



一维钨纳米结构阵列的可控制备

王 超^{1,2}, 贺跃辉¹

(1. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083; 2. 中南大学 出版社, 长沙 410083)

摘 要: 采用金属催化法结合化学气相沉积法制备一维 W 纳米结构阵列, 对一维 W 纳米结构阵列可控制备进行系统的研究。结果表明: 一维 W 纳米结构阵列的直径主要受到催化剂和 N₂ 流量的影响, 随着催化剂颗粒尺寸的减小或者 N₂ 流量的减小, 催化生长后 W 纳米线直径的尺寸也相应变小; 一维 W 纳米结构阵列的长度主要受到生长时间的影响, 生长时间的延长会使 W 纳米线阵列的长度也相应的增加, 有利于超长 W 纳米线阵列的合成; 一维 W 纳米结构阵列的密度主要受到催化剂和 WO₃ 粉末粒径的影响, 随着催化剂颗粒的密度的增加或者 WO₃ 粒径的减小, W 纳米线阵列的密度也相应增加; 一维 W 纳米结构阵列的形貌主要受到生长温度和基片材料的影响。

关键词: 一维纳米材料; 钨纳米结构; 阵列; 金属催化法; 气相沉积法; 可控制备

文章编号: 1004-0609(2017)-06-1199-09

中图分类号: TQ13

文献标志码: A

钨(W)是重要的功能材料和结构材料, 具有熔点高、高温性能好、强度硬度高、电阻率低、电子逸出功低、热膨胀系数和蒸气压低等特点, 以及优良的抗腐蚀性能, 被广泛应用于国防、航空航天、电子信息、能源化工等领域^[1]。一维 W 纳米材料兼具金属 W 和一维纳米结构的双重特点, 使一维 W 纳米材料具有更新奇的物理和化学特性。但由于 W 的超高熔点及超低蒸汽压, 其对应一维纳米材料很难采用常规制备方法获得, 因此, 寻求一种简单、稳定、低成本、高可控性、高产量的一维 W 纳米材料制备方法成为研究的热点。

围绕着纳米尺度 W 材料的制备、表征、应用方面的研究已经成为近年来国际上的研究热点^[2-8], 其中一维 W 纳米材料的可控制备是该领域的一个核心问题。1) 能否很好地调控 W 纳米线的形貌、尺寸、结构、成分、空间位置、结晶取向、空间排列及其单个基元与基元之间的关联等, 最终达到性质可控、有效的大规模组装; 2) 能否深入了解和掌握上述各种因素对于 W 纳米线性质的影响和调控。以上两点直接决定了 W 基一维纳米功能材料和纳米器件是否能够真正实用化的关键, 也是这一领域乃至整个纳米制备领域中的一个极大挑战。

迄今为止, 人们对纳米线阵列可控制备的研究提出并发展了不少方法, 对纳米线阵列可控制备的技术

经验也逐渐丰富^[9-18]。可控制备纳米阵列的方法多种多样, 其中气相法是制备大面积均匀阵列的可靠、有效的方法^[2, 7, 12]。对一维纳米阵列中单个纳米基元来说, 气相制备的样品长径比、结构内部的一致性、缺陷与掺杂更容易控制, 其光、电等物理性能更佳。而在一维纳米结构的所有制备方法中, 金属催化法是通过金属颗粒来诱导一维纳米材料生长的制备方法, 因其在制备技术上具有可控性和普适性, 以及在合成产品的质量和产率等方面都具有极大的优势, 而成为使用十分广泛的方法。

在本研究中, 本文作者创造性地将金属催化法结合气相沉积法实现对 W 纳米线阵列的可控制备, 对整个 W 纳米线阵列来说, 金属催化气相制备的样品排列更为规则、整齐和均一, 有利于发挥量子耦合效应以及协同效应等优势特色, 从而有望实现通过外场控制全局的纳米器件设计思想。为了能够掌握对 W 纳米线阵列的规则、整齐和均一性的全局调控的能力, 本文作者对 W 纳米线阵列可控制备进行系统研究。

1 实验

本研究中一般的实验步骤如下: W 基片材料预处理、磁控溅射镀膜催化薄膜、还原气氛退火形成催化

颗粒、一维纳米材料制备。具体介绍如下。

首先将高纯度 W 基片(纯度为 99.9%, 质量分数)进行预处理, 主要步骤有线切割、机械研磨、绒面抛光、超声波清洗。其次, 本文作者利用磁控溅射系统在 W 基片上镀覆 Ni 催化薄膜。再次, 本文作者将上述表面溅射有 Ni 催化薄膜的 W 基片置于 H_2 气氛的氢气炉中进行退火。最后, 将退火后的 W 基片放在图 1 所示的真空管式炉系统中制备 W 纳米线阵列。采用 WO_3 粉(纯度 99.9%)为原料, 高纯 H_2 (浓度 99.99%)为还原气体, 高纯 N_2 (浓度 99.99%)为载气。生长 W 纳米线阵列的工艺步骤如下: 1) 将 10 g WO_3 粉末放入石英管内, 在石英管外延部分放置表面镀覆有 Ni 催化颗粒的 W 基片, 基片之间留有 10 mm 的空隙; 2) 将石英管水平插入真空管式炉的刚玉管中, 使 WO_3 粉末位置处于温区 2 的中心位置; 3) 对整个管式炉系统进行预抽真空, 当真空度为 1 Pa 时开始向系统通入 H_2 和 N_2 , H_2 流量为 30 mL/min, N_2 流量为 100 mL/min, 此系统的本底真空度为 50 Pa; 4) 给真空管式炉温区 2 升温, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 当温区 2 温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 打开水浴开关通入水气, 水浴温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。当温度甚至 $850\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始保温, 保温时间为 $0.5\sim 8\text{ h}$ 。最后, 降温并在 H_2 气氛下冷却至室温。取出样品后, 发现在基片表面生长了一层灰黑色薄膜, 本实验中采用原子力显微镜(AFM)和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品表面。

