

# $^{40}\text{Ar}^+$ 诱导无定形碳到金刚石 纳米晶相变的研究\*

胡建刚<sup>1)†</sup> 王震遐<sup>1)†</sup> 勇震中<sup>1)‡</sup> 李勤涛<sup>1)‡</sup> 朱志远<sup>1)</sup>

1) 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2006 年 1 月 9 日收到, 2006 年 7 月 31 日收到修改稿)

通过 60 keV 的  $^{40}\text{Ar}^+$  辐照无定形碳靶合成了大量尺寸不同的金刚石纳米颗粒. 高分辨透射电子显微镜配合能量色散 X 射线谱和电子衍射以及 Raman 谱分析的结果表明, 这些嵌于具有扰动石墨结构薄膜中的纳米金刚石颗粒, 其成核率很高(约为  $10^{13}/\text{cm}^2$ ), 而且可以生长到较大的尺寸, 有的甚至可以达到微米量级. 对其相转变过程也进行了初步探讨.

关键词: 离子束, 金刚石纳米晶, 相变, 透射电子显微镜

PACC: 6180J, 6460, 6116D

## 1. 引 言

由于在技术应用上的重要性, 金刚石的合成受到了广泛的重视. 合成金刚石(颗粒或膜结构)的方法很多, 但是不管是采用何种方法合成, 关键在于金刚石颗粒生长的成核(nucleation)过程和形成条件. 因此, 绝大多数的研究都集中于成核机理的研究和如何提高成核率<sup>[1-4]</sup>. 另外, 关于碳材料直接转变为金刚石相的研究早年已有论文发表. 例如, 施加高温高压<sup>[5]</sup>或者强冲击波<sup>[6]</sup>, 从而实现了这种相变. 后来 Banhart 和 Ajayan<sup>[7]</sup>在 1000 K 的温度条件下在透射电子显微镜(TEM)中用电子束辐照碳洋葱(carbon onions, 简记为 COs), 引起了金刚石晶体在 COs 中心区域成核并随着辐照时间的延长而发展. 由于 COs 是由球形石墨层构筑的圆心壳结构, 有人认为这种 COs 核心形成金刚石晶核是由辐照引起 COs 中心区域的压力增大和  $\text{sp}^3$  类的壳层之间交连所致. 近年来, 采用离子束辐照促使石墨(或高纯碳材料)向纳米金刚石转变的研究也已开始.

然而 Daulton 等<sup>[8]</sup>在采用高能离子(例如能量约为 350 MeV 的  $\text{Kr}^+$  辐照多晶石墨样品时, 可能是由于石墨与金刚石的自由能差别很小的缘故, 在辐照

条件差别很大的情况下都可以发生从石墨到金刚石的相变. 与 Heera 等<sup>[9]</sup>采用 60 keV 的高剂量(约为  $10^{18}/\text{cm}^2$ )  $\text{C}^+$  注入 SiC 在 900 °C 下生成金刚石颗粒的情况不同, 我们的研究表明, 用 5 keV 的  $\text{Ar}^+$  辐照多晶碳靶(辐照剂量约为  $10^{22}/\text{cm}^2$ ) 在室温下也可以合成金刚石(包括六方结构)纳米晶<sup>[3,4]</sup>. 由此可以认为, 利用离子束轰击促使碳材料向金刚石的相转变, 是一种有效的方法. 由于离子束轰击实验条件广泛的可变性(例如: 离子种类、离子能量、辐照剂量、剂量率和靶材温度等等)对金刚石的成核和生长机理研究十分有利. 荷能离子注入技术是在基体中生长纳米金刚石颗粒的重要方法, 已经引起人们足够的重视. 本文报道了常温下采用能量为 60 keV 的  $^{40}\text{Ar}^+$  辐照无定形碳靶, 在辐照剂量为  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$  的实验条件下合成了尺寸分布从若干纳米到十几微米的金刚石颗粒, 并对其可能的形成机制进行了初步的探讨.

## 2. 实验及结果

实验用的靶材料为上海碳素厂生产的光谱纯碳棒加工的  $15 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  碳片. 高分辨 TEM (HRTEM) 观察发现, 这种碳材料由无定形(长程无

\* 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号: J0375085)资助的课题.

