

# 激光烧蚀掺杂氧化硅气凝胶产生 SiO<sub>2</sub> 团簇的实验研究\*

赵 利 沈 军\*\* 张荣君 王 珏\*\* 李郁芬

(复旦大学物理系, 上海 200433; \*\*同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

**提要** 利用飞行时间质谱方法,研究了多种掺杂氧化硅气凝胶在激光作用下在负离子通道中的团簇形成特性,测得几个主要的 SiO<sub>2</sub> 团簇系列,讨论了掺杂物在激光能量吸收及传输与团簇产生机理中的重要作用。

**关键词** 激光烧蚀,掺杂气凝胶,团簇产生

近年来,人们对团簇科学进行了广泛的研究,激光烧蚀<sup>[1]</sup>、激光蒸发超声膨胀<sup>[2,3]</sup>等实验新技术的快速发展,大大推动了团簇研究的进程。人们对金属、非金属及半导体材料的团簇已经进行了大量研究。气凝胶是一种新型的具有奇特热、电及光学特性的纳米多孔材料<sup>[4~6]</sup>,它的开放的微孔结构、极高的孔隙率和巨大的表面积使其成为制备复合材料的理想原料<sup>[7,8]</sup>,气凝胶的有趣特性及其在许多领域显示出的广阔应用前景正吸引着越来越多的物理学家、化学家和材料科学家,目前的研究主要集中在与其低密度相关联的热学、声学、光学、电学及结构性质<sup>[9~11]</sup>,然而,用气凝胶产生团簇的研究,迄今还未见报道。

本文采用飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometry,简称 TOFMS)实验技术,对多种掺杂氧化硅气凝胶在激光烧蚀下形成团簇的行为进行研究,发现了非常有趣的团簇形成特性,并测得了丰富的二氧化硅团簇系列。

## 1 实 验

实验所用的掺杂氧化硅气凝胶样品包括“掺碳”、掺若丹明 6G(Rh6G)、掺富勒烯 C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>及掺碳微粒等多种。样品系同济大学波耳固体物理研究所制备。

### 1.1 样品的制备

高孔隙率的氧化硅气凝胶是由溶胶-凝胶法结合超临界干燥工艺制得,正硅酸乙酯(TEOS)与水和乙醇以适当比例混合制得二氧化硅气凝胶,采用液态 CO<sub>2</sub> 作为干燥介质,从而能较好地保持凝胶态的网状结构,所得到的氧化硅气凝胶的孔隙率可达 90%以上,其孔洞尺寸在纳米范围(约 1~100 nm),密度可根据需要控制在 3~500 kg/m<sup>3</sup><sup>[12]</sup>。氧化硅气凝胶的结

\* 国家自然科学基金和上海市博士后基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 12 月 20 日; 收到修改稿日期: 1996 年 3 月 18 日

构已用许多实验技术表征过,如 $^{29}\text{Si}$ -NMR 测量揭示了在氧化硅气凝胶中存在多种 $(\text{RO})_n\text{Si}(\text{OSi}=\text{O})_m$  ( $n = 4, 3, 2, 1, 0$ ;  $m = 4 - n$ ;  $\text{R} = \text{H}$  或烷基)结构单元,该结构中,一般是一个氧原子连接两个硅原子,而一个硅原子则连接四个氧原子形成四面体结构,如图 1 所示<sup>[13]</sup>。

在制备“掺碳”氧化硅气凝胶的过程中,碳的导入是通过流入氧化硅气凝胶的碳氢化合物的高温热解来实现的<sup>[9]</sup>;二甲苯随载带气体 Ar 通过放置于石英反应器内加热到一定温度的氧化硅气凝胶颗粒,在氧化硅气凝胶的网络结构上就沉积了碳的薄膜,称之为“掺碳”氧化硅气凝胶。经过掺杂过程,气凝胶样品的重量增加约 10%。

掺 Rh6G 氧化硅气凝胶的制备过程类似于不掺杂的氧化硅气凝胶,仅仅是用一定摩尔浓度的 Rh6G 乙醇溶液代替纯的乙醇,掺杂物 Rh6G 吸附于氧化硅网络结构的表面而形成均匀的染料薄层。因在超临界干燥过程中,很多 Rh6G 被洗掉,样品中 Rh6G 的最终含量远少于 5% (重量)。

