

原位动态电子显微学研究进展

徐涛, 孙俊, 孙立涛*
东南大学-*FEI* 纳皮米中心, 东南大学 *MEMS* 教育部重点实验室, 南京 210096

摘要: 随着电镜内原位技术的不断成熟和发展, 透射电子显微镜不再仅仅是材料结构表征的工具, 还是实现高精度纳米加工、性能测试等的重要手段。这不但丰富了纳米尺度下开展实验研究的方法, 也拓宽了透射电子显微镜的应用范围, 为纳米科学技术的迅速发展提供了新的契机。本文侧重作者所在研究小组的研究工作, 以“将纳米实验室建在透射电子显微镜里”的构想为主线, 从材料的原位生长、结构加工、性能表征和器件构建等四个方面综述了近年来基于透射电子显微镜的代表性原位实验研究进展。

关键词: 透射电子显微镜; 动态表征; 原位实验; 纳米材料

中图分类号: **TN16; TG115.21+5.3** 文献标识码: **A**

| | | |
|------------------------|------|-----|
| 目 录 | 致 谢 | 132 |
| I. 引言 | 参考文献 | 132 |
| II. 纳米材料原位生长/化学反应的动态表征 | | 116 |
| A. 基于电子束辐照诱导的生长/化学反应 | | 116 |
| 1. 碳纳米管的生长 | | 116 |
| 2. 氧化镁 (MgO) 纳米棒的生长 | | 117 |
| 3. 原位化学反应的动态表征 | | 117 |
| B. 基于气态氛围的原位生长及动态表征 | | 118 |
| 1. VLS 生长 | | 118 |
| 2. VS 生长 | | 118 |
| III. 原位高精度纳米加工及原子操控 | | 119 |
| A. 碳基材料的原位加工及操控 | | 120 |
| 1. 石墨烯 | | 120 |
| 2. 碳纳米管 | | 120 |
| B. 其他材料的原位加工及操控 | | 121 |
| 1. 单个金属原子的操控 | | 121 |
| 2. 金属纳米结构的加工 | | 122 |
| IV. 原位性能测试 | | 122 |
| A. 纳米材料的原位电学性能测试 | | 123 |
| B. 原位力学性能测试 | | 125 |
| C. 原位热学性能测试 | | 127 |
| V. 原位器件构建 | | 129 |
| A. 纳米挤压机 | | 129 |
| B. 纳米锂离子电池 | | 129 |
| C. 阻变存储器 | | 131 |
| VI. 展望 | | 131 |

Received date: 2011-08-21
*slt@seu.edu.cn

I. 引言

兴起于 20 世纪 80 年代的纳米科技, 发展至今已经成为物理、化学、生物、材料、制造、信息、环境、能源等多学科交叉的综合体系^[1]。尽管其发展迅速、前景广阔, 但随着研究的深入, 所面临的问题也越来越复杂、多变, 充满着各种挑战^[2~6]。从原子尺度上搭建起集纳米材料生长、加工、性能表征等多功能于一体的综合实验研究平台将是从根本上解决纳米科学与纳米技术研究过程中各种问题的最佳途径。

目前, 可实现原子分辨直接成像的设备主要有两大类: 扫描探针显微镜 (SPM, 包括扫描隧道显微镜 STM、原子力显微镜 AFM 等) 和透射电子显微镜 (TEM)^[7]。

SPM 尽管具有极高的分辨率和宽松的使用环境, 但其仅能实现纳米材料被观察表面的形貌表征, 无法检测材料生长及加工过程中其内部结构的变化。另外, SPM 在成像过程中无法实现原位操纵, 在操纵过程中也无法同时实现成像, 从而大大限制了更多功能原位实验的开展^[8]。随着电子显微学技术的不断发展, TEM 的分辨率目前可达到 50 pm, 并且能够实现对样品施加力场、电场、热场、冷场等外场作用, 这

为原位观察及测量样品的各种性能提供了可能^[9]。同时,随着电镜样品台技术的发展,在保证一定分辨率前提下引入气体氛围成为可能,这为在线观察特定的化学反应提供了契机。不容忽视的是高能电子束辐照同样能够诱导实现纳米(甚至是亚纳米)结构生长及加工等^[8,10]。

鉴于 TEM 表现出来的巨大优势,我们提出了在 TEM 中建造原位纳米实验室的构想。基于该构想,目前已经成功实现了碳纳米管^[11]、氧化镁(MgO)纳米棒^[12]等材料的原位生长及动态表征;电子辐照诱导的高精度纳米加工及石墨烯掺杂原子的原位操控^[13,14];碳纳米管用作 GPa 高压纳米挤压机^[15];高温高压下材料原子结构的实时动态表征^[16,17];纳米结构的热稳定性^[18]及力、电性能的原位测量等。初步搭建起了集纳米材料的原位生长,结构表征,动态力、电、热性能测试和器件构建等多功能于一体的智能化实验平台。为直接从原子尺度探索纳米材料的结构与性能的相关性,揭示材料各种特性的物理本质提供了可靠的实验手段和研究方法,为纳米科学与技术的进一步发展创造了新的契机。

本文介绍了近几年基于 TEM 的代表性原位实验研究工作,着重从基于 TEM 的材料原位生长/化学反应的动态表征、高精度纳米结构加工及原子操控、原位物性测量和原位器件构建等四个方面进行综述,最后展望了相关研究的前景。

II. 纳米材料原位生长/化学反应的动态表征

纳米材料的结构和尺寸是决定其独特物理、化学特性的重要因素之一,因此纳米材料的生长、制备一直备受关注。经历了几十年的发展,已经演化出大量的纳米材料制备方法,尽管如此,大部分制备方法的生长机制仍未盖棺定论,尺寸与形貌可控的纳米材料生长仍是材料科学研究的热点和难点。通过 TEM 可以实现纳米材料的原位生长和其生长全过程的动态表征^[11,12,19~21],为详细研究材料的生长机制提供最直接的实验依据,进而为纳米材料的可控生长提供理论支撑。

A. 基于电子束辐照诱导的生长/化学反应

高能电子束辐照会产生多种形式的晶体点缺陷和点阵扰动。与此同时,这些缺陷将根据一定条件扩散、聚集,或者转换成其他形式的缺陷,结果使材料的性

质发生了改变,这就是所谓的辐照效应。换句话说,虽然电子束辐照不可避免地带来了辐照损伤^[22],但是同样可以产生预料不到的妙用^[8,10]。电子束辐照诱导的纳米结构生长及化学反应就是典型的例子。

1. 碳纳米管的生长

2007 年,本文作者和 Rodriguez-Manzo 等人^[11]在 300 kV 场发射透射电镜中通过电子束(电流密度为 50~200 A/cm²)辐照包裹有铁(Fe)、钴(Co)、铁钴合金(FeCo)、镍(Ni)等纳米线的宿主碳管,首次从原子尺度动态观察了金属颗粒催化生长单壁碳纳米管(SWNT)及多壁碳纳米管(MWNT)的全过程。

图 1 分别展示了 SWNT(a~c)和 MWNT(d~f)的生长过程。从 a~c 中不难发现随着辐照过程的进行,Co 纳米线不断收缩变短,这主要归结于 Co 的扩散系数大,Co 原子受辐照诱导后容易沿管壁扩散。同样值得关注的是实验发现 SWNT 生长过程中 Co 纳米线始终处于固态面心立方相,且并没有观察到明显的 CoC 晶体相。d~f 中的金属线为 FeCo(1:1)合

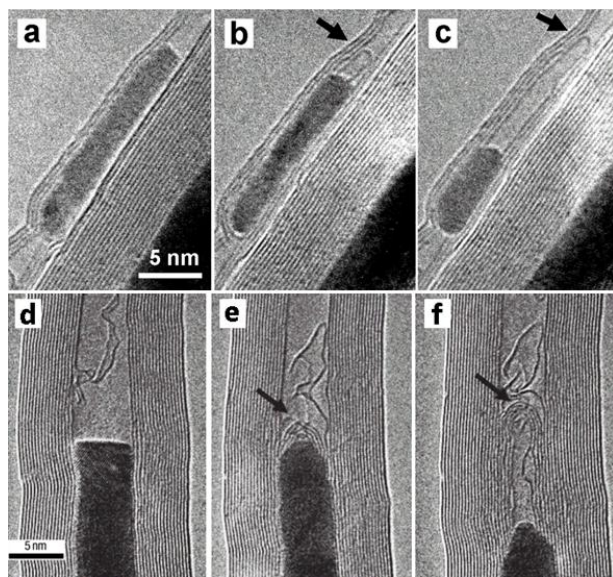


图 1. 碳纳米管原位生长过程。其中 a~c 为 600°C 下电子束(电流密度为 100 A/cm²)辐照诱导 Co 催化生长 SWNT(箭头所示)的过程。a. 辐照之前的形貌; b. 辐照 345 s 之后的形貌,新生长的 SWNT 长约 3 nm; c. 辐照 475 s 之后的形貌,SWNT 长度达到 11 nm。d~f 为 600°C 下电子束(电流密度为 50~120 A/cm²)辐照诱导 FeCo 纳米线催化生长 MWNT(箭头所示)的过程。d. 辐照之前的形貌; e. 辐照 411 s 之后的形貌,MWNT 封闭管帽成型并向外生长; f. 辐照 500 s 之后的形貌,能够清晰辨认出新生长出的多壁碳纳米管。(图片取自文献^[11])

金。从图中不难发现,随着电子束辐照,金属线末端由平面变成了曲面(图1e),随后 MWNT 才开始成核生长。值得注意的是实验还发现碳管和 FeCo 之间形成了共价键。

产生图示生长现象的原因主要归结为以下几点: 1. 宿主碳管受电子束辐照溅射到管内的碳原子为碳纳米管的生长提供了碳源; 2. 金属线末端形成半球面后才生长形成碳管管帽,换言之之催化颗粒表面弯曲是生长的前提条件(图 2b); 3. 在半球面底部形成台阶并向外生长出碳管,同时形成更小的半球面并成核生长出新的管帽(图 2c); 4. 碳原子不断注入到金属中,并通过体扩散快速扩散到碳管生长的区域。

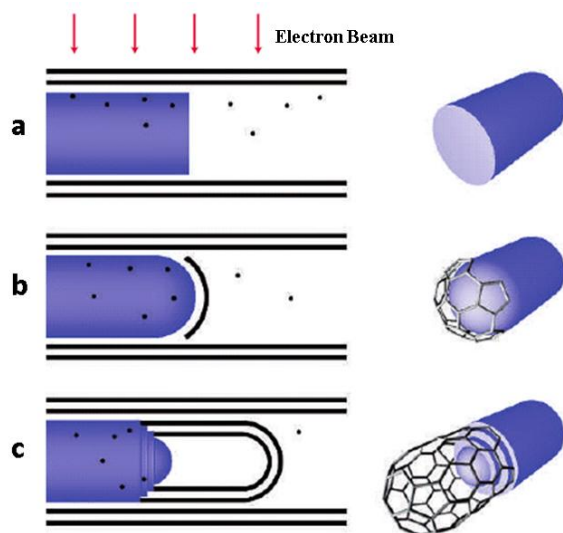


图 2. 碳纳米管生长机制示意图。a. 电子束辐照导致宿主碳管中的碳原子溅射注入到金属及碳管内部; b. 当金属末端被挤压成半球状时,封闭碳管管帽成型; c. 在金属表面台阶处向外生长出碳管。(图片取自文献[11])

另外,同样值得关注的是 Koshino 等人^[23]实验发现当电子束辐照剂量达到一定范围后,填充在碳纳米管内部的富勒球分子会发生迁移并结合生成原子量更大的富勒球,甚至是封闭碳管。Warner 等人^[24]进一步发现当 C_{60} 等球状分子中包裹有金属原子时,辐照后,不但会形成封闭碳管,被包裹的金属原子也会聚集形成纳米颗粒。

值得借鉴的是,上述几个实验都巧妙地利用了碳纳米管的形貌引导新的碳管或金属线生长,这和传统的模板法生长有异曲同工之妙,为一维纳米结构生长提供了新的途径。当然这样一种方法也存在一定的局限性,虽然巧妙地利用了电子束轰击溅射的碳原子作为生长的碳源,但同时也将生长的结构局限于碳基材料。

2. 氧化镁 (MgO) 纳米棒的生长

2010 年,本文作者和 Nasibulin 等人^[12]首次实时观察到了电子束辐照诱导的 MgO 生长过程。图 3 是 200 keV 的电子束辐照下 Pt 颗粒诱导的 MgO 生长过程。从图中不难发现,大约在辐照了 21 分钟之后,Pt 颗粒末端已经生长出 1~2 nm 长的 MgO 纳米棒(图 3c)。随着辐照的进行,纳米棒不断向外生长。实验发现不同的辐照强度下 MgO 的生长速率不同,也就是说,可以通过控制辐照的电子束强度及时间来实现 MgO 纳米棒的可控生长。

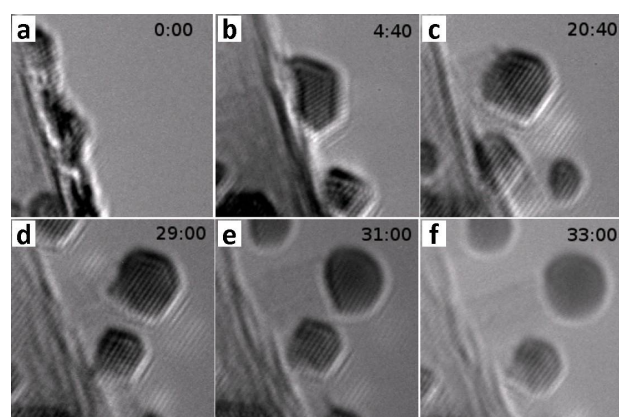


图 3. MgO 纳米棒的生长过程。温度为室温,电子束能量为 200 keV。基底为 MgO 薄膜,其表面为 Pt 颗粒,箭头所示部分为 MgO 纳米棒边缘,电流密度为 200 A/cm^2 ,图示区域的实际大小为 $9.2 \times 9.2 \text{ nm}^2$ 。图中所示时间为电子束辐照的时间(单位:秒钟)。(图片取自文献[12])

