

基于石墨烯竖立片层常压相变制备纳米金刚石*

朱奕衡¹⁾²⁾³⁾ 朱志光¹⁾²⁾³⁾ 陈成克¹⁾²⁾³⁾ 蒋梅燕¹⁾²⁾³⁾李晓¹⁾²⁾³⁾ 鲁少华¹⁾²⁾³⁾ 胡晓君^{1)2)3)†}

1) (浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

2) (莫干山金刚石研究中心, 湖州 313200)

3) (浙江工业大学-唐合科技金刚石联合研究院, 湖州 313200)

(2023年6月29日收到; 2023年8月22日收到修改稿)

采用热丝化学气相沉积法制备了含有钽原子的石墨烯竖立片层, 并将其置于含氧环境中进行退火处理, 在常压环境中发生相变得到纳米金刚石, 并研究退火环境中氧含量变化对纳米金刚石形成的影响. 结果表明, 当退火环境气压为 10 Pa 和 50 Pa (对应氧原子百分比为 1.96% 和 2.04%) 时, 退火后样品形貌与结构和未处理的石墨烯片层无异; 样品 100 Pa 和 500 Pa 气压下退火后 (对应氧原子百分比为 2.77% 和 3.11%), 在其中观察到了尺寸为 2—4 nm 的纳米金刚石, 这些金刚石晶粒多分布于非晶碳中; 继续升高退火环境气压则发现退火后样品被大面积氧化, 石墨结构遭到严重破坏. 该研究结果为纳米金刚石的制备提供了新方法.

关键词: 石墨烯, 纳米金刚石, 常压相变**PACS:** 81.05.ug, 81.05.ue, 87.15.Zg**DOI:** 10.7498/aps.73.20231064

1 引言

纳米金刚石不仅拥有金刚石高硬度、高化学稳定性等优点, 还具备纳米材料的小尺寸效应、比表面积大、德拜温度低等特质^[1,2]. 这些独特的物理、化学、机械特性使其在抛光润滑、电子器件、量子通信和生物医学等领域发挥重要作用^[3-8]. 纳米金刚石的制备方法主要有爆轰法、化学气相沉积 (CVD) 法、激光烧蚀法等^[9,10], 其中爆轰法是目前制备纳米金刚石粉最低廉、高效的方法, 工业上应用的纳米金刚石大多采用此方法生产. 但是在爆轰法制备纳米金刚石过程中, 炸药里的氮元素易进入

纳米金刚石, 且在爆轰时晶粒之间易发生团聚^[11,12], 其作为纳米材料的性能有所降低, 因此发展新的纳米金刚石制备方法具有重要价值.

本课题前期研究发现, 通过热丝化学气相沉积 (HFCVD) 法生长的纳米金刚石薄膜经退火后, 晶界处的无定形碳或纳米石墨在常压下转变为金刚石结构^[13]; 并且发现了 HFCVD 金刚石的形成是由石墨低压相变而来, 计算结果证实在 H₂O 气氛中, 含钽 (Ta) 原子的单侧氢化双层石墨烯可自发转变为金刚石^[14]. 在此基础上, Zhu 等^[15] 利用 HFCVD 系统在少量氢气气氛中对高纯石墨片表面直接沉积 Ta 原子, 在退火后样品的无定形碳层中观察到大量尺寸在 3—10 nm 的金刚石颗粒,

* 国家自然科学基金联合重点项目 (批准号: U1809210)、国家自然科学基金 (批准号: 52102052, 11504325, 52002351, 50972129, 50602039)、国家国际科技合作项目 (批准号: 2014DFR51160)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFE0133200)、浙江省自然科学基金 (批准号: LQ15A040004, LY18E020013, LGC21E020001) 和浙江省重点研发计划国际科技合作“一带一路”专项 (批准号: 2018C04021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

实现了常压下石墨向金刚石的相变. 该研究结果提供了一种基于石墨制备金刚石的新方法, 但并未对 O 原子促进石墨常压相变展开研究. 另外, 石墨的微观组织结构复杂, 晶粒大小不一, 较难控制相变后得到的金刚石晶粒尺寸, 因此需要寻找新的相变前体以制备尺寸均匀的纳米金刚石. 石墨烯竖立片层一般由厚度在 10 nm 左右的石墨烯片垂直于基底排列组成^[16], 这种结构拥有较大的比表面积, 可以吸附更多 Ta 原子, 意味着以石墨烯竖立片层作为相变前体将提高相变发生概率, 并获得尺寸更为均匀的纳米金刚石. 因此, 本文采用 HFCVD 法在石英片上生长出含有分散 Ta 原子的石墨烯竖立片层, 在氧气氛中对石墨烯竖立片层进行退火处理, 促进其转化为尺寸均匀、分散良好的纳米金刚石; 并通过调整退火环境的氧含量, 系统研究了氧含量对石墨烯片层相变的影响.

2 材料与方 法

以钼丝为加热丝, 采用 HFCVD 法在石英衬底表面制备含 Ta 的石墨烯竖立片层. 实验前对石英片进行清洁处理, 将石英片依次置于丙酮、乙醇中超声清洗 15 min, 去离子水冲洗干净, 氮气吹干后备用. 将洁净的石英片放入 HFCVD 反应室中, 以丙酮为碳源, 采用氢气鼓泡方式将丙酮引入反应室, 碳源气体流量为 100 sccm, 反应室气压为 1000 Pa, 热丝功率为 1800 W, 生长时间为 30 min; 由于生长过程中热丝电流电压存在波动, 为稳定热丝功率, 需控制电压在 15—18 V, 电流在 100—120 A. 反应结束后关闭碳源, 以 2 V/min 的速率

将热丝电压缓慢降至 0, 完成样品制备. 在样品生长过程中, 热丝表面的 Ta 原子在高温作用下会逸出并进入石墨烯片层, 因此通过该方法可制得含 Ta 的石墨烯竖立片层.

将上述得到的样品在含氧环境下退火, 具体步骤如下: 将样品进行真空封管处理, 控制封管时管内气体体积为 17 mL, 改变封管气压分别为 10, 50, 100, 500 和 1000 Pa, 管内气体为空气, 通过该方法调控石英管内氧气含量. 将密封完好的石英管放入预热至 1000 °C 的马弗炉内退火 30 min, 退火结束后立即取出并在室温下快速冷却, 完成实验过程. 实验后根据封管气压对样品分别进行命名.

