

Ar⁺ 离子束轰击在石墨表面形成六方 金刚石纳米晶的研究*

王震遐¹⁾ 俞国庆¹⁾ 阮美龄²⁾ 朱福英¹⁾ 朱德彰¹⁾ 潘浩昌¹⁾ 徐洪杰¹⁾

¹⁾ 中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

²⁾ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(1999 年 9 月 13 日收到, 2000 年 3 月 21 日收到修改稿)

在 0.6 keV Ar⁺ 高剂量(~10²²/cm²) 辐照石墨表面, 借助于高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 发现有六方金刚石纳米晶产生. 它们的平均直径介于 1—50 nm 之间, 而且晶粒个数约随其直径的增大而直线减少. 有趣的是, 晶粒具有两种结构模式: 直径小于 10 nm 的晶粒为单晶结构, 而直径大于 10 nm 的为多晶结构. 基于受离子轰击过程特点制约的六方金刚石晶粒成核和成长观点, 讨论了这种双重结构的形成性质.

关键词: 离子轰击, 六方金刚石纳米晶

PACC: 6180J, 6146, 6116D

1 引 言

近年来, 关于碳的同素异形体多样化的研究, 引起了人们极大的兴趣. 其中包括: 三维孤立结构, 如富勒烯、类洋葱和纳米管; 三维凝固结构, 如玻璃碳(glassy carbon) 金刚石和极弥散的金刚石团簇(ultradispersed diamond clusters 缩写为 UDD)^[1-5]. 所有这些碳纳米结构, 都显示出很为有趣的物理和化学特性, 特别是它们的机械特性和热稳定性以及出色的电学特性, 预示着在材料科学和纳米电子学应用方面将会有广阔前景.

另外, 六方金刚石晶体在 30 年前已经合成^[6], 在随后的研究中虽然也有不少进展, 但是据我们所知, 利用离子束轰击在石墨表面生成六方金刚石纳米晶的工作, 尚未见报道. 本文是关于离子轰击富碳材料表面合成碳纳米结构系列研究的内容之一, 报道了 Ar⁺ 离子轰击石墨(含多晶成分)生成六方纳米晶的结果, 并对其形成机理作了讨论.

2 实 验

离子轰击实验在磁控溅射镀膜设备中进行. 高纯固体石墨片(直径为 50 mm, 厚度为 3 mm), 用能

量 0.6 keV Ar⁺ 离子束轰击, 束流密度约为 10 mA/cm², 总剂量约为 10²² Ar⁺/cm². 实验过程中, 溅射气压为 16 Pa. 实验结束后, 取出石墨靶片, 表面有明显的离子刻蚀环形槽, 槽底表面呈银灰色, 质地坚硬. 刮下槽底表层部分, 碾细后置于蒸馏水中超声处理, 取液面黑色悬浮物滴于铜网栅上, 制成透射电子显微镜(TEM)样品, 供观察分析. 样品装于高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)设备的双倾观察台上, 观察和分析样品时, 使用了 200 kV 高电压. 对所观察到的颗粒状或值得注意的物体, 均作高分辨检查, 必要时进行电子衍射分析和倾角对照分析.

3 结果与讨论

TEM 观察表明, 除了大量的形状不规则无定形碳和一部分石墨片状物之外, 还观察到相当多的近乎球形、椭球形或略呈多面体的颗粒. HRTEM 分析发现, 这些颗粒大部分都具有清晰的原子晶格条纹. 因此我们认为, 类似的颗粒也为晶体结构, 只是由于晶面方向不合适, 才在 HRTEM 分析时没有看到晶格条纹.

