

电子束对纳米材料辐照损伤的电镜研究

施用[✉] 于迎春 李洋 黎渝
(北京化工大学理学院,北京 100029)

摘要:文中探讨了用透射电子显微镜观察纳米材料时,在不同的放大倍数下,电子束的辐照损伤对纳米材料在电镜观察时的影响。文中以纳米碳酸钙的电镜照片和电子衍射花样为例说明了电子束的辐照损伤对纳米材料在形貌和结构上造成的破坏:放大倍数越大、照射时间越长,电子束对样品的损伤越严重。本研究采用在纳米颗粒表面蒸镀一层适当厚度的碳膜的方法,有效地减少了电子束辐照损伤对纳米粒子结构和形态的影响,获得了纳米材料不失真的形貌和结构的电镜照片。

关键词:透射电子显微镜;纳米材料;辐照损伤

中图分类号:TN1;TL8;TQ12

在纳米材料的研究中,电子显微镜已经成了研究纳米材料的形貌、粒径、结构以及结晶形态必不可少的工具。用透射电子显微镜观察纳米粒子的平均粒径及分散状况,已经成为在制备纳米材料中不可缺少的手段之一。

然而,由于纳米粒子分别来自不同的材料,且粒径在 1~100 nm 之间,量子隧道效应、小尺寸效应^[1]等使其物理、化学性能都发生很大的变化,明显不同于相应的块体材料。由粗颗粒组成的固体物质,其熔点基本等于其理论熔点(单晶的熔点),而在纳米尺寸时,其熔点会大大降低。这就给电子显微镜的观察带来了一定的困难。一方面,在用电镜观察时,电子束的辐照本身就会使许多样品受到损伤,另一方面,由于纳米材料的熔点大大低于其相应的固体物质,而观察纳米粒子往往又需要很高的放大倍数,使得电子束更集中地照射在某一小区域内,纳米粒子会因受到更强的辐照而“熔化”,其形态与文献中报道的加热退火产生的效果^[2]相似,产生变形,甚至使晶体结构受到破坏。

在对不同的纳米颗粒进行电镜观察时发现:对于不同的观察对象,纳米粒子变形的程度也不同。因而,在观察某些纳米粒子时,如仍采用以往的方法直接观察,往往不能达到预期的效果。为了能够正确反映纳米粒子的结构和形状,本文采取在纳米颗

粒上覆盖一层适当厚度的碳膜的方法,有效地减少了电子束对试样的损伤,在一定程度上防止了纳米粒子的变形。

1 实验部分

1.1 实验条件及材料

透射电子显微镜(H-800型),日立公司;真空蒸发器(5GB-5型),日立公司;纳米CaCO₃(粒径30~50nm),北京化工大学。

1.2 实验

取纳米CaCO₃粉末或浆液,用乙醇稀释后,在超声波中分散,然后用滴管滴在覆有Fomvar膜的铜网上。将载有样品的铜网置于真空蒸发器中镀膜,使其表面覆盖一层适当厚度的碳膜后,用透射电镜在相同的加速电压下以不同的放大倍数和不同的观察时间进行拍照。

2 结果与讨论

为探讨电子束对纳米材料的辐照损伤,以纳米CaCO₃为例,将表面蒸镀碳膜和表面未镀碳膜的样品以同样的观察时间和同样的放大倍数进行比较,同时,用电子衍射图显示纳米粒子晶体结构受到破坏的情况。

在同等亮度下以不同的放大倍数观察样品时,由于电子束流照射样品的密度不同,对样品的损伤程度也不同,从实验结果可以看出,在低放大倍数下,如5万倍(图1a),电子束流密度低,用电子束对样品照射60s,样品受到的损伤并不明显,只要不是

