# Р. Т. Малхасян<sup>1</sup>, Р. К. Караханян<sup>2</sup>, М. Н. Назарян<sup>1</sup>, А. Б. Хачатрян<sup>1</sup>

# Исследование динамических процессов в наноструктурах под воздействием электронного облучения

(Представлено академиком В.М. Арутюняном 7/V 2004)

Наноразмерные структуры вследствие своих многообещающих свойств и широких возможностей их применения в наноэлектронике привлекают к себе все более значительный интерес [1,2]. Одним из методов получения различного рода наноструктур является электронное облучение [3,4]. Ранее нами посредством электронного облучения получены нитевидные нанокристаллы WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>, а также обнаружены двойные линейные цепные агрегаты и ортогональные сверхрешетки наночастиц MoO<sub>3</sub> [5-8]. Вместе с тем электронное облучение может привести также к определенным изменениям в строении исследуемых образцов. В этой связи важной задачей является исследование процессов, происходящих в наноструктурах под воздействием электронного облучения. Целью настоящей работы является изучение динамических процессов, происходящих в наноструктурах WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> при электронном облучении в камере электронного микроскопа.

Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе TESLA BS 500 при ускоряющих напряжениях 60 и 90 кВ, а приводимые в работе снимки получены при ускоряющем напряжении 90 кВ. Образцы для электронно-микроскопических исследований приготовлялись нанесением одной-двух капель суспензий наноразмерных порошков  $WO_3$  и  $MoO_3$  в гексане на стандартные медные сетки с углеродной подложкой, изготовленные американской фирмой TED. PELLA INC. Для экспериментов были использованы как обычные коммерческие порошки  $WO_3$  и  $MoO_3$ , так и обработанные колебательно-возбужденными на третий квантовый уровень неравновесными молекулами водорода в соответствии с [9].

Электронно-микроскопические исследования показали, что все использованные типы порошков  $WO_3$  и  $MoO_3$  являлись агломератами наночастиц, имеющими размеры от 0.4 до 16 мкм. При небольшой интенсивности электронного пучка эти агломераты находятся в стабильном состоянии, не претерпевая каких-либо изменений. При увеличении интенсивности электронного пучка (до 25 мкА) происходит быстрая эжекция наночастиц  $WO_3$  и  $MoO_3$  из их агломератов. Размеры эжектированных наночастиц лежат в пределах от 5 до 20 нм.



Рис. 1. Электронная микрофотография эжектированных наночастиц МоО<sub>2</sub>

На рис. 1 хорошо видны эжектированные из агрегата (темная область в углу снимка) наночастицы MoO<sub>3</sub>. При этом, чем меньше размеры эжектируемых наночастиц, тем на большее расстояние от исходных агломератов они отлетают. Отметим, что эжекция наночастиц наблюдалась и при облучении как наноразмерных по толщине ( ~ 50 нм) монокристаллов коммерческого, эталонного MoO<sub>3</sub>, так и монокристаллов MoO<sub>3</sub>, полученных нами возгонкой в вакууме порошков MoO<sub>3</sub>.



Рис. 2. Нитевидные нанокристаллы: а - MoO<sub>3</sub>; б - WO<sub>3</sub>

При увеличении интенсивности электронного пучка (до 30 мкА) и в случае обоих использованных ускоряющих напряжений, независимо от способа получения наноразмерных порошков WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>, наблюдался очень быстрый (за несколько секунд) рост нитевидных нанокристаллов WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> в большом количестве (рис. 2, а,б).

Минимальная ширина полученных нитевидных нанокристаллов составляет около 8 нм, а максимальная длина около 1 мкм. Анализ электронно-дифракционных картин показал, что нитевидные нанокристаллы  $WO_3$  и  $MoO_3$  растут по одному и тому же кристаллографическому направлению [001], что обусловлено известной близостью кристаллических структур  $WO_3$  и  $MoO_3$  [10].



Рис. 3. Нитевидные нанокристаллы WO<sub>3</sub> на стадии разрушения

При последующем облучении более интенсивным электронным пучком наблюдается эжекция наночастиц теперь уже из нитевидных нанокристаллов, которые при этом постепенно разрушаются. На рис. 3 приведен снимок нитевидных нанокристаллов WO<sub>3</sub>, находящихся на стадии разрушения.



