

文章编号: 1001-3806(2005)06-0575-04

激光烧蚀法制备准一维纳米材料

吴旭峰, 凌一鸣*

(东南大学 电子工程系, 南京 210096)

摘要: 介绍了当前激光烧蚀法制备纳米丝、纳米管和纳米电缆的研究现状, 讨论了准一维纳米材料激光烧蚀法制备的系统设备和制备条件, 分析了激光烧蚀法制备准一维纳米材料的特点和发展趋势。认为准一维纳米材料是气相粒子在高温催化剂作用下生成的。激光烧蚀法具有洁净、可控性强及适应面广的特点。

关键词: 激光烧蚀; 纳米丝; 纳米管; 纳米电缆

中图分类号: TG156.99; TB383 **文献标识码:** A

Progress of quasi-one-dimension nanomaterials synthesized by laser ablation

WU Xu-feng, LING Yi-ming

(Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The current status of nanowires, nanotubes and nanocables synthesized by laser ablation is presented. The synthetic conditions and setup are discussed. The characters and developing trend of quasi-one-dimension nanomaterials synthesized by laser ablation are analyzed. The fine nanoparticles vaporized by laser is translated into one-dimension nanomaterials by catalyst at high temperature. The synthetic method of laser ablation is clean, easily controlled and widely applied.

Key words: laser ablation; nanowire; nanotube; nanocable

引 言

当前器件的持续小型化, 对新型功能材料提出更高的要求, 同时, 未来的纳米电子学需要纳米尺度的各种功能材料。20世纪 80 年代以来, 零维 (粉体) 及二维 (薄膜) 纳米材料的制备和研究取得了很大的进展, 但一维纳米材料的研究仍面临着巨大的挑战。自 1991 年日本 NEC 公司 IJIMA 教授等发现纳米碳管以来^[1], 其独特的导电性和机械特性使得准一维纳米材料立刻引起科学家的极大关注。准一维纳米材料在介观领域的纳米器件研制方面有着重要的应用前景。而激光束具有高能而非接触性的优点, 是一种干净的热源, 激光烧蚀法在制备零维、一维、二维纳米材料方面有着一定的优势。作者将介绍目前激光烧蚀法制备纳米管、纳米丝及纳米电缆等方面的研究现状。

1 激光烧蚀法制备准一维纳米材料的方法和条件

激光烧蚀法是用一束高能激光辐射靶材表面, 使其表面迅速加热融化蒸发, 随后冷却结晶生长的一种

制备材料的方法。这种方法已被用来制备纳米粉末和薄膜。制备准一维纳米材料时, 先将混有一定比例催化剂的靶材粉末压制成块, 放入一高温石英管真空炉中烘烤去气, 预处理后将靶材加热到 1200℃ 左右, 用一束激光烧蚀靶材, 同时吹入流量 50 mL/min ~ 300 mL/min 左右的惰性保护气, 保持 5.332×10^4 Pa ~ 9.331×10^4 Pa 气压, 在出气口附近由水冷收集器收集所制得的纳米材料。图 1 为激光烧蚀法制备纳米材料的实验装置示意图。

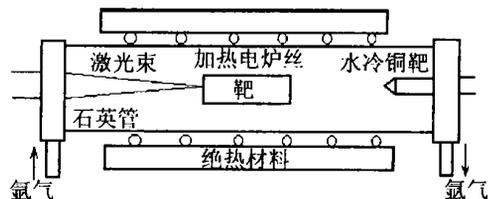


图 1 激光烧蚀法制备准一维纳米材料实验装置图

激光烧蚀法制备纳米材料所用的激光器主要有准分子激光 (紫外)、固体 Nd:YAG 1064nm 激光及其倍频后得到的 532nm 激光和 CO₂ 激光等, 一般出射的单脉冲激光能量为 200mJ ~ 500mJ, 脉冲宽度约几纳秒到几十纳秒, 脉冲频率约 5Hz ~ 10Hz。在该方法中激光的作用主要是作为局部能源, 使靶材在激光作用下, 融化蒸发并形成等离子体。与激光烧蚀法制备纳米粉末相比, 制备纳米丝是在 1200℃ 左右的高温下来进行, 这就需要一套加热温控系统来保证其生成所需的温度