将电子束过长时间地照射某一区域,观察者还是可以较充足的时间观察、拍照的。而当放大倍数为 10 万倍时,使未蒸镀碳膜的纳米粒子在电子束下辐照 5 s,粒子虽能勉强维持原有的形状,但外层已开始受到破坏(图 1b),随着照射时间的增加,粒子的形状变化越来越明显,以至在照射 120 s 时,样品边界变得模糊不清,原来分散的颗粒也相互粘连,难以看清粒子原来的形状和大小了(图 1c)。在 20 万倍下观察未经镀碳的样品时,由于对样品辐照的电子束流密度更大,样品甚至在 5 s 内已不能保持原有形状(图 1d)。相比而言,蒸镀碳膜后的纳米粒子在同样的放大倍数下,对电子束辐照的耐受能力要强得多(图 2),同样在 10 万倍下观察,照射 5 s 时粒子可完全保持原样(图 2a),甚至在照射 120 s 时,大部分粒子也还可以保持原有形状(图 2b)。而在 20 万倍下观察时,与未镀碳的样品相比,对电子束的耐受时间也要长得多。电子束照射 20 s,样品仍能基本保持原有的形状和大小(图 2c)。为便于观察,本实验使用的样品粒径在 30 ~ 50 μm 范围内,如果粒径更小,这种损伤会更明显,很难得到一张好的电镜照片。