2 结果与分析

2.1 生长条件对 W 纳米线阵列直径的影响

在可控生长方面, 首先是直径的控制, 直径是准一维纳米材料的重要参数, 许多物理学和热力学性

能都直接与直径相关。对一维 W 纳米材料而言, 直径及其可控性是未来设计和制造一维 W 纳米器件的关键因素。在金属催化生长机制中, 人们普遍认为纳米线的直径大小受到催化颗粒尺寸的控制, 通过改变催化颗粒的大小可以制备不同直径的纳米线, 或通过改变反应腔内的环境条件来控制催化颗粒大小, 进而控制纳米线的直径。

为研究催化颗粒对一维 W 纳米阵列直径的影响, 采用磁控溅射气相沉积的方法制备催化剂颗粒, 通过控制磁控溅射工艺分别在基片上镀覆 10 和 5 nm 的 Ni 催化薄膜, 退火后得到的催化颗粒如图 2 所示。图 2(a)和(b)所示分别为厚度为 10 nm 和 5 nm 的 Ni 膜退火后的 SEM 像, 图 2(c)和(d)所示分别为对应的 AFM 像。由图 2(c)和(d)可以发现, 相同厚度的催化薄膜分散成范围大、尺寸均匀类半球形催化颗粒。其中, 10 nm 厚度的 Ni 膜得到的催化颗粒的平均直径为 130 nm, 而 5 nm 厚度的 Ni 膜得到的催化颗粒的平均直径为 80 nm。

将上述不同尺寸分布的催化颗粒在相同的条件下进行气相沉积合成一维 W 纳米阵列, 如图 3 所示。观察发现, 在基片上生成了大量的 W 纳米线阵列, 不同尺寸催化颗粒制备得到的 W 纳米线阵列的直径尺寸也不相同。图 3(a)所示为 10 nm 厚金属 Ni 催化生长得到的 W 纳米线, 纳米线的平均直径为 140 nm。图 3(b)所示为 5 nm 厚金属 Ni 催化生长得到的 W 纳米线, 其平均直径为 90 nm。可以看出, W 纳米线的直径大小与对应 Ni 催化颗粒的直径大小基本相当。结果表明: 催化剂颗粒对 W 纳米线阵列直径的影响至关重要, 随着催化剂颗粒的尺寸的减小, 催化生长后 W 纳米线直径的尺寸也相应变小。

在制备一维 W 纳米结构阵列的过程中, 同时研究了不同 N_2 流量对一维 W 纳米材料直径大小的影响。在其余因素相同的生长条件下, 通入流量分别为

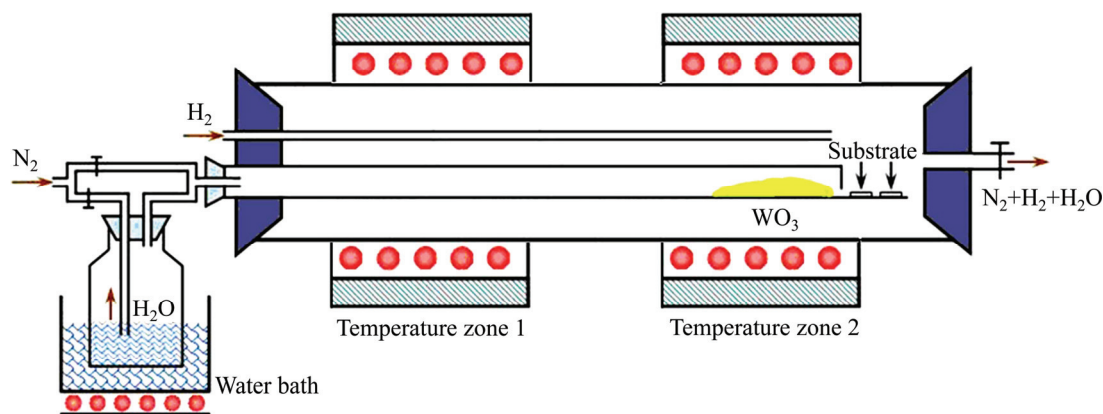


图 1 真空管式炉系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum tube furnace system