† E-mail: wangzhenxia@sinap.ac.cn

序)碳及很少量的石墨微晶碎屑(graphenes)组成.由中国科学院上海应用物理研究所的电磁同位素分离器引出的能量为 60 keV 的  $^{40}\text{Ar}^+$  扫描辐照碳靶表面(有效辐照面积约为  $80\text{ mm}^2$ ),靶室真空度保持在  $3 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  左右,平均剂量率约为  $2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{ s}$ ,总剂量为  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ .辐照时碳靶处于室温条件下.辐

照结束后,先进行 Raman 谱分析,然后把从碳靶辐照区表面刮取的材料置于无水乙醇中经过超声分散后,滴到多孔碳膜微栅上再采用 Philips 公司生产的 CM200 FEG 型 TEM 进行观察.同时,用能量色散 X 射线谱(EDX)鉴定了所形成的产物元素成分.之后,对这种产物的结构进行了仔细的 TEM 分析.

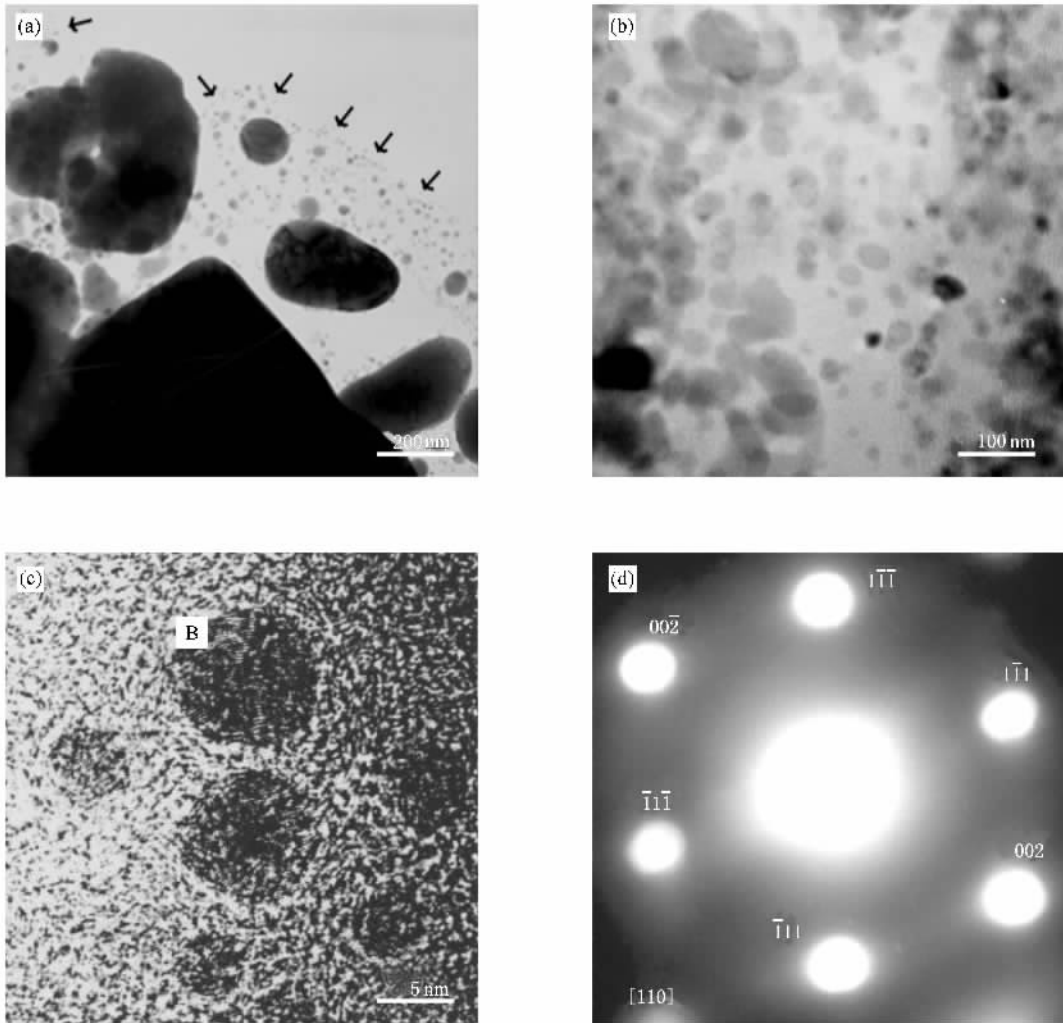


图 1  $^{40}\text{Ar}^+$  辐照碳合成纳米金刚石颗粒 TEM 像 (a)典型的纳米金刚石颗粒分布区,颗粒嵌于碳膜之中(箭头标出碳膜断裂边缘)(b)为(a)图中的局部放大(c)颗粒的晶格 HRTEM 像(d)为(c)图中颗粒 B 的电子衍射花样

