

# 等离子体诱导碳纳米管到纳米金刚石的相变<sup>\*</sup>

孙立涛 巩金龙<sup>†</sup> 朱志远 朱德彰 何绥霞 王震遐

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

(2004 年 4 月 7 日收到, 2004 年 7 月 6 日收到修改稿)

采用氢等离子体, 实现了碳纳米管向金刚石的结构相变, 并实现了金刚石的高密度成核, 有效成核密度可达  $10^{11}/\text{cm}^2$  以上, 处于目前金刚石成核密度的最高行列, 为制备优质的金刚石薄膜提供了保证. 高分辨透射电镜、x 射线衍射和拉曼光谱都证实了金刚石的形成. 同时, 对纳米金刚石晶粒的生成机理进行了初步探讨.

关键词: 等离子体, 碳纳米管, 纳米金刚石, 结构相变

PACC: 6148, 6470K, 5275R

## 1. 引言

碳的各种同素异形结构(石墨、金刚石、富勒烯和碳纳米管)的研究是目前材料科学的研究热点. 由于碳材料结构的多样性、复杂性以及所表现出的各种优异的物理和化学性质, 使之成为未来高科技应用的优质材料. 研究碳的这些结构的形成、转变及在各种物理、化学环境下的反应, 对这类材料的基本性质的理解、新材料的合成及各种技术应用具有重要的意义, 也是最富挑战性的材料科学研究领域之一. 采用常规的高温高压方法研究碳的各种同素异形结构间转变, 尤其是石墨、富勒烯、碳纳米管在高温高压下转变为金刚石的研究报道较多. 富勒烯大量合成方法的发现<sup>[1]</sup>吸引了众多科学家的注意力去研究其物理化学性质. 富勒烯与金刚石之间的关系, 尤其是从富勒烯向金刚石的转变成为一个研究焦点. 多种方法被用来以富勒烯作为碳源进行金刚石的合成, 如常规的高温高压方法<sup>[2,3]</sup>、冲击压缩<sup>[4]</sup>、激光改性<sup>[5]</sup>以及以富勒烯为碳源的化学气相沉积<sup>[6]</sup>. 近几年来, 研究人员的兴趣逐渐从富勒烯分子向石墨纳米结构尤其是碳纳米管转变<sup>[7]</sup>, 因为碳纳米管是碳纳米结构中最有前景的成员. 研究表明在不同的处理条件下碳纳米管可以转变为金刚石, 如激光诱导的相变<sup>[8]</sup>、通过纳米管涂层的化学气相沉积<sup>[9]</sup>、冲击波<sup>[10]</sup>、以及高温高压下的直接转变<sup>[11-13]</sup>. 从碳纳米

管向金刚石的转变机理被认为遵循碳纳米管—碳洋葱—金刚石的步骤<sup>[14]</sup>, 其中最后一步被认为是电子束辐照下在碳洋葱核心形成金刚石晶粒的关键步骤<sup>[15]</sup>. 尽管人们认为碳纳米管是金刚石成核的最好前体, 并能大大增强金刚石的成核, 改善化学气相沉积金刚石薄膜的结构, 然而, 由于在化学气相沉积这一复杂的过程中对成核位置的定位和识别存在巨大困难, 因此从碳纳米管到金刚石的相变仍然是一个远未解决的问题. 用其他方法研究结构相变的工作也有报道, 如冲击压缩、激光改性、化学气相沉积等.

本文提出了一种简单的方法, 可实现碳纳米管向金刚石的转变. 我们观察了氢等离子体诱导的从碳纳米管向金刚石结构的相变, 发现对碳纳米管进行氢等离子体处理是实现金刚石成核和晶化的有效方法. 通过该方法可以很容易实现金刚石的超高密度成核 ( $> 10^{11}/\text{cm}^2$ ). 本文还对金刚石成核和生长机理进行了讨论.