采用美国 FEI 公司的场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 型号为 NovaNano 450) 对样品的表面形貌进行观察; 采用雷尼绍公司的显微共焦激光拉曼 (Raman) 光谱 (激发光为波长 532 nm 的可见光, 型号 Raman HR-800) 对样品表面的相成分进行表征; 样品表面的微结构和能谱数据采用美国 FEI 公司的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, 型号为 Talos-FEG) 进行检测.

3 结果与讨论

采用 FESEM 对未处理的石墨烯竖立片层样品以及在 10, 50, 100, 500 和 1000 Pa 气压下退火的样品进行形貌表征, 结果如图 1 所示. 图 1(a) 显示了未处理的石墨烯竖立片层样品, 表面片层结构分布完整, 片层厚度在 20 nm 左右. 图 1(b)—(d) 分别显示了 10, 50, 100 Pa 样品, 其形貌与未处理样品相似, 片层结构无明显变化, 表明在较低氧含

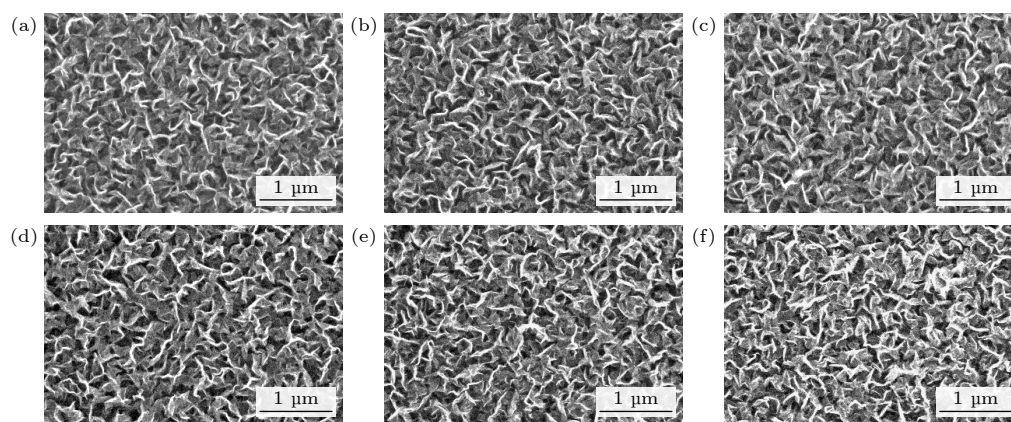


图 1 样品 FESEM 图像 (a) 未处理样品; (b) 10 Pa 样品; (c) 50 Pa 样品; (d) 100 Pa 样品; (e) 500 Pa 样品; (f) 1000 Pa 样品
Fig. 1. FESEM images of samples: (a) Untreated sample; (b) 10 Pa sample; (c) 50 Pa sample; (d) 100 Pa sample; (e) 500 Pa sample; (f) 1000 Pa sample.

量下退火对样品的表面形貌没有明显影响. 图 1(e), (f) 分别为 500 Pa 和 1000 Pa 样品, 该样品同样显示出典型的石墨烯竖立片层形貌, 但表面片层结构较为扭曲, 并出现一些细小的片层.

为研究石墨烯竖立片层在不同气压下退火后的相成分变化, 测试了该系列样品在波长为 532 nm 入射光激发下的 Raman 光谱. 图 2(a) 为不同气压下退火后样品的 Raman 光谱及拟合曲线图. 在所有样品中均探测到 1350, 1580, 1620, 2690 和 2940 cm^{-1} 五个特征峰, 其中 1350 cm^{-1} 处为石墨面内缺陷引起的 D 峰, 1580 cm^{-1} 处为 sp^2 键合碳有关的 G 峰, 1620 cm^{-1} 处是代表石墨烯竖立片层边缘缺陷的 D' 峰, 2690 cm^{-1} 处是单层或少层石墨烯相关声子完全色散的倍频拉曼 2D 峰, 而 2930 cm^{-1} 处则是辅助缺陷表达的 D+D' 峰. 该组样品均表现为典型的石墨烯竖立片层拉曼光谱, 并未在其中发现金刚石在 1332 cm^{-1} 处的 Raman 信号.

通过对比各拟合峰强度之间的比值对 Raman 光谱进行进一步分析. 图 2(b) 为样品的 Raman 光谱拟合结果趋势图, 采用 I_D/I_G 比值衡量样品缺陷变化以及 sp^3 碳与 sp^2 碳含量比, I_{2D}/I_G 表示石墨烯层数变化, $I_{D'}/I_G$ 则用于判断石墨烯边缘缺陷变化 [17-19]. 对比未处理的样品, 10 Pa 和 50 Pa 样品的 G 峰相对较强, 表明样品中石墨结晶度提高;

I_{2D}/I_G 降低表明石墨烯层厚度增加; D' 峰较弱, I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$ 值降低则表明在该样品中石墨烯面内缺陷和边缘缺陷含量均减少. 这是由于石英管内气体稀薄, 氧气含量较少, 因此退火起到了修复晶格缺陷, 提高结晶度的效果. 升高退火环境气压后, 发现 G 峰变弱, D' 峰增强, I_D/I_G , I_{2D}/I_G 和 $I_{D'}/I_G$ 值均有所提高, 表明石墨烯片层内缺陷含量增大, 结晶度下降, 这是因为提高退火环境气压后石英管内氧气含量增加, 在高温环境中石墨烯受到氧化和刻蚀, 因此增加了石墨烯缺陷并使其结构逐渐无序. 值得注意的是, 在 100 Pa 样品中发现 I_D/I_G 值发生突变, 说明该样品中可能存在较高的 sp^3 碳含量.