图 1(a)给出了一个在典型区域中具有晶体结构特征颗粒物的分布情况,EDX 分析(这里没有给出)表明这些因离子辐照而生成的颗粒由碳元素组成.从图 1(a)中可以看出,颗粒尺寸的大小不同,小者为若干纳米,大者可达微米量级.颗粒的外形也不尽相同,较小者多呈球状,较大者具有椭圆形、三角形乃至不太规则的多边形.图 1(b)是颗粒密度较高区域的 TEM 照片.由图 1(a)和(b)可见,这些纳米颗粒均镶嵌于碳膜中间(在图 1(a)中用箭头标出碳膜

的边缘),可以具有密度高达  $10^{13}/\text{cm}^2$  的成核率.图 1(c)是金刚石纳米颗粒的 HRTEM 照片,可以看出不仅颗粒的微结构可达晶格分辨,而且碳膜呈现扭曲石墨结构的特征也不难分辨.图 1(d)给出了一个典型的金刚石纳米颗粒(图 1(c)中的颗粒 B)沿  $[110]$  晶向的选区电子衍射花样.

图 2 给出了 Raman 谱,可以看到有明显的两个峰存在(一般称之为 D 峰和 G 峰).一般而言,位于  $1332\text{ cm}^{-1}$  的 D 峰是优质金刚石存在的信号<sup>[10]</sup>.在

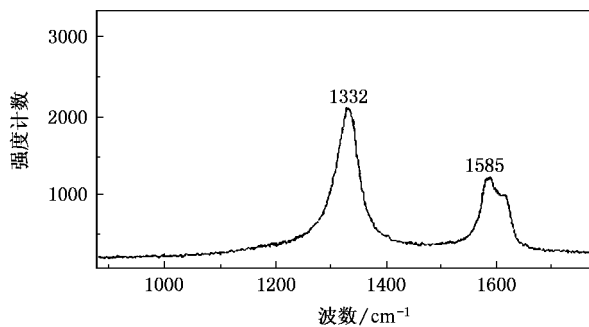


图2  $^{40}\text{Ar}^+$  辐照碳靶表面的 Raman 光谱

本文研究工作中,其中心位置在  $1332\text{ cm}^{-1}$  附近的峰却有大约  $50\text{ cm}^{-1}$  的展宽,这是微小金刚石所反应的特征<sup>[11]</sup>。另外,*D* 峰和 *G* 峰的强度之比远大于 1,表明所涉及的金纳米颗粒尺寸小至纳米量级。中心位置在  $1598\text{ cm}^{-1}$  的峰可能是在包含纳米金刚石颗粒的碳膜层中有  $\text{sp}^2$  团簇或纳米石墨晶存在而引起的<sup>[12]</sup>。而中心位置在  $1585\text{ cm}^{-1}$  的 *G* 峰则属于石墨峰。另外,在  $1620\text{ cm}^{-1}$  附近的突起是纳米相金刚石和无定形碳的反应<sup>[13]</sup>或者是来自碳薄膜中弯曲石墨壳层(在 HRTEM 分析碳膜时也有所见)的缺陷。

根据以上的各项分析结果,我们可以认为用能量为  $60\text{ keV}$  的  $^{40}\text{Ar}^+$  辐照碳靶(辐照离子剂量为  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ ) 在碳靶表面合成了嵌入具有扭曲石墨结构碳膜之中的纳米金刚石颗粒。

