

电子束辐照下两种不同构型非晶 SiO_x 纳米线的不稳定性比较

傅海明¹ 苏江滨^{1,2} 程亮¹ 朱贤方^{1*}

(1. 厦门大学中国-澳大利亚联合功能纳米材料实验室和物理系, 福建 厦门 361005;

2. 常州大学信息数理学院电子科学与技术实验中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 室温下利用高分辨透射电子显微镜对比观察了两端固定和一端固定、另一端自由的非晶 SiO_x 纳米线在电子束辐照下的结构不稳定性。实验发现, 在相同辐照条件下, 两端固定的非晶 SiO_x 纳米线径向持续均匀收缩; 一端固定、另一端自由的非晶 SiO_x 纳米线轴向长度持续快速收缩, 而径向无明显变化。利用我们最近提出的非晶 SiO_x 纳米线表面纳米曲率效应和电子束诱导非热激活效应基础上发展的原子“融蒸”和“扩散”机制, 对上述电子束辐照下非晶 SiO_x 纳米线结构不稳定现象进行了全新、合理的解释。

关键词: 电子束; 不稳定性; 非晶 SiO_x 纳米线; 纳米曲率效应; 非热激活效应; “融蒸”; “扩散”

中图分类号: O766+.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1995(2017)35-0001-03

1 引言

自低维纳米材料 (low-dimensional nanostructure, LDNs) 被发现以来, LDNs 在高能量束 (电子束或离子束) 辐照下的纳米结构不稳定性引起了世界范围的关注^[1-5]。在现有的高能量束辐照诱导 LDNs 结构变化研究中, 人们通常借用现有的传统理论来解释和预言, 如 knock-on 机制^[1] 和电子束加热效应^[2, 6, 7], 而忽略了对 LDNs 结构不稳定性转变起关键作用的纳米曲率效应^[8] 和能量束非热激活效应^[8]。事实上, 我们在最近的研究结果^[8-10] 表明, knock-on 机制^[1] 和电子束加热效应不能正确全面地解释电子束辐照诱导 LDNs 结构变化结构转变过程现象, 而纳米曲率效应和电子束非热激活效应能够全面地解释以上现象。另一方面, 非晶 SiO_x 纳米线 (amorphous SiO_x nanowires, a- SiO_x NWs) 作为蓝光和近红外光区域中最重要的准一维光致发光材料之一, 其在扫描近场光学显微镜、集成光学器件及光子探测器等中的应用广泛^[11, 12]。为了进一步揭示和弄清电子束辐照诱导 a- SiO_x NWs 结构转变不稳定现象中的纳米科学本质问题, 我们系统研究了电子束辐照下两种不同构型 a- SiO_x NWs 的不稳定性比较, 即室温下利用高分辨透射电子显微镜对比观察了两端固定和一端固定、另一端自由的 a- SiO_x NWs 在电子束辐照下的结构不稳定性。实验发现, 在相同辐照条件下, 两端固定的 a- SiO_x NWs 径向持续均匀收缩; 一端固定、另一端自由的 a- SiO_x NWs 轴向长度持续快速收缩, 而径向无明显变化。利用我们最近提出的 a- SiO_x NWs 表面纳米曲率效应和电子束诱导非热激活效应基础上发展的原子“融蒸”和“扩散”机制, 对上述电子束辐照下 a- SiO_x NWs 结构不稳定现象进行了全新、合理的解释。

2 实验方法

利用我们自行设计研制的生长条件高度可控的高温化学气相沉积仪制备了实验所需 a- SiO_x NWs, 其中 X 约为 2.3^[13], 后在有机溶剂中对该 a- SiO_x NWs 进行超声振荡, 充分分散后滴到干净的电镜微栅膜上制成透射电镜样品。采用 Tecnai F30 场发射透射电子显微镜原位观察和实时记录电子束 (能量为 300 keV, 电流密度约为 1 A/cm²) 辐照下不同构型的 a- SiO_x NWs 的结构转变过程。我们分别选择一端自由、另一端搭在碳膜上或固定在纳米线团簇中的单根分散的 a- SiO_x NW, 和两端固定在纳米线团簇中的单根分散的 a- SiO_x NW 进行实验。辐照过程中, 辐照束斑大于我们的观察区域, 以保证观察区域内辐照电流密度均一旦随时间变化小于 5%。电子束辐照方向始终垂直于被辐照的纳米线^[14], 且电子束的穿透深度大大超过被辐照纳米线的厚度^[14, 15]。辐照过程中纳米结构的转变受电子束能量、电流密度和辐照时间的影响明显, 而微栅碳膜的影响可忽略不计。我们在进行观察和拍照时, 将束斑扩大, 使电流密度大大降低, 这样既可以大大降低电子束的辐照效应, 又可以提高像的衬度。值得注意的是, 我们使用的辐照电流密度不足以引起 a- SiO_x NW 的温度升得很高 (电子束辐照过程中, 低维纳米结构的温度升高幅度通常小于 5℃), 因此辐照过程中样品的温度始终维持在室温左右, 电子束对 a- SiO_x NW 的辐照效应是非热的^[1, 5, 14]。

3 结果与讨论

图 1 记录了室温下两端固定在纳米线团簇的 a- SiO_x NW 在电流密度约为 1 A/cm² 的 300 keV 电子束辐照下的结构转变过程。图 1 (a) 所示为开始辐照前纳米线形貌, 图中可观察到, 其表面干净, 直径粗细较均匀,

作者简介: 傅海明 (1989-), 男, 汉族, 福建上杭人, 硕士研究生, 主要从事低维纳米材料不稳定性研究;

*** 通讯作者:** 朱贤方 (1961-), 男, 汉族, 安徽潜山人, 博士研究生, 教授, 现任中国-澳大利亚联合功能纳米材料实验室主任, 厦门大学物理科学与技术学院博士生导师, 澳大利亚昆士兰大学兼职教授, 主要从事纳米材料设计、制备、改性及纳米结构稳定性等方面的研究。

测量得到直径约为 21nm。如图 1 (b) - (f) 所示为在 2340s 辐照时间内, 随着辐照时间 (或辐照剂量) 的增加, 纳米线始终保持较为平直的线形态, 直径持续减小, 其直径收缩速率约为 2.5×10^{-3} nm/s。此外, 我们在相同辐照条件下, 进一步选择了一系列不同直径的两端固定的 a-SiO_x NW 进行实验, 得到与图 1 本质上相同的现象, 即辐照过程中纳米线始终保持较为平直的线形态, 直径持续减小。

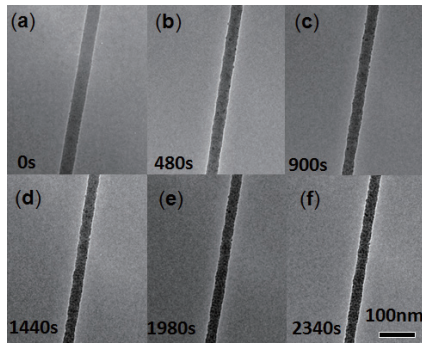


图 1 电流密度为 1A/cm² 的 300keV 电子束辐照下两端固定的 a-SiO_x NW 结构转变过程

图 2 记录了室温下一端自由、另一端搭在碳膜上的 a-SiO_x NW 在相同辐照条件下的结构转变过程。图 2(a) 所示为开始辐照前纳米线形貌, 图中可观察到, 其表面干净, 直径粗细较均匀, 测量得到直径约为 21nm, 轴向长度约为 76nm。如图 2 (b) - (f) 所示, 在 800s 辐照时间内, 随着辐照时间 (或辐照剂量) 的增加, 纳米线始终保持较为平直的线形态, 轴向从自由端向另一端快速收缩, 其轴向长度收缩速率约为 3.9×10^{-3} nm/s; 同时, 纳米线直径保持整体不变, 约为 21nm。此外, 我们在相同辐照条件下, 进一步选择了一系列不同直径的一端固定、另一端自由的 a-SiO_x NW 进行实验。我们发现, 它们辐照过程中都呈现轴向快速收缩现象, 但是在径向方面有不同现象, 即: 当纳米线初始直径较小时, 辐照过程中直径逐渐减小, 且当原始直径越小时, 直径收缩速率越大; 当纳米线初始直径较大时, 辐照过程中直径持续增加, 且当原始直径越大时, 直径增大的速率越大。

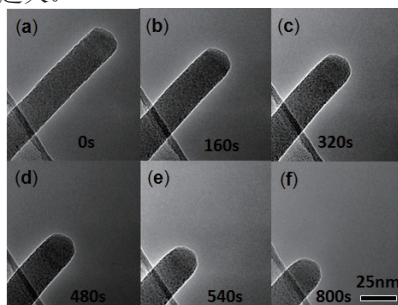


图 2 电流密度为 1A/cm² 的 300 keV 电子束辐照下, 一端固定、另一端自由的 a-SiO_x NW 结构转变过程

以上系列实验现象可用我们提出的 a-SiO_x NW 纳米曲率效应^[8]和电子束诱导非热激活效应^[8]基础上发展起来的原子的“融蒸”和“扩散”机制来解释。当纳米线的直径接近其原子键长时, 纳米曲率效应起作用, 其表面表现为张应力, 从而大大增加纳米线的表面能, 是纳米线结构不稳定的主要诱因^[8, 10, 16]。纳米曲率越大的地方, 原子处于越高能的状态而越不稳定。此外, 在电子束与 a-SiO_x NW 交互作用过程中, 材料没有足够的时间把沉积能转化成声子振动能^[8], 进而导致材料的“点阵”失稳和“声子”软模, 导致能垒降低甚至消失, 在 a-SiO_x NW 纳米曲率效应作用下, 表面原子发生迁移或逃逸至空间, 即原子的“融蒸”和“扩散”机制。

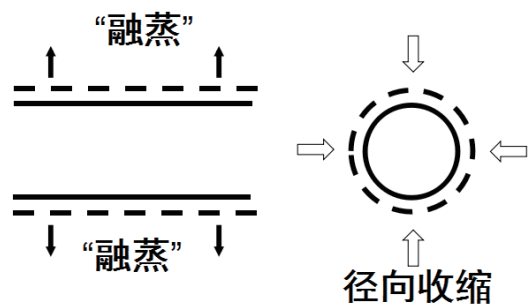


图 3 电流密度为 1A/cm² 的 300 keV 电子束辐照下, 两端固定的 a-SiO_x NW 原子“融蒸”及径向收缩示意图

在电子束辐照诱导两端固定的 a-SiO_x NW 不稳定性实验中, 如图 1 所示, 原子的“融蒸”过程如图 3 所示。由于纳米线轴向壁端的纳米曲率处处相等, 在 a-SiO_x NW 纳米曲率效应和电子束非热激活效应共同作用下, 原子无法“扩散”到曲率更大的地方, 而只能通过“融蒸”机制使原子逃逸出去, 因此在宏观上表现为直径持续缩小的现象。

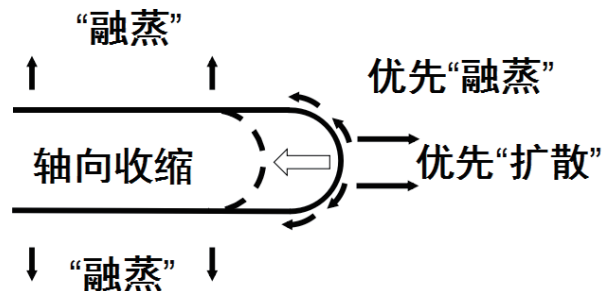


图 4 电流密度为 1A/cm² 的 300 keV 电子束辐照下, 一端固定、另一端自由的 a-SiO_x NW 原子“融蒸”“扩散”及结构转变示意图

在电子束辐照诱导另一端固定、另一端自由的 a-SiO_x NW 不稳定性实验中, 如图 2 所示, 原子的“融蒸”和“扩散”过程如图 4 所示。自由端纳米曲率最大, 因此该处的表面能比平直处更高而处于更不稳定状态,

在 $a\text{-SiO}_x$ NW 纳米线纳米曲率效应和电子束非热激活效应的共同作用下,自由端的原子优先(或较明显)“融蒸”或沿线的壁端向曲率较低(能量较低)的平直及固定端“扩散”,因此在宏观上表现为快速的轴向持续收缩。另一方面,在平直处由于纳米曲率效应和电子束非热激活效应共同作用下“融蒸”原子,导致纳米线直径减小,但同时由自由端“扩散”而来的原子能及时填充因“融蒸”留下的空穴,导致纳米线直径增加。当自由端“扩散”而来的原子量与“融蒸”失去的原子量在动态上相持平时,宏观上表现为直径不变化。对于我们在相同辐照条件下进一步系列实验中发现出现纳米线直径变大或变小的现象,同样可以原子的“融蒸”和“扩散”机制来解释。当由自由端“扩散”至平直处的原子不足以填充该处“融蒸”失去原子留下的空穴时,宏观上表现为缓慢的径向持续收缩;当自由端“扩散”而来的原子量超过“融蒸”失去的原子量时,宏观上表现为径向持续变粗。事实上,这三种现象都是由“融蒸”和“扩散”机制导致的原子不断消失与补充的动态过程。

4 结论

本文利用高分辨透射电子显微镜,在室温下观察了两端固定和一端固定、另一端自由的 $a\text{-SiO}_x$ NW 在电子束辐照下的结构不稳定性。实验发现,在相同辐照条件下,两端固定的 $a\text{-SiO}_x$ NW 径向持续均匀收缩;一端固定、另一端自由的 $a\text{-SiO}_x$ NW 轴向长度持续快速收缩,而径向无明显变化。利用我们最近提出的 $a\text{-SiO}_x$ NW 表面纳米曲率效应和电子束诱导非热激活效应基础上发展的原子“融蒸”和“扩散”机制,对上述电子束辐照下 $a\text{-SiO}_x$ NW 结构不稳定现象进行了全新、合理的解释。这些发现的对科学研究和现实研究具有重要的意义。一方面,它进一步证实了这些新概念具有很强的普适性,可以用来统一预言和解释高能量束辐照下各种不同 LDNs 的不稳定性;另一方面,它为确定新一代 $a\text{-SiO}_x$ NW 纳米器件结构制造和加工及性能稳定提供了一定的参考。

参考文献:

[1] Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Rep Prog Phys*, 1999, 62:1181-1221.

[2] Xu SY, Tian ML, Wang JG, Xu J, Redwing JM, Chan MHW. Nanometer-scale modification and welding of silicon and metallic nanowires with a high-intensity electron beam. *Small* 2005, 1:1221.

[3] Krasheninnikov AV, Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nat.*

Mater, 2007, 6:723.

[4] Aref T, Remeika M, Bezryadin A. High-resolution nanofabrication using a highly focused electron beam. *J Appl Phys*, 2008, 104:024312.

[5] Zhang JM, You LP, Ye HQ, Yu DP. Fabrication of ultrafine nanostructures with single-nanometer precision in a high-resolution transmission electron microscope. *Nanotechnology*, 2007, 18:155303.

[6] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 1992, 359: 707-709.

[7] Kiang CH, Goddard WA, Beyers R, et al. Structural modification of single-layer carbon nanotubes with an electron beam. *J Phys Chem*, 1996, 100: 3749-3752.

[8] Zhu X F, Wang Z G. Nanoinstabilities as revealed by shrinkage of nanocavities in silicon during irradiation. *Int J Nanotechnology*, 2006, 3: 492-516.

[9] Zhu X F. Shrinkage of nanocavities in silicon during electron beam irradiation. *J Appl Phys*, 2006, 100: 034304.

[10] Zhu X F, Li L X, Huang S L, Wang Z G, Lu G Q, Sun C H, Wang L Z. Nanostructural instability of single-walled carbon nanotubes during electron beam induced shrinkage. *Carbon*, 2011, 49: 3120-3124.

[11] Yu DP, Hang QL, Ding Y, et al. Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3076-3078.

[12] Mondal A, Singh NK, Chinnamuthu P, et al. Enlarged photodetection using SiOx nanowire arrays. *IEEE Photon Technol Lett*, 2012, 24: 2020-2023.

[13] Huang S L, Wu Y, Zhu X F, Li L X, Wang Z G, Wang L Z, Lu G Q. VLS growth of SiOx nanowires with a stepwise nonuniformity in diameter. *J Appl Phys*, 2011, 109: 084328.

[14] Zhu X F, Su J B, Wu Y, Wang L Z, Wang Z G. Intriguing surface-extruded plastic flow of SiOx amorphous nanowire as athermally induced by electron beam irradiation. *Nanoscale*, 2014, 6: 1499-1507.

[15] Wittke J H. Electron Microprobe Notes: Electron Interaction with Matter, <http://www2.nau.edu/~wittke/Interact.html>.

[16] Zhu X F, Gong H M, Yang L, Li L X, Sun C H. Non uniform shrinkages of double-walled carbon nanotube as induced by electron beam irradiation. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 093103.