

离子轰击产生湍层氮化硼*

王震遐¹ 王玟珉¹ 阮美玲² 许浔江¹

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超微结构国家重点开放实验室 上海 201800)

摘要 用高分辨率透射电子显微镜检查了 N_2^+ 离子轰击后的氮化硼样品, 发现在片状六方氮化硼 sp^2 层的弯折区, 有 0.35nm 晶面间距的湍层氮化硼形成. 虽然其形成机制尚不清楚, 但是基于束流-固体相互作用观点的讨论可能是了解湍层氮化硼结构生长过程的关键所在.

关键词 湍层氮化硼 离子轰击 透射电子显微镜

1 引言

由于 C_{60} 被发现^[1] 和随后关于石墨纳米结构(例如纳米管^[2]、纳米洋葱(onion)^[3]、纳米多面体^[4]等结构)研究的不断出现, 因而与石墨有相似结构的氮化硼研究也受到了人们的注意. 目前关于氮化硼(BN)的研究主要集中于纳米管的合成和形成机制的探索^[5-7], 对立方型结构(c-BN)虽然有所涉及^[8], 但极少对其它形式的结晶BN, 例如湍层氮化硼 t-BN(turbostratic boron nitride)纳米结构物给予关注^[9]. 在BN纳米结构合成研究中, 已经采用了诸如电弧放电^[5]、激光加热^[6]和电子辐照^[9]等常规方法, 但是离子束轰击产生BN纳米结构的研究, 尚未见到有关报道. 本文给出了关于用离子束轰击形成BN纳米结构系列研究的结果之一, 即: N_2^+ 离子轰击生成 t-BN 纳米结构的实验结果, 并对其形成过程进行了讨论.

2 实验

实验中使用的靶材料为商用BN固体, 由无定形BN粉和少量结晶体构成. 从大块BN材料加工成直径15mm, 厚约3mm的圆片, 表面机械抛光, 用丙酮和去离子水冲洗后装于靶架上进行离子轰击. 靶架与液氮冷指密接, 以保证在离子束轰击过程中靶片升温

1999-12-02 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、高性能陶瓷和超微结构国家重点开放实验室部分经费资助

1055-1059

不超过 40°C . 60keV N_2^+ 束由同位素分离器引入靶室, 通过 10mm 限流孔经准直后垂直轰击靶表面, 束流强度约 $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 总剂量高达 $1 \times 10^{18} \text{ ions}/\text{cm}^2$. 轰击过程中靶室真空度保持在 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

N_2^+ 束轰击使 BN 固体靶表面形成直径约 10mm 的浅黑色斑点, 刮下黑斑区表面层较松散部分, 碾细, 置于去离子水中超声处理约 10min , 液体略呈浅灰色, 取其表面悬浮物滴于透射电子显微镜 (TEM) 网状样品架上以便观察和分析. 在使用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) (JTEM-200CX 型, 加速电压为 200KV) 观察时, 除了获取所需要的纳米结构高分辨图像之外, 同时也进行电子衍射分析, 在必要时还进行倾角观察.

3 实验结果和讨论

在对 N_2^+ 束轰击样品的 HRTEM 分析过程中, 除看到了不少弯折成各种角度的多层 sp^2 平面组成的 BN 片, 以及从小到 $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, 大到 $\text{B}_{208}\text{N}_{208}$ 的各种 BN 富勒烯 (内容将另文发表) 之外, 还发现有 t-BN 纳米结构存在.

图 1 给出了一个 BN 结构的 HRTEM 像, 此物是由约 10 层 BN 网络平面经过 3 次弯折形成的. 向右端延伸的上下两部分 BN 片均由几乎没有缺陷的平直晶格条纹线组成. 条纹像间距均为 0.33nm , 证实这是一种由平行六边形 BN 网络平面堆叠而成的六方形氮化硼 (h-BN hexagonal boron nitride; 已知 h-BN 的 d_{002} 面间距等于 0.33nm ^[9]). 值得注意的是左端的弯折区, 特别是箭头所指处, 虽然这些地方的晶格条纹像都是由右面具有间距为 0.33nm 的晶格条纹延续而来, 但是测定表明, 它们的平均间距却为 0.35nm , 这与 t-BN 面间距 (d_{002}) 的数值相符合^[10]. 由此可见, 在 BN 片左端所有的弯曲部分, 都出现了湍层结构变化, 而且在曲率半径较大的晶格条纹线处似乎更为明显.

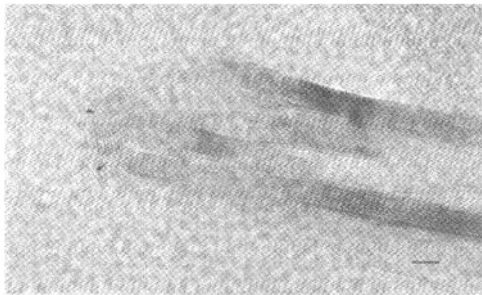


图 1 三处弯折的多层 BN 纳米片
右端弯曲处出现 t-BN 结构. 标尺: 2.6nm .

