

文章编号: 1007-4627(2002)01-0056-06

离子辐照与碳纳米结构体的合成*

余礼平, 王震遐, 马余刚, 张虎勇, 钟 晨, 蔡翔舟, 方德清

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

摘 要: 阐述了在离子辐照下生成各种碳纳米结构体研究的发展现状, 探讨了相应的生长机制和一些相变机理, 提出了一些有待解决的问题, 并对其发展方向作了展望。

关键词: 离子辐照; 碳纳米结构体; 相变

中图分类号: O483 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 在纳米科技领域兴起了前所未有的研究热潮, 其中碳纳米结构体因其奇特的物理性质和广阔诱人的应用前景, 一直是人们关注的热点。自从 1985 年 Kroto 等^[1]发现 C_{60} 和 1990 年 Kratschmer 等^[2]用于制备碳同素异形体的电弧放电技术的发展以来, 人们对碳同素异形体的研究日渐升温。1991 年, Iijima^[3]发现碳纳米管以后, 人们对碳纳米管、富勒烯、碳洋葱和金刚石等碳纳米结构体家族进行了广泛的研究, 但到目前为止, 我们对各种碳纳米结构体的生成机制仍不完全清楚。

碳纳米结构体除能用电弧放电、激光蒸发和化学蒸发沉积等方法生成外, 还可通过粒子(主要是电子和离子)辐照来合成。其中利用电子辐照来研究碳纳米结构体已进行得较为广泛和深入(详情见文献[4]), 而利用离子辐照的研究则起步较晚。但由于在离子辐照时实验参数的可调范围很大, 这对探索各种纳米结构体的生成, 特别是对它们的生成机制等问题的进一步理解十分有利。近几年来, 用离子辐照来研究碳纳米结构体的工作也进展很快, 本文将对此作一简要概述, 对各碳纳米结构体相关的生成机制进行一些探讨, 并对该领域未来的发展作出展望。

2 辐照合成碳纳米结构体的现状

2.1 富勒烯(Fullerene)

富勒烯是指以单层碳原子网络构成的封闭的空

心笼状物(C_n)。1990 年, Feld 等^[5]在利用 MeV 能量级的 ^{252}Cf 裂变碎片轰击聚偏氟乙烯 (PVDF, $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$) 时, 发现有由偶数个碳原子组成的碳团簇正离子从样品表面溅射出来。受这一实验现象的启发, Brinkmalm 等^[6]对这些研究作了进一步的扩展, 他们用快离子(约 0.6 MeV/u), 即 9.9 MeV ^{16}O , 19.7 MeV ^{32}S , 48.6 MeV ^{79}Br 和 78.2 MeV ^{171}Tl 代替 ^{252}Cf 裂变碎片对聚偏氟乙烯膜进行轰击, 发现在溅射出来的团簇离子中含有各种大小的碳团簇(C_n — C_{110}), 其中包括 C_{60} 和 C_{70} 等富勒烯^[7]。他们认为, 这些富勒烯是在由单离子碰撞产生的高能密度等离子体径迹区中生成的, 但单从这些实验还不能断定这些富勒烯究竟是直接在等离子体区形成的, 还是在等离子体区的原子飞离样品的过程中生成的。为进一步弄清这个问题, 我们分析了经离子辐照后的样品表面, 发现在样品表面层内也确有富勒烯生成。如室温下用 60 keV 的 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子(剂量为 $1 \cdot 10^{15}$ ions/cm²)辐照聚乙烯 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ 靶, 在靶表面层生成了富勒烯 C_{36} ^[8], 见图 1。最近, 用 C^+ 离子(能量为 2.4 MeV, 剂量为 5×10^{16} ions/cm²)辐照同样靶的实验中^[9], 除发现在样品表面生成富勒烯 C_{36} 晶体外, 还看到了 Piskoti 等^[10]发现的 C_{36} 富勒烯, 而且在 TOF 质谱中还发现有 C_{38} 存在的迹象。另外, 用石墨作母体材料, 在高能(GeV)重离子的辐照下也有 C_{60} 生成^[11]。

通过一系列实验, 认为富勒烯是在离子辐照产生的等离子体径迹区中通过以下几个阶段形成的:

收稿日期: 2001-03-21; 修改日期: 2001-09-11

* 基金项目: 国家自然科学基金重点项目(19735004); 中国科学院重点基金资助项目(KJ952-J1-414)

