

文章编号: 1001-3806(2016)01-0025-04

激光法制备超细纳米金刚石的相变机理

郑腊梅, 吕豫文, 唐少雄, 戴文杰, 随 赛, 任旭东*

(江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

摘要: 为了研究激光法制备纳米金刚石的相变机理, 采用纳秒脉冲激光冲击微米级石墨悬浮液, 并做强酸高温氧化提纯处理, 结合 X 射线衍射、喇曼光谱、高分辨率透射电镜等表征手段以及热力学和动力学分析方法, 对实验结果进行了理论分析和实验验证。合成得到分散均匀、尺寸在 4nm ~ 12nm 的超细纳米金刚石。结果表明, 纳秒激光辐照下, 石墨是通过固态-气态-液态-固态的形式转变为金刚石结构的; 与毫秒脉冲激光相比, 高功率密度、短脉宽的纳秒激光为金刚石核的生长提供了大的过冷度, 提高了金刚石的形核率和生长速率; 但是纳米金刚石的生长温度范围极小, 冷却过程中石墨结构与金刚石结构同时形核、长大, 引起金刚石颗粒表面的石墨化, 限制了纳米金刚石的生长。

关键词: 激光技术; 纳米金刚石; 生长动力学; 相变机理

中图分类号: TN249; TB383

文献标志码: A

doi:10.7510/jgjs. issn. 1001-3806. 2016. 01. 006

Phase growth mechanism of ultra-fine nano-diamond prepared by nanosecond laser

ZHENG Lamei, LÜ Yuwen, TANG Shaoxiong, DAI Wenjie, SUI Sai, REN Xudong

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Jiangsu, China 212013)

Abstract: In order to study the growth mechanism from graphite to nano-diamond by laser processing, micron graphite suspension was irradiated by nanosecond pulse laser and then was purified by acid high-temperature oxidation. X-ray diffraction, Raman spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy were used in theoretical analysis and experimental verification. The formation mechanism of nano-diamond was analyzed from thermodynamics and kinetics aspects respectively. Ultra-fine nano-diamond with particle size of 4nm ~ 12nm and uniformly dispersion was synthesized. The results show that under the irradiation of nanosecond pulse laser, the transition from graphite to diamond is solid-vapor-liquid-solid phase transformation process. Compared with millisecond pulse laser, nanosecond laser with high intensity and short pulse width can supply larger super-cooling degree for diamond core growth and improve nucleation rate and growth velocity of nano-diamond. However, growth temperature range of nano-diamond is extremely small. Inevitable graphitization on the surface of diamond particles limits the further growth of nano-diamond.

Key words: laser technique; nano-diamond; growth kinetics; phase transition

引言

纳米金刚石由粒径在 1nm ~ 100nm 的金刚石微粒组成, 它既有宏观金刚石的高硬度、高耐磨性和高抗腐蚀性等优异特性, 又有纳米材料特殊的小尺寸效应、大比表面积效应和量子尺寸等效应^[1]。粒径不大于 10nm、高纯、均一、单分散的纳米金刚石在高新技术领域, 如信息产业、磁性记录系统和生物医学等方面有着重要的应用价值^[2]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51275556);江苏省六大人才高峰计划资助项目(2012-ZBZZ-025);江苏省高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:郑腊梅(1989-),女,硕士研究生,主要从事激光法制备新型碳纳米材料的研究。

* 通讯联系人。E-mail: renxd@mail. ujs. edu. cn

收稿日期:2014-12-10;收到修改稿日期:2015-01-04

目前, 离散纳米金刚石颗粒的合成工艺主要是炸药爆轰法和激光冲击法^[3]。纳秒脉冲激光诱导液-固界面反应法能产生高温高压、超高过冷度等有利于特殊物质生长的条件, 已经成为制备纳米晶等新材料的有效手段^[4]。近年来, WANG 等人^[5]用纳秒激光冲蚀水或丙酮中的石墨靶材, 得到了尺寸大约在 40nm ~ 300nm 的纳米金刚石晶体, 认为碳等离子体内的石墨结构在高温高压的作用下通过剪切滑移形变转化为金刚石晶核, 同时溶液分解出的 OH⁻能促进金刚石晶核的形成。PEARCE 等人^[6]的研究认为金刚石相变是因为产生的瞬间高温高压所致, 而不是分解出 OH⁻溶蚀石墨的原因。2007 年, YANG 等人提出^[7]纳米金刚石晶核是在高温高压的等离子体降温过程中通过碳原子凝聚形核形成的。天津大学 SUN^[1-4]等人认为纳米金刚石是在碳液滴中形核长大。然而, 激光在液相介质中与材料的反应机制相对复杂, 激光参数和工艺条件