作者简介: 吴旭峰 (1973-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事激光器件技术与应用等方面的研究工作。

* 通讯联系人。E-mail: ymling@seu.edu.cn

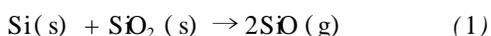
收稿日期: 2004-09-08; 收到修改稿日期: 2004-09-20

条件,同时使得由蒸气凝聚的驱动力要比前者小得多,其驱动力仅由水冷收集器来提供,所以需要确保其高效水冷。利用脉冲和连续 CO_2 激光烧蚀靶材进行碳纳米管的制备实验^[2,3]时,可以直接用该中、远红外激光对等离子体的加热作用来提供准一维纳米结构生长所需的温度条件,而不需另外用加热电炉就可以降低加热温度。

2 准一维纳米材料的制备研究现状

2.1 纳米丝、纳米棒的制备

激光烧蚀法制备纳米丝的大部分工作是针对半导体纳米丝进行的。硅是当前微电子技术中的最重要的材料,硅纳米丝作为一维量子线结构,在纳米科学技术和电子器件的研究和应用中有重要的地位。MORALES^[4]首先用波长 532nm 脉冲激光烧蚀 Si-Fe 粉末材料,在 1200 °C 温度条件下,氩气保护,由收集器所收集得到一种褐黄色海绵状物质,透射电镜分析表明,该物质为平均直径几纳米到十几纳米,长度约为几十至上百微米的硅纳米丝,并且每条纳米丝在整条范围内丝径分布均匀,轴向 [111] 生长方向,并且在纳米丝头部有一金属纳米粒子。通过对其形态的分析,认为硅纳米丝的生成是在金属催化作用下经由 VLS (vapour-liquid-solid) 生长模型形成的,并认为可根据欲制备的材料与其它催化组分形成共晶合金的相图配制靶材的混合组分比例,根据共晶温度调整激光蒸发和凝聚条件,就可获得欲制备材料的纳米丝。根据此机理和方法,实验合成了 Ge 纳米丝,并预言用此方法可制成 SiC, GaAs, Bi₂Te₃ 和 BN (实际上 BN 制成了纳米管) 等纳米丝结构。同时, ZHANG 和 LEE^[5,6] 的研究小组用类似的方法,用 248nm KrF 准分子激光高温下烧蚀 Si-Fe (Co, Ni) 混合粉末,得到了相似的结果,但生长方向为 [211] 方向。高分辨率电镜分析表明,该纳米丝由中心部分的硅晶和包覆在外层的非晶 SiO_2 层组成,在硅晶部分含有一定数量的位错和微孪晶^[7,8]。而他们在随后的工作中分别以纯 Si, Si 金属, Si- SiO_2 ^[9], SiO_2 -SiC^[10] 等混合粉末作烧蚀靶, 248nm 激光烧蚀, 比较实验结果发现,以 Si- SiO_2 为靶生成的硅纳米丝的产量比 Si 金属为靶时产量高 30 倍,由此提出了氧化物辅助生长模型。这个生长模型认为在烧蚀过程中,发生了如下的化学反应过程:



式中, s, l, g 分别表示固、液、气态。硅纳米丝的生长是在纳米丝头部液态 SiO 分解作用下形成的,并且使得在纳米丝外层形成了 1 层 SiO_2 ,而在金属催化模型中,

