

双离子($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+) 辐照合成金刚石 纳米晶颗粒^{*}

王震遐 潘强岩[†] 胡建刚 勇振中 吴永庆 朱志远

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

(2006 年 6 月 21 日收到; 2007 年 4 月 23 日收到修改稿)

用双离子($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+) 辐照实验完成了从多壁碳纳米管向金刚石纳米晶颗粒的转变. 对转变机理进行了初步探讨. 这一探索有望能成为一种金刚石纳米晶合成的新途径. 由此可知, 多重荷能离子辐照用于其他材料纳米结构的制备也不是凭空设想.

关键词: 金刚石纳米晶, 离子辐照, 透射电子显微镜

PACC: 6180F, 6146, 6116D

1. 引 言

在碳材料中, 由于金刚石具有许多独特而优异的物理、化学性能(诸如良好的热传导、极大的硬度、很好的化学稳定性和宽能隙等), 因此一直受到人们的重视. 最近的研究表明, 金刚石纳米晶可以显著地增强其在微机械、化学敏感、表面声波器件以及生物细胞培养等方面的性能及应用^[1,2]. 已知大量的金刚石生产可以采用传统的高压高温方法. 金刚石纳米晶的合成研究正在发展之中, 但从目前看, 离子束辐照方法也不失为一种值得重视的手段. 因为在纳米尺寸的范围內着眼于低维器件和复合或异质关联材料的组装, 离子束加工技术有其独到的优点. 例如, 在 800 °C 条件下, 利用 1 keV 的碳离子辐照(总剂量为 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) Si(001) 靶, 能把金刚石颗粒镶嵌于碳膜之中^[3]; 60 keV 的 Ar^+ 在室温条件下轰击无定型碳片, 当总剂量达到 10^{19} cm^{-2} 时, 可以合成镶嵌金刚石纳米晶的玻璃碳薄膜^[4] 等等. 一般认为类金刚石碳结构包括一定数量的 sp^3 键, 而在离子注入过程中注入离子可以在靶表层下的间隙位置处引起亚稳态 sp^3 结构的增加^[5]. 研究还表明, 如果注入离子的能量够高, 多余的能量可以引起 sp^3 键向 sp^2 键转变, 并由此发生所谓的“热钉扎(thermal spike)”或“辐照诱发扩散”^[6], 这些因素对金刚石纳米晶的合

成和生长都是有作用的. 基于以上考虑, 我们设计了如下实验: 以多壁碳纳米管(MWCNT)为原材料, 由它直接提供碳 σ -原子环网络 sp^2 结构的基体, 用 $^{40}\text{Ar}^+$ 和 C_2H_6^+ 先后注入 MWCNT 材料, 观测离子辐照后材料的微结构变化. 首先, $^{40}\text{Ar}^+$ 注入破坏了碳 σ -原子环网络结构, 使 MWCNT 转变成无定形碳纳米线(ACNW). 在 C_2H_6^+ 再注入时, 由于动力学碰撞, 荷能团簇离子 C_2H_6^+ 分解成各种 H, C 和 CH 等多种小团簇, 从而有可能提供 sp^3 位置并在合适的条件下促进金刚石成核和生长, 完成从 ACNW 向金刚石纳米晶的相转变.

2. 实 验

把纯化后的 MWCNT 置于乙醇溶液中, 经过超声处理后使其均匀地沉积在 Si(100) 表面上, 制成靶片供离子束辐照用. 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 $^{40}\text{Ar}^+$ 和 C_2H_6^+ 束流先后分别对样品进行辐照. 辐照条件如下: (1) 用 $^{40}\text{Ar}^+$ 辐照时, 束流能量为 60 keV, 流强约为 $5 \mu\text{A}$, 总剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (2) 用 C_2H_6^+ 辐照时, 离子的能量、通量和总剂量等实验条件与 $^{40}\text{Ar}^+$ 辐照时相同. 上述两次辐照实验是先后连续进行的, 靶室的真空度(约为 $1.6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 和样品温度(室温) 均保持不

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10575128) 和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号: KJ CX2-SW-N02) 资助的课题.

[†] E-mail: panqiangyan@sinap.ac.cn

变. 辐照结束后, 我们小心地把 Si (100) 面上的材料刮到乙醇溶液中进行超声分散, 均匀分散后的溶液用吸管滴于微网栅(覆有多孔碳薄膜)之上, 供透射电子显微镜(TEM)观察和微结构分析以及能量色散 X 射线(EDX)谱的测定.

