

金刚石纳米线的制备方法及其研究进展

吴 晓,汪建华,翁 俊,何 硕

(武汉工程大学材料科学与工程学院 湖北等离子体化学与新材料重点实验室,武汉 430074)

摘要: 金刚石纳米线是一种宽禁带的半导体材料,理论研究表明金刚石纳米线具有优异的物理化学性能,如负的电子亲和势、良好的化学惰性、高的杨氏模量和极高的硬度以及室温下高的热导率。这些优异的性能让研究者产生了浓厚的兴趣,并促进了金刚石纳米线合成方法的发展。其中包括离子反应刻蚀、碳纳米管的等离子后处理、高温高压法、模板或催化剂辅助CVD法。综述了金刚石纳米线的主要制备方法有反应离子刻蚀法和化学气相沉积法以及目前金刚石纳米线的研究进展。

关键词: 金刚石纳米线;制备方法;研究进展

中图分类号: TB34;O484.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2017)04-0193-07

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2017.04.002

THE PREPARATION METHODS AND RESEARCH PROGRESS OF DIAMOND NANOWIRES

WU Xiao, WANG Jian-hua, WEN Jun, HE Shuo

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,

Wuhan Institute of Technology Materials Science and Engineering, Wuhan 430074, China)

Abstract: Diamond nanowires is a kind of wide band-gap semiconductor materials. Theoretical evaluation shows that the diamond nanowires has excellent physical and chemical properties, such as negative electron affinity, good chemical inertness, high young's modulus and high hardness, and high thermal conductivity at room temperature. These theoretical study prompted experiments with important feasible development goals, through a lot of efforts to study, synthesis of diamond nanowires has got great development, including ion etching, plasma processing of carbon nanotubes, high temperature and high pressure method, template or catalyst assisted CVD method. This paper summarizes the main preparation methods of diamond nanowires: reactive ion etching and chemical vapor deposition method, and the research progress of diamond nanowires.

Key words: diamond nanowires; preparation methods; research progress

0 引言

金刚石是一种特殊的材料,集各种优异性能于一身,如大的禁带宽度、负的电子亲和势、良好的化学惰性、耐粒子轰击、具有极高的硬度和热导率^[1]。因此,金刚石在许多领域具有很大的发展前途。这些优异的性能主要来源于金刚石的晶格结构和碳-碳结合方式。正是因为天然金刚石独特的性能和高价值,自从人们在1950年第一次人工合成金刚石后,制造金刚石和类金刚石的研究受到了巨大的关注^[2]。这些制备技术从早期的固态石墨转化到现在

的化学气相沉积,使得制备的金刚石材料越来越接近天然金刚石的性能。同时,以金刚石基材料为代表的碳材料也在迅猛的发展。近年来,随着碳纳米管、碳纳米线以及石墨烯的研究热潮,纳米团簇的合成和表征已经受到了特别的关注,包括类金刚石膜和纳米多晶立方金刚石。这些研究都是通过改变尺寸大小来改变材料的性能。金刚石膜的尺寸也从微米级发展到纳米级,又从纳米级发展到超纳米级。纳米线与同种元素成分的块体材料相比,不

收稿日期:2017-04-14

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究计划优秀中青年人才项目(No.Q20151517)、武汉工程大学科学研究基金项目(No.K201506)

作者简介:吴晓(1991-),男,湖北人,硕士,主要从事低温等离子体及其应用的研究。E-mail:wuxiao5060@qq.com。

仅原子结构上有差异,而且在电子结构上也有其显著特点,如量子效应和非线性等现象^[3]。碳原子以 sp^3 键合的金刚石纳米线是金刚石在纳米尺度上的一种特殊构造,是一种一维的纳米材料。这种特殊的构造使金刚石纳米线具有许多潜在的应用,如在室温下高效的单光子发射、高亮度、低的场发射阈值^[4],可被应用于高性能的纳米电化学转换器、生物传感器^[5]以及各种电化学电极材料等^[6]。多年来,许多研究者应用一些数学模型对金刚石纳米线的结构和性能方面进行了模拟研究^[7-11]。理论研究表明,相比较于碳纳米管,金刚石纳米线的形成在能量和力学结构上都是合理的。虽然可重复性合成金刚石纳米线还是很具有挑战性,但是目前在实验过程当中已经取得了不错的成果。

