

学校编码: 10384

分类号_密级

学号: 19820130154234

UDC

廈門大學

博 士 学 位 论 文

电子束辐照非热诱导纳米线纳米不稳定性及相关物
理问题研究

Study on Nanoinstability of Nanowire as Athermally
Induced by Electron Beam Irradiation and Related Physics
Issues

苏江滨

指导教师姓名: 朱贤方 教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

本人声明该学位论文不存在剽窃、抄袭等学术不端行为，并愿意承担因学术不端行为所带来的一切后果和法律责任。

声明人（签名）：

指导教师（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

当今纳米科学技术的研究背景要求我们不仅要从纳米空间尺度（极小空间限制），而且还要从纳、皮、飞秒时间尺度（超快时间限制）去揭示材料的结构和性能。在现有文献中，已经有了关于电子束辐照下晶态 Si 纳米线、ZnO 纳米线、金属纳米线的结构转变和彼此间焊接等交互作用，以及电子束辐照辅助下，通过外部作用力实现 SiO₂、Li₂O、Si 纳米线的塑性伸长或弯曲变形等零散、不系统的文献报道。尽管如此，它们并没有从非平衡、极度局域和超快角度对高能电子束辐照下纳米线的结构不稳定性转变和相关物理问题进行系统性研究。因此，对纳米线结构不稳定性转变起关键作用的纳尺寸效应（或表面纳米曲率效应）以及电子束超快过程效应（或电子束非热激活效应）的纳米科学本质问题还没有被揭示。

鉴于此，本论文采用场发射 TEM 中高能电子束原位辐照，从非平衡、极度局域和超快角度系统深入地研究了室温下非晶 SiO_x 纳米线、Au 纳米颗粒修饰的 SiO_x (Au@SiO_x) 纳米线以及单晶 Si 纳米线的结构不稳定性转变及相关物理问题。研究结果可以归纳为以下三部分：

第一部分，研究了非晶 SiO_x 纳米线的结构不稳定性。首先，研究了三种不同典型形貌 SiO_x 纳米线的稳定性差异，提出了原子非热“融蒸”和“扩散”两种主要输运方式，并且发现原子的“融蒸”具有选择优先性，“扩散”具有方向性；其次，研究了不同辐照电流密度下 SiO_x 纳米线的稳定性差异，发现低电流密度下原子“扩散”是主要的输运方式，高电流密度下原子“融蒸”是主要的输运方式；再次，研究了 SiO_x 纳米线的局域弯曲变形，以及均匀塑性伸长和加速径向收缩，分别为 SiO_x 纳米线的表面纳米曲率效应和电子束的非热激活软模效应提供了直接实验证据；最后，研究了两根 SiO_x 纳米线间的焊接交互作用，揭示了 SiO_x 纳米线焊接的过程细节以及纳米线间原子的“扩散”机制。

第二部分，研究了晶态 Au 纳米颗粒对非晶 SiO_x 纳米线的钝化作用。研究发现了，当 SiO_x 纳米线表面修饰了 Au 纳米颗粒之后，SiO_x 纳米线的均匀伸长、加速径向收缩、颈缩和切割等结构转变都变得相对缓慢，甚至“s”型弯曲变形等还受到了完全抑制，表现出显著的钝化作用。同时，SiO_x 纳米线原子的主要输运方

式如“扩散”、“融蒸”和塑性流变等及其对纳米线结构转变的贡献也会发生变化。通过分析 Au 纳米颗粒和 SiO_x 纳米线在表面纳米曲率效应和电子束非热激活效应的差异，对 Au 纳米颗粒的钝化作用进行了合理解释。

第三部分，研究了单晶 Si 纳米线的结构不稳定性。研究发现了，在聚焦电子束辐照下，辐照区域内纳米线出现了一系列新奇的纳米现象，比如 Si 纳米线表面的优先完全非晶化和 a-C/a-Si/c-Si（非晶碳/非晶硅/多晶硅）局域同轴电缆结构的形成。同时，在纳米线中心的非晶化显得不均匀和更加困难，它伴随着晶粒的旋转和晶面间距的压缩。而且，研究发现还揭示了 Si 纳米线和 Si 薄膜在聚焦电子束辐照下非晶化行为的区别。

