

# 离子辐照石墨生成的纳米尺寸 Ar 泡\*

王震遐<sup>1</sup> 余礼平<sup>1</sup> 张伟<sup>1</sup> 马余刚<sup>1</sup>

朱志远<sup>1</sup> 何国伟<sup>2</sup> 胡刚<sup>2</sup> 陈一<sup>2</sup>

1 (中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

2 (复旦大学材料科学系 上海 200433)

**摘要** 用 60keV 的 Ni<sup>+</sup> 和 Ar<sup>+</sup> 在相同实验条件下,先后分别辐照同一块石墨靶,剂量均为 10<sup>18</sup>/cm<sup>2</sup>. 带能量色散 X 射线分析和电子衍射分析的高分辨透射电子显微镜观察和分析发现,尺寸不同的纳米 Ar 泡嵌在类玻璃碳薄片,部分泡内的 Ar 可能已形成固体结构.

**关键词** 离子辐照 石墨 Ar 泡

## 1 引言

纳米结构碳材料在电子学<sup>[1,2]</sup>,催化<sup>[3]</sup>和氢储存系统<sup>[4]</sup>等方面,具有极大的技术应用前景. G. E. Gadd 等人曾经用均衡热压方法,在 650℃和 70MPa 氩气条件下处理经催化合成的含碳纳米管材料,发现并研究了被称为“世界上最小的气体柱”的纳米管充氩情况<sup>[5]</sup>. 最近,我们在利用不同荷能离子重复辐照石墨的样品(先注入 Ni<sup>+</sup>离子,再用 Ar<sup>+</sup>离子辐照)中,发现了含有 Ar 气泡的碳片. 电镜观察表明,Ar 气泡呈球或椭球形,数量很多,尺寸大小变化较大,分布密度可观,在碳片基体内为三维排布. 本文除了展示一些典型的透射电子显微镜(TEM)照片之外,并在此基础上给出了分析和讨论. 另外对这种 Ar 泡的形成过程和这种新颖现象的可能应用,也提出了建议和设想.

## 2 实验

高纯(光谱纯)石墨片 ~ (12 × 15 × 3)mm<sup>3</sup>,在电磁同位素分离器束流辐照靶室内(真空度 ~ 1.3 × 10<sup>-4</sup>Pa),先用能量为 60keV 的 Ni<sup>+</sup>(经过 ~ ϕ10mm 限流孔)注入,束流强度 5μA/cm<sup>2</sup>,辐照面积约 75mm<sup>2</sup>,总剂量为 1 × 10<sup>18</sup> Ni<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. 注入实验完毕并隔一段时间后,再用 60keV 的 Ar<sup>+</sup>离子以相同的条件对注 Ni<sup>+</sup>表面进行辐照,总剂量亦相同. Ni<sup>+</sup>和 Ar<sup>+</sup>

2002-01-28 收稿,2002-04-08 收修改稿

\* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(26010031)资助

辐照后的石墨靶表面呈深黑色,表面层材料刮下后,分散于覆以碳多孔膜的铜网 TEM 样品架上,滴乙醇使材料更加均匀分散和固定,以便于电镜观察和分布。样品在场发射透射电子显微镜(在 160kV 电压下操作)内,先对样品作全面观察,寻找分布于样品网架表面的带 Ar 泡的碳片,经初步分析后定位,以备进一步仔细分样。用高分辨电镜结合电子衍射和能量色散 X 射线谱,对产物的形态组分、结构进行测定,以便确定 Ar 泡区的组分以及 Ar<sup>+</sup> 泡基体(片状物)的成分和结构。

### 3 结果和讨论

图 1 给出了含 Ar 泡薄片的低放大倍数 TEM 像。仔细观察这些薄片的特征是有兴趣的。照片中包括了大小不等的薄片不下 12 块,较小的薄片厚度较薄(如 A 标示处),最大的一块占据着图面的大部分(用 B 标示),其右边缘较厚且具有光滑的轮廓线,而其左边缘的轮廓外形看起来不但极不规则,且支离破碎,显然是由于破裂造成的。换言之,这一大块含 Ar 泡薄片是由面积更大的薄片破裂后形成的碎片。非常有趣的是,在样品中所观察到的所有含 Ar 泡薄片的边缘形态都具有上述碎片边缘的特征。由此可见,在实验中形成的含 Ar 泡薄片,本来可能具有较大的面积,但是在样品准备过程中因受外力而碎裂并分散成为很多碎片。



图 1 60keV 的 Ni<sup>+</sup> 和 Ar<sup>+</sup> 分别注入石墨产生含 Ar 泡碳薄片的 TEM 像  
先注入 Ni<sup>+</sup> 再注入 Ar<sup>+</sup>,剂量均为 10<sup>18</sup>/cm<sup>2</sup>。