1 金刚石纳米线的制备方法

金刚石纳米线的制备方法有多种,大体可以分为自上而下(top-down)和自下而上(bottom-up)两种类型^[12]。典型的代表是反应离子刻蚀法(Reactive-Ion Etching)和化学气相沉积法(CVD)。

1.1 反应离子刻蚀法

反应离子刻蚀是一种高能离子撞击样品表面并与之反应,由上而下从微米构造到纳米构造的刻蚀技术。其中等离子体辅助反应离子刻蚀技术制备自上而下(top-down)的金刚石纳米线得到了广泛的发展。根据是否使用模板,可以分为两种类型:模板法和无模板法。

在模板法中,一般选取金属纳米颗粒、氧化物纳米颗粒和金刚石纳米颗粒等作为模板,制备得到的金刚石纳米线的密度和尺寸取决于模板的尺寸。1997年,Shiomi^[13]第一次制备了金刚石纳米线,以Al作为模板,使用氧等离子体反应离子刻蚀得到了多孔的金刚石膜。在氧等离子体中刻蚀CVD多晶金刚石膜得到许多直径大约300 nm,宽度大约10 nm柱状金刚石纳米线。Ando等^[14]也报道了在 CF_4 和 O_2 的混合气体中,以Al作为模板,使用反应离子刻蚀得到表面光滑的金刚石纳米线,表面粗糙度 $Ra < 0.4$,并且随着 CH_4/O_2 的增加,其表面粗糙度降低。除了Al,还有Mo、Ni、Fe和Au也已经成功的作为模板在氧气等离子体气氛中刻蚀掺杂或无掺杂的金刚石纳米线。Li等^[15]做了不同的模板对金刚石纳米线密度的影响研究。结果发现,易被氧化的金属(Mo)作为模板时比不易被氧化的金属(Ni)为模板时制备得到的金刚石纳米线的密度低,前者为 $10 \mu m^{-2}$,

后者为 $40 \mu m^{-2}$ 。

Smirnov等^[16]以Ni纳米颗粒作为模板,利用氧等离子体刻蚀法制备了金刚石纳米线。如图1所示,首先在金刚石表面蒸镀一层1 nm厚的薄N(图1a),然后在700 °C的真空感应电炉中加热5 min后冷却至室温,得到直径10~30 nm均匀分布在金刚石表面的Ni颗粒(图1b)。然后以此Ni颗粒作为刻蚀模板,利用氧感应耦合等离子体对金刚石进行刻蚀,在没有Ni颗粒的表面被刻蚀,得到细长带有Ni纳米颗粒的金刚石纳米线(图1c)。刻蚀参数为氧气流量20 mL/min,压力5 Pa,刻蚀时间5 min,功率1 000 W。最后用王水除掉表面的Ni,得到比较均一的金刚石纳米线(图1d)。实验可得到直径为10~60 nm,长度范围可从纳米级到微米级,这主要由Ni颗粒尺寸和刻蚀时间来控制。

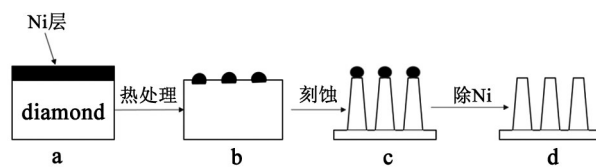


图1 Ni纳米颗粒模板离子刻蚀法制备金刚石纳米线图

Fig.1 Schematics of wire formation on diamond using Nano-particles

Okuyama等^[17]报道了一种以二维单分散固体 SiO_2 颗粒阵列作为模板,在氧等离子体气氛中,用反应离子刻蚀法制备得到周期性排列的金刚石纳米线。在平面二维金刚石表面,直径为 $1 \mu m$ 的细小的 SiO_2 颗粒填充在高密度、高取向的薄膜上,得到二维周期性排列的 SiO_2 颗粒涂层薄膜。然后用带有射频发生器的等离子体刻蚀设备在氧等离子体条件下对 SiO_2 阵列进行2 h的刻蚀。最后,用 HF/HNO_3 (24wt% HF, 30wt% HNO_3)混合酸溶液对其进行处理,使 SiO_2 颗粒从金刚石表面溶解去除,最终得到周期性排列的金刚石纳米线。