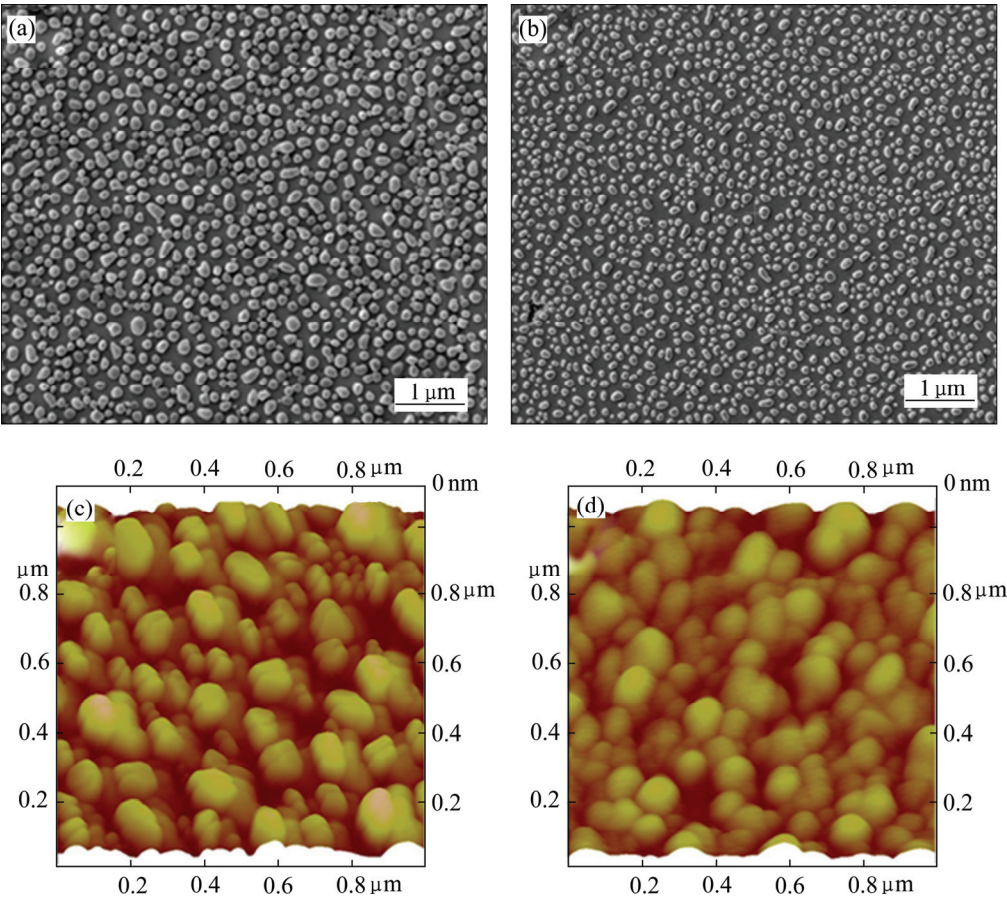


图 2 不同厚度 Ni 膜退火后的 SEM 像和 AFM 像

Fig. 2 SEM and AFM images of Ni film with different thicknesses after annealing: (a), (b) 10 nm; (c), (d) 5 nm

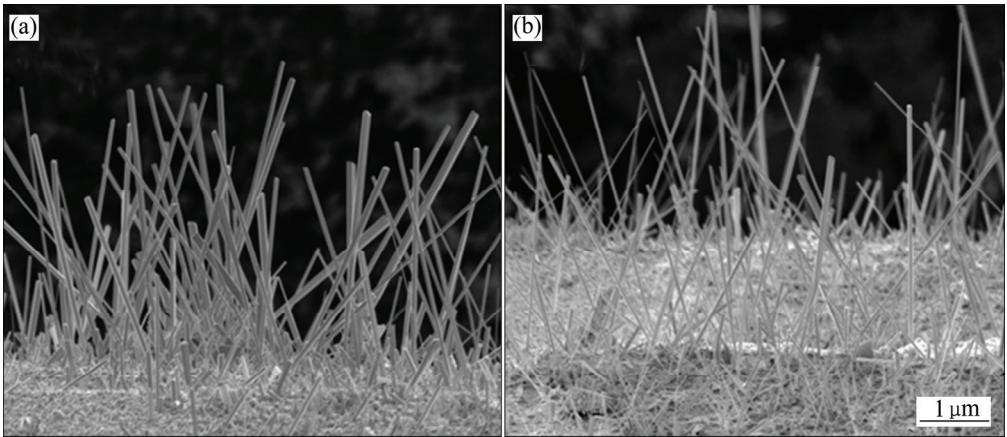


图 3 不同厚度金属 Ni 薄膜催化生长的 W 纳米线的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of W nanowires deposited on Ni film with different thicknesses: (a) 10 nm; (b) 5 nm

200 和 80 mL/min 的 N_2 , 在基片上气相沉积生长一维 W 纳米结构阵列, 形貌如图 4 所示。观察发现, 不同 N_2 流量下生成的一维 W 纳米材料的直径尺寸有很大的差异。图 4(a)和(b)所示为 200 mL/min 的 N_2 流量生长得到的一维 W 纳米结构阵列的低倍和高倍 SEM 像,

一维 W 纳米材料的平均直径为 300 nm。图 4(c)和(d)所示为 80 mL/min 的 N_2 流量生长得到的一维 W 纳米结构阵列的低倍和高倍的 SEM 像, 其平均直径为 100 nm。结果表明, 随着 N_2 流量的减小, 一维 W 纳米材料的直径变小。