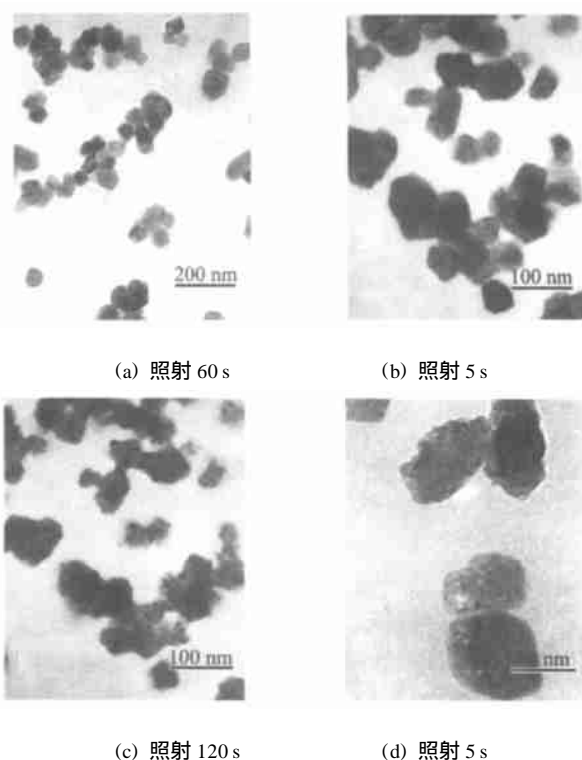


图 1 未经镀碳处理的纳米 CaCO₃ 的形貌

Fig. 1 Morphologies of nano-CaCO₃ without coated by carbon film

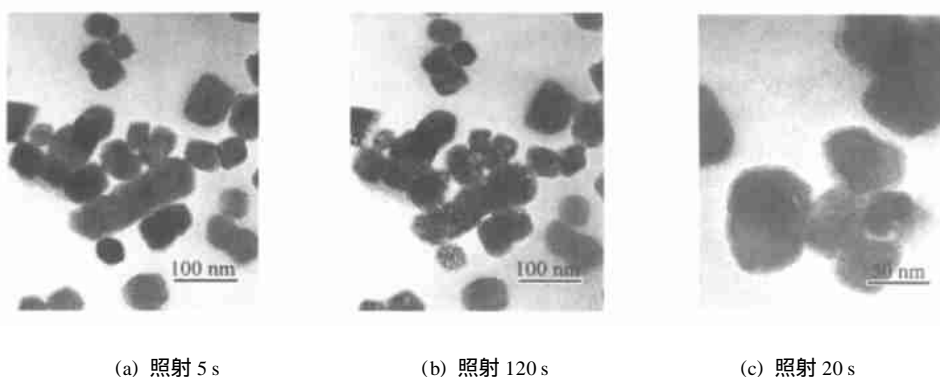


图 2 镀碳处理后的纳米 CaCO₃ 的形貌

Fig. 2 Morphologies of nano-CaCO₃ coated by carbon film

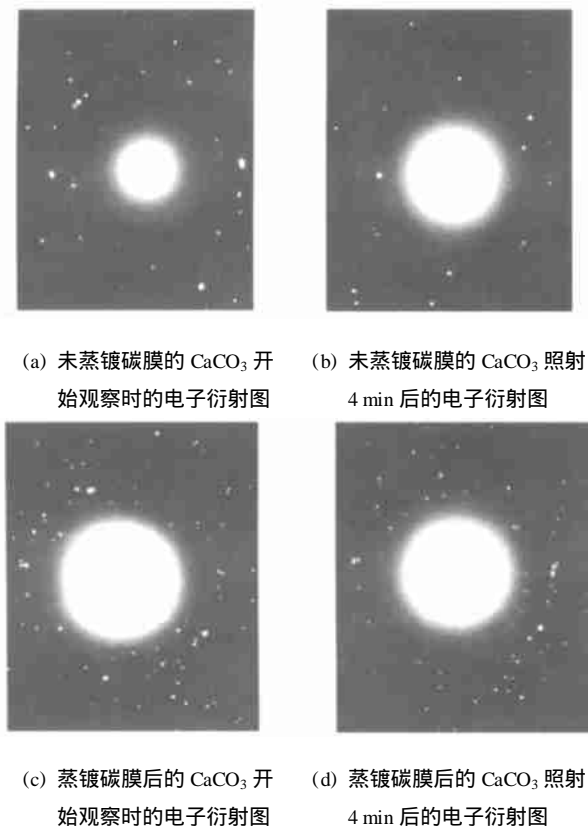
对于此类结晶的样品,在电子束照射下,其结晶结构也会受到破坏,由纳米碳酸钙的电子衍射图(图 3)可以看出,在开始观察时出现的大量单晶衍射斑点,在照射 4 min 后,其中的大部分衍射斑点都已消失,有些还形成了多晶环;而在碳膜保护下的样品,在同样的照射条件下,其结晶结构被破坏的就少得多,仍然保留着开始观察时的大部分的衍射斑点。

事实上,对于不同的加速电压来说,电子束辐照对样品的损伤也是不同的,在较低的加速电压下(如 100 kV),由于入射电子束能量较低,使电子与物质作用后的非弹性散射增加,一部分能量损失转化为

热,使样品受热变形,因而电子束对样品的辐照损伤较大。而如果提高加速电压(如 200 kV),则由于电子束的能量提高了,电子容易穿透样品,减少了非弹性散射电子,样品受到的破坏较小。

在 70 年代初,电镜工作者们已经注意到了电子束辐照损伤对被观察试样的影响,并探讨了辐照损伤的机理。当电子束打到样品上时所产生的力和热能可以引起化学键的断裂、产生核位移,对金属样品,还可能形成位错^[3]。

Grubb 和 Keller 曾在文章中对电子束流与辐照剂量之间的转换进行了估算:在 100 kV 加速电压

图 3 纳米 CaCO_3 的电子衍射花样Fig. 3 Diffraction patterns of nano- CaCO_3

时,对于碳和含碳物质的照射剂量为 $1 \text{ C/m}^2 \sim 4 \times 10^7 \text{ (rad)}$ [31],即 $4 \times 10^5 \text{ Gy}$,如果在荧光屏上的电流密度为 $2 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$,则当放大倍数为 1 万倍时,样品上的电流密度为 $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ($8 \times 10^6 \text{ Gy/s}$),而在 10 万倍时,样品上的电流密度达到 $2 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$,其照射剂量率为 $8 \times 10^8 \text{ Gy/s}$ 。由此可见,电子束对样品的损伤是不容忽视的,而且,放大倍数越大,样品所受到的辐照剂量也越大。特别是对于纳米粒子来说,这一点必须给以充分注意。

电子束辐照损伤的主要因素是热辐射,而大部分非金属样品或颗粒样品,由于其导电率和导热率都比较差,容易造成电荷积累,更容易使样品温度升高。文献报道,据计算,在一定实验条件下,样品上的温升最大可达 2000 以上 [41]。当在样品上蒸镀碳膜后,由于碳膜的导电率和导热率都要比其它非金属材料好,可以减少电荷和热量的积累,使样品上的温度不致升得太高,从而保护了样品。