Yang等^[18]实现了用金刚石纳米颗粒为模板在掺硼单晶CVD金刚石薄膜上得到垂直排列的金刚石纳米线。首先,用微波辅助化学气相沉积法在金刚石衬底上生长表面光滑的掺硼(P型)金刚石;然后,在上面沉积金刚石纳米颗粒作为刻蚀模板。通过超声处理直径8~10 nm的金刚石颗粒使其溶解在水中形成假稳定的悬浮液。金刚石薄膜浸没在悬浮液中,接着进行超声处理(100 W、10 min)使金刚石纳米颗粒种植在金刚石膜表面,最后在 O_2 (97%)/ CF_4 (3%)的混合气体中进行等离子体刻蚀

60 s。这样金刚石纳米线就出现在有沉积金刚石纳米颗粒的地方。上述制备出的金刚石纳米线具有生物功能化,可以被用作DNA的传感器。

由于模板需要通过特定的预处理工艺沉积得到,最后需要其他化学或物理方法将其去除,同时还会容易引入一些杂质,通常不利于大规模的金刚石纳米线的制备。最近,Wei等^[19]和Szunerits等^[20]报道了一种使用氧等离子体反应离子刻蚀,而不需要外加模板大量制备硼掺杂金刚石纳米线的方法。硼掺杂的水平分别为 $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 和 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。在富硼纳米线位置的表面形成了二氧化硼,其与反应产物CO、CO₂相比,是一种难挥发的物质。刻蚀的初级阶段,在金刚石表面的硼掺杂原子有助于纳米结构的形成。随着刻蚀的继续进行,含硼化合物,包括氧化物会随着碳原子一起被移除表面,然后再沉积在纳米线顶部的附近,继续作为刻蚀模板。掺杂在金刚石表面的硼原子在等离子刻蚀过程中充当了模板,因此可以避免使用特定的模板或额外的去除模板的复杂制备过程,纳米线排列的位置取决于硼原子的分布。制备了硼掺杂金刚石纳米线直径20 nm,长度200 nm,纳米线之间的间距为50 nm。

1.2 化学气相沉积法

通过原料气体的化学反应而沉积形成纳米线是一种由下而上(bottom-up)的制备方式,其反应温度较低,一般在550~1 000 ℃之间。该方法中纳米线的生长机理多为VLS生长,需使用催化剂,效果较好的催化剂有Fe/Co/Ni及其合金。催化剂颗粒在生长过程中作为纳米线的成核点,在反应过程中以液态存在,不断地吸附生长原子,形成过饱和溶液,析出固态物质而成纳米线。在生长过程中催化剂是不断传递原子组元的中间媒介,并起着固定纳米线周边悬键的作用^[21]。化学气相沉积(CVD)金刚石纳米线也包含模板辅助CVD法和无模板CVD法两种类型。

模板辅助CVD法是一种方便和通用的制备一维纳米线结构的方法。是通过使用了一个预先存在的所需纳米级结构特点的材料作为模板去引导纳米材料结构的形成,如果没有就很难得到所需的材料^[22]。因此,模板合成能够制备具有独特结构、形貌和性能的纳米结构的材料,充当了要合成其他具有相似形貌材料的支架,制备得到的材料形状是与模板形貌互补的。模板可以是有纳米通道的介孔材料,比如多孔氧化铝、聚碳酸酯膜等^[23-24]。

多孔阳极氧化铝是制备高取向纳米线的重要

模板。Masuda等^[25]研究者以阳极氧化铝为模板,用MPCVD法制备了有序规整的金刚石纳米线和类金刚石纳米管。多孔氧化铝模板是由0.15 mm厚的铝片在0.1 mol磷酸溶液中通过电化学腐蚀70 min制备得到。在金刚石纳米线的生长过程中,首先是金刚石纳米颗粒沉积在氧化铝的底部,然后再以底部的形核点在氧化铝的孔洞中继续生长,纳米线的直径取决于孔洞的大小如图2所示。最近,Hsu等^[26]应用大气压下化学气相沉积法制备了垂直细长的金刚石纳米线,直径在60~90 nm,长度在几十个微米,光谱分析表明纳米线结构规整均一、结晶度高。