上述高能电子束辐照下 SiO_x、Au@SiO_x、Si 纳米线的结构不稳定性转变及相关物理问题研究具有十分重要的现实指导意义，它为新一代 SiO_x 和 Si 基纳米线器件的性能稳定、结构制造和纳米加工提供了一定的参考。更为重要的是，上述研究结果还具有十分重要的科学研究意义，它揭示了现有文献中经常忽略的表面纳米曲率效应和电子束非热激活效应的纳米科学本质问题，进一步证实了表面纳米曲率效应和电子束非热激活效应新概念具有很强的普适性，能够用来统一预言和解释高能电子束超快辐照下各种低维纳米结构的不稳定性转变和纳米加工。

关键词： 纳米线； 结构不稳定性； 电子束辐照； 表面纳米曲率效应； 电子束非热激活效应

Abstract

With the rapid development of nanoscience and nanotechnology, we are increasingly motivated to reveal structure and property of materials not only at nanometer scale (or under extremely small space limitation) but also at nano-, pisco-, or femto-second scale (or under extremely short time limitation). In current literature, there are some scattered and unsystematic reports on structure changes of and interactions such as welding between crystalline Si, ZnO and metal nanowires. Besides, with the assistance of electron beam (e-beam) irradiation, the external force-induced elongation and bending of SiO₂, Li₂O and Si nanowires have also been reported. Nevertheless, there are few systematic investigations into the structural instabilities of nanowires and the underlying physics issues from nonequilibrium, highly localized, and ultrafast aspects. As a result, the fundamental issues of nanoscience such as nanocurvature-related nanospace effect of one dimensional nanowires and athermal activation-related nanotime effect of ultrafast e-beam were not addressed in these literature.

Based on the above considerations, in this thesis, the beam-induced structure changes (or so-called nanoinstability or nanoprocessing) of SiO_x nanowire, Au nanoparticles-modified SiO_x (Au@SiO_x) nanowire and Si nanowire and related physics issues are studied from nonequilibrium, highly localized, and ultrafast aspects via in-situ e-beam irradiation in a field-emission transmission electron microscope (TEM). The main results are summarized into three parts and listed as follows:

In the first part, the nanoinstability of amorphous SiO_x nanowire is studied. Firstly, we compare the nanoinstability of SiO_x nanowire by changing the wire surface morphology. Two athermal mechanisms of the beam-induced atomic transport, that is, directional diffusion (including massive atomic plastic flow) and selective or preferential atomic evaporation (or ablation) are herein proposed. Secondly, we compare nanoinstabilities of the SiO_x nanowire under irradiation with different beam current density or energy deposition rate. It is found that atom diffusion dominates at

low current density whereas atom evaporation dominates at high current density. Thirdly, we realize local bending, uniform elongation and accelerated radial shrinkage of the SiO_x nanowire, which respectively demonstrate an effect of surface nanocurvature and an effect of beam-induced athermal activation experimentally. Lastly, we perform the welding of SiO_x nanowires, which reveals the interaction details and diffusion processes between two nanowires.

In the second part, the passivation effect of crystalline Au nanoparticles on the structure changes of amorphous SiO_x nanowires are further studied. It is found that after a modification of the Au nanoparticles, the structure changes of the nanowire such as uniform elongation, accelerated radial shrinkage, necking and cutting of SiO_x nanowires are greatly retarded and the s-shape deformation of the wire is even totally restrained. All of these demonstrate a pronounced passivation effect of the Au nanoparticles. Meanwhile, the main atomic transport modes such as diffusion, evaporation and plastic flow along with their contributions to structure changes are changed by the passivation effect. By comparing the effects of surface nanocurvature and beam-induced athermal activation between the crystalline Au nanoparticle and the amorphous SiO_x nanowire, an overall and appropriate explanation for the passivation effect of Au nanoparticles is thus given.

In the third part, the nanoinstability of single crystal Si nanowire is studied. It was observed that a series of intriguing phenomena within the irradiated area such as preferential amorphization from the nanowire surface and formation of a local coaxial structure as induced by focused e-beam irradiation. Meanwhile, in the center of the Si nanowire the amorphization seemed to be non-uniform and much more difficult accompanying with rotation of crystal grains and compression of d-spacing. Furthermore, the findings reveal a difference between the amorphization process of Si nanowires and that of Si films under focused e-beam irradiation.