图 1 给出一张有代表性的 TEM 照片, 由图 1 可以看出, 大小不同的颗粒为数很多. 大量的统计之

后在图 2 中给出了颗粒(作为球体估计的)直径(D)与颗粒数(N)之间的关联曲线,由图 2 可见,颗粒直径可大到约为 50 nm,但为数很少.直径约为 10 nm 的颗粒在统计曲线中是一个最高峰值,为数最多.但是,实际上直径小于 5 nm 颗粒的数目也相当多,只是由于所用的放大倍数较低,不便于仔细测定它们的直径,才没有统计在曲线之内,仅在图 2 中给出了一条“虚线”,以表明 $D < 2$ nm 颗粒数的上升趋势.实际上,直径约为 2 nm 的颗粒数似乎也为峰值,但是趋势不明显,很难加以肯定.由此可以认为,在我们的实验条件下,离子辐照在固体石墨中生成的六方金刚石纳米晶体颗粒,其直径大部分在 10 nm 以下.其中直径小于 5 nm 的纳米晶可能占有相当多的数目.

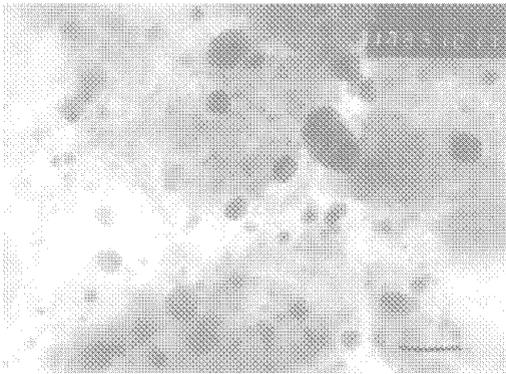


图 1 0.6 keV Ar⁺ 轰击石墨表面层形成的六方金刚石纳米晶颗粒在 TEM 样品中的分布.图中标尺为 52 nm

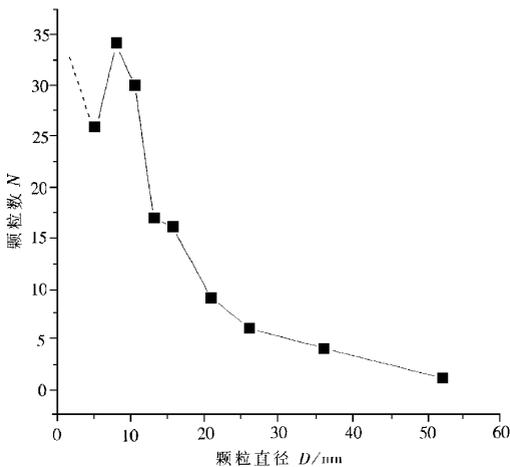


图 2 六方金刚石纳米晶颗粒直径 D 与其数目 N 的统计关联

在图 3 中给出的是一个典型的六方金刚石纳米晶的 HRTEM 照片,颗粒直径约为 20 nm.清晰的原

子晶格条纹显示,这是一个较完美的单晶晶粒.基于 TEM 放大倍数的晶格条纹间距(与在同一样品中看到的石墨(002)面间距 0.34 nm 比较)推算和电子衍射(精确度为 0.02 nm)的测定都表明,其晶面距离约为 0.23 nm,这恰与六方金刚石(100)晶面间距 0.219 nm 的数值^[6](区别于立方金刚石的主要 d 参量)合理地相符.由此,我们认为,大剂量(约为 10^{22} Ar⁺/cm²)的 Ar⁺ 离子轰击含多晶成分石墨样品,可以合成六方金刚石纳米晶粒.