为进一步分析样品的微结构, 采用 HRTEM 对样品的物相结构进行表征. 未处理样品的低倍率 HRTEM 图片如图 3(a) 所示, 选区电子衍射 (SAED) 显示该区域存在石墨的 (002) 和 (100) 晶面. 图 3(b) 为该样品的高倍率图片, 显示出清晰的石墨形貌, 快速傅里叶变换图 (FFT) 显示了石墨的 (002), (100) 和 (101) 晶面, 其中石墨 (002) 对应样品中间距较大的弯曲晶格条纹; (100) 和 (101) 晶面则对应一些晶面间距较小、强度较弱的条纹, 这些条纹呈现大面积连片分布的状态. 图 3(c) 为 10 Pa 样品的低倍率 HRTEM 图片, 样品表面存在尖刺结构和衬度较深的小颗粒, SAED 图显示了

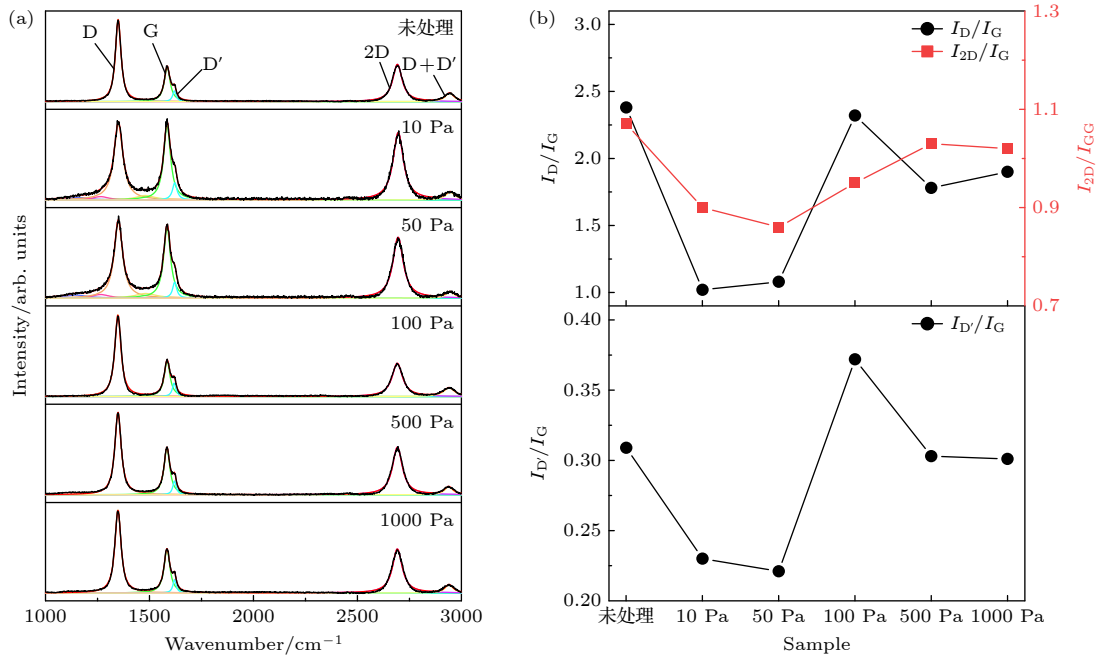


图 2 (a) 未处理样品与不同气压下退火样品的 Raman 光谱; (b) 样品的 I_D/I_G , I_{2D}/I_G 和 $I_{D'}/I_G$ 值随退火气压变化图

Fig. 2. (a) Raman spectra of untreated sample and annealed samples at different air pressures; (b) I_D/I_G , I_{2D}/I_G and $I_{D'}/I_G$ evolution with different annealed pressure of samples.

石墨的 (002), (100), (110) 晶面, 说明该区域主要由石墨结构组成. 图 3(d) 为 10 Pa 样品的一处高倍率照片, FFT 显示该区域主要存在石墨的 (002) 与 (100) 的衍射信息以及 TaC (111) 面与 (200) 面的衍射点, 其中石墨 (002) 晶面对应图中的尖刺结构, 而衬度较深的纳米颗粒为 TaC 结构. 图 3(e) 为 50 Pa 样品的低倍率图片, 该样品的表面同样存在尖刺状结构和纳米小颗粒, SAED 显示该区域主要存在石墨和 TaC 的衍射信息. 图 3(f) 为 50 Pa 样品的高倍率 HRTEM 图片, 显示样品中存在尖刺状石墨结构和 TaC 纳米颗粒. 在 10 Pa 和 50 Pa 样品中均未发现金刚石相, 说明在较低的氧含量下退火对石墨烯相变无明显作用.

图 4 为 100 Pa 样品的 HRTEM 照片. 图 4(a) 为该样品的低倍率照片, 观察到其表面存在大量直径在 2—4 nm 的小颗粒. SAED 显示样品中存在间距为 0.280, 0.251, 0.208, 0.166 nm 的晶面, 其中 0.280, 0.251 与 0.166 nm 的晶面间距对应多种 TaC_x 或 TaO_x 物相, 难以确定其具体组分, 因此统称为含 Ta 物相; 而 0.208 nm 的晶面则与金刚石

(111) 和石墨 (100) 面相近. 图 4(b) 为图 4(a) 中 *b* 区域的高倍率照片, 可见该区域中存在大量纳米颗粒分布于非晶衬底上, 这些颗粒尺寸较小, FFT 并没有显示出明显的衍射信息. 对这些纳米颗粒进行放大分析, 图 4(c) 为图 4(b) 中颗粒 *c* 的放大图, FFT 中存在对应晶面间距为 0.210 nm 和 0.209 nm 衍射信息, 这两组晶面间距与金刚石 (111) 面和石墨 (100) 面相近, 仅凭晶面间距难以判断其具体物象, 因此引入晶面夹角分析. 通过晶面夹角测量得到 0.210 nm 与 0.209 nm 的晶面呈 71.2° 夹角, 而利用晶面夹角计算公式得到两对标准立方金刚石 (111) 面之间的夹角为 70.5° , 对比计算值与测量值, 在实验中获得 0.210, 0.209 nm 晶面与金刚石 (111) 面的信息符合, 因此判断该颗粒为纳米金刚石. 该金刚石晶粒的 (111) 面间距相比标准金刚石 (111) 面间距稍大, 可能是由于该样品金刚石颗粒尺寸较小, 晶格易发生畸变, 因此其晶面间距发生了变化. 图 4(d)—(f) 显示了图 4(b) 中颗粒 *d*—*f* 的放大图. 其中图 4(d) 中存在晶面间距为 0.220, 0.212, 0.206, 0.188 nm 的衍射信息, 0.212 nm 与

