二维层状材料原位电子辐照研究

徐涛^{①②}, 尹奎波^{①②}, 孙立涛^{①②③*}

① 东南大学 FEI 纳微米中心, MEMS 教育部重点实验室, 南京 210096;

② 东南大学-蒙纳什大学苏州联合研究院先进材料与制造中心, 苏州 215123;

③ 东南大学-江南石墨烯研究院先进碳材料应用联合研发中心, 常州 213100

* 联系人, E-mail: slt@seu.edu.cn

2016-09-15 收稿, 2016-10-07 修回, 2016-10-09 接受, 2016-11-09 网络版发表

国家自然科学基金(51420105003, 61274114, 11327901, 61601116, 11674052)、国家杰出青年科学基金(11525415)和江苏省自然科学基金(BK2012024)资助

摘要 纳米结构的高精度可控加工是制约器件小型化发展的重要限制因素之一, 而基于透射电子显微镜的电子辐照有望在加工精度上推动纳米加工的进程. 透射电子显微镜中高能电子束不仅能用于原子结构成像, 还可用于原位辐照加工. 因此, 基于透射电子显微镜的电子辐照效应研究既有利于从原子尺度上探索材料在电子辐照作用下的结构稳定性及结构演变规律, 又有利于加深对电子辐照过程的理解, 为纳米结构的高精度可控加工提供理论依据和实验基础. 本文将简要介绍几种常见的电子辐照效应, 并综述近年来利用透射电子显微镜在石墨烯、氮化硼、过渡金属硫族化合物等二维层状材料原位辐照方面的研究进展, 为进一步研究二维材料结构稳定性和精准、可控加工低维纳米结构提供参考.

关键词 二维材料, 电子辐照, 透射电子显微镜, 结构演变, 纳米加工

随着尺寸微小化进程的不断加速, 电子器件的发展面临着制造瓶颈, 纳米甚至亚纳米精度的制造技术是实现和推动纳米器件构建的主要驱动力. 高能电子束在经历了数十年的发展之后已成为一种“自上而下”构筑纳米结构的重要手段. 以高能电子束替代可见光作为曝光光源发展起来的电子束曝光已将最小特征线宽延伸到 10 nm 以下. 此外, 高能电子束还可以通过与固体表面的相互作用实现材料表面性质调控和表面结构精细加工(溅射、焊接等). 然而, 大部分基于高能电子束的加工技术无法实现加工过程的动态观察和材料的结构分析. 电子显微镜技术(尤其是透射电子显微镜技术)的发展为这一问题提供了解决途径. 透射电子显微镜中的高能电子束既可以用于材料加工, 又可以用于原子尺度上材料结

构和元素成份分析. 这不仅有利于探索材料在电子辐照作用下的结构稳定性及结构演变规律, 还有利于加深对电子辐照过程的理解, 为纳米结构的精细加工提供理论依据和实验基础.

然而, 透射电子显微镜图像是三维结构在二维平面的投影, 复杂的空间结构信息在投影面内的叠加使透射电子显微镜图像复杂化, 这极大地增加了解析空间结构的难度. 相对而言, 二维层状材料(如石墨烯、氮化硼 BN)成像过程受此影响较小, 单层二维材料的电子显微镜图像能够较真实地反映原子的空间排列情况. 因此, 二维材料为研究电子辐照过程提供了理想的实验载体. 通过二维材料原位辐照研究, 一些结构演变机制相继被证实, 例如石墨烯可以通过碳-碳键的面内旋转实现六元环和非六元环结构的转

引用格式: 徐涛, 尹奎波, 孙立涛. 二维层状材料原位电子辐照研究. 科学通报, 2017, 62: 2919–2930

Xu T, Yin K B, Sun L T. *In-situ* study of electron irradiation on two-dimensional layered materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2919–2930, doi: 10.1360/N972016-01031

变^[1,2]. 此外, 在理解了电子辐照诱导的结构演变规律之后, 通过调节电子束的束斑尺寸、强度和能量等参数可以实现纳米结构的设计和精准加工^[3-6]. 新一代电子显微镜可以将电子束会聚成直径远小于1 nm的束斑, 甚至具备了单个原子操控的能力^[7,8].

透射电子显微镜已经成为研究材料结构稳定性和实现纳米甚至亚纳米精度结构加工不可或缺的工具之一^[9-12]. 本文将简要介绍几种常见的电子辐照效应并综述近年来利用透射电子显微镜在石墨烯、BN、过渡金属硫族化合物等二维材料原位辐照方面的研究进展, 为进一步研究二维材料结构稳定性和进行低维纳米结构精准、可控加工提供参考.

1 电子辐照效应

入射电子在穿透样品时不可避免地会与样品中的原子发生相互碰撞, 产生离位、溅射、局部加热、电荷积累和辐解等现象. 根据碰撞过程中能量及动量的转移情况, 电子辐照现象可以分为弹性碰撞效应和非弹性碰撞效应. 如果忽略原子核外电子对核的屏蔽作用, 入射电子与原子核、核外电子的碰撞可以视为2个独立的过程. 其中, 入射电子与原子核碰撞引起的离位和溅射现象统称为弹性碰撞效应, 入射电子与核外电子碰撞引起的现象则为非弹性碰撞效应. 在实际的辐照过程中, 弹性碰撞和非弹性碰撞效应同时存在, 哪一种效应占主导地位需视具体的材料而定. 通常, 导体材料的电子辐照现象主要由弹性碰撞主导, 而非导体材料主要受非弹性碰撞影响.