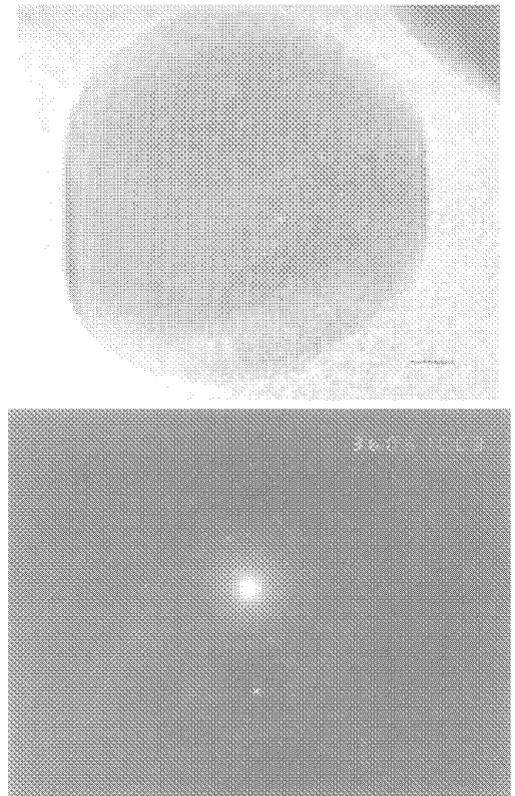


图 3 一个结构完美的六方金刚石纳米晶颗粒 HRTEM 照片(a)及其电子衍射花纹(b).图中标尺为 2.6 nm,晶格条纹间距为 0.23 nm

图 4 是另一个平均直径约为 34 nm 大晶粒的 HRTEM 照片,原子晶格条纹的区域有序和电子衍射花纹(此处未给出)特征都表明,这是一个多晶结构颗粒.可以看出,在电子成像平面内,此多晶晶粒大约包括着十几个小晶粒,其中最小者直径仅为 2—3 nm.由此估计,这个近于球形的颗粒大约由不下数十个晶向不同的小晶粒组成.至于这类多晶颗粒是如何形成的,是各个小晶粒在生长过程中的聚合还是从一个小晶粒生长开始的晶格失配(lattice misfit)外延,显然是一个涉及到生长机理的有趣问题.

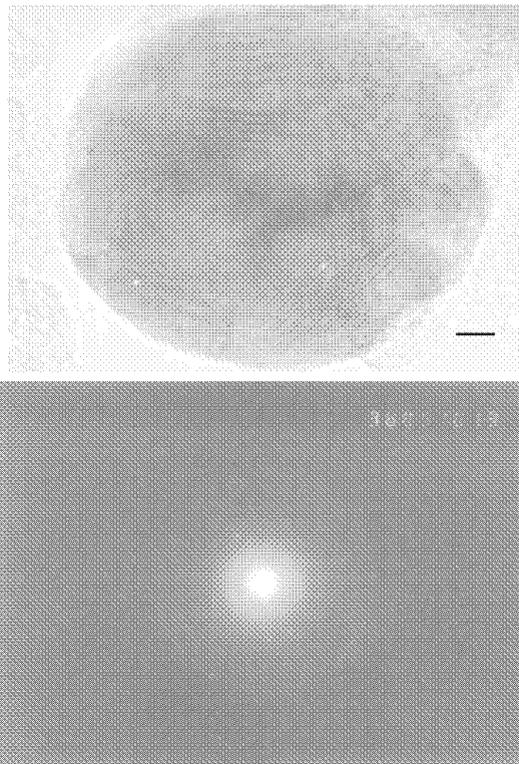


图4 一个多晶结构六方金刚石颗粒的 HRTEM 照片 (a) 及其电子衍射花纹 (b) 图中标尺为 2.6 nm; 所有小晶粒的晶面间距均为 0.23 nm

我们推测, 荷能离子轰击固体石墨表面, 当束流密度达到 10 mA/cm^2 量级时, 在样品表面层(厚度相当于离子径迹的影响深度)内的局域范围, 在某些时间间隔内, 可能形成一些碳等离子体微区. 在此类等离子体区域内, 碳离子的能量可达到 eV 大小并具有很高的体密度, 因而极可能有机会形成具有某种结构的晶包. 由于离子束轰击所难免具有的空间局域性和时间不连续性的特点, 致使晶包发展的空间范围大小和时间尺度长短, 都会受到上述条件的限制, 从而所形成的晶粒就带有大小不一和形状不尽相同的特点. 当然, 当一个较小的确定的晶粒形成之后, 由于离子轰击还可能有机会在其附近形成

适合于晶体生长的条件, 此时在晶粒表面, 就可能发生外延生长, 其中当然也包括晶格失配外延生长, 从而生成多晶颗粒.

