

文章编号: 0258-7025(2009)11-3039-06

# 不同脉宽激光导致的纳米金刚石尺寸差异的热力学和动力学分析

田 飞 孙 景

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

**摘要** 针对激光烧蚀碳悬浮液以及液体介质中的石墨靶形成不同尺寸大小的纳米金刚石,对金刚石颗粒的形成进行了分析。基于激光器参数以及合成条件比较分析了两种烧蚀产生的物理化学差异,并根据热力学条件计算了金刚石颗粒的平衡尺寸和激光烧蚀后形成的碳团簇的冷却速度以及 Wilson-Frenkel 生长定律进一步计算了纳米金刚石的生长速度、生长时间、生长尺寸。计算结果表明,不同参数的激光烧蚀条件下产生的高温高压碳团簇的大小和密度决定了冷却速度以及生长时间,并最终决定了纳米金刚石尺寸。另外根据金刚石晶体最低能量计算结果也验证了超细纳米金刚石形成的理论基础。动力学与热力学理论计算结果和实验结果相一致,合理解释了不同尺寸纳米金刚石的形成。

**关键词** 激光技术;纳米金刚石;激光烧蚀;高温高压;生长动力学

**中图分类号** TN249;TG156.99 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL20093611.3039

## Thermodynamics Analysis on the Formation of Nanodiamonds with Different Sizes Induced by Differential Pulsed Laser

Tian Fei Sun Jing

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** We performe dynamics and thermodynamics analysis on the formation of nanodiamonds (NDs) produced by pulsed-laser ablation (PLA). The analysis on physical and chemical difference arise from two PLA processes based on laser parameters and synthesize methods are carried out, and the equilibrium size is also discussed upon thermodynamics factor as well as the growth velocity, growth time, and the final size of NDs are calculated using the Wilson-Frenkel growth law. The result shows that the radius and density of plasma plume determine the cooling velocity, and the growth time correlates with the cooling velocity when the temperature and pressure are high enough to meet the conditions of the stable growth of NDs. The calculation on the lowest free energy also indicates the formation of NDs is reasonable. Theoretical calculations are in good agreement with experiment results and give a well explanation on the formation of ultrafine NDs.

**Key words** laser technique; nanodiamonds; laser ablation; high temperature and high pressure; growth dynamics

### 1 引 言

激光能在极短的时间内使材料加热、熔化、气化或者发生相变,在材料制备工艺设计领域以其特有的简便以及灵活性,已经成为制备纳米材料的有效手段。激光烧蚀法(PLA)能产生特殊物质相生长的极端条件,如高温高压、超高冷却速度<sup>[1,2]</sup>。激光烧

蚀法现今已经成为制备新材料的有效手段,如纳米晶、高温高压相。高功率密度激光束能使碳材料在十几纳秒到数百微秒时间内完全蒸发为等离子体。当激光轰击气体环境下或者真空条件下的碳材料时,被蒸发的碳在随后的冷却过程中发生团聚浓缩,从而形成新型碳纳米材料。已经有许多工作报道了

收稿日期: 2008-11-18; 收到修改稿日期: 2009-03-10

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目(06YFJZJC 01200)和高等学校博士学科点专项科研基金(200800560050)资助课题。