3. 结果及讨论

仔细而大量的观察和微结构(晶格分辨)分析后发现, 样品中包含有三种碳结构: 类富勒烯(fullerenes)结构片段、类洋葱(onions)结构和金刚石纳米晶结构.

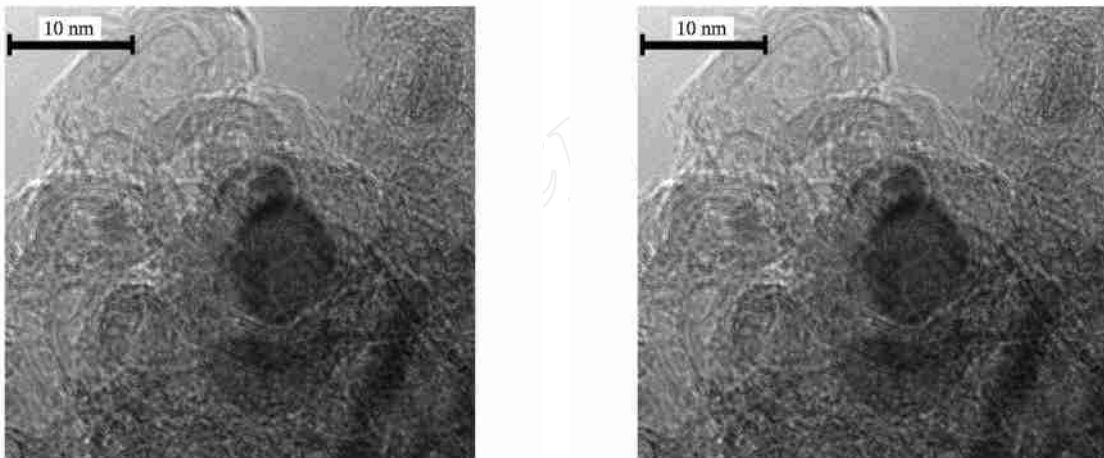


图 1 双离子($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+)辐照 MWCNT 生成的金刚石纳米晶、碳洋葱和富勒烯三种结构典型的 TEM 照片

3.2. 金刚石纳米晶结构

值得注意的是, 在产物中也有为数很多的纳米碳颗粒存在. 实际上, 在图 1 和图 2(d) 中已经看到了一些黑色的纳米颗粒图像. 这些纳米颗粒的外形也呈球状或椭球状, 尺寸在数纳米至数十纳米之间, 与碳洋葱的尺寸分布相似. 图 3 所示为一些典型的纳米颗粒的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片.

3.2.1. 关于晶格间距的分析

首先, 由于产物中有碳洋葱的存在以及在纳米晶颗粒的周围几乎总有石墨结构层(碎片)出现, 因此可以把石墨层间距(0.335 nm)作为标准的内参考尺寸, 从而求出纳米晶碳颗粒的晶格平面间距的大小. 由此经过大量的对比计算之后, 我们获得了晶格平面间距约为 0.205 nm(图 3). 此数值与公认的金纳米晶(111)晶面的间距值(0.206 nm)符合.

3.1. 富勒烯和洋葱结构

图 1 给出了包含上述三类结构产物典型的 TEM 照片, 其中除了一些椭圆形、柱形等不同大小、形状各异的类富勒烯结构之外, 样品中还包含着不少类洋葱结构和金刚石颗粒. 从图 2 可以看出(见箭头所指处), 除了空心的碳洋葱(图 2(a))之外, 其余大多数都属于由扰动石墨层的核心和较完整的石墨外层所组成的球形或椭球形的类洋葱结构(图 2(b)和(c)). 当然也看到了通体由完美的石墨层构成的碳洋葱存在(图 2(d)箭头所指处).

3.2.2. 金刚石纳米晶颗粒生长过程

一个值得注意的现象是金刚石纳米晶颗粒总是伴随着石墨碎片出现在产物中. 这从图 3 给出的典型结果中清楚可见, 所有的纳米金刚石颗粒的四周几乎都有石墨晶格线存在. 特别有趣的是, 在金刚石纳米晶颗粒结构图上, 所有的间距为 0.205 nm 的晶格线走向都与周围的石墨(间距为 0.335 nm)的晶格线((002)晶面)走向相近. 这与文献[7]的观点是符合的, 亦即说明金刚石可以在氢化的石墨结构层边缘成核生长.