## 2. 实验方法

采用射频等离子体化学气相沉积技术在镀有铁膜的硅衬底上生长了定向生长的碳纳米管, 利用超声波纯化技术在乙醇中纯化碳纳米管, 并将纯化后的碳纳米管均匀分散于硅衬底上. 纯碳纳米管样品被放入 PECVD 反应室. 样品被加热到 1000 K 左右, 在反应室引入氢气, 氢气流量为 50 sccm, 并保持反

<sup>\*</sup> 中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号:KJ951-A1-002)、国家自然科学基金(批准号:10375085)及上海市纳米专项(批准号:0352nm050)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: gjl@sinr.ac.cn

应室气压为 150 Pa,同时开始加载射频等离子体,等离子体的功率密度大约为  $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ ,反应进行若干小时后,关闭射频电源,并在氢气氛下使样品冷却. x 射线衍射、拉曼光谱(Raman, Dilor LabRam-1B)、扫描电子显微镜(SEM, LEO-1530VP)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2011 工作电压 200kV)等手段被用来表征样品中金刚石的形成和纳米金刚石的结构.

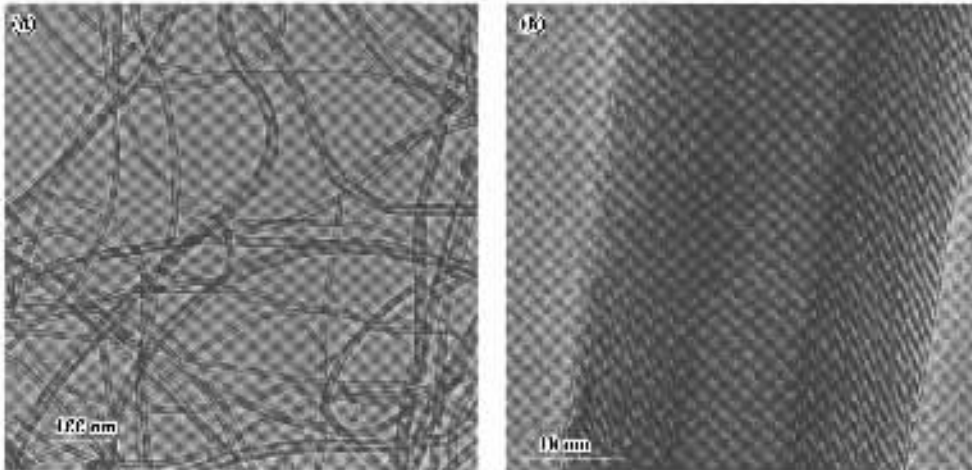


图 1 等离子体增强化学气相沉积方法制备的多壁碳纳米管的 TEM 照片 (a)低倍 TEM 照片 (b)高分辨 TEM 照片

图 2(a)是纯碳纳米管样品在 1000 K 的温度下在氢等离子体中处理 10h 后的 TEM 照片,与多壁碳纳米管的有序同心石墨结构不同,经过氢等离子体处理后,原来的碳纳米管管壁变成许多纳米颗粒,图 2(a)中的电子衍射环表明在样品中形成了金刚石,金刚石晶粒的取向是无序的.除此之外,通过观察发现,在氢等离子体处理时间较短的样品中,电子衍射环中会出现一些立方金刚石禁阻的衍射(图形不在本文列出),如  $\{200\}$ 、 $\{222\}$  和  $\{420\}$  等,这些衍射所对应的结构被认为是一种亚稳态的金刚石结构,叫做  $n$ -金刚石<sup>[16-18]</sup>. HRTEM 照片(图 2(b))表明,在纳米管上形成的纳米颗粒中包含了直径在 5—30nm 的金刚石纳米晶粒,这些纳米晶粒镶嵌于非晶碳网络中,这种结构在以非晶碳作衬底的 CVD 沉积金刚石薄膜中<sup>[19]</sup>和低能离子束金刚石成核过程中<sup>[20,21]</sup>比较典型.如果将碳纳米管紧密地排列在衬底上,可以简单地估计,金刚石的成核密度将超过  $10^{11}/\text{cm}^2$ .除此之外,由于在碳纳米管前体的轴向形成了平行排列的纳米颗粒,所以碳纳米管的空心结构在某种程度上得以保留.这与高温高压方法所获得的结果完全不同,高温高压方法中,由于遵循碳洋葱中介的模