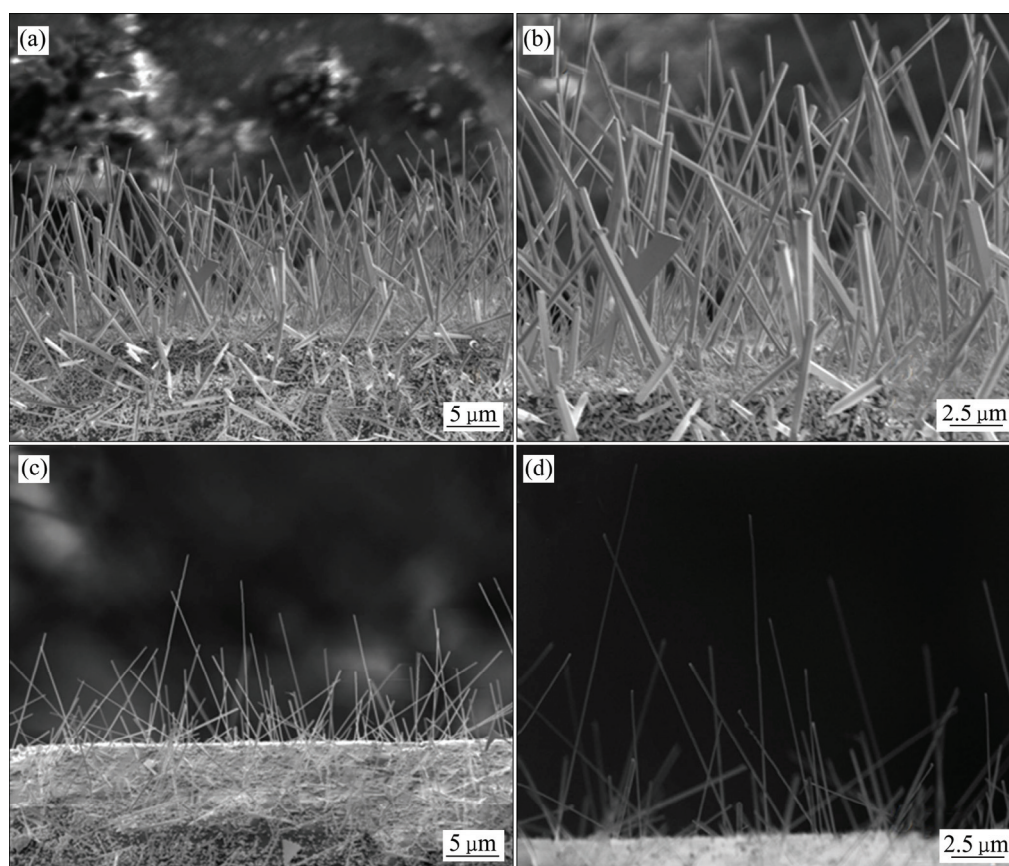


图4 不同 N_2 流量生长W纳米线的SEM像

Fig. 4 SEM images of W nanowires grown by different flows of N_2 : (a), (b) 200 mL/min; (c), (d) 80 mL/min

2.2 生长条件对一维W纳米结构阵列长度的影响

在长度的可控方面主要是通过控制生长时间来实现的。通过延长生长时间,可以得到超长的一维W纳米结构阵列。为了研究生长时间对一维W纳米结构阵列长度的影响。在其余因素相同的生长条件下,分别控制生长时间为6 h和24 h,在基片上气相沉积生长一维W纳米结构阵列,形貌如图5所示。图5(a)和(b)所示分别为生长6 h得到的一维W纳米结构阵列的低倍和高倍SEM像,图5(c)和(d)所示分别为生长24 h得到的一维W纳米结构阵列的低倍和高倍SEM像。生长6 h的一维W纳米结构平均长度约为8 μm ,长度分布不是很均匀。而生长24 h的一维W纳米结构的平均长度达到40 μm ,高倍SEM观察可以看出:W纳米线的排列不是杂乱无章的,而基本是呈定向排列,长度均匀,而且分布密。结果表明:超长一维W纳米结构是在生长时间延长的条件下获得的,因此,一维W纳米结构的长度与其生长时间有紧密联系,生长时间的延长会使一维W纳米结构的长度也相应地增加,有利于超长一维W纳米结构阵列的合成。

2.3 生长条件对W纳米线阵列密度的影响

在实验中, N_2 在通过水浴瓶后伴有大量的水蒸气,在石英管内水蒸气与 WO_3 粉末反应形成气态的 $WO_2(OH)_2$ 。 $WO_2(OH)_2$ 气体通过 N_2 气流飞出石英管,并在氢气气氛下还原形成W原子,W原子沉积在基片上生长一维W纳米阵列。对比实验结果,发现使用 WO_3 粉末制备一维W纳米阵列时,纳米线的产量受研磨程度也就是粒径大小的影响十分明显,因此对 WO_3 粒径的影响进行研究。首先,称量两份10 g的 WO_3 粉末,分别研磨15和30 min。通过分析可知,研磨后的对应 WO_3 粉末的平均粒径分别约为5和2 μm 。分别将这两种不同粒径的 WO_3 粉末,在相同的生长条件生长一维W纳米材料阵列。

图6(a)和(b)所示分别为5 μm 粒径的 WO_3 粉末生长得到的一维W纳米结构阵列的低倍和高倍SEM像,图6(c)和(d)所示分别为2 μm 粒径的 WO_3 粉末生长得到的一维W纳米结构阵列的低倍和高倍的SEM像。粒径较大的 WO_3 粉末得到的一维W纳米材料阵列在基片上的产量少,密度较低,产物主要是大量短粗的

