

60keV N_2^+ 轰击生成 BN 纳米结构*

王震遐¹ 王玟珉¹ 阮美玲²

1(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

2(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和表面微结构国家重点开放实验室 上海 200050)

摘要 报道了 N_2^+ 离子轰击 BN 固体样品过程中, 弯折 BN 片纳米结构和笼状小 BN 分子的形成. 高分辨透射电子显微分析表明, 厚度小于 13nm 的 BN 片具有高度可弯折性, 也观察到了一些直径为 0.4—1.8nm, 接近于 $B_{12}N_{12}$, $B_{16}N_{16}$ 和 $B_{208}N_{208}$ 的 8 面体笼状物. 基于束流-固体相互作用观点, 讨论了这些 BN 纳米结构的形成原因.

关键词 BN 纳米结构 N_2^+ 离子轰击 透射电子显微镜

1 引言

氮化硼(BN)是 III-V 化合物, 强共价 B-N 键(sp^2)形成了六边形网络结构层, 而层和层之间却为范德瓦耳斯(Van der Waals)弱相互作用. 在 C_{60} 和碳纳米管被发现^[1,2]之后, 基于和石墨结构的相似性, 提出以 BN 基材料构筑成富勒烯型和管型几何结构的建议^[3,4], 并在实验方面进行了研究^[5,6]. 如今, 除了 BN 纳米管已成功地用多种方法合成之外^[5,7], BN 纳米发夹(nanoarches)^[8]和 BN 富勒烯^[6,9]的实验研究也有报道. 但是, 用荷能离子束轰击合成 BN 纳米结构的研究, 还尚未见到有论文发表. 本文报道了用 N_2^+ 轰击 BN 固体样品生成弯曲 BN 片状物和富勒烯结构, 并对其结构特征和可能的形成机制作了讨论.

2 实验

实验所用靶材料取自商用 BN 固体, 其结构为无定形 BN 和少量的 BN 晶体. 从大块材料加工而成的厚约 3mm, 直径约 15mm 的圆片, 作为离子束辐照靶. 装 BN 的靶架用液氮间接冷却, 使靶温度在束流轰击过程中不超过 40°C. N_2^+ 分子离子束从同位素分离

2000-01-04 收稿

* 国家自然科学基金重点基金(19735004), 中国科学院基础性研究重点基金(952-J1-414)和中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和表面微结构国家重点实验室部分经费资助

器离子源引出,通过电磁分析器,并经装于样品前面的光栏系统限流后,垂直轰击靶表面.靶点直径为 10mm,束流强度约 $8\mu A/cm^2$. 轰击过程中,靶室真空度保持在 1.33×10^{-4} Pa,轰击总剂量为 10^{18} ions/cm².

辐照后的样品表面呈黑色,质地较松散,但不起皮也无散落现象,表面尚相当平整.在进行透射电子显微镜(TEM)分析前,刮下靶点表面松散物,碾细,置于酒精中超声处理数分钟后,将液面黑色悬浮物滴于高分辨电子显微镜(HRTEM)样品架(带碳膜的金属网栅)上,对其进行观察和分析.

3 结果和讨论

图 1 给出了一个有 26 层的 BN 片弯曲物,其弯折角(弯曲后 BN 网络平面之间形成的夹角)约为 85° . BN 片的一端(在图中右侧)可以看出,反映 BN sp^2 平面的晶格条纹均成直线,完好地平行排列,但是在其终结处却双双形成拱形弯曲(一般称之为“发夹”状^[8,10])终端.从弯折区的内侧看,第一条晶格条纹线在箭头所指处形成曲率最大的弧形线,此后逐渐向外侧检查,发现依次的晶格条纹线在相应处的曲率越来越小.而且在不少地方两条晶格条纹线之间的距离变大,甚至远大于应当保持的 0.33nm,即 h-BN 网络层(d_{002})的间隙距离,甚至达到约 1nm(见图中箭头所出处).这一现象说明,弯折是由于离子轰击首先在弯曲部分内侧第一层 sp^2 BN 平面中存在的线缺陷处产生的压力作用引起的.在弯折处,由内侧向外侧的 BN sp^2 平面相对于相邻的内侧平面,由于层与层之间弱的范德瓦耳斯力作用,均有滑动位移发生,且越向外侧,其滑动位移的距离越大,以便和弯折角度相符合.然而在突然的滑移过程中,如在图 1 中所看的那样,有可能在某些层与层之间形成更大的空隙(局部离壳^[11]).