### 3. 结果与讨论

图 1(a)是经超声波纯化处理去除催化剂颗粒后的多壁碳纳米管的 TEM 照片,可以明显地看出碳纳米管的空心结构.高分辨的 TEM 显示碳纳米管的直径在 20—40 nm 之间,其管壁形成很好的石墨化结构(图 1(b)),由 20—30 层同心石墨层组成.然而,在碳纳米管的内壁和外壁上仍存在个别缺陷.

型,因此沿着碳纳米管的轴向只有一列纳米颗粒<sup>[14]</sup>.

考虑到金刚石的成核,我们观察了氢等离子体处理的初期阶段.图 3(a)为 900 K 的温度下在氢等离子体中处理 4h 后的碳纳米管的 SEM 照片,图中可见,在碳纳米管表面生成了许多碳的小团簇,进一步 TEM 观察表明,在这个阶段,主要形成的是接近球状的非晶碳团簇.这些团簇的分布密度比长时间氢等离子体处理的样品中的团簇密度要低得多,碳纳米管壁上的缺陷可能是这些团簇形成的原因.增加氢等离子体处理时间,如图 3(b)所示,可以观察到碳团簇密度的明显增加,且多数碳团簇已转变成了金刚石.通过这些观察,可以推断出碳纳米管在氢等离子体处理过程中的金刚石成核和生长过程.第一步,  $sp^2$  键合的碳原子转换为  $sp^3$  键合的碳原子,因为在等离子体处理条件下,  $sp^3$  结构比较稳定.这一步是金刚石成核的关键. Ruffienx 等人指出<sup>[22]</sup>,在  $sp^2$  键合的碳原子上化学吸附氢原子是改变局部电子结构的有效方法,因为这种化学吸附将使碳的局部化学键合进行重新杂化,即有利于  $sp^2$  向  $sp^3$  的转化.从  $sp^2$  向  $sp^3$  的转化时需要的相对能量则依赖于

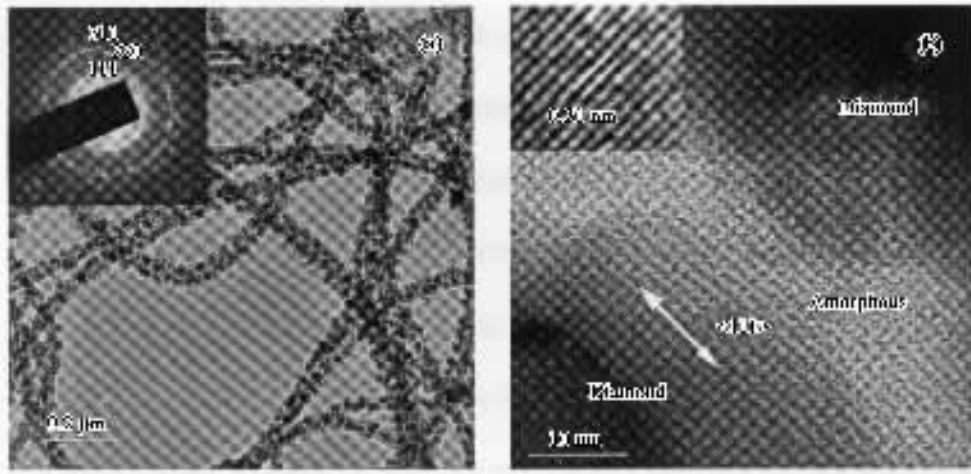


图2 经氢等离子体处理后的碳纳米管的 TEM 照片 (a) 低倍 TEM 照片(左上角为衍射环)(b) 高分辨 TEM 照片(左上角为经傅里叶变换过滤处理后的图像)