碳膜对样品的保护程度,与所蒸镀碳膜的厚度有直接关系,一般来说,在能够保护样品不受损伤的情况下,碳膜应尽可能镀得薄一些,这样做可避免碳

膜对纳米颗粒的外形及尺寸产生影响。由图 2c 可以看到这种影响——在粒子边缘看到类似于包覆层的现象。从图 2c 中可测得碳膜厚度约为 $4 \sim 6 \text{ nm}$,这个厚度对于一些在电子束照射下易受损伤的样品,已经能够有效地起到保护作用了。而这个厚度在低倍下观察不会产生明显的影响,在高倍下观察时,由于碳膜本身和样品之间存在着原子序数的差别,一般情况下也还会存在一定的衬度,仍可以在碳膜的覆盖层下观察到样品的实际形貌和大小。

电子束辐照损伤除了热辐射以外,还有高能电子对纳米材料的撞击、溅射等作用 [5]。蒸镀碳膜同时也在样品表面形成了一层保护层,分散了电子束撞击的能量,使样品得到保护。

不同物质的纳米材料,因其熔点的不同,对电子束的耐受能力也不一样。本研究曾对多种材料如 SiO_2 , ZnO , TiO_2 , 水滑石等进行了观察。在电子束的照射下,它们都会在形态和结构上受到不同程度的损伤,粒子越小,对电子束的耐受能力越差,而采用在样品表面覆盖碳膜的方法在电镜下观察,都能取得明显的效果。

3 结 论

1) 在用透射电子显微镜观察纳米材料时,纳米粒子的形状和大小会因电子束的辐照损伤而改变。放大倍数越高,受到的照射剂量越大,因而对样品的损伤也越严重;纳米粒子粒径越小,越易受损伤。

2) 采用在样品上覆盖一层适当厚度的碳膜的方法,可有效改善样品受辐照损伤的程度,以便于电镜的观察,得到不失真的信息。

参 考 文 献

- [1] 张志,崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京:国防工业出版社,2000,46-48
- [2] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001,68-276
- [3] 朱 宜,张存. 电子显微镜的原理和使用[M]. 北京:北京大学出版社,1983,163-166
- [4] 柳得槽,张济忠. 电子束辐照下碳沉积的分形生长[J]. 电子显微学报,1996,15(6):529
- [5] 周禾丰,卫英慧,胡兰青,等. 电子束照射下 ZnS 向 Zn 纳米薄膜的转变[J]. 电子显微学报,2001,20(4):294-295

(下转第 70 页)

Effects of conditions for preparation of nano-CdS on photocatalysis activity

Cao Wei-liang Zhang Kai-hua Zhang Jing-chang

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of the conditions for preparation of nano-CdS on the photocatalysis activity, namely $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$, superfluous S^{2-} and coating material PVP, were investigated through a photodegrading phenol solution as a probe reaction. The results show that whether or not there is PVP, $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$ has no effect on the photocatalysis activity under the condition of low Cd^{2+} and S^{2-} concentrations. The photocatalysis activity of the samples without PVP is higher than that of the samples with PVP when there is no superfluous S^{2-} . The difference in superfluous S^{2-} concentration determines the difference in photocatalysis activity and the higher S^{2-} concentration is, the lower photocatalysis activity is without PVP but superfluous S^{2-} . The difference in photocatalysis activity bears not only on the difference in superfluous S^{2-} concentration, but also on that whether there is PVP or not where there is superfluous S^{2-} . In addition, the conditions for preparation of nano-CdS with the optimal photocatalysis activity were summarized.

Key words: nano-CdS; photocatalysis; $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]$; superfluous S^{2-} ; coating material PVP

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 65 页)

A study of electron-beam radiation-damage on nano-materials by TEM

Shi Yong-xi Yu Ying-chun Li Yang Li Yu

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The damage-effect on nanosized calcium carbonate caused by electron-beam radiation was observed by using TEM under different magnifications and various time periods of exposure to radiation. The different damaging-mechanisms on morphologies and structures of nanosized calcium carbonate were studied by observing its micrograph and diffraction patterns. It is concluded that the higher the magnification or the longer the exposure time, the severer the damage on the sample is. In the research, a thin carbon film was coated on the surface of the samples which effectively reduced the radiation damage to the morphology and structure of the samples, and a fidelity image of the nano-materials is obtained.

Key words: TEM; nano-material; radiation damage

(责任编辑 曾宪玉)