纳米丝外层也有 1 层 SiO_2 ,但那极可能是空气氧化所致。根据该模型,用 Ge- GeO_2 作靶实验成功合成了 Ge 纳米丝,而用 Ge- SiO_2 作靶同时制备成了 Si 和 Ge 纳米丝。对于这两个生长模型,作者认为^[11]两种生长过程都可能制备出纳米丝, Si 金属混合物作靶时,金属催化作用占主要地位,而在氧化物存在时,氧化物辅助生长将占主导地位,相对来说,后者的效率要高一些。由此也许可以考虑将两者有机结合起来高产质地制备质量好的硅纳米丝。

ZHANG 等人^[12]用 248nm 准分子激光在 600 °C ~ 690 °C, 氧气下烧蚀 YBCO 超导体块,产物中在大的粒子上生长出纳米棒,该纳米棒为单晶结构,正方晶系,轴向生长方向为 [001] 方向,纳米棒直径 18nm ~ 96nm,长度可达几个微米,其直径随基体的温度下降而减小,同时长度也缩短。

2.2 纳米管的制备

自 1991 年发现碳纳米管^[1]以来,由于它所具有的独特机械性能和导电特性,人们看到了其在未来电子学中的潜在应用,所以,对碳纳米管进行了深入的研究,包括制备技术、特性、应用等各方面。激光烧蚀法制备碳纳米管的研究工作也进行了很多,所用的激光器和制备方法也不尽相同,最常用的方法是如同制备硅纳米丝的方法^[13,14],即以 532nm 脉冲激光在 1200 °C 的加热炉中,惰性气体保护下烧蚀 C 金属,该方法制备得到的大多是单壁碳纳米管,产率可达 70% 以上,碳纳米管以集束形态存在,透射电镜分析表明,纳米管束直径在 10nm ~ 20nm,长度几百微米,碳纳米管周围附着一些非晶碳和少量的金属催化剂的纳米粒子。DILLON 等人^[14]通过控制脉冲激光的峰值功率、脉冲频率进行了比较实验,研究表明,调节激光参数可以控制制备的单壁碳纳米管直径,激光峰值功率越高,烧蚀时产生的粒子越小,导致产生的碳纳米管越细。由此可见,激光烧蚀法中调节制备参数可以实现对所需制备的纳米材料的控制。对碳纳米管的生成,THESS 等人^[13]提出了“Scooter”模型,在该模型中金属粒子对碳粒子组装成纳米管的过程中起着重要的作用。KOKA I^[2]等人用 1ms ~ 20ms 脉冲宽度的 CO_2 脉冲激光 (10.6 μm) 在无外加加热源的情况下烧蚀 C 金属靶制备得到了单壁碳纳米管,它利用了 10.6 μm 红外激光优良的加热性能提供碳纳米管生成的温度条件。结果表明,碳纳米管的产量和长度都随着脉冲宽度的减小而减小。MUNOZ^[3]等人用连续 CO_2 激光烧蚀 C-Ni/Y 靶,无外加电炉,制成了单壁碳纳米管,同时发现保护气体的种类和气压对形成碳纳米管有影响。KANZOW 等人^[15]用 Nd YAG 激光 (1.06 μm) 烧蚀充有 30kPa 的 C_2H_2 和 Ar 真空炉中的 Ni 靶,气态物质提供碳源,固

态 Ni 靶提供催化金属,制备得到了多壁碳纳米管,该碳纳米管内径 3nm~10nm,外径 10nm~100nm,纳米管端部有些有金属粒子聚集,有些是开口的,根据该方法,他们提出可以用 CO 代替 C₂H₂ 来进行制备。H RAHARA 等人^[16]以 B 作催化剂,532nm 激光在 Ar 气中,500℃~900℃环境下烧蚀 C-B (BN 或 B₄C) 靶,制成了多壁碳纳米管,制备得到的产物中,碳纳米管以 2 层和 3 层为主,内径平均 2.1nm,同时纳米管头部有一纳米粒子,以石墨层结构包裹,其中为 BC_x (0 < x < 0.25)。