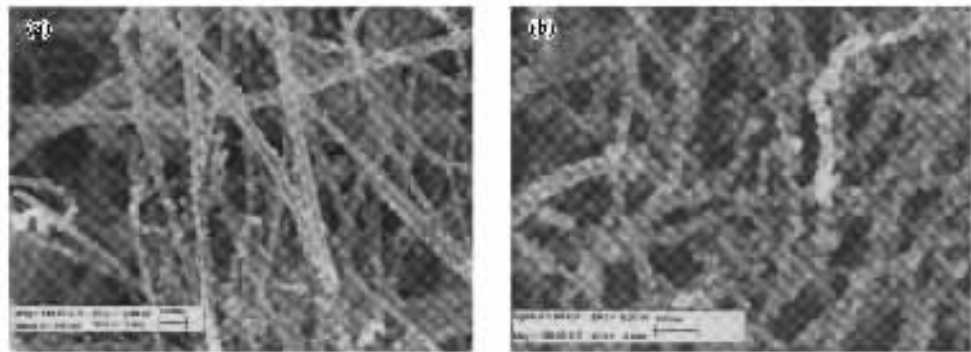


图3 900 K 的温度下在氢等离子体中处理不同时间后的碳纳米管的 SEM 照片 (a) 4h (b) 8h

不同碳结构(石墨、碳纳米管和富勒烯)中石墨层的曲率。Ruffienx 等人的研究表明,弯曲的石墨层使氢的化学吸附比平面石墨层更加容易,因此对富勒烯或碳纳米管来说,从  $sp^2$  向  $sp^3$  的重新杂化过程在能量上比平面石墨结构更加有利。对碳纳米管持续的氢化将导致  $sp^3$  键合的碳原子团簇。由于碳纳米管和  $sp^3$  碳网络密度的不同,所以形成了一个  $sp^3$  键合的纳米颗粒列。活化的氢分子和氢原子以及离化的氢离子对碳纳米管表面的持续碰撞为  $sp^2$ — $sp^3$  转化提供了足够的能量<sup>[19]</sup>。同时,由于氢对  $sp^2$  成分的刻蚀速度比对  $sp^3$  成分的刻蚀速度要高出十倍以上,所以氢等离子体处理将促进  $sp^3$  相的形成并使其稳定化。第二步,从无序的  $sp^3$  键合的碳网络向有序的金金刚石过渡。碳团簇中的晶化过程也包括一些物理化学过程,如在表面邻近处碳氢化物的形成和迁移、氢原子的析出、被吸附化合物的脱氢、氢原子的复合等。晶化区域将成为继续生长金金刚石的晶核。在高度

四面体键合的非晶碳网络中金金刚石纳米晶的稳定性使金金刚石的成核比在其他碳纳米结构中更加有利<sup>[23]</sup>。样品或衬底的温度也是金金刚石颗粒形成的重要因素之一。理论模拟和计算表明<sup>[24]</sup>,金金刚石的临界尺寸随温度的升高而减小,在室温下的临界尺寸计算值为 10.2 nm,在 525℃、800℃和 1100℃的计算值分别为 6.1 nm、4.8 nm 和 4.3 nm,所以高的样品温度或衬底温度有利于金金刚石的形成。电子束辐照下石墨向金金刚石转变的实验研究和理论分析都表明<sup>[25]</sup>,要实现这个转变,样品必须处在较高的温度,否则在碳纳米管的情况下将形成非晶碳纳米棒<sup>[26]</sup>。几个研究小组报道了他们对碳纳米管进行氢化处理的研究结果,这些研究只观察到了缺陷<sup>[27]</sup>和多层空心结构或碳洋葱结构的纳米颗粒的形成<sup>[28-29]</sup>。我们能够获得纳米金金刚石颗粒的重要原因可能是因为采用了高的样品温度,这说明在目前的氢等离子体处理条件下, $sp^3$  键合的相为稳定相,而  $sp^2$  键合的相