掺富勒烯氧化硅气凝胶样品的制备在我们以前的工作中已有详细描述<sup>[10]</sup>。正硅酸乙酯、水、乙醇、 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$  以适当的摩尔比相混合,加入适量盐酸以保持混合液的 pH 值在 5 左右,然后运用超声振荡技术使其混合均匀,在 60 °C 下约经 40 h 生成凝胶,老化数日后进行超临界干燥以保持其纳米网络结构不受破坏。在掺碳微粒氧化硅气凝胶样品的制备中,将碳微粒(尺寸约 1  $\mu\text{m}$ )放入正硅酸乙酯、水、乙醇的混合液中,然后用同样工艺处理,碳微粒进入气凝胶的网络中。样品中碳粒含量约占样品重量的 5%。

## 1.2 实验装置

我们自制的 TOF 装置已在另文中有详尽描述<sup>[14,15]</sup>,这里不再赘述,需要指出的是本文采用的是“垂直入射法”,即样品不是直接放在抽取区的推斥电极上,而是放置于抽取区下端约 10 cm 处,波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光束经焦距为 20 cm 的透镜聚焦后,垂直入射到样品上。激光烧蚀产生的离子通过一个孔径约 2 mm 的束阑后,膨胀进入抽取区,立即被电压为 -100 V (悬浮在加速电压之上)的推斥电场和电压为 -1200 V 的加速电场双场推出,再经过一段零场飞行后,被双微通道板探测器接收,微通道板接收的信号经前置放大器放大后由 20M 瞬态记录仪记录,并在计算机中储存和处理。

本文所给出的每个 TOF MS 图都是激光照射至少 40 次的平均结果。

## 2 实验结果

### 2.1 掺碳与掺 Rh6G 氧化硅气凝胶的 TOF MS

图 2 是在波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光作用下,当激光能流为 700  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,所得出的典型的掺碳样品的负离子 TOF MS 图。在 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  到 800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  之间改变激光的能流,我们得到相似的质谱,但是,当激光能流增大到超过 1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,样品被激光打碎而无法得到较理想的质谱图。

从对图 2 的分析中可得三个主要的团簇系列,系列内部谱峰之间具有相同的 60 amu 质

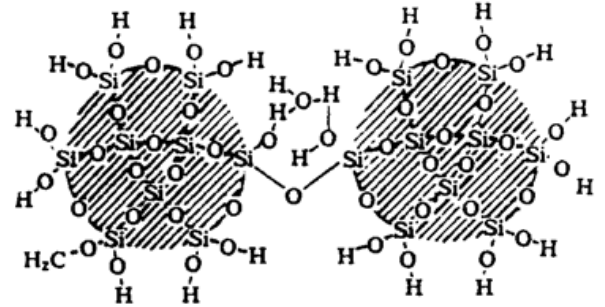


Fig. 1 Schematic structure of silica aerogel

量间隔,这个质量间隔正好对应于  $\text{SiO}_2$  的质量数,表明这三个系列都以  $\text{SiO}_2$  为生长基元。两个较强的系列可分别定为  $(\text{SiO}_2)_n^-$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) 和  $(\text{SiO}_2)_n\text{O}^-$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) 或相应含 H 的  $(\text{SiO}_2)_n\text{H}^-$  和  $(\text{SiO}_2)_n\text{OH}^-$ 。但是,由于受到设备分辨率的限制,我们不能确定在这些系列中是否确实有 H 原子存在。 $(\text{SiO}_2)_n\text{OH}^-$  系列的强度高于  $(\text{SiO}_2)_n\text{H}^-$  系列,这可能由于氧化硅气凝胶中含有丰富的  $\text{OH}^-$  原子团的缘故。

由于缺少必要的信息,确定第三个系列非常困难。仅仅基于质量定标只能提出一些可能性。 $(\text{SiO}_2)_n\text{O}_2\text{H}_x^-$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) 是一种可能的标识。这第三系列不寻常的强度分布也是值得注意的,这些都需要作更进一步的研究。

图 2 中的插图是在相同实验条件下,从石墨样品中所得的碳团簇 TOF MS 图,很显然,“掺碳”氧化硅气凝胶的 TOF MS 表明仅仅从主体材料中产生了团簇,而掺入的碳没能产生团簇。