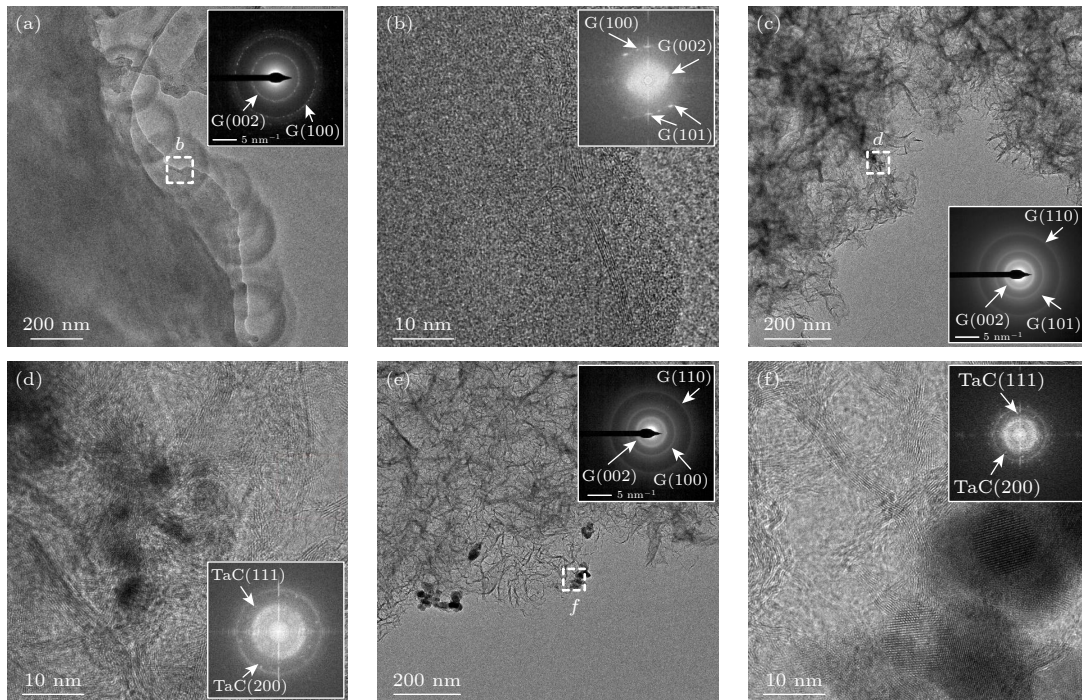


图 3 (a) 未处理样品的低倍率 HRTEM 图片, 内插图为 SAED 图; (b) 未处理样品的高倍率 HRTEM 图片, 内插图为 FT 变换图; (c) 10 Pa 样品的低倍率 HRTEM 图片, 内插图为 SAED 图; (d) 10 Pa 样品的高倍率 HRTEM 图片, 内插图为 FT 变换图; (e) 50 Pa 样品的 HRTEM 低倍率图片, 内插图为 SAED 图; (f) 50 Pa 样品的高倍率 HRTEM 图片, 内插图为 FT 变换图

Fig. 3. (a) Low-magnification HRTEM picture of untreated sample and its inset SAED pattern; (b) high-magnification picture of untreated sample and its inset FT graph; (c) low-magnification HRTEM picture of 10 Pa sample and its inset SAED pattern; (d) high-magnification HRTEM picture of 10 Pa sample and its inset FT graph; (e) low-magnification HRTEM picture of 50 Pa sample and its inset SAED pattern; (f) high-magnification HRTEM picture of 50 Pa sample and its inset FT graph.

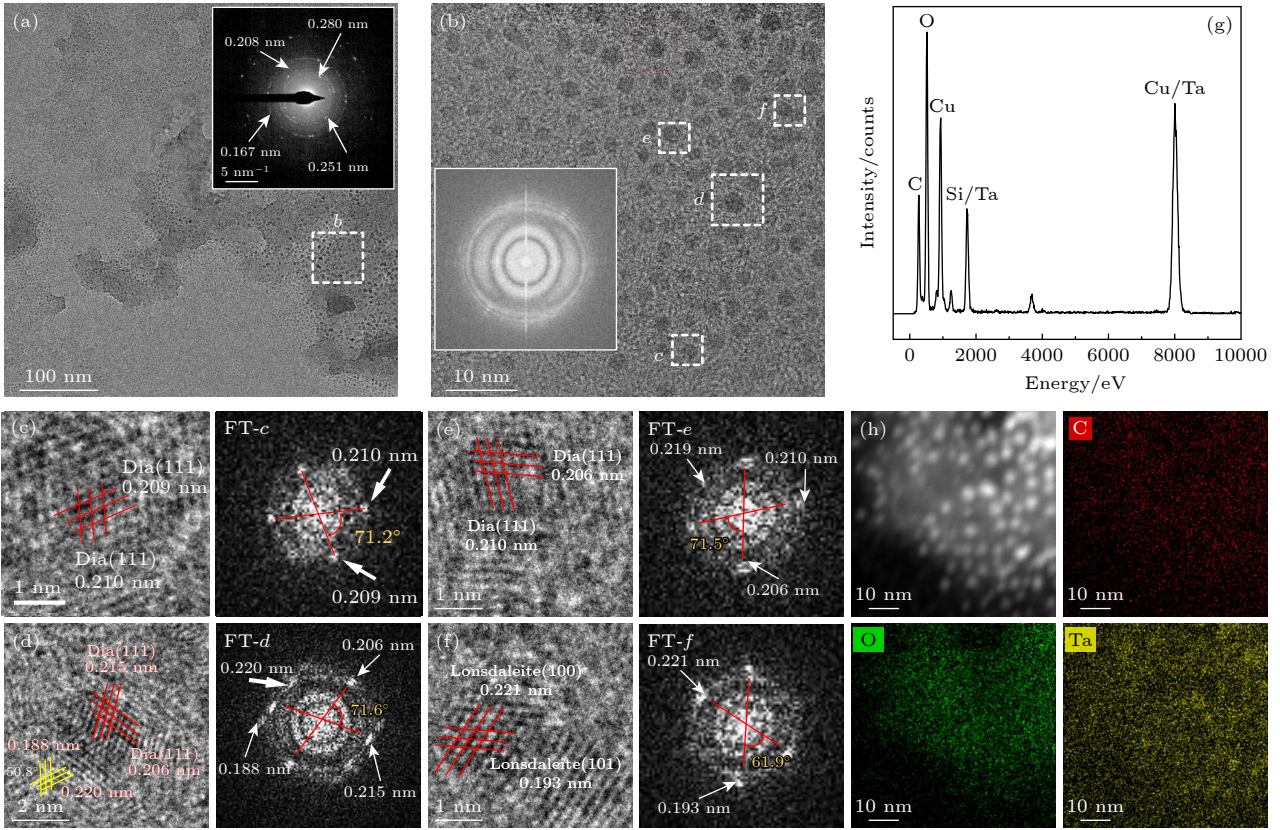


图 4 (a) 100 Pa 样品的低倍率 HRTEM 图片, 内插图为 SAED 图; (b) 100 Pa 样品的高倍率 HRTEM 图片, 内插图为 FT 变换图; (c)–(f) 图 4(b) 中框选区域放大图, FT-c, FT-d, FT-e 和 FT-f 分别为其对应的 FT 变换图; (g) 100 Pa 样品的能谱 (TEM-EDS) 图; (h) 100 Pa 样品的 HAADF 和 EDS-mapping 图