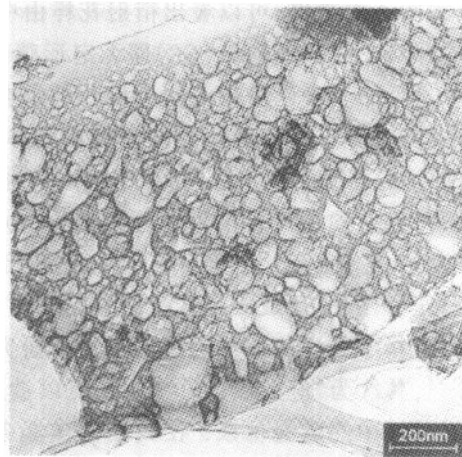


图 2 放大的含 Ar 泡碳碎片的亮场 TEM 像  
实验条件与图 1 相同。

放大的另一块含 Ar 泡碎片(见图 2)更清楚地显示出 Ar 泡的形态和大小的分布情况。对包括此碎片在内的几个碎片中的 Ar 泡数目按尺寸大小(以平均直径计),作了 TEM 目测统计,结果在图 3 中给出。由图可以看出,在我们的实验条件下,最大 Ar 泡的平均直径  $\bar{D}$  在 100nm 以上,最小者约在 1nm 左右或更小,但是在图中较难分辨。另外,从尺寸大小

的分布情况看, Ar 泡平均直径  $\bar{D}$  在 40—50nm 之间有一个极大值, 但  $\bar{D} < 10\text{nm}$  的 Ar 泡数目可能更多, 而  $\bar{D} > 100\text{nm}$  也有一定数目.

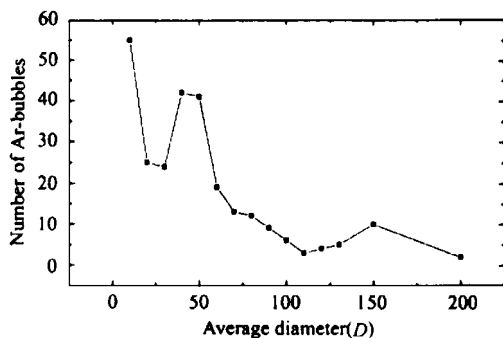


图 3 碳薄片 Ar 泡尺寸(以平均直径计)分布图  
实验条件与图 1 相同.

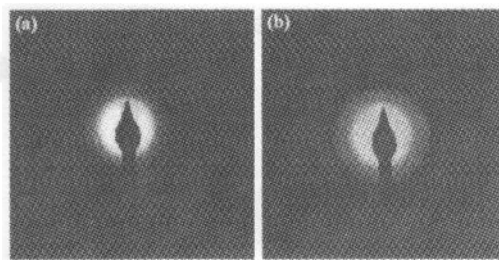


图 4 含 Ar 泡碳薄片的微区电子衍射  
(a) 薄片基体的 ED 花纹; (b) 含 Ar 泡薄片的 ED 花纹.

对含 Ar 泡薄片材料成分的微区 EDX 分析表明, 它们由碳和镍组成, 测定区域不同, 镍的组分有差异, 因为在 Ar 泡中镍颗粒大小不等, 有的 Ar 泡中甚至不含镍颗粒. 这说明碳基体、Ar 泡和镍小团簇组成了含 Ar 泡碳薄片结构. 从图 2 给出的亮场 TEM 像也可以清楚地观察到薄片的组成分区别: 浅色的均匀基体显然是由原子序数 ( $Z$ ) 较小的碳组成, 较深色的泡体内包含着  $Z$  较大的氩气 (Ar), 而颜色最深的极小颗粒, 可能就是镍团簇了.

为进一步了解含 Ar 泡碳薄片的结构, 对包括 Ar 泡的碳基体(泡壁)作了电子衍射分析, 结果在图 4 中给出, 可以看出衍射花样由中心的弥散球和周围较弱的弥散环组成. 中心部分的球状花纹是玻璃碳 (GC) 即无定形碳的衍射特征(图 4(a)), 因为 GC 是一种由杂乱的碳六边形原子环网络带不规则堆积的组合物. 周围较清晰的衍射环(图 4(b))看来反映了泡中包含的 Ar 可能是处在准固体或固体结晶状态. 另外, 泡中 Ar 处于固态的情况也可从泡中 Ar 压力估计. 已知, 处于球或扁球状空间内的 Ar 气, 其压力  $P$  由于对固体中空球表面张力  $\gamma$  的平衡要求可以写成:  $P = 4\gamma/\bar{D}$ <sup>[6]</sup>, 其中  $\bar{D}$  为空球体的平均直径. 估计(参考文献[7]的 He 泡值), 若  $\gamma \sim 1\text{N/m}$ , 泡直径  $\bar{D} \sim 1\text{nm}$ , 则  $P \sim 10^{10}\text{Pa}$  量级. 可见 Ar 气处于极高的压力之下, 形成固态或准固态是有可能的.