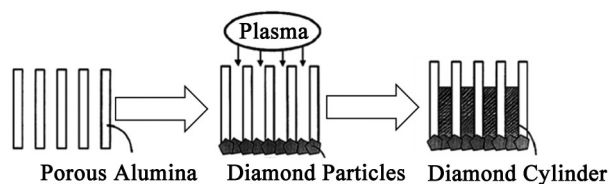


图2 多孔氧化铝模板CVD法制备金刚石纳米线
Fig.2 Schematics of the fabrication for diamond cylinder using porous alumina

无模板CVD法得到的纳米线一般都是平行于基底平面,规整度较差,报道较多的主要是微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)。Valsov等^[27]报道了微波等离子体增强CVD(MPCVD)合成和表征在超纳米金刚石薄膜上形成的金刚石-石墨混合纳米线。超纳米金刚石(UNCD)薄膜是在Ar/CH₄/N₂的混合气氛中,用微波等离子体CVD法在Si片上沉积得到。金刚石纳米线的直径为5~6 nm,并且沿着(110)晶面生长。实验结果表明N₂在丝状金刚石晶粒的生长过程中起到非常重要的作用,随着N₂浓度的升高,薄膜厚度由0.8 μm增加到3.6 μm,薄膜结构有粒状逐渐变为针尖线状。Sobia等^[28]研究了N₂的添加对金刚石纳米线薄膜含氢量的影响。该研究团队同样是在Ar/CH₄/H₂气氛中添加N₂,利用MPCVD法在Si(111)上制备金刚石纳米线薄膜。实验表明,薄膜中N的含量极低,N₂浓度增加,非金刚石含量增加,含氢量也会增加。这是由于金刚石纳米线的生长过程包含了H的吸附(形成TPA)和解离(形成C-C),只要有一个过程不彻底,就会导致H埋入到金刚石的晶格当中成为杂质。但是N₂的引入增加了晶界处的sp²相,改变了其电学性能,因而可以通过调节N₂的浓度控制其电学性能,使其更好的应用于电化学领域。Rakha等^[29]在无H₂的Ar/N₂/CH₄气源中,利用MPCVD在Si(100)上制备了金刚石-石墨纳米线,

其表面形貌和拉曼光谱表征如图3(a)、(b)所示。工艺参数为微波功率 1.8 kW, 总流量 40 mL/min (Ar: CH₄:N₂=50%:10%:40%), 总气压 1.06×10^2 Pa, 温度 850 °C, 沉积时间 2 h。实验过程中通过降低 N₂ 的浓度, 分别在 15% 和 5% 的 N₂ 气氛中探索 N₂ 浓度对纳

米线生长的影响, 如图4所示。实验结果表明, N₂ 浓度对纳米线结构的影响较大, 对形貌的影响较小, N₂ 浓度的增加可以提高生长速率, 但是石墨相会增加。此外, 有研究者还用循环伏安法测量金刚石石墨纳米线的电化学性能^[30-32]。