Fig. 4. (a) Low-magnification HRTEM picture of 10 Pa sample and its inset SAED pattern; (b) high-magnification HRTEM picture of 100 Pa sample and its inset FT graph; (c)–(f) enlarged of picture high-magnification in Fig. 4(b), FT-c, FT-d, FT-e and FT-f are all FT graphs; (g) TEM-EDS of 100 Pa sample; (h) HAADF and EDS-mapping of 100 Pa sample.

0.206 nm 的区域相交叠, 呈现 71.6° 的夹角, 与标准立方金刚石 (111) 面之间的夹角接近, 判断该区域为纳米金刚石结构. 0.220 nm 与 0.188 nm 的区域相交叠, 呈现 50.8° 的夹角; 对比发现这两组晶面间距与 TaO 的 (311) 和 (102) 面相近, 计算得到 TaO 的 (311) 和 (102) 面之间的夹角为 47.7° , 也与分析得到的角度相似, 因此认为这两对晶格条纹属于氧环境下退火后出现的 TaO 物相. 图 4(e) 中存在两对晶面间距在 0.210 nm 与 0.206 nm 的衍射点, 相互呈现 71.5° 的夹角, 与标准立方金刚石 (111) 面之间的夹角接近, 判断该区域为纳米金刚石结构. 图 4(f) 中两对晶面的面间距为 0.221 nm 与 0.193 nm, 夹角为 61.9° ; 而六方金刚石的 (100) 面与 (101) 面的晶面间距分别为 0.219 和 0.192 nm, 计算得到两晶面之间的夹角为 63.8° , 测量得到的晶面间距和夹角均与六方金刚石的数据相近, 因此判断该区域存在六方金刚石结构.

为探究元素分布与样品微观结构的关系, 对

图 4(b) 所示的高倍率图像区域进行元素成分分析, 结果如图 4(g), (h) 所示, 图 4(g) 为该区域的 EDS 谱线图, 样品中主要存在对应 C, O, Ta, Cu 和 Si 元素的峰, 其中 C 峰来自于石墨烯片层衬底, O 峰来自于退火时结合至样品表面的 O 原子, Ta 来自 HFCVD 生长石墨烯片层过程中钨丝高温逸出的 Ta 原子, Cu 来自制样时的透射铜网, Si 元素来自于石英衬底. 通过分析该区域的 EDS-mapping 图进一步分析 C, O, Ta 元素的分布情况, 如图 4(h) 所示, 高角环形暗场 (HAADF) 中高亮度的小颗粒为之前分析得到的纳米金刚石颗粒. 发现样品表面的 C 元素和 O 元素分布区域重合, 表明石墨结构表面被氧化, 判断该非晶衬底为石墨氧化后形成的非晶碳结构; 样品表面同时负载有较多 Ta 元素, 且在金刚石颗粒处具有相对较多的 Ta 元素富集. 在之前的分析中仅发现少量与 Ta 有关的物相, 表面仍存在较多处于分散状态的 Ta 原子, 说明在分散的 Ta 原子作用下, 表面氧化石墨烯可常压转变为金刚石.

图 5(a) 为 500 Pa 样品的 HRTEM 低倍率照片, 观察到该样品表面主要存在圈状结构, 这些结构由石墨的 (002) 晶面构成; 在圈状结构边缘还存在一层非晶区域, 其中分布有直径在 2—4 nm 的小颗粒. SAED 图显示该区域存在石墨的 (002), (100) 晶面. 图 5(b) 为图 5(a) 中 *b* 区域的高倍率照片, 与 100 Pa 样品的纳米颗粒相比, 500 Pa 样品的纳米颗粒数量相对较少, 其中部分颗粒没有显示明显的晶格条纹. 对该区域的颗粒进行放大分析, 图 5(c) 为图 5(b) 中 *c* 区域的放大图, FFT 图像中存在晶面间距在 0.211, 0.210 与 0.183 nm 的衍射点, 其中 0.211, 0.210 nm 与金刚石 (111) 面间距相近, 而 0.183 nm 与金刚石 (200) 面的间距相近, 虽然金刚石 (200) 面为消光面, 但是仍然可以在超纳米金刚石中被观察到. 分析得到 0.211 nm 与 0.210 nm 晶面之间呈现 70.1° 的夹角, 与标准金刚石 (111) 晶面之间的 70.5° 夹角相接近;

0.211 nm 与 0.183 nm 晶面之间互呈 53.6° 的夹角, 与金刚石 (111) 面和 (200) 面 54.7° 的夹角相近, 因此认为该处纳米颗粒为金刚石结构. 图 5(d) 为图 5(b) 中 *d* 区域的放大图, FFT 显示该处有一对间距在 0.206 nm 的晶格条纹, 由于石墨的 (100), (101) 面一般为大面积分布, 而金刚石多以单颗粒形式存在, 因此认为该晶格条纹属于金刚石 (111) 面.