上述生长过程的进行主要归功于静电作用。一方面,由于二次电子及俄歇电子发射系数大,MgO 受高能电子束辐照之后形成了带正电的 Mg^+ 、 O^+ ; 另一方面,金属受辐照激发的二次电子少,且易接受 MgO 发射的二次电子,总体上带负电。在静电作用驱使下, Mg^+ 、 O^+ 向金属颗粒传输并最终实现生长。

这类生长方法利用非弹性散射效应生成带电粒子,并借用静电引力作为定向生长的驱动力,继而引导生长出特定的纳米结构。该方法对于生长长径比较小的纳米棒具有普遍性。

3. 原位化学反应的动态表征

大量文献表明碳纳米结构具有很强的结构稳定性^[8,25~28],同时能够在结构内部形成极强的压应力^[15~17,25],因此可以利用碳纳米结构作为反应容器引导实现特定的高压高温化学反应。

事实上, 早在 1996 年, Banhart 等人^[29]就在 600°C 下利用能量为 200 keV 的电子束 (电流密度为数百 A/cm²) 长时间辐照碳洋葱, 最终实现了从碳洋葱到金刚石颗粒的相变过程。2006 年, 本文作者^[16]等人在 600°C 下利用能量为 300 keV 的电子束 (电流密度约为 100~500 A/cm²) 辐照包含 Fe 颗粒的碳洋葱, 在线观察了 Fe 颗粒到 Fe₃C 颗粒的转变过程 (图 4)。

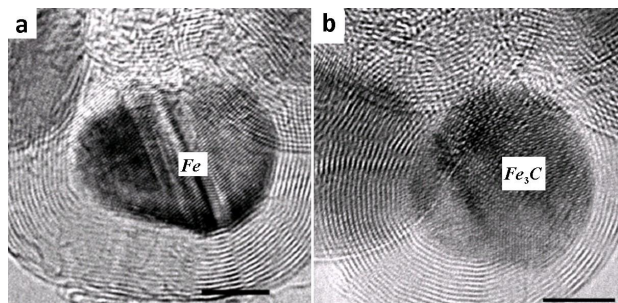


图 4. Fe 到 Fe₃C 的转变过程, 图片上的标尺为 5 nm。a. 辐照之前的形貌, (111)面晶格清晰可见; b. 辐照 63 分钟之后的形貌, 此时 Fe 颗粒已经完全变成 Fe₃C。(图片取自文献^[16])

从图中不难发现辐照之前 Fe 颗粒中存在明显的孪晶面 (图 4a), 辐照一小时之后碳洋葱内部的颗粒出现了不同于辐照之前的晶格条纹 (图 4b)。经过测量发现此时的条纹间距同 Fe 的任何一个晶面间距均不匹配, 而与 Fe₃C (110) 面间距吻合, 表明已经发生了 Fe 到 Fe₃C 的转变。该过程的实现主要归功于以下两点: 1. 碳洋葱受辐照后会在其内部产生极高的压强, 促使反应朝生成 Fe₃C 的方向进行; 2. 碳洋葱受辐照而向内溅射的碳原子为反应的进行提供了前提条件。

值得借鉴的是, 利用碳纳米结构作为直接的反应容器为纳米尺度结构生长及化学反应提供了新的研究载体。该类方法的主要优势是反应容器结构稳定, 能够在小范围内形成高压环境; 但是能够产生局部高压的材料并不多见, 因此该方法同样局限于碳基材料的相关研究。

B. 基于气态氛围的原位生长及动态表征

气相生长广泛应用于纳米结构的制备, 其主要生长机制包括气液固 (VLS) 生长机制和气固 (VS) 生长机制。VLS 与 VS 的主要区别在于前者需要催化剂且需要一定的环境温度而后者不需要。VLS 生长必须借助催化剂与生长材料形成共熔物, 当材料组元

达到饱和之后择优方向析出; VS 生长则是直接将气相材料沉积在低温基底上。另外, 也有人提出气固固 (VSS) 生长机制, 与 VLS 的主要区别在于共熔物的相态不同, 所以本文将 VSS 生长也归属于 VLS 生长范畴。

值得注意的是无论 VLS 生长还是 VS 生长都需要有气相氛围, 这不利于在 TEM 中观察其生长过程。随着环境透射电子显微镜 (ETEM) 的发展, 往样品室中引入气体得以实现, 尽管电镜的分辨率稍受影响, 却能够研究样品在一定气体氛围中的变化过程 (尤其是液固/固固界面的变化过程)。如此一来, 不仅能够将传统的化学气相沉积 (CVD) 生长方法移至电镜中实现, 而且能够清晰地观察到界面处的变化情况, 为加深理解和研究 CVD 生长提供了实验证据和新途径。

1. VLS 生长

一直以来, 碳纳米管的成核及生长受到广泛的关注。早在 2005 年, Sharma 等人^[30]在 200 kV 环境电镜中引入 C₂H₂ 气体, 观察了 Ni 催化生长碳纳米管的过程。实验发现碳管的结构、生长速率与生长温度及 C₂H₂ 的引入量有关。480°C 下, 当 C₂H₂ 气压介于 20 到 100 mTorr 之间时, 多壁碳管的生长速率达到 35~40 nm/s; C₂H₂ 气压小于 10 mTorr 时, 单壁碳管的生长速率仅有 6~9 nm/s。

除此之外, 硅纳米线的催化生长也备受关注。2008 年, Hofmann 等人^[31]在 200 kV 场发射透射电镜中引入 Si₂H₆ 气体, 在线观察了硅纳米线 (SiNW) 的 VLS 及 VSS 生长过程 (图 5)。从图中不难发现在温度约为 625°C, Si₂H₆ 气压约为 1.3×10⁻² mbar 时, Pd_xSi 催化生长 SiNW (直径为 20~60 nm) 的速率很快, 甚至大于 5 nm/s。比较分析后认为 Pd 从 Pd_xSi/SiNW 界面向表面扩散, 相反, Si 沿相反的方向扩散; 又因为 Pd 在 Si 晶中的溶解度很小, 所以 Pd 不断从界面析出并扩散到表面。值得注意的是通过对 Pd_xSi/SiNW 界面的观察及分析, 实验还发现 SiNW 的生长依赖于界面的粗糙程度。

2. VS 生长

VS 生长同样倍受关注, 典型的例子是电子束诱导沉积 (EBID)。事实上, 电子束辐照诱导沉积造成样品表面污染一直是人们在电镜观察中极力避免和消

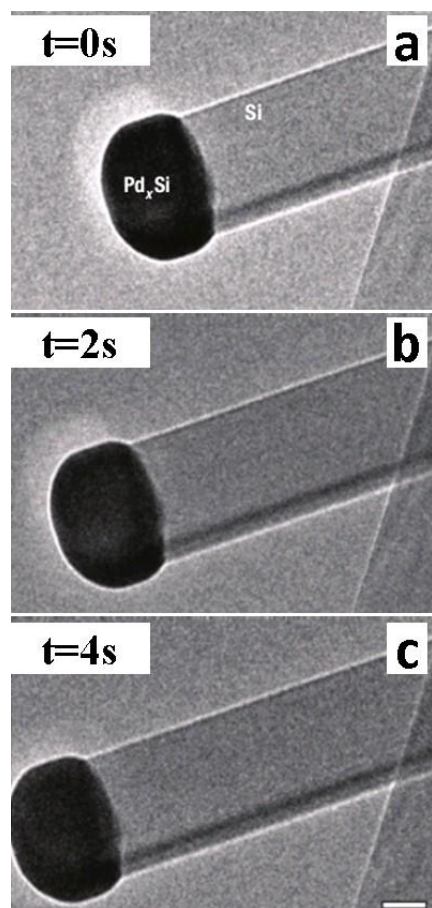


图 5. Si 纳米线的生长过程。图片上的标尺为 20 nm, 温度约为 625°C, 环境 (Si_2H_6) 气压约为 1.3×10^{-2} mbar。(图片取自文献[31])

除的不利因素之一, 如今却发展成为纳结构可控生长的重要手段, 颇为意外。电子束诱导沉积通常可以用如下的过程来描述: 吸附在样品表面的前驱气体分子(通常为金属有机分子或者是残留的碳氢化合物)在电子束辐照的影响下反应分解为沉积物附着在样品表面^[32](图 6)。

事实上, 早在 1988 年, Matsui 等人^[33]就利用 WF_6 作为前驱气体, 在室温及环境压强为 5×10^{-7} Torr 的条件下利用能量为 120 keV 的电子束(束斑约为 3 nm, 电流密度约为 100 A/cm^2)辐照 Si 衬底, 在线观察了 W 纳米线的生长过程。但是受到电子束束斑尺寸的影响, 生长得到的 W 纳米线最小尺寸仍然限制在 15 nm。

Tanaka 等人^[34]利用 $\text{W}(\text{CO})_6$ 作为前驱气体, 在 200 kV 场发射透射电镜中, 利用超细的电子束(束斑约为 0.8 nm)沉积出 5 nm 以下的 W 量子点, 最小尺寸甚至可以达到 1.5 nm。

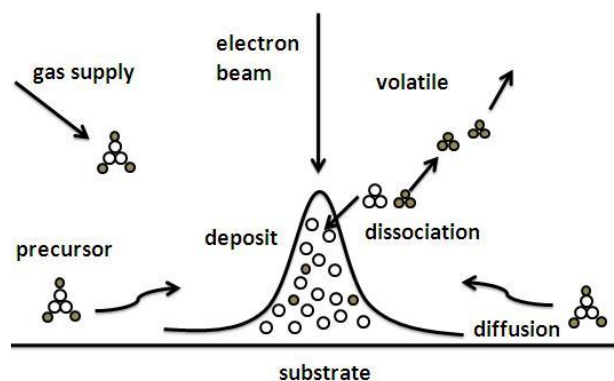


图 6. 电子束诱导沉积原理示意图。吸附在衬底表面的前驱气体分子受电子束辐照诱导分解为易挥发的气体分子(随分子泵抽离电镜)和沉积分子(在衬底表面沉积生长)

值得注意的是, 由于样品表面及透射电镜中不可避免地吸附或残留有碳氢化合物, 即使不引入气源, 也能够 TEM 中实现碳纳米结构的生长^[35~38], 这也是电镜观察中样品污染的原因。

Jin 等人^[35]在室温及透射电镜真空度为 1×10^{-5} Pa 的条件下利用能量为 200 keV 的电子束(束斑约为 40 nm)辐照诱导沉积出无定形碳纳米线, 并通过引入 Fe 颗粒诱导无定形碳纳米线结晶化。有意思的是, Huang 等人^[38]用类似的方法也沉积出无定形碳纳米线, 并且通过添加偏压, 借助焦耳热效应将纳米线转变成管状结构甚至是多壁碳纳米管。

III. 原位高精度纳米加工及原子操控

尽管微纳加工技术向小特征尺寸不断发展, 但是受光刻工艺的影响, 最小尺寸仍限制在数十个纳米, 特征尺寸的限制成为纳米器件加工及制造面临的主要挑战。一方面, TEM 中电子束束斑能够汇聚到纳米甚至亚纳米量级, 因此可以利用电子束辐照实现减细 (thinning)^[28,39~40]、切割 (cutting)^[41~43]、焊接 (welding)^[36,37,44,45]、钻孔 (drilling)^[40,46~52]等加工。另一方面, 如前文所述, 电子束诱导的材料生长同样能够实现特定结构的加工。两者的区别在于前者基于由大而小 (top-down) 的方法, 而后者依照由小及大 (bottom-up) 的概念。由于传统制造工艺习惯由大而小的流程, 所以未加说明, 这里指的纳米加工是基于 top-down 工艺体系。

A. 碳基材料的原位加工及操控

碳纳米结构表现出来的独特性能引起了科学界及工程界的广泛关注^[8,10]。碳纳米结构中碳碳结合成键的方式多样(包括 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化), 不同杂化键之间的能量差别小, 并且具有良好的结构稳定性, 在一定条件下能够实现自修复而基本保留原结构的性能。因此, 很大一部分原位加工实验都是基于碳材料完成的。

1. 石墨烯

由于具有独特的电学、力学及结构性能, 石墨烯一问世就引起了全世界的研究热潮。尽管 2004 年才成功制备和分离出石墨烯^[53], 但是其发现者 Novoselov 和 Geim 已经因为该项工作而荣获 2010 年诺贝尔物理学奖。当然, 石墨烯的研究热潮不仅仅在于其独特的性能, 更在于其诱人的应用前景。例如, 基于石墨烯薄膜的纳通道有望同时满足第三代基因测序仪高速、高灵敏、低成本等各项要求; 基于石墨烯纳米带的场效应晶体管具有优异的开关速度。因此, 基于石墨烯的纳米通道、纳米带等加工引起工程界的关注。

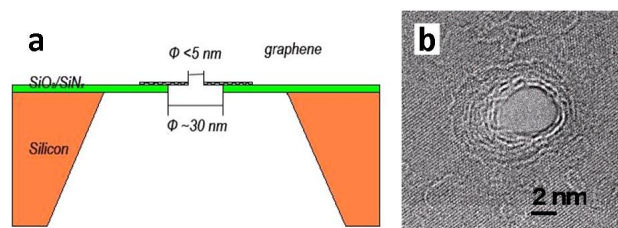


图 7. a. 纳米通道剖面示意图, 为满足第三代基因测序仪的性能要求, 石墨烯薄膜厚度应小于 5 nm, 纳米通道孔径小于 5 nm; b. 350°C 条件下加工的纳米孔, 厚度为 8~10 层, 孔径为 4.5 nm