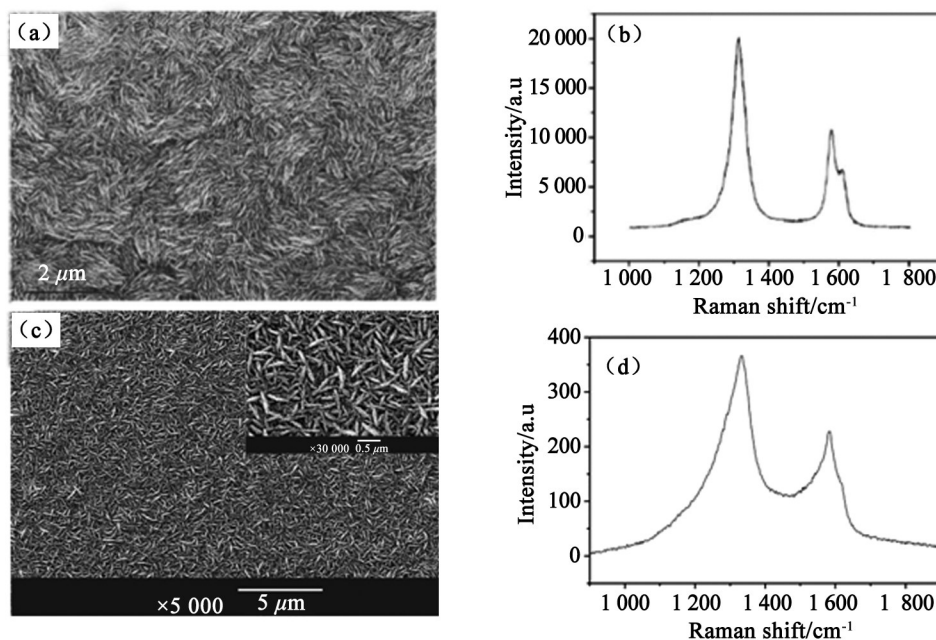


图3 金刚石-石墨纳米线SEM和拉曼光谱图

Fi.3 SEM images and Raman spectra of diamond-graphite nanowire

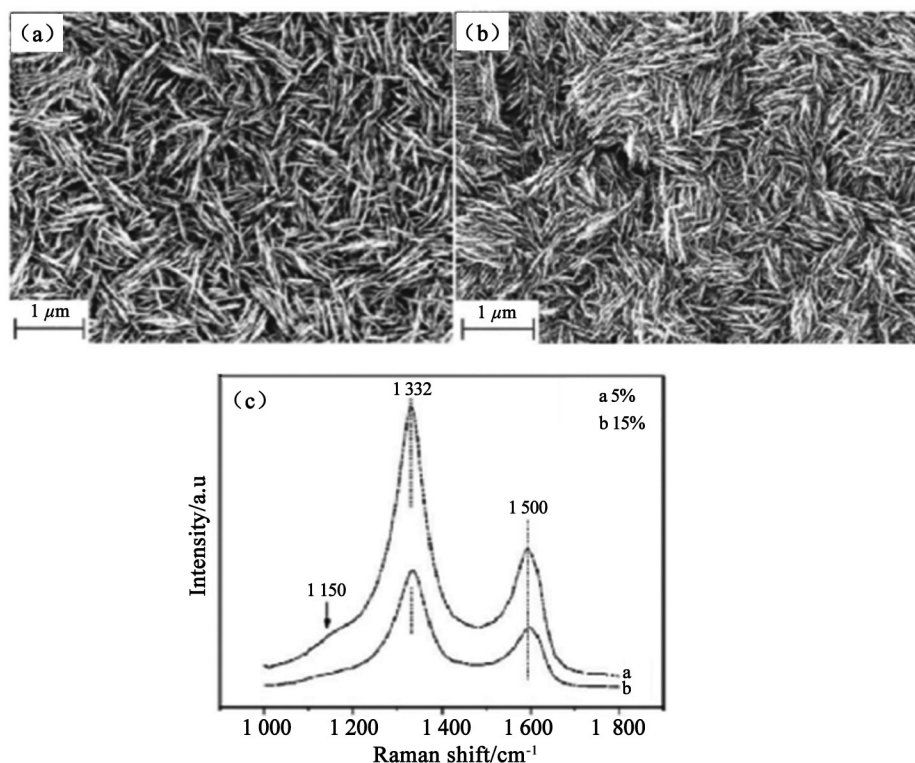


图4 不同N₂浓度下金刚石-石墨纳米线SEM和拉曼光谱图

Fig.4 SEM images and Raman spectra of diamond-graphite nanowire with various Nitrogen concentration

本课题组也利用 MPCVD 法,微波功率 1.2 kW, 基片温度 850 °C, 工作气压 7.0 kPa 的条件下, 在无氢的 CH₄-CO₂ 反应体系 (CO₂/CH₄=40%) 中, 成功的在硅片表面沉积出金刚石纳米线, 其表面形貌和拉曼光谱表征如图 3(c)、(d), 其中(c)右上角是放大 30 000 倍的 SEM 图。从图 3 可以看出, 沉积得到的表面形貌和拉曼表征与 Rakha 等的研究非常相似, 纳米线的长度大约为 0.5 μm, 直径小于 100 nm。通过改变 CO₂ 的浓度, 实验发现 CO₂ 的浓度对纳米线的形貌影响较大。随着 CO₂ 浓度的增加, 表面“蠕虫”状结构变为细小的纳米金刚石颗粒, 最终得到金刚石膜, 沉积速率呈现先增大后减小的趋势。