图 5(e) 为 1000 Pa 样品的低倍率 HRTEM 照片, 该样品表面存在带状结构和一些团聚的颗粒. SAED 图像显示其主要存在石墨 (002), (100) 晶面, 结合之前的分析认为低倍照片中的带状结构为石墨 (002) 面组成的石墨带. 图 5(f) 为该样品的高倍图像, FFT 显示其中存在对应石墨 (002), (100) 晶面的衍射环, 但是强度较弱, 在高倍图像中也没有观察到晶格条纹, 属于非晶相. 图 5(g) 为该样品的 EDS-mapping 图, 在该样品中发现存在明显的

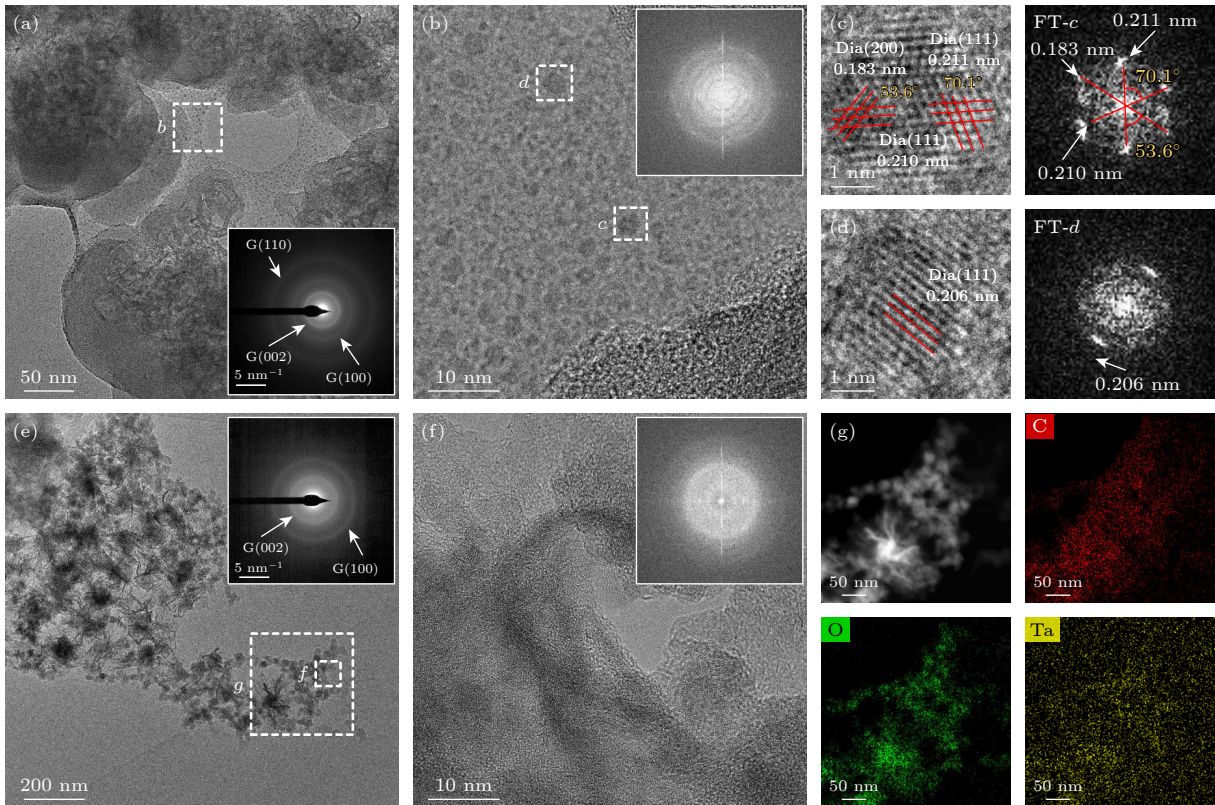


图 5 (a) 500 Pa 样品的低倍率 HRTEM 图片, 内插图为 SAED 图; (b) 500 Pa 样品的高倍率 HRTEM 图片, 内插图为 FT 变换图; (c), (d) 图 5(b) 中框选区域放大图, FT-*c* 和 FT-*d* 分别为对应的 FT 变换图; (e) 1000 Pa 样品的低倍率 HRTEM 图片, 内插图为 SAED 图; (f) 1000 Pa 样品的高倍率 HRTEM 图片, 内插图为 FT 变换图; (g) 1000 Pa 样品的 HAADF 和 EDS-mapping 图

Fig. 5. (a) Low-magnification HRTEM picture of 500 Pa sample and its inset SAED pattern; (b) high-magnification HRTEM picture of 500 Pa sample and its inset FT graph; (c), (d) enlarged images of *d* and *e* in Fig.5(b), FT-*c* and FT-*d* are FT graphs; (e) low-magnification HRTEM picture of 1000 Pa sample and its inset SAED pattern; (f) high-magnification HRTEM picture of 1000 Pa sample and its inset FT graph; (g) HAADF and EDS-mapping of 1000 Pa sample.

O 富集, 低倍下观察到的纳米颗粒团聚区域拥有较多的 O 元素分布. 因此判断该区域的非晶是由于高温下氧气对石墨晶格结构破坏形成的.

为探究石墨烯竖立片层表面 O 原子含量与金刚石形成之间的关系, 对样品进行了 X 射线光电电子能谱 (XPS) 测试. 图 6(a) 为该组样品的 XPS 全谱图, 在其中观察到 C 1s 和 O 1s 的峰. 通过全谱图可得出 C, O 原子百分比, 如图 6(c) 所示, 发现 10 Pa 和 50 Pa 样品的 O 原子百分比分别为 1.96% 和 2.04%, 这与未处理样品的 2.03% 相近, 表明在较低的气压下退火对石墨烯片层表面原子含量影响较小; 在 100, 500 和 1000 Pa 样品中则观察到较多的 O 原子含量, 其原子百分比分别为 2.77%, 3.11% 和 3.54%, 表明随着退火环境气压升高, 石墨烯片层表面结合了更多数量的 O 原子.

对样品的 C 1s 峰进行拟合分析并探究样品表面成键状态, 如图 6(b) 所示, 所有样品的 C 1s 峰均可拟合出峰位置为 284.8, 282.2 以及 286.3 eV 三个峰, 分别对应 sp^2 C, sp^3 C 和 C—O 键^[20-22]. 其中未退火样品中少量 C—O 键来自石墨烯片层生长过程时丙酮分解产生的含 O 官能团. 对不同样品表面的 sp^2 C, sp^3 C 和 C—O 键含量进行计算, 结果如图 6(d), (e) 所示. 10 Pa 样品 sp^2 C 略

有增加而 sp^3 C 含量减少, C—O 键含量下降, 这是因为该条件下石英管内氧气含量较小, 退火起到促进非晶碳减少、石墨缺陷修复和表面含 O 官能团解吸附的作用. 随着退火环境气压升高, C=O 呈现逐渐上升的趋势; sp^3 C 呈现先上升再下降的趋势, 在 100 Pa 样品中 sp^3 C 比例达到最大值; 气压升至 500 Pa 后, 样品中 sp^3 C 含量开始下降; 在 1000 Pa 样品中, C=O 键数量达到了最大, 而 sp^3 C 含量进一步降低.