1.1 弹性碰撞效应

在弹性碰撞过程中, 入射电子会将部分能量转移给样品原子. 根据动能守恒和动量守恒定律可得到入射电子转移的能量 E_t 为

$$E_t = E_{\max} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1)$$

$$E_{\max} = \frac{2E_0(E_0 + 2mc^2)}{Mc^2}, \quad (2)$$

其中, 最大转移能 $E_{\max}$ 是发生正碰时转移的能量, 它与入射电子的能量 E_0 和样品原子质量 M 有关; θ 为弹性碰撞后入射电子的偏转角; m , c 分别是电子质量和真空光速. 现代透射电子显微镜加速电压通常为60~300 kV, $E_{\max}$ 通常在 $10^0 \sim 10^2$ eV量级.

对于晶体材料, 当 $E_{\max}$ 大于样品材料的离位阈能 E_d (即晶格点阵位置的束缚能)时, 样品原子可以脱离格点位置, 形成缺陷结构, 该现象称之为离位, 若离位发生在样品表面则称之为溅射. E_d 是材料的本征参数, 不仅和化学成分有关, 还和原子排列有关. 例如, 层状二硫化钼(MoS_2)中硫原子和钼原子的离位阈能分别为6和14 eV^[5]; 金刚石和石墨中碳原子的离位阈能分别为30~48和15~22 eV, 石墨中不同晶向的碳原子的离位阈能也大相径庭^[12]. 通常, E_d 可以采用密度泛函理论计算获取^[13], 表1为常见的几种二维材料的原子离位阈能的计算值. 此外, 样品表面原子的离位阈能也可以用相应原子的表面升华能进行估算^[14]. 由于样品表面原子的离位阈能明显低于体内原子的离位阈能, 电子辐照下表面原子的溅射现象更加明显. 前期的研究表明大部分物质在300 keV电子束辐照下均可能发生表面溅射^[15], 因此, 透射电子显微镜对大部分物质均有一定的加工能力.

1.2 非弹性碰撞效应

由于质量相当, 入射电子与核外电子的碰撞常伴随着动能的损失, 这种碰撞称为非弹性碰撞. 在非弹性碰撞过程中, 核外电子吸收能量后向外壳跃迁成为激发态电子或克服原子核束缚成为自由电子.

在半导体或绝缘体中, 价带电子激发跃迁至导带形成电子-空穴对. 由于导带中电子浓度低, 电子-空穴对复合的几率小, 激发形成的电子寿命在微秒量级, 远远大于晶格振动的时间周期(亚皮秒~皮秒量级). 在复合过程中, 晶格振动使电子波函数发生变化, 部分激发能转换成原子势能, 导致化学键不稳定甚至断裂. 化学键断裂通常会破坏晶体材料的短程有序, 导致局域非晶化; 化学键断裂还可能导致

表1 常见二维材料的离位阈能

Table 1 Displacement energy threshold for typical 2D materials

	石墨烯	BN		MoS ₂		WS ₂		MoSe ₂	
	C	B	N	Mo	S	W	S	Mo	Se
E_d (eV)	18~20	16	14	13.9	6.1	15.3	6.3	12.4	5.6

样品的辐照分解,该现象在有机物样品中尤其明显。

在电子-空穴对的复合过程中,电子还可以通过声子、X射线等不同形式释放出多余的能量。声子激发使样品局部温度升高,一般情况下,温度变化并不明显;但对于热传导系数极低的样品,该变化需要特别考虑。

此外,非弹性碰撞过程还可能激发产生二次电子、俄歇电子等次级电子。如果非弹性碰撞发生在样品表面,激发产生的次级电子很容易逸出表面,导致电荷积累。电荷积累不仅会对成像造成不良影响,还会造成样品的裂损。

2 原位电子辐照在二维材料中的研究进展

球差校正技术的成熟实现了石墨烯原子结构精准表征^[16],同时也推动了石墨烯在电子辐照作用下结构稳定性和结构演变规律的相关研究^[10]。这些研究有利于加深对辐照过程的认识,继而指导基于电子辐照的碳基材料结构加工。随后,二维材料电子辐照的研究对象延拓到BN^[17,18]、过渡金属硫族化合物^[19,20]等结构相对复杂的二维材料体系。不同于单质石墨烯,这些材料大多为化合物,不同元素原子离位需要的入射电子能量阈值相差很大,因此在特定能量的电子束辐照作用下化合物材料的结构演变具有明显的元素选择性^[18,19]。此外,这些材料大多为非导体材料,非弹性碰撞效应对其结构的影响不可忽略,因此电子辐照会产生更加丰富的现象。下面将分别介绍电子辐照在石墨烯、BN等几种典型二维材料体系中的研究进展。

2.1 石墨烯

石墨烯是碳原子在平面内周期性排列形成的二维晶体,是电和热的良导体,其辐照现象由弹性碰撞主导。鉴于石墨烯是构建石墨、碳纳米管等sp²杂化碳素材料的基本单元,碳原子离位阈能的计算早在碳纳米管的辐照研究时就已大量开展^[12]。计算发现石墨烯中碳原子的离位阈能为18~20 eV(表1),对应入射电子的能量阈值约为90~100 keV,这表明80 keV电子不足以将石墨烯中的碳原子撞离晶格点阵。然而,最近的实验表明80 keV电子辐照仍可以在石墨烯面内形成大量的结构缺陷^[10]。