作者简介: 余礼平(1977—), 男(汉族), 浙江淳安人, 硕士, 从事碳纳米结构体的生成及性质研究。

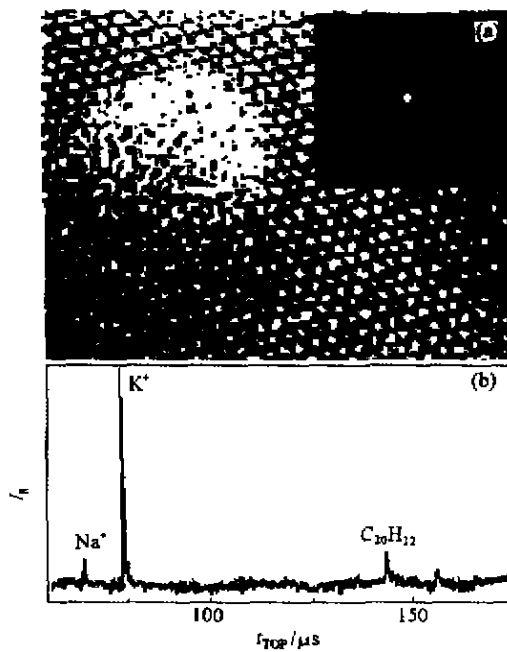


图1 Ar^+ (60 keV) 轰击聚乙烯靶

(a) 靶表面层的 HRTEM 像(内插图为 C_{20} 晶体的电子衍射花纹); (b) TOF 质谱。

(1) 晶格和分子键的破坏; (2) 激发态碳原子 (C^*) 气的产生; (3) 一维激发态碳原子小单元 (C_2^* , C_3^* 等) 的生成; (4) 二维激发态碳原子环 (C_5^* , C_6^* 等) 的生长; (5) 构成封闭的三维激发态碳原子结构(富勒烯分子、 C_{60} , C_{70} 等)。一个碳原子周围和其它3个碳原子相连(一个双键和两个单键)是稳定的, 可以推定在形成一个 C_2^* 后, C_2^* 便可添加第三个 C^* 原子形成 C_3^* 小单元。这样, C_2^* 和 C_3^* 可形成一个5-原子环, 两个 C_3^* 可形成一个6-原子环。当一个5-或6-原子环形成后, 环上的每个碳原子均存在着未饱和悬挂键, 于是每两相邻原子再与 C^* , C_2^* 和 C_3^* 等相结合构成新的5-或6-原子环, 这样持续下去, 就有可能形成碳原子网络结构, 如富勒烯(包括巢式富勒烯)、纳米管(包括多壳层管)或多面体等结构^[12]。但有趣的是, 在用离子辐照聚乙烯的实验中, 总是生成5-原子环数多于6-原子环数的笼状($<\text{C}_{60}$)富勒烯, 这种现象还有待进一步的理论解释。

2.2 碳纳米管

碳纳米管是由碳原子环网络构成的管状结构, 在管的封闭端存在着5-原子环缺陷。它分为单层碳纳米管(SWCN)和多层碳纳米管(MWCN)^[11]。用离子辐照生成碳纳米管是一种重要方法。Yamamoto

等^[14]在室温下, 用3 keV 的 Ar^+ 离子(剂量为 1×10^{18} ions/cm²)垂直辐照无定形碳靶表面时, 在靶表面的溅射区之外生成了10—15层的碳纳米管。由于3 keV 的 Ar^+ 离子产生的径迹很短, 所以他们认为, 纳米管是由溅射的碳原子与入射离子再次碰撞返回到靶表面之后形成的。但我们认为这一看法是值得商榷的, 由于作者并未在实验上确认这些纳米管是在靶表面外生出的, 因而不能排除它们是表面内的产物。实际上, 在靶材料内部的离子径迹之外, 也有可能具备产生碳形物的条件^[6]。只要有径迹区形成, 在沿径迹周围附近区域都有可能形成富勒烯、纳米管等碳纳米结构体。