作者简介: 田 飞(1981—),男,博士研究生,主要从事新型炭材料和金属氧化物的纳米材料的激光烧蚀法制备等方面的研究。

导师简介: 孙 景(1945—),男,教授,博士生导师,主要从事超硬材料和新型炭材料等方面的研究。

E-mail: jsun@tju.edu.cn

用脉冲激光烧蚀浸没在液体中的石墨靶(PLAL)合成了不同尺寸的纳米金刚石<sup>[1,2]</sup>。

许多研究小组围绕着激光烧蚀法制备纳米晶进行了相关的实验和理论研究<sup>[3~13]</sup>。Fabbro等<sup>[5]</sup>分析并测量了激光烧蚀固体靶材诱导因液体限制作用产生的等离子体的温度、压力等级。Luque等<sup>[6,7]</sup>利用荧光光谱以及瞬态摄影技术研究了激光烧蚀靶材的等离子体的温度、形态、尺寸变化过程。Wang等<sup>[3,8]</sup>利用纳秒激光烧蚀水中的石墨靶材制备出了较大尺寸纳米金刚石(40~200 nm)(以下简称纳米金刚石)并引入了纳米尺度下亚稳相的热力学解释了其形成。本课题组利用激光烧蚀碳(石墨或碳黑)悬浮液合成超细纳米金刚石(3~6 nm)(以下简称超细纳米金刚石),即采用长脉宽(0.4~1.2 ms)和低功率密度( $10^6 \sim 10^7$  W/cm<sup>2</sup>)的近红外激光(波长1064 nm)烧蚀石墨悬浮液<sup>[9~11]</sup>。与Wang等制备纳米金刚石的方法类似,所不同的是原料以及激光器的参数,然而,纳米金刚石的尺寸却相差超过一个数量级。根据现有文献报道中的临界形核尺寸以及相关生长理论<sup>[3,8]</sup>不能解释超细纳米金刚石(3~6 nm)的形成。本文通过对比分析这两种制备纳米金刚石的条件以及金刚石生长的物理化学过程,利用热力学和动力学计算了金刚石的平衡尺寸以及生长尺寸。计算结果能很好地解释不同尺寸纳米金刚石的形成原因。

## 2 实验方法

本课题组利用长脉宽Nd:YAG毫秒激光(以下简称毫秒激光)烧蚀微米石墨粉或碳黑悬浮液成功制备了超细纳米金刚石(3~6 nm)。采用的激光参数:脉宽0.4~1.2 ms,频率10~20 Hz,波长1064 nm,功率密度约 $10^6 \sim 10^7$  W/cm<sup>2</sup>,激光束聚焦在悬浮液液面下2 mm左右。图1(a)为合成的超细纳米金刚石的高分辨率透射电镜(TEM)照片,图1(b)为生成的超细纳米金刚石的尺寸分布图。测量晶粒的晶面间距为0.206 nm,对应着金刚石{111}面的晶面间距,说

表1 两种尺寸金刚石的制备条件对比

Table 1 Two experimental parameters comparison for synthesizing of diamonds with different size

	Starting material	Liquid	Laser parameters			Power density (W/cm <sup>2</sup> )
			Wavelength /nm	Pulse width /s	Frequency /Hz	
Ultrafine nanodiamonds	Microsized graphite	Water	1064	$(0.4 \sim 1.2) \times 10^{-3}$	10~20	$10^6 \sim 10^7$
Nanodiamonds	Bulk graphite	Water	532	$10 \times 10^{-9}$	10	$10^{11}$

明得到了金刚石颗粒。先前的报道利用热力学计算了超细纳米金刚石的平衡尺寸,并定性解释了较低过冷度会导致较小生长速率有利于超细纳米金刚石的形成<sup>[9,13]</sup>。Yang等<sup>[12]</sup>利用短脉宽Nd:YAG纳秒激光(以下简称纳秒激光)烧蚀浸没在水中的固体石墨靶材,合成出了尺寸40~200 nm的纳米金刚石。采用的激光参数:脉宽10 ns,频率10 Hz,波长532 nm,功率密度约 $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>。Yang等利用了形核以及生长动力学理论很好地解释了尺寸40~200 nm纳米金刚石的形成,但是其理论却不能很好地解释超细纳米金刚石的形成。

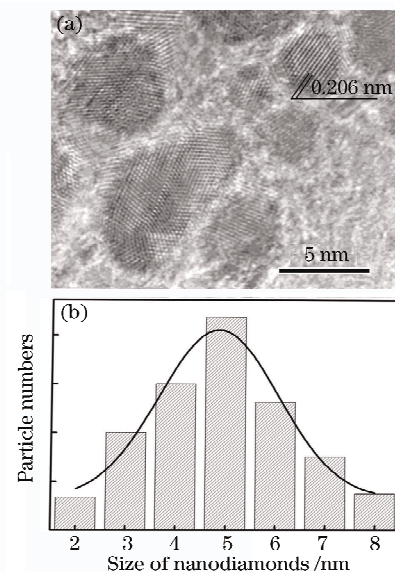


图1 纳米金刚石高分辨TEM照片(a)和尺寸分布图(b)  
Fig. 1 High resolution TEM images of nanodiamonds (a) and size distribution (b)