对纳米金刚石的生长机制都有很大影响。目前,对激光法合成纳米金刚石的生长机理尚不十分明了。

本文中采用高能纳秒脉冲激光辐照循环流动的石墨悬浮液制备出粒径为 $4\text{nm} \sim 12\text{nm}$ 的金刚石颗粒,实现了分散性良好的纳米金刚石颗粒在常温常压下的连续合成,并从热力学和动力学方面阐述了纳秒脉冲激光合成纳米金刚石的相变机理,建立了石墨到金刚石的动力学转变模型,分析了本实验条件下限制纳米金刚石生长的动力学因素,并认为石墨是通过固态-气态-液态-固态的形式转变为金刚石结构的。

1 实验、设备及方法

实验中采用江苏大学 GAIA R 型短脉冲倍频固体激光器,波长 1064nm ,脉宽 $10\text{ns} \sim 30\text{ns}$,脉冲频率 $1\text{Hz} \sim 20\text{Hz}$,能量 $1\text{J} \sim 12\text{J}$ 。平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的天然鳞片石墨颗粒与去离子水配置成质量浓度为 0.02g/mL 的悬浮液。实验前将配置好的溶液超声分散 30min ,使石墨颗粒均匀悬浮在水中。利用小型水泵使石墨悬浮液循环流动,反应器皿设置有反应室和收集室,及时提取溅射产物,避免了产物的二次激光破坏,提高了激光与悬浮液相互作用的效率,详细装置见参考文献[8]。将激光作用后的产物沉淀、分离、烘干,将粉末以 $1:20 \sim 1:30$ 的质量比置入高氯酸中酸煮提纯 2h ,以去除产物中未反应的石墨及无定形碳等,用清水将反应后的溶液水洗 5 次 ~ 10 次去除酸液残留物,然后干燥处理,得到待测样品。

采用美国热电生产的 DXR 喇曼光谱仪,激发波长为 532nm ,喇曼频移范围为 $100\text{cm}^{-1} \sim 3000\text{cm}^{-1}$,表征碳纳米材料晶体结构和成键方式。采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)对样品进行晶体结构测定。利用日本电子株式会社的 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜,观察产物提纯前后的原子像,获得金刚石晶体的条纹像、晶格像、结构像等直观信息。分析确定产物中是否含有金刚石相以及合成金刚石过程中的一些信息。

2 结果与分析

2.1 激光喇曼光谱结果分析

高能激光辐照并氧化提纯前后样品的激光喇曼光谱图(laser Raman spectroscopy, LRS)如图 1 所示(图中曲线 a 为处理前样品,曲线 b 为处理后样品,下同)。从图中可以看出,处理后的样品分别在 1327.7cm^{-1} 和 1585cm^{-1} 处出现特征峰。其中,在 1327.7cm^{-1} 处的特征峰对应的是纳米金刚石的 sp^3 共价键,表明激光冲击处理后石墨的部分 sp^2 共价键转变成了 sp^3 共价键,可能生成了纳米金刚石颗粒^[9]。 1585cm^{-1} 特征峰为

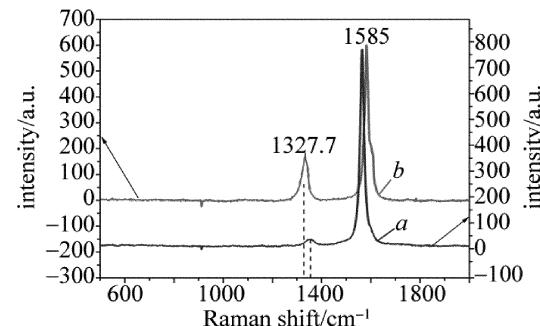


Fig. 1 Raman spectroscopy of the samples before and after laser treatment
 sp^2 结构的石墨特征峰,激光作用后此峰位发生了偏移,这是由于经激光冲击处理后石墨颗粒产生了内应力所致^[10]。另外,图中金刚石的 Raman 特征峰发生了明显的宽化。这是因为对纳米晶体,声子会被约束在晶界和缺陷处,导致声子动量不守恒,因而,布里渊区中心以外的声子也会对 Raman 光谱产生影响,致使纳米金刚石 Raman 特征峰发生宽化。