为了进一步研究离子辐照条件下纳米管的生长机制, 我们进行了60 keV 的 Ar^+ 离子(剂量也为 1×10^{18} ions/cm²)辐照石墨靶实验^[15-18]。在实验中采用两种不同的束流-靶几何安排对纳米生长位置进行检定: (1) 大束斑离子束垂直轰击厚靶(约2 mm)表面。轰击后, 刮取表面轰击面积内的材料制备透射电子显微镜(TEM)样品, 主要用来观察靶表面层内生长的碳纳米管。(2) 离子束轰击薄靶(约30 μm)边缘表面, 即垂直于靶边缘表面轰击后, 置于 TEM 样品架上直接对靶边缘区进行高分辨研究, 以便寻找生长在靶表面和在表面须状物之上的碳纳米管。实验结果表明, 在石墨靶表层内、表面上和靶表面外的须状物之上, 都可以生长出碳纳米结构体(包括纳米管、类-富勒烯和多面体)。我们认为它们的形成机制是各不相同的。在表面层内离子轰击形成的径迹区, 可以具备形成碳纳米结构体的“等离子汤”条件, 因而从厚靶表面的离子轰击区取得的材料中可以看到众多的碳纳米多面体以及其它类型的结构物, 如图2(a)所示。对薄靶表面上生长的纳米结构(如图2(b)中的纳米管结构), 在其形成过程中, 可能受离子轰击诱发扩散碳原子的重要影响。生长在靶表面须状物之上的碳纳米管(见图2(c)), 根部较粗, 内嵌有较小的碳纳米管, 这表明碳纳米管倾向于一种开端生长机制^[19], 其重要的粒子来源大概是须状物捕获的溅射碳原子以及表面扩散的碳原子。由于离子束流强度存在空间(微区)上的不均匀性和时间上的不连续性, 在生长过程中有可能发生局域性的间歇, 造成碳纳米管外壳破裂或封闭而终止生长。60 keV 的 Ar^+ 离子轰击石墨表面纳米结构形成机制的这种多样化现象需要更详细的

实验分析和理论研究.

2.3 碳洋葱

碳洋葱是由多层碳原子网络组成的封闭结构, 可分为多面体碳洋葱和球形碳洋葱. 多面体碳洋葱是一种近平衡态结构, 而球形碳洋葱是一种远离平衡态的结构. 用电子^[20-21]和离子辐照都能产生碳洋葱, 但利用离子辐照产生球形碳洋葱的实验比较少, 只在1997年见到 Wesolowski 等^[22]用 3 MeV 能量的 Ne⁺ 离子辐照石墨灰(其中含有由电弧放电生成的多面体粒子)的过程中生成了球形碳洋葱(见图3). 在离子辐照过程中, 前体(precursor)首先石墨化, 然后石墨层发生连续弯曲, 最终合成封闭的碳洋葱. 奇怪的是, 有缺陷的碳洋葱在辐照结束后会退化成无序石墨, 而相互粘合的壳层对产生碳洋葱并不必要^[4]. 当无定形碳转化成球形碳洋葱时, 整个系统的熵就会随系统有序度的增加而减少, 也就是说, 从统计热力学角度来考虑, 辐照引起了整个系统的熵输出, 只有极小部分能量以键或缺陷的形式贮存着. 显然, 球形碳洋葱的形成应遵循非平衡态原理, 但我们也可用几何结构模型来进行部分解释. 由于撞击碰撞在同一壳层上产生两个相邻空穴的同时会释放出一个 C₂ 单元, 邻近的六边形环或五边形环就会转变成一组五边形环和七边形环而使壳层重新封闭. 这种重组经 Stone-Wales 变换^[23]确保了碳层卷曲成球形壳层. Terrones 等^[24]和 Heggie 等^[25]已提出了有关重组的机制. 由于上述重组引起了碳壳层内收缩和表面积减少, 从而产生