将 XPS 谱图和 HRTEM 图像结合分析后发现, 在 sp^3 C 含量最高的 100 Pa 样品中观察到数量最多的纳米金刚石颗粒, 与 10 Pa 和 50 Pa 样品相比, 100 Pa 样品表面结合了更多 O 原子, 因此认为 O 可促进含 Ta 的石墨烯发生常压相变. 而在 500 Pa 样品 HRTEM 图像中仅发现少量金刚石, 并发现部分没有明显条纹的纳米颗粒; 1000 Pa 样品的 HRTEM 图中仅观察到石墨被氧化形成的非晶相, 结合 500 Pa 和 1000 Pa 样品随着石墨烯片层表面 O 原子数量继续增加, 样品内 sp^3 C 反而开始降低, 认为这是由于退火环境中氧含量较高, 相变形成的金刚石结构受到了 O 的刻蚀, 其晶格结构遭到破坏, 表明过度氧化石墨烯片层不利于其常压相变得到更多数量的纳米金刚石.

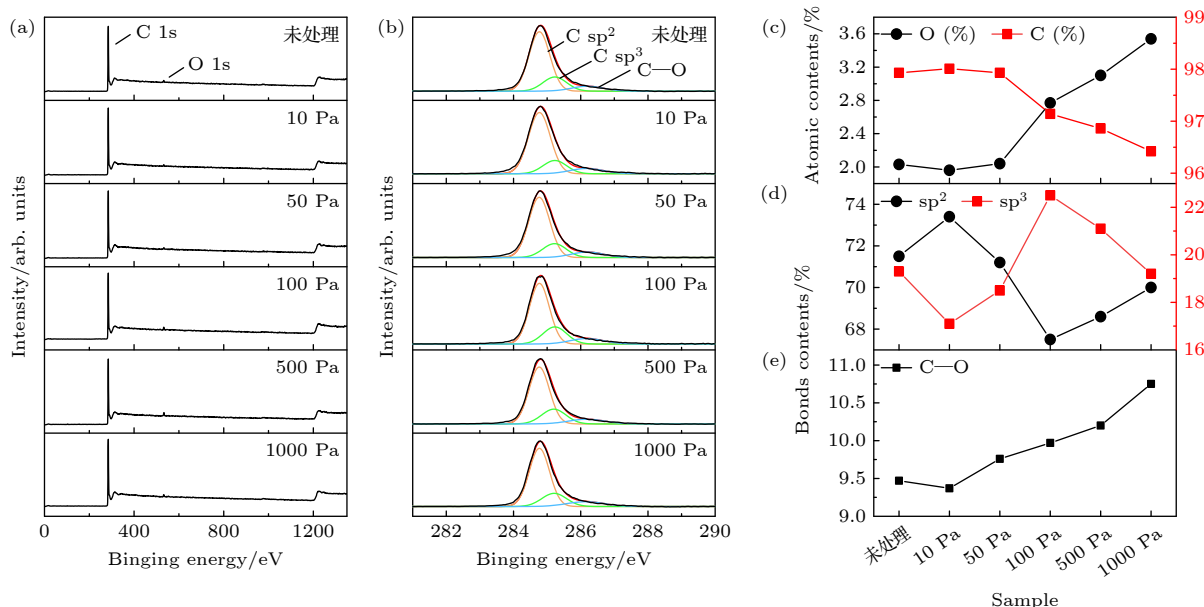


图 6 (a) 未处理样品与不同气压下退火样品的 XPS 全谱图; (b) 样品的 C 1s 核心能级谱及其拟合曲线; (c) 样品表面 C 和 O 的原子百分比随退火气压变化图; (d), (e) 样品表面 sp^2 C, sp^3 C, C—O 键含量随退火气压变化图

Fig. 6. (a) Full range XPS spectra of untreated sample and annealed samples at different air pressures; (b) C 1s core energy level spectra and their deconvolution of samples; (c) variation of atomic content of C and O on the sample surface with annealing air pressure; (d), (e) variation of sp^2 -C, sp^3 -C, C—O and C=O content of sample surface with annealing air pressure.

4 结 论

以含 Ta 的石墨烯竖立片层为相变前体, 通过将其在常压含氧环境下退火处理, 成功制备出纳米金刚石颗粒. 当选取 100 Pa 和 500 Pa 的退火气压 (对应氧原子百分比为 2.77% 和 3.11%) 时, 在样品的 HRTEM 图像中观察到了金刚石相, 尺寸在 2—4 nm 的范围, 属于超纳米金刚石, 表明对含 Ta 的石墨烯片层表面进行氧化有利于其在常压下相变为金刚石. 而在 10, 50 和 1000 Pa 气压下退火的样品中均未发现金刚石相, 其中 10, 50 Pa 样品 (对应氧原子百分比为 1.96% 和 2.04%) 主要表现为石墨相, 而 1000 Pa 样品 (对应氧原子百分比为 3.54%) 中则出现大量含 O 的非晶碳相. 在较低气压下封管的样品 (10, 50 Pa), 退火时石墨烯表面结合的 O 原子数量较少, 无法达到相变条件; 而在较高封管气压下退火时, 氧气对样品的晶格结构造成破坏, 不利于其相变得到更多纳米金刚石.

