

# 激光辐照纳米石墨转变产物的显微形貌和结晶度

骆芳<sup>1,2,3</sup> 王为彬<sup>2,3</sup> 陆潇晓<sup>2,3</sup> 姚建华<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>浙江工业大学之江学院, 浙江 杭州 310024

<sup>2</sup>浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310014

<sup>3</sup>浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 浙江 杭州 310014

**摘要** 在氩气的保护下,用具有振镜扫描系统的 500 W 光纤激光器辐照预置在单晶硅基底上的纳米石墨颗粒。探究了不同激光能量密度下,受激光辐照后的转变产物显微形貌和晶体结构。用透射电镜(TEM)、拉曼光谱、X 射线衍射(XRD)分析了所获产物的显微形貌和晶体度。当激光能量密度达到 3.33 kJ/cm<sup>2</sup> 时,转变产物的尺寸与原始颗粒尺寸相比有所增大;当激光能量密度达到 4.17 kJ/cm<sup>2</sup> 时,可以在样品颗粒表面观察到线状形貌;而当激光能量密度达到 8.33 kJ/cm<sup>2</sup> 时,产物由原始的多晶结构转变成了块状的晶体结构。实验结果表明:激光能量密度对单晶硅基底上纳米石墨颗粒显微形貌和晶体结构的转变有很大的影响。

**关键词** 激光制造; 激光辐照; 转变规律; 显微形貌; 晶体结构

中图分类号 TB383

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1002006

## Micromorphology and Crystallinity of Nano-Graphite Transformation Products After Laser Irradiation

Luo Fang<sup>1,2,3</sup> Wang Weibin<sup>2,3</sup> Lu Xiaoxiao<sup>2,3</sup> Yao Jianhua<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>College of Zhijiang, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310024, China

<sup>2</sup>Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

<sup>3</sup>Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

**Abstract** The nano-graphite particles are preset on the silicon substrate and irradiated by 500 W fiber laser under the protection of argon gas. The micromorphology and crystal structure of transformation products after laser irradiation are studied with different laser energy densities. Transmission electron microscopy (TEM), Raman spectra and X-ray diffraction are used to analyze the micromorphology and crystallinity of transformation products. When the laser energy density reaches to 3.33 kJ/cm<sup>2</sup>, the particle sizes of the transformation products become bigger than that of the original. When the laser energy density reaches to 4.17 kJ/cm<sup>2</sup>, the linear morphology can be observed on the surface of samples. When the laser energy density reaches to 8.33 kJ/cm<sup>2</sup>, the original polycrystalline structures of transformation products is transformed into massy crystal structures. The results show that the laser energy density can significantly affect the micromorphology and crystal structure transformation of the nano-graphite particles on the silicon substrate.

**Key words** laser manufacture; laser irradiation; transformation rule; micromorphology; crystal structure

**OCIS codes** 140.3380; 160.4236; 140.3550; 140.3390

## 1 引言

碳元素是地球上最常见、最重要的元素之一,长期以来人们认为碳单质存在形式只有两种:石墨与金刚石。自 1985 年 Kroto 等<sup>[1]</sup>发现富勒烯,1991 年 Iijima<sup>[2]</sup>发现碳纳米管以来,碳纳米材料以其优良的电学、磁学、光学和力学性能受到广泛的关注,在机械、电子、化工、医疗、生物传感等领域得到了广泛的应用<sup>[2-9]</sup>。独特的结构和优良的性能使其具有许多潜在的应用价值。