Рис. 4. Неупорядоченная разветвленная сеть наночастиц МоО<sub>2</sub>

Внутри разрушающихся нитевидных нанокристаллов ясно видны отдельные наночастицы, которые ранее не наблюдались. Дифракционные картины разрушающихся нитевидных нанокристаллов, как и разрушающихся нанокристаллов, полученных возгонкой, свидетельствуют об их поликристалличности и полностью соответствуют электронограммам, полученным от исходных наноразмерных порошков. Дальнейшее увеличение интенсивности электронного пучка приводит к тому, что нитевидные нанокристаллы WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> окончательно разрушаются и их остатки свертываются в клубки.

В [6] нами при эжекции наночастиц из обработанных возбужденными молекулами водорода агломератов MoO<sub>3</sub> по квантово-химической технологии были выявлены свернутые цепные агрегаты, линейные двойные спиралевидные цепные агрегаты и ортогональные сверхрешетки цепных агрегатов. Если под некоторой частью свернутых цепных агрегатов не оказывалось углеродной подложки (например, вследствие ее разрыва), то при повышении интенсивности электронного пучка наблюдались быстрые перемещения этих агрегатов, напоминающие броуновское движение. При этом, несмотря на отсутствие углеродной подложки, наночастицы цепных агрегатов удерживаются вместе благодаря силам связи. В результате указанных перемещений свернутые цепные агрегаты наночастиц вытягиваются и происходит их определенное выпрямление. Перемещение цепных агрегатов происходит до достижения ими некоторого равновесного состояния, когда электронное облучение пучком данной

интенсивности не оказывает более никакого влияния на них. В этом случае цепные агрегаты наночастиц  $MoO_3$  образуют неупорядоченную разветвленную сеть (рис. 4). Дифракционные картины показывают, что эти цепные агрегаты также являются поликристаллическими. В присутствии углеродной подложки перемещений и вытягивания цепных агрегатов наночастиц  $MoO_3$  не происходит вследствие сил сцепления между ними и углеродной подложкой. При дальнейшем повышении интенсивности электронного пучка наблюдалось разрушение и свертывание в клубок цепных агрегатов. В отличие от всех рассмотренных случаев линейные двойные цепные агрегаты и ортогональные сверхрешетки наночастиц  $MoO_3$  очень устойчивы к воздействию электронного облучения. Они устойчивы и в случае, когда под ними отсутствует углеродная подложка.

Основываясь на изложенных результатах и исходя из наших электронно-микроскопических наблюдений, можно выдвинуть следующий механизм эжекции наночастиц из агломератов и нитевидных нанокристаллов. Под воздействием интенсивного электронного облучения происходит нагрев агломератов и нитевидных нанокристаллов. В случае агломератов нагрев приводит к уменьшению сил связи между составляющими их наночастицами. Если учесть, что WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> являются диэлектриками, то электронное облучение, помимо нагрева, приводит и к электризации наночастиц этих веществ, и вследствие взаимного кулоновского отталкивания наночастицы эжектируют из агломератов. Следует отметить, что электрический заряд наночастиц WO3 и MoO3 в исходных агломератах вместе с тем настолько мал, что не влияет на качество электронно-микроскопических картин, и одновременно имеет такую величину, что силы кулоновского отталкивания наночастиц больше сил связи и способны привести к их эжекции из агломератов. В случае нитевидных нанокристаллов WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>, являющихся монокристаллическими и, как хорошо известно, бездефектными, нельзя считать, как в случае агломератов, что они состоят из отдельных наночастиц (зерен). Но, как однозначно показывают наши эксперименты, несмотря на это обстоятельство, нагрев приводит разрушению монокристаллических нитевидных электронным пучком к нанокристаллов с образованием поликрис-таллических структур, зерна которых в дальнейшем распадаются на отдельные наночастицы (рис. 3), которые затем, будучи наэлектризованы, эжектируют из них вследствие сил кулоновского отталкивания. Эжектированные наночастицы WO3 и MoO3 осаждаются на аморфной подложке вокруг агломератов и нитевидных нанокристаллов. Наши исследования показали, что эжекция наночастиц возможна, по-видимому, из диэлектрических материалов, состоящих или из наночастиц (как агломераты), или являющихся в каком-либо измерении наноразмерными (как нитевидные нанокристаллы, тонкие монокристаллы). В случае обычных диэлектрических образцов, не состоящих из наноразмерных частиц, их электризация настолько велика, что невозможно проводить электронно-микроскопические исследования без принятия специальных мер по снятию зарядов с исследуемого образца.