图 1 N_2^+ 离子轰击引起的 BN 片弯折(弯折角约 85°)

标尺:2.6nm

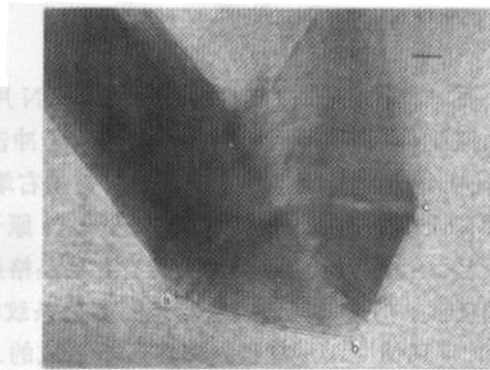


图 2 N_2^+ 轰击引起 BN 片多次弯折

标尺:2.6nm

在一些关于 BN 纳米结构的研究中,经常会看到上述所提到的“发夹状”终端结构.从系统能量极小化角度看,为消除末端的悬挂键而弯曲相连的 sp^2 平面可处于稳定状态.通常见到的有单层和多层两类发夹结构,而这些发夹结构物还经常通过范德瓦耳斯力排

列起来^[10],形成一种平面 BN 堆垛的片状晶体.但是,如在这里所看到的,具有不同角度的弯曲状 BN 晶体,却未见有论文报道.

一个典型的多次弯折 BN 片的 HRTEM 像如图 2 所示,可以看出此 BN 片经过弯折后形成了约 160° 弯曲(在 a, b 和 c 标示处分别约为 40°, 80° 和 40°). 所有弯折区各 BN 层的搭配情况与图 1 中给出的物体弯折相似,只是层-层之间的“局部离壳”现象不如前者明显.

图 3 中 BN 片弯折的情况却是另一番景象,约有 40 层的 BN 片发生了强烈的约 110° 弯折,在弯折区不仅有相当多的局部离壳现象,而且产生了层与层之间的杂乱搭配. 这些特点表明,造成这种弯折的冲击力相当强烈. 从弯折的特点也可以猜想,似乎在图中箭头所示处,此 BN 片受到了较强的冲压,结果除了在 a 处造成约 110° 弯折之外,还在 b 处留下约 30° 的反方向弯曲.