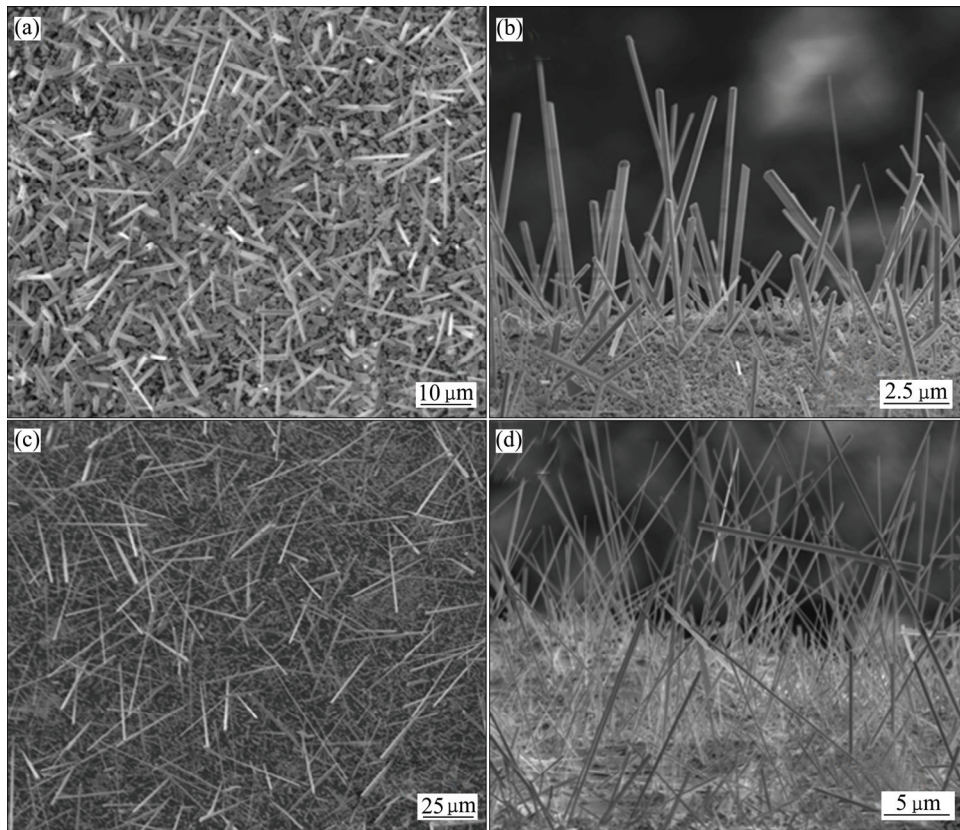


图 5 不同时间生长 W 纳米线的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of W nanowires grown for different time: (a), (b) 6 h; (c), (d) 24 h

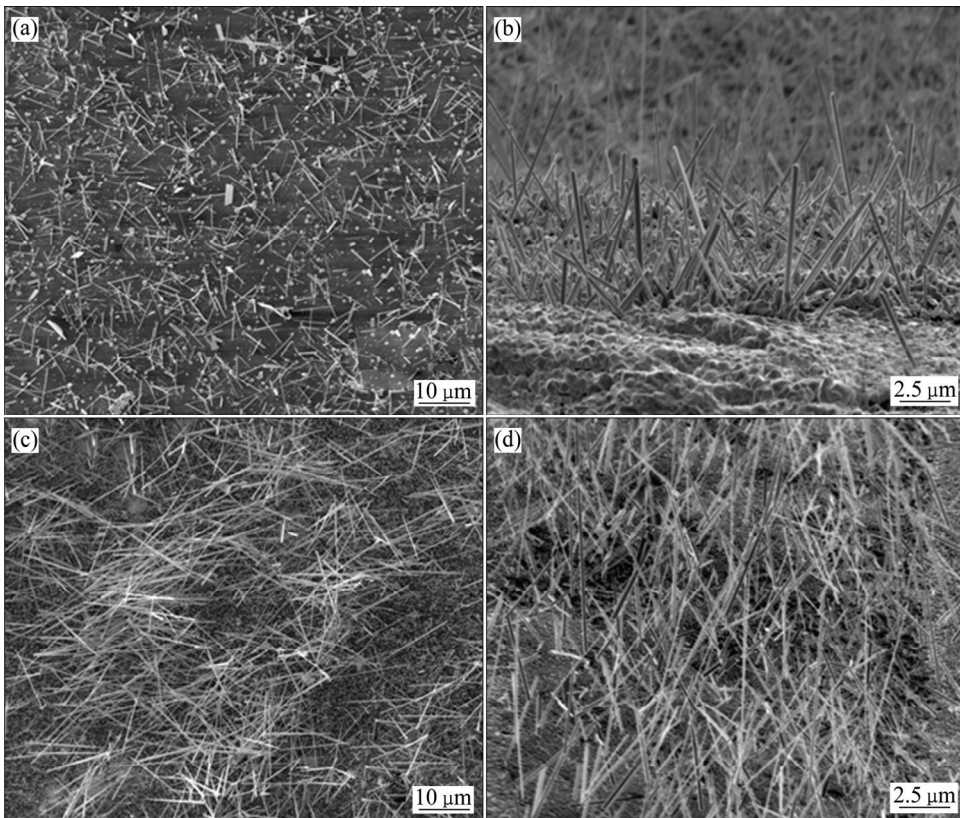


图 6 不同粒径 WO_3 粉末生长 W 纳米线的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of W nanowires grown by WO_3 powders with different diameters: (a), (b) 5 μm ; (c), (d) 2 μm

一维 W 纳米结构。而粒径较小的 WO_3 粉末得到的一维 W 纳米材料在基片上的产量高, 分布密度非常高。结果表明: WO_3 的粒径大小会影响一维 W 纳米材料的生长形核过程。在同样的条件下, 由于 WO_3 粒径越小越容易与水蒸气充分进行反应, 而且粉末蒸汽压会越高, 在基片表面的形核颗粒会增多, 从而使一维 W 纳米材料更容易形成, 一维 W 纳米材料的分布密度越高。因此, 将 WO_3 粉末进行充分研磨有利于大批量 W 纳米线的形成, 是成为合成高密度 W 纳米线的必要条件。

2.4 生长条件对 W 纳米线阵列形貌的影响

在特定条件下合成特定形貌的一维纳米结构材料, 也就是实现形貌可控生长, 这是一个十分重要同时也是实际应用面临的问题。在气相法合成一维纳米结构材料的研究中, 人们已经成功通过控制某些实验参数, 如反应温度、反应时间、气流大小等, 实现对一些纳米结构材料的形貌可控生长。本实验中主要研究了生长温度以及基片材料对一维 W 纳米结构材料形貌的影响。

通过磁控溅射的方法, 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的生长温度下制备得到的主要是 W 纳米线阵列。而当生长温度升高达 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 产物的形貌发生了很大的变化。在生长的初期阶段, 基片上产物的形貌如图 7 所示。阵列中大部分 W 晶须的形貌都呈倒锥形, 即 W 晶须顶部的直径比底部的直径大(见图 7(a))。在图 7(b)中, W 晶须顶端的平均直径达到 $2\text{ }\mu\text{m}$, 而底端的平均直径只有 200 nm 。通过 W 纳米材料的合成和生长机理分析, 以及关于金属催化气相生长的普遍观点, 可能原因如下: 首先, 随着温度的升高 W 源气相在催化剂颗粒中的饱和度不断增加, 由于热力学的作用会导致在初始

