

电子辐照诱发固态相变导致的氮化硼纳米结构生长*

王震遐 李学鹏 余礼平 马余刚

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

何国伟 胡 岗 陈 一

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

段晓峰

(中国科学院物理研究所电子显微镜开放实验室, 北京 100080)

(2001 年 3 月 9 日收到, 2001 年 8 月 20 日收到修改稿)

报道了 N^+ 离子轰击产生的氮化硼 (BN) 纳米结构, 及在电子辐照时结构演化的高分辨透射电子显微镜的原位测定结果. 应当强调的是, 这种类-富勒烯和发夹结构的演化, 实际上是电子辐照诱发固态相变的发展, 观察中发现的一些 BN 颗粒、卷曲物, 可以被认为是类-富勒烯等纳米结构形成的前体或早期阶段. 提出了一种类-富勒烯等结构的电子辐照动力学模型, 并进行了讨论.

关键词: 氮化硼, 电子辐照, 透射电子显微镜, 氮化硼纳米形成物

PACC: 6180J, 6116D, 6470K

1 引 言

Iijima 关于碳纳米管的发现^[1], 使得由 C_{60} 发现^[2]引起对碳同素异构体的研究热潮, 大有转向对石墨纳米结构探索的趋向. 从技术观点出发, 这种探索同时也注意到与石墨晶体结构相似的化合物纳米结构, 诸如 MX_2 ($M = W, Mo; X = S$) 和氮化硼 (BN). 六边形结构的 BN 与石墨极其接近, 而且其结构的转变方式也与石墨结构相似. 很有趣的一点是, 在电子辐照条件下, 石墨壳层的卷曲对石墨和 BN 是一种共同现象^[3,4]. 但是与碳不同的是, 一个碳原子可以和每一个近邻形成共价键. 在 BN 中 B—B 和 N—N 键合是不利的, 而合成 BN 类-富勒烯 (fullerene-like) 结构赖以封闭的拓扑缺陷, 如果也是五边形和七边形原子环, 那必然有 B—B 和 N—N 键出现. 因此, 在 BN 纳米结构形成过程中, 应当会出现一些与碳纳米结构形成时不同的值得研究的细节.

另外, 纳米结构研究的有力工具是高分辨透射电子显微镜 (HRTEM), 其电子束不仅用于对结构的分析, 也可以用来对样品辐照, 以便研究新结构的形成和变化^[5]. 因此, 在透射电子显微镜 (TEM) 设备

内, 通过电子束辐照和原位分析, 可以对纳米结构的形成动力学进行研究^[4]. 本文报道最近的研究结果. 采取高能量、强束流、脉冲 N^+ 离子束轰击商用 BN 固体靶合成的 BN 纳米结构, 在 HRTEM 设备上进行电子束辐照和原位结构分析, 获得了一些关于其结构演变过程的有趣结果. 在对纳米结构变化进行讨论时, 本文特别提出了作为 BN 类-富勒烯的“前体 (precursor)”及其几何结构的建议, 并在此基础上给出在电子辐照过程中 BN 纳米结构形成的可能途径.

2 实 验

本实验所研究的 BN 纳米结构样品, 是利用北京大学重离子物理研究所 RFQ 强流脉冲加速器引出的氮离子 (N^+) 束轰击合成的. N^+ 离子能量为 910keV, 脉冲峰值流强为 $400\mu A$, 负载因子为 1/6. 考虑到 BN 靶的有效面积, 计算出轰击靶表面的 N^+ 离子剂量约为 $3 \times 10^{18} N^+ / cm^2$. N^+ 离子轰击的 BN 样品, 表面略带黑色, 质地较松散. 取轰击区材料若干, 碾细, 置于乙醇中超声处理后滴于带碳膜铜网栅上, 使用 HRTEM 进行观察和分析. 在制备此样品之前,

* 国家自然科学基金 (批准号: 19735004) 及中国科学院科学基金 (批准号: KJ-952-JI-414) 资助的课题.