### 3. 讨 论

石墨或者类石墨结构材料直接向金刚石结构转变必须在高温高压的实验条件之下方可实现<sup>[14]</sup>。研究表明, $\text{C}_{60}$  晶体在一定的高压环境下也能转变为金刚石相<sup>[15]</sup>。但是在辐照条件下形成金刚石相时, $\text{COs}$  不仅在 TEM 的高能量强电子束辐照之下可以转变成金刚石,而且用荷能离子束轰击也可以达到同样的目的。从目前情况来看,使用不同荷能(从  $10^3$ — $10^8\text{ eV}$ ) 粒子(如电子、 $\text{Ne}^+$ 、 $\text{Ar}^+$  和  $\text{Kr}^+$ ) 对不同的碳材料靶,在各种温度(从室温到  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和非高压条件下进行辐照(总剂量为  $10^{19}$ — $10^{22}/\text{cm}^2$ ) 结果都可获得金刚石纳米晶颗粒。但是,其形成机制可能不尽相同。我们的实验结果具有两个重要特点:首先,纳米金刚石颗粒产物的成核率很高(可达  $10^{13}/\text{cm}^2$ );其次,不少产物的尺寸相当大(截面约为  $10\text{ }\mu\text{m}^2$ ,见图 1(a)),这是其他离子束辐照实验未曾发现过的。

金刚石纳米晶颗粒在具有不同粒子束辐照条件的实验中都可以形成,但是对它们的形成机制应当进行具体分析。也许是石墨和金刚石自由能差别很小或者纳米尺寸的金纳米颗粒比石墨更加稳定等条件<sup>[16]</sup> 的存在,使得在广泛的辐照条件之下都可能实现石墨到纳米金刚石的转变。但是,在不同的试验中所使用的起始材料的结构差别也可能起重要作用。一般而言,在辐照实验中所使用的碳材料,除了高序石墨、 $\text{C}_{60}$ 、碳纳米管等碳的同素异构体之外,还有一种原子结构相当复杂的所谓“无定形碳”。我们在实验中所使用的一种无定形碳材料是由无序碳原子(包括  $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\dots$ ) 和短程有序的石墨微晶碎片组成的。这些小碳素(carbon species)可能具有  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}^3$  杂化键以及很多未饱和的悬挂键。荷能  $\text{Ar}^+$  与这种碳材料相互作用的动力学演变,必然对应着特定的金刚石成核和生长过程。实际上,离子束辐照这类无定形碳材料时,在前期阶段可能在合适的位置出现从无序到有序变化。换言之,具有  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}^3$  杂化键的碳团簇可能形成多层石墨碎片,因为  $\text{Ar}^+$  轰击引起的离位原子可以提供碳源。这些石墨碎片可能存在弯曲的非 6-碳原子环,能出现形成  $\text{sp}^3$  键的位置,从而提供了金刚石生长的成核前体(precursor)。由于在随后的离子束辐照中结合于  $\text{sp}^2$  的碳原子离位率比形成  $\text{sp}^3$  杂化键的概率高,因此金刚石结构可以在  $\text{sp}^3$  位置稳定地生长<sup>[17,18]</sup>。一般而言,在石墨环境中金刚石的成核和生长是以石墨结构的破坏和消耗为代价的。此时稳定的石墨相和亚稳相的金刚石结构可以同时形成和存在,因为它们之间的自由能差别是很小的。另外,荷能离子轰击也是一种有效的热激活过程。因碰撞产生的大量级联或次级联碳原子可以充斥于样品表面层。在已形成的石墨相和金刚石相界面带,这些被激活的碳原子既可以粘连于晶体生长表面,也可以使表面原子分离。这两种因素的竞争,决定着彼此生长与消退的动力学过程。值得注意的是,在辐照过程中虽然两相界面区中碳原子的交换受热激活跃迁(平衡扩散)控制,也就是受石墨和金刚石之间自由焓(free enthalpy)之差( $\Delta G > 0$ )的限制,但是在石墨中的碳原子离位阈能(约为  $20\text{ eV}$ )较金刚石中碳原子的离位阈能(约为  $35\text{ eV}$ )要小<sup>[19]</sup>。因此,界面间碳原子聚集于金刚石生长面上的时间比在石墨晶格中的时间要长,从而导致石墨的不断解体而金刚石则在离子辐照过程中不断生长。一般而言,具有  $\text{sp}^3$  结构位置的密度越高,成核密度越

高. 因此, 在条件特别合适时, 成核率可以很高, 金刚石颗粒也可以生长得很大.