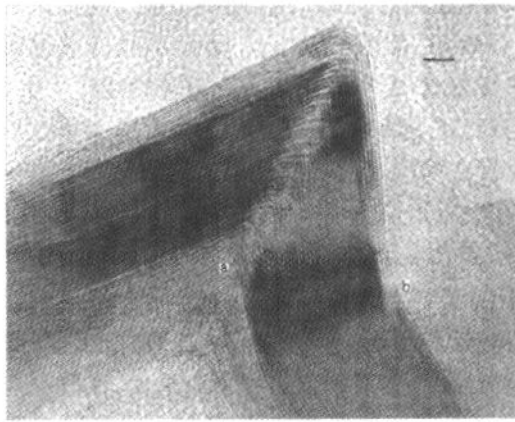


图 3 N_2^+ 轰击引起 BN 片的剧烈弯折
标尺: 2.6nm

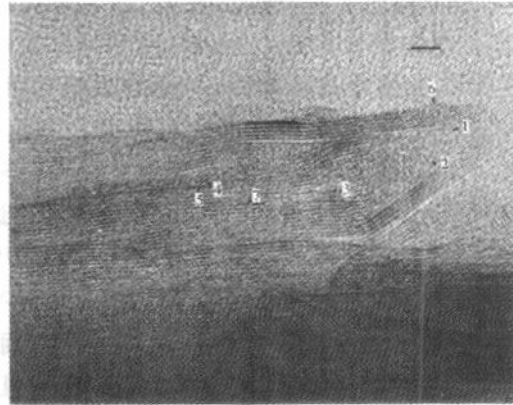


图 4 N_2^+ 轰击引起 BN 富勒烯等封闭笼状物的生成
标尺: 2.6nm

图 4 给出的 HRTEM 像,很可能是 BN 片在弯折结构形成后遭到离子再轰击的结果. 尤其在物体的靠右部分,可以看到因离子冲击而造成的损伤和溅射痕迹. 在遭受破坏的区域内,有几点是值得注意的: (1) 结构物右端模糊不清,晶格条纹线走向几乎难以辨认,显然离子轰击造成了晶格的破碎、B 和 N 原子的无序化,从而给结构的重组提供了可能性. (2) 在结构物的右上边缘,共有 5 层晶格条纹线,除了在右端部分已经消失以外,基本没有变异. 但是与其内边缘靠近的晶格条纹线却发生了很大的扭曲,形成了两处很大的空隙,这种情况很可能也是离子轰击造成的. (3) 在右端受损坏的三角形区域内,有一些黑色的圆环存在(明显者已用小箭头在图中编号标出). 我们认为,这是一些 BN 富勒烯 (fullerenes) 的投影像,它们是在离子轰击造成的合适环境中形成的. 第 3 号和 5 号箭头标出的圆型直径约为 0.58nm,与 $B_{16}N_{16}$ 相当. 外形与圆相近,看来相当与 [111] 方向的投影^[6]. 2 号箭头处近于菱形的物体平均尺寸约为 0.73nm,这恰与 $B_{28}N_{28}$ 相近,相当于 [110] 方向的投影. 至于和 5 号物相连的 4 号箭头指示的物体,大小仅有约 0.4nm,与 $B_{12}N_{12}$ 相尺寸极为符合^[6],这是一个由被 6 原子环分开的 4 原子环组成的最小 BN 富勒

烯. 人们认为它是 C_{60} 的相似物^[3]. 但是, 由于在我们用 N_2^+ 轰击 BN 样品的过程中, 有可能在离子轰击区形成富 N 原子条件, 因而是否会产生富 N 的 BN 富勒烯, 例如 B_nN_{n+4} ^[12] (如 $B_{12}N_{16}$, $B_{16}N_{20}$ ……) 就不得而知了, 因为 B_nN_n 和 B_nN_{n+4} 的尺寸差别很小, 在 TEM 测量误差范围之内无法进行鉴别. 但是这个问题应当成为下一步研究的目标之一. 图 4 中用箭头标出的 6 号物体, 虽然大部分被掩盖, 但依然可以看出它可能是一个俄罗斯套装玩偶 (Russian doll assembly) 状的笼型 BN. 从 HRTEM 像的尺寸估计, 内笼与 $B_{16}N_{16}$ 相近 (平均直径约 0.55nm), 外笼是 $B_{76}N_{76}$ 分子 (平均直径约 1.2nm), 笼间距离约为 0.33nm, 与 h-BN 基体 $d_{002} = 0.33$ 数值相当. 这种可以套成 $B_{16}N_{16} @ B_{76}N_{76}$ 的双壳 BN 洋葱 (onion) 为 8 面体结构, 层与层之间混层包装 (turbostratic fashion)^[6], 与层-层定向的碳洋葱系列 (icosahedral series) 的 $C_{60} @ C_{240} \dots @ C_{60n2}$ 不同^[13]. 另一个有趣的黑圈 (箭头 7 所示), 很可能是一个 $B_{208}N_{208}$ 富勒烯, 因为仔细推算其图像尺寸 (长约 2.1nm, 宽为 1.6nm) 与其在 [111] 方向的投影的尺寸相当吻合.

略加注意即可发现, 在图 4 中看到的 1—7 号 BN 结构不是座落在 BN 片的边缘, 就是分散在被离子束轰击损坏的区域之内. 这些特征可以说明, BN 富勒烯和 BN 洋葱的形成都和离子束轰击有关. 我们可以猜想, 原来已有的 (靶材料中原有的, 也可能是在离子轰击无定型 BN 时形成的) h-BN 片被 N_2^+ 离子轰击时, 可以通过其动量传递使 h-BN 网络中的 B 或 N 原子移位, 分子离子 (N_2^+) 在时间上的连续轰击和空间上的重复轰击, 以及轰击造成的局域升温都倾向于可以在局部表层中形成 BN 等离子微区, 从而形成 B_2N_2 和 B_3N_3 结构, 作为构筑 BN 富勒烯提供前体 (precursor) BN 团簇.