收稿日期: 2016-04-06; 收到修改稿日期: 2016-06-14

作者简介: 骆芳(1966—),女,博士,教授,主要从事激光复合表面改性方面的研究。E-mail: luofang@zjut.edu.cn

到目前为止,已利用各种方法制备出了多种形貌和结构的碳纳米材料,如碳纳米管<sup>[10]</sup>、石墨纳米锥<sup>[11]</sup>、空心碳球<sup>[12]</sup>、碳纳米胶囊<sup>[13]</sup>、碳纳米棒<sup>[14]</sup>、碳纳米针<sup>[15]</sup>、碳纳米纤维<sup>[16]</sup>。其他的结构,包括 Y 型、螺旋形、竹节型和念珠型等<sup>[17]</sup>,这些特殊的结构决定了它们具有不同的性能。如碳纳米纤维具有优异的抗拉强度、弹性模量、柔韧性能,以及良好的导电导热性能等。制备碳纳米纤维的方法包括化学气相沉积法、火焰法和静电纺丝法等。化学气相沉积法制备的碳纳米纤维颗粒直径较大,且产量较小,难以连续生长并伴有一定的炭黑;火焰法制备的碳纳米纤维形貌各异,排列较难控制;静电纺丝法制备的碳纳米纤维皮芯结构严重、力学性能差、表面粗糙<sup>[18-22]</sup>。同时,这些工艺制备条件都比较苛刻,如需添加催化剂、制备温度较难控制、制造周期较长<sup>[18-22]</sup>等。激光由于能量的可控性好、峰值功率高、重复性好、方向可控等优点使得其成为制备各种碳纳米材料的重要研究方向之一<sup>[23-25]</sup>。

本实验采用光纤激光器,对预置在单晶硅基体上的纳米石墨颗粒进行辐照。本文研究了激光工艺参数与纳米石墨颗粒显微形貌和晶体结构转变之间的规律,使碳纳米颗粒高效转变获得碳纳米纤维成为可能。

## 2 实验装置与方法

图 1 是激光辐照纳米石墨颗粒的实验装置简图,实验中采用氩气作为保护气体。激光器为具有振镜扫描系统的 500 W 连续光纤激光器。激光器的频率为 20 kHz,激光光斑的大小为 120  $\mu\text{m}$ ,激光的焦距为 301 mm。在纯度为 99.999% 的单晶硅基体上预置 400  $\mu\text{m}$  厚的纳米石墨颗粒,进行激光辐照。实验中通过改变激光工艺参数如激光的扫描速度、功率、单道或多道扫描等,对其工艺参数进行优化,获得激光工艺参数与纳米石墨颗粒显微形貌和晶体结构转变之间的规律。实验采用单道扫描,道间距为 0.6 mm,通过改变激光的扫描速度和功率,对所获样品的显微形貌和晶体结构进行分析。

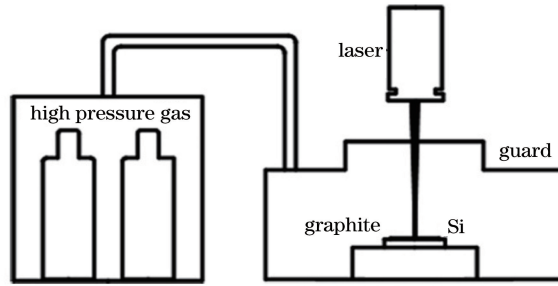


图 1 光纤激光器辐照纳米石墨的实验装置图

Fig. 1 Experimental set up for nano-graphite irradiated by fiber laser

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 原始纳米石墨颗粒显微形貌和晶体结构的分析

图 2 中(a)为实验时纳米石墨和硅基体的宏观形貌图,(b)为纳米石墨颗粒受激光辐照前的透射电镜

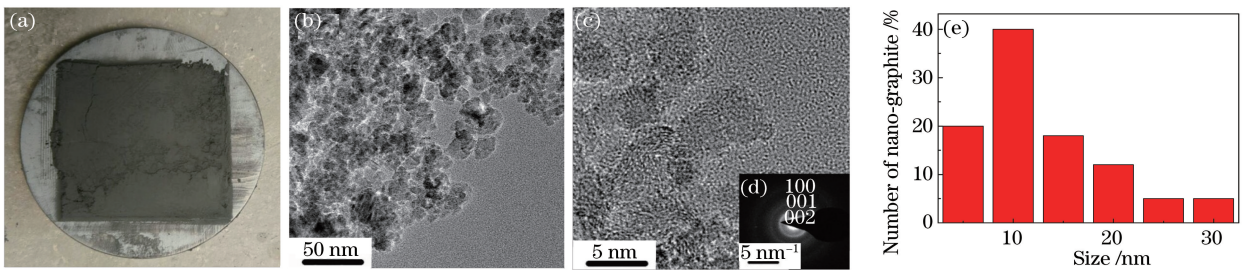


图 2 (a)样品的宏观形貌;(b)原始纳米石墨颗粒的 TEM 显微形貌;(c)样品的 HRTEM 图;  
(d)样品的 SAED 图;(e)纳米石墨的颗粒尺寸统计图

Fig. 2 (a) Macroscopic morphology of samples; (b) TEM micromorphology of original nano-graphite particles; (c) HRTEM image of sample; (d) SAED pattern of sample; (e) size statistical graph of nano-graphite particles

(TEM)显微形貌图,可以看出纳米石墨在激光辐照前为均匀的颗粒状,颗粒直径的尺寸为 5~30 nm 之间。图 2(c)是利用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)得到的(b)中颗粒的放大图,可以清晰地看出颗粒中的晶格条纹。图 2(c)中的插图(d)为此区域的选区电子衍射图(SAED),电子衍射花样图由不同直径的圆环组成。SAED 花样呈环状,表明此时石墨以多晶的形式存在。图 2(e)为纳米石墨颗粒尺寸的统计示意,量取 1000 个纳米石墨颗粒,发现 10 nm 左右的纳米石墨颗粒最多,大约占了所有纳米石墨颗粒中的 40%。

### 3.2 不同激光功率对纳米石墨显微形貌和晶体结构的影响

实验采用 500 W 光纤激光器,激光光斑的直径为 120  $\mu\text{m}$ ,激光焦距 301 mm。激光输出的能量密度可以表示为:

$$P_s = \frac{P}{d\nu}, \quad (1)$$

式中, $P_s$  是激光的能量密度,单位是  $\text{J}/\text{cm}^2$ ;  $P$  是激光的功率,单位是 W;  $d$  是激光光斑的直径,单位是 cm;  $\nu$  是激光的扫描速度,单位是  $\text{cm}/\text{s}$ 。图 3 为激光能量密度在  $3.33 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  至  $7.50 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  之间样品的典型形貌特征图。

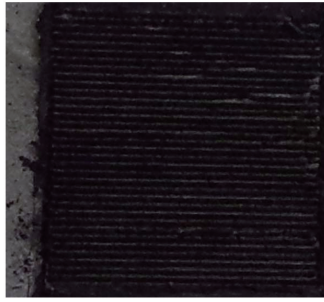


图 3 样品受激光辐照后的宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphology of samples after being irradiated by fiber laser

由(1)式得出在激光扫描速度不变的条件,激光功率的改变直接影响着能量的输出。在激光扫描速度为 20  $\text{mm}/\text{s}$ ,激光光斑大小为 120  $\mu\text{m}$  的条件下改变激光功率,探究激光功率对纳米石墨显微形貌和晶体结构的影响。图 4 为纳米石墨受激光辐照后的形貌特征图。图 4(a)和(b)对应的激光功率是 80 W,此时激光能量密度为  $3.33 \text{ kJ}/\text{cm}^2$ 。从图 4(a)中可以看出石墨转变为直径 20~30 nm 左右的颗粒状物体,纳米颗粒的直径增大。这是因为纳米石墨颗粒具有较高的表面能,在热力学上不稳定,所以纳米石墨颗粒受激光辐照后获得能量具有逐渐增大的趋势。图 4(b)以及其插图(c)是(a)中 A 区域的 HRTEM 图及对应的快速傅里叶变换(FFT)图。HRTEM 图中显示有的区域晶格条纹比较明显,结合 FFT 图分析此时样品以多晶的形式存在。这是因为此时激光能量密度较小,没有达到使纳米石墨颗粒晶体结构转变的要求。图 4(d)和(f)对应的激光功率为 100 W,此时激光能量密度为  $4.17 \text{ kJ}/\text{cm}^2$ 。从图 4(d)可以看出此激光能量密度下,样品形貌由颗粒状转变为丝带状。这种丝带状结构的直径为 4.3~15 nm 之间,具有石墨的层状结构。推测丝带状形貌产生的原因是由于激光的定向扫描,使得冷却过程中晶粒在某一方向的表面活性较高,在其他方向的表面活性较低,颗粒沿活性高的表面生长形成线状形貌。图 4(d)中的插图(e)为(d)中 A 区域的 HRTEM 图,可以量出丝带状结构的晶面间距为 0.34 nm,与其他方法制备出的碳纳米纤维的晶格间距一致,推测此时丝带状结构为碳纳米纤维。图 4(f)为样品的 HRTEM 图,可以看出晶格间距呈现出不规则的形状。图 4(f)中的插图(g)为此区域的 FFT 图,形状为一个散漫的光斑,表明此区域的物质以非晶的形式存在。非晶结构产生的原因是部分纳米石墨颗粒受激光辐照后转变成了无定型的碳。通过分析得出,当激光能量密度达到  $4.17 \text{ kJ}/\text{cm}^2$  时,纳米石墨显微形貌由颗粒状形貌转变为丝带状。有一部分丝带状的样品具有石墨的层状结构,晶面间距为 0.34 nm,而有一部分丝状的样品是以非晶的形态存在的。图 4(h)和(i)所对应的激光功率为 120 W,此时激光能量密度为  $5.00 \text{ kJ}/\text{cm}^2$ 。图 4(h)中 A 区域为块状的样品,从图中可以看出样品颗粒尺寸明显增大。图 4(i)为(h)中 B 区域的 HRTEM 图,可以看出此时晶格条纹杂乱。图 4(i)的插图(j)为此区域对应的 FFT 图,形状为一个散漫的光斑,表明样品是以非晶的状态存在。当激光能量密度达到

5.00 kJ/cm<sup>2</sup>时,纳米石墨有向块状石墨方向转变的趋势。图 4(k)和(l)对应的激光功率为 200 W,此时激光能量密度为 8.33 kJ/cm<sup>2</sup>。从图中可以看出大部分样品由颗粒状形貌转变为直径为 100 nm 左右的块状。图 4(l)为图 4(k)A 区域的 HRTEM 图,可以看出此时晶格条纹清晰,量取晶格间距为 0.336 nm,与石墨的晶格间距一致。图 4(l)中右下角的插图(n)为此区域的 FFT 图,对 FFT 图指标化,标出晶面指数,此时电子束入射方向为[220],晶型属于六方晶系。分析得出此能量密度下纳米石墨由多晶结构转变为结晶状态良好的、具有六方晶系的块状石墨样品。推测块状样品产生的原因是激光具有在常温常压下瞬间转移高能的特性,即激光法可在常温常压下瞬间产生高温高压高密度的等离子团体。纳米石墨颗粒形成的等离子体在空气中散热较慢,会形成较大的等离子团体,在冷却过程中逐渐形成结晶良好的块状石墨<sup>[26]</sup>。

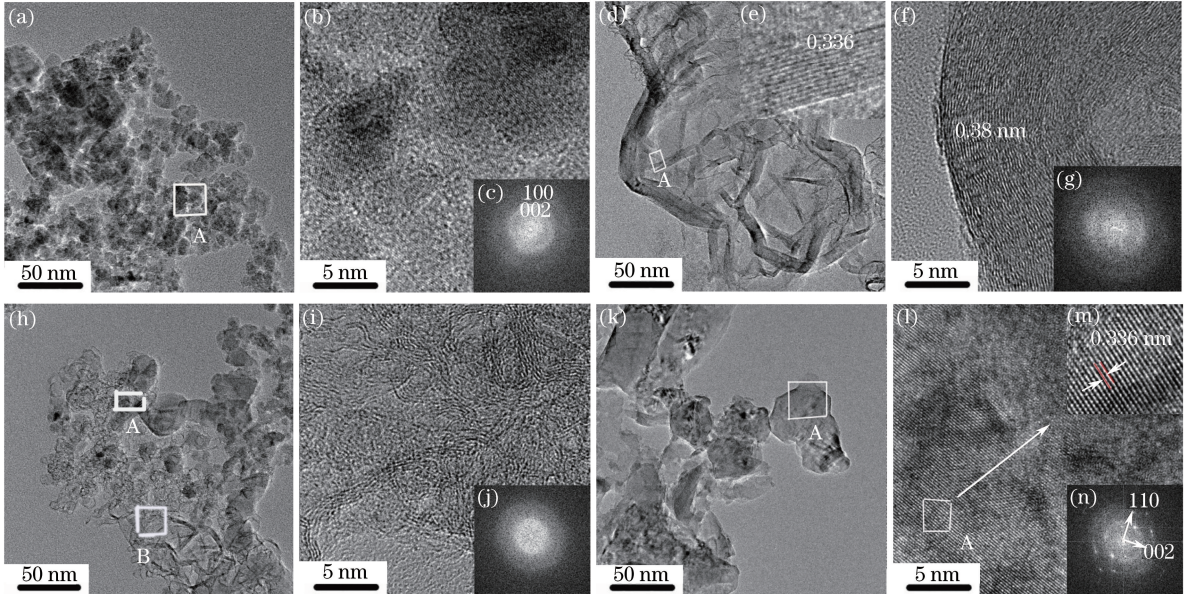


图 4 样品受不同激光功率的激光辐照后的形貌特征图。(a)~(c) $P=80\text{ W}$ ;(d)~(g) $P=100\text{ W}$ ;  
(h)~(j) $P=120\text{ W}$ ;(k)~(n) $P=200\text{ W}$

Fig. 4 Morphology feature images of samples after irradiated by laser with different powers. (a)-(c)  $P=80\text{ W}$ ;  
(d)-(g)  $P=100\text{ W}$ ; (h)-(j)  $P=120\text{ W}$ ; (k)-(n)  $P=200\text{ W}$

### 3.3 激光扫描速度对纳米石墨显微形貌和晶体结构的影响

由(1)式知激光功率和激光光斑大小一定时,扫描速度越高,激光的能量密度就越低。扫描速度过低使激光作用范围内激光能量密度过高,会引起材料的剧烈汽化或飞溅现象。扫描速度过高,激光作用范围内激光能量密度就越低,材料吸收能量越少,不会引起材料显微形貌和晶体结构的显著变化。在激光功率 100 W,激光光斑直径 120  $\mu\text{m}$  的条件下,研究了激光扫描速度对纳米石墨显微形貌和晶体结构的影响。图 5 为不同激光扫描速度下样品的形貌特征图。图 5(a)和(b)对应的激光扫描速度为 10 mm/s,此时激光能量密度为 8.33 kJ/cm<sup>2</sup>。从图 5(a)可以看出样品中有片状形貌产生,(b)为样品的 HRTEM 图,(b)中的插图(c)为样品的 FFT 图。对 FFT 图进行分析,得知此形貌的样品为具有六方晶体结构的石墨。图 5(d)和图 5(e)对应的激光扫描速度为 20 mm/s,此时激光能量密度为 4.17 kJ/cm<sup>2</sup>。从图 5(d)可以看出样品中有大量线状形貌产生。图 5(g)和(h)对应的激光扫描速度为 30 mm/s,此时激光能量密度为 2.77 kJ/cm<sup>2</sup>。从图 5(g)可以看出样品形貌为线状。图 5(h)为样品的 HRTEM 图,(h)中的插图(i)为样品的 FFT 图。对样品的 HRTEM 图和 FFT 图进行分析,得知此样品的形貌大部分是以非晶形态存在。图 5(j)和(k)对应的激光扫描速度为 60 mm/s,此时的激光能量密度为 1.39 kJ/cm<sup>2</sup>。从图 5(i)中可以看出,很多纳米石墨颗粒并没有转变成线状或块状的形貌,这是因为激光扫描速度过高使得激光能量密度过低,导致石墨结构无法发生转变。当激光扫描速度为 20 mm/s 时,由于激光扫描的方向性,且激光能量达到了石墨颗粒结构转变所需的能量密度 4.17 kJ/cm<sup>2</sup>,使得石墨颗粒在激光扫描时得到快速加热,而在激光扫描过后快速冷却,造成了石墨结构转变的生长是沿着散热方向生长,最终导致线状结构的形成。

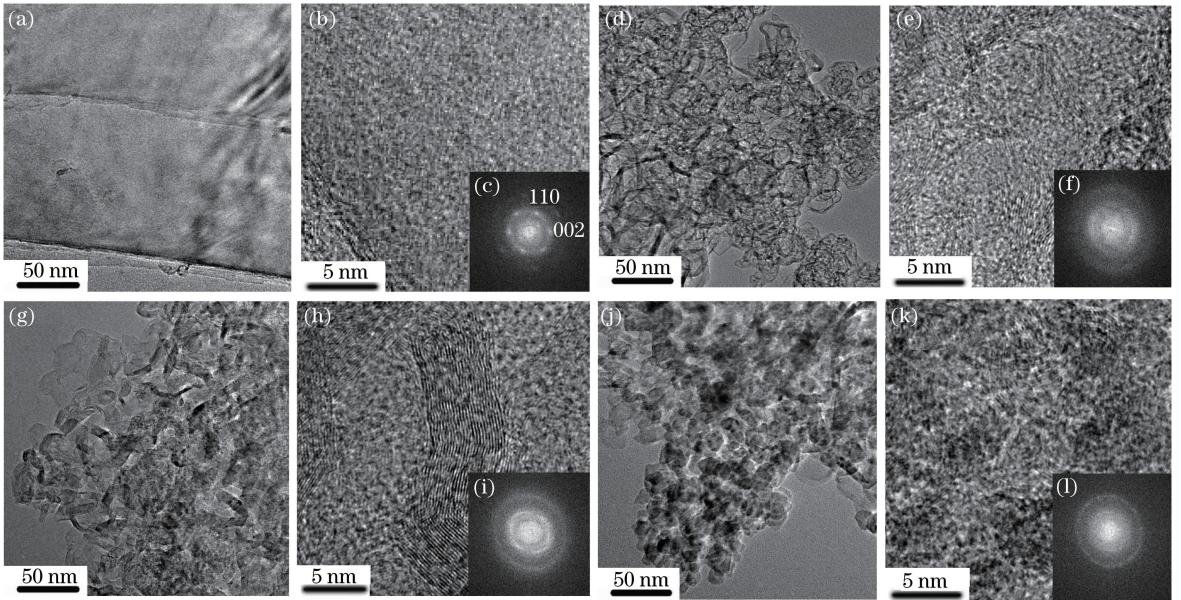


图 5 不同激光扫描速度下样品的形貌特征图。(a)~(c)  $v=10$  mm/s; (d)~(f)  $v=20$  mm/s; (g)~(i)  $v=30$  mm/s; (j)~(l)  $v=40$  mm/s

Fig. 5 Morphology feature images of samples at different laser scanning speeds. (a)-(c)  $v=10$  mm/s; (d)-(f)  $v=20$  mm/s; (g)-(i)  $v=30$  mm/s; (j)-(l)  $v=40$  mm/s

#### 4 不同激光能量密度下纳米石墨颗粒结晶度的分析

采用 TEM 对样品的分析发现,样品受激光辐照后由尺寸较小的多晶纳米颗粒向尺寸较大、结晶状态良好的方向发展。为了更好地反映纳米石墨受激光辐照前后晶体有序程度的变化,对不同激光能量密度辐照下的纳米石墨颗粒采用拉曼光谱进行分析。从图 6 可以看出,样品在受激光辐照前拉曼光谱主要由位于  $1340\text{ cm}^{-1}$  的 D 峰和位于  $1582\text{ cm}^{-1}$  处的 G 峰组成。G 峰归属于  $E_{2g}$  模,是由微晶结构引起的。D 峰来自无序激活的  $A_{g1}$  模,是由碳材料的无序结构引起的。样品受激光辐照后在  $2700\text{ cm}^{-1}$  处出现含碳类材料的二级拉曼峰,结晶结构较完善的碳纤维和含碳材料也会在  $2700\text{ cm}^{-1}$  附近出现二级拉曼峰。当激光能量密度达到  $7.50\text{ kJ/cm}^2$  时,与无序碳结构相对应的 D 峰几乎看不出来,表明石墨的结晶程度变为有序。由以上分析可以得出,纳米石墨的结晶程度随着激光能量密度的升高逐渐升高。

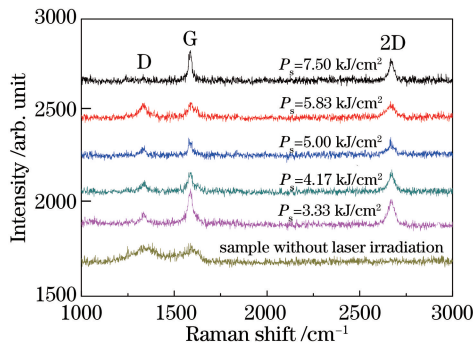


图 6 不同激光能量密度辐照下的样品拉曼光谱分析图

Fig. 6 Raman spectra analysis figure of samples irradiated with different laser energy densities

#### 5 转变产物的物相分析

图 7 为样品的 XRD 图,从图中可以看出:样品受激光辐照前,峰值在  $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$  和  $2\theta = 37^\circ \sim 50^\circ$  的位置出现,表明原始样品为纯度较高的纳米石墨颗粒。XRD 图中显示当激光能量密度达到  $7.50\text{ kJ/cm}^2$

时,得到的样品在 27°位置处的石墨特征峰变弱。这是因为激光诱导了部分石墨与单晶硅的反应样品中产生了碳化硅(SiC)和非质量比的硅碳化合物使得石墨的含量减少。激光能量密度达到 7.50 kJ/cm<sup>2</sup> 时,单晶硅的 XRD 衍射峰变强,表明激光能量密度过高时可以从单晶硅基体上剥落单晶硅。后续工作将对此进一步研究。XRD 图结合 TEM 图分析可以得出,样品中晶面间距为 0.2631 nm 的物质并不是石墨转变后的特殊结构而是 SiC 结构。样品中晶面间距为 0.34 nm 的物质为样品受激光辐照后纳米石墨颗粒获得能量重新结晶成为具有良好晶体结构的石墨。

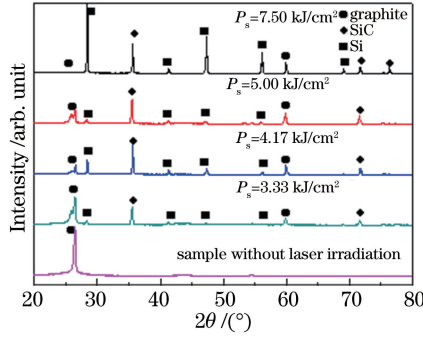


图 7 未受激光辐照和受不同激光能量密度辐照样品的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of samples without laser irradiation and with laser irradiation at different laser energy densities

## 6 结 论

在氩气保护下,利用光纤激光器辐照单晶硅基体上的纳米石墨颗粒,研究了激光能量密度对纳米石墨颗粒显微形貌和晶体结构转变的影响。实验结果表明:随着激光能量密度的提高,纳米石墨颗粒逐渐由尺寸较小的颗粒状向尺寸较大的颗粒状、丝带状和块状方向转变。这说明纳米石墨获得能量后可以重新聚集成较大的颗粒状、线状、块状形貌。当激光能量密度达到 4.17 kJ/cm<sup>2</sup> 时,在样品中发现线状晶面间距均为 0.34 nm 的碳纳米纤维,此外随着激光能量密度的增加,纳米石墨的晶体结构由无序逐渐向有序方向发展。同时,纳米石墨颗粒受激光辐照后,除了产生线状的碳纳米纤维外,还有少量的 SiC 产生。

## 参 考 文 献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, *et al.* C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(14): 162-163.
- 2 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- 3 Cai W B, Zeng B Q, Liu J L, *et al.* Improved field emission property of graphene by laser irradiation[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(11): 113-117.
- 4 Abdelhamid H N, Wu H F. A method to detect metal-drug complexes and their interactions with pathogenic bacteria via graphene nanosheet assist laser desorption/ionization mass spectrometry and biosensors[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 751(21): 94-104.
- 5 Fu B, Gui L L, Zhang W, *et al.* Passive harmonic mode locking in erbium-doped fiber laser with graphene saturable absorber[J]. Optics Communications, 2013, 286(1): 304-308.
- 6 Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene[J]. Carbon, 2010, 48(8): 2127-2150.
- 7 Xiao Yi, Zhang Jun, Cai Xiang, *et al.* Fiber-optic humidity sensing based on graphene[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(4): 0406005.  
肖 毅, 张 军, 蔡 祥, 等. 基于石墨烯的光纤温度传感研究[J]. 光学学报, 2015, 35(4): 0406005.
- 8 Zhai Li, Xue Wenrui, Yang Rongcao, *et al.* Propagation properties of nano dielectric parallel lines coated with graphene [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(11): 1123002.  
翟 利, 薛文瑞, 杨荣草, 等. 涂覆石墨烯的电介质纳米并行线的传输特性[J]. 光学学报, 2015, 35(11): 1123002.
- 9 Yang Hua, Cao Yang, He Junhui, *et al.* Research progress in graphene-based infrared photodetectors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(11): 110003.  
杨 花, 曹 阳, 贺军辉, 等. 石墨烯红外光电探测器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(11): 110003.

- 10 Lee K H, Cho J M, Sigmund W. Control of growth orientation for carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(3): 448-450.
- 11 Keidar M, Levchenko I, Arbel T, *et al.* Increasing the length of single-wall carbon nanotubes in a magnetically enhanced arc discharge[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(4): 043129.
- 12 Xing G, Jia S L, Shi Z Q. Influence of transverse magnetic field on the formation of carbon nano-materials by arc discharge in liquid[J]. Carbon, 2007, 45(13): 2584-2588.
- 13 Cardall C Y, Prakash M, Lattimer J M. Effects of strong magnetic fields on neutron star structure[C]. American Astronomical Society, 2000, 554(1): 322-339.
- 14 Kim C D, Jang H S, Lee H R, *et al.* Low temperature growth of carbon nanotubes in a magnetic field[J]. Materials Letters, 2007, 61(10): 2075-2078.
- 15 Ohmae N. Shaping carbon nanotube bundles during growth using a magnetic field[J]. Carbon, 2008, 46(3): 544-546.
- 16 Wei D C, Liu Y Q, Cao L C, *et al.* A magnetism-assisted chemical vapor deposition method to produce branched or iron-encapsulated carbon nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(23): 7364-7368.
- 17 Sun L F, Liu Z Q, Ma X C, *et al.* Growth of carbon nanofibers array under magnetic force by chemical vapor deposition[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 336(5): 392-396.
- 18 Rodriguez N M, Chambers A, Baker R T K. Catalytic engineering of carbon nanostructures[J]. Langmuir, 1995, 11(10): 3862-3866.
- 19 Kuvshinov G G, Chukanov I S, Krutsky Y L, *et al.* Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment[J]. Carbon, 2009, 47(1): 215-225.
- 20 Ceragioli H J, Peterlevitz A C, Quispe J C R, *et al.* Growth and characterization of carbon nanofibers by a technique of polymer doped catalyst and hot-filament chemical vapor deposition[J]. Vacuum, 2008, 83(2): 273-275.
- 21 Kanada R, Pan L J, Akita S J, *et al.* Synthesis of multiwalled carbon nanocoils using codeposited thin film of Fe-Sn as catalyst[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(4): 1949-1951.
- 22 Wang Y, Santiago-Aviles J J. Large negative magnetoresistance and two-dimensional weak localization in carbon nanofiber fabricated using electrospinning[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(3): 1721-1727.
- 23 Dong Xiangming, Liu Shibing, Song Haiying. Carbon film fabricated by femtosecond pulse laser deposition[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0807002.  
董祥明, 刘世炳, 宋海英. 飞秒激光溅射沉积法制备碳薄膜[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0807002.
- 24 Zhang Y L, Guo L, Wei S, *et al.* Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. Nano Today, 2010, 5(1): 15-20.
- 25 Lin Zhe, Ye Xiaohui, Han Jinpeng, *et al.* Patterning of graphene by femtosecond laser cutting[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0703002.  
林 喆, 叶晓慧, 韩金鹏, 等. 基于飞秒激光切割的石墨烯图案化研究[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0703002.
- 26 Chen Suiyuan, Liu Changsheng. Laser synthesis and processing of materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 142.  
陈岁元. 刘常升. 材料的激光制备与处理技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 142.