一方面,C-C键可以在石墨烯片层内旋转,使近邻的4个碳六元环演变成2个七元环和2个五元环,从

而形成Stone-Wales(SW)缺陷(图1(a))。早期的计算结果表明,这一动力学过程需要越过的能量势垒为9~10 eV,而通过C-C键旋转从SW缺陷演变回六元环所需要越过的势垒仅为5 eV^[21],势垒高度均远小于80 keV电子传递给C原子的最大转移能(~16 eV),这意味着80 keV电子束辐照可以引起SW缺陷的形成和修复。大量的C-C键旋转还可以形成一些复杂的缺陷结构,如图1(b)所示的花状缺陷,该结构可以简单地视为6个C-C键旋转形成的封闭缺陷环。同样,在电子束辐照作用下,该缺陷环也可以通过C-C键旋转逐渐被修复。

另一方面,石墨烯样品表面总会或多或少地吸附有金属残留物或有机残留物,在电子束辐照作用下,残留物和石墨烯发生反应破坏碳原子的排列周期性,导致石墨烯局部原子结构发生变化。如图2(a)所示,在电子束辐照作用下,石墨烯在残留物位置附近形成纳米孔^[22]。纳米孔边缘的碳原子含有大量的不饱和悬挂键,其离位阈能急剧下降,20 keV电子束辐照便可以使纳米孔迅速长大^[22]。然而,这种电子束辐照诱导吸附物辅助的化学刻蚀机制仍有待进一步探究和验证。此外,作为吸附残留物的衬底,石墨烯为吸附物在电子束辐照作用下的结构演变提供了观察平台。Chuvilin等人^[23]观察了石墨烯表面吸附的纳米片在80 keV电子束辐照作用下相变形成富勒烯的过程。如图2(b)所示,电子束辐照首先在纳米片边缘形成五元环,致使纳米片向内弯曲形成碗状结构,随后碗状结构的开放边缘逐渐缝合形成封闭的富勒球。同样,电子束辐照残留物也可以在石墨烯表面形成小面积少层金属、氧化物、硫化物薄片^[24-27]。Zhao等人^[24]观察了石墨烯纳米孔中单层铁薄片的形成及演变过程。石墨烯表面残留的铁团簇在电子束辐照下移动,并在遇到纳米孔后展开成原子厚度的薄片(图2(c))。值得注意的是,铁原子仍呈现出正方排列,但应力致使晶格常数明显变大^[24]。

当电子束能量>100 keV时,弹性碰撞可导致石墨烯中碳原子离位形成空位;碳空位迁移、聚集导致石墨烯样品非晶化^[28]。早期的研究表明热处理能够加速缺陷结构的迁移和重构,减缓辐照对碳基材料结构的影响^[12]。因此,通过调节样品温度、电子束剂量等参数可以实现纳米结构的可控加工(图3(a))。例如,利用会聚电子束辐照可以在石墨烯上雕刻纳米孔(图3(b)),后续热处理可以实现对纳米孔孔径^[3]及

图 1 (网络版彩色)80 keV电子束辐照作用下石墨烯的结构演变. (a) C-C键面内旋转 90°形成SW缺陷的过程示意图^[10]; (b) 缺陷环通过多次C-C键旋转逐渐修复的过程, 标尺为 1 nm^[2]

Figure 1 (Color online) Structure evolution of graphene under 80 keV electron irradiation. (a) Atomic models showing the formation of a SW defect by in-plane rotation of C-C bond^[10]. (b) A sequence of micrographs showing the disappearance of a flower defect by C-C bond rotation. Scale bar is 1 nm^[2]

边缘结构^[31]的调控. 本课题组^[3]前期研究发现热激励引起的表面自由能减小驱动纳米孔孔径演变, 且演变方向取决于石墨烯纳米孔的初始孔径同石墨烯薄膜厚度的比值关系. 当纳米孔初始孔径大于薄膜厚度时, 纳米孔在热激励作用下趋于扩大; 反之, 纳米孔趋向于缩小.

通过控制辐照的区域可以在石墨烯上雕刻出多个纳米孔, 在毗邻的纳米孔之间会形成纳米带, 如图3(c)所示. 由于纳米孔边缘碳原子极易被碰撞离位, 电子辐照致使纳米孔孔径不断变大, 纳米带宽度不断变窄, 最终形成碳原子链^[29]. Cretu等人^[32]借助原位电学测试系统进一步测量了碳原子链的电学特性, 发现其电导远小于预期, 并结合第一性原理计算认为应力是造成上述偏差的重要原因. 同样, 在电子束辐照作用下, 双层石墨烯的边缘原子通过层间键连

形成稳定的封闭边缘结构, 因此电子束辐照双层石墨烯可以制备出单壁碳纳米管, 如图3(d)所示^[30].