为亚稳相.我们对碳纳米管也进行了氢气气氛中的热处理和真空热处理,处理后的碳纳米管上没有观察到任何结构变化,这表明,氢等离子体在碳纳米管向金刚石转变过程中起着重要的作用.最后一步是金刚石的生长过程.一旦在  $sp^3$  键合的环境中形成金刚石晶核,金刚石将通过热激活的过程在界面处开始生长.这一过程中,氢等离子体的刻蚀将防止热激活过程中石墨的形成<sup>[25]</sup>,并在原子从非晶相向金刚石相位移过程中起中介作用,这一作用机理在氢诱导的氢化非晶硅中的晶化过程中已被进行了详细描述<sup>[30-32]</sup>.与电子束作用下的金刚石形成机理进行比较<sup>[33]</sup>,我们看到,最明显的区别是在我们氢化处理过程中形成了  $sp^3$  键合的网络.然而,这一不同却导致两种完全不同的金刚石生长方式,在电子束辐照下主要采取相稳定性反转后原子在相界面处的弹道交换方式进行生长,而在氢等离子体作用下,则主要

以氢键合辅助的热激活过程进行生长.

## 4. 结 论

我们对氢等离子体作用下多壁碳纳米管向金刚石的结构相变进行了研究,利用该方法,可以很容易获得高于  $10^{11}/\text{cm}^2$  的金刚石等效成核密度.金刚石的形成和生长机理与形成  $sp^3$  键合的非晶碳团簇密切相关.弯曲石墨层网格上的氢吸附以及持续不断的激活分子氢、原子和离子氢碰撞表面产生的能量淀积是形成非晶碳网络的原因.一旦形成非晶碳网络,其后的金刚石成核和生长过程与金刚石 CVD 过程类似.金刚石生长机理与电子束辐照下的非平衡体系完全不同.本文提供的方法对制备高质量的金刚石薄膜具有潜在的应用价值.