The above study on the nanoinstability of SiO_x , Au@SiO_x and Si nanowires and related physics under energetic e-beam irradiation are very important to performance stability, structure fabrication and nanoprocessing of future SiO_x and Si nanowires-based nanotechnology and devices. More importantly, the above study reveals the

novel surface nanocurvature effect and the beam-induced athermal activation effect in nanowire, which are normally neglected in current literature but have been proven to be able to universally explain phenomena of nanoinstability and nanoprocessing of low dimensional nanostructure in general.

Key words: nanowires; nanoinstability; electron beam irradiation; surface nanocurvature effect; beam-induced athermal activation effect.

厦门大学博硕士学位论文摘要

目 录

| | |
|--------------------|----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 研究背景和意义 | 1 |
| 1.2 研究目标和内容 | 4 |
| 1.3 研究的创新之处 | 4 |
| 1.4 论文的基本框架 | 5 |
| 参考文献 | 5 |
| 第二章 实验设备及方法 | 10 |
| 2.1 引言 | 10 |
| 2.2 仪器设备 | 10 |
| 2.2.1 化学气相沉积设备 | 10 |
| 2.2.2 溅射镀膜设备 | 11 |
| 2.2.3 透射电子显微镜 | 12 |
| 2.3 实验方法 | 13 |
| 2.3.1 纳米线的制备 | 13 |
| 2.3.2 TEM 样品的制备 | 15 |
| 2.3.3 辐照实验的电镜操作 | 16 |
| 参考文献 | 17 |
| 第三章 理论模型 | 19 |
| 3.1 引言 | 19 |
| 3.2 表面纳米曲率效应 | 20 |
| 3.2.1 模型概述 | 20 |
| 3.2.2 实验设计 | 23 |
| 3.3 电子束非热激活效应 | 24 |
| 3.3.1 模型概述 | 24 |
| 3.3.2 实验设计 | 28 |

| | |
|--|-----------|
| 参考文献 | 28 |
| 第四章 非晶 SiO_x 纳米线的结构不稳定性研究 | 31 |
| 4.1 引言 | 31 |
| 4.2 不同形貌 SiO _x 纳米线的稳定性实验及分析 | 31 |
| 4.2.1 一端固定另一端自由 | 31 |
| 4.2.2 两端固定且轴向平直 | 35 |
| 4.2.3 两端固定且轴向弯曲 | 37 |
| 4.3 不同电流密度下 SiO _x 纳米线的稳定性实验及分析 | 40 |
| 4.4 SiO _x 纳米线的弯曲变形实验及分析 | 45 |
| 4.4.1 无自由端纳米线的弯曲变形 | 45 |
| 4.4.2 有自由端纳米线的弯曲变形 | 50 |
| 4.5 SiO _x 纳米线的伸长实验及分析 | 52 |
| 4.6 SiO _x 纳米线的焊接实验及分析 | 57 |
| 4.7 小结 | 62 |
| 参考文献 | 63 |
| 第五章 Au 纳米颗粒对 SiO_x 纳米线的钝化作用研究 | 65 |
| 5.1 引言 | 65 |
| 5.2 纳米线均匀形变的钝化实验及分析 | 65 |
| 5.3 纳米线非均匀形变的钝化实验及分析 | 73 |
| 5.3.1 纳米线弯曲 | 73 |
| 5.3.2 纳米线颈缩 | 78 |
| 5.3.3 纳米线切割 | 81 |
| 5.4 小结 | 85 |
| 参考文献 | 85 |
| 第六章 单晶 Si 纳米线的结构不稳定性研究 | 87 |
| 6.1 引言 | 87 |
| 6.2 Si 纳米线的稳定性实验及分析 | 87 |

| | |
|---------------------------|------------|
| 6.3 小结 | 93 |
| 参考文献 | 94 |
| 第七章 总结与展望 | 96 |
| 附录 博士期间的研究成果 | 98 |
| 致 谢 | 100 |

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

| | |
|---|----|
| Chapter 1. Introduction | 1 |
| 1.1 Background and Significance | 1 |
| 1.2 Objectives and Contents | 4 |
| 1.3 Novelties of Research | 4 |
| 1.4 Frame of Thesis | 5 |
| References | 5 |
| Chapter 2. Equipments and Methods | 10 |
| 2.1 Introduction | 10 |
| 2.2 Experimental Equipments | 10 |
| 2.2.1 Chemical Vapor Deposition System | 10 |
| 2.2.2 Magnetron Sputtering Coater | 11 |
| 2.2.3 Transmission Electron Microscope | 12 |
| 2.3 Experimental Methods | 13 |
| 2.3.1 Fabrication of Nanowires | 13 |
| 2.3.2 Preparation of TEM Specimens | 15 |
| 2.3.3 In-situ Irradiation Method of TEM | 16 |
| References | 17 |
| Chapter 3. Theoretical Models | 19 |
| 3.1 Introduction | 19 |
| 3.2 Surface Nanocurvature Effect | 20 |
| 3.2.1 Model Description | 20 |
| 3.2.2 Experiment Design | 23 |
| 3.3 Beam-Induced Athermal Activation Effect | 24 |
| 3.3.1 Model Description | 24 |
| 3.3.2 Experiment Design | 28 |
| References | 28 |

| | |
|---|----|
| Chapter 4. Nanoinstability of a-SiO_x Nanowires | 31 |
| 4.1 Introduction | 31 |
| 4.2 a-SiO _x Nanowires with Different Morphologies | 31 |
| 4.2.1 One End Fixed and the Other End Free..... | 31 |
| 4.2.2 Two Ends Fixed with Straight Axis | 35 |
| 4.2.3 Two Ends Fixed with Curved Axis..... | 37 |
| 4.3 a-SiO _x Nanowires under Different Current Density | 40 |
| 4.4 Bending Deformation of a-SiO _x Nanowires | 45 |
| 4.4.1 a-SiO _x Nanowires without Free End | 45 |
| 4.4.2 a-SiO _x Nanowires with One End Free | 50 |
| 4.5 Elongation of a-SiO _x Nanowires | 52 |
| 4.6 Welding of a-SiO _x Nanowires | 57 |
| 4.7 Conclusions | 62 |
| References | 63 |
| | |
| Chapter 5. Metal Passivation Effect on a-SiO_x Nanowires | 65 |
| 5.1 Introduction | 65 |
| 5.2 Passivation Effect on Uniform Structural Changes | 65 |
| 5.3 Passivation Effect on Nonuniform Structural Changes | 73 |
| 5.3.1 Bending of a-SiO _x Nanowires | 73 |
| 5.3.2 Necking of a-SiO _x Nanowires | 78 |
| 5.3.3 Cutting of a-SiO _x Nanowires | 81 |
| 5.4 Conclusions | 85 |
| References | 85 |
| | |
| Chapter 6. Nanoinstability of c-Si Nanowires | 87 |
| 6.1 Introduction | 87 |
| 6.2 Nanoinstability of Si Nanowires | 87 |
| 6.3 Conclusions | 93 |
| References | 94 |

| | |
|---|-----|
| Chapter 7. Summary and Prospects | 96 |
| Appendix Publication List | 98 |
| Acknowledgments | 100 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 研究背景和意义

近 30 年来, 纳米科学技术 (简称纳米科技) 研究已经逐渐成为全世界范围内材料、物理、化学、生物、力学等多学科及交叉学科的研究热点和前沿。作为纳米科技的研究对象, 纳米线、纳米管、纳米粒子、纳米孔等各种低维纳米结构的尺寸仅为几十纳米甚至几个纳米, 它们在空间上被高度限制, 其结构多属非平衡、非对称和不稳定的, 因此相关纳米材料和器件面临着功能不稳定以及使用寿命短等严峻考验。进一步地, 这些低维纳米材料和结构要实现最终的器件化, 还要求在电子束、离子束或激光束等超快能量束辐照下对这些低维纳米材料和结构进行精确可控地纳米加工, 而纳米加工的过程在时间和空间上均被高度限制。因此, 在上述纳米时代技术背景下, 材料科学研究前沿不仅要求在纳米空间尺度上 (极小空间限制), 而且还要求在纳、皮、飞秒时间尺度上 (超快时间限制) 去揭示材料的结构和性能。

当材料尺寸和能量沉积分别在空间和时间上被高度限制时, 能量束与物质的交互作用会表现出许多与常规理解不同的性质或特点。一方面, 与传统的块体材料不同, 因受到自身尺寸的限制, 低维纳米材料表现出许多新奇的物理化学性质, 如熔点降低、热传导率降低^[1-6], 以及金属能级离散化或半导体能隙变宽^[7]等。进一步地, 我们课题组已经系统研究了电子束和离子束辐照下硅中纳米孔^[8-12]以及电子束辐照下碳纳米管^[13-17]的结构不稳定性。研究发现, 在电子束和离子束辐照下, 硅中纳米孔发生了迅速收缩, 同时纳米孔周边材料出现了优先非晶化。特别地, 当纳米孔半径小于 4 nm 时纳米孔的收缩速率明显快于经典理论的预言^[11-12]。另外, 在电子束辐照下, 单壁碳纳米管发生了径向收缩, 并且在纳米尺度范围内 (半径从 0.9 nm 到 0.6 nm) 出现了收缩加快的现象^[14]。在考虑了表面正、负纳米曲率后的理论拟合结果^[14]显示, 单壁碳纳米管的表面能指数 $b=6\pm 0.5$, 远远大于经典理论值 $b=2$ 。这些研究结果一致表明, 由于受纳米尺寸或者表面纳米曲率的影响, 低维纳米材料在结构上表现出一种不同于传统块体材料的内禀热力学不

稳定性^[11]。另一方面,高能超快能量束与物质的交互作用机制也与我们的常规理解不同。首先,超快过程能量沉积速率非常快,它可以在很短的时间内非热激活诱导材料发生“声子”软模,从而材料在宏观上表现出塑性流变或软化现象。一个最典型的例子就是我们课题组^[13]发现的在电子束辐照下两端固定的单壁碳纳米管径向收缩和颈缩到一定程度时出现了塑性流变或湿润效应现象。另一个典型的例子是 Zheng K 等^[18]在电子束辐照辅助下,通过机械拉力作用实现了脆性 SiO₂ 纳米线的超塑性伸长。如果单靠热激活,即使加热到 1000℃,这些结构也不会出现类似的塑性流变现象^[8,18]。其次,超快过程能量沉积速率非常快,还可以在很短的时间内非热激活诱导材料发生“点阵”失稳,加速材料原子的结构转变过程^[19-22],从而材料在宏观上表现出各种非热激活结构转变。最典型的例子就是我们课题组实现的电子束和离子束辐照诱导硅中纳米孔收缩和纳米孔周边材料优先非晶化^[19],以及电子束辐照下碳纳米管的结构不稳定性转变^[13-17]。再次,超快能量束聚焦辐照下沉积的能量高度局域化,能够消除沉积能量向束斑周围材料的传递过程,从而引起材料高度局域化的“融化”、“融蒸或离削”^[19,23]。例如,超快聚焦激光束辐照能够在纳米尺寸范围内对材料进行精确加工,甚至能对细胞内病毒分子进行纳米手术而保证周围正常分子不被破坏,而且过程易控还能保证高重复率^[24];高强度电子束聚焦辐照下可以在晶态硅纳米线上打出直径为 1.5 nm 的纳米孔,切割出 2 nm 宽的纳米缝,而周边材料几乎不会受到影响^[25]。唯象上,上述现象与我们通常所指的平衡意义上的材料结构转变相类似,但因其非平衡、极度局域和超快限制,本质上又不同于通常意义上的长时间和大尺度材料的结构转变^[19]。

尽管超快能量束与低维纳米材料的交互作用具有以上诸多本质上与我们常规理解不同和相关实验现象,但是在现有文献中,除了上述我们课题组关于能量束辐照诱导硅中纳米孔和碳纳米管结构不稳定性等较系统研究外,目前尚未发现有人从极小空间限制和超快时间限制角度对纳米线的结构不稳定性及相关结构转变进行系统研究。对于纳米线,目前已经有文献^[18,25-36]报道了电子束辐照下晶态 Si 纳米线、ZnO 纳米线、金属纳米线的结构转变和彼此间焊接等交互作用,以及在电子束辐照辅助下,通过轴向机械拉力作用实现了 SiO₂、Li₂O、Si 纳米线的塑性伸长或弯曲变形等。尽管如此,他们没有系统比较研究不同类型或结构

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库