2.2 X 射线衍射图谱结果分析

石墨原料及高能激光辐照并氧化提纯前后样品的 X 射线衍射图(X-ray diffraction spectroscopy, XRD)如图 2 所示。图中 θ 表示衍射角,即衍射线与晶面间的夹角,与石墨原料的谱线相比,处理后样品的 XRD 图谱在 2θ 为 43.9° 和 75.3° 处出现了两个小峰,这两个峰正好对应金刚石晶体的(111)和(220)衍射晶面。但是,这两个衍射峰强度很小,并且典型的石墨特征峰依然存在,说明样品中金刚石相含量并不高。而且在提纯后,金刚石特征峰发生了宽化,这是由于生成的金刚石颗粒处于纳米量级造成的。同时,石墨特征峰也发生了宽化且强度明显变小,说明提纯后石墨相得以减少。

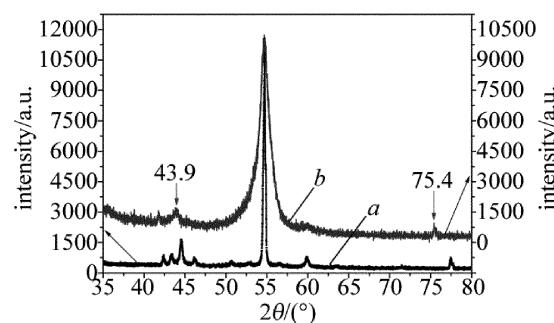


Fig. 2 XRD spectra of the samples before and after laser treatment

2.3 高分辨率透射电镜结果分析

为了直观地观测样品的微观形貌及晶体结构,对其高分辨率透射电子显微镜图片(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)进行分析。图 3 所示为经激光处理后未经酸煮提纯处理,直接在高分辨率透射电镜下观察到的两种纳米结构。图 3a 中为一些松散球形团聚体,从球形团聚体的高倍像可以看

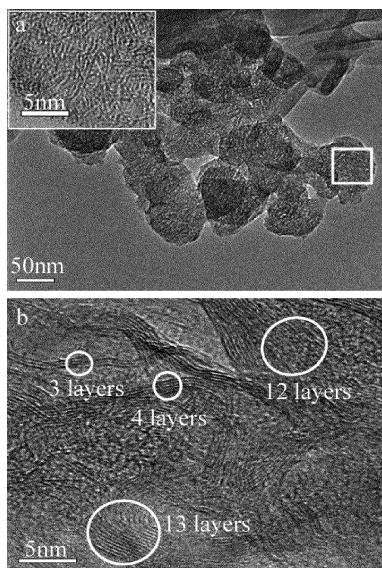


Fig. 3 HRTEM image of the sample without acid purification
a—amorphous carbon b—graphene structures

到其杂乱的无定型碳结构,可见层状结构的石墨晶体经激光作用后变成了非晶组织。除了少量的无定型碳团簇结构,未酸煮提纯的样品中还发现了大量的如图3b所示的褶皱的数十纳米长的层状堆叠结构。良好的层状结构的层间距约为0.34nm,接近石墨的(002)晶面间距^[11],因而认为该层状堆叠体为纳米石墨烯结构。

为了去除产物中的非金刚石相杂质,对样品进行酸煮提纯处理制样,进一步确认产物中是否含有金刚石相。处理后样品的HRTEM照片如图4所示。样品中含有大量尺寸为4nm~12nm左右的小颗粒,颗粒基本成球形或椭球形。球形颗粒晶面的间距为0.206nm,对应于立方金刚石结构的<110>晶面的间距^[2],说明经高能纳秒激光作用并提纯后的产物中含有大量的超细纳米金刚石颗粒。