2 金刚石纳米线的应用

由于氢化金刚石表面负的电子亲和势使金刚石制备具有低阈值电子场发射的冷阴极材料^[33-34]。Sankaran 等^[35]研究了在 N₂ 微波等离子体增强化学气相沉积制备了导电金刚石纳米线膜。通过测试发现, 金刚石纳米线被导电的石墨包围。结果表明, 发射电流密度 J 是提供的电场的函数, 在电流密度为 3 μA·cm⁻² 时开启电场为 4.35 V·μm⁻¹。另外, 在电场为 9.1 V·μm⁻¹ 时, 电流密度可以增加很快并达到最大值约 3.42 μA·cm⁻²。与其他报道的金刚石相关的材料, 金刚石纳米线具有更低的开启电场 E_0 和最高的电流密度 J_e , 表现出更高效的电场发射性能^[36-38]。金刚石卓越的电场发射性能表明其在平板显示器中具有巨大的潜在应用^[39]。

扫描探针显微技术 (SPM) 提供了直接可靠的方法研究纳米级材料的表面, 在如今科学领域是不可缺少的。比如原子力显微镜 (AFM)、扫描隧道显微镜 (STM)、扫描扩散电阻显微镜 (SSRM)、扫描电化学显微镜 (SECM) 等。由于无与伦比的物理化学性能, 金刚石被认为是制备 SPM 探针的绝佳材料。最近, 研究者在标准的由 Si 材料制备 AFM 尖端上涂覆纳米金刚石薄膜, 然后通过刻蚀纳米金刚石膜, 得到金刚石纳米线涂层的 AFM 尖端^[40-41]。这种想法来源于碳纳米管在商业 AFM 尖端上的应用可以提高其分辨率。首先, 在 Si 材料的 AFM 尖端上沉积一层纳米金刚石, 然后在 O₂ 中以 Au 为模板 ICP30s, 最后用热处理 Au 薄膜得到金刚石纳米线^[42]。这种刻蚀后的尖端金刚石纳米线的半径为 5 nm, 与标准的 Si 尖端和商业金刚石涂层的尖端相比, 在观察纳米金刚石表面和 DNA 时具有更高的分辨率和耐磨性。

在过去的几年里, 随着掺硼金刚石 (BDD) 电极

已经广泛应用于电化学领域, 研究者开始集中于制备尺寸更小, 长度更大的金刚石纳米线, 利用其比表面积大的特性, 使其在作为电极材料时具有更高的灵敏度和选择性^[43-44], 并最终应用到医疗生物中作为 DNA、葡萄糖、多巴胺及色氨酸等的探测器^[45-47]。

3 小结

综上所述, 金刚石纳米线的制备方法众多, 主要可分为反应离子刻蚀法 (RIE) 和化学气相沉积法 (CVD), 这两种方法中又分模板法和无模板法两种。反应离子刻蚀法适合制备取向度高, 排列规整的金刚石纳米线, 但制备过程较为复杂, 其中模板法存在着后续除去模板的过程, 这在一定程度上加大了制备成本, 而且模板杂质会影响金刚石纳米线的质量。相比较而言, 化学气相沉积法制备的金刚石纳米线规整度较差, 但过程简单, 不受模板限制, 可以制备直径在几个纳米的纳米线。由于金刚石纳米线优异的物理化学性能, 使其在许多领域有着潜在的应用价值。如在平板显示器中作为冷阴极场发射材料, 扫描探针显微技术中的探针材料, 而且金刚石纳米线作为电极材料还可以应用到生物医学领域中来检测 DNA、葡萄糖、多巴胺等大分子。目前金刚石纳米线都是在各研究机构和高校的实验室中制备得到, 如何进行工业化生产并实际应用各个领域中去, 还需要大量的研究。

参考文献:

- [1] 王小安, 汪建华, 翁俊, 等. 甲烷浓度对于金刚石膜二次形核的影响[J]. 真空与低温, 2016, 23(2): 114-118.
- [2] 赵栋才, 任妮. 降低超硬类金刚石薄膜应力的方法[J]. 真空与低温, 2006, 13(1): 1-8.
- [3] 郇剑, 李昆仑, 倪兆荣, 等. 纳米线研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(2): 290-292.
- [4] Nebel C E, Yang N, Uetsuka H, et al. Diamond nanowires, a new approach towards next generation electrochemical gene sensor platforms[J]. Diamond & Related Materials, 2009, 18(5): 910-917.
- [5] Liao M, Hishita S, Watanabe E, et al. Suspended single-crystal diamond nanowires for high-performance nanoelectromechanical switches[J]. Advanced Materials, 2010, 22(47): 5393-5397.
- [6] Luo D, Wu L, Zhi J. Fabrication of boron-doped diamond nanorod forest electrodes and their application in nonenzymatic amperometric glucose biosensing[J]. Acs Nano, 2009, 3(8):