阶段形核的晶粒直径不断增大, 从而生长出的 W 晶须直径也相应增大。其次, 随着直径的不断增大, W 晶须与 W 晶须之间的间距会不断减小, 在生长中相互之间的干扰作用会越来越大。气相 W 源到达 W 晶须顶端的机率会逐渐大于达到 W 晶须底端的机率, 因此顶端到底端处的 W 生长基元的蒸汽压是逐渐减小的, 即 $p_{\text{top}} > p_{\text{bottom}}$, 使得顶端到底端的生长基元的饱和度也逐渐减小, 即 $\sigma_{\text{top}} > \sigma_{\text{bottom}}$ 。

假设 W 晶须的某个侧面的面间距为 h , 那么这个面在法向上的生长速率可以表达为

$$v = N_0 \nu \exp[-\Delta G/(kT)][1 - \exp(-R \ln \sigma/k)]/h \quad (1)$$

式中: N_0 是 W 晶须侧壁单位面积可供占据的位置数量; ΔG 是 W 气相基元到达 W 晶须所需越过的势垒; ν 为 W 晶须侧壁与气相界面之间的原子振动频率; k 为玻尔兹曼常数; T 是热力学温度; R 是摩尔气体常数; σ 是过饱和度。

从式(1)可以看出 W 晶须侧面法向的生长速度 v 是温度 T 与过饱和度 σ 的函数。由于 $T_{\text{top}} \approx T_{\text{bottom}}$, 因此, W 晶须侧面法向生长速率 v 是仅关于过饱和度 σ 的函数。从前面分析已知 $\sigma_{\text{top}} > \sigma_{\text{bottom}}$, 由式(1)可得 $v_{\text{top}} > v_{\text{bottom}}$, 即 W 晶须顶部横向生长速率要大于底部横向生长速率。因此, 温度升高会使得 W 晶须在横向的生长速率不一样, 在生长初期形成倒锥形的微观形貌。

在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 随着生长时间的延长, 产物中开始出现有规则的六边形形貌的一维 W 微米管结构。图 8 所示为基片表面形成产物的 SEM 像。图 8(a)所示为基片倾斜 30° 的表面 SEM 像, 图中显示大部分为具有空心管状结构的一维 W 微米管阵列。图 8(b)所示为基片表面倾斜 90° 侧视的 SEM 像, 可知一维 W 微米管阵列的平均直径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 微米管基本垂直于基片生

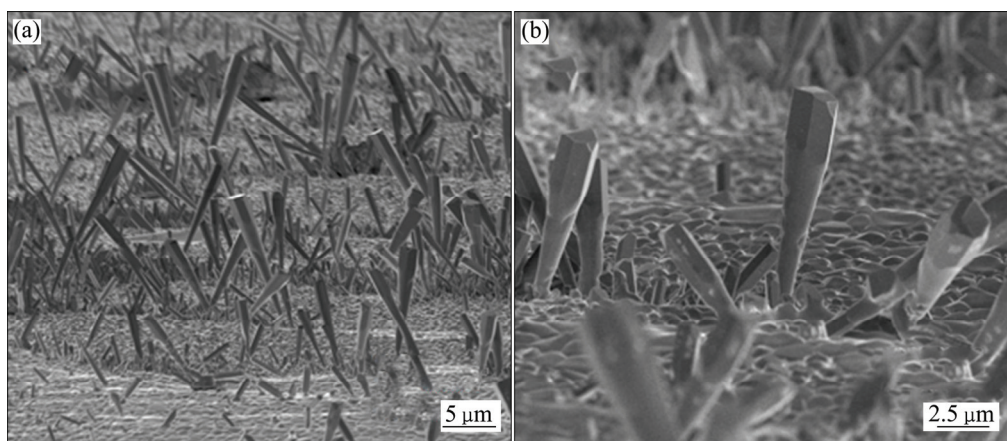


图 7 W 晶须在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长初期的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of W whiskers grown at $1050\text{ }^\circ\text{C}$ in initial stage: (a) Low magnification; (b) High magnification