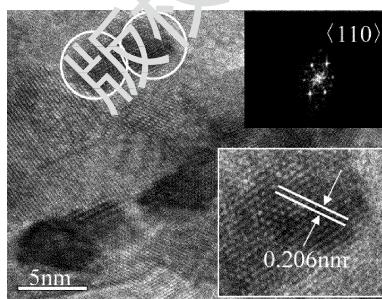


Fig. 4 HRTEM images of nano-diamond after acid purification

3 纳米金刚石的相变与生长机理讨论

脉冲激光辐照石墨悬浮液制备纳米金刚石的物理基础是激光与物质的相互作用,石墨经激光蒸发冷凝形成纳米颗粒^[12],金刚石的形成分为形核和长大两个过程。如图5所示,常温下石墨晶格在平衡状态下的

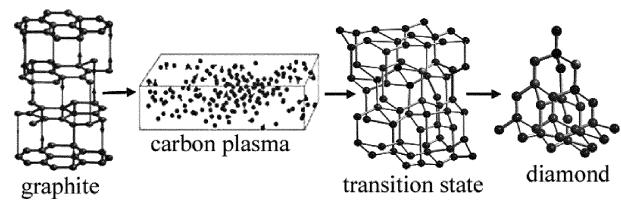


Fig. 5 Schematic of phase transition from graphite to nanodiamond
3维结构完整紧密,当高功率($1.0 \times 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上)、短脉宽(10ns)激光照射在石墨上,聚焦区内通过逆韧致辐射机制吸收激光能量^[13],由于石墨的升华温度($4800\text{K} \pm 100\text{K}$)低于熔点(3900K)^[14],因而石墨先发生气化。随着更多能量被吸收,碳-碳共价键断开,碳原子摆脱周围原子对它的束缚,形成高温(峰值约为5000K)、高压(峰值约为20GPa)、高密集性(约为 10^{21} cm^{-3})的等离子羽辉^[10],碳原子呈无序状态。根据VENKATESAN等人的^[15]报道,液体介质中激光辐照碳材料形成的等离子体温度与压力的关系式为:

$$T = -0.1163p^2 + 15.66p + 4000 \quad (1)$$

式中,T为温度,单位为K;p为压力,单位为Pa。

当等离子温度为4000K~4500K时,对应的压力为15GPa~20GPa。根据碳相图,此时进入液态碳区域,这种瞬态的液态碳状态是金刚石相变的关键。随着等离子体羽辉的温度和压力从峰值开始迅速下降,碳等离子体羽辉产生很大的过冷度,为金刚石的形核提供了热力学条件^[16]。碳原子在扩散和碰撞的过程中凝结聚集形成碳团簇,当这些碳团簇达到金刚石从石墨转变为金刚石的临界形核尺寸^[17]且温度和压力位于碳相图的金刚石稳定区,则金刚石成功形核。

在等离子体冷却降温的过程中,进入金刚石稳定而石墨亚稳定的热力学条件下,碳原子发生晶化重组形成金刚石晶核并迅速长大。根据LEI^[2]等人的推导,纳米金刚石的生长速率与过冷度之间的关系如下式所示:

$$v = hf \frac{\Delta H_s \Delta T}{RT_v(T_v - \Delta T)} \exp \left[\frac{-E_a}{R(T_v - \Delta T)} \right] \quad (2)$$

式中,h=0.206nm为金刚石晶核生长方向的晶格常数,f=2.5×10¹³Hz是热振动频率,ΔH_s=355.80kJ/mol是团聚焓,T_v(约4100K)为凝聚温度,ΔT为过冷度,E_a=2.4×10⁵J/mol为附加原子的摩尔吸附能,R为气体常数。

本实验中采用高功率、短脉冲的纳秒激光可以产生很大的过冷度,凝聚温度T_v也很高。根据(2)式可知,金刚石晶核获得较高的生长速率。然而, TIAN^[4]等人报道称,纳米金刚石的生长温度范围仅为4004K~4100K,且纳秒激光作用下金刚石的生长时间极其短暂,约为两个脉宽^[17](20ns),也就是说金刚石的形核

与长大是一个瞬态过程。同时,在金刚石生长过程中,温度和压力的降低不可避免地引起金刚石颗粒表面的石墨化,进一步影响了金刚石的长大,因而本实验条件下合成的纳米金刚石尺寸仅有数纳米大小。