纯碳纳米管的实验制备,引起了人们对异质原子纳米管的广泛研究。根据电子结构计算,BN 纳米管具有非常均匀的电子特性,其作为半导体的禁带宽度约为 5.5eV,与 BN 管直径、手性和管壁层数关系不大。COLBERG 等人^[17,18]用 240W 连续 CO₂ 激光 (10.6μm) 烧蚀 h-BN 和 c-BN 材料,制备成了多壁 BN 管,一般具有 3~8 层结构,外径 3nm~15nm,B,N 元素之比为 1.0±0.2。ZHANG 等人^[19]用 532nm 激光进行烧蚀实验制成了 BCN 纳米管,靶为 BN,C,Ni 和 Co 的混合物,加热温度 1000℃~1200℃,保护气体为氮气。烧蚀制成的产物中有多壁 BCN 管、纳米粒子和非晶 B-C-N 相。虽然制备条件与制备单壁碳纳米管相同,但其中并未有单壁 BCN 管的存在。得到的纳米管的层数和化学成分在管轴方向分布很不均匀。相对较细的部分由几层碳纳米管组成,内径 2nm~3nm,外径 4nm~10nm,形态和化学成分相对较均匀,管径较粗的部分有 BCN 管存在,包裹在碳纳米管外层,管内径 2nm~3nm,外径 9nm~20nm,其中 B 元素含量较多,且表面极不平整。

2.3 纳米同轴电缆的制备

同轴纳米电缆是指芯部为半导体或导体的纳米丝,外包敷异质纳米壳体(导体或半导体),外部的壳体和芯部丝是共轴的。由于这类材料所具有的独特性能、丰富的科学内涵、广泛的应用前景以及在未来纳米结构器件中占有的战略地位,因此近年来引起了人们极大的兴趣。ZHANG 等^[20]在 1200℃,氮气保护条件下用 532nm 激光烧蚀制备得到了直径 50nm,长达 50μm 的同轴纳米电缆。实验表明,如果原材料仅使用 BN,C, SiO₂ 的混合粉末,则形成内部为 β-SiC 芯线,外部为非晶 SiO₂ 的单芯线纳米电缆,如果在原材料中加入 Li₃N,则形成另外一种结构的同轴纳米电缆,即芯部为 β-SiC,中间层为非晶 SiO₂,最外层为石墨型结构的 BNC。

3 讨论

准一维纳米材料作为一种量子线,在介观物理和

纳米器件研制方面有着重要的研究价值和应用前景。这与其所具有的优越的机械特性、导电特性和场发射特性等密切相关。它可作为扫描隧道显微镜 (STM) 的针尖、纳米器件和超大集成电路 (VLSIC) 的连线、光导纤维、微电子学方面的微型钻头、复合材料的增强剂和平板显示器的场发射源等。

激光作为一种高能束,烧蚀靶面时能很方便地产生 3000K 以上的高温^[21]而将材料转化为气化粒子。准一维纳米材料的形成需要一定密度的蒸发粒子和一定的高温区域,并且蒸发粒子要在高温区域保留一定的时间,这就需要外加 1 个加热电炉。相对于激光烧蚀法制备纳米粉末,在室温气体环境中就可进行,使得制备准一维纳米材料时的凝聚驱动力相对要大得多,其凝聚驱动力仅由水冷收集器提供,没有与周围气体的热交换过程,这就需要 1 个高效的水冷装置。另外激光烧蚀法制备准一维纳米材料是在一定元素的催化作用下进行的,这些元素主要有 Fe, Co, Ni 和 B 等,利用这些元素特定作用将蒸发粒子按一定方向组装成一维结构,其深入的作用机理还有待深入的研究。