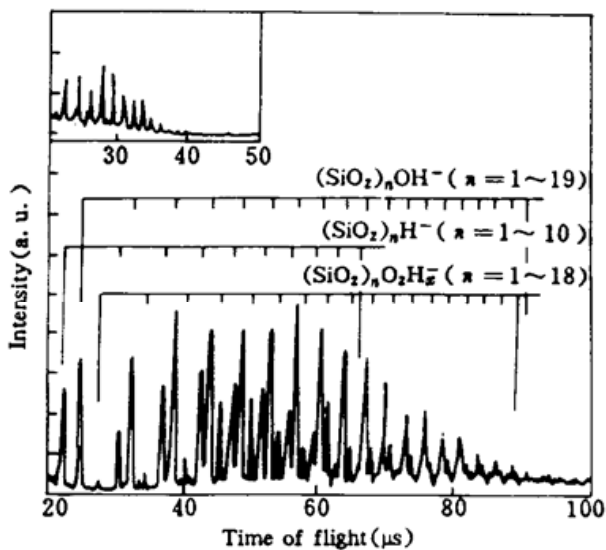


Fig2 Time-of-flight negative-ion mass spectrum produced by 308 nm laser desorption of carbon doped silica aerogel

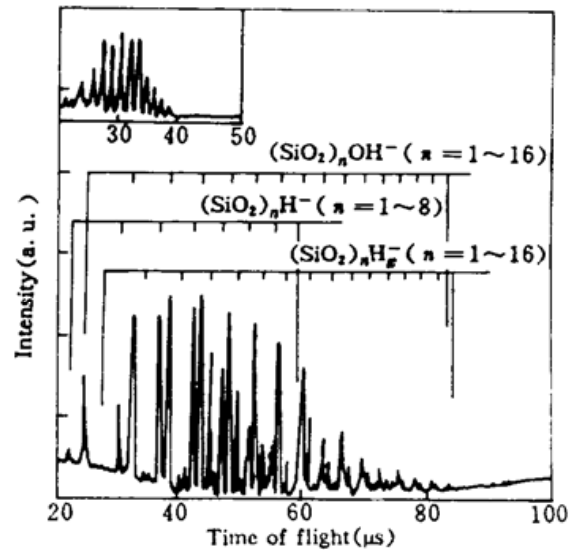


Fig. 3 The time-of-flight negative-ion mass spectrum produced by 308 nm laser desorption of Rhodamine 6G doped silica aerogel

图 3 是掺 Rh6G 氧化硅气凝胶在波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光作用下所得的 TOF MS 图,它与图 2 中的掺碳样品的质谱图极为相近。图 3 中的插图是在相同实验条件下,从 Rh6G 样品中所得到的碳团簇的 TOF MS 图,与“掺碳”氧化硅气凝胶类似,图 3 也说明了仅仅从主体材料中产生了团簇。

我们采用  $1.06 \mu\text{m}$  的 Nd:YAG 激光对“掺碳”氧化硅气凝胶进行了进一步的研究。图 4 为在  $70 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  激光作用下所得的负离子质谱。可以看出,在波长为  $1.06 \mu\text{m}$  的 Nd:YAG 激光作用下, $\text{SiO}_2$  仍是其产生团簇的主要生长基元,在图 4 中与图 2、图 3 中相同的三个主要团簇系列峰仍具有较高的丰度,此外出现了两个新的系列峰,根据定标分析,该两个系列分别对应  $(\text{SiO}_2)_n\text{Si}^-$  与  $(\text{SiO}_2)_n\text{SiO}^-$ ,或相应含 H 的  $(\text{SiO}_2)_n\text{SiH}^-$  与  $(\text{SiO}_2)_n\text{SiOH}^-$ ,当然,我们不排除另外的可能性,这还需要更进一步深入研究。

## 2.2 掺富勒烯氧化硅气凝胶与掺碳微粒氧化硅气凝胶的 TOF MS

在以上样品中我们测得了丰富的含  $(\text{SiO}_2)_n$  的团簇系列,有趣的是对另一些掺杂样品,如掺富勒烯及掺碳微粒氧化硅气凝胶样品的实验,我们得到了很不同的结果。