事实上, 基于纳米孔 (nanopore) 的基因测序技术仍处于初期阶段, 纳米孔的设计也大同小异。图 7a 是典型的用于基因测序的纳米通道剖面示意图, 测序仪的优劣取决于石墨烯上纳米通道的加工质量。2008 年, Fischbein 等人^[40]利用能量为 200 keV 的汇聚电子束(束斑约为 3 nm, 电流密度约为 0.3 pA/nm²)成功加工出孔径为 3.5 nm 的通道。2010 年, Garaj 等人^[54]加工出基于石墨烯的纳通道并成功检测出 DNA 单链通过纳米通道的信号, 至此, 石墨烯纳米孔取代其他固体纳米孔成为基因检测研究的目标, 为第三代基因测序仪的研制带来了曙

光。

必须注意的是, 当纳米孔孔径小于 5 个纳米时, 纳米孔边界结构对 DNA 单链通过产生不可忽略的影响, 因此纳米孔边界结构的可控加工是目前急需解决的问题。同样, 纳米带边界结构的可控加工对于高性能电子器件的制造意义重大。

2009 年, Girit 等人^[55]原位观察了纳米孔边界结构的变化过程, 实验上证实不同边界结构稳定性不同, 为边界结构的可控加工奠定了基础。最近, Song 等人^[56]通过原位加热实验发现温度对改善纳米孔边界结构有重要作用。

2. 碳纳米管

同样, 可以通过纳米甚至亚纳米电子束诱导加工碳纳米管(图 8)。当电子束束径达到几个纳米时, 局部辐照可以逐层剥离 MWNT^[57](图 8a)。沿碳管法线方向缓慢移动电子束可以达到切割碳管的效果^[41](图 8b), 从图中不难发现, 切割之后碳管末端又形成了半球状封闭管帽。图 8c~d 是碳管在电子束辐照诱导下连结的过程^[44]。显然, 在辐照之前, 碳管是相互独立的, 这是独立碳管结构更加稳定的必然结果。辐照导致悬空键容量增大, 空位增多, 系统能量增大, 为管与管之间的连结提供了必备条件, 出现图 8d 的现象也就不足为奇了。

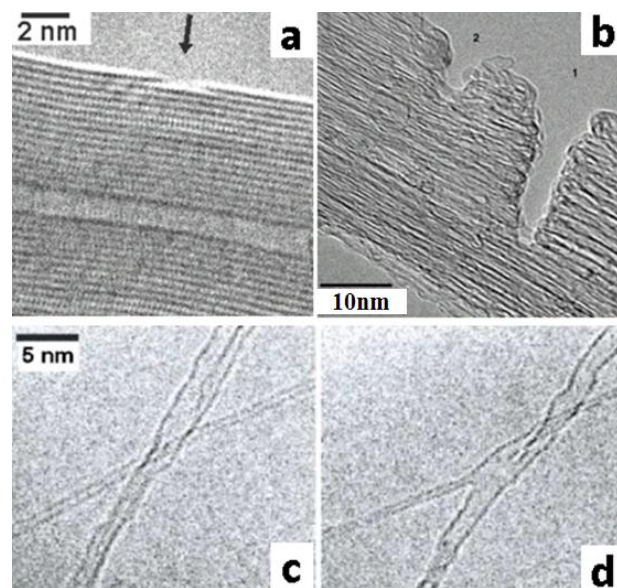


图 8. 电子束诱导的碳纳米管加工。a. 在一定条件下, 电子束辐照可以实现对碳管的逐层剥离(图片取自文献^[57]); b. 可以实现对碳管束的切割(图片取自文献^[41]); c~d. 可以诱导碳管的连结(图片取自文献^[44])

当电子束束径较小时, 单侧辐照能够实现 MWNT 的逐层剥离; 当电子束束径增大到一定程度后, 单侧辐照可以诱使碳管发生弯曲^[57] (图 9)。电子束辐照导致外层碳原子溅射逃离碳管表面而形成空位, 另一方面碳管在高温下存在自修复功能, 辐照和自修复共同作用使得碳管在局部发生颈缩最终实现碳管的弯曲。显然, 可以通过改变电子束强度、辐照时间等参数完成不同偏角的弯曲。

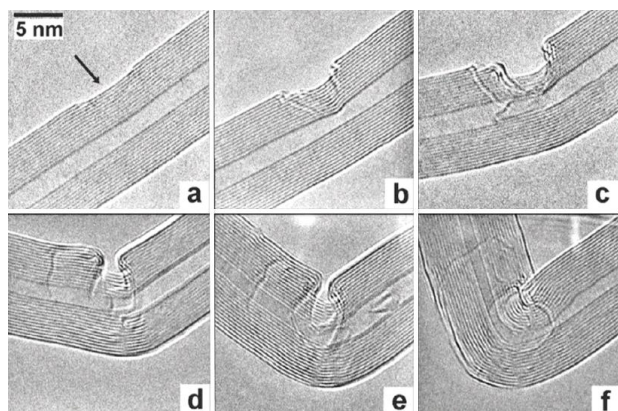


图 9. MWNT 受局部辐照而产生弯曲的过程, 电子束束径与管壁厚度相当 (5 nm 左右), 电流密度为 10^3 A/cm^2 。a~f 辐照时间分别为 3 min、5 min、7 min、11 min、13 min、15 min。(图片取自文献^[57])

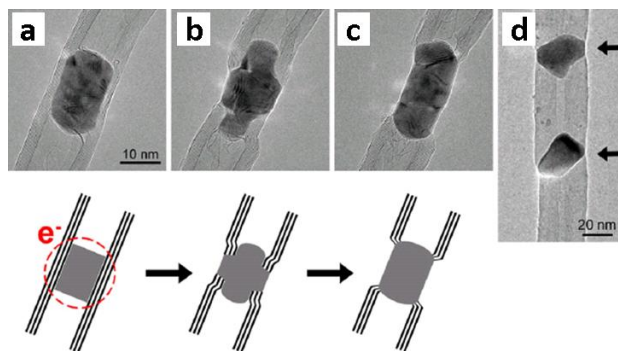


图 10. MWNT-Co-MWNT 异质结形成过程, 电子束能量为 200 keV, 温度为 700°C 。a. 辐照之前为包裹 Co 颗粒的 WMNT; b. 辐照 6 min 之后的形貌, Co 颗粒已经部分裸露; c. 最终, Co 颗粒连接两段 MWNT, 形成了 MWNT-Co-MWNT 异质结; d. 通过反复辐照填充 FeCo 颗粒的 WMNT, 形成了周期性 FeCo-MWNT 异质结。(图片取自文献^[58])

有意思的是, 电子束辐照还能够加工制备出异质结^[58,59]。Rodriguez-Manzo^[58]等人通过辐照包裹有金属颗粒的碳管最终制造出碳管-金属异质结 (图 10)。从图中不难发现, 随着电子束辐照, Co 颗粒外的碳原子逐渐逃离碳管, 与此同时, 高温修复导致的局部管径缩小而产生对 Co 颗粒的挤压 (图 10b)。原位性能

测量发现碳管-金属结具有金属型导电性能, 密度泛函方法计算也表明碳管-金属接触非常牢靠, 界面处原子以共价键连接。

以上的加工过程均是利用了电子束辐照产生的相关效应, 除此以外, 利用焦耳热效应同样可以实现对碳管的加工^[60]。

B. 其他材料的原位加工及操控

毫无疑问, 碳纳米材料因其独特的性能而成为高精度纳米加工的焦点。但是, 随着微加工工艺特征尺寸的不断缩小、纳米器件的研究与开发, 基于 Si^[47,61]、SiO₂^[46,49,62]、Si₃N₄^[49,62~65]等无机材料及 Au^[39,47,66,67]、Ag^[47]、Ni^[47,67,68]等金属材料的纳结构加工同样值得关注。因为 Si、SiO₂、Si₃N₄ 等无机材料的加工原理及方法与碳材料的加工原理及方法相似, 所以此处主要介绍金属原子的操控及金属结构的加工。

1. 单个金属原子的操控

随着结构尺寸减小到一定范围内, 杂质原子的注入对结构的影响不容忽视, 注入原子在结构中的扩散将直接影响结构的性能。因此单个原子的操控对结构性能研究及其优化具有重要意义。

2009 年, 本文作者及 Gan 等人^[13]分别观察了 Au、Pt 原子在石墨烯及碳管中的迁移 (图 11)。从图中不难发现石墨烯层数为 2~3 层, L、E 标记区域层数为 1~2 层, E 处为石墨烯的边界区域。有意思的是随着观察的持续, 边界处的 Pt 原子沿石墨烯边界迁移形成了 Pt 原子链, 这是 Pt 原子与边界处 C 原子之间活化能相对较低的必然结果。值得注意的是, 实验还证实了金属原子在碳纳米结构表面的迁移并不是表面扩散的结果, 而是金属原子替位碳原子的产物。实验的价值在于为材料的可控性修饰提供了新的途径: 通过空位诱导修饰原子的定向迁移, 最终实现图形化加工。

2010 年, 本文作者及 Cretu 等人^[14]在线观察了钨原子在石墨烯表面的迁移行为 (图 12), 结合密度泛函理论证实金属原子对点缺陷十分敏感, 能较容易地被牵引到点缺陷附近, 并形成化学键, 进一步证实借用缺陷实现图形化加工的可能性。该实验通过电子辐照和退火处理在石墨烯中获得了重构型的点缺陷。缺陷处的应变场会影响本征六圆环网格结构, 金属 W 原子更容易吸附于石墨烯受应力和有缺陷的区域处, 通

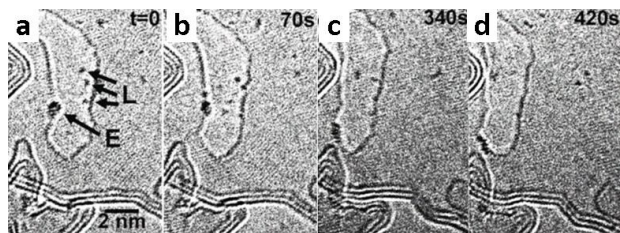


图 11. Pt 原子在石墨烯表面的迁移, 温度为 600°C 。L 处 Pt 原子在二维面内迁移, E 处为石墨烯边界, 此处的 Pt 原子沿边界迁移。(图片取自文献[13])

过辐照产生的缺陷即可有效的控制掺杂原子的位置。研究发现温度低于 250°C 时, 石墨烯晶格结构在 200 keV 电子束轰击下会被严重破坏, W 原子被钉扎在晶格缺陷处而很难逃逸; 而当温度高于 250°C 时石墨烯晶格结构不再受电子束辐照影响, 仍然保持结构的完整, 同时 W 原子会在石墨烯表面产生迁移或跳跃, 如图 12 所示, 电子束强度和样品温度均会影响掺杂原子的跳跃频率。在温度处于 $250\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时, 电子束起主导作用; 当温度高于 500°C 时, 温度起主导作用, W 原子从捕获中心的逃逸速度增加很快, 因而在较短的时间内就会跳跃到石墨烯边缘处并被边界捕获。

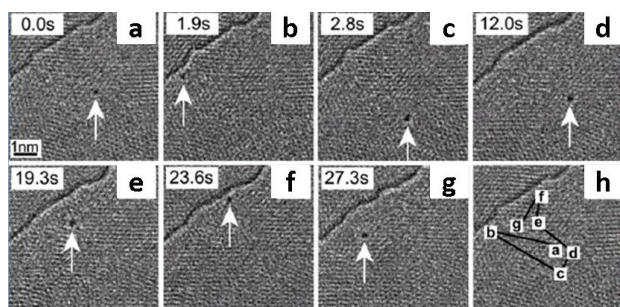


图 12. W 原子在石墨烯表面的迁移, 左上角黑线为单层石墨烯边界, 温度为 470°C , 电流密度为 $110\text{ A}/\text{cm}^2$ 。h 所示为 a~g 的迁移路径。(图片取自文献[14])

2. 金属纳米结构的加工

随着纳米器件的提出和发展, 金属纳米结构的精细加工成为器件小型化方向发展的制约因素, 开发新型高精度加工方法及工具成为器件进一步小型化发展的重要前提。在透射电镜中, 同样可以利用高能电子束辐照诱导实现金属纳米结构的加工, 这为纳器件精细加工提供了一种新的思路。

2005 年, Zandbergen 等人^[42]利用能量为 300 keV 的电子束 (电流密度为 $10^4\text{ A}/\text{cm}^2$) 辐

照 Au、Pt 纳米线, 实现了间距为数个纳米的纳米间隙电极的加工。2007 年, Fischbein^[67]等在绝缘衬底上溅射出金属薄膜, 继而利用 TEM 在金属薄膜上雕刻加工出纳米结构甚至器件 (图 13)。该类方法基于由大及小的思想, 在衬底上沉积出一定厚度的金属薄膜后借助电子束辐照实现直写式刻蚀, 能简单高效地实现任意的图形化加工, 为纳电子及纳流体器件的设计、制备提供了技术保障。

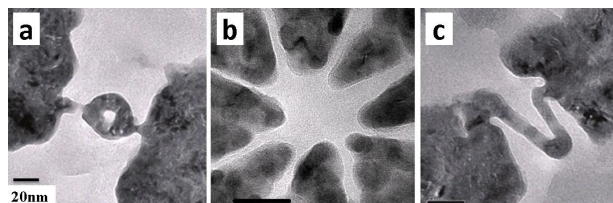


图 13. 纳米器件加工。a. 纳米环, 外径为 18.5 nm, 内径为 3 nm; b. 八端口器件, 端口间距为 2 nm; c. V 型纳米线, 线宽约为 6 nm。(图片取自文献[67])