- 2121–2128.
- [7] Hausmann B J M, Khan M, Zhang Y, et al. Fabrication of Diamond Nanowires for Quantum Information Processing Applications[J]. *Diamond & Related Materials*, 2009, 19(5): 621–629.
- [8] Barnard A S, Russo S P, Snook S I K. From nanodiamond to diamond nanowires: structural properties affected by dimension[J]. *Philosophical Magazine*, 2004, 84(9): 899–907.
- [9] Xue J, Jijun Z, Xin J. Mechanical and electronic properties of diamond nanowires under tensile strain from first principles[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(40): 3785–3793.
- [10] Jiang J W, Wang B S, Wang J S. Molecular dynamics simulation for heat transport in thin diamond nanowires[J]. *Phys rev B*, 2011, 83(23): 2237–2249.
- [11] Guo J, Wen B, Melnik R, et al. Molecular dynamics study on diamond nanowires mechanical properties: Strain rate, temperature and size dependent effects[J]. *Diamond & Related Materials*, 2011, 20(4): 551–555.
- [12] Szunerits S, Coffinier Y, Boukherroub R. Diamond Nanowires: A Novel Platform for Electrochemistry and Matrix-Free Mass Spectrometry[J]. *Sensors*, 2015, 15(6): 12573–12593.
- [13] Shiomi H. Reactive Ion Etching of Diamond in O₂ and CF₄ Plasma, and Fabrication of Porous Diamond for Field Emitter Cathodes[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36(36): 7745–7748.
- [14] Ando Y, Nishibayashi Y, Kobashi K, et al. Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond[J]. *Diamond & Related Materials*, 2002, 11(3): 824–827.
- [15] Li C Y, Hatta A. Preparation of diamond whiskers using Ar/O₂ plasma etching[J]. *Diamond & Related Materials*, 2005, 14(11): 1780–1783.
- [16] Smirnov W, Kriele A, Yang N, et al. Aligned diamond nanowires: Fabrication and characterisation for advanced applications in bio- and electrochemistry[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(2): 186–189.
- [17] Okuyama S, Matsushita S I, Fujishima A. Periodic Submicrocylinder Diamond Surfaces Using Two-Dimensional Fine Particle Arrays[J]. *Langmuir*, 2002, 18(22): 8282–8287.
- [18] Yang N, Uetsuka H, Williams O A, et al. Vertically aligned diamond nanowires: Fabrication, characterization, and application for DNA sensing[J]. *Physica Status Solidi*, 2009, 206(9): 2048–2056.
- [19] Wei M, Terashima C, Lv M, et al. Boron-doped diamond nanograss array for electrochemical sensors[J]. *Chemical Communications*, 2009, 24(1): 3624–3626.
- [20] Szunerits S, Coffinier Y, Galopin E, et al. Preparation of boron-doped diamond nanowires and their application for sensitive electrochemical detection of tryptophan[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(3): 438–441.
- [21] 韩红梅, 王太宏. 纳米线、纳米管的制备、表征及其应用[J]. *微纳电子技术*, 2002, 1(5): 1–10.
- [22] Yu D Y, Wu D L, Zhi P D J. Diamond nanowires: fabrication, structure, properties, and applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(52): 14326–14351.
- [23] 周延辉. 纳米线的制备方法以及研究进展[J]. *广东化工*, 2012, 39(3): 108–110.
- [24] 张亚利, 郭玉国, 孙典亭. 纳米线研究进展(1): 制备与生长机制[J]. *材料科学与工程学报*, 2001, 19(1): 131–136.
- [25] Masuda H, Yanagishita T, Yasui K, et al. Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinders[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(4): 247–249.
- [26] Hsu C H, Xu J. Diamond nanowire—a challenge from extremes[J]. *Nanoscale*, 2012, 4, 5293–5299.
- [27] Vlasov I, Lebedev O, Ralchenko V, et al. Hybrid Diamond-Graphite Nanowires Produced by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(22): 4058–4062.
- [28] Sobia A R, Adnan S, Mukhtiar A, et al. Effect of nitrogen addition on hydrogen incorporation in diamond nanorod thin films[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(3): 712–717.
- [29] Rakha S A, Yu G, Cao J, et al. Diamond-graphite nanorods produced by microwave plasma chemical vapor deposition[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(4): 284–287.
- [30] Shalini J, Lin Y C, Chang T H, et al. Ultra-nanocrystalline diamond nanowires with enhanced electrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92(1): 9–19.
- [31] Singh M K, Titus E, Madaleno J C, et al. Novel Two-Step Method for Synthesis of High-Density Nanocrystalline Diamond Fibers[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 1725–1732.
- [32] Min W, Terashima C, Mei L, et al. Boron-doped diamond nanograss array for electrochemical sensors[J]. *Chemical Communications*, 2009, 24(1): 3624–3626.
- [33] Tzeng Y F, Liu K H, Lee Y C, et al. Fabrication of an ultra-nanocrystalline diamond-coated silicon wire array with enhanced field-emission performance[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(43): 733–737.
- [34] Zou Y S, Ma K L, Zhang W J, et al. Fabrication of diamond nanocones and nanowhiskers by bias-assisted plasma etch-