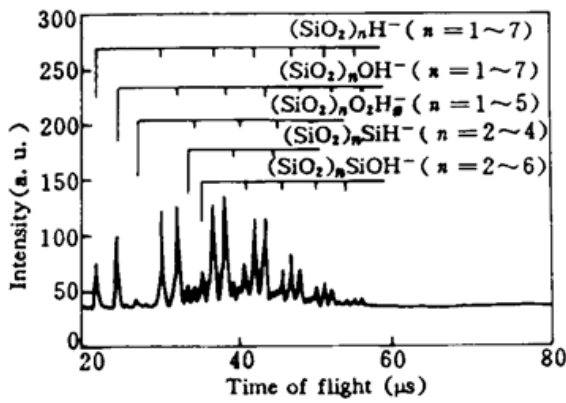


Fig. 4 Time-of-flight negative ion mass spectrum of carbon doped silica aerogel by 1.06  $\mu\text{m}$  laser ablation

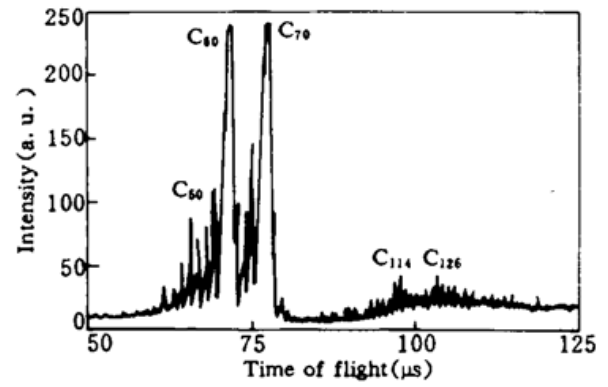


Fig. 5 Laser-desorption negative-ion mass spectrum of  $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$  doped silica aerogel

在以前的掺富勒烯  $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$  氧化硅气凝胶的发光研究中,我们用激光脱附-飞行时间质谱对样品进行表征,图 5 为所得的质谱,谱图中除了  $\text{C}_{60}$  和  $\text{C}_{70}$  的信号外,我们还观察到富勒烯的解离和融合,但是却没能象前述两种样品那样得到主体材料氧化硅产生的团簇信息。

另外,我们还研究了一些掺碳微粒的氧化硅气凝胶样品,得到的 TOF MS(本文没有给出)中也仅在低的质量区域有一些碳团簇产生,同样没有观察到主体材料产生的团簇。

这些实验结果表明,不同掺杂的氧化硅气凝胶样品,在激光烧蚀下表现出很不相同的特性,这取决于掺杂条件,在某些情况下,观察到的是主体材料产生的团簇,而在另外一些情况下只能得到掺杂物给出的信号,有时还能观察到从掺杂物产生的团簇。

综上所述,关于气相氧化硅团簇的研究报道很少,更未见到有关从氧化硅气凝胶产生二氧化硅团簇的报道。我们在实验中,对纯氧化硅气凝胶也进行了测试分析,但未探测到产生的团簇信号。其主要原因是,纯氧化硅气凝胶是一种近乎透明的固体样品,其密度和强度都很低,并且对 308 nm 激光的透过率很高,以 308 nm 激光烧蚀时,难以获得大量主体材料的蒸发。从以上实验结果的分析中,我们认为“掺碳”与掺 Rh6G 氧化硅气凝胶之所以能产生  $\text{SiO}_2$  团簇,是因为样品中的掺杂物能有效地提高样品对激光的吸收,而且,掺杂物所吸收的激光能量又能被有效地传递给主体材料,从而蒸发足够的主体材料,使之产生团簇。正如本文样品制备部分所述,在“掺碳”与掺 Rh6G 氧化硅气凝胶中,碳与 Rh6G 染料分别均匀地分布于氧化硅网络结构的表面,形成碳与 Rh6G 的薄膜,这种状态既有利于掺杂物吸收激光能量,也有利于激光能量从掺杂物到主体材料的有效传递。在我们的实验中,以上两种样品未观测到相应碳团簇的质谱峰,分析其可能原因为团簇的产生要有一定的条件,而这两种样品的结构、掺杂量及实验中激光的能量、聚焦条件等使得产生的激光等离子体中不满足利于 C 团簇生长的条件。与此相反,在掺富勒烯氧化硅气凝胶与掺碳微粒氧化硅气凝胶中,由于掺杂物并非均匀分布于氧化硅网络结构的表面,而是以小聚集体的形式弥散于网络结构的孔中,这样就只有利于掺杂物自身的蒸发而不能有效地将吸收的激光能量传递给主体网络。这说明掺杂气凝胶的结构,特别是掺杂物在主材料网络结构中的分布状态,在掺杂样品的团簇产生过程中起着重要作用。