同样值得关注的是, Rodriguez-Manzo 等人^[68]通过辐照金属颗粒边缘诱导生长出金属薄片, 这为金属纳米结构的可控加工提供了途径: 有效结合电子束诱导刻蚀及电子束诱导生长。事实上, 对于无机材料同样有类似的现象: 电子束辐照不仅能够诱导刻蚀, 还能够诱导生长。Storm 等人^[46]发现电子束辐照可以缩小 SiO_2 纳米孔道的孔径, 他们认为这是因为辐照引起的局部高温导致溶化重构, 并指出孔径增大、缩小的临界点为薄膜厚度的二分之一。这为纳米甚至亚纳米通道的加工提供了新的思路: 诱导孔的颈缩实现更小孔道的加工。

IV. 原位性能测试

传统意义上来说, TEM 仅仅是材料结构表征的工具, 但如果能实时地把材料的结构演变与材料的各种性能 (如力、电、热) 变化联系起来, 将变得非常有意义。尽管扫描探针技术已经能在原子尺度上探究材料的性能, 但是不能实时提供物质结构的信息。近些年来, 安装在扫描电子显微镜 SEM 内部的原位扫描探针技术发展成熟, 已经能够在测量材料性能的同时也提供一些初步的物质结构信息。但是, 目前最好的商用 SEM 在最好的工作环境下, 理论分辨率也只有 $1\sim 2\text{ nm}$ 。事实上, 由于震动和噪声因素, 这种理论分辨率也很难达到。透射电子显微镜 TEM 可以实现样品的原子尺寸的表征, 一旦结合了扫描探针技术, 便可以构成探索微观世界的强大工具。但是, 围

于 TEM 腔体中狭小的空间, 科学界和工程界花费了很长时间才把纳米探针技术应用到 TEM 中。

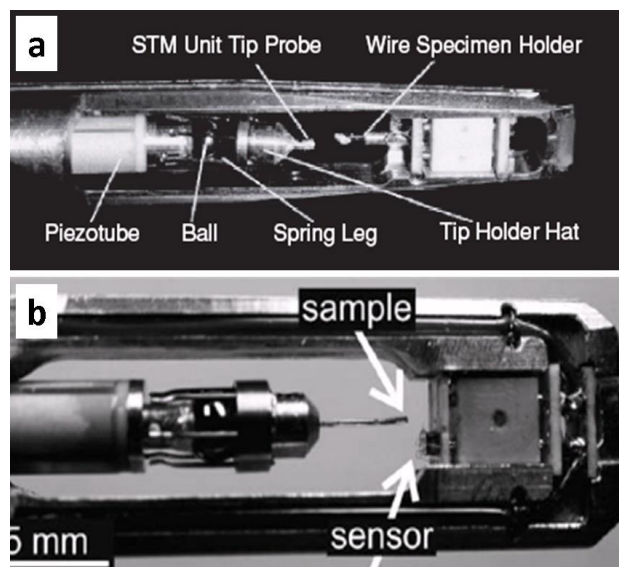


图 14. Nanofactory 原位样品杆。a. 电学样品杆; b. 力学样品杆

目前, 用于 TEM 中的原位样品杆很多, 本文介绍一种较为典型的 TEM 原位实验样品杆, 即瑞典的 Nanofactory 公司生产的原位力学和电学性能测试样品杆, 如图 14 所示。样品杆中的纳米探针一般采用压电陶瓷驱动来实现对样品的接触与操纵。由于压电陶瓷驱动的最大输出位移一般在几个微米到几十个微米之间, 因此在实验前, 需要手动调整使样品与探针的距离达到微米量级, 而做到这一点是很困难的。所以精确的压电陶瓷驱动方式必须和另一种粗略的驱动方式结合起来, 以降低实验难度。早期的实验, 采取了先在 SEM 中组装样品, 再放置到 TEM 中的折衷路径。Nanofactory 公司的产品 STM-TEM 样品杆通过“粗调-细调”混合解决了这一问题。如图 14a 所示的 STM-TEM 样品杆, 样品被沾在右侧的金属细丝上(固定不动), 而纳米探针则被安装在一个针帽上。针帽上有 6 根弹性爪子, 可以牢固的抓住左侧的压电驱动的蓝宝石球。STM-TEM 样品杆可以实现毫米级别的粗移动和亚纳米级的精细移动。Nanofactory 公司的另一个产品 AFM-TEM 样品杆如图 14b 所示, 不同的是: 样品被沾在金属丝上, 并被插在在左侧的针帽上。而右侧是硅腐蚀工艺做成的悬臂梁(固定不动)。悬臂梁根部掺杂成为压电敏感区域, 可以精确的感知硅梁上的力学信号(根据材料力学知识, 对于整个悬臂梁, 最大应变发生在根部固定端)。

原位技术的不断成熟, 不仅可以在 TEM 中实现

对纳米结构的力、电性能测量, 而且可以实时观察外场驱动下的一些有趣现象(很多时候, 这些现象和宏观的现象不同, 也很难用宏观的认识来解释)。这不仅丰富了纳米研究的手段, 也拓宽了纳米研究的范围, 有利于推动纳米科学的发展和纳米技术的应用。事实上, 原位透射电镜方法已经在诸如石墨烯、碳纳米管等新型纳米材料的研究中发挥了越来越独特的作用。本文将从电学、力学和热学性能测试三个方面介绍纳米材料原位性能测试的相关工作。

A. 纳米材料原位电学性能测试

一直以来, 碳纳米管的电学性能都是研究的焦点。2008 年, Wang 等人^[69]把碳纳米管粘附在 W 纳米探针上, 测试碳纳米管针尖在场发射过程中结构的演变。碳纳米管针尖在场发射过程中会逐渐蒸发, 导致针尖变短变平滑, 最终带来场发射性能的下降(如图 15 所示)。为了可控地裁剪碳纳米管形貌, 他们在做场发射的同时, 对碳纳米管做定点电子束辐照。结果发现, 电场诱导的热蒸发会因为电子束的辐照而加速。与此同时, 他们用大电流烧穿碳纳米管, 从而形成只有几个埃的锥状的极细碳纳米管针尖, 并利用这种针尖测试场发射电流, 检验经典的 Fowler-Nordheim 理论在纳米尺度下的可靠性, 并得到最大的场发射电流^[70]。2006 年, Wang 等人^[36]还对碳纳米管做了原位挤压, 再用电子束诱导沉积的方法固定弯曲的部分。然后对这种弯曲的碳纳米管新结构进行原位电学测试和力学测试, 发现力学性质有了很大的提高, 电学性质几乎不变。

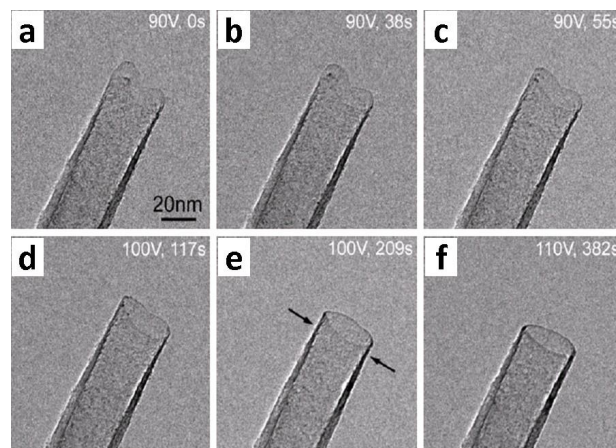


图 15. 随着时间变化, 在场发射过程中, 碳纳米管不断变短, 其尖端不断变得平滑。(图片取自文献^[69])

除此之外, 石墨烯相关材料的电学性能同样惹

人关注。Schaper 等人^[71]利用 STM-TEM 对碳纳米卷(即卷曲石墨)这一独特的纳米结构进行了电学测量。实验发现,直径为 30~65 nm 的碳纳米卷在低电压时表现出欧姆线性电导率性质,在 0.4 V 电压以上则出现非线性 $I-V$ 曲线。碳纳米卷的电导率高达 $63 G_0$ (G_0 为量子电导),最大电流密度负载达到 $8.5 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ 。

值得注意的是,在施加电压偏置的情况下,碳纳米管内部的颗粒会发生质量迁移行为。这一现象可以分为两种:一种是包裹在碳纳米管内部的颗粒发生迁移,另一种是吸附在碳纳米管外部的颗粒发生迁移。这一迁移现象发生的本质并没有定论,而且已经引起了越来越多的研究者的关注。可能导致质量迁移的原因包括电迁移,热梯度迁移,表面张力,化学键合以及电润湿等。

世界上第一篇报导碳纳米管内部金属颗粒发生质量迁移现象的是 2004 年瑞典的研究者在 *Physical Review Letters* 上的工作。文中作者第一次提出电子风力 (electron wind force) 可能是导致铁颗粒迁移的原因,并由此提出质量迁移的主导是电迁移的结论^[72]。

Costa 等人^[73]在透射电镜中通过施加电流的方式逐渐释放碳纳米管中包裹的碘化铜 (CuI),并测量了因此而导致的电导率改变。实验发现, CuI 可以在 10^{-10} g 的精度上可控释放。

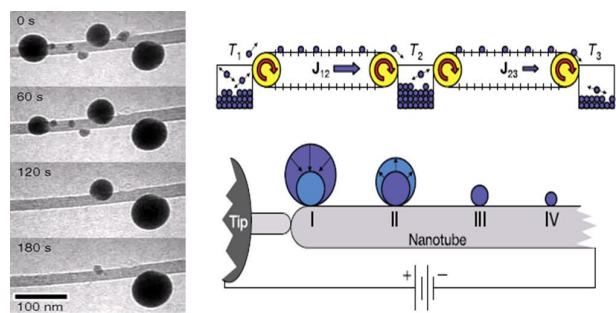


图 16. 随着时间变化,吸附在碳纳米管表面的铜颗粒逐渐由左向右迁移。这一现象可以构造一个纳米质量传送带。(图片取自文献^[75])

Dong 等人^[74]利用 STM-TEM 样品杆,在通电流的条件下实现了金属在碳纳米管之间流动。这些碳纳米管分别包含铜或者锡,被施加了 1.5 V 左右的偏压。在电流的焦耳热作用、扩散和电迁移的共同作用下,实现了 Cap-to-wall 和 Wall-to-cap 两种金属传输模式,而且 Cap-to-wall 模式传输中金属损失最少。作者还通过分子动力学模拟解释了这一过程,认为是金属离子在高温下无损地穿过了碳层,实现了质量传递。

Regan 等人^[75]在透射电镜中,对表面吸附有铜颗粒的碳纳米管两端加电压,实现了铜颗粒的质量转移(如图 16 所示)。仅管这一现象的机理并不清楚,但为碳纳米管作为质量迁移的可能性打开了一个方向。

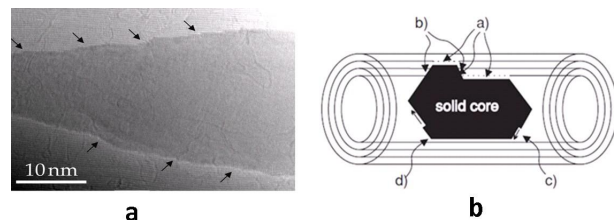


图 17. a. 金属迁移发生后,金属表面出现了原子尺寸的台阶,且台阶高度大约为 0.34 nm; b. 可能的质量迁移原理图:电子转移量给金属原子,金属原子表面迁移扩散。(图片取自文献^[76])

2011 年德累斯顿的研究人员在原位 TEM 条件下研究了碳纳米管中金属电迁移的具体机制^[76]。高分辨的照片显示,随着时间变化,碳纳米管内的金属填充物出现了暗示着表面原子扩散机制的台阶。如图 17 所示,这一工作有力的证明了在电流导致的金属迁移机制中,金属仍保持了固体形态。

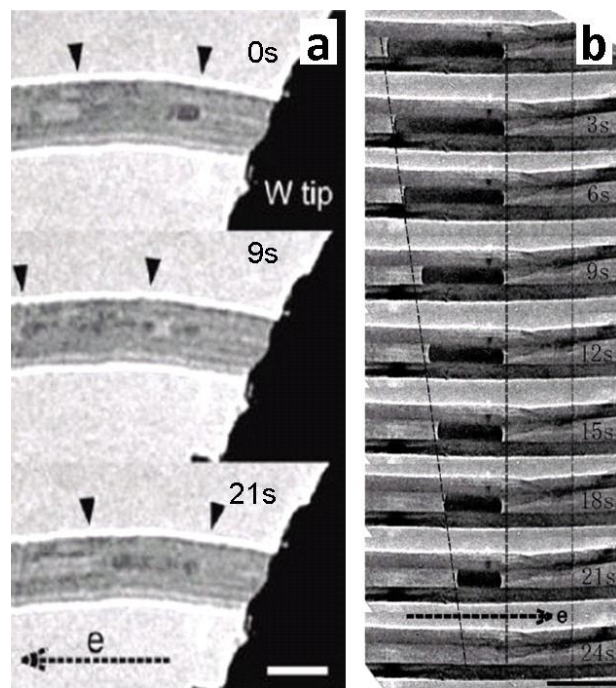


图 18. a. 碳纳米管中铁颗粒的运动方向先顺着电子风方向,后逆着电子风方向,分别对应着电迁移主导和热梯度迁移主导; b. 铁纳米棒在碳纳米管中逐渐热蒸发。(图片取自文献^[77])

2010 年 Zhao 等人^[77]通过原位电镜实验,对电流

诱导的碳纳米管内金属迁移机制提出了一个新的观点。如图 18 所示, 该工作认为, 考虑到碳纳米管和金属填充物的几何尺寸, 热迁移和热蒸发可能比电迁移效应更大。另外, Zhao 等人^[78]用原位透射电镜方法还观察到了液态镓的反电子风方向的电迁移现象。