- [ 1 ] Krättschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K and Huffman D R 1990 *Nature* **347** 354
- [ 2 ] Núñez-Regueiro M, Monceau P and Hodau J L 1992 *Nature* **355** 237
- [ 3 ] Ma Y Z, Zou G T, Yang H B and Meng J F 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 822
- [ 4 ] Hirai H, Kondo K and Ohwada T 1993 *Carbon* **31** 1095
- [ 5 ] Li C, Wei B, Liu W, Liang J, Gao Z, Zhang J and Wu D 1996 *Metall. Mat. Trans.* **27** 2293
- [ 6 ] Mellunas R J and Chang R P H 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 3461
- [ 7 ] Ajayan P M and Ebbesen T 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 1025
- [ 8 ] Wei B Q, Zhang J H, Liang J, Gao Z D and Wu D H 1997 *J. Mater. Sci. Lett.* **16** 402
- [ 9 ] Hou Y Q, Zhuang D M, Zhang G, Wu M S and Liu J J 2002 *Appl. Surf. Sci.* **185** 303
- [ 10 ] Zhu Y Q, Sekine T, Kobayashi T, Takazawa T, Terrones M and Terrones H 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 689
- [ 11 ] Wei B Q, Liang J, Gao Z D, Zhang J H, Zhu Y Q, Li Y B and Wu D H 1997 *J. Mater. Proc. Tech.* **63** 573
- [ 12 ] Cao L M, Gao C X, Sun H P, Zou G T, Zhang Z, Zhang X Y, He M, Zhang M, Li Y C, Zhang J, Dai D Y, Sun L L and Wang W K 2001 *Carbon* **39** 287
- [ 13 ] Yusa H 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 87
- [ 14 ] Wei B, Zhang J, Liang J and Wu D 1998 *Carbon* **36** 997
- [ 15 ] Banhart F and Ajayan M 1996 *Nature* **382** 433
- [ 16 ] Hirai H and Kondo K 1991 *Science* **253** 722
- [ 17 ] Orwa J O, Prawer S, Jamieson D N, Peng J L, McCallum J C, Nugent K W, Li Y J, Bursill L A and Withrow S P 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3007
- [ 18 ] Lian G D, Dickey EC, Ueno M and Sunkara M K 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1890
- [ 19 ] Singh J 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 2761
- [ 20 ] Zhang W J, Sun X S, Peng H Y, Wang N, Lee C S, Bello I and Lee S T 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5579
- [ 21 ] Lifshitz Y, Köhler Th, Frauenheim Th, Guzman I, Hoffman A, Zhang R Q, Zhou X T and Lee S T 2002 *Science* **297** 1531
- [ 22 ] Ruffienx P, Gröning O, Biemann M, Mauron P, Schlapbach L and Gröning P 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245416
- [ 23 ] Fyta M G, Remediakis I N and Kelires P C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 035423
- [ 24 ] Gamarnik M Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2150
- [ 25 ] Zaiser M, Lyutovich Y and Banhart F 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3058
- [ 26 ] Chen K H, Wu C T, Hwang J S, Wen C Y, Chen L C, Wang C T and Ma K J 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 1561
- [ 27 ] Zhi C Y, Bai X D and Wang E G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1690
- [ 28 ] Zhang J H, Wang X, Yu W D, Feng T, Zhang F M, Zheng Z H, Li Q and Liu X H 2003 *Solid State Commun.* **127** 289
- [ 29 ] Yu K, Zhu Z Q, Xu M, Li Q and Lu W 2003 *Chem. Phys. Lett.* **373** 109
- [ 30 ] Kaiser I, Nickel N H, Fuhs W and Pilz W 1998 *Phys. Rev. B* **58** R1718
- [ 31 ] Pangal K, Stmm J C and Wagner S 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1900
- [ 32 ] Sriraman S, Agarwal S, Aydil E S and Maroudas D 2002 *Nature* **418** 62
- [ 33 ] Banhart F 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 1181

# Plasma-induced transformation of carbon nanotubes to nanocrystalline diamond<sup>\*</sup>

Sun Li-Tao Gong Jin-Long<sup>†</sup> Zhu Zhi-Yuan Zhu De-Zhang He Sui-Xia Wang Zhen-Xia

( *Shanghai Institute of Applied Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 201800 ,China* )

( Received 7 April 2004 ; revised manuscript received 6 July 2004 )

## Abstract

Structural phase transformation from multiwalled carbon nanotubes to nanocrystalline diamond by hydrogen plasma post-treatment was carried out. Ultrahigh equivalent diamond nucleation density above  $10^{11}$  nuclei/cm<sup>2</sup> was easily obtained. The diamond formation and growth mechanism was proposed to be the consequence of the formation of sp<sup>3</sup> bonded amorphous carbon clusters. The hydrogen chemisorption on curved graphite network and the energy deposited on the carbon nanotubes by continuous impingement of activated molecular or atomic hydrogen are responsible for the formation of amorphous carbon matrix. The diamond nucleates and grows in the way similar to that of diamond CVD processes on amorphous carbon films. The present method of hydrogen treatment provides a controllable way for the CVD of high quality diamond films.

**Keywords** : plasma , carbon nanotubes , nanocrystalline diamond , phase transformation

**PACC** : 6148 , 6470K , 5275R

<sup>\*</sup> Project supported by the Major Project of Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences ( Grant No. KJCX2-SW-N02 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10375085 ) and Shanghai Nanometer Special Foundation ( Grant No. 0352nm050 ).

<sup>†</sup>E-mail : gjl@sinr.ac.cn