激光作为一种干净的高能束,能很方便地导入到高温、高压及真空等特殊环境中与物质相互作用,不带入其它的杂质,用来制备材料时,相对于化学反应,这一点的优势明显。而相比制备碳纳米管常用的电弧放电法,对大多数材料来说,自身并不导电,不能把它制作作为一个电极,使得该方法受到限制,而如今以电弧放电法能制备的准一维纳米材料也是极少数,而激光烧蚀法就不存在这个问题。事实上,以电弧放电法所能制备的准一维纳米材料大多已经由激光烧蚀法制备成功,同时用激光烧蚀法发现了一些新的纳米结构。另外激光烧蚀法制备的一维纳米材料的各种参数(半径、长度等)与制备的工艺参数有关,所用激光的波长、脉冲能量、脉冲宽度、脉冲频率、加热温度、气压和气流等参数都影响制备的结果,因此,相对于电弧放电法和化学气相反应,激光烧蚀法更容易对准一维纳米材料的制备实现控制,特别是对碳纳米管,控制其直径和螺旋角,可以达到控制其导电性的目的。但激光烧蚀法最大的缺点就在于其效率低以至产量低、设备复杂昂贵,不便于工业化生产。

激光烧蚀法还有许多有待深入研究的领域。目前,对于准一维纳米结构的形成机理还不甚明确,而这对制备和发现新的一维纳米材料至关重要,作者认为这需要将激光烧蚀法和电弧放电法、化学气相沉积法等综合起来研究考虑,找到其共同点,真正发现其生成的机理。而对目前已经能制备的材料,研究激光工艺参数与制备结果的关系,发挥激光烧蚀法相对可控性强的特点,控制纳米材料的直径、长度、螺旋方向及成

分结构等,这些都将影响到纳米材料的导电、发光和场发射等特性。同时适应场发射平板显示需要,可进行定向的一维纳米材料阵列的激光烧蚀法制备研究。并在此基础上找到能大量生产的制备工艺,以便能用于工业化生产。

参 考 文 献

- [1] IJIMA S Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(7): 56~58.
- [2] KOKAIF, TAKAHASHI K, KASUYA D *et al* Synthesis of single-wall carbon nanotubes by millisecond-pulsed CO₂ laser vaporization at room temperature [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 332(5~6): 449~454.
- [3] MUNOZ E, MASER W K, BENITO A M *et al* Gas and pressure effects on the production of single-walled carbon nanotubes by laser ablation [J]. *Carbon*, 2000, 38(10): 1445~1451.
- [4] MORALES A M, LIEBER C M. A laser ablation method for synthesis of crystalline semiconductor nanowires [J]. *Science*, 1998, 279(9): 208~211.
- [5] ZHANG Y F, TANG Y H, WANG N *et al* Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature [J]. *A P L*, 1998, 72(15): 1835~1837.
- [6] YU D P, LEE C S, BELLO I *et al* Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature [J]. *Solid-State Commun*, 1998, 105(6): 403~407.
- [7] WANG N, TANG Y H, ZHANG Y F *et al* Transmission microscopy evidence of the defect structure in Si nanowires synthesized by laser ablation [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 283(5~6): 368~372.
- [8] ZHOU GW, ZHANG Z, BAI ZH G *et al* Transmission electron microscopy study of Si nanowires [J]. *A P L*, 1998, 73(5): 677~679.
- [9] WANG N, ZHANG Y F, TANG Y H *et al* SiO₂-enhanced synthesis of Si nanowires by laser ablation [J]. *A P L*, 1998, 73(26): 3902~3904.
- [10] TANG Y H, ZHANG Y F, PENG H Y *et al* Si nanowires synthesized by laser ablation of mixed SiC and SiO₂ powders [J]. *Chem Phys Lett*, 1999, 314(1~2): 16~20.
- [11] 吴旭峰, 凌一鸣. 激光烧蚀法制备半导体纳米丝的研究进展 [J]. *激光与红外*, 2002, 32(2): 67~69.
- [12] ZHANG Y F, TANG Y H, DUAN X F *et al* Yttrium-barium-copper-oxygen nanotubes synthesized by laser ablation [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 323(1~2): 180~184.
- [13] THESS A, LEE R, NIKOLAIEV P *et al* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. *Science*, 1996, 273(52~74): 483~487.
- [14] DILLON A C, PARILLA P A, ALLEMAN J L *et al* Controlling single-wall nanotube diameter with variation in laser power [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 316(1~2): 13~18.
- [15] KANZOW H, SCHMALZ A, DING A. Laser-assisted production of multi-walled carbon nanotubes from acetylene [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 295(5~6): 525~530.
- [16] HIRAHARA K, SUENAGA K, BANDOW S *et al* Boron-catalyzed multi-walled carbon nanotube growth with the reduced number of layers by laser ablation [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 324(1~3): 224~230.
- [17] GOLBERG D, BANDO Y, EREMETS M *et al* Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation [J]. *Chem Phys Lett*, 1997, 279(3~4): 191~196.
- [18] GOLBERG D, BANDO Y, EREMETS M *et al* Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure [J]. *A P L*, 1996, 69(14): 2045~2047.
- [19] ZHANG Y, GU H, SUENAGA K *et al* Heterogeneous of B-C-N nanotubes by laser ablation [J]. *Chem Phys Lett*, 1997, 279(5~6): 264~269.
- [20] ZHANG Y, SUENAGA K, COLLIEX C *et al* Coaxial nanocable: silicon carbon and silicon oxide sheathed with boron nitride and carbon [J]. *Science*, 1998, 281(53~79): 973~975.
- [21] AREPALLI S, NIKOLAIEV P, HOLMES W *et al* Diagnostics of laser-produced plume under carbon nanotube growth conditions [J]. *Appl Phys*, 2000, 4(2): 125~133.