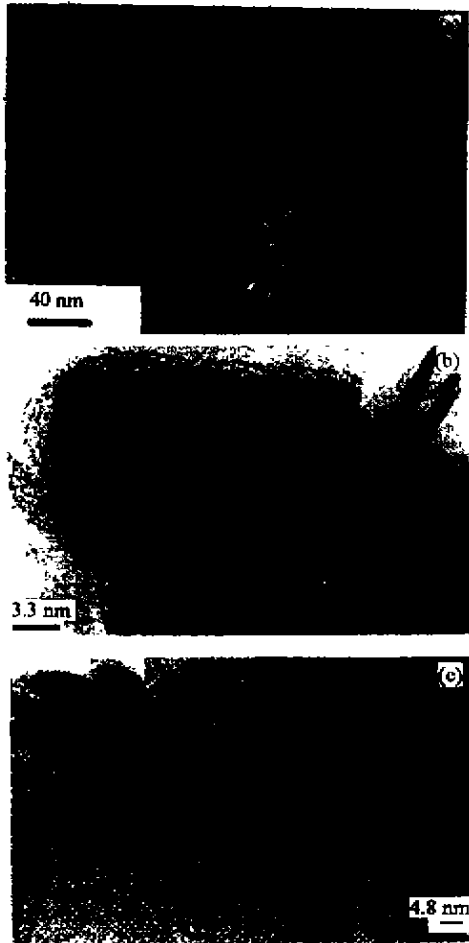


图2 Ar⁺(60 keV)轰击石墨靶后的 HRTEM 像
 (a)在靶表层内生成的碳纳米结构(低放大倍数); (b)在靶表面外生成的碳纳米结构(高放大倍数, 内插图为低放大像); (c)在靶表面长出的顶状物之上生成的碳纳米管(高放大倍数, 内插图为低放大像)

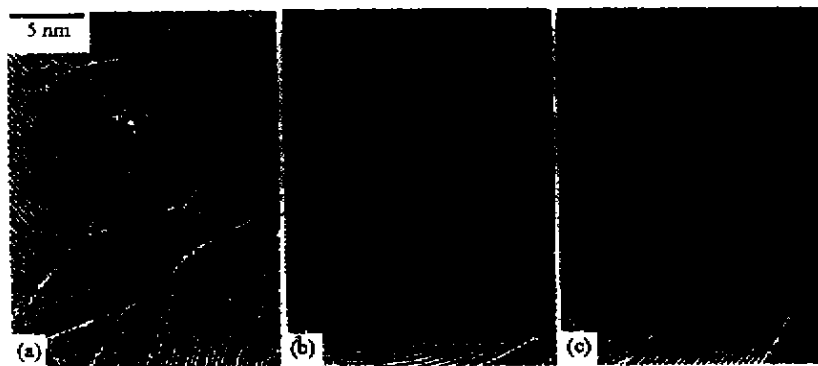


图3 3 MeV Ne⁺ 离子辐照石墨灰生成球形碳洋葱和金刚石的 HRTEM 像
 (a)在离子辐照之前碳灰材料中的体粒; (b)在离子辐照下生成球形碳洋葱; (c)在离子辐照下碳洋葱中心生成金刚石.

很大的表面张力。这种在辐照下的自发收缩越靠近碳洋葱中心，产生的收缩压力就越强。

3 相变

相变是近年来人们研究的重点课题之一。在电子或离子辐照下，由一种碳纳米结构体生成另一种碳纳米结构体，都属相变过程。相变机理与碳纳米结构体的生成机制密切相关。

在离子辐照下，人们发现在球形碳洋葱内部产生了立方金刚石晶体^[22]，如图 3(c)所示。目前认为，这种立方金刚石晶体的生成是碳洋葱在由离子辐照下的自发压缩积累到一定程度时在碳洋葱中心产生的高压引起的。另外，在碳洋葱中心，石墨壳层的高曲率和由壳层压缩引起的皱褶，分别能使 sp^3 键增加和在壳层间发生 sp^3 键交联，使产生相变的所需压力降低，从而促进球形碳洋葱到金刚石晶体的相转变。一旦有金刚石晶体的核形成后，在连续离子的辐照下，周围碳洋葱壳层就会慢慢转化为立方金刚石晶体，直到球形碳洋葱完全转化成金刚石晶体。因此以这种方式生长的金刚石尺寸受到碳洋葱大小的限制。实验发现，这种增长过程几乎是各向同性的，没有一定的晶格取向和明显的晶面取向。有趣的是，在碳洋葱壳层和金刚石晶体之间的动态平衡会弛豫一段时间。在金刚石稳定和增长之前，我们可观察到金刚石晶体的反复生成和球形碳洋葱-金刚石晶体的逆向相变。在这种生长过程中，碳洋葱的壳层数目逐渐减少，由壳层内缩引起的压力大幅度降低，甚至降至零。这表明，球形碳洋葱-金刚石相变后期是在低压或零压下进行的，所以高压并不是生成金刚石的决定因素。