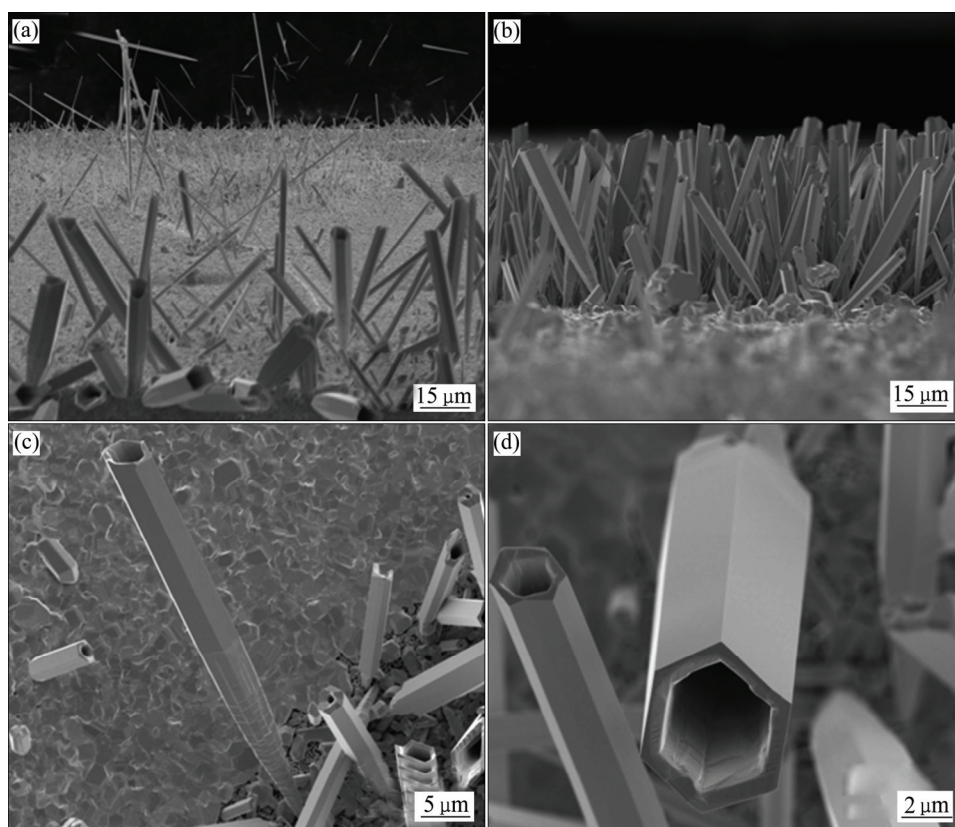


图 8 W 晶须在 1050 °C 下生长后期的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of W whisk grown at 1050 °C in later stage: (a) 30° tilt view; (b), (c) Side view; (d) Top view

长。为了能对一维 W 微米管的形貌进行详细的观察, 对单根 W 微米管进行了进一步的 SEM 分析, 结果如图 8(c)和(d)所示。对多根 W 微米管的分析结果表明: 合成的一维 W 微米管在具有倒立的“铅笔状”外形, 虽然 W 微米管 6 个侧面的尺寸不是完全相同, 但是每相邻两侧面之间的夹角都是 120°, 管壁平均厚度为 500 nm。

这是因为随着温度的升高, 气相饱和度也不断地增大, W 晶须在沿轴向生长的同时, 也在向侧面逐渐进行径向生长。随着时间的延长, 直径不断增加, W 原子从晶须表面扩散到晶须内部的距离也不断增加, 从而使晶须内部获得 W 原子越来越困难, 数量也相应的越来越少。这导致晶须表面的生长速率逐渐超过晶须内部的生长速率, 6 个侧面逐渐凸出, 而中心部分逐渐凹陷, 最终形成一维 W 纳米管阵列。综上所述, 反应温度和时间会对一维 W 纳米材料的形貌产生极大的影响。

除了生长温度和生长时间之外, 基片材料也是影响 W 纳米线阵列形貌的一个重要的因素。在相同生长条件下, 分别在 SiO₂ 基片和 W 基片上生长出一维 W 纳米结构阵列, 对不同的产物进行了 SEM 观察。图 9 所示为生长初期的 SEM 像, 图 9(a)所示为生长在 SiO₂

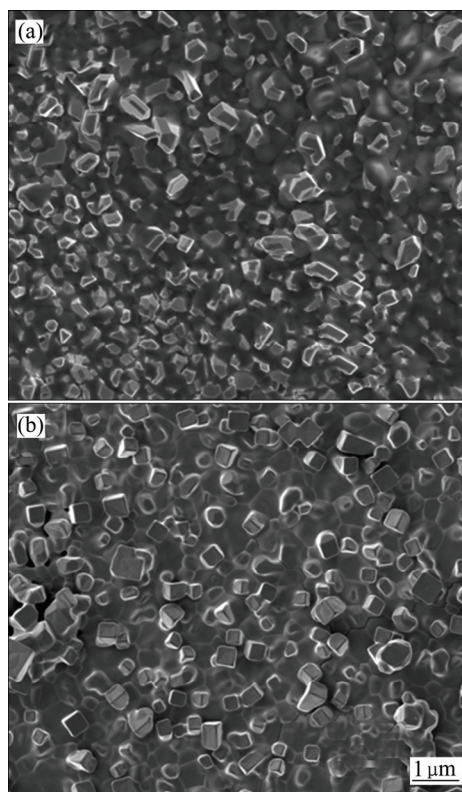


图 9 不同基片上 W 纳米线阵列生长初期的 SEM 像

Fig. 9 SEM images of W nanowire arrays grown on different substrates in initial stage: (a) SiO₂ substrate; (b) W substrate

基片的 SEM 像, 可以看到在 SiO_2 基片上出现了很多六边形的晶核; 而图 9(b)所示为生长在 W 基片上的 SEM 像, W 基片上生长出很多四方形的晶核。

图 10(a)所示为生长后期在 SiO_2 基片上生长出的单根 W 纳米线的 SEM 像, W 纳米线顶部呈六方形形貌, 有 6 个侧面。而图 10(b)所示为生长后期在 W 基片上生长出的单根 W 纳米线的 SEM 像, W 纳米线顶部呈四方形的特殊形貌, 有 4 个侧面。

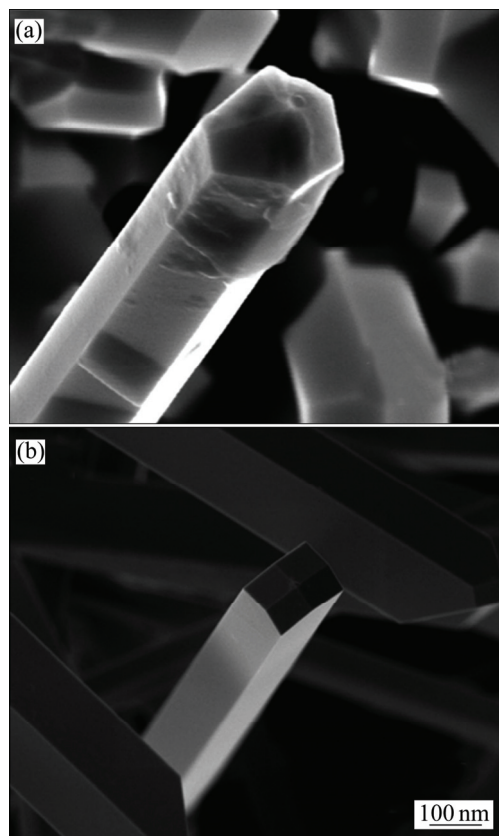


图 10 不同基片上 W 纳米线阵列生长后期的 SEM 像

Fig. 10 SEM images of W nanowire arrays grown on different substrates in later stage: (a) SiO_2 substrate; (b) W substrate