## 3 结果与讨论

### 3.1 两种实验条件的对比分析

针对以上疑惑,本课题组首先对比分析了两种不同尺寸纳米金刚石的制备条件。表1为制备两种不同尺寸纳米金刚石实验条件的对比。由表1可以看出两者主要差别是石墨原料以及激光的脉宽和功率密度。

根据激光与固体物质相互作用的基本原理<sup>[1,2]</sup>,激光烧蚀液面下的石墨靶材与激光烧蚀碳悬浮液两种制备纳米金刚石的实验方法,会造成一些物理化学条件的差异。前者中激光作用在空间中的二维片,吸收激光能量的区域大,靶材局部快速升温,继而形成高温高压等离子体,因激光冲蚀产生的物质只能沿着靶材法线方向扩散,等离子体与液体之间的界面小,形成较大的温度压力梯度,同时由于靶材位置相对固定,能持续稳定受到激光作用,进一步提升高温高压等离子体的密度、体积;而后者中激光作用在空间微小靶材,吸收能量区域小,但是高能激光将石墨粉直接等离子体化,由此产生的物质可以向任意方向扩散,等离子体与液体之间的界面较大,热交换更容易,压力容易释放,同时石墨粉在液体中自由移动,从一定程度上缓冲了受到的激光冲蚀,激光作用时间相对较短,因而产生的等离子体的密度、体积较小。基于以上分析,可以认为两种制备条件主要将导致等离子体的温度、密度、压力的差异。

### 3.2 金刚石的平衡尺寸计算

金刚石的平衡尺寸与温度以及外界压力有关,并可表示为<sup>[9]</sup>

$$d(T, P) = 4F / (2.01 \times 10^6 T + 2.02 \times 10^9 - P), \quad (1)$$

式中  $P$  为石墨转变成金刚石所需的压力,  $T$  为对应的温度,  $F$  和  $d$  分别为金刚石纳米晶的表面张力和直径。

金刚石平衡尺寸与温度的关系如图 2 所示,从图中可以看出,热力学平衡角度能解释从几纳米到几百纳米大小的金刚石的形成,同时图中显示在给定的温度下随着压力的增加,金刚石的平衡尺寸逐渐增加;同样如果压力不变,随着温度的降低,金刚

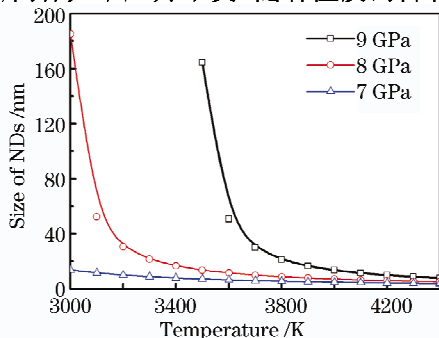


图 2 不同压力下金刚石平衡尺寸与温度关系

Fig. 2 Relationship between equilibrium size of nanodiamonds and temperature under different pressure

石的平衡尺寸也会逐渐增加。所以激光产生的温度和压力决定了最终获得的金刚石的大小。结合目前两种实验条件所产生的温度、压力参数,均能很好地解释两种尺寸量级的金刚石的形成。

### 3.3 金刚石生长动力学

纳米金刚石的尺寸取决于生长速度和生长时间。按照现有理论金刚石生长速度由碳团簇温度决定,然而,已报道的文献中在计算不同合成条件下的纳米金刚石的生长尺寸时,均引入相同的生长时间(20 ns)<sup>[3,5]</sup>。实际上,生长时间以及生长速度都因具体的实验条件所产生的温度、压力和冷却速度而不同。当前文献中的热力学方法计算的金刚石平衡尺寸与两个实验的结果相吻合,但是动力学理论计算不能解释超细纳米金刚石的形成。为了深入理解激光烧蚀法生成纳米金刚石,结合上文对两种制备条件的差异分析以及激光烧蚀形成的碳颗粒的冷却过程,确定了影响金刚石生长的两个关键因素:生长速度和生长时间。随着一个脉冲激光烧蚀结束,温度和压力同时降低阻止金刚石的进一步生长,从动力学上决定了纳米金刚石的尺寸。

