预测^[14],而且由于实验条件的限制,有的实验无法进行。可以预见,通过电子束辐照改性CNTs的力学、电学和场发射性能仍然是今后人们关注和研究的重点之一。

参考文献

- [1] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, HEER W A. Carbon nanotubes: the route toward applications[J]. *Science*, 2002, 297(5582): 787-792.
- [2] DUAN X F, NIU C M, SAHIV, et al. High-performance thin film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons[J]. *Nature*, 2003, 425(6955): 274-278.
- [3] 官杰, 王宗花, 孙锡泉, 等. 碳纳米管与PVA协同加强光谱探针并应用于灵敏测定肝素钠[J]. *材料工程*, 2008, (10): 257-264.
- [4] 周国华, 曾效舒, 张湛, 等. 挤压温度对等径角挤压碳纳米管增强AZ31镁基复合材料显微组织的影响[J]. *材料工程*, 2009, (9): 20-23.
- [5] AJAYAN P M, RAVIKUMAR V, CHARLIER J C. Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(7): 1437-1440.
- [6] CHOPRA N G, ROSS F M, ZETTL A. Collapsing carbon nanotubes with an electron beam[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 256(3): 241-245.
- [7] XU Z W, LIU L S, HUANG Y D, et al. Graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers and graphite irradiated by gamma rays[J]. *Mater Lett*, 2009, 63(21): 1814-1816.
- [8] 苏江滨, 孟焘, 李论雄, 等. 电子束辐照下单壁碳纳米管的结构不稳定性[J]. *功能材料与器件学报*, 2008, 14(1): 268-272.
- [9] KIS A, CSANYI G, SALVETAT J P, et al. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging[J]. *Nat Mater*, 2004, 3(3): 153-157.
- [10] BEUNEU F, HULLIER C, SALVETAT J P, et al. Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: an ESR study[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(8): 5945-5949.
- [11] GOMEZ-NAVARRO C, PABLO P J, GOMEZ-HERRERO J, et al. Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime[J]. *Nat Mater*, 2005, 4(7): 534-539.
- [12] ZOBELLI A, EWELS C P, GLOTER A, et al. Defective structure of BN nanotubes: from single vacancies to dislocation lines[J]. *Nano Lett*, 2006, 6(9): 1955-1960.
- [13] STOLOJAN V, TISON Y, CHEN G Y, et al. Controlled growth reversal of catalytic carbon nanotubes under electron beam irradiation[J]. *Nano Lett*, 2006, 6(9): 1837-1841.
- [14] ZOBELLI A, GLOTER A, EWELS C P, et al. Shaping single-walled nanotubes with an electron beam[J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(4): 1-8.
- [15] BANHART F. Irradiation effects in carbon nanostructures[J]. *Rep Prog Phys*, 1999, 62(8): 1181-1221.
- [16] YAZYEV O V, TAVERNELLI I, ROTH LISBERGER U, et al. Early stages of radiation damage in graphite and carbon nanostructures: a first principles molecular dynamics study[J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(11): 1-5.
- [17] HU N, MASUDA Z, YAN C, et al. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers[J]. *Nano technology*, 2008, 19(21): 1-4.
- [18] SMITH B W, LUZZI D E. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes[J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(7): 3509-3515.
- [19] UGARTE D. Curling and closure of graphitic networks under electron beam irradiation[J]. *Nature*, 1992, 359: 707-709.
- [20] SATISHKUMAR B C, PAULSON S, JOHNSON A T, et al. Electron beam induced structural transformations of SWNTs and DWNTs grown on Si₃N₄/Si substrates[J]. *Journal of Nanosci Nanotechno*, 2006, 6(5): 1350-1356.
- [21] GUPTA S, PATEL R J, GIEDD R E. Electron beam induced surface modification and nanoelectronics of carbon nanotubes: single-walled and multi-walled[J]. *J Mater Res*, 2006, 21(12): 3109-3123.
- [22] LI J X, BANHART F. The engineering of hot carbon nanotubes with a focused electron beam[J]. *Nano Lett*, 2004, 4(6): 1143-1146.
- [23] SUZUKI S, KANZAKI K, HOMMA Y, et al. Low-acceleration voltage electron irradiation damage in single-walled carbon nanotubes[J]. *Jpn J Appl Phys Part 2*, 2004, 43(8B): 1118-1120.
- [24] GUPTA S, PATEL R J. Changes in the vibrational modes of carbon nanotubes induced by electron beam irradiation: res