显而易见, 电子束辐照已经成为“自上而下”加工碳纳米结构不可或缺的手段. 然而电子束辐照还产生一种与“碳原子损耗”现象相反的效应, 即碳沉积. 事实上, 辐照刻蚀和辐照沉积效应同时存在, 且在不同的电子束束流密度区间占主导地位^[4]. 本课题组^[4]的前期研究表明, 当束流密度大于临界束流密度时, 刻蚀作用更加明显; 反之, 沉积效应更加显著. 此外, 适当的辐照及热处理可以改善碳沉积物的晶体性能^[33-35], 为碳纳米结构的构建提供了调控方法.

2.2 氮化硼

层状氮化硼和石墨烯有相似的晶体结构, 区别在于氮化硼由硼、氮2种原子交替排列形成, 而石墨

图2 (网络版彩色)表面吸附物辅助的结构演变. (a) 辐照诱导吸附物与石墨烯反应并在吸附物位置形成纳米孔^[22]; (b) 辐照诱导石墨烯碎片相变形成富勒烯^[23]; (c) 辐照诱导铁原子扩散并在石墨烯纳米孔中形成单原子厚铁膜^[24]

Figure 2 (Color online) Contamination-assisted structural evolution under electron irradiation. (a) Formation of extended holes at contamination sites by electron irradiation-induced chemical etching^[22]. (b) Experimental images and atomic models of fullerene formation directly from a small graphene flake^[23]. (c) Formation of suspended single-atom Fe layer from Fe cluster in graphene nanopore^[24]

烯仅由碳原子组成. 如表1所示, 硼原子和氮原子的离位阈能分别为16和14 eV, 对应的人射电子能量阈值分别为74和84 keV, 因此, 采用80 keV电子束辐照氮化硼能够选择性离位形成大量硼空位^[17,18]. 值得注意的是, 120 keV电子束辐照氮化硼同样倾向于形成硼空位^[17], 这与弹性碰撞模型预期相悖, 表明非弹性碰撞对氮化硼的结构演变也有重要影响.

不同于石墨烯, BN在电子辐照作用下并没有观察到B-N键面内旋转导致的结构演变. B-N键旋转必然形成N-N键及B-B键; 而密度泛函计算结果认为氮化硼体系一般不会出现N-N键及B-B键. 最近, Gibb等人^[36]观察发现化学气相沉积方法制备的氮化硼中存在由五、七元环构成的晶界, 并发现了五、七元环的迁移现象. Cretu等人^[37]在1000℃及60 keV电子辐照下观察到了含N-N键及B-B键的四、八元环的形成过程, 并发现四、八元环在高温及电子束辐照作用下能够沿着扶手椅方向滑移. 然而, 这些缺陷结构的形成及演变机理仍不清晰, 有待进一步探究.

硼空位的形成使其近邻的3个氮原子均出现了不饱和键, 此时, 氮原子离位需要越过的势垒明显降

低, 80 keV电子束辐照足以使硼空位演变形成三角形缺陷. 事实上, 硼空位也可以被认为是最小的三角形缺陷(图4). 尽管有报道称在少层氮化硼上观察到了六边形缺陷结构^[38], 但在单层氮化硼上观察发现的辐照形成的缺陷几乎全是三角状或类三角状. 这也间接说明边缘处硼、氮原子的离位阈能存在差异. 实验观察和理论计算结果均表明边缘处氮原子较硼原子更加稳定^[17,18], 因此辐照形成的三角状缺陷边缘是以氮原子为末端的锯齿状(N-terminated zigzag)结构(图4(b)).

同样, 大剂量电子束辐照使三角状、六边形孔洞变大, 对应孔洞之间的纳米带不断变窄, 最终形成了原子链^[39]. Cretu等人^[39]率先观察了该演变过程(图5(a)), 并结合密度泛函计算和实验、模拟图像对比(图5(b), (c))认为形成的原子链是由硼原子和氮原子交替排列形成的氮化硼原子链. 显然, 氮化硼片层表面形成的原子链较悬空的原子链更加稳定. 同样, 电子辐照双层氮化硼可以形成单壁氮化硼管状结构.

此外, 电子辐照还可以实现对BN体系的均匀掺杂. Wei等人^[40]采用300 keV电子束辐照石蜡和BN实

图 3 (网络版彩色)基于电子束辐照石墨烯的纳米结构加工. (a) 电子束辐照加工的原理示意图; (b) 石墨烯纳米孔; (c) 碳原子链的形成过程^[29]; (d) 单壁碳纳米管的形成过程^[30]

Figure 3 (Color online) Fabrication of nanostructures by electron irradiation on graphene. (a) Schematic diagram of nanofabrication based on electron beam irradiation. (b) Graphene nanopore. (c) Carbon chain derived from monolayer graphene^[29]. (d) Formation of single-walled carbon nanotube by electron beam tailoring graphene bilayer^[30]

图 4 (网络版彩色)80 keV电子束辐照氮化硼形成大量硼空位及三角形缺陷. (a) 硼空位及三角形缺陷的透射电子显微镜(TEM)图像. (b) 硼空位及三角形缺陷的原子结构模型. (c) 基于模型(b)的TEM模拟图像

Figure 4 (Color online) Formation of B vacancies and triangle-shaped defects under 80 keV electron irradiation. (a) Experimental TEM image. Atomic model (b) and corresponding simulated TEM image (c)