(上接第 574 页)

排队等候交换的数据包被设置较大的延时量的可能性较大,即有更多的数据包被赋予较大的延时值。而非共享式只需较小的延时范围(仿真中为 0~24D)即可达到要求。所以,在共享式 FDLs 中,突发数据包被延时的值大于在非共享式中的情况。因此,由共享式 FDL 所导致的延时的平均水平高于非共享式 FDL 结构,这点从仿真的结果得到了验证。

4 结 论

从仿真的结果可以看出,非共享式的 FDLs 结构在丢包率和延时水平这两方面的交换性能都优于共享式的 FDLs 结构。在 4×8 交换节点中,负载大于 0.5 时,每个非共享式 FDLs 只需 24D 即可达到较低的丢包率(小于 10⁻⁶)和较小的时延(小于 10⁻⁴ s)。在 8×16 交换节点中,负载大于 0.4 时,即使为每个共享式 FDLs 配置了 0~320D 的大延时值,依然不能达到较低的丢包率(大于 0.025)。除此之外,从控制的角度来

看,每个非共享式 FDLs 的出端间的冲突也弱于同等情况下的共享式结构,其控制上的复杂程度低于共享式的。另外,与文献 [2] 中的交换节点方案比较,文献 [2] 中的共享传输型还需配置一预延迟单元,其成本较高。因此,综合各方面的因素来看,非共享式的 FDL 结构是设计 OBS 交换核心节点的优先选择。

参 考 文 献

- [1] YOO M, QIAO Ch, D K II S QoS performance of optical burst switching in IP-over-WDM networks [J]. *IEEE J Select Areas in Commun*, 2000, 18(10): 2062~2071.
- [2] 黄安鹏, 谢麟振. 基于同波长光纤延迟线集光突发交换结构及其性能分析 [J]. *通信学报*, 2003, 24(12): 21~31.
- [3] 池 灏, 赵焕东, 曾庆济 *et al* 光突发交换的交换控制策略和光缓存配置 [J]. *光子学报*, 2003, 32(2): 129~132.
- [4] 张劲松, 曹明翠, 罗风光 *et al* 定长光突发下的 FDL 缓存和调度 [J]. *激光技术*, 2005, 29(2): 153~155.
- [5] 陆传赓. 排队论 [M]. 北京: 北京邮电学院出版社, 1994. 100~104.
- [6] CALLEGATI F. Optical buffers for variable length packets [J]. *IEEE Commun Lett*, 2000, 4(9): 292~294.