如图 2、图 3、图 4 中的团簇系列所示,在产生的团簇系列中, $\text{SiO}_2$  充当了结构基元的角色。实验上这只是表明硅原子数和氧原子数之比 1:2,符合形成较稳定的氧化硅团簇的条件,这与氧化硅气凝胶中 Si 和 O 的成键特性是一致的。当然我们还需要更进一步地从实验和理论上去探寻  $\text{SiO}_2$  团簇的结构和它们从源材料中形成的机理。

气凝胶代表了一类新型的团簇源材料, 而通过掺杂条件的变化可导致增强和改变在激光烧蚀下的团簇形成特性。本文在此报道的实验提供了产生氧化硅团簇的新材料。

致谢 唐孝威、陈玲燕教授对本工作给予了非常有价值的建议与讨论, 在此表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- 1 P. Pradel, P. Monchicourt, J. J. Laucagne *et al.*. Carbon cluster ion formation in a direct laser vaporization source. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 158 : 412~416
- 2 T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers *et al.*. Laser production of supersonic metal cluster beams. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74 : 6511~6512
- 3 V. E. Bondybey, J. H. English. Laser induced fluorescence of clusters produced by laser vaporization; Gas phase spectrum of Pb<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74 : 6978~6979
- 4 王 珏, 周 斌, 吴卫东 等. 硅气凝胶材料的研究进展. *功能材料*, 1995, 26(1) : 15~19
- 5 R. W. Pekala, F. M. Kong. A synthetic route to organic aerogels—mechanism, structure, and properties. *Revue de Physique Appliquee Suppl.*, 1989, 24 : 33~40
- 6 S. J. Teicher, Aerogels, Ed. J. Fricke. Berlin; Spring Verlag, 1986. 22.31
- 7 沈 军, 王 珏, 吴 翔. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料. *材料科学与工程*, 1994, 12(3) : 1~5
- 8 C. J. Brinker, G. W. Scherer. Sol-gel science. New York; Academic, 1990. 57
- 9 W. Cao, A. J. Hunt. Photoluminescence of chemically vapor deposited Si on silica aerogel. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64 : 2376~2378
- 10 Lei Zhu, Yufen Li, Jue Wang *et al.*. Intense visible light emission from fullerene-doped silica aerogel. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77 : 2801~2803
- 11 X. Lu, M. C. Arduini-Schuster, J. Kuhn *et al.*. Thermal conductivity of monolithic organic aerogels. *Science*, 1992, 255 : 971~972
- 12 沈 军, 王 珏, 周 斌. 氧化硅气凝胶的超临界制备及纳米结构. *物理*, 1995, 24 : 299~303
- 13 沈 军, 王 珏, 周 斌 等. 溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶及其特性研究. *无机材料学报*, (待发表)
- 14 Zhu Lei, Wang Shenyi, Wang Peinan *et al.*. A novel metal and nonmetal cluster source produced by laser ablation. *Chin. Phys. Lett.*, 1992, 9 : 670~672
- 15 Lei Zhu, Shenyi Wang, Jianzhong Lu *et al.*. Observation of chemical fusion reactions of fullerenes in the negative-ion channel. *Phys. Rev. A*, 1994, 49 : 3096~3099

## Experimental Research on SiO<sub>2</sub> Cluster Generation from Doped Silica Aerogel by Laser Ablation

Zhao Li Shen Jun\* Zhang Rongjun Wang Jue\* Li Yufen

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433;

Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

**Abstract** The cluster generation characteristics of some doped silica aerogels were investigated under laser ablation in the negative ion channel by the time-of-flight mass spectrometry. Several silica cluster sequences have been formed from the carbon and Rh6G coated silica aerogel samples, but no clusters formed from the dopants could be detected. In contrast, for fullerene-doped silica aerogel only information from fullerene dopant was obtained, no silica clusters were detected. The structures of the doped silica aerogels play key roles in the laser energy transfer and cluster formation processes.

**Key words** laser ablation, doped silica aerogels, cluster generation