Высокая стабильность цепных двойных спиралевидных агрегатов обусловлена тем, что по всей их длине соседние наночастицы в результате действующих между ними сил водородной связи попарно объединяются. Такое попарное объединение в конечном итоге приводит к значительной суммарной силе связи между наночастицами и обеспечивает высокую стабильность и жесткость двойных линейных цепных агрегатов. Устойчивость ортогональных сверхрешеток связана с тем, что линейные цепные агрегаты наночастиц образуют в этом случае сетку, придающую этой наноструктуре устойчивость к воздействию электронного облучения. Меньшая устойчивость свернутых цепных агрегатов при электронном облучении связана с тем, что они составлены из одинарных цепей, никак не скрепленных друг с другом, как это имеет место в случае более стабильных двойных линейных цепных агрегатов и ортогональных сверхрешеток.

Таким образом, наибольшей устойчивостью к электронному облучению обладают двойные спиралевидные цепные агрегаты и ортогональные агрегаты, что обусловлено как действующей между наночастицами водородной связью, так и самой их пространственной организацией. Свернутые цепные агрегаты, характеризующиеся только наличием водородной связи, обладают вследствие этого меньшей стабильностью.

<sup>1</sup>Научно-производственное предприятие "АТОМ"

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет

#### Литература

1. *Hadjypanayis G.S., Siegal R.W.* Nanophase materials., Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlads. 1994.

2. Proker S.M., Wang K.L. - MRS Bulletin. 1999. V. 24. P.13.

3. Xu B.S., Tanaka S-I. - Proc. Annu. Meeting Scan. Soc. Electron. Microsc. 1997. V. 49. P. 434.

4. Oku T., Hirano T., Suganuma K. - J. Mater. Res. 1999. V. 14. P. 4266.

5. *Malkhasyan R.T., Karakhanyan R.K., Nazaryan M.N.* - MRS Symposium Proceedings. 2001. V. 703. P.511.

6. *Malkhasyan R.T., Karakhanyan R.K., Nazaryan M.N., Sung C.* - MRS Symposium Proceedings. 2002. V. 707. P. 283.

7. *Малхасян Р.Т., Караханян Р.К., Назарян М.Н. Чангмо Санг* - Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 558.

8. *Малхасян Р.Т., Караханян Р.К., Назарян М.Н., Чангмо Санг* - Кристаллография. Т. 48. С. 554.

9. *Malkhasyan R.T.* - Metastable Phases and Microstructures. Mater. Res. Soc. Proc. 1995. V. 400. P. 77.

10. *Schubert K.,* Kristallstrukruren Zweikomponentiger Phasen. Springer-Verlag. Berlin. Gottingen. Heidelberg. 1964.

#### Ռ. Տ. Մալխասյան, Ռ. Կ. Կարախանյան, Մ. Ն. Նազարյան, Ա. Բ. Խաչատրյան

## Նանոկառուցվածքներում դինամիկական պրոցեսների ուսումնասիրությունը էլեկտրոնային Ճառագայթահարման ազդեցությամբ

Հետազոտված է էլեկտրոնային մանրադիտակի խցիկում ինտենսիվ էլեկտրոնային փնջի ազդեցությունը WO<sub>3</sub> և MoO<sub>3</sub> ագլոմերատների, նրանց նանոմասնիկների շղթայական ագրեգատների և թելանման նանոբյուրեղների վրա: Հայտնաբերված է WO<sub>3</sub> և MoO<sub>3</sub> նանոմասնիկների էժեկցիան ագլոմերատներից և թելանման նանոբյուրեղներից, ինչը պայմանավորված է նմուշների տաքացմամբ և էլեկտրականացմամբ: Տարածական կազմավորման յուրահատկություններից կախված՝ ուսումնասիրված նանոկառուցվածքները ցուցադրում են տարբեր աստիձանի կայունություն էլեկտրոնային ձառագայթահարման նկատմամբ:

#### R. T. Malkhasyan, R. K. Karakhanyan, M. N. Nazaryan, A. B. Khachatryan

### Investigation of Dynamic Processes in Nanostructures under the Influence of Electron Irradiation

The influence of intensive electron beam in the chamber of electron microscope on the agglomerates, chain aggregates of  $WO_3$  and  $MoO_3$  nanopatricles and the rod shaped nanocrystals of these compounds is investigated.

The ejection of  $WO_3$  and  $MoO_3$  nanoparticles from agglomerates and rod shaped nanocrystals is discovered that is bound up with their heating and electrization by electron beam.

The studied nanostructures display the stability of different extent in regard to electron irradiation depending on the features of spatial assembling.