B. 原位力学性能测试

碳纳米管独特的结构特性推动了其力学性能研究。早在 2000 年, 加州大学伯克利分校 Zettl 等人^[79]在透射电镜中用原位探针粘结上多壁碳纳米管的内管, 可重复地实现了内管的拉出和回复(图 19)。这一现象归结于碳纳米管层之间的范德华吸引力和管层之间极其微小的摩擦力。管层之间的摩擦力可以被管壁的缺陷调制, 经过测量甚至低于 1.4×10^{-15} N/atom。有意思的是, 他们还发现: 通过调整内管拉伸出来的长度, 可以调节碳纳米管的谐振频率^[79~81]。

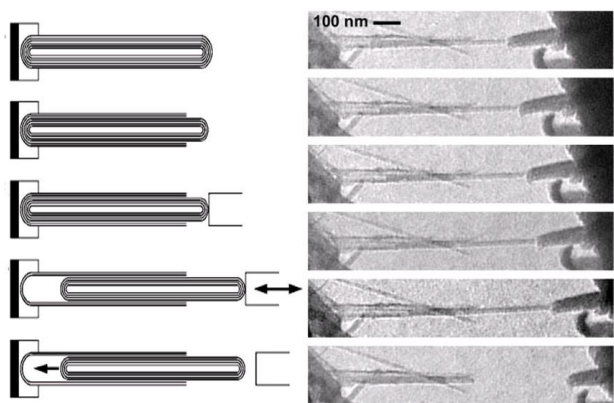


图 19. 多壁碳纳米管的内管外管相对滑移的示意图和 TEM 图像。(图片取自文献^[79])

美国西北大学的研究者基于 MEMS 技术制造了一个可放入 TEM 中的拉伸测量器件(如图 20 所示), 在透射电镜中原位测量了多壁碳纳米管的断裂强度。实验测出的断裂强度大于 100 GPa。实验还发现, 200 keV 的电子束的适量辐照, 可以有效的增强碳纳米管的力学性能^[82]。

清华大学朱静^[83]小组, 利用 AFM-TEM 对直径大于 20 nm 的多壁碳纳米管进行了挤压实验。实验发现, 多壁碳纳米管在轴向挤压下的屈曲行为可以随着长径比不同分成薄壳状屈曲和杆状屈曲, 这一点和分子动力学模拟什么吻合。通过高分辨观察, 第一次观察到了分子动力学模拟中预言的碳纳米管屈曲 Yoshimura 图案。另外, 实验还观察到了碳纳米管

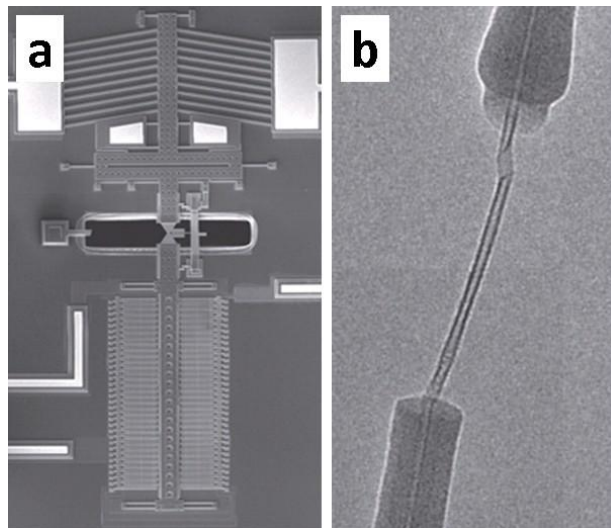


图 20. a. 测试碳纳米管力学性能的 MEMS 热驱动器阵列 SEM 照片; b. 多壁碳纳米管在受到辐照后拉伸断裂的状态, 可以看到部分外层呈现非晶态。(图片取自文献^[82])

的两种破损状态: 截面破损和逐层破损。

除此之外, 氮化硼(BN)纳米管的力学性能测试同样受人关注。Ghassemi 等人^[84]利用 AFM-TEM 样品杆对单根 BN 纳米管做周期性挤压, 并观察破裂的详细过程。在小角度(65°)的形变下, BN 管可以很好的恢复原状, 并被测出高达 0.5 TPa 的杨氏模量。在大角度(120°)的形变下, BN 管出现脆性断裂。缺陷最早在外管处发现, 并逐渐运动到内管处, 导致应力应变曲线的突然下降。Ghassemi 等人^[85]还发现, BN 纳米管在挤压实验中的行为与之前的理论预言的脆性行为不一样。BN 纳米管表现出来高柔韧性, 并在高应力区域出现重叠的波纹。研究发现在 26% 的应变范围内, BN 纳米管都可以恢复。和碳纳米管不一样的是, BN 纳米管在挤压后呈现出 V 形波纹, 而不是平滑的波纹。波纹的波长 λ 与纳米管的外直径和管厚均有关。这一行为可能是与 B—B 键和 N—N 键的不稳定有关。

Golberg 等人^[86]在透射电镜中利用 AFM-TEM 观察了挤压对 BN 纳米管结构影响的过程。实验发现, BN 纳米管在挤压后形成可逆的扭结, 对应于 100~260 MPa 的弯曲应力和 0.5~0.6 TPa 的弹性模量。随着挤压的不断进行, 扭结持续产生, 直到 115° 的弯曲角度, BN 纳米管也没有出现断裂。一旦超过 115° , BN 纳米管在撤销负载后出现残余塑性变形。Wei 等人^[87]对多壁 BN 纳米管做了拉伸实验, 观察到了持续的壳层断裂、低断裂强度和独特的多层壳断裂等现象。这一切都表明了 B—N 键具有部分离子

键成分。

其他材料力学性能的原位测试同样开展得如火如荼。Wang 等人^[88]在透射电镜内系统地开展了的力学性质探究。通过挤压长度 $1\ \mu\text{m}$ 的硫化钨 (WS_2) 多壁纳米管, 观察到了脆性变形行为和挤压产生的缺陷。而长达 $6\sim 7\ \mu\text{m}$ 的 WS_2 纳米管则在本位扫描电镜中实现了原位挤压, 却并没有观察到塑性形变。最后, 利用 STM-TEM 拉伸 WS_2 多壁纳米管, 观察到了“剑-鞘”断裂机制。最后, 通过电场诱致谐振间接得出弯曲模量为 $217\ \text{GPa}$ 。

有意思的是, 在一些外场作用下同样可以实现纳米结构的焊接。但是值得注意的是, 纳米尺度下的焊接, 与宏观条件下的焊接不同, 其焊接处不仅有着良好的力学性能, 而且有着良好的电学性能。

2008 年, *Nature Nanotechnology* 报道了 Iijima 小组 Jin 等人^[89]关于碳纳米管与碳纳米管焊接的工作, 他们发明了一种焦耳发热辅助焊接碳纳米管的手段。研究发现, 当两根等直径的碳纳米管头对头地接触时, 通电流后会出现管壁的融合 (如图 21 所示)。如果两根管子的直径不一致或者取向不正时, 它们融合的概率会大大下降。为了融合这些管子, 作者用 W 颗粒作为融合催化剂, 成功地把两根直径不一样的碳纳米管融合起来。

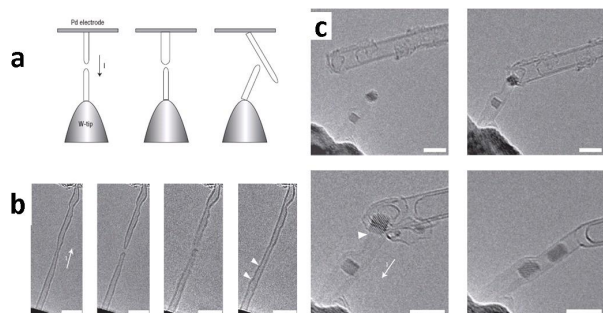


图 21. a. 三种典型的碳纳米管之间的焊接方式示意图: 两根相同直径的碳纳米管头对头接触, 不同直径的碳纳米管头对头接触, 头对侧壁接触; b. 两根等直径碳纳米管在通电流后融合; c. 两根不同直径的碳纳米管, 其占有一根碳纳米管的一端含有 W 颗粒, 在通电流后, 他们可以无缝的焊接在一起。(图片取自文献^[89])

金属纳米线间的焊接是由 Rice 大学的 Lu 等人^[90]在 *Nature Nanotechnology* 上首次报道。研究者原位观察了金、银纳米线的奇特的冷焊行为: 当两根直径小于 $10\ \text{nm}$ 的单晶金纳米线接触时, 即使外界不施加加热和压力, 它们也能自发地融合起来, 形成无缺陷的完美单晶纳米线, 如图 22 所示。原位电学性能测试实验表明焊接处有着良好的导电性能, 原位力学拉

伸测量实验表明焊接处有着和完美纳米线一样的断裂强度。这一现象, 可能是在纳米尺度下, 晶格定向接触和表面原子快速扩散的共同作用导致的。另外, 冷焊现象也存在于金纳米线和银纳米线的焊接中。

另外, 碳纳米管与金属之间的焊接也在透射电镜中原位实现了。Wang 等人^[91]通过在电镜中原位构建碳纳米管与 W 纳米探针的接触, 在电流焦耳热的作用下, 大量碳原子穿过碳/钨界面, 进入到 W 针内部形成碳化钨, 并以体扩散的方式在钨内部运动, 最后在钨表面析出新的碳层, 如图 23 所示。在此一过程中, 碳纳米管表现为从内管到外层逐层被钨针吸收。

Rodriguez-Mando^[92]等人分别利用电子束辐照和加电流的方法, 用 Co 颗粒作为连接体, 实现了碳纳米管的可靠焊接。这种焊接不仅有着良好的电学性能, 而且十分牢固, 有着高达 $5\ \text{GPa}$ 强硬的断裂强度。

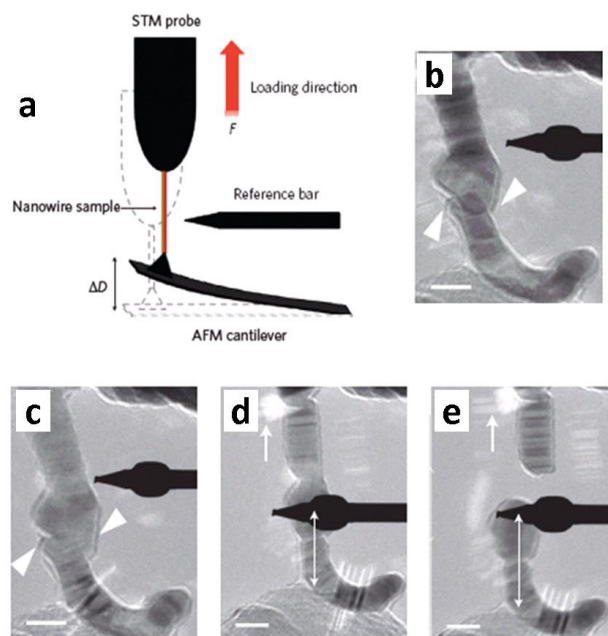


图 22. 两根金纳米线的冷焊过程, 以及焊接完成后力学拉伸断裂。断裂点与原焊接点的不重合, 表明冷焊是牢固可靠的。(图片取自文献^[90])

Wang 等人^[93]通过在碳纳米管/金属界面通电流和辐照, 含 Co 颗粒的碳纳米管结构逐渐演变成 CNT-Co-CNT 异质结, 并可以可控的切断。断裂后的碳纳米管还可以通过 Co 颗粒和其它纳米管焊接融合 (如图 24 所示)。这一性质也能在含 Co 颗粒的掺 N 碳纳米管中重复。最后, 原位力学拉伸实验证明, 这一异质结的断裂强度高到 $4.2\sim 31\ \text{GPa}$ 。Wang 等人^[94]还通过电流焦耳发热, 把碳纳米管和 W 纳米针尖焊接在一起。这一结构的拉伸断裂强度高达 $14.8\ \text{GPa}$,

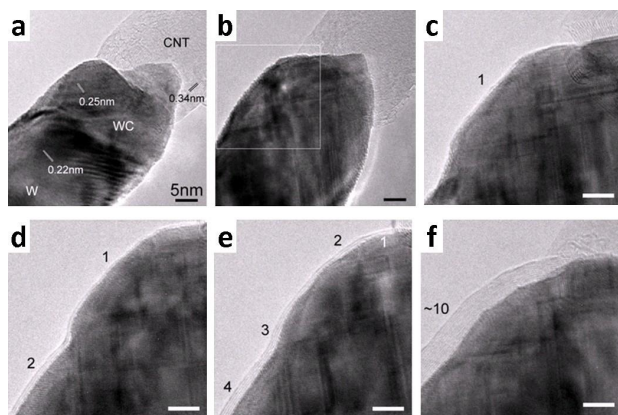


图 23. 碳纳米管和 W 针界面处在通入电流后的结构变化。随着时间变化, 碳纳米管中的碳原子逐渐被吸入 W 针中, 在超过固溶度后又重新在 W 针表面析出形成碳层。(图片取自文献[91])

是 Co-CNT 结的 3 倍, 并且有良好的电学接触。这种导电性能良好的强硬结构十分适合做场发射材料, 可以有效避免碳纳米管从发射基底脱落。

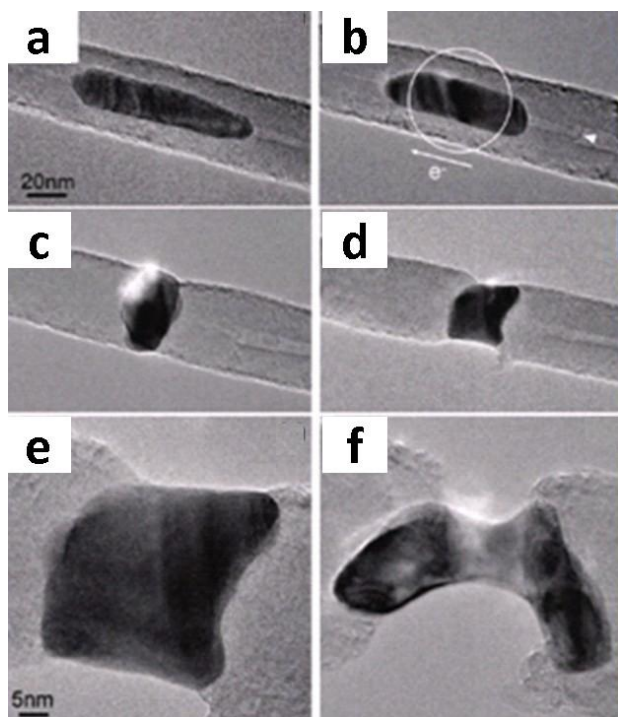


图 24. 包裹了 Co 颗粒的碳纳米管在同时通以电流和电子束辐照的条件下, 逐渐形成 CNT-Co-CNT 异质结, 并逐渐被切断。(图片取自文献[93])