根据以上分析, 可以认为采用双离子($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+)辐照 MWCNT 样品合成了立方金刚石纳米晶.

3.3. 关于形成机制的讨论

虽然在本文的实验条件下, 双离子($^{40}\text{Ar}^+$,

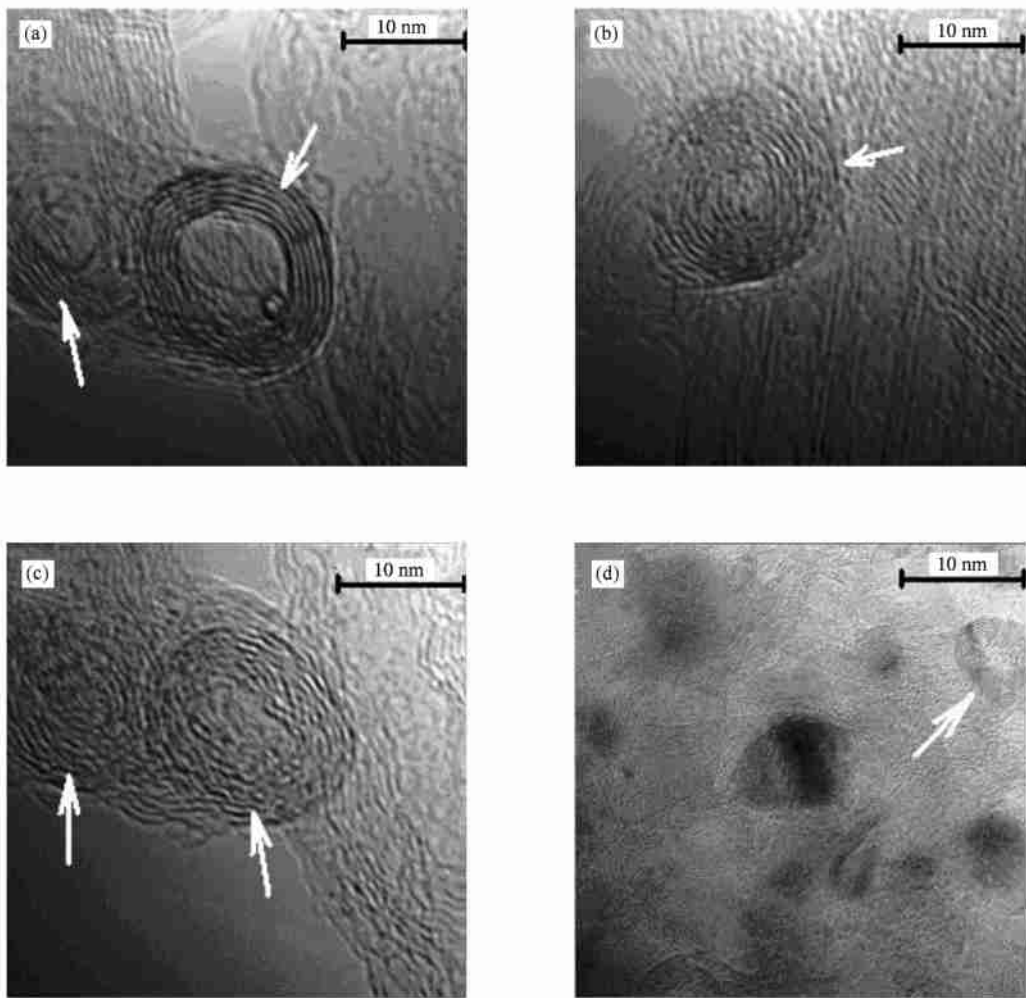


图2 产物中的碳洋葱结构 (a)为空心碳洋葱,(b)和(c)为较完美的石墨层结构的外壳包覆着扰动石墨层核芯的碳洋葱,(d)为具有较完美的石墨层构成的碳洋葱

C_2H_6^+) 辐照 MWCNT 材料在室温下合成了立方金刚石纳米晶颗粒,但其生长机制并不十分清楚,尚需进一步的实验和理论的研究.我们就本实验所提供的信息和数据,对其生长过程进行一些讨论.首先,具有不完整碳结构核心被较完整石墨层包覆的纳米碳洋葱的存在(见图 2(b)和(c))是值得注意的.这一现象使人想起“辐照引起碳洋葱向金刚石转变现象”^[8].但是,在单独使用 $^{40}\text{Ar}^+$ 辐照实验后,即在未进行 C_2H_6^+ 辐照之前,并未观察到有碳洋葱结构的存在,更找不到金刚石纳米晶颗粒存在的迹象(此结果本文未给出).因此,我们相信金刚石纳米晶颗粒是在 C_2H_6^+ 辐照($^{40}\text{Ar}^+$ 辐照 MWCNT 之后形成的)ACNW 过程中形成的.实验已经证明, Ar^+ 辐照 MWCNT 样品可以使其无定碳化^[9,10].一般称此种被处理后的材料为“无定型碳”.实际上,无定型碳是一