激光烧蚀碳材料制备金刚石可以分为三个阶段:高能激光烧蚀碳材料后碳质材料迅速升温形成高温高压碳等离子体,等离子体快速冷却碳原子聚集和随着温度降低纳米金刚石的稳定生长。纳米金刚石的尺寸由第三个阶段决定<sup>[3]</sup>。

纳米金刚石的尺寸可计算为

$$D = \int_0^{\tau} v dt, \quad (2)$$

其中  $\tau$  为生长时间,  $v$  为生长速度。

利用 Wilson-Frenkel 生长定律,其生长速度和温度的关系可表示为<sup>[9]</sup>

$$v = af \frac{\Delta H_s (T_v - T)}{RT_v T} \exp(-E_a/RT), \quad (3)$$

其中  $a$  (0.206 nm) 为金刚石核沿生长方向的晶格常数,  $f$  ( $2.5 \times 10^{13}$  Hz) 为热振动频率,  $E_a$  ( $2.4 \times 10^5$  J/mol) 为附加原子的摩尔吸附能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度<sup>[14~16]</sup>,  $\Delta H_s$  (355.80 kJ/mol) 为团聚焓<sup>[17]</sup>,  $T_v$  (4100 K) 为凝聚温度<sup>[3]</sup>。

(3)式中,唯一的不确定项是生长温度范围,但可根据下述方法进行估算。

等离子体的压力随着温度降低而下降,下降速度可由 Clapeyron 方程确定

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(V_{m\alpha} - V_{m\beta})}. \quad (4)$$

对(4)式积分可以得到压力降  $\Delta p$

$$\Delta p = \int_{T_0}^{T_1} \frac{l}{T(V_{m\alpha} - V_{m\beta})} dT = \frac{l}{(V_{m\alpha} - V_{m\beta})} \ln \frac{T_1}{T_0}, \quad (5)$$

其中  $l(371.4 \text{ kJ/mol})$  为相变摩尔潜热,  $T$  为绝对温度,  $V_{m\alpha}$  和  $V_{m\beta}$  分别为石墨和金刚石的摩尔体积<sup>[18]</sup>。由于  $l$  在 100 K 温度范围内变化很小(小于 7%),文中计算时将其视为常数<sup>[19]</sup>。

激光烧蚀后,碳原子构成的等离子体的温度和压力分别达到 4000~5000 K 和 10~15 GPa<sup>[20]</sup>。假定在凝聚温度时压力为 15 GPa,根据(5)式,等离子体的压力和温度的关系为

$$P_s(T) = 15 - \frac{l}{V_{m\alpha} - V_{m\beta}} \ln \frac{4100}{T}. \quad (6)$$

另一方面,金刚石-石墨相的平衡压力与温度的关系为<sup>[5]</sup>

$$P_c(T) = 2.01 \times 10^6 T + 2.02 \times 10^9. \quad (7)$$

当等离子体压力低于平衡压力,碳原子不再转变为金刚石<sup>[21]</sup>,因而,最低生长温度能根据  $P_s(T) = P_c(T)$  求得,其值为 4004 K。因而,纳米金刚石在很小的温度范围内(4100~4004 K)生长。由于采用最高压力计算最低生长温度,实际的最低生长温度应该高于 4004 K。所以,引入两个代表性的最低生长温度 4050 K 和 4000 K 进行对比计算。