- nance Raman spectroscopy [J]. *J Raman Spectrosc*, 2007, 38 (2): 188–199.
- [25] MOLHAVE K, GUDNASON S B, PEDERSEN A T, et al. Electron irradiation induced destruction of carbon nanotubes in electron microscopes [J]. *Ultramicroscopy*, 2007, 108(1): 52–57.
- [26] BANHART F, LI J X, KRASHENINNIKOV A V. Carbon nanotubes under electron irradiation: stability of the tubes and their action as pipes for atom transport [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71(24): 1–4.
- [27] KRASHENINNIKOV A V, BANHART F, LI J X, et al. Stability of carbon nanotubes under electron irradiation: role of tube diameter and chirality [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(12): 1–5.
- [28] CRESPI V H, CHOPRA N G, COHEN M L, et al. Anisotropic electron beam damage and the collapse of carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(8): 5927–5930.
- [29] TERRONES M, BANHART F, GROBERT N, et al. Molecular junctions by joining single walled carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(7): 1–5.
- [30] YASUDA M, KIMOTO Y, TADA K, et al. Molecular dynamics study of electron irradiation effects in single walled carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(20): 1–4.
- [31] RITTER U, SCHARF P, DMYTRENKO O P, et al. Radiation damage and Raman vibrational modes of single walled carbon nanotubes [J]. *Chem Phys Lett*, 2007, 447(4–6): 252–256.
- [32] YUZVINSKY T D, FENNIMORE A M, MICKELSON W, et al. Precision cutting of nanotubes with a low-energy electron beam [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(5): 1–3.
- [33] BANHART F, LI J X, TERRONES M. Cutting single walled carbon nanotubes with an electron beam: evidence for atom migration inside nanotubes [J]. *Small*, 2005, 1(10): 953–956.
- [34] TERRONES M, TERRONES H, BANHART F, et al. Coalescence of single walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 2000, 288(5469): 1226–1229.
- [35] BANHART F. The formation of a connection between carbon nanotubes in an electron beam [J]. *Nano Lett*, 2001, 1(6): 329–332.
- [36] BANHART F. Formation and transformation of carbon nanoparticles under electron irradiation [J]. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci*, 2004, 362(1823): 2205–2222.
- [37] 张清林, 夏明霞, 宁乃东, 等. 原位电子束诱导沉积制备碳纳米管结构 [J]. *电子显微学报*, 2007, 26(4): 307–311.
- [38] 闫小琴, 张瑞珍, 卫英慧, 等. 富勒烯制备方法研究的进展 [J]. *新型炭材料*, 2000, 15(3): 63–69.
- [39] YASUDA A, KAWASE N, MIZUTANI W. Carbon nanotube formation mechanism based on in situ TEM observations [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(51): 13294–13298.
- [40] BANHART F, FULLER T, REDLICH P, et al. The formation, annealing and self compression of carbon onions under electron irradiation [J]. *Chem Phys Lett*, 1997, 269(3–4): 349–355.
- [41] BANHART F. Irradiation of carbon nanotubes with a focused electron beam in the electron microscope [J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(14): 4505–4511.
- [42] AN K H, PARKA K A, HEO J G, et al. Structural transformation of fluorinated carbon nanotubes induced by in situ electron beam irradiation [J]. *J Amer Chem Soc*, 2003, 125(10): 3057–3061.
- [43] LOPONEN T, KRASHENINNIKOV A V, KAUKONEN M, et al. Nitrogen doped carbon nanotubes under electron irradiation simulated with a tight binding model [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(7): 1–4.
- [44] SAMMALKORPI M, KRASHENINNIKOV A V, KURONEN A, et al. Irradiation induced stiffening of carbon nanotube bundles [J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2005, 228: 142–145.
- [45] GUPTA S, PATEL R J, SMITH N, et al. Room temperature dc electrical conductivity studies of electron beam irradiated carbon nanotubes [J]. *Diamond Relat Mater*, 2007, 16(2): 236–242.
- [46] MIKO C, MILAS M, SEO J W, et al. Effect of electron irradiation on the electrical properties of fibers of aligned single walled carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(22): 4622–4624.
- [47] WILDOER J W G, VENEMA L C, RINZLER A G, et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1998, 391(6662): 59–62.
- [48] VIJAYARAGHAVAN A, KANZAKI K, SUZUKI S, et al. Metal semiconductor transition in single walled carbon nanotubes induced by low-energy electron irradiation [J]. *Nano Lett*, 2005, 5(8): 1575–1579.
- [49] RIUS G, MARTIN I, GODIGNON P, et al. Response of carbon nanotube transistors to electron beam exposure [J]. *Microelectron Eng*, 2007, 84(5–8): 1596–1600.
- [50] KOTAKOSKI J, KRASHENINNIKOV A V, NORDLUND K. Kinetic Monte Carlo simulations of the response of carbon nanotubes to electron irradiation [J]. *J Comput Theor Nanosci*, 2007, 4(6): 1153–1159.
- [51] AJAYAN P M, COLLIEX C, BERNIER P. Shape transformations in single layer carbon nanotubes [J]. *Microsc Microanal Microstruct*, 1993, 4: 501–504.
- [52] KIANG C H, GODDARD W A, BEYERS R, et al. Structural modification of single layer carbon nanotubes with an electron beam [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(9): 3749–3752.
- [53] ZOBELLI A, GLOTER A, EWELS C P, et al. Electron knock on cross section of carbon and boron nitride nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(24): 1–4.

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(10JCYBJC02300; 08JCZDJC24400)

收稿日期: 2009-06-16; 修订日期: 2010-05-04

作者简介: 徐志伟(1978—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事炭材料的辐射改性研究, 联系地址: 天津市河东区成林道 63 号天津工业大学复合材料研究所(300160), E-mail: xuzhiwei@tjpu.edu.cn