种包含着具有广泛不同比例苯基团和具有 sp^2 结构的石墨素 (graphenes) 材料.在这些碳素中处于碳网络边缘的碳原子在 C_2H_6^+ 辐照时,在入射离子的碰撞级联(热钉扎)或瞬间张力所引起的局域非平衡条件下,不管是被氢化还是退氢化都可能因四面体配位($\text{C}-\text{C}$)位置的出现而发展成为金刚石纳米晶颗粒成长的前体 (precursors).当然,在 C_2H_6^+ 辐照过程合适的条件下, $\text{C}-\text{C}$ 键位置既可以发展成为金刚石纳米晶生长的前体,也有可能引起富勒烯“穹顶”(fullerene “dome”)的形成.在碳 6-原子环适当地配合 5-原子环情况下,就可以出现洋葱壳结构.但是,过量的非碳 6-原子环(5-, 7-原子环)的提供,则引起不连续破碎的歪曲壳,就像我们在图 2 中所看到的碳洋葱结构那样.由此可见,虽然从本实验中同时发现了金刚石纳米晶和碳洋葱的事实,似乎不能

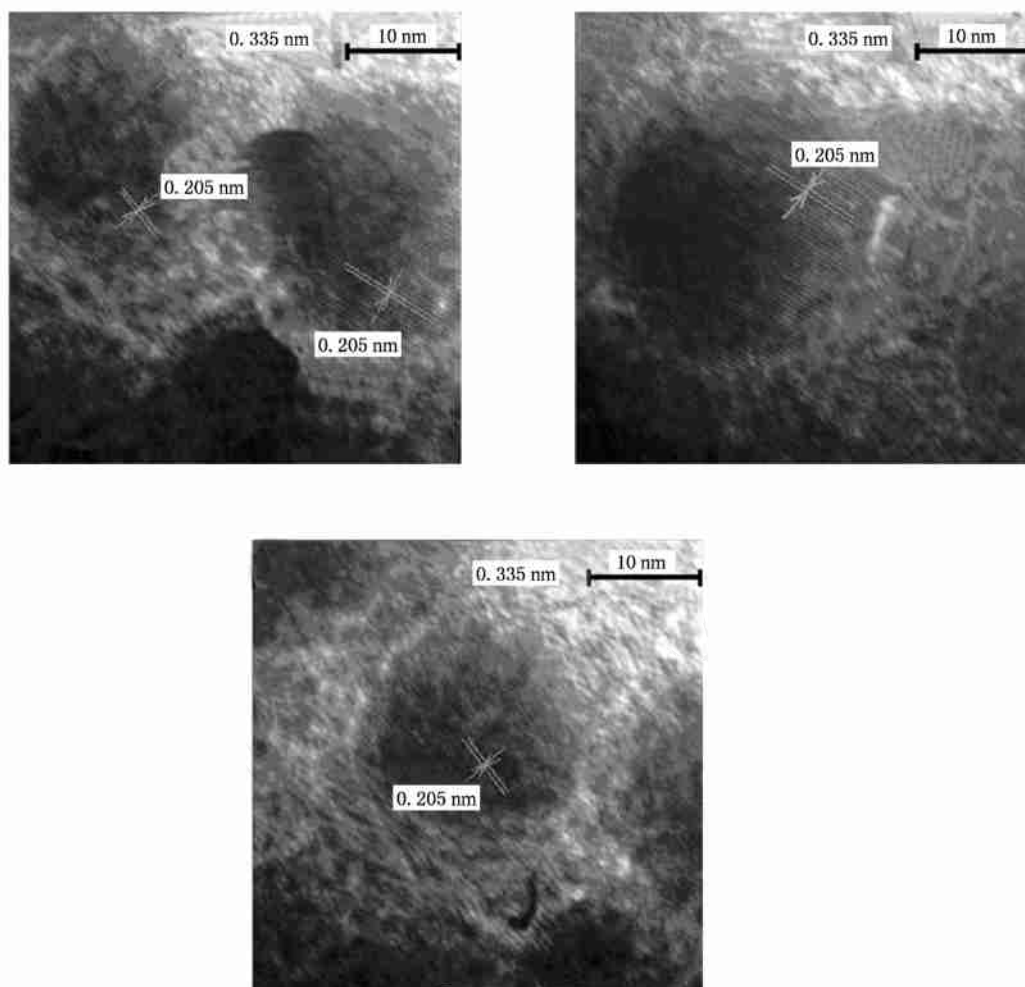


图3 三幅金刚石纳米晶颗粒的典型 HRTEM 照片 注意纳米晶周围的石墨层(层间距为 0.335 nm)的存在,由此可以求得纳米晶面间距约为 0.205 nm

排除“由碳洋葱向纳米金刚石转变”可能性.但从我们大量的观测中却没有看到由碳洋葱包覆金刚石核心的事例.因此,同样不能肯定存在“由碳洋葱向金刚石纳米晶转变”的相变过程,因为由碳洋葱向金刚石转变是从碳洋葱的核心开始的^[8].

根据以上分析,我们认为用双离子($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+)先后连续辐照 MWCNT 材料合成金刚石纳米晶可以分为以下两个过程:(1) $^{40}\text{Ar}^+$ 辐照,使 MWCNT 无定量化,形成 ACNW,其中包含一些 sp^2 键碳素团簇甚至碳网络碎片结构.(2) C_2H_6^+ 进一步辐照可以在上述材料中产生 H, C 和 CH 等元素,并在合适的位置和条件之下使部分石墨素边缘的碳原子氢化(sp^3 化),形成金刚石核位置,从而在石墨层边缘或类洋葱处生长出金刚石纳米晶.至于此时是否

也存在由碳洋葱向金刚石结构转变过程,尚有待于进一步实验的证实.

4. 结 论

1) 用双离子($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+)辐照 MWCNT, 实现了 MWCNT ACNW 金刚石纳米晶的转变,合成了金刚石纳米晶颗粒.

2) 可以把本实验合成的金刚石纳米晶颗粒的生长过程分为两个阶段.首先,纯碳苯基团和石墨素在 ACNW 材料中的出现和存在,主要是在 Ar^+ 辐照过程中完成的.氢化的 sp^2 石墨素的产生和增强在石墨层边缘的金刚石纳米晶生长以及碳类洋葱结构的成核和生长,是在进入 C_2H_6^+ 辐照的第二阶段发生的.

- [1] Gruen D M 1999 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** 211
- [2] Huang T S, Tzeng Y, Liu Y K, Walker K R, Guntupalli R, Liu C 2004 *Diam. Relat. Mater.* **13** 1098
- [3] Yao Y, Liao M Y, Köhler T, Erauenheim T, Zhang R Q, Wang Z G, Lifshitz Y, Lee S T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035402