3 结论

1) W 纳米线阵列的直径主要受到催化剂和 N_2 流量的影响, 随着催化剂颗粒尺寸的减小或者 N_2 流量的减小, 催化生长后 W 纳米线直径的尺寸也相应变小。

2) W 纳米线阵列的长度主要受到生长时间的影响, 生长时间的延长会使 W 纳米线阵列的长度也相应增加, 有利于超长 W 纳米线阵列的合成。

3) W 纳米线阵列的密度主要受到催化剂和 WO_3 粉末粒径的影响, 随着催化剂颗粒密度的增加或者

WO_3 粒径的减小, W 纳米线阵列的密度也相应增加。

4) W 纳米线阵列的形貌主要受到生长温度和基片材料的影响, 温度升高会使得 W 纳米线在横向的生长速率不一样, 在生长初期形成倒锥形的微观形貌, 在生长后期形成有规则的六边形形貌的一维 W 微米管结构; 同时, 基片材料也是影响 W 纳米线阵列形貌的一个重要的因素, 在相同条件下, SiO_2 基片上生成的 W 纳米线阵列为六方结构形貌, 而 W 基片上生成的 W 纳米线阵列为四方结构形貌。

REFERENCES

- [1] LASSNER E, SCHUBERT W D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds[M]. US: Springer, 1999.
- [2] WANG S L, HE Y H, FANG X S, ZOU J, WANG Y, HUANG H, PEDRO M F J C, SONG M, HUANG B Y, LIU C T, LIAW P K, BANDO Y, GOLBERG D. Structure and field-emission properties of sub-micrometer-sized tungsten-whisker arrays fabricated by vapor deposition[J]. Advanced Materials, 2009, 21(23): 2387-2392.
- [3] CHANG J Y, YANG Y, WANG L. Tungsten nanowire based hyperbolic metamaterial emitters for near-field thermophotovoltaic applications[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2015, 87: 237-247.
- [4] MA B, RAO Q, HE Y. Molecular dynamics simulation of temperature effect on tensile mechanical properties of single crystal tungsten nanowire[J]. Computational Materials Science, 2016, 117: 40-44.
- [5] MILENKOVIC S, HASSEL A W. Spatial features control of self-organised tungsten nanowire arrays[J]. Physica Status Solidi A, 2009, 206(3): 455-461.
- [6] 徐 剑, 贺跃辉, 王世良, 汤义武. 一种制备金属钨纳米针的新方法[J]. 材料研究学报, 2006, 20(6): 576-580.
XU Jian, HE Yue-hui, WANG Shi-liang, TANG Yi-wu. A novel method for synthesizing metallic tungsten nanoneedles[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(6): 576-580.
- [7] WANG S, HE Y, ZOU J, WANG Y, HUANG H, HUANG B Y, LIU C T, LIAW P K. Catalytic growth of metallic tungsten whiskers based on the vapor-solid-solid mechanism[J]. Nanotechnology, 2008, 19: 345604-345608.
- [8] WANG S, HE Y, ZOU J, WANG Y, HUANG H. Growth of single-crystal W whiskers during humid H_2/N_2 reduction of Ni, Fe-Ni, and Co-Ni doped tungsten oxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482(1): 61-66.
- [9] HOLMES J D, JOHNSTON K P, DOTY RC, KORGEL B A. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires[J]. Science, 2000, 287(5457): 1471-1473.
- [10] 苏轶坤, 汤皎宁, 李钧钦. Co 纳米阵列的制备及其直径对磁

- 性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1189–1192.
- SU Yi-kun, TANG Jiao-ning, LI Jun-qin. Preparation of Co nanowire arrays and the effect of diameter on magnetic properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(7): 1189–1192.
- [11] 于 美, 刘建华, 李松梅. 基于氧化铝模板直接电沉积法镍纳米线的制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 727–731.
- YU Mei, LIU Jian-hua, LI Song-mei. Preparation and characterization of nickel nanowires by direct electrodeposition in anodic alumina membrane[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 727–731.
- [12] SHRESTHA V R, LEE S S, KIM E S, CHOI D Y. Polarization-tuned dynamic color filters incorporating a dielectric-loaded aluminum nanowire array[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 12450.
- [13] 王 超, 贺跃辉, 彭超群, 王世良, 刘新利. 一维 W 纳米材料的场发射性能及其可控制备的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1632–1641.
- WANG Chao, HE Yue-hui, PENG Chao-qun, WANG Shi-liang, LIU Xin-li. Research progress in field emission properties and controllable preparation of one-dimensional W nano-materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1632–1641.
- [14] WANG C, YE M, CHENG L. Simultaneous isolation and detection of circulating tumor cells with a microfluidic silicon-nanowire-array integrated with magnetic upconversion nanoprobes[J]. Biomaterials, 2015, 54: 55–62.
- [15] XIE Y, XIA C, DU H, WANG W. Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2015, 286(20): 561–570.
- [16] WANG X, WU X, YUAN L, FENG S. Ultra-low reflection CuO nanowire array in-situ grown on copper sheet[J]. Materials & Design, 2017, 113: 297–304.
- [17] SLAUGHTER G, KULKARNI T. Fabrication of palladium nanowire array electrode for biofuel cell application[J]. Microelectronic Engineering, 2016, 