王震遐等^[26]用 0.6 keV 的 Ar^+ 离子(剂量为 1×10^{22} ions/cm²)直接辐照石墨靶(含多晶成分)，合成了直径在 1—50 nm 之间的另一种金刚石晶体——六方金刚石晶体，如图 4 所示。对这一现象，到目前为止，我们仍缺乏恰当的解释。

文献[27,28]以 sp^3 键的稳定性高于 sp^2 键为依据，对石墨-金刚石相变进行了初步解释。虽然由离子辐照引起的这种杂化态的变化可促进相变的发生，但难以解释一个完好金刚石晶体的整个形成过程。此外，这种相变也并不能用简单的能量原理解释。因为这种系统是远离热平衡态的耗散性开放系统，绝大部分能量经热辐射或热传导而耗散掉，

所以它满足自组织条件和遵循自组织原理。在辐照下原子的移位由热振动(平衡扩散)和撞击位移(非平衡贡献)共同决定，该系统的相演变可用 Master 方程来描述^[29]，但这也只适用于有序-无序相变。

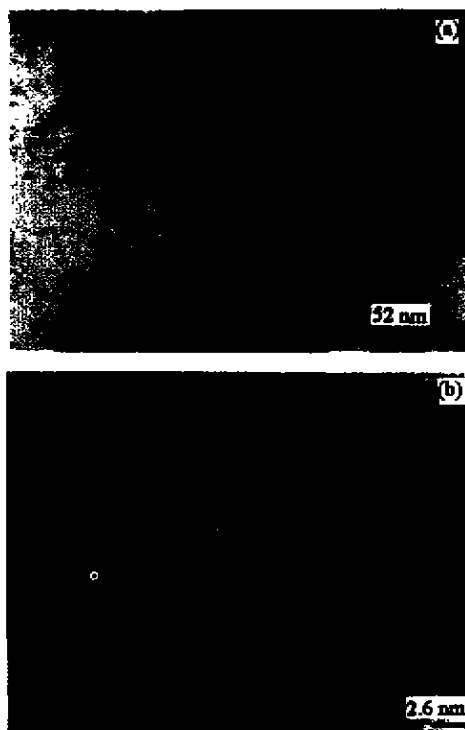


图 4 Ar^+ 离子轰击石墨靶生成六方金刚石纳米晶体
(a) 六方金刚石纳米晶颗粒；(b) 金刚石纳米晶粒的 HRTEM 像
(内插图为其电子衍射)。

最近，Zaiser 等^[31]将这种机理应用于辐照下的石墨-金刚石系统。在辐照下，处于石墨和金刚石接触面上的原子可在两者之间相互交换，其热振动(决定于石墨和金刚石的自由焓之差 $\Delta G > 0$)使石墨稳定化；而由辐照引起的撞击位移则使金刚石稳定化。由于在石墨中的原子移位阈能比金刚石中的原子移位阈能低，所以缺陷在石墨中的移动和凝聚都比在金刚石中要快。这样，在石墨和金刚石接触面上的原子就会更多地处于金刚石晶体的晶格位置。当原子的撞击移动交换速率高于热振动交换速率时，金刚石就会逐步趋向稳定，并只由接触面上的原子的运动决定。

相稳定性和相变方程与辐照流强和样品温度有关。在电子辐照的情况下，Zaiser 等^[30]给出了相稳定性(动态平衡)与原子移动机率和温度的函数关系，如图 5 所示。从图中可发现，低温和低流强高

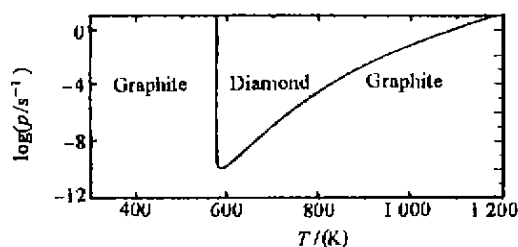


图 5 电子辐照下的碳相变图

温条件有利于金刚石 \rightarrow 石墨相变；在中间温度，会发生反向相变，但形成这种反向相变的每个原子最小原子移位率 p 很低 ($10^{-10}/s$ ，见图 5)，所以在电子辐照的实验中，很难观察到这种反向相变。对离子辐照，这种函数关系至今也未见报道，因而能否在实验上直接观察到这种逆向相变过程也有待进一步探索。