现了碳替位掺杂. 一方面, 电子束诱导石蜡分解形成游离碳原子; 另一方面当氮原子和硼原子被碰撞离

位形成空位后, 空位被游离碳迅速占据. 值得注意的是, 通过控制掺杂程度, 绝缘的BN被逐渐改性成导

图5 (网络版彩色)氮化硼原子链. (a) 650°C, AA'堆垛双层氮化硼在辐照作用下形成原子链的TEM图像序列; (b) 数字图像处理后的TEM图像表明氮化硼链中原子的平均距离约0.25 nm; (c) 氮化硼原子链的TEM模拟图像^[39]

Figure 5 (Color online) Boron nitride atomic chain. (a) Image series illustrating the formation of suspended atomic chains in bilayer h-BN at 650°C. (b) Processed image displaying several atoms separated by an average distance of 0.25 nm along the direction of the chain. (c) Simulated BN chain by multislice method^[39]

电的BCN. 由此可见, 电子束辐照诱导的掺杂提供了一种调控材料性质及制备异质结构的技术路径.

2.3 过渡金属硫族化合物

过渡金属硫族化合物(主要是过渡金属二硫化物 MX_2)是另一类被广泛关注的二维材料. MX_2 具有典型的三明治结构, 即在2个X层之间夹着1个过渡金属M层, 每个M原子与近邻的6个X原子以配位共价键结合且位于X原子构成的三菱柱或八面体中心, 因此 MX_2 含有2种典型的结构相. 以 MoS_2 为例, 当Mo原子位于S原子构成的三菱柱中心, 为半导体性的2H相; 当Mo原子位于八面体中心时, 为金属性的1T相. Lin等人^[41]研究发现60 kV电子束辐照能够诱使两相相互转变, 且认为辐照导致的负电荷积累是引起2H到1T相变的重要原因; 并进一步发现通过控制电子辐照可以实现局部区域的可控相变, 为纳米器件的构筑提供了有效途径.

虽然计算结果表明, MoS_2 中S被碰撞离位需要的人射电子能量阈值稍大于80 keV, 但是考虑到晶格振动对能量传递的影响, 80 keV电子束辐照也能产生大量的硫空位(图6(a)), 且硫空位极易与其他游离原子复合^[19]. 本课题组^[42]统计发现在电流密度为3 A/cm²的80 keV电子束辐照下, 硫空位的产生率高达

$5.6 \times 10^{10}/(\text{cm}^2 \text{ s})$, 和弹性碰撞模型的预测值吻合. 辐照过程中硫空位不仅发生数目的增加还发生位置的变化, 这主要是因为硫空位面内迁移需要克服的能量势垒较低^[20]. 值得注意的是, 60 keV电子束辐照也能产生大量硫空位, 表明非弹性碰撞对 MoS_2 的结构损伤也产生重要的影响^[44].

在持续电子束辐照作用下, 硫空位不断迁移聚集形成线缺陷等复杂结构, 如图6(b)所示. 线缺陷存在多种可能的空间构型, Komsa等人^[20]通过第一性原理计算了不同构型的缺陷形成能, 并认为当硫空位的数目超过8时趋向于形成图6(c)中DV model 3所示的线缺陷结构. Wang等人^[45]进一步分析发现这种由硫空位沿锯齿边形成的线缺陷致使周边晶格收缩; 通过密度泛函理论计算发现线缺陷结构的带隙随缺陷宽度增加而减小; 最后提出通过控制辐照实现“自上而下”构建面内异质结构甚至纳米器件的可行性. Lin等人^[43]研究发现硒空位聚集也致使周边晶格收缩并引起局部结构不稳定, 随后钼原子离位释放应力引起局部重构形成60°大角晶界(图6(d)).

同样, 电子束辐照可以在 MoS_2 上形成纳米孔, 在毗邻的纳米孔之间形成纳米带, 如图7(a)所示. 本课题组^[5]研究发现纳米带在辐照作用下不断变窄, 并在宽度减小至0.35 nm后持续数分钟直至断裂. 辐照形成的准一维结构表现出良好晶体结构特性且不同于 MoS_2 , 本课题组^[5]结合密度泛函计算、TEM成像模拟等方法分析认为断裂前的纳米带是半导体性的 Mo_5S_4 (图7(b)), 且极易在电子辐照作用下自发形成.

Lin等人^[44]利用相似的辐照方法获得了相同的准一维纳米结构, 但对该结构的原子模型提出了不同观点. 他们认为辐照形成的准一维结构是金属性的MoS纳米线(图7(c)), 并通过原位电学测量实验论证了纳米线的电学性质. 他们还发现这种电子束辐照的技术路径同样适用于MoSe, WS, WSe等其他过渡金属硫化物纳米线的可控加工^[43], 也适用于复杂准一维纳米结构体系的构筑(图7(d))和 $\text{MoS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}$ 等准一维合金体系的加工^[46].

此外, 如前文所述, MoS_2 中S原子比Mo原子更容易发生离位, 因此Mo原子容易在纳米孔边缘富集及重构^[5]. Koh等人^[47]认为重构形成的边缘结构同辐照形成的纳米线结构相同; Ryu等人^[48]则认为重构后的边缘为Mo. 显然, 不同课题组对边缘结构的认识仍存在着较大的差异, 有待进一步深化.