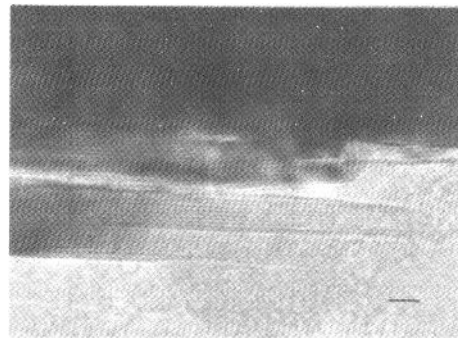


图 2 约 180° 弯折的 BN 纳米片
右端弯曲部分为 t-BN 结构, 左面的平直部分为 h-BN 结构. 标尺: 2.6nm .

图 2 中的 BN 纳米片结构是另一个典型的例子. HRTEM 像反映的物体粗看起来好像是一个 BN 纳米棒, 但实际上通过 TEM 样品双倾台把物体转动 40° ($+20^{\circ}$ 和 -20° 反向转动) 之后证实, 此物体为在右端产生了 180° 弯折的 BN 片, 图中的晶格条纹线是此弯折物体在垂直于电子束平面的投影. 情况与图 1 中所示的物体相似, 左端平行的晶格条纹

线之间的距离等于 0.33nm, 为 h-BN 结构. 但是在右端弯折部分的外边缘, 其晶格条纹线间距(平均)变为 0.35nm, 显然此处也出现了 t-BN 结构.

另一个颇为有趣的是右端形成多次弯折的 BN 片 HRTEM 像, 如图 3 所示. 左端的平直 BN 片由 11 层 sp^2 平面网络组成, 由图可以看出, 相应的 11 条晶格条纹线之间的间距均等于 0.33nm, 表明为 h-BN 结构. 但是, 在右端所有的弯曲部分(在图中用箭头指出), 其晶格条纹线, 即 sp^2 网络平面间距则均增大到 0.35nm.

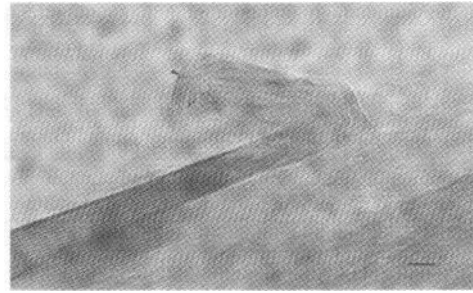


图 3 多次弯折的 h-BN 纳米片
箭头指出处转变成 t-BN 结构. 标尺: 2.6nm.

显然, 在这些部分的 BN 均由 h-BN 结构转变成 t-BN 结构.

类似的现象在我们的样品中还可以找到很多, 这些具有 h-BN 和 t-BN 混合结构的 BN 纳米片均有如下特点: BN 片的平直部分为 h-BN 结构, 多数情况下这些部分都是由几乎无缺陷的相互平行的平直晶格线组成, 间距为 0.33nm. 而在弯曲部分, 差不多全部都变为 t-BN 结构, 在颇大的曲率变化范围内(统计表明曲率半径在 0.4—3.3nm 之间), 晶格条纹线间距极接近于或大于 0.35nm, 换言之, 都形成了 t-BN 结构. t-BN 结构区的存在, 一般在晶格条纹线变成直线处终止, 此时, h-BN 结构代替 t-BN 结构.

这些结果的有趣之处不仅在于 BN 纳米片的混合结构, 即: 既有平直区的 h-BN 结构, 又有弯曲区的 t-BN 结构, 而且更在于具有 t-BN 结构的晶格条纹线弯曲度能跨越较大的范围. 应当指出, sp^2 网络平面的弯曲必然会影响到其电子结构, 因而弯曲处材料的物性将发生变化, 而且随着弯曲处曲率大小的变化而改变. 由此可以设想, 如果我们不但可以使 BN 纳米片弯曲, 而且还能够控制其弯曲程度, 则具有这种物性变化特点的材料应当是极其有趣的.

目前, 虽然离子束轰击形成 BN 混合结构的机制仍不清楚, 尚需进一步研究, 但是基于离子束与表面相互作用的一般特点, 对之进行讨论, 仍然是有益的.

N_2^+ 离子轰击 BN 靶生成 h-BN 和 t-BN 混合结构可能有彼此关联的两个过程: h-BN 结构的形成和 h-BN 向 t-BN 的转变过程.