- [4] Lifshitz Y, Kasi S R, Rabalais J W 1989 *Phys. Rev. B* **62** 641
- [5] Robertson J 1994 *Diam. Relat. Mater.* **3** 361
- [6] Gruen D M 1999 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** 211
- [7] Banhart F, Ajayan P M 1996 *Nature* **382** 433
- [8] Banhart F 1997 *Appl. Phys.* **81** 3440
- [9] Zhu Y, Yi T, Zhang B, Cao L 1999 *Appl. Surf. Sci.* **137** 83
- [10] Wei B Q, D'Avcy-Gall J, Ajayan P M, Ramanth G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3581

Synthesis of diamond nanocrystals by double ions ($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+) bombardment *

Wang Zhen-Xia Pan Qiang-Yan[†] Hu Jiang-Gang Yong Zhen-Zhong Hu Yong-Qing Zhu Zhi-Yuan

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

(Received 21 June 2006; revised manuscript received 23 April 2007)

Abstract

We demonstrate experimentally that an irradiation-induced transformation of multiwalled carbon nanotubes to diamond nanocrystals (DNC) can be realized with double ions ($^{40}\text{Ar}^+$, C_2H_6^+) bombardment. This approach is expected to form a new route for synthesis of DNC. The idea of multi-ion irradiation may also be valid for other materials and be used for fabricating nanostructures.

Keywords: diamond nanocrystal, ion irradiation, transmission electron microscope

PACC: 6180J, 6146, 6116D

*Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant No. 10575128) and the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCX2-SW-N02).

[†] E-mail: panqiangyan@sinap.ac.cn