生长时间可表示为

$$\tau = \frac{T_v - T}{dT/dt}, \quad (8)$$

其中  $dT/dt$  为冷却速度。

为计算冷却速度,考虑等离子体的总体热损失。碳团簇的物理模型见图 3。

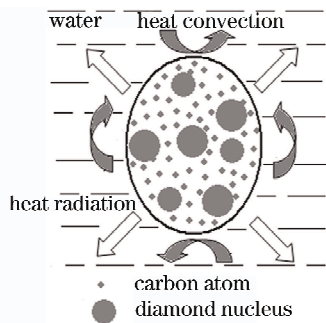


图 3 激光烧蚀产生的碳团簇物理模型

Fig. 3 Physical model of carbon cluster produced by pulse laser ablation

该物理模型适用于计算不同粒子在不同介质中的加热或散热过程<sup>[22]</sup>。根据能量守恒定律,等离子体在水中的冷却由热辐射、热传导、团聚散热和凝固

引起,冷却速度可计算为

$$V\rho c \frac{dT}{dt} = -\epsilon(T^4 - T_\infty^4)S - h(T - T_\infty) - \delta L_t \rho V + L_c \rho \frac{dV}{dt}, \quad (9)$$

$$\delta = \begin{cases} 1 & T = T_m \\ 0 & T \neq T_m \end{cases}$$

其中  $V$  和  $\rho$  分别是体积和密度,  $c$  为比热,  $V\rho c \frac{dT}{dt}$  为粒子总的热损失,  $-\epsilon(T^4 - T_\infty^4)S$ ,  $-h(T - T_\infty)$ ,  $-\delta L_t \rho V$ ,  $L_c \rho \frac{dV}{dt}$  分别表示辐射热、对流热、固化热、凝聚热。  $T_\infty$  为环境温度(300 K),  $t$  为冷却时间,  $S$  为表面积,  $h$  为热对流系数,  $\epsilon$  为粒子表面辐射率,  $\sigma$  为 Stefan-Boltzmann 常数 ( $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K}^4)$ ),  $L_t$  为融化潜热,  $L_c$  为碳蒸发潜热,  $T_m$  为碳的熔点。然而,凝结热和固化热远远小于辐射热和对流热,可以忽略不计。因而,方程(9)简化为

$$\frac{1}{3} r\rho c \frac{dT}{dt} = -h(T - T_\infty) - \epsilon(T^4 - T_\infty^4), \quad (10)$$

$$\frac{dT}{dt} = 3[-h(T - T_\infty) - \epsilon(T^4 - T_\infty^4)]/r\rho c. \quad (11)$$

根据(11)式,等离子体的半径和密度对冷却速度影响很大。如文献[9]所述,激光烧蚀形成的碳原子等离子体的半径和密度可以根据溅射出的碳原子的体积和密度推算出来,分别为  $30 \sim 60 \mu\text{m}$  和  $2 \times 10^{-4} \sim 13.4 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ 。将一个中间数值  $45 \mu\text{m}$  和  $3.5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$  引入(11)式,得到冷却速度和温度关系。在温度范围 4100~4000 K 和 4100~4050 K 内,  $dT/dt$  平均值分别为 2.99 K/ns 和 2.92 K/ns。

生长时间可计算为

$$\tau = \frac{T_v - T}{dT/dt} = \frac{(T_v - T)r\rho c}{3[-h(T - T_\infty) - \epsilon(T^4 - T_\infty^4)]}. \quad (12)$$

综上所述,金刚石的直径可以表示为

$$D = \int_0^{\tau} v dt = \int_0^{\tau} h f \frac{\Delta H_s (T_v - T)}{RT_v T} \exp(-E_a/RT) dt. \quad (13)$$

冷却速度和金刚石的生长尺寸的关系如图 4 所示。由图可知,PLA 法制备的金刚石颗粒直径为 3~250 nm。特别是当过冷度较小时,  $T_v - T = 50 \text{ K}$ ,最小的尺寸为 3 nm。这说明同样的冷却速度

下较小的过冷度导致超细纳米金刚石的形成。

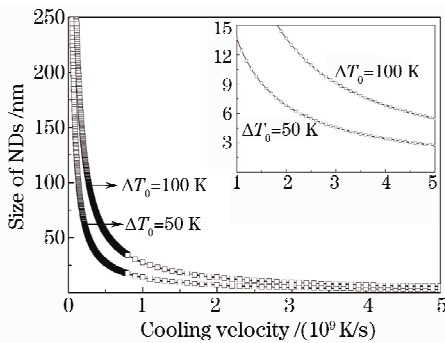


图 4 冷却速度和金刚石尺寸的关系

Fig. 4 Dependence of the grown size of nanodiamonds on cooling velocity

以上计算说明不同激光烧蚀时生成的金刚石的尺寸显著不同。本课题组前期中采用能产生较低过冷度低功率长脉宽激光烧蚀石墨悬浮液成功制备出了超细纳米金刚石。根据图 4 可知,过冷度为 50 K 时,冷却速度达到  $3.1 \times 10^9$  K/s,对应的金刚石尺寸为 5 nm,这与实验结果相一致。