C. 原位热学性能测试

2009 年, Huang 等人^[95,96]通过一种巧妙的方法把石墨烯转移到原位 STM-TEM 样品杆上: 如图 25 所

示, 先用胶带法减薄高定向热解石墨, 再用半片铜网格轻刮减薄后的石墨样品。这种方法可以粘附上数层乃至数十层石墨烯。最后, 铜网格通过导电银胶被沾在金丝上。在透射电镜中, 他们实现了原位加电的纳米探针接触铜网格上的石墨烯样品, 并通入高电流以产生足够的焦耳热, 以达到石墨烯出现热蒸发的温度 (大约 2500 K)。同时对样品进行电子束辐照。在焦耳发热和电子束辐照的双重作用下, 多层石墨烯样品开始逐层减薄, 直至成为单层石墨烯。由于透射电镜的高分辨率, 可以清晰的观察到蒸发的整个过程: 蒸发首先从石墨烯的空位缺陷处开始, 并逐渐扩大空洞, 直至上下石墨烯之间的弧形连接处。

Kim 等人^[97]采用一种巧妙的方法用原位 STM-TEM 方法测量了石墨烯的高温稳定性: 事先在石墨烯上喷涂金颗粒, 用纳米钨探针接触石墨烯并通电流产生大量焦耳热。由于大量的热在石墨烯上产生温度梯度分布, 温度高的区域金颗粒会大量蒸发, 从而把温度梯度可视化。通过分析焦耳发热功率和辐射散热机制, 推测出石墨烯可以在高达 2600 K 的温度下仍然能保持稳定。

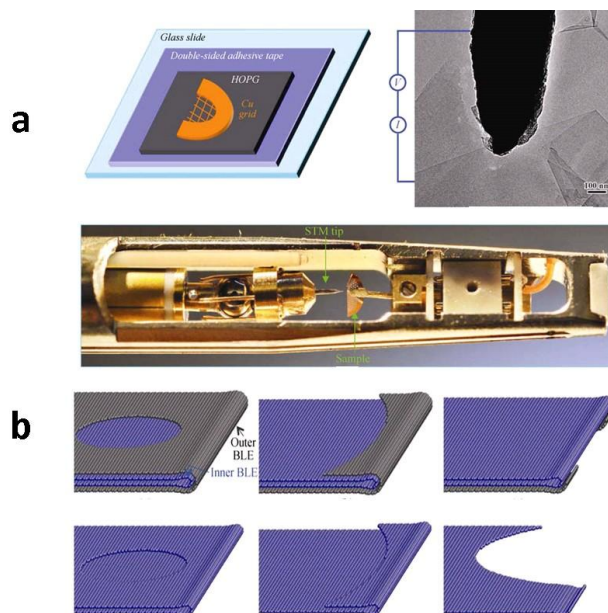


图 25. a. 样品制备图和实验原理图。粘附在玻璃片上的高序石墨通过双面胶撕下, 并重复步骤减薄。石墨烯被粘在半片铜网格上, 并通过导电胶黏附在金丝上。b. 石墨烯逐层蒸发示意图。(图片取自文献[95])

Jia 等人^[98]通过分别对 CVD 生长出的石墨烯纳米带进行管式炉加热和原位焦耳加热, 在裸露的石墨烯纳米带之间形成了弧形连接。这一现象与模拟的结果十分吻合。作者还在石墨烯纳米带上喷镀 Pt 纳米

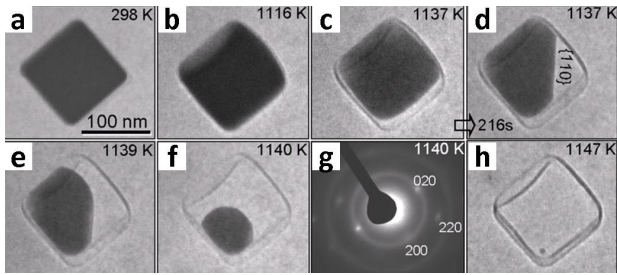


图 26. 原位观察银纳米颗粒随时间变化的热蒸发, 温度已在图中标出。由图可见, 银颗粒的融化过程是从 {110} 晶面开始的。(图片取自文献[101])

颗粒, 通过 Pt 颗粒的热蒸发来估算焦耳加热时的温度。此局部温度大约在 2500°C。

除此之外, 一些其它无机纳米结构(如 BN 纳米管)也被广泛地用于原位热学测试研究。Ghassemi 等人[99]利用 STM-TEM 样品杆, 测试了单根 BN 纳米管的热降解过程: 通过施加恒压 100 V 偏置产生大量焦耳热, 观察电流电压曲线, 发现电流在 77 s 处突然上升, 并在 95 s 突然下降。对应到 BN 纳米管结构变化上, 可以发现一些重要的热降解细节。首先, 最外层的管子首先破裂, 并逐渐扩大。同时伴随的是硼纳米颗粒的析出和生长, 而氮元素则在高温下蒸发到电镜的真空中去。

Xu 等人[100]还利用 STM-TEM 观察了多壁 BN 纳米管在大电流下的热降解。实验发现, 管层破裂是从内部开始逐层向外, 并残留下无定形的 B 纳米颗粒。而且热降解的关键温度和局部电场强度成反比关系, 证明了 B—N 键含有部分离子键的本质。

Ding 等人[101]在 Gatan 加热样品台上原位加热银的纳米立方体并观察其蒸发, 发现银颗粒的热蒸发并不像以前想象的那样从 {111}{100} 晶面开始, 而是从 {110} 晶面开始(如图 26 所示)。有理论表明, 从晶面指数上说, 不同晶面的表面能按大小排列: {111} < {100} < {110}, 但是考虑到晶格振动对表面能的影响, 这一大小排列会发生变化。例如, 在接近熔点时, {111} 晶面会出现非常大的膨胀。所以, 上述现象十分令人惊讶, 但却符合 Jayanthi 理论, 可能是由于 fcc 结构表面的多层弛豫的结果。

本文作者和 Khalavka 等人[18]在 Gatan 原位加热样品杆上观察了金纳米棒和银纳米棒的热稳定性, 如图 27 所示。实验发现: 当金纳米棒、银纳米棒表面包裹碳层时, 它们的热稳定性会提高。金属原子从表面逐渐蒸发, 导致纳米棒变短, 最终留下空碳壳层。当表面无碳层包裹时, 表面原子扩散机制会导致金属纳

米棒会在不到熔点时就出现融化, 形成球状。

Holmberg 等人[102]在加热的条件下观察了金颗粒

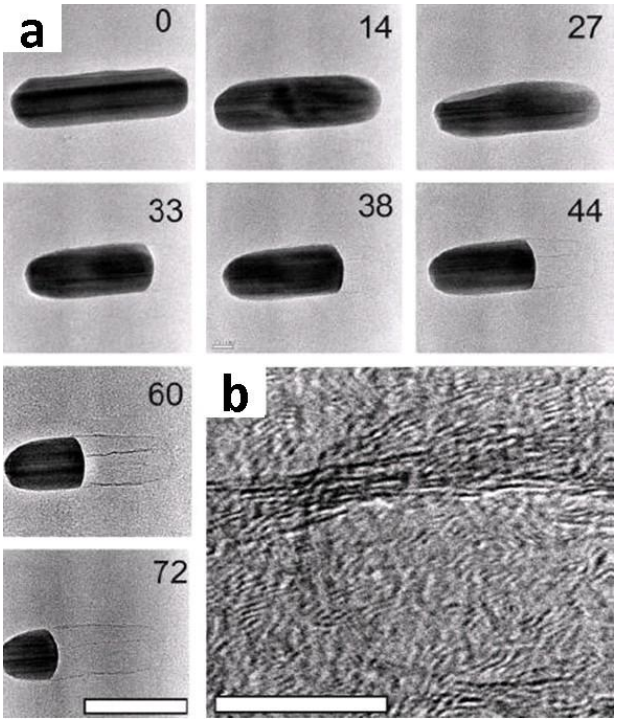


图 27. 在 885 K 下, 包裹着碳层的银纳米棒从右至左逐渐热蒸发的过程。在整个过程中, 金属棒上的条纹表明金属始终处于固态。金属棒蒸发完成后, 留下有序的石墨碳层。(图片取自文献[18])

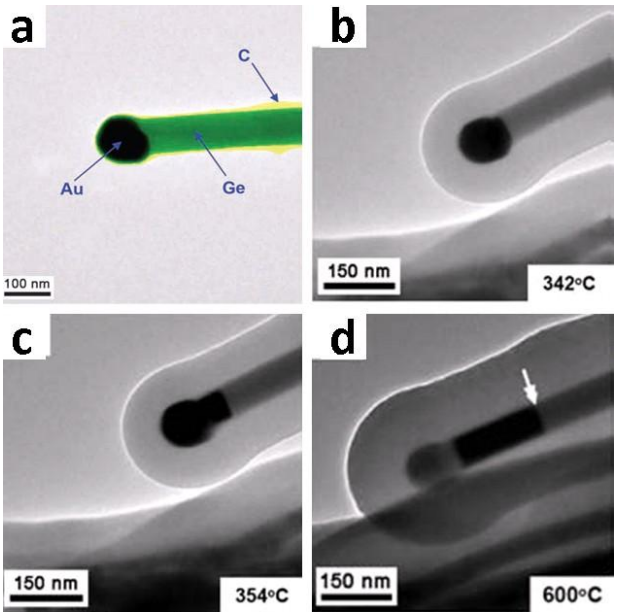


图 28. 在逐渐加热的过程中, 金颗粒在锗纳米线中逐渐扩散互溶, 形成金锗混合体, 并逐渐往纳米线内部迁移。同时, 锗在纳米线端部重新结晶成球状。(图片取自文献[102])

在锆纳米线上的融化扩散行为,如图 28 所示。实验发现:这种微观尺度下的金属扩散受到纳米局域影响。金颗粒逐渐融入锆纳米线中,形成金锆混合体,并逐渐向纳米线内部移动。同时,锆在纳米线端部重新结晶。实验还发现,金在锆纳米线中的扩散要比宏观条件下慢了几个数量级。

V. 原位器件构建

在透射电镜中搭建器件原型,并实时地观察其性能与结构的演变,对理解器件工作原理和改善器件功能有着重要的指导意义。

A. 纳米挤压机

近些年来,基于高温-辐照机理构建的碳纳米管/碳洋葱原位高压器件逐渐引起关注。高温-辐照诱导高压机制是一种比较新的加压方式,其主要机理在于:碳纳米管和碳洋葱之所以可以用来做纳米金属的塑性加工模具,主要是利用碳纳米管及碳洋葱在高温下($>300^{\circ}\text{C}$)辐照后的自修复作用。即当碳纳米管或碳洋葱受到高能电子束辐照后,其完整闭合的(碳纳米管的径向闭合,碳洋葱整体是闭合的球形)碳网络结构会受到破坏,网络上的一些原子会被溅离,产生空穴和间隙原子等缺陷,如图 29 左侧所示。如果在室温条件下用电子束这样不断的辐照下去,这些被辐照的碳纳米管和碳洋葱最终会变成无定形的纳米线和纳米球,被完全无定形化。然而,如果在一定的温度下(通常 $>300^{\circ}\text{C}$),重复以上的辐照实验,由于退火作用,碳网络上受电子辐照作用产生的缺陷会实现结构重组,重新形成连贯闭合的网络,如图 29 右侧图所示,但由于有碳原子被电子束从碳网络上不断溅射掉,所以带有很多缺陷的碳网络被不断重新修复再次连贯闭合后,其空间体积会变小,即表现为向内收缩(碳纳米管向径向收缩,碳洋葱整体向球心收缩),恰恰由于这种自收缩使得碳纳米管或碳洋葱能向包裹于其内的金属施加高的压力,随着辐照的进行,这种收缩会越来越明显,向内施加的压力也越来越大,最后达到使金属变形的目的。

2006 年,本文作者^[15]等人成功实现了利用碳纳米管对包裹于其内的金属纳米线的挤压及挤出过程(如图 30 所示),且通过计算机模拟初步得出纳米管最高可向包裹于其内的金属施加高达 40 GPa 的压力,可实现对任何金属的塑性变形加工,同时也验证了碳

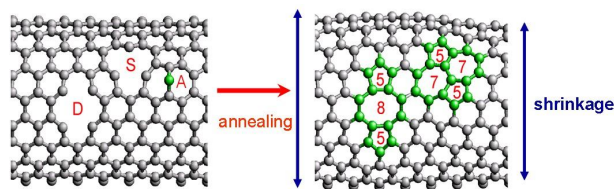


图 29. 碳纳米管在高温下受电子辐照后自收缩过程原理示意

纳米管用作挤压容器的可行性。由于实验选用能量为 200~300 keV 的电子束进行辐照实验研究,该能量范围既可以保证碳纳米管和碳洋葱网络上的碳原子得到溅射而产生自收缩,又可保证包裹在其内部的金属纳米颗粒或纳米线不受到电子束的损伤或破坏而影响对金属塑性变形的分析。

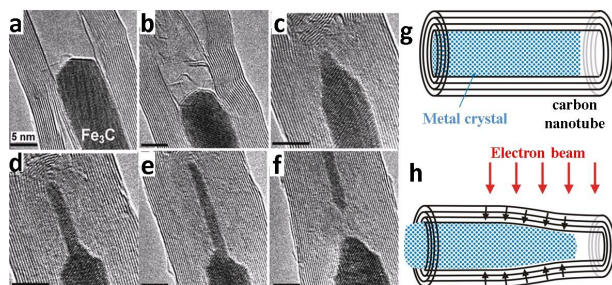


图 30. a~f. 在高温和电子束辐照作用下,多壁碳纳米管径向收缩,实现对包裹于内部的 Fe_3C 纳米线的挤压、变形及切断和挤出的全过程; g~h. 碳纳米管挤压机的原理示意图。(图片取自文献[15])

2008 年,本文作者^[17]等人采用了一种独特的方法研究了单晶纳米金属的塑性形变过程。即利用碳洋葱在高温下辐照的自收缩效应实现碳洋葱内部产生 GPa 的高压,再用聚焦电子束在碳洋葱表面钻一小孔。在高压的驱动下,金属纳米颗粒会被逐渐从破口处挤出(如图 31 所示)。这一方法可以非常缓慢的对单晶纳米金属施加压力,并同时观察晶体结构变化。相关的分子动力学模拟表明:金属的缓慢塑性变形是由存在时间非常短的位错导致的。这些位错在亚微秒尺度上迅速成核、滑移和消失,所以并不能被目前的仪器探测到。这一工作精确地对纳米尺度金属颗粒实现了挤压和塑性变形,对于从原子尺度上深入理解纳米金属材料的塑性变形机制具有重要意义。

B. 纳米锂离子电池

2010 年, Huang^[103]等人在透射电镜中设计了一套世界上最小的锂离子电池结构,其中负极材料仅是

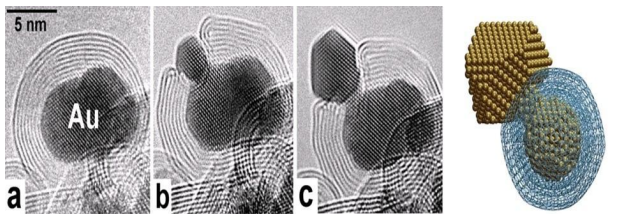


图 31. 利用高温-辐照机制施加高压, 用电子束在碳洋葱上钻孔后, 金纳米颗粒被挤出的过程和分子动力学模拟图。(图片取自文献[17])

一根直径 100 纳米 10 微米长的单晶二氧化锡纳米线, 纳米线的一端浸入耐真空的电解质中并与电解质另一端作为正极的钴酸锂形成一套开放的电池系统 (如图 32 所示)。作者使用高分辨透射电子显微镜对该电池的充放电过程进行了实时观察, 成功地从原子尺度上理解了纳米材料在锂离子电池中的特殊性能。实验发现在锂离子从电解液嵌入纳米线时会导致其剧烈的膨胀, 延展和卷曲变形; 但与二氧化锡块体的低塑性完全不同, 不管变形如何剧烈, 该纳米线在充放电过程中没有发生断裂, 这进一步验证了纳米材料作为电极的优越性能。微观结构上, 已膨胀的纳米线会给邻

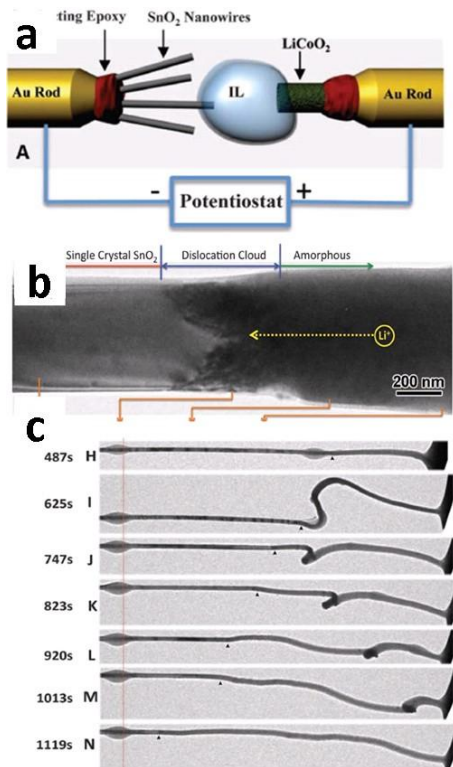


图 32. a. 原位锂离子电池的构建示意图; b. 锂离子运动的前端分布着大量的位错云; c. 二氧化锡纳米线扭曲膨胀的全过程。(图片取自文献[103])

近未完全反应的区域施加巨大的拉应力, 导致反应前

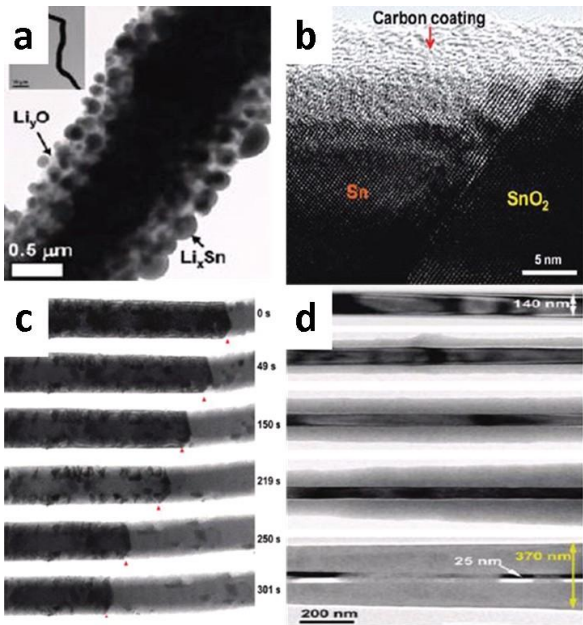


图 33. a. 单晶二氧化锡纳米线在充电后, 形成 Li_xSn 和 Li_yO 的混合结构; b. 充电前, 二氧化锡纳米线表面覆盖着 5 nm 厚的碳层和部分镶嵌的锡颗粒; c. 由于非晶碳层的作用, 纳米线在充电过程中, 在反应前端没有出现明显的位错云和径向膨胀; d. 高分辨 TEM 照片显示, 掺杂硅纳米线发生径向充电, 形成核-壳结构。核心处的硅纳米线从直径 140 nm 减薄为直径 25 nm, 同时纳米线的总厚度增加到 370 nm, 这表明在充电过程中, 有越来越多的 Si 转变成 Li_xSi 合金。(图片取自文献[104~106])

端形成一个含有高密度流动位错的“Medusa Zone”产生。这些流动位错既可以作为锂离子嵌入纳米线的快速通道, 使反应前端继续沿着纳米线轴向扩展, 同时又破坏纳米线的晶体结构, 使其在大量嵌入锂离子后发生固态非晶化转变; 而这些新生成的非晶体又吸收已形成的位错, 使“Medusa Zone”永远保持在反应前端。

更进一步的工作表明, 当锂离子插入二氧化锡纳米线后, 会形成球状 Li_xSn 镶嵌在 Li_yO 上的结构^[104] (图 33a)。后续的工作还表明: 当在二氧化锡纳米线的表面喷涂上碳层、铝层或者铜层时^[105], 电池的充电速度会加快 10 倍, 而且不会有锂离子插入时导致的大的膨径向膨胀和扭曲 (图 33b,c)。这一方法可以有效的同时提高正极的导电性能和力学稳定性。另外, 使用掺杂磷的 n 型硅纳米线作为锂离子电池正电极材料的实验研究表明^[106]: 掺杂后, 电极的导电性提高了 2~3 个数量级, 充电速率提高了 1 个数量级。在充电过程中, 硅纳米线要经历 2 个明显的先后阶段: 即非晶态的 Li_xSi 和晶态的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (如图 33d 所示)。

C. 阻变存储器

随着微电子器件的进一步小型化, 高密度、低功耗的阻变存储器件取代传统的硅基存储器已经成为一种必然。一般来说, 阻变存储器的工作机理可以用导电细丝的产生和破灭来解释, 但是导电细丝的形成和破灭并没有被直接观察到。Ag/Ag₂S/W 结构的阻变存储器是一类具有代表性的离子电子混合导电的固态电解质存储器。Xu 等人^[107]利用 STM-TEM 样品杆研究了 Ag/Ag₂S/W 三明治结构的固态电解质阻变存储器行为。实验中实现了 5 个数量级差异的开关电流比, 如图 34 所示。利用高分辨成像和 EDS Mapping 方法, 作者在原子尺度上, 发现高阻-低阻的转换过程主要是由于 Ag₂S 的相变(从不导电的 acanthite 态转变成导电的 argentite 态)和 Ag 导电细丝形成共同形成导电沟道造成的。Ag₂S 的 acanthite 态到 argentite 态转变在阻变转换中的重要性第一次被提出来, 这要归功于原位实验的独特研究方法。这一研究结果对于理解 RRAM 的工作机理和改进器件性能有着重要意义。

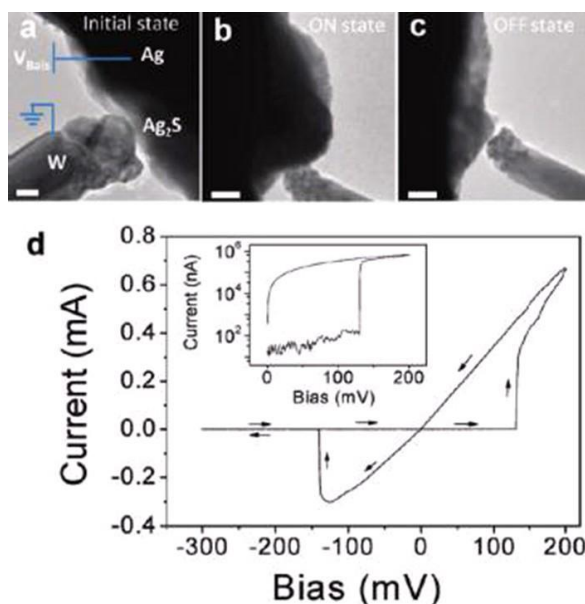


图 34. 导通和截止时的 Ag₂S 阻变存储器结构变化和 $I-V$ 曲线变化。a. 初始状态; b. 导通态; c. 截止态。(图片取自文献^[107])

VI. 展望

由此可见, TEM 不仅是表征材料结构、探寻材料性能变化之根源的重要手段^[108,109], 还发展成为纳米

制造、纳米力学、纳电子学等领域研究的创新工具, 在纳米科学与技术研究中发挥着无可替代的重要作用。但是通常的原位样品杆只能引入单一外场或者只能实现单一性能测试, 这也是原位实验面临的困难和挑战。如何实现单一样品杆的多功能集成与智能化操纵将成为未来原位动态电子显微学发展的重要研究方向之一, 也是成功构建纳米尺度下原位实验室的基本保障。除此之外, 未来原位动态电子显微学的发展还应注重以下几个方面的研究:

1. 提高 TEM 性能, 实现对一些快速变化过程的检测及分析: a. 发展低加速电压下的球差消除技术, 进一步提高分辨率, 实现单个空位、表面台阶等演变过程的动态观察及其对电学传输性能影响的原位测量; b. 发展高速图像传感及存储工具, 提高时间分辨率, 实现动态观察固-液-气界面处原子结构变化过程, 并确定杂质原子及外场(热、力、电等)对界面结构演变的影响; c. 发展新型光路系统, 能够同时观察样品表面结构和整体形貌, 并提高谱分析能力, 最终实现原子尺度下观察及分析电化学、电催化反应过程(如催化反应位置, 反应产物成分), 并分析反应条件对产物结构及性能的影响; d. 发展高压环境电镜, 从纳米尺度下监控工业合成过程, 最终建立起合成条件与产物性能间的对应关系; e. 发展三维成像技术, 更加直观的理解纳米结构的构型。这些对于推动纳米科学的发展具有促进作用。

2. 加深及加强对电子束诱导过程的理论研究及应用推广。一方面, 量化束流密度等参数对电子束诱导加工的影响, 从而实现简单纳米结构的可控加工; 在电镜中实现原子尺度下 CMOS 加工过程的动态观察, 并确定原子尺度下的化学反应及表面残留应力等对被加工结构性能的影响, 进而有效结合 bottom-up 生长和 top-down 加工逐渐实现复杂结构甚至是复杂器件的集成加工。另一方面, 将加工电子束和成像电子束分离, 实现真正意义上的原位加工。毫无疑问, 这些将促进纳米器件进一步小型化。

3. 深化热、力、电等外场对纳米材料结构、性能影响的研究。一方面, 制造特殊的样品杆, 便于高压相变、电化学反应等现象的观察及分析, 深化对这些现象的机理研究; 另一方面, 改造现有的原位样品杆, 实现多种外场的同时引入及检测, 构建功能更加强大的原位平台。

4. 加强对纳米器件工作机理、失效机理等的原位研究。一方面, 随着器件尺寸进一步缩小, 在边缘效应、表面效应等共同作用下, 纳米器件的工作机理与

微米器件的工作机理不尽相同。另一方面, 纳米器件的推广需要确保器件具有良好的稳定性及较长的工作寿命, 纳米器件失效的原位研究对于纳米器件的推广具有指导意义。

致 谢

本文工作得到国家 973 项目 (2011CB707601, 2009CB623702), 国家自然科学基金 (51071044, 60976003, 61006011), 教育部新世纪优秀人才支持计划和博士点基金 (20100092110014) 的资助。

参考文献

- [1] 朱静等. 纳米材料和器件. 北京:清华大学出版社, 2003
- [2] Lane N. J. *Nanopart Res.*, 2001, **3**: 95
- [3] Peterson C L. *IEEE Technol. Soc. Mag.*, 2004, **23**: 9
- [4] Joachim C. *Nat. Mater.*, 2005, **4**: 107
- [5] Wang Y H, Mirkin C A, Park S J. *ACS Nano*, 2009, **3**: 1049
- [6] Chatterjee R. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**: 339
- [7] 章效峰. 清晰的纳米世界-显微镜终极目标的千年追求. 北京:清华大学出版社, 2005
- [8] Krasheninnikov A V, Banhart F. *Nat. Mater.*, 2007, **6**: 723
- [9] 章效峰. 电子显微学报, 2010, **29**: 287
- [10] Krasheninnikov A V, Nordlund K. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**: 071301
- [11] Rodriguez-Manzo J A, Terrones M, Terrones H, Kroto H W, Sun L T, Banhart F. *Nat. Nanotechnol.*, 2007, **2**: 307
- [12] Nasibulin A G, Sun L T, Hamalainen S, Shandakov S D, Banhart F, Kauppinen E I. *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**: 414
- [13] Gan Y J, Sun L T, Banhart F. *Small*, 2008, **4**: 587
- [14] Cretu O, Krasheninnikov A V, Rodriguez-Manzo J A, Sun L T, Nieminen R M, Banhart F. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**: 196102
- [15] Sun L T, Banhart F, Krasheninnikov A V, Rodriguez-Manzo J A, Terrones M, Ajayan P M. *Science*, 2006, **312**: 1199
- [16] Sun L T, Banhart F. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 193121
- [17] Sun L T, Krasheninnikov A V, Ahlgren T, Nordlund K, Banhart F. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**: 156101
- [18] Khalavka Y, Ohm C, Sun L T, Banhart F, Sonnichsen C. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**: 12886
- [19] Mitsuishi K, Shimojo M, Han M, Furuya K. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 2064
- [20] Frabboni S, Gazzadi G C, Felisari L, Spessot A. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 13116
- [21] Hofmann S, Sharma R, Ducati C, et al. *Nano Lett.*, 2007, **7**: 602
- [22] Egerton R F, Li P, Malac M. *Micron*, 2004, **35**: 399
- [23] Koshino M, Niimi Y, Nakamura E, Kataura H, Okazaki T, Suenaga K, Iijima S. *Nat. Chem.*, 2010, **2**: 117
- [24] Warner J H, Plant S R, Young N P, Porfyrakis K, Kirkland A I, Briggs G A D. *ACS Nano*, 2011, **5**: 1410
- [25] Banhart F. *Rep. Prog. Phys.*, 1999, **62**: 1181
- [26] Krasheninnikov A V, Nordlund K, Keinonen J. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**: 165423
- [27] Kotakoski J, Krasheninnikov A V, Nordlund K. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**: 245420
- [28] Banhart F, Li J X, Krasheninnikov A V. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**: 241408
- [29] Banhart F, Ajayan P M. *Nature*, 1996, **382**: 433
- [30] Sharma R, Rez P, Treacy M M J, Stuart S J. *J. Electron Microsc.*, 2005, **54**: 231
- [31] Hofmann S, Sharma R, Wirth C T, et al. *Nat. Mater.*, 2008, **7**: 372
- [32] van Dorp W F, Hagen C W. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**: 081301
- [33] Matsui S, Ichihashi T. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**: 842
- [34] Tanaka M, Shimojo M, Han M, Mitsuishi K, Furuya K. *Surf. Interface Anal.*, 2005, **37**: 261
- [35] Jin C H, Wang J Y, Chen Q, Peng L M. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 5423
- [36] Wang M S, Peng L M, Wang J Y, Chen Q. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**: 1462
- [37] Wang M S, Wang J Y, Chen Q, Peng L M. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**: 1825
- [38] Huang J Y, Chen S, Ren Z F, Chen G, Dresselhaus S. *Nano Lett.*, 2006, **6**: 1699
- [39] Kondo Y, Takayanagi K. *Science*, 2000, **289**: 606
- [40] Fischbein M D, Drndic M. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**: 113107
- [41] Banhart F, Li J X, Terrones M. *Small*, 2005, **1**: 953
- [42] Zandbergen H W, Duuren R J H A, Alkemade P F A, Lientschnig G, Vasquez O, Dekker C, Tichelaar F D. *Nano Lett.*, 2005, **5**: 549
- [43] Celik-Aktas A, Stubbins J F, Zuo J M. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**: 024310
- [44] Terrones M, Banhart F, Grobert N, Charlier J C, Terrones H, Ajayan P M. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**: 075505
- [45] Jang I, Sinnott S B, Dannailov D, Keblinski P. *Nano Lett.*, 2004, **4**: 109
- [46] Storm A J, Chen H, Ling X S, Zandbergen H W, Dekker C. *Nat. Mater.*, 2003, **2**: 537
- [47] Xu S M, Tian M L, Wang J G, Xu J, Redwing J M, Chan M H W. *Small*, 2005, **1**: 1221
- [48] Aref T, Remeika M, Bezryadin A. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**: 024312
- [49] Wu M Y, Krapf D, Zandbergen M, Zandbergen H, Batson P E. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 223101
- [50] Zhang J M, You L P, Ye H Q, Yu D P. *Nanotechnology*, 2007, **18**: 155303
- [51] Chen P, Wu M Y, Salemink H W M, Alkemade P F A. *Nanotechnology*, 2009, **20**: 015302
- [52] Radenovic A, Trepagnier E, Csencsits R, Downing K H, Liphardt J. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**: 183101
- [53] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, **306**: 666
- [54] Garaj S, Hubbard W, Reina A, Kong J, Branton D,

- Golovchenko J A. *Nature*, 2010, **467**: 190
- [55] Girit C O, Meyer J C, Erni R, Rossell M D, Kisielowski C, Yang L, Park C H, Crommie M F, Cohen M L, Louie S G, Zettl A. *Science*, 2009, **323**: 1705
- [56] Song B, Schneider G F, Xu Q, Pandraud G, Dekker C, Zandbergen H. *Nano Lett.*, 2011, **11**: 2247
- [57] Li J X, Banhart F. *Nano Lett.*, 2004, **4**: 1143
- [58] Rodriguez-Manzo J A, Banhart F, Terrones M, Terrones H, Grobert N, Ajayan P M, Sumpter B G, Meunier V, Wang M S, Bando Y, Golberg D. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2009, **106**: 4591
- [59] Rodriguez-Manzo J A, Tolvanen A, Krasheninikov A V, Nordlund K, Demortiere A, Banhart F. *Nanoscale*, 2010, **2**: 901
- [60] Wei X L, Chen Q, Liu Y, Peng L M. *Nanotechnology*, 2007, **18**: 185503
- [61] Drozdov M, Kauffmann Y, Carter W C, Kaplan W D. *Nanotechnology*, 2010, **21**: 475301
- [62] Wu M Y, Krapf D, Zandbergen M, Zandbergen H, Batson P E. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 113106
- [63] Hout M, Hall A R, Wu M Y, Zandbergen H W, Dekker C, Dekker N H. *Nanotechnology*, 2010, **21**: 115304
- [64] Howitt D G, Chen S J, Gierhart B C, Smith R L, Collins S D. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**: 024310
- [65] Liu S, Zhao Q, Li Q T, Zhang H B, You L P, Zhang J M, Yu D P. *Nanotechnology*, 2011, **22**: 115302
- [66] Kondo Y, Takayanagi K. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**: 3455
- [67] Fischbein M D, Drndic M. *Nano Lett.*, 2007, **7**: 1329
- [68] Rodriguez-Manzo J A, Banhart F. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**: 183105
- [69] Wang M S, Chen Q, Peng L M. *Adv. Mater.*, 2008, **20**: 724
- [70] Wang M S, Chen Q, Peng L M. *Small*, 2008, **4**: 1907
- [71] Schaper A K, Hou H Q, Wang M S, Bando Y, Golberg D. *Carbon*, 2011, **49**: 1821
- [72] Svensson K, Olin H, Olsson E. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**: 145901
- [73] Costa P M F J, Golberg D, Mitome M, Hampel S, Leonhardt A, Buchner B, Bando Y. *Nano Lett.*, 2008, **8**: 3120
- [74] Dong L X, Tao X Y, Hamdi M, Zhang L, Zhang X B, Ferreira A, Nelson B J. *Nano Lett.*, 2009, **9**: 210
- [75] Regan B C, Aloni S, Ritchie R O, Dahmen U, Zettl A. *Nature*, 2004, **428**: 924
- [76] Löffler M, Weissker U, Muhl T, Gemming T, Eckert J, Buchner B. *Adv. Mater.*, 2011, **23**: 541
- [77] Zhao J, Huang J Q, Wei F, Zhu J. *Nano Lett.*, 2010, **10**: 4309
- [78] Zhao J, Zhu J. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**: 084308
- [79] Cumings J, Zettl A. *Science*, 2000, **289**: 602
- [80] Kis A, Jensen K, Aloni S, Mickelson W, Zettl A. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**: 025501
- [81] Jensen K, Girit C, Mickelson W, Zettl A. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**: 215503
- [82] Peng B, Locascio M, Zapol P, Li S Y, Mielke S L, Schatz G C, Espinosa H D. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**: 626
- [83] Zhao J, He M R, Dai S, Huang J Q, Wei F, Zhu J. *Carbon*, 2011, **49**: 206
- [84] Ghassemi H M, Lee C H, Yap Y K, Yassar R S. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**: 024314
- [85] Ghassemi H M, Lee C H, Yap Y K, Yassar R S. *Nanotechnology*, 2011, **22**: 115702
- [86] Golberg D, Costa P M F J, Lourie O, Mitome M, Bai X D, Kurashima K, Zhi C Y, Tang C C, Bando Y. *Nano Lett.*, 2007, **7**: 2146
- [87] Wei X L, Wang M S, Bando Y, Golberg D. *Adv. Mater.*, 2010, **22**: 4895
- [88] Wang M S, Kaplan-Ashiri I, Wei X L, Rosentsveig R, Wagner H D, Tenne R, Peng L M. *Nano Res.*, 2008, **1**: 22
- [89] Jin C H, Suenaga K, Iijima S. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, **3**: 17
- [90] Lu Y, Huang J Y, Wang C, Sun S H, Lou J. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**: 218
- [91] Wang M S, Golberg D, Bando Y. *Adv. Mater.*, 2010, **22**: 93
- [92] Rodriguez-Mando J A, Wang M S, Banhart F, Bando Y, Golberg D. *Adv. Mater.*, 2009, **21**: 4477
- [93] Wang M S, Bando Y, Rodriguez-Mando J A, Banhart F, Golberg D. *ACS Nano*, 2009, **9**: 2632
- [94] Wang M S, Golberg D, Bando Y. *Adv. Mater.*, 2010, **22**: 5350
- [95] Huang J Y, Qi L, Li J. *Nano Res.*, 2010, **3**: 43
- [96] Huang J Y, Ding F, Yakobson B I, Lu P, Qi L, Li J. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2009, **106**: 10103
- [97] Kim K, Regan W, Geng B S, Aleman B, Kessler B M, Wang F, Crommie M F, Zettl A. *Phys. Status Solidi RRL*, 2010, **4**: 302
- [98] Jia X T, Campos-Delgado J, Gracia-Espino E E, Hofmann M, Muramatsu H, Kim Y A, Hayashi T, Endo M, Kong J, Terrones M, Dresselhaus M S. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, **27**: 1996
- [99] Ghassemi H M, Lee C H, Yap Y K, Yassar R S. *J. Mater.*, 2010, **62**: 69
- [100] Xu Z, Golberg D, Bando Y. *Nano Lett.*, 2009, **9**: 2251
- [101] Ding F, Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. *Small*, 2009, **5**: 2812
- [102] Holmberg V C, Panthani M G, Korgel B A. *Science*, 2009, **326**: 405
- [103] Huang J Y, Zhong L, Wang C M, Sullivan J P, Xu W, Zhang L Q, Mao S X, Hudak N S, Liu X H, Subramanian A, Fan H Y, Qi L, Kushima A, Li Ju. *Science*, 2010, **330**: 1515
- [104] Wang C M, Xu W, Liu J, Zhang J G, Saraf L V, Arey B W, Choi D, Yang Z G, Xiao J, Thevuthasan S, Baer D R. *Nano Lett.*, 2011, **11**: 1874
- [105] Zhang L Q, Liu X H, Liu Y, Huang S, Zhu T, Gui L J, Mao S X, Ye Z Z, Wang C M, Sullivan J P, Huang J Y. *ACS Nano*, 2011, **5**: 4800
- [106] Liu X H, Zhang L Q, Zhong L, Liu Y, Zheng H, Wang J W, Cho J H, Dayeh S A, Picraux S T, Sullivan J P, Mao S X, Ye Z Z, Huang J Y. *Nano Lett.*, 2011, **11**: 2251
- [107] Xu Z, Bando Y, Wang W L, Bai X D, Golberg D. *ACS Nano*, 2010, **4**: 2515
- [108] 王中林. 物理学进展, 1991, **11**: 1
- [109] 叶恒强, 宁小光. 物理学进展, 1993, **13**: 114

Progress in Dynamic in situ Electron Microscopy

Xu Tao, Sun Jun, Sun Li-Tao*

*SEU-FEI Nano-Pico Center, Key Laboratory of MEMS of Ministry of Education,
Southeast University, Nanjing 210096*

With the continuous improvement of in situ techniques inside transmission electron microscope (TEM), the capabilities of TEM extend beyond structural characterization to high-precision nanofabrication and property measurement, which not only enriches the experimental methods and broadens the application field of TEM, but also provides new opportunities for the development in nanoscience and nanotechnology. Based on the idea of "setting up a nanolab inside a TEM", we review the recent progress in dynamic in situ electron microscopy including in situ growth, nanofabrication, in situ property characterization and nanodevice construction.

Key words: Transmission Electron Microscope (TEM); dynamic characterization; in situ experiments; nanomaterials