金属材料中气泡的形成过程已经早有研究, 引人注目的模型有两种: 第一是“气压驱动模型”<sup>[6]</sup>, 其次为“应力模型”<sup>[7]</sup>, 它们可以被用来解释成泡的一些实验现象, 特别是氦离子在金属材料中的成泡现象. 在我们的实验条件下, 首先, 在  $\text{Ni}^{+}$  离子注入过程中, 可以在靶表层中产生空位乃至由空位凝聚而成的空洞, 它们可以在随后的  $\text{Ar}^{+}$  离子辐照时, 陷获氩气形成微气泡核. 其次, 在  $\text{Ar}^{+}$  离子继续轰击之下, 在微泡核的基础之上发展成微气泡, 再由这些微气泡的生长或聚集为 Ar 泡.

离子轰击在基体材料薄片形成纳米尺寸 Ar 泡的结果, 在基本理论和应用研究方面, 可能是很有意义的. 首先, 自由的 van de Waals 型 Ar 团簇<sup>[8]</sup>, 作为具有大结合能(大于 2eV) Frenkel 激发的混合激发系统的有趣例子已受到重视. 另外, 嵌于介质中具有纳米尺寸的固体 Ar“颗粒”, 其结构和物理性质将依赖于颗粒尺寸和所包含的原子数而变化. 由此可见, 我们现在所获得的实验结果, 不仅可能在量子点 (QDs) 生长技术方面提供一种新

方法,而且使 QDs 研究领域拓宽,把固体氩之类的 van de Waals 固体包括在内.当然,作为惰性气体氩的氢氟化物(HArF)的研究,在基础探索方面也很受人重视.对这种固体氩中氟化氢光分解产生的稳定化合物<sup>[9]</sup>的研究,现在合成的 Ar 泡也许有可能提供一种新的实验条件.再者,类似的纳米氩(D)泡如能在激光核聚变研究中作为靶丸之用,那么现在的结果,应当可以用作 D 泡合成的有用参考.

## 4 结论

在本实验条件下, $\text{Ni}^+$ 和 $\text{Ar}^+$ 离子分别先后辐照石墨靶表面,可生成具有纳米尺寸(平均直径从小于 1nm 到 100nm 以上)氩泡的薄片状碳结构.电子衍射分析表明碳薄片基体为无定形非晶结构,而部分气泡中的氩可能已成为固体状态.为理解这种带氩泡新材料的形成机制,以及纳米氩泡的物理性质,进一步的理论和实验探索是必需的.

### 参考文献(References)

- 1 Thomas T R, Kyoungha K, Ernesto J et al. *Science*, 2000, **289**:94
- 2 WANG Zhen-Xia, KE Xue-Zhi, ZHU Zhi-Yuan et al. *Phys. Rev.*, 2000, **B61**:R2472
- 3 Planeix J M, Coustel N, Coq B et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**:7935
- 4 Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A et al. *Nature*, 1997, **386**:377
- 5 Gadd G E, Blackord M, Moricca S et al. *Science*, 1997, **277**:933
- 6 Donnelly S E. *Rad. Effects*, 1985, **90**:1
- 7 Eer Nisse E P, Picraux S T. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**:9
- 8 Wörner J, Joppien M, Zimmerer Q et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**:2053
- 9 Khriachtchev L, Pettersson M, Runeberg N et al. *Nature*, 2000, **406**:874

## Nanoscale Ar-Bubbles Formed by Ions Irradiating Graphite\*

WANG Zhen-Xia<sup>1</sup> YU Li-Ping<sup>1</sup> ZHANG Wei<sup>1</sup>

MA Yu-Gang<sup>1</sup> ZHU Zhi-Yuan<sup>1</sup> HE Guo-Wei<sup>2</sup> HU Gang<sup>2</sup> CHEN Yi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup> (The Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** The identical graphite targets were irradiated by 60keV  $\text{Ni}^+$  and  $\text{Ar}^+$  ions with the fluences of  $10^{18}/\text{cm}^2$  in turns under the same experimental conditions. Using high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) with energy dispersive X-ray (EDX) and electron diffraction (ED), we found different-size nanoscale Ar-bubbles embedded in glass-carbon-like membranes for the first time. Moreover, in part of these nanobubbles Ar may have been formed into a solid-like structures.

**Key words** ion irradiation, graphite, Ar-bubbles

Received 28 January 2002. Revised 8 April 2002

\* Supported by Major Project of Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (26010031)