图6 (网络版彩色)二硫化钼在电子辐照下的结构演变. (a) 硫空位的高分辨TEM图像及原子结构示意图^[42]; (b) 硫空位迁移、聚集成线缺陷等复杂结构^[42]; (c) 不同线缺陷模型的形成能^[20]; (d) 辐照诱导的大角晶界的形成过程, 标尺为 0.5 nm^[43]

Figure 6 (Color online) Structural evolution of monolayer MoS₂ under electron irradiation. (a) Atomic structure and high-resolution TEM image of S vacancy^[42]. (b) S vacancies diffuse, agglomerate then form an extended line defect (highlighted by dotted line)^[42]. (c) Formation energies for all possible line defect models^[20]. (d) Sequential images of the nucleation of the inversion domain, scale bars are 0.5 nm^[43]

2.4 其他二维材料

除上述二维材料外, 基于透射电子显微镜的电子辐照现象研究还可以延展到其他二维材料体系. 例如, Kaiser课题组^[49]和Novoselov课题组^[50]分别利

用原位辐照研究了石墨烯和MoS₂堆垛形成的二维异质体系在辐照作用下的结构稳定性; Masih Das等人^[51]利用区域选择性辐照加工形成黑磷纳米带并研究了纳米带的边缘结构.

图7 (网络版彩色)电子束辐照单层过渡金属硫族化合物形成准一维纳米结构。(a) 单层二硫化钼在辐照作用下形成超窄纳米带的TEM图像序列, 标尺为1 nm^[5]; (b) Mo₅S₄纳米带的原子结构模型及基于该模型的TEM模拟图像^[5]; (c) MX纳米线的原子结构模型^[43]; (d) 通过控制电子束辐照的区域可以实现复杂一维结构体系的构筑, 标尺为0.5 nm^[46]

Figure 7 (Color online) Quasi-one dimensional structures derived from transition metal dichalcogenides under electron irradiation. (a) Image series of the formation for a suspended sub-nanometer ribbon, scale bars are 1 nm^[5]. (b) Atomic model of Mo₅S₄ nanoribbon^[5]. (c) Atomic structural model of MX nanowires^[43]. (d) Structural flexibility of MoSe nanowires, scale bars are 0.5 nm^[46]

3 结语与展望

基于透射电子显微镜的电子辐照已经发展成为一种制备和加工纳米结构的重要技术路径, 有望推动纳米加工技术研究的进程。伴随着球差校正技术的成熟和推广, 在石墨烯、氮化硼、过渡金属硫族化合物等二维材料原位辐照实验方面取得了一系列成果, 不仅阐明了多种结构演变机制, 还提出了基于电子辐照实现纳米带、纳米线、纳米管等结构加工的可行性, 极大地提升了高能电子束辐照加工的应用价值。尽管如此, 二维材料电子辐照研究还存在很大的发展空间。一方面, 截至目前, 二维材料辐照现象的研究主要集中在石墨烯、BN和过渡金属硫族化合物等体系, 其他二维材料的研究还较少; 同时相关研究也主要集中在弹性碰撞对材料结构的影响, 有意识地弱化了非弹性碰撞对材料结构损伤的作用。另一

方面, 尽管目前的研究阐明了纳米精度结构加工的可行性, 但是在结构控制、加工效率等方面有待进一步加强。二维材料原位辐照相关研究除了丰富研究对象之外, 还可以从以下几个方面深入发展: (1) 深化对电子辐照过程的认识。综合考虑弹性碰撞和非弹性碰撞对材料结构和性能的影响, 建立更加全面的电子辐照过程模型, 提取不同效应的内在联系, 为低维纳米结构的可控加工提供理论依据和实验基础。(2) 发展更加精确、可控的辐照加工技术。一方面, 优化电子显微镜光路系统并借助计算机自动控制实现图形化可控加工; 另一方面, 借助热、电等外场作用实现对加工过程的有效调控, 进而精确加工出符合需求的结构单元。(3) 建立辐照加工与原位性能测量一体化研究平台。集成多种原位测量技术, 从实验上建立低维纳米结构的微观结构与性能的关联, 继而推动和指导纳米器件的设计和构建。

参考文献

- Robertson A W, Allen C S, Wu Y A, et al. Spatial control of defect creation in graphene at the nanoscale. Nat Commun, 2012, 3: 1144

- 2 Kurasch S, Kotakoski J, Lehtinen O, et al. Atom-by-atom observation of grain boundary migration in graphene. *Nano Lett*, 2012, 12: 3168–3173
- 3 Xu T, Yin K, Xie X, et al. Size-dependent evolution of graphene nanopores under thermal excitation. *Small*, 2012, 8: 3422–3426
- 4 Xu T, Xie X, Yin K, et al. Controllable atomic-scale sculpting and deposition of carbon nanostructures on graphene. *Small*, 2014, 10: 1724–1728
- 5 Liu X, Xu T, Wu X, et al. Top-down fabrication of sub-nanometre semiconducting nanoribbons derived from molybdenum disulfide sheets. *Nat Commun*, 2013, 4: 1776
- 6 Gonzalez-Martinez I G, Bachmatiuk A, Bezugly V, et al. Electron-beam induced synthesis of nanostructures: A review. *Nanoscale*, 2016, 8: 11340–11362
- 7 Rodríguez-Manzo J A, Cretu O, Banhart F. Trapping of metal atoms in vacancies of carbon nanotubes and graphene. *ACS Nano*, 2010, 4: 3422–3428
- 8 Rodríguez-Manzo J A, Banhart F. Creation of individual vacancies in carbon nanotubes by using an electron beam of 1 Å diameter. *Nano Lett*, 2009, 9: 2285–2289
- 9 Xu T, Sun L. Dynamic *in situ* experimentation on nanomaterials at the atomic scale. *Small*, 2015, 11: 3247–3262
- 10 Sun L, Banhart F, Warner J. Two-dimensional materials under electron irradiation. *MRS Bull*, 2015, 40: 29–37
- 11 Shen Y, Sun L. Setting up a nanolab inside a transmission electron microscope for two-dimensional materials research. *J Mater Res*, 2015, 30: 3153–3176
- 12 Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Rep Prog Phys*, 1999, 62: 1181–1221
- 13 Krasheninnikov A V, Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *J Appl Phys*, 2010, 107: 071301
- 14 Egerton R F, McLeod R, Wang F, et al. Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM. *Ultramicroscopy*, 2010, 110: 991–997
- 15 Egerton R F, Li P, Malac M. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, 2004, 35: 399–409
- 16 Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446: 60–63
- 17 Jin C, Lin F, Suenaga K, et al. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 195505
- 18 Meyer J C, Chuvilin A, Algara-Siller G, et al. Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes. *Nano Lett*, 2009, 9: 2683–2689
- 19 Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: Defect production and doping. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 035503
- 20 Komsa H P, Kurasch S, Lehtinen O, et al. From point to extended defects in two-dimensional MoS₂: Evolution of atomic structure under electron irradiation. *Phys Rev B*, 2013, 88: 035301
- 21 Li L, Reich S, Robertson J. Defect energies of graphite: Density-functional calculations. *Phys Rev B*, 2005, 72: 184109
- 22 Meyer J C, Eder F, Kurasch S, et al. Accurate measurement of electron beam induced displacement cross sections for single-layer graphene. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 196102
- 23 Chuvilin A, Kaiser U, Bichoutskaia E, et al. Direct transformation of graphene to fullerene. *Nat Chem*, 2010, 2: 450–453
- 24 Zhao J, Deng Q, Bachmatiuk A, et al. Free-standing single-atom-thick iron membranes suspended in graphene pores. *Science*, 2014, 343: 1228–1232
- 25 Quang H T, Bachmatiuk A, Dianat A, et al. *In situ* observations of free-standing graphene-like mono- and bilayer ZnO membranes. *ACS Nano*, 2015, 9: 11408–11413
- 26 Ta H Q, Bachmatiuk A, Warner J H, et al. Electron-driven metal oxide effusion and graphene gasification at room temperature. *ACS Nano*, 2016, 10: 6323–6330
- 27 Romdhane F B, Cretu O, Debbichi L, et al. Quasi-2D Cu₂S crystals on graphene: *In situ* growth and *ab initio* calculations. *Small*, 2015, 11: 1253–1257
- 28 Eder F R, Kotakoski J, Kaiser U, et al. A journey from order to disorder — Atom by atom transformation from graphene to a 2D carbon glass. *Sci Rep*, 2014, 4: 4060
- 29 Jin C, Lan H, Peng L, et al. Deriving carbon atomic chains from graphene. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 205501
- 30 Algara-Siller G, Santana A, Onions R, et al. Electron-beam engineering of single-walled carbon nanotubes from bilayer graphene. *Carbon*, 2013, 65: 80–86
- 31 He K, Robertson A W, Fan Y, et al. Temperature dependence of the reconstruction of zigzag edges in graphene. *ACS Nano*, 2015, 9: 4786–4795