辐照引起弯折纳米结构 BN 的形成过程, 主要受到辐照诱发的热量和原子扩散的骤然增加制约. 这种热量引起的高达数千度 (K) 的温度, 可以使辐照微区的凝聚态结构的流动性显著增强, 形成高温高压区. 正如图 2 所给出的那样, BN (sp^2) 网络中存在的 sp^3 线缺陷^[14], 以及 N_2^+ 离子轰击产生的拓扑缺陷 (topological defects), 都可能由于压力的作用而引起 BN 片的弯折, 甚至是多次弯折. 至于弯折角度变化, 可能与外力作用的大小以及作用的位置和受作用物的环境有关. 有限的作用可使 BN 平面网络弯折, 并引起层与层之间的相对滑移. 当外力停止作用后, 可因缺陷能量的释放、键角的大小以及层与层间范德瓦耳斯力的辅助作用而使弯折角度固定下来, 从而形成了一种稳定的、令人感兴趣的弯曲结构.

4 结论

(1) 60keV N_2^+ 分子离子 (总剂量 1×10^{18} ions/cm²) 轰击 BN 固体表面, 形成了弯折的 BN 片和富勒烯, 其中包括 BN 洋葱.

(2) 我们推测, 多层 BN 片的弯折是由其六边形网络中线缺陷在压力冲击下形成的, 而 BN 的封闭结构为多层 BN 片遭受离子再破坏后的原子重构结果.

(3) 这方面的继续研究是必要的, 特别是关于弯折角度的多样性原因, 在 N_2^+ 轰击条件下是否会有 B_nN_{n+4} 封闭结构存在等等, 将是进一步探讨的课题.

参考文献 (References)

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brain S C et al. *Nature*, 1985, **318**:162—163
- 2 Iijima S. *Nature*, 1990, **354**:56—58
- 3 Jensen F, Tolfund H. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **201**:89—93
- 4 Rubio A, Corkill J L, Cohen M L. *Phys. Rev.*, 1994, **B49**:5081—5084
- 5 Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K et al. *A Zettl, Science*, 1995, **269**:966—967
- 6 Stéphan O, Bando Y, Loiseau A et al. *Appl. Phys.*, 1998, **A67**:107—111
- 7 YU D P, SUN X S, Lee C S et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**:1966—1968
- 8 Boulanger L, Andriot B, Cauchetier M et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **234**: 227—232
- 9 Golberg D, Babdo Y, Stéphan O et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**:2441—2443
- 10 Collazo-Davila C, Bengu E, Leslie C et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**:314—316
- 11 WANG Zhen-Xia, YANG Jin-Qing, WANG Wen-Min. *Acta Chimica Sinica*, 1999, **57**:383—388
(王震遐, 杨锦晴, 王玫瑰等. *化学学报*, 1999, **57**:383—388)
- 12 Fowler P W, Rogers K M, Seifert G et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**:359—367
- 13 Ru Q, Okamoto M, Kondo Y et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **259**:425—428
- 14 Hlura H, Ebbesen T W, Fujita J et al. *Nature*, 1994, **367**:148—151

Formation of Boron Nitride Nanostructures by Means of 60keV N_2^+ Ion Beam Bombardment

WANG Zhen-Xia¹ WANG Wen-Min¹ RUAN Mei-Ling

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

2(State Key Laboratory for High Performance Ceramics and Superfine Microstructure Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract The formation of bended BN nanostructures and small BN cage-like molecules, under N_2^+ ion-bombardment of BN samples, is reported. The analysis of high-resolution transmission electron microscopy indicates that bending the flat sp^2 layers with strain or lattices defects directly under the mechanical deformation forms these BN nanostructures. In addition, the cages in diameter range from about 0.4 to 1.8nm, closing to those of the $B_{12}N_{12}$, $B_{16}N_{16}$, and $B_{208}N_{208}$ octahedral, were observed. The origins of the bended BN sheets and small BN cages were discussed based on the viewpoint of beam-solid interaction.

Key words BN nanostructure, N_2^+ bombardment, TEM

Received 4 January 2000

* Supported by National Natural Science Foundation of China (19735004), Fundamental Research of The Chinese Academy of Sciences (952-J1-414), and project supported partly by the State Key Laboratory for High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics