

1064 nm 光纤激光辐照多壁碳纳米管的连接与破坏作用的研究

苏全双 陈继民 刘富荣

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 多壁碳纳米管经由 1064 nm 波长光纤激光辐照后,通过扫描电镜(SEM)观测发现连接现象。SEM 图像清晰展示了在相互搭接的两多壁碳纳米管之间出现熔化-重熔的现象,两个或多个多壁碳纳米管融合在一起,且管壁完整光滑没有破坏迹象。通过透射电镜(TEM)表征发现在连接处有新的石墨片层生成。发现在一定功率密度的情况下,随着激光辐照时间增加,多壁碳纳米管呈现出熔化连接至破坏的趋势。

关键词 光纤光学; 微纳连接; 多壁碳纳米管; 扫描电镜; 透射电镜

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201340.s103006

Research on Connection and Destruction Effect of Multi Walled Carbon Nanotubes by 1064 nm Fiber Laser Irradiation

Su Quanshuang Chen Jimin Liu Furong

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract After the multiwall carbon nanotubes are irradiated by a 1064 nm wavelength fiber laser, connection phenomenon is found by scanning electron microscope (SEM) observation. The SEM images clearly demonstrate the melting and solidified phenomenon between the two overlapping multi walled carbon nanotubes. Two or more multi wall carbon nanotube fuse together, and the tube wall is smooth and complete without any sign of damage. Through the transmission electron microscopy (TEM), the new graphite layers are found in the connection. Besides, It is found that in the case of a certain power density, as the laser irradiation time increases, the present multi-walled carbon nanotubes show the trend of melting connecting to destruction.

Key words fiber optics; nano joining; multiwall carbon nanotube; scanning electron microscope; transmission electron microscopy

OCIS codes 180.5810; 160.4236; 310.6628

1 引言

从 1991 年碳纳米管被日本 NEC 公司的科学家饭岛博士首次发现至今,碳纳米管由于其优秀的化学、机械、电子、物理性能及场效应特性^[1-4]已经受到越来越多的关注。如今碳纳米管已经被开发出许多非凡的应用,特别在纳米量级的应用中更是如此。例如利用单壁碳纳米管制作波长可切换的被动锁模光纤激光器^[5]。或者将碳纳米管与金属纳米粒子结

合的表面增强拉曼检测技术^[6],抑或碳纳米管场效应晶体管^[7]和量子导线^[8]等等。无论是碳纳米管同其他物质相连还是碳纳米管间的连接,所有这些应用的基础就是将碳纳米管连接起来。如今有很多连接碳纳米管的方法被研究出来,例如焊接、熔接和粘接^[9]。日本 Hirayama 等^[10]将搭接在一起的碳纳米管通电,利用碳纳米管产生的电阻热将搭接的两碳纳米管连接在一起。Banhart 博士及其研究小组^[11]

收稿日期: 2013-06-07; **收到修改稿日期:** 2013-10-20

基金项目: 北京教育委员会提供的基金(KZ200910005006)

作者简介: 苏全双(1986—),男,硕士研究生,主要从事激光微纳加工方面的研究。E-mail: sqsh86@sina.com

导师简介: 陈继民(1965—),男,博士,教授,主要从事激光先进制造、激光微纳加工等方面的研究。

E-mail: jimin@bjut.edu.cn(通信联系人)

利用电子束诱导沉积(EBID)的方法使非晶态碳沉积在搭接的两个碳纳米管处,使其连接。Wu 等^[9]开发出名为“纳米钎焊”的技术,利用特殊的合金钎料在真空中将碳纳米管束连接在一起。清华大学的 Zhang 等^[12]曾用波长为 10.6 μm 的 CO₂ 激光辐照碳纳米管,在被辐照后的碳纳米管外部出现一层非晶态碳层,这层非晶态碳将相互搭接的碳纳米管包裹起来,形成了类似钎焊的连接效果。以上这些技术都是基于复杂昂贵的设备与精确的定位技术才能实现。而本文通过光纤激光辐照多壁碳纳米管(MWCNT)发现的连接现象,有望为碳纳米管连接提供一种简单经济实用的新方法。

2 实验过程

实验使用直径为 60~70 nm 的多壁碳纳米管^[13]。由于碳纳米管直径很小,所以表面能非常高,导致碳纳米管在宏观状态下非常容易团聚。所以在样品准备前需要用分散液对其分散。待其分散均匀后分散液滴至基板,静置风干。实验使用 1064 nm 连续光纤激光器对碳纳米管进行离焦辐照,光斑功率密度为 57.93 W/cm²。将样品放在密封箱内,氮气做保护气。辐照时间分别为 3 s 和 6 s。实验装置如图 1 所示。

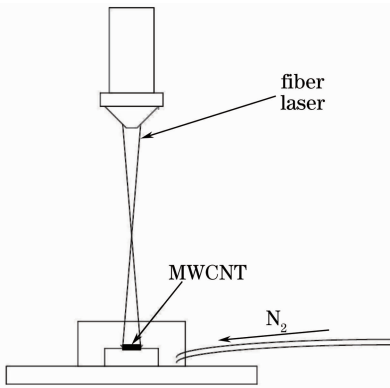


图 1 光纤激光辐照多壁碳纳米管装置图

Fig. 1 Setup of MWCNT irradiated by fiber laser

3 结果和讨论

图 2 是原始未经激光辐照样品的扫描电镜(SEM)图像,用于和辐照后的样品图像进行比较。从图中可以清晰地看到碳纳米管的管状结构,且直径为 60~70 nm。在两多壁碳纳米管搭接处,图像清晰锐利,可以明确区分出两个多壁碳纳米管。管壁完整没有任何破坏痕迹。由于管壁很薄,可以透过处在上方的多壁碳纳米管看到下方的碳纳米管轮

廓。图 3 是激光辐照时间为 3 s 的多壁碳纳米管 SEM 图像。可以清晰地看到多壁碳纳米管连接在一起(图 3 中箭头处)。在两多壁碳纳米管搭接处有明显的熔化-重凝现象。由于熔化的作用,搭接处的部分出现明显的弧度,且管壁光滑完整。当辐照时间从 3 s 提升到 6 s,多壁碳纳米管呈现被破坏的迹象,如图 4 所示。一些碳纳米管的长度严重下降,由原始样品的数微米长下降至 50~60 nm,且有些熔化在一起。长度未改变的碳纳米管管壁变得粗糙出现孔洞,有的甚至暴露出内部的管状结构(图 4 箭头处)。这种连接与破坏现象可能是由于表面等离子体基元谐振的作用导致的。当激光辐照样品,除去碳纳米管对 1064 nm 波长激光能量的吸收使得样品整体温度上升外,在两多壁碳纳米管搭接处可能产生表面等离子体基元谐振。由于该谐振产生的局部高温^[14],搭接处的多壁碳纳米管温度要高于整体温度,管壁开始融化在一起,碳纳米管的其他部分由于没有搭接在一起,所以不会产生表面等离子体基元谐振,故不会熔化。同样原因可以发现,在辐照时间 6 s 时,由于激光能量的沉积,温度进一步上升,碳纳米管整体出现破坏现象,但是由于在样品搭接处的表面等离子体基元谐振的作用,处于搭接位置的碳纳米管的破坏现象最为严重,已经暴露出其管状结构。

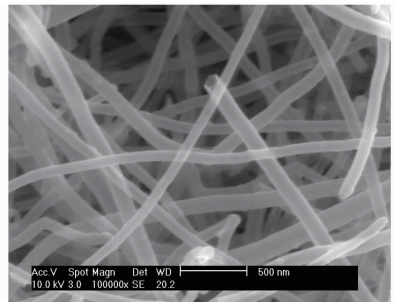


图 2 原始样品的 SEM 图像

Fig. 2 SEM micrograph of original sample

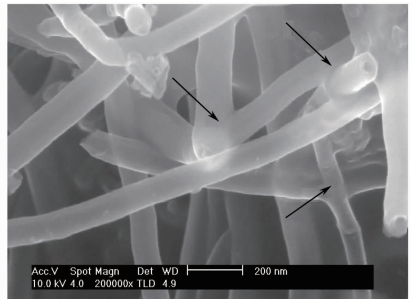


图 3 辐照时间 3 s 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM micrograph with exposure time of 3 s

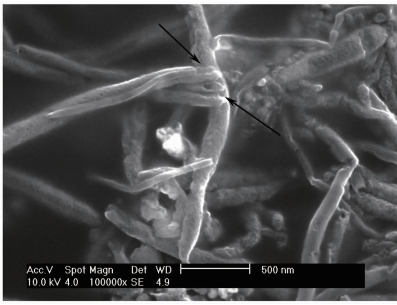


图4 辐照时间 6 s 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM micrographs with exposure time of 6 s

在以往的研究中,当增加激光功率密度,碳纳米管会转变为小型碳分子团(碳纳米葱)^[15](长度为 20~30 nm 的多层碳纳米结构)。张继红等^[16]曾尝试使用 CO₂ 激光器在 45 号钢表面辐照多壁碳纳米管,发现多壁碳纳米管有由碳纳米管转变为碳纳米葱进而转变到金刚石的趋势。以上实验均说明一个现象,就是随着输入能量密度的升高,多壁碳纳米管会从碳纳米管这种有着典型的大长径比结构转变为小长径比结构并且最终变为金刚石结构。Heimann 等^[17]将被证实的或者理论上可能存在的碳的同素异形体按照不同的碳键组成进行分类,最终制成一个类“三元相图”。在这个“相图”中,随着温度和压力的上升,石墨将会按照碳纳米管、C₇₀、C₆₀、富勒烯的顺序最终转变为金刚石。随着激光输入能量的提高,样品所在的区域温度将会上升。当温度上升至 3000 K 时,大型碳分子中的碳原子由于吸收能量,导致自身能量升高碳键无法束缚,最终逃逸。而逃逸的碳原子在能量降低后又与其他游离的碳原子结合,形成小型碳分子^[18]。在本实验中,样品连接后,由于表面等离子体基元谐振的作用以及激光能量持续输入,使得温度上升,多壁碳纳米管的大型碳分子团无法承受外界的输入能量导致碳原子逃逸开始崩坏,并且逃逸的碳原子最终形成碳纳米葱。

为了进一步证实多壁碳纳米管经激光辐照后的连接现象,对辐照时间 3 s 的样品进行 TEM 表征。如图 5 所示,图 5(b)是图 5(a)的原位高分辨图像。从图 5(a)中可以清晰地看到未经激光辐照的两碳纳米管,相搭接处图像清晰锐利。而从图 5(b)中可以很直观地看到两碳纳米管各自的石墨片层相互交叉搭在一起,重合部分的石墨片层呈“井”字形。图 6 是经过激光辐照 3 s 的样品 TEM 图像,图 6(b)是图 6(a)的原位高分辨图像。从图 6(a)中可以清晰地看到经激光辐照 3 s 后的两碳纳米管。相搭接处有熔化连接的弧度出现。而从图 6(b)中可以很直

观地看到在连接的位置(上文中提到的出现弧度的位置)有新的石墨片层生成,并将两碳纳米管连接起来,新生成的石墨片层数量为 2~3 层。与图 5(b)的“井”字形形成鲜明对比。

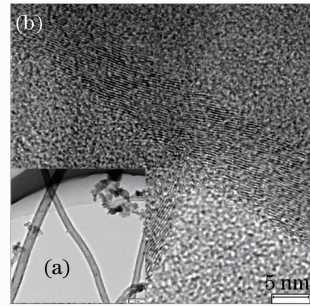


图5 未辐照样品的 TEM 图像

Fig. 5 TEM micrograph of original sample

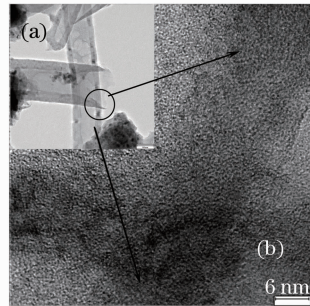


图6 样品辐照 3 s 的 TEM 图像

Fig. 6 TEM micrograph with exposure time of 3 s

4 结 论

实验中,尝试使用波长为 1064 nm 的光纤激光对多壁碳纳米管进行辐照,并且通过 SEM 与 TEM 观测到样品的连接与破坏现象。结果表明:通过 1064 nm 光纤激光辐照可以使多壁碳纳米管连接,但是连接性能有待进一步测定。随着辐照时间的增加,多壁碳纳米管呈现出崩坏倾向。实验中激光能量密度 57.93 W/cm²,辐照时间 3 s 为获得连接的最佳参数。

参 考 文 献

- 1 P G Collins, A Zettl, H Bando. Nanotube nanodevice [J]. Science, 1997, 278(5335): 100-102.
 - 2 M S Dresselhaus. Nanotechnology: New tricks with nanotubes [J]. Nature, 1998, 391(6662): 19-20.
 - 3 M F Yu, O Lourie, M J Dyer. Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load [J]. Science, 2000, 287(5453): 637-640.
 - 4 Qu Zunshi, Ma Baomin, Liu Jie. Research on pulse laser characteristics for 2 μm Tm:YAP laser based on carbon nanotube absorber [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(11): 1102009.
- 曲遵世, 马宝民, 刘杰. 基于碳纳米管的 Tm:YAP 2 μm 脉冲激光特性实验研究 [J]. 中国激光, 2011, 38(11): 1102009.

- 5 Zhu Pan, Sang Mei, Gao Yang, *et al.*. Wavelength switchable passive mode-locking fiber laser based on single-wall carbon nanotube[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0202005.
朱攀, 桑梅, 高杨, 等. 基于单壁碳纳米管的波长可切换被动锁模光纤激光器[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0202005.
- 6 Zhang Jie, Chen Yulin, Zhu Yong. Raman spectrum of carbon nanotubes coated by Au nano particles film[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(11): 1115001.
张洁, 陈俞霖, 朱永. 碳纳米管和金属纳米粒子复合结构的拉曼光谱特性[J]. 中国激光, 2012, 39(11): 1115001.
- 7 Dai H J. Carbon nanotubes: opportunities and challenges[J]. Surf Sci, 2002, 500: 218–241.
- 8 Tans S J, Devoret M H, Dai H J, *et al.*. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires [J]. Nature, 1997, 386 (6624): 474–477.
- 9 Wei Wu, Anming Hu, Xiaogang Li. Vacuum brazing of carbon nanotube bundles[J]. Materials Letters, 2008, 62(30): 4486–4488.
- 10 Hirayama H, Kawamoto Y, Ohshima Y, *et al.*. Nanospot welding of carbon nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(8): 1169–1171.
- 11 M S Wang, J Y Wang, Q Chen, *et al.*. Fabrication and electrical and mechanical properties of carbon nanotube interconnections [J]. Adv Funct Mater, 2005, 15(11): 1825–1831.
- 12 Zhang Y, Gong T, Jia Y, *et al.*. Tailoring the intrinsic metallic states of double-walled nanotube films by self-soldered laser welding[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(23): 233109.
- 13 M Jose-Yacaman, M Miki-Yoshida, L Rendon, *et al.*. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(2): 202–204.
- 14 Huiyu Liu, Dong Chen, Linlin Li, *et al.*. Multifunctional gold nanoshells on silica nanorattles: a platform for the combination of photothermal therapy and chemotherapy with low systemic toxicity[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 891–895.
- 15 Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation[J]. Nature, 1992, 359: 707–709.
- 16 Jihong Zhang. Study on Fullerenes and Their Behavior under Laser Irradiation[D]. Beijing: Tsinghua University, 1997. 54–70.
张继红. 富勒碳及其在激光辐照下的行为研究[D]. 北京: 清华大学, 1997. 54–70.
- 17 Heimann R B, Evsyukov S E, Koga Y. Carbon allotropes; a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization[J]. Carbon, 1997, 35(10-11): 1654–1658.
- 18 Huiming Chen. Carbon Nanotubes Synthesis, Microstructure, Properties and Applications [M]. Beijing : Chemical Industry Press, 2002. 11–32.

栏目编辑: 宋梅梅