- 32 Cretu O, Botello-Mendez A R, Janowska I, et al. Electrical transport measured in atomic carbon chains. *Nano Lett*, 2013, 13: 3487–3493
- 33 Börrnert F, Avdoshenko S M, Bachmatiuk A, et al. Amorphous carbon under 80 kV electron irradiation: A means to make or break graphene. *Adv Mater*, 2012, 24: 5630–5635
- 34 He L, Xu T, Sun J, et al. Investment casting of carbon tubular structures. *Carbon*, 2012, 50: 2845–2852
- 35 He K, Robertson A W, Gong C, et al. Controlled formation of closed-edge nanopores in graphene. *Nanoscale*, 2015, 7: 11602–11610
- 36 Gibb A L, Alem N, Chen J H, et al. Atomic resolution imaging of grain boundary defects in monolayer chemical vapor deposition-grown hexagonal boron nitride. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6758–6761
- 37 Cretu O, Lin Y C, Suenaga K. Evidence for active atomic defects in monolayer hexagonal boron nitride: A new mechanism of plasticity in two-dimensional materials. *Nano Lett*, 2014, 14: 1064–1068
- 38 Warner J H, Rummeli M H, Bachmatiuk A, et al. Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation. *ACS Nano*, 2010, 4: 1299–1304
- 39 Cretu O, Komsa H P, Lehtinen O, et al. Experimental observation of boron nitride chains. *ACS Nano*, 2014, 8: 11950–11957
- 40 Wei X, Wang M S, Bando Y, et al. Electron-beam-induced substitutional carbon doping of boron nitride nanosheets, nanoribbons, and nanotubes. *ACS Nano*, 2011, 5: 2916–2922
- 41 Lin Y C, Dumcenco D O, Huang Y S, et al. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS_2 . *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 391–396
- 42 Qiu H, Xu T, Wang Z, et al. Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide. *Nat Commun*, 2013, 4: 2642
- 43 Lin J, Pantelides S T, Zhou W. Vacancy-induced formation and growth of inversion domains in transition-metal dichalcogenide monolayer. *ACS Nano*, 2015, 9: 5189–5197
- 44 Lin J, Cretu O, Zhou W, et al. Flexible metallic nanowires with self-adaptive contacts to semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 436–442
- 45 Wang S, Lee G D, Lee S, et al. Detailed atomic reconstruction of extended line defects in monolayer MoS_2 . *ACS Nano*, 2016, 10: 5419–5430
- 46 Lin J, Zhang Y, Zhou W, et al. Structural flexibility and alloying in ultrathin transition-metal chalcogenide nanowires. *ACS Nano*, 2016, 10: 2782–2790
- 47 Koh A L, Wang S, Ataca C, et al. Torsional deformations in subnanometer MoS interconnecting wires. *Nano Lett*, 2016, 16: 1210–1217
- 48 Ryu G H, Lee J, Kim N Y, et al. Line-defect mediated formation of hole and Mo clusters in monolayer molybdenum disulfide. *2D Mater*, 2016, 3: 014002
- 49 Zan R, Ramasse Q M, Jalil R, et al. Control of radiation damage in MoS_2 by graphene encapsulation. *ACS Nano*, 2013, 7: 10167–10174
- 50 Algara-Siller G, Kurasch S, Sedighi M, et al. The pristine atomic structure of MoS_2 monolayer protected from electron radiation damage by graphene. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 203107
- 51 Masih Das P, Danda G, Cupo A, et al. Controlled sculpture of black phosphorus nanoribbons. *ACS Nano*, 2016, 10: 5687–5695

Summary for “二维层状材料原位电子辐照研究”

In-situ study of electron irradiation on two-dimensional layered materials

XU Tao^{1,2}, YIN KuiBo^{1,2} & SUN LiTao^{1,2,3*}¹ SEU-FEI Nano-Pico Center, Key Laboratory of MEMS of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China;² Center for Advanced Materials and Manufacture, Joint Research Institute of Southeast University and Monash University, Suzhou 215123, China;³ Center for Advanced Carbon Materials, Southeast University and Jiangnan Graphene Research Institute, Changzhou 213100, China

* Corresponding author, E-mail: slt@seu.edu.cn

High precision fabrication of nanostructure is a primary limiting factor to devices miniaturization. Electron beam is expected to promote the process on the accuracy of fabrication. For instance, electron beam lithography has been developed to replace optical lithography to transfer patterns and has produced line width on the order of 10 nm or smaller. Furthermore, electrons can directly interact with the sample to cause changes in structure and properties, which is expected to be used for fabrication of specialized nanostructures with nanometer even sub-nanometer precision.

Transmission electron microscopy (TEM) has become an indispensable tool for the study of the interaction between energetic electrons and sample. A large number of experimental studies have been carried out inside TEM where electron beam can not only be used for atomic resolution imaging but also for irradiation. These studies are conducive to understanding phenomena induced by irradiation in essence, which are the theoretical and experimental basis for controllable manipulation via electron irradiation. However, TEM images are parallel projections of three-dimensional (3D) structures onto the image plane, which tremendously increases the difficulty of atomic-structure analysis.

Two-dimensional (2D) layered materials (graphene, hexagon boron nitride, transition metal dichalcogenides and so on) emerged and boomed in the past decade, which provide ideal systems to study electron irradiation effects on matter. As mono- or bi-atomic sheets, their atomic structures are accessible to image directly with atomic resolution in the advent of spherical aberration corrected TEM. The lateral resolution in TEM image, which is smaller than the bond length, leaves almost no room for uncertain interpretation. Meanwhile, the reconstruction of the lattice occurs in the 2D plane can be seen without any projection artifacts. Besides, structural changes, as they are generated under irradiation with energetic electrons, can be monitored in real time. On this basis, novel mechanisms of lattice reconstruction, which did not appear in other materials, have been discovered, such as transformations between hexagons and pentagon-heptagon pairs by in-plane 90° rotation of C–C bonds in graphene sheet.

In addition to a detailed understanding of radiation-induced structure evolution and their influence on the properties of 2D sheet, the design of new structures has become feasible. Especially, electron beams inside modern TEM can be focused onto spots less than 1 Å, which allows use of the beam as tweezers to manipulate materials even at the single atom level. In this way, sub-nanometer quasi one dimensional structures, such as nanowires, nanoribbons, nanotubes and atomic chains, have been fabricated in 2D nanosystems. Sub-5 nm nanopores can also be sculpted in 2D sheets, which is particularly suitable for chemical and biological molecule detection. Besides, 2D materials can serve as substrates to study radiation-induced structural evolution of substance on their surface.

This review gives a brief summary of our current knowledge about electron irradiation in the aspect of elastic scattering and inelastic scattering, and a summary of the most recent experimental results on *in situ* irradiation in 2D layered material systems, including atomic structural evolution under electron irradiation and controllable fabrication of nanostructures by TEM.

2D material, electron irradiation, transmission electron microscope, structural evolution, nanofabrication

doi: 10.1360/N972016-01031