4 总结

一般认为，不同类型的碳纳米结构体在一定程度上取决于不同的 sp^3 键和 sp^2 键的组合结构。它们之所以能够生长并稳定存在，主要依赖于系统能量极小原则的满足，和以此原则为基础的微妙平衡态的出现。除高温退火和化学沉积等方法可以满足上述要求的实验条件外，现在我们知道，用离子束辐照也是一种十分有效的手段，特别是因为在离子辐照实验中存在众多参数的可调节性，很适合于合成

各种不同的碳纳米结构体，尤其有利于对它们之间的相变机理的系统研究，这将为进一步了解各种碳纳米结构的生长机制开拓一条更为广阔和富有前景的道路。

另外在合成碳纳米结构体的过程中，用离子辐照要比用电子辐照有效得多。因为离子质量比电子质量要大得多，所以离子与碳原子碰撞时引起的动量转移和能量转移都要比电子大得多。以 3 MeV 的 Ne^+ 离子辐照球形碳洋葱^[22]为例， Ne^+ 离子质量是电子的 36 500 倍，通过对头碰撞转移的最大交换能量可达 2.8 MeV；而用 1 MeV 电子束辐照，却只有 500 eV 的能量转移给碳原子。而且，离子辐照样品的有效面积可比电子辐照时的大得多，因而碳纳米结构体的总产额也相应地可高得多。

综上所述，用离子辐照，通过改变各种实验参量，已经合成了碳纳米管、富勒烯（特别是小富勒烯如 C_{20} 、 C_{26} 等）、碳洋葱和碳纳米金刚石晶体等纳米结构体。这些结果表明，实验参量不同，生成的碳纳米结构体的种类也不同。在这些实验参量（包括入射离子种类、能量、剂量和样品温度等）中，哪些实验参量起决定作用？它们与生成碳纳米结构体的关系如何？是否还存在新参量对生成碳纳米结构体起重要影响？对这些问题的研究还刚刚开始。目前我们正在从事这方面的研究工作。

参 考 文 献：

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, *et al.* C_{60} : Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, **318**: 162-163.
- [2] Kratschmer W, Lam L D, Fostropoulos K, *et al.* Solid C_{60} : A new form of carbon[J]. *Nature*, 1990, **347**: 354-358.
- [3] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. *Nature*, 1991, **354**: 56-58.
- [4] Banhart F. Irradiation Effects in Carbon Nanostructures[J]. *Rep Prog Phys*, 1999, **62**: 1 181-1 221.
- [5] Feld H, Zurnmuhlen R, Leute A, *et al.* Carbon Cluster Emission from Polymers under Kilolectronvolt and Megalectronvolt Ion Bombardment[J]. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 4 595-4 599.
- [6] Brundmalm G, barofsky D, Demirev P, *et al.* Formation of Fullerenes in MeV Ion Track Plasmas[J]. *Chem Phys Lett*, 1992, **191**: 345-350.
- [7] Brundmalm G, Demirev P, Fenyo D, *et al.* Formation of Fullerenes in MeV-ion Sputtering from Organic Solids[J]. *Phys Rev*, 1993, **B47**: 7 560-7 567.
- [8] Wang Z X, Ke X Z, Zhu Z Y, *et al.* Synthesis of C_{20} Fullerene during Ar^+ Ion Irradiation[J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**: 939-942; Wang Z X, Ke X Z, Zhu Z Y, *et al.* A New Carbon Solid Made of the World's Smallest Cage Fullerene C_{20} [J]. *Phys Lett*, 2001, **A280**: 351-356.
- [9] 王震遐, 王玫瑰, 朱福英等. C^+ 离子轰击聚乙烯合成 C_{26} 晶体[J]. *高能物理与核物理*, 2001, **25**: 69-73.
- [10] Piskota C, Yarger J, Zettl A. C_{36} , a New Carbon Solid[J]. *Nature*, 1998, **393**: 771-774.
- [11] Dunlop A, Jaskierowicz G, Chadderton L T. High Resolution Transmission Electron Microscopy of GeV Heavy Ion Irradiated Graphite[J]. *Nucl Instr and Meth (in Phys Res)*, 1998, **B145**: 532-538.
- [12] Kroto H W. The Stability of the Fullerenes C_n , with $n=20$.