无论是纳秒激光和毫秒激光,这两种激光的功率密度均能使石墨等离子体化。因而,石墨等离子体形成碳原子团簇后的物理化学过程类似。可以认为由于两个金刚石制备实验中石墨原料以及激光功率密度的差异,促使形成的碳等离子体的尺寸、温度、压力等不同,导致了金刚石的生长时间和生长速度不同而决定了最终生长尺寸。

同时,金刚石在长大过程中由于温度和压力降低进入石墨的稳定相区,其将通过调整表面结构来降低自身吉布斯自由能,从而变得更加稳定。 $sp^2$  杂化在金刚石颗粒表面一旦产生,最终可能导致在金刚石表面形成石墨层,阻止金刚石的进一步长大<sup>[9,12]</sup>。

毫秒脉冲激光产生的小半径低密度低温碳团簇,导致金刚石生长速率低,使金刚石继续生长困难。Yang 等利用大功率纳秒激光烧蚀石墨靶材得到尺寸 40~200 nm 的金刚石。我们认为大功率纳秒激光烧蚀块体石墨靶材能产生具有较大半径和密度的高温等离子体,根据方程(11)可知等离子体具有较低的冷却速度。因而,能生成较大尺寸的纳米金刚石。

### 3.4 超细金刚石的自由能

根据前期的分析结果可知五重孪晶与单晶的自由能差和纳米金刚石体积之间的关系<sup>[23]</sup>。当金刚石体积小于  $670 \text{ nm}^3$  (~11 nm 大小)时,五重孪晶

的自由能就小于单晶的自由能,五重孪晶晶粒是稳定的;而当纳米金刚石单晶为球形时,临界体积为  $499 \text{ nm}^3$  (~10 nm)。但总的来看,在临界尺寸以下,金刚石形成多重孪晶所需的能量比单晶低,也就是说金刚石形核之后它们会以孪晶形式生长。另外,在金刚石体积为  $200 \text{ nm}^3$  (~7.5 nm 大小)时,自由能差达到最小值,说明多重孪晶在这样的尺寸下最稳定。计算结果说明,当金刚石晶体的尺寸小于 10 nm 时其多重孪晶结构最稳定,也就是说每个金刚石核生长的最大尺寸肯定不超过 10 nm。这也是在高分辨透射电镜显微图片中观察到的超细金刚石颗粒绝大多数小于 10 nm 的理论原因,另外一个不可忽视的原因是激光烧蚀后金刚石会经过酸煮处理,这在一定程度上会减小纳米金刚石的尺寸<sup>[9]</sup>。因而,根据高分辨透射电镜图片统计的金刚石尺寸小于 8 nm。

## 4 结 论

对比分析了两种激光烧蚀不同石墨原料制备金刚石的物理模型,并研究了金刚石的形成,分析了限制金刚石尺寸的因素。根据 Wilson-Frenkel 生长定律计算生长速度可知,过冷度和冷却速度决定了其生长时间,较低的过冷度导致生长速度缓慢。由于温度和压力降低,金刚石颗粒达到其平衡尺寸,同时金刚石表面自发调整,出现  $sp^2$  杂化结构阻止了金刚石的继续长大。根据金刚石晶粒的最低表面自由能角度印证了超细纳米金刚石的形成原因。计算结果与实验结果相符。