随着等离子羽辉温度和压力的进一步下降,当温度和压力低于碳相图的金刚石稳定区,金刚石停止生长。随着温度继续降低,进入碳相图的石墨稳定区,在随后的原子碰撞中,碳原子以 sp , sp^2 杂化结构凝结聚集,发生石墨化,形成图 3 中所示的无定形碳和石墨烯结构。因此,推测在纳秒激光辐照下,石墨是通过固态-气态-液态-固态的形式转变为金刚石结构的。

4 结 论

采用高能纳秒脉冲激光冲击循环流动的微晶石墨悬浮液,样品的 Raman 光谱中出现宽化的 sp^3 特征峰,XRD 图谱出现对应于金刚石晶体的(111)和(220)衍射晶面的特征峰,HRTEM 图中观测到晶面间距为 0.206nm 的椭圆形颗粒,实现了常温常压下尺寸分布在 4nm~12nm 左右纳米金刚石颗粒的连续合成。

结合热力学以及动力学方面的分析纳米金刚石的生长机理。研究认为纳秒激光辐照下,石墨是通过固态-气态-液态-固态的形式转变为金刚石结构的。纳秒激光为金刚石核的生长提供了大的过冷度,提高了金刚石的形核率和生长速率。然而,纳米金刚石的生长温度范围极小,冷却过程中引起金刚石颗粒表面的石墨化,限制了纳米金刚石的生长。

参 考 文 献

- [1] SUN J, ZHAI Q, JIANG L, *et al*. Synthesis of diamond nanocrystals by pulsed-laser irradiation [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2006(5):24-27 (in Chinese).
- [2] LEI Y W, SUN J, DU X W, *et al*. Mechanism of phase transformation of diamond synthesized by laser with low power density [J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(2):295-299 (in Chinese).
- [3] SUN J, LI J Q, DU Y W, *et al*. Analysis on the particle size of nano-diamond [J]. Experimental Technology and Management, 2007, 24(4):28-29 (in Chinese).
- [4] TIAN F, SUN J. Thermodynamics analysis on the formation of nanodiamonds with different sizes induced by differential pulsed laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(11):3039-3044 (in Chinese).
- [5] WANG J B, ZHANG C Y, ZHONG X L, *et al*. Cubic hexagonal structures of diamond nanocrystals formed upon pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction [J]. Chemical Physical Letters, 2002, 36(1/2):86-90.
- [6] PEARCE S R J, HENLEY S J, CLAEYSENSEN F, *et al*. Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface [J]. Diamond Related Material, 2004, 13(4/8):661-665.
- [7] YANG G W. Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals [J]. Progress in Material Science, 2007, 52(4):648-698.
- [8] REN X D, ZHENG L M, TANG S X, *et al*. Device and method for the synthesis of nano-diamond by high-energy lamp-pumped solid laser: China, 201310472643.1[P]. 2012-0-12 (in Chinese).
- [9] YANG H M, REN X D, ZHENG L M, *et al*. Deposition of nano-diamond film by double beam pulse laser irradiation of graphite suspension [J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(5):0507001 (in Chinese).
- [10] PRAWER S, NUGENT K W, JAMIESON D N, *et al*. The Raman spectrum of nanocrystal in diamond [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 332(1/2):93-97.
- [11] PARK J B, XIONG W, GAO Y, *et al*. Fast growth of graphene patterns by laser direct writing [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(12):123109.
- [12] HUANG K J, XIE Ch Sh, XU D Sh. Development of nanoparticles synthesis by laser evaporation condensation [J]. Laser Technology, 2004, 28(1):5-11 (in Chinese).
- [13] TANG J, ZUO D L, YANG C G, *et al*. Spectroscopic diagnosis of air plasma induced by pulsed CO_2 laser [J]. Laser Technology, 2013, 37(5):636-641 (in Chinese).
- [14] SAVVATIMSKIY A I. Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963-2003) [J]. Carbon, 2005, 43(6):1115-1142.
- [15] VENKATESAN T, JACOBSON D C, GIBSON J M, *et al*. Measurement of thermodynamic parameters of graphite by pulsed-laser melting and ion channeling [J]. Physics Review Letters, 1984, 53(4):360-363.
- [16] HUA Y Q, XIAO T, XUE Q, *et al*. Experimental study about laser cutting of carbon fiber reinforced polymer [J]. Laser Technology, 2013, 37(5):565-570 (in Chinese).
- [17] WANG C X, YANG G W. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale [J]. Material Science & Engineering, 2005, R49(6):157-202.