一般认为, 不同类型的碳同素异构体(例如, graphite, 富勒烯, 纳米管, 和超弥散金刚石团簇)取决于不同的 sp^2 和 sp^3 键结构. 某种碳同素异构体之所以能够生长和稳定的存在, 主要依赖于系统能量极小化原则的满足, 和以此原则为基础的微妙平衡态的出现. 可以满足上述要求的实验条件, 有人们熟知的例如高温退火, 化学沉积等方法. 但是, 看来离子束轰击也是一种有效的手段, 特别是具有众多轰击参量的可调性, 很适合于合成不同种类碳同素异构体的探索, 特别是它们之间相变机理的系统研究.

这种纳米晶的诱人之处, 不仅在于它们的六方金刚石结构, 还在于其合成方法的特点. 超剂量离子轰击如果是合成六方金刚石纳米晶的决定条件, 这种方法就有可能发展为强化碳材料表面的有用手段. 因而对超剂量离子束轰击形成六方金刚石纳米晶机理和应用前景等方面的系统研究, 看来是非常重要的.

4 结 论

1. 荷能 Ar^+ 离子束(约为 $10^{22} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$)轰击, 可在固体石墨靶表面层内合成六方金刚石纳米晶颗粒. 其颗粒大小在 2—50 nm 之间变化, 大多数颗粒的估计直径小于 10 nm.

2. 分析表明, 纳米晶六方金刚石有单晶和多晶两类结构. 直径小于 10 nm 的颗粒多为单晶结构, 而大于 10 nm 则多晶体结构居多. 我们认为, 离子束轰击的空间局域性和时间不连续性, 可能是促使六方金刚石纳米晶颗粒的单晶生长或外延多晶生长的重要因素.

[1] T. W. Ebbesen, *Phys. Today* **49**(6)(1996) 26.

[2] D. Ugarte, *Nature* **359**(1992) 707.

[3] S. Iijima, *Nature* **354**(1991) 56.

[4] H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada,

Nature, **367**(1994) 148.

[5] F. Diederich, *Nature*, **369**(1994) 199; H. Kawarada, *Surf. Sci. Rep.* **26**(1996) 205.

[6] F. P. Bundy, J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.* **46**(1967) 3437.

STUDIES OF HEXAGONAL DIAMOND OF NANO-GRAIN IN GRAPHITE SURFACE PRODUCED BY Ar⁺ ION BOMBARDMENT^{*}

WANG ZHEN-XIA^{a)} YU GUO-QING^{a)} RUAN MEI-LING^{b)}

ZHU FU-YING^{a)} ZHU DE-ZHANG^{a)} PAN HAO-CHANG^{a)} XU HONG-JIE^{a)}

^{a)} *Institute of Nuclear Research ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 201800 ,China)*

^{b)} *Shanghai Institute of Ceramics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200050 ,China)*

(Received 13 September 1999 ; revised manuscript received 21 March 2000)

ABSTRACT

Hexagonal diamond nano-grains in irradiated surface of graphite produced by ion bombardment at high doses of 0.6 keV Ar⁺ have been found using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The average diameter (D) of the grains was varied between ~ 2 and ~ 50 nm and the grain population decreases almost monotonically as grain size increases. It is of interest to note that they exhibit a distinctly bimodal structure. For diameters less than 10 nm ,the microstructure of grains are single crystals ,but the polycrystal structure of nano-grains with larger diameter (> 10 nm) can be also observed. The characteristics of this bimodal structure are on the basis of hexagonal diamond nano-grain nucleation and growth mechanisms ,which are restricted by the characteristics of ion bombardment processes.

Keywords : ion bombardment , hexagonal diamond nano-grain

PACC : 6180J , 6146 , 6116D

^{*} Project supported by the State Key Project of Basic Research of China (Grant No. 19735004) and by the Science Foundation for Great Significant Items in the Ninth " Five-Year " from the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJ 952-J1-414).