## 参 考 文 献

- 1 Sun Jing, Hu Shengliang, Du Xiwen. Carbon nanometer materials synthesized by laser[J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(1): 86~94  
孙 景, 胡胜亮, 杜希文. 激光法制备碳质纳米材料[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(1): 86~94
- 2 G. W. Yang. Laser ablation in liquids; Applications in the synthesis of nanocrystals [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2007, 52(4): 648~698
- 3 C. X. Wang, P Liu, H. Cui *et al.*. Nucleation and growth kinetics of nanocrystals formed upon pulsed-laser ablation in liquid [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(20): 201913~201915
- 4 S. R. J. Pearce, S. J. Henley, F. Claeysens *et al.*. Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface [J]. *Diamond. Relat. Mater.*, 2004, 13 (4-8): 661~665
- 5 R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard *et al.*. Physical study of laser-produced plasma in confined geometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(2): 775~784
- 6 J. Luque, W. Juchmann, J. B. Jeffries. Spatial density distributions of  $C_2$ ,  $C_3$ , and CII radicals by laser-induced

- fluorescence in a diamond depositing dc-arcjet [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(5): 2072~2081
- 7 T. Sakka, K. Saito, Y. H. Ogata. Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid; vibrational temperature of  $C_2$  molecules in water-confined geometry [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **197-198**: 246~250
- 8 C. X. Wang, G. W. Yang. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale [J]. *Mater. Sci. & Eng. R.*, 2005, **49**(6): 157~202
- 9 J. Sun, S. L. Hu, X. W. Du *et al.*. Ultrafine nanodiamonds synthesized by long-pulse-width laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(18): 183115~183117
- 10 J. Sun, Y. W. Lei, Q. Zhai *et al.*. Preparation of nanodiamonds by laser irradiation of graphite [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(5): 287~288
- 11 Lei Yiwen, Sun Jing, Du Xiwen *et al.*. Mechanism of phase transformation of diamond synthesized by laser with lower power density [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2): 295~299  
雷贻文, 孙 景, 杜希文等. 低功率密度激光合成金刚石的相变机制 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(2): 295~299
- 12 Zhang Zhengrong, Yuan Ping, Su Maogen *et al.*. Experimental investigation on the electron density of laser induced Al plasmas [J]. *Applied Laser*, 2006, **26**(3): 187~190  
张正荣, 袁 萍, 苏茂根等. 激光诱导 Al 等离子体中电子密度的实验研究 [J]. *应用激光*, 2006, **26**(3): 187~190
- 13 Sun Jing, Hu Shengliang, Du Xiwen *et al.*. Ultra-fine nanodiamonds synthesized using millisecond-pulsed laser [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2007, **23**(7): 1105~1108  
孙 景, 胡胜亮, 杜希文等. 毫秒脉冲激光合成超细纳米金刚石 [J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(7): 1105~1108
- 14 Y. Gogotsi, S. Welz, D. A. Ersoy *et al.*. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure [J]. *Nature*, 2001, **411**: 283~287
- 15 J. J. Xie, S. P. Chen, J. S. T'se *et al.*. High-pressure thermal expansion, bulk modulus, and phonon structure of diamond [J]. *Phys. Rev. B.*, 1999, **60**(13): 9444~9449
- 16 S. P. Mehandru, A. B. Anderson. The migration of interstitial H in diamond and its pairing with substitutional B and N; molecular orbital theory [J]. *J. Mater. Res.*, 1994, **9**(2): 383~395
- 17 D. S. Zhao, M. Zhao, Q. Jiang. Size and temperature dependence of nanodiamond-nanographite transition related with surface stress [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2002, **11**(2): 234~236
- 18 C. X. Wang, Y. H. Yang, N. S. Xu *et al.*. Thermodynamics of diamond nucleation on the nanoscale [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(36): 11303~11306
- 19 A. I. Savvatimskiy. 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
- 20 J. B. Wang, G. W. Yang. Phase transformation between diamond and graphite in preparation of diamonds by pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction [J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1999, **11**(37): 7089~7094
- 21 F. P. Bundy. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon [J]. *J. Geophys. Res.*, 1989, **156**(1): 169~178
- 22 C. Y. Liu, J. Lin. Thermal processes of a powder particle in coaxial laser cladding [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2003, **35**(2): 81~86
- 23 S. L. Hu, J. Sun, X. W. Du *et al.*. The formation of multiply twinning structure and photoluminescence of well-dispersed nanodiamonds produced by pulsed-laser irradiation [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2008, **17**(2): 142~146