- 28, 32, 36, 50, 60 and 70[J]. *Nature*, 1987, **329**: 529-531.
- [13] Ajayan P M, Ebbesen T W. Nanometre-size Tubes of Carbon [J]. *Rep Prog Phys*, 1997, **60**: 1 025-1 062.
- [14] Yamamoto K, Kogi Y, Fujiwara S, *et al*. New Method of Carbon Nanotube Growth by Ion Beam Irradiation[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **69**: 4 174-4 175.
- [15] Wang Z X, Zhu F Y, Wang W M, *et al*. Synthesis of Carbon Nanostructures by Ion Sputtering [J]. *Phys Lett*, 1998, **A242**: 261-265.
- [16] Wang Z X, Zhu F Y, Wang W M, *et al*. Growth of Carbon Nanotubes and Nano-polyhedra in Graphite Surface by Ion Beam Bombardment[J]. *Acta Physica Sinica*, 1998, **47**: 960-964.
- [17] Wang Z X, Zhu F Y, Wang W M, *et al*. "Sputtered-atom Assembly" of Carbon Nanostructures during Ion Bombardment[J]. *Appl Phys*, 2000, **A71**: 353-355.
- [18] 王震遐, 朱福英, 王玖琰等. Ar 离子轰击生成碳纳米管[J]. *高能物理与核物理*, 1998, **22**: 1 182-1 186.
- [19] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*[M]. London: Imperial College Press, 1998, 89-93.
- [20] Ugarte D. Curling and Closure of Graphitic Networks under Electron-beam Irradiation [J]. *Nature*, 1992, **359**: 707-709.
- [21] Qin L C, Iijima S. Onion-like Graphitic Particles Produced from Diamond[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, **262**: 252-258.
- [22] Wesolowski P, Lyutovich Y, Banhart F, *et al*. Formation of Diamond in Carbon Onions under MeV Ion Irradiation [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **71**: 1 918-1 920.
- [23] Stone A, Wales D J. Theoretical Studies of Icosahedral C₆₀ and Some Related Species[J]. *Chem Phys Lett*, 1986, **128**: 701-703.
- [24] Terrones H, Terrones M. The Transformation of Polyhedral Particles into Graphitic Onions [J]. *J Phys Chem Solids*, 1997, **58**: 1 785-1 796.
- [25] Heggie M I, Terrones M, Eggen B R, *et al*. Quantitative Density-functional Study of Nested Fullerenes [J]. *Phys Rev*, 1998, **B57**: 13 339-13 342.
- [26] Wang Z X, Yu G Q, Ruan M L, *et al*. Studies of Hexagonal Diamond of Nano-grain in Graphite Surface Produced by Ar⁺ Ion Bombardment [J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**: 1 524-1 527.
- [27] Möller W. Modeling of the sp³/sp² Ratio in Ion Beam and Plasma-deposited Carbon Film [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, **59**: 2 391-2 393.
- [28] Kaukonen H P, Nieminen R M. Molecular-dynamics Simulation of the Growth of Diamond-like Film by Energetic Carbon-atom Beam [J]. *Phys Rev Lett*, 1992, **68**: 620-623.
- [29] Bellon P, Martin G. Irradiation Induced Formation of Metastable Phases: A master-equation approach [J]. *Phys Rev*, 1988, **B38**: 2 570-2 582.
- [30] Zaiser M, Banhart F. Radiation-induced Transformation of Graphite to Diamond [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, **79**: 3 680-3 683.

Synthesis of Carbon Nanostructures by Ion Irradiation*

YU Li-ping, WANG Zhen-xia, MA Yu-gang, ZHANG Hu-yong

ZHONG Chen, CAI Xiang-zhou, FANG De-qing

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The synthesis of carbon nanostructures, such as fullerenes, nanotubes, onions and diamond, by using ion irradiation, has been reviewed and the growth mechanisms of these carbon nanostructures as well as their phase transitions are simply discussed. It shows that high density plasma engendered by ion irradiation plays an important role in the growing of carbon nanostructures. In addition, it indicates that ion irradiation, due to its great flexibility of experimental parameters, is enormously convenient in studying the formation of all possible carbon nanostructures and their phase transitions. Open questions in this field and the trend in future development are also presented.

Key words: ion irradiation; carbon nanostructures; phase transition

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (19735904); Major Subject of Chinese Academy of Sciences (KJ-952-J1-414)