(1) 研究表明, 数十 keV N_2^+ 离子在室温情况下的轰击(沿随机方向), 可以在靶表面层引起损伤积累^[11]. 换言之, 分子离子轰击时, 高密度原子注入和能量沉积的次碰撞级联重叠, 而使稳定损伤增强. 由于移位原子密度增加和高通量轰击 N_2^+ 离子在空间上的重叠性和时间上的连续性增大, 极有可能在某些地方形成 B 和 N(包括注入的 N)等离子微区, 其中甚至间杂着 BN 和 B_2N_2 成分. 显然, 在这些地方有可能通过“自组织”(self-organization)方式生成 BN 的 6-原子环网络, 并进而堆叠成多层 BN 片. 这些 BN 片和使用的原始 BN 样品中已包含的少量片状单晶 BN 一起, 都可能遭受到 N_2^+ 离子的再轰击.

(2) 对众多的 h-BN 纳米片局部 t-BN 化物体的 HRTEM 观察分析表明, t-BN 结构的形成多数是发生在 h-BN 被弯折的过程之中. 在图 1, 3 中的物体, 受到了较缓慢的多次弯折, 在所有弯曲处均为 t-BN 结构. 这种类型的弯折极可能是因局部受到外力冲击造成

的. 实际上, N_2^+ 的高密度注入和能量沉积所形成的等离子体微区是高温高压区, 就近的 h-BN 纳米片很可能受到来自这种微区的压力冲击, 从而产生局部弯折, 并发生 h-BN 向 t-BN 结构转变. 但是另一些物体, 如图 2 所给出的结构, 表明 BN 片经受了约 180° 弯折, 从而在一端形成了半圆形的 t-BN 结构. 这是一种多层“发夹”状结构, 其形成原因除了压力冲击作用之外, 更可能是通过原来的多层 BN 纳米片 sp^2 网络端部边缘悬挂键的消除(在离子轰击形成局部等离子区中)生成的^[11]. 实际上, C. Collazo-Davila 等^[8]的研究结果表明, 当发夹中间两层 BN 网络平面边缘弯曲相连形成半管状(直径约 0.33nm)结构后, 随之而来的上下相邻两层 BN 网络平面的相连(消除边缘悬挂键), 并不按照层-层间距为 0.33nm 的尺寸拷贝, 往往在连接生长时留下大于 0.33nm 距离, 从而极易形成 t-BN 状结构(多于两层的“发夹”生长依次类推).

4 结论

(1) 60keV N_2^+ 离子束轰击 BN 材料生成的弯曲纳米 BN 片, 平直部分为 h-BN 结构, 弯曲部分为 t-BN 结构.

(2) 形成 t-BN 结构部分的晶格条纹线, 曲率半径可以不同, 其变化范围约在 0.4—3.3nm 之间.

(3) 基于分子束与固体表面相互作用观点, 讨论了 t-BN 纳米结构的形成, 但是这种具有多样性结构的实际生长过程仍然是一个有趣的问题, 尚需进一步系统研究.

参考文献(References)

- 1 Kroto H W, Heath J R, Obrain S C et al. Nature, 1985, **318**:162
- 2 Iijima S. Nature, 1990, **347**:354
- 3 Ugarte D. Nature, 1992, **359**:707
- 4 Saito Y, Yoshikawa T, Inagaki M et al. Chem. Phys. Lett., 1993, **204**:277
- 5 Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K et al. Science, 1995, **269**:966
- 6 Golberg D, Bando Y, Eremets M et al. Appl. Phys. Lett., 1996, **69**:2045
- 7 Blase X, de Vita A, Charlier J C et al. Phys. Rev. Lett., 1998, **80**:1666
- 8 Collazo-Davila C, Bengu E, Leslie C et al. Appl. Phys. Lett., 1998, **72**:314
- 9 Horiuchi S, He L-L, Akaishi M et al. Appl. Phys., 1995, **34**:L1612
- 10 Thomas J Jr, Eweston N E, O'Connoor T E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**:4619
- 11 Titov A I, Kucheyev S O. Nucl. Instr. Meth., 1999, **B149**:129

Turbostractic Boron Nitride Produced by Ion Bombardment *

WANG ZhenXia¹ WANG WenMin¹ RUAN MeiLing² XU XunJiang¹

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 Fine structures appearing in boron nitride (BN) sample bombarded by N_2^+ ion (60keV) were examined by JEM-200cx high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) at 200kV accelerating voltage. In the curved region of plate-like h-BN crystal sp^2 sheets (spacing 0.33nm), it was observed that the t-BN structure with an average interplaner spacing of 0.35 nm was formed. Although the mechanism of formation of the t-BN structure is unclear, it appears that our discussion based on the viewpoint of beam-solid interaction may be critical in understanding the growth process of the t-BN structures.

Key words turbostractic boron nitride, ion bombardment, transmission electron microscopy

Received 2 December 1999

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