我们曾用约 $5 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ 剂量制备过 BN 样品,但在那些样品中 HRTEM 观察见到的纳米 BN 结构很少,类-富勒烯 BN 结构更是极为少见,因此很难找到合适的结构物用于电子辐照动力学研究.在用 HR-TEM 对现在的样品 ($3 \times 10^{18} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$) 进行观察时,不但看到在较低剂量 N^+ 辐照样品中常见的卷曲 BN 和发夹状结构,还发现了一些完整的 BN 多层重叠发夹状结构以及 BN 类-富勒烯.由此,决定选用此样品中合适的产物进行电子束辐照情况下的结构演变动力学研究.

3 实验结果与讨论

图 1(a)–(c) 给出 3 张表明 BN 结构在 TEM 电子束辐照过程中发生变化的照片.值得注意的是图中用 A 和 B 标出的两个区域的变化.图 1(a) 的 A 区是一些从图左方向图右上方延伸的发夹状堆叠物.虽然其顶部生长并不清楚,周围和下方也存在着众多无定形颗粒和微小的卷曲物,但是体部的原子晶格线和某些发夹状物的顶部还清楚可辨,局部区域结构的来龙去脉也算一目了然.在图 1 的 B 区(在发夹状堆叠物顶端右侧并向右延伸至图中右下边缘)包含着一些颗粒和卷曲的 BN 碎片.颗粒在 B 区中部密度很大,卷曲物主要分布在区域右下部,仅在区域的左侧有少量晶格条纹出现.当电子束辐照 2min 之后(图 1(b)),可以看出,在 A 区,原来只有 3 个相互堆叠的发夹状物体,现在增长至 4 至 5 个,这些发夹状物体尽管其顶部仍不甚清楚,但轮廓却能够分辨.与其邻近的 B 区中同时也出现了更多的晶格条纹线.尤其是靠近照片右边缘部分,再发生了较为有序的结构变化.图 1(c) 为电子束继续辐照共达 4min 之后的快照.此时, A 区的发夹状叠加物变成头部更加清晰、整齐,外边缘也更加清楚的发夹状物体组合.另外, B 区的改变也非常有趣.图 1(a) 中 B 区范围内本来分为互不关联的左右两部分,在经过 4min 电子束辐照之后,这两部分不但在结构上已经连接起来,而且看来在其发展过程中已经形成了一个坍塌(collapse)的类-富勒烯.这个坍塌物的范围很大,从图 1(c) 的左方一直延伸到图的右侧,但在中部却有一处约 45° 的弯转(见大箭头标出处).显然, A 区中无定形颗粒和卷曲物的减少和发夹状物的增多,特别是 B 区中类-富勒烯坍塌物的形成和大量无定形颗粒及短程有序结构的消失,都说明电子束

辐照促进了结构的有序化乃至原子晶格的形成,最终合成了包括类-富勒烯在内的 BN 纳米结构.

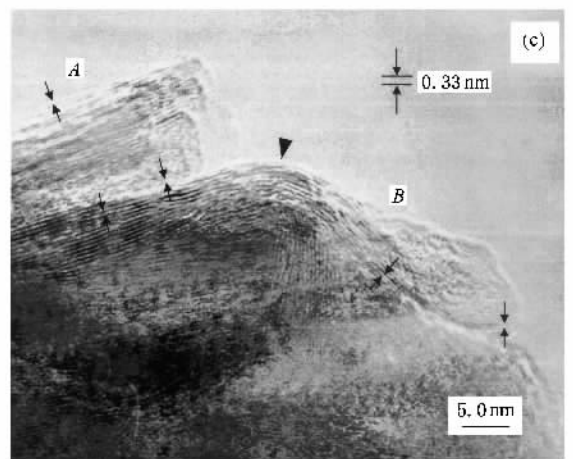
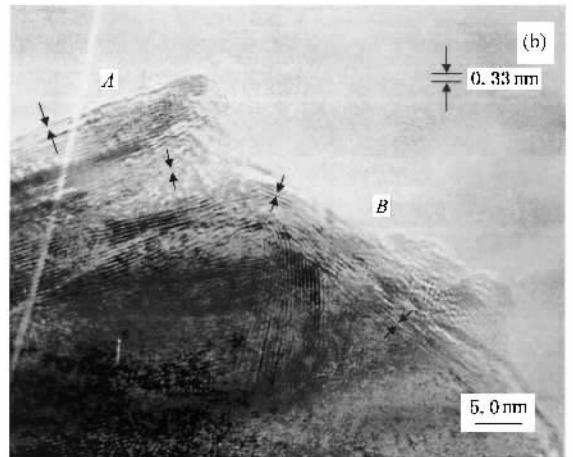
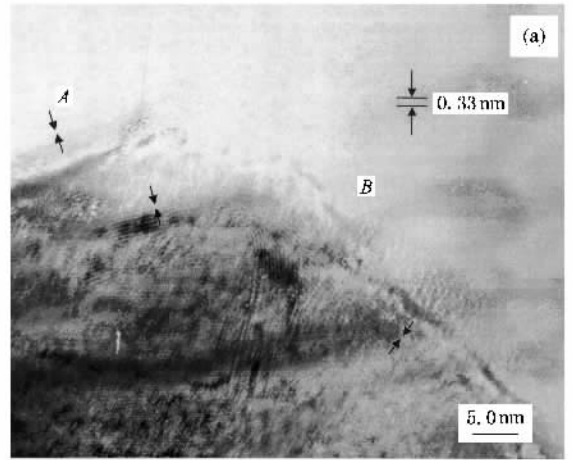


图 1 一些 BN 结构(采用 N^+ 轰击固体 BN 制备)在 TEM 电子束辐照时结构的变化 (a) 为开始辐照时 (b) 为辐照 2min 之后, (c) 为再辐照 2min 之后 BN 纳米结构的变化

图 2(a)–(c) 给出另一些 BN 结构在 TEM 电子束辐照过程中发生的变化. 图 2(a) 是在开始进行电子束辐照时记录的 HRTEM 关于感兴趣 BN 结构的快照. 由图可以看出, 也有两个区域值得注意: A 区有一个外壳层结构相当好的类-富勒烯结构, 但内腔中却包含着一些 BN 颗粒和卷曲物; B 区包括从类-富勒烯右边缘起到另一个发夹状堆叠物之间的三角形地带. 可以看出, 这里不存在任何例如富勒烯或发夹状结构物的迹象, 只是一些 BN 颗粒和卷曲物的随机聚集. 在电子束辐照进行 3min 之后(图 2(b)), A 区中类-富勒烯结构的主要变化是: 内腔中的杂乱颗粒和短程有序卷曲物(图 2(a))几乎全部不复存在, 代之出现的是虽然仍有不连接之处, 但形状已趋于完美的原子晶格线. 其中最内壳层晶格线封闭的顶部走向可辨, 晶格线—线间距与外壳层晶格线—线间距(0.33nm)相同, 可见一个多壳层的类-富勒烯 BN 结构已基本形成. 在电子束进一步辐照 3min 之后, 上述类-富勒烯结构发生的变化是: 所有的原子晶格线进一步条理化, 对称性趋于完好, 但结构物的整体则向 B 区的基体物(范围较大的发夹状堆叠)倾斜. 此时, B 区的变化也是很显著的, 原来的颗粒、卷曲物等等在进一步有序化(图 2(b))之后, 通过电子束的继续辐照, 其中相当大的部分变得更加有序化(图 2(c)). 从图 2(c) 来看, 箭头所指之处的断续线段已很接近于原子晶格线, 虽然这些断续连接的黑线走向仍不明确, 但是线—线间距(图中用相对的箭头标出)却与左边的类-富勒烯原子晶格线—线间距几乎完全相同($\approx 0.33\text{nm}$). 看来, 这些部分的结构已经具有形成类-富勒烯结构的明显倾向.

利用电子束辐照无定形碳^[5]和六方氮化硼(hBN)或湍层氮化硼(tBN)^[3,6]材料, 巢式多面体、纳米洋葱(onion)和米-富勒烯结构已有合成, 并对某些纳米结构在辐照过程中的发展也有所探讨, 但是形成机理仍不清楚. Urban 等人关于辐照加热和诱发扩散能剧烈增强被辐照材料结构流度(fluidity)^[7]的看法是合理的. 当然, 在荷能粒子辐照条件下, 输入样品的自由能总是大大高于被吸收的部分, 从而异致系统熵(entropy)的减少, 使统计热力学系统指向(sense)有序化(如自组织(self-organized)^[8]和相变^[9]). 这种在非平衡态条件下产生的新情况曾在辐照纳米结构研究中受到重视. 另外, 也有人认为, 电子束轰击无定形“前体”有助于类-富勒烯生长^[10]. 但是这些相关的探讨, 均未在原子结构层次上给出

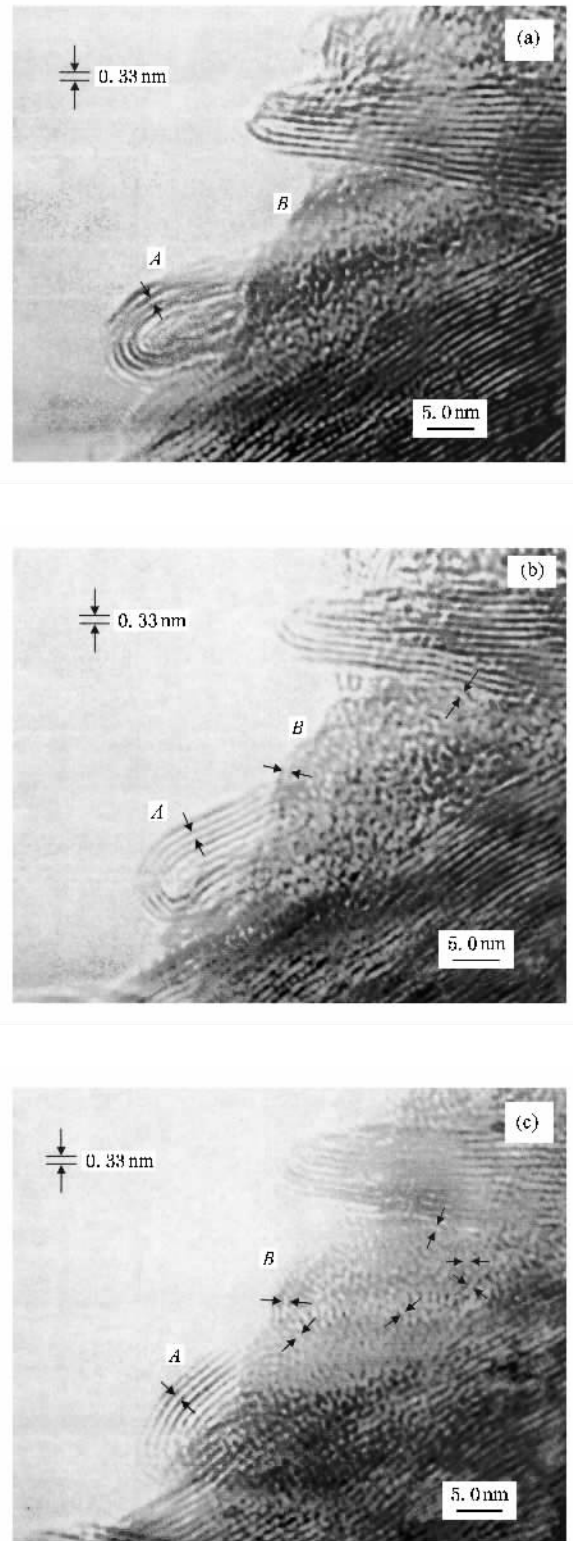


图 2 另一些 BN 结构在 TEM 电子束辐照时结构的变化 (a)为开始辐照时 (b)为辐照 3min 之后 (c)为再辐照 3min 之后 BN 纳米结构的变化

辐照形成纳米结构(包括类-富勒烯、发夹状物体等等)过程的描述. 尤其是对 BN 纳米结构赖以生长的

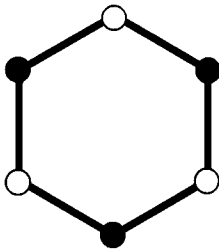
“前体”结构,至今知之甚少。

从本文报道的实验结果来看,在电子辐照过程中,可以认为 BN 类-富勒烯等等结构的形成过程包括:无定形、短程有序(卷曲物)和长程有序(晶格的生成)三个阶段.首先,图 2 中 A 区的类-富勒烯(图 2(c))是电子束经过 6min 辐照之后,其内壳层由无定形颗粒逐步转变(注意图 2(b))而成的.另外,在图 2 右侧的 B 区域,无定形颗粒从短程有序的增加(图 2(b)),有序晶格线的出现,到类-富勒烯轮廓的形成(图 2(c))也是电子束辐照诱发的结果.其次,类似的情况也发生在图 1(a)~(c)的变化过程中.不管在图中的 A 区还是 B 区,原来存在的无定形颗粒(图 1(a))经过电子的延续辐照,都向短程有序及长程有序发展(图 1(b)和(c)).特别有趣的是在 B 区发生的结构变化,可以看出,原来的 B 区有左右两个互不相连的部分(图 1(a)),在电子束辐照 2min 之后,这两部分之间出现了明显的晶格线连接

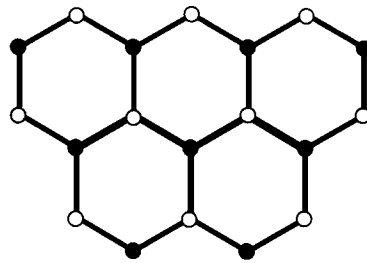
(图 2(b))随后右边一部分开始发展成具有多壳层结构的封闭端(图 1(c)),从而基本上生成了一个坍塌类-富勒烯物体.

通过上述讨论后我们建议,电子束辐照无定形 BN 生成类-富勒烯等等纳米结构,应当通过如下三个阶段:BN 前体→BN 原子短程有序化→长程有序化和原子晶格的形成.其中 BN 前体应当是由少数 B 和 N 原子组成,且具有某种几何结构的团簇.由于目前所使用的 HRTEM 尚无法观察上述定义的 BN 前体结构,因而我们提出如下设想:

1. 平面 BN 结构前体——六边形 BN 原子环,即 B_3N_3 .几何结构如图 3(a),可能形成如图 3(b)的网络结构.这类前体可以导致平面网络堆叠物(类-石墨结构)的形成,以及通过网络平面弯折(180°)产生发夹状结构及其叠加物,例如在图 1中所给出的 A 区结构.



(a) B_3N_3 六边形环(前体)

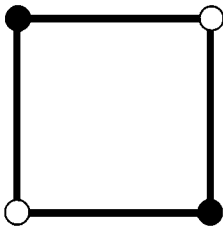


(b) 由前体形成的六边形环平面网络

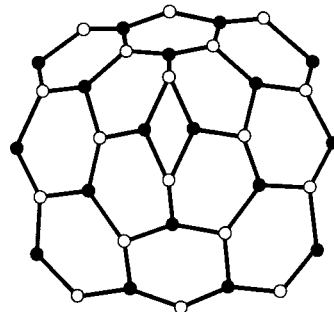
图 3 形成 BN 平面网络和发夹结构可能的前体几何结构

2. 类-富勒烯 BN 结构前体——四边形 BN 原子环,即 B_2N_2 .几何结构如图 4(a),可能形成如图 4(b)的网络结构.这是一种由一个四边形 B_2N_2 导致的三维网络结构,是由 4 个六边形围绕着四边形连接和

形成的斜方对称锥形网络,沿短轴的顶角为 90° ,沿长轴的顶角为 75° .显然这可以成为类-富勒烯结构的一部分,当然进一步发展后有可能形成类-富勒烯.



(a) B_2N_2 四边形环(前体)



(b) 由前体形成的部分 BN 三维网络

图 4 形成 BN 类-富勒烯结构可能的前体几何结构

在辐照过程中,由于电子入射的等离子体和 Bethe 损失加热以及碰撞产生的原子离位,在微小的区域和短暂的时间内,可以形成一个包括 B, N 和 BN 的类-等离子体区域. 这些原子和分子由于碰撞和运动有机会按键合要求彼此聚集, 连成 B_3N_3 和 B_2N_2 链. 由于这些链状团簇两端均存在不饱和悬挂键, 根据能量极小原理, 他们将趋向于弯曲甚至连接成环状, 从而有可能形成 B_3N_3 和 B_2N_2 环, 这正是上述建议的前体可能具有的两种几何结构形态.

4 总 结

1. 通过实验研究, 我们相信电子束辐照 BN 无

定形颗粒和小卷曲物, 可以促进其原子结构有序化和形成晶格结构.

2. 我们认为, 上述结构转变可以用 BN 前体 \rightarrow 短程有序 \rightarrow 原子晶格这三个发展阶段来描述. 根据本实验结果, 对 BN 前体可能的几何结构提出了建议.

3. 为进一步了解电子束继续辐照 BN 结构的演变情况, 仍需进行更长时间的原位观察, 直到纳米 BN 稳定结构的出现. 此项研究目前正在进行中.

北京大学重离子物理研究所方家训教授、陆元荣教授及 RFQ 加速器小组全体成员, 在 N^+ 轰击 BN 制备样品过程中给予了帮助, 谨致谢忱.

[1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56

[2] Kroto H W *et al* 1985 *Nature* **318** 162

[3] Golberg D *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2441

[4] Stephan O *et al* 1998 *Appl. Phys. A* **67** 107

[5] Ugate D 1992 *Nature* **359** 707

[6] Golberg D *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2018

[7] Urban K and Seeger A 1974 *Phil. Mag.* **30** 1395

[8] Seeger A 1989 *Radiat. Eff. Defects Sol.* **111/112** 355

[9] Martin G, Soisson F and Bellon P 1993 *J. Nucl. Mater.* **205** 301

[10] Hershinkel H *et al* 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 1914

Boron nitride nanostructures grown through irradiation-induced solid-state phase transformation^{*}

Wang Zhen-Xia Li Xue-Peng Yu Li-Ping Ma Yu-Gang

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

He Guo-Wei Hu Gang Chen Yi

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Duan Xiao-Feng

(Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 9 March 2001; revised manuscript received 20 August 2001)

Abstract

We report on an *in-situ* study of structure evolution by electron irradiation in a high-resolution transmission electron microscope. The starting material is a nanostructured BN sample produced by N^+ ion bombardment. It should be emphasized that both fullerence-like and hairpin-like structures are a result of electron irradiation-induced solid-state phase transformation in the BN material. We have observed some nano-particles and curled objects that might be the precursor of initial stage of BN nanoformation. A kinetic model for electron irradiation-induced formation of the BN fullerenes and hairpins is given

Keywords : boron nitride (BN), electron irradiation, transmission electron microscope, BN nanoformation

PACC : 6180J, 6116D, 6470K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19735004) and the Science Foundation for Great Significant Items from Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJ-952-J1-414).