硼氮纳米管的超快动力学研究和高时空分辨电镜研发取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/7415.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

低维纳米材料中受激电子诱导的结构演变研究，揭示了电-声子相互作用过程的特征时间尺度。作为典型的管状一维材料，硼氮纳米管（BNNT）具有卓越的热力学性能、化学稳定性和生物兼容性而受到广泛关注。超快结构动力学分析可以揭示其中的重要物理特性以及蕴含的物理机制，为发展新型纳米光电子器件提供重要物理信息。值得注意的是，尽管硼氮纳米管具有与碳纳米管相似的一维管状结构，但它却是一种绝缘性优异的宽禁带半导体。深入理解硼氮纳米管结构动力学和激光诱导电子结构变化，对设计和优化基于硼氮材料体系的低维半导体超快功能器件有着重要指导意义。

目前超快动力学的研究主要借助于泵浦-探测（pump-probe）技术。超快透射电子显微镜（UTEM）、超快电子衍射（UED）和超快X射线衍射（UXRD）是三种最常用的结构动力学研究手段。其中，超快X射线衍射和超快电子衍射主要是从衍射空间（倒空间）获取材料的超快结构变化信息，而配备有能量损失谱的超快透射电子显微镜则具备从实空间、倒空间、能量空间三个维度综合研究材料超快动力学的能力。中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心研究员李建奇团队多年来一直致力于超快透射电子显微技术的发展。利用自行研发的核心技术，成功研制出了国内首台超快电子显微镜和场发射超快电镜，并在多个体系的动力学研究中取得新进展。例如，李中文、肖睿娟等利用超快透射电子显微镜中的选区衍射功能揭示了碳纳米管、硼氮纳米管中光生载流子驱动的非热晶格动力学过程、电子-声子耦合过程和俄歇复合过程[*Nanoscale* 9, 13313 (2017); *Nanoscale* 10, 7465 (2018); *ACS Nano* 13, 11623 (2019)]；张明、李子安利用超快透射电子显微镜的图像功能，在纳米-

Phys. Rev. Appl 12, 034037 (2019)]；朱春辉和郑丁国等人发展了新一代场发射超快透射电子显微镜技术，并将该技术用于纳米材料近场成像和电子结构动力学研究[*Ultramicroscopy* 209, 112887 (2020)]。

近期，李建奇团队在硼氮纳米管超快结构动力学的研究工作中取得新进展。通过超快透射电子显微镜的飞秒和纳秒频闪模式（图1），首次揭示了硼氮纳米管的完整周期的可逆的结构动力学过程（图2）。多壁硼氮纳米管的晶格动力学在整个周期内展现出四个不同时间尺度的动力学过程，依次为载流子和声子驱动的瞬态过程(~ <20 ps)，俄歇复合引起的晶格再次热化过程(~ 20-500 ps)，新的准热平衡状态(~ 500 ps-100 ns)，以及热扩散过程（~ 100 ns-10 μs）。

与碳纳米管相比，硼氮纳米管的非热过程表现出极大的差异。其轴向的非热膨胀和径向的非热收缩达到最大值的时间相差足有15
ps（图3）。通过
三光子吸收，硼氮纳米管中的π电
子，从价带跃迁到导带（π^*）。电子在键中的聚集削弱了层内B-N键，导致轴向的膨胀。另一方面，垂直于轴向的σ键电荷密度的增益加强了层间相互作用导致了径向的收缩（图3、图4）。在径向收缩达到最大之后，高能态的π^*
电子通过载流子之间的扩散和电声耦合作用
，回到π^*
带较低的
能态，导致由非热
效应引起的径向收缩开始迅速回复。
而此时电子仍然处于π^*带，所以B-
N键还在继续由载流子引起的非热膨胀，直到π^*
带中高能态的电子全部回到π^*
带的低能态。轴向的膨胀达到峰值的时间点与径向在电声耦合作用之后的时间是相吻合的。此后，π^*带上的电子通过俄歇复合逐渐回复到π带，晶格的非热效应逐步减退。

李建奇团队还利用超快透射电子显微镜的电子能量损失谱功能，研究了硼氮纳米管的电子结构动力学过程。实验结果表明，在飞秒激光激发后，硼氮纳米管存在明显的能隙收缩现象。能隙收缩过程具有与晶格非热过程相似的时间演化规律（图5）。这一实验事实指出，半导体中激光诱导的电子结构变化与晶体结构变化可能存在内在关联。

该研究结果最近发表在*ACS Nano*上。

上述工作得到科技部、国家自然科学基金委、中科院和中国博士后创新人才支持计划的支持。

文章链接

图1. 超快透射电子显微镜原理图、电子衍射图及数据处理方法。（a）超快透射电子显微镜原理图（b）硼氮纳米管（002）和（100）晶面的电子衍射图。（c）衍射图像的一维积分和结构模型。

图2. 在超快电镜飞秒/纳秒模式下，硼氮纳米管超快结构变化的实验结果。（a）在一个完整周期内，硼氮纳米管的可逆结构演变过程（激发飞秒激光剂量50 $mJ \cdot cm^{-2}$）。（b）轴向和径向方向上晶面间距的超快变化过程。（c）轴向方向上的衍射强度的演化过程。

图3. 扣除声子对晶格变化的贡献后，从图2a中提取的非热组分。（a）径向非热过程。（b）轴向非热过程。（c）典型理论分析结果：HK代表低激发能级，FF代表高激发能级。（d）径向收缩和轴向膨胀的理论计算结果。

图4. 硼氮纳米管结构变化的理论分析和激光辐照剂量研究。（a）以双壁硼氮纳米管为模型理论计算了晶格变化。（b）基态和激发态之间电子密度的变化。电荷密度在轴向方向上呈减小趋势，但沿径向方向的电荷密度增加。（c）激光剂量范围为0-150 $mJ \cdot cm^{-2}$时，硼氮纳米管结构变化时间尺度和相应超快过程的关系。

图5. 硼氮纳米管电子结构变化的时间分辨研究。（a）等离子体峰随时间延迟的变化。（b）硼氮纳米管的介电函数，显示由损耗函数导出的实部和虚部，其在激发态下产生明显的能隙收缩。（c）从-10 ps到40 ps测量的层间距和能隙收缩的变化。

研究团队单位：物理研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发