本文采用荷能 $^{40}\text{Ar}^+$  辐照纯碳样品的实验中, 金刚石的成核和生长可以分为以下过程 (1) 样品表面层中微区石墨相的形成. (2) 纯  $\text{sp}^3$  碳团簇在石墨相区同时出现, 其中有一些是属于完美的金刚石(四方)团簇. 它们将成为金刚石的成核位置. (3) 与石墨相关而条件合适的晶核可以生长为金刚石相, 完成从无定形碳结构向金刚石结构的相转变. 我们的工作与 Yao 等<sup>[20, 21]</sup> 的研究相类似, 但是所使用的辐照粒子以及起始材料等实验条件是不同的. 这再次表明, 在缺氢条件下的荷能粒子辐照无定形碳(不含氢)材料形成金刚石相是一种一般现象. 这不仅与荷能粒子、碳靶材料等实验条件有关, 形成机制的差别

也是很重要的. 有关这方面的工作, 还需要作进一步系统的研究.

## 4. 结 论

1) 能量为 60 keV 的 $^{40}\text{Ar}^+$  辐照碳靶(辐照剂量为  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^2$ ) 合成了镶嵌于扭曲石墨结构碳膜中的纳米金刚石颗粒, 尺寸最大者可达微米量级, 成核率可达  $10^{13}/\text{cm}^2$ .

2) 惰性气体离子辐照碳材料导致金刚石的形成是一般现象, 但碳材料靶的微结构不同可能对应不同的形成机制. 因此, 对具有不同微结构的碳靶材料形成金刚石的系统研究是有意义的.

- 
- [ 1 ] Sattel S, Gerber J, Ehrhardt H 1996 *Phys. Stat. Sol. A* **154** 141
- [ 2 ] Jiang X, Schiffmann K, Klages C P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 8402
- [ 3 ] Wang Z X, Yu G Q, Yu L P *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3480
- [ 4 ] Wang Z X, Yu G Q, Ruan M L *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1524 (in Chinese) [ 王震遐、俞国庆、阮美玲等 2000 物理学报 **49** 1524 ]
- [ 5 ] Bundy F P, Kasper J S 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3437
- [ 6 ] Greiner N R, Phillips D S, Johnson J D *et al* 1988 *Nature* **333** 440
- [ 7 ] Banhart F, Ajayan P M 1996 *Nature* **382** 433
- [ 8 ] Daulton T L, Kirk M A, Lewis R S *et al* 2001 *Nucl. Instr. Meth. B* **175—177** 12
- [ 9 ] Heera V, Skorupa W, Pécz B *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2847
- [ 10 ] Knight D S, White W B 1989 *J. Mater. Res.* **4** 385
- [ 11 ] Robins L H, Farabaugh E N, Feldman A 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2456
- [ 12 ] Huang C J, Chih Y K, Hwang J *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6796
- [ 13 ] Praver S, Nugent K W, Jamieson D N *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **332** 93
- [ 14 ] Bundy F P, Kasper J S 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3437
- [ 15 ] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Crichton W *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 083106
- [ 16 ] Badziag P, Verwoerd W S, Ellis W P *et al* 1990 *Nature* **343** 244
- [ 17 ] Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais J W 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1290
- [ 18 ] Möller W 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2391
- [ 19 ] Banhart F 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 1181
- [ 20 ] Yao Y, Liao M Y, Köhler T *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035402
- [ 21 ] Yao Y, Liao M Y, Wang Z G *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 063103

# Phase transition from amorphous carbon to diamond nanocrystalline induced by $^{40}\text{Ar}^+$ \*

Hu Jian-Gang<sup>1)2)</sup> Wang Zhen-Xia<sup>1)†</sup> Yong Zhen-Zhong<sup>1)2)</sup> Li Qin-Tao<sup>1)2)</sup> Zhu Zhi-Yuan<sup>1)</sup>

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

2) *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

( Received 9 January 2006 ; revised manuscript received 31 July 2006 )

## Abstract

Large-scale diamond nanocrystals of different sizes were synthesized by 60 keV  $^{40}\text{Ar}^+$  irradiation on amorphous carbon. Investigated by high-resolution transmission electron microscopy, energy diffraction X-ray spectrum, electron diffraction and Raman spectrum, the diamond crystallites embedded in graphitic film have a high nucleation density ( about  $10^{13}/\text{cm}^2$  ) and can grow to large sizes even of the micrometer order. The mechanism of phase transition is discussed preliminarily.

**Keywords** : ion beam, diamond nanocrystalline, phase transition, transmission electron microscopy

**PACC** : 6180J, 6460, 6116D

\* Project supported by the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences ( Grant No. 10375085 ).

† E-mail : wangzhenxia@sianp.ac.cn