- ing[J]. *Diamond & Related Materials*, 2007, 16 (s4-7): 1208-1212.
- [35] Sankaran K J, Lin Y F, Jian W B, et al. Structural and Electrical Properties of Conducting Diamond Nanowires[J]. *Acs Applied Mater Interfaces*, 2013, 5(4): 1294-1301.
- [36] Liang Guo X L, Chen G. *Nanocrystalline Diamond: Deposition Routes and Clinical Applications*[M]. Springer US, 2007.
- [37] Pradhan D, Lin I N. Grain-Size-Dependent Diamond-Non-diamond Composite Films: Characterization and Field-Emission Properties[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(7): 1444-1450.
- [38] Thomas J P, Chen H C, Tseng S H, et al. Preferentially grown ultranano c- diamond and n- diamond grains on silicon nanoneedles from energetic species with enhanced field-emission properties[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10): 5103-5108.
- [39] Gulyaev Y V, Aban' Shin N P, Gorfinkel' B I, et al. New solutions for designing promising devices based on low-voltage field emission from carbon nanostructures[J]. *Technical Physics Letters*, 2013, 39(6): 525-528.
- [40] Zhao S, Yi L, Yang X. Layer-dependent nanoscale electrical properties of graphene studied by conductive scanning probe microscopy[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 1-6.
- [41] Niedermann P, Hanni W, Blanc N, et al. Chemical vapor deposition diamond for tips in nanoprobe experiments[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 1996, 14(3): 1233-1236.
- [42] Waldemar S, Armin K, René H, et al. Diamond- modified AFM probes: from diamond nanowires to atomic force microscopy- integrated boron- doped diamond electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(12): 4936-4941.
- [43] Yang N, Hees J, Nebel C E. *Diamond Ultramicro- and Nanoelectrode Arrays*[M]// *Novel Aspects of Diamond*. Springer International Publishing, 2015: 273-293.
- [44] Yanli Z, Jinfang Z, Yousheng Z, et al. Direct electrochemistry and electrocatalytic activity of cytochrome c covalently immobilized on a boron- doped nanocrystalline diamond electrode. [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(11): 4141-4146.
- [45] Carpini G, Lucarelli F, Marrazza G, et al. Oligonucleotide- modified screen- printed gold electrodes for enzyme- amplified sensing of nucleic acids[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2004, 20(2): 167-175.
- [46] Pänke O, Kirbs A, Lisdat F. Voltammetric detection of single base- pair mismatches and quantification of label- free target ssDNA using a competitive binding assay[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 22(11): 2656-2662.
- [47] Hiroshi A, Hiroaki T. Gene sensors based on peptide nucleic acid (PNA) probes: relationship between sensor sensitivity and probe/target duplex stability[J]. *Analyst*, 2005, 130(11): 1478-1482.

关于《真空与低温》杂志投稿需提交英文图题、表题的通知

为了进一步加强《真空与低温》杂志在国际领域的交流与影响,跟上科技期刊国际化发展的趋势,本刊2017年起,论文中的所有图题、表题一律要有中英文对照。希望作者对编辑部的工作给予支持,在提交论文时将图题、表题给出相应的英文。

(本刊编辑部)