参考文献

- [1] Sildos I, Loot A, Kiisk V, Puust L, Hizhnyakov V, Yelisseyev A, Osvet A, Vlasov I, Kiisk V 2017 *Diam. Relat. Mater.* **76** 27
- [2] Santacruz-Gomez Karla, Sarabia-Sainz Acosta-Elias M, Sarabia-Sainz M, Janetanakit Woraphong, Khosla Nathan, Melendrez R, Montero Martin Pedroza, Lal Ratnesh 2018 *Nanotechnology* **29** 12.
- [3] Mochalin V N, Shenderova O, Ho D, Gogotsi Y 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 11
- [4] Li L L, Chen G Q 2022 *Diam. Abras. Eng.* **42** 543 (in Chinese) [李莲莲, 陈冠钦 2022 *金刚石与磨料磨具工程* **42** 543]
- [5] Bulut B, Gunduz O, Baydogan M, Kayali E S 2020 *Int. J. Refract. Met. H.* **95** 105466
- [6] Chen C K, He Z, Xu A C, Hu X J 2021 *Funct. Diam.* **1** 117
- [7] Chen C K, Mei Y S, Cui J, Xiao L, Jiang M Y, Lu S H, Hu X J 2018 *Carbon* **139** 982
- [8] Li X, Chen H, Wang C C, Chen C K, Jiang M Y, Hu X J 2023 *Diam. Relat. Mater.* **136** 109927
- [9] Chen P, Huang F, Yun S 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 1589
- [10] Jenei Z, O'bannon E F, Weir S T, Cynn H, Lipp M J, Evans W J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3563
- [11] Xu X Y, Yu Z M, Zhu Y W, Wang B C 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 688
- [12] Miao W P, Ding Y L, Zhai L P, Bao H 2019 *Diam. Abras. Eng.* **39** 18 (in Chinese) [苗卫朋, 丁玉龙, 翟黎鹏, 包华 2019 *金刚石与磨料磨具工程* **39** 18]
- [13] Chen C, Fan D, Xu H, Jiang M, Li X, Lu S, Ke C, Hu X 2022 *Carbon* **196** 466
- [14] Jiang M Y, Chen C K, Wang P, Guo D F, Han S J, Li X, Lu S H, Hu X J 2022 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **119** e2201451119
- [15] Zhu Z G, Jiang C Q, Chen C K, Lu S H, Jiang M Y, Li X, Hu X J 2023 *Carbon* **211** 118098
- [16] Bo Z, Mao S, Han Z J, Cen K F, Chen J H, Ostrikov K 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2108
- [17] Cancado L G, Jorio A, Ferreira E H, Capaz R B, Moutinho W V O, Ferrari A C 2012 *Nano Lett.* **11** 3190
- [18] Shimada T, Sugai T, Fantini C, Souza M, Cancado L G 2005 *Carbon* **43** 1049
- [19] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- [20] Gilkes K, Sands H S, Batchelder D N, Robertson J, Milne W I 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1980
- [21] Liu F B, Wang J D, Chen D R, Yan, D Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2041
- [22] Gnien D M 1999 *Annu. Rev. Mater. Res.* **29** 211

Preparation of nanodiamonds based on phase transformation of vertical sheet under atmospheric pressure*

Zhu Yi-Heng¹⁾²⁾³⁾ Zhu Zhi-Guang¹⁾²⁾³⁾ Chen Cheng-Ke¹⁾²⁾³⁾
Jiang Mei-Yan¹⁾²⁾³⁾ Li Xiao¹⁾²⁾³⁾ Lu Shao-Hua¹⁾²⁾³⁾
Hu Xiao-Jun^{1)2)3)†}

1) (*College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China*)

2) (*Moganshan Diamond Research Center, Huzhou 313200, China*)

3) (*Diamond Joint Research Center for Zhejiang University of Technology and Tanghe Scientific & Technology Company, Huzhou 313200, China*)

(Received 29 June 2023; revised manuscript received 22 August 2023)

Abstract

A basic and important way to prepare diamond is to make graphite experience the phase transformation under the high-pressure high-temperature (HPHT) condition. However, this method needs stringent equipment and high investment cost. Recently, we proposed a method to prepare the diamond by phase transformation of graphite at atmospheric pressure with monodispersed Ta atoms. It is found that a phase transformation happens to H atoms under atmospheric pressure, but the role of O atoms has not been investigated. Here, we use tantalum wires as Ta source and heat the filaments to prepare vertical graphene containing Ta atoms in hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) system. And then the vertical graphene layers are annealed in oxygen-containing environment, and nanodiamonds are obtained by phase transformation from the vertical graphene under atmospheric pressure. The results show that the sample morphologies are the same as the untreated vertical graphene's, when the annealed ambient air pressure is at 10 Pa and 50 Pa with oxygen atom content of 1.96% and 2.04%, respectively; TEM tests reveal TaC and graphite but no diamond in these samples. Nanodiamond grains with the size range of 2–4 nm are observed in the amorphous carbon region of samples annealed at 100 Pa and 500 Pa air pressure with oxygen atom content increasing to 2.77% and 3.11%, respectively, indicating that oxidation facilitates the phase change from Ta-containing vertical graphene to diamond at atmospheric pressure. When the air pressure of the annealing environment rises to 1000 Pa with the oxygen atom content of 3.54%, the sample is extensively oxidized and the graphite structure is severely damaged, which means that a large number of oxygen atoms tend to disrupt the graphite structure rather than promote the phase change into diamond. These results supply a way to prepare nanodiamond and show the effect of O atoms in the graphite phase transition at atmospheric pressure.

Keywords: graphene, nanodiamond, phase transition under ordinary pressure

PACS: 81.05.ug, 81.05.ue, 87.15.Zg

DOI: 10.7498/aps.73.20231064

* Project supported by the Key Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1809210), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52102052, 11504325, 52002351, 50972129, 50602039), the International Science and Technology Cooperation Program of China (Grant No. 2014DFR51160), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFE0133200), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant Nos. LQ15A040004, LY18E020013, LGC21E020001), and the Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2018C04021).

† Corresponding author. E-mail: huxj@zjut.edu.cn



基于石墨烯竖立片层常压相变制备纳米金刚石

朱奕衡 朱志光 陈成克 蒋梅燕 李晓 鲁少华 胡晓君

Preparation of nanodiamonds based on phase transformation of vertical sheet under atmospheric pressure

Zhu Yi-Heng Zhu Zhi-Guang Chen Cheng-Ke Jiang Mei-Yan Li Xiao Lu Shao-Hua Hu Xiao-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 028101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231064

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231064>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米金刚石/竖立石墨烯复合三维电极的制备及电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of nano-diamond/vertical graphene composite three-dimensional electrodes

物理学报. 2022, 71(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220715>

纳米金刚石的分散、修饰及载药应用研究

Disintegration, functionalization and drug-delivery application of nanodiamond

物理学报. 2018, 67(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180862>

金刚石晶界辅助石墨烯沉积的成核机理仿真

Simulation research on nucleation mechanism of graphene deposition assisted by diamond grain boundary

物理学报. 2022, 71(8): 086103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211981>

扭转双层石墨烯物理性质、制备方法及其应用的研究进展

Review of fabrication methods, physical properties, and applications of twisted bilayer graphene

物理学报. 2018, 67(24): 246802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181432>

基于石墨烯的Au纳米颗粒增强染料随机激光

Dye random laser enhanced by graphene-based Au nanoparticles

物理学报. 2022, 71(3): 034206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211613>

基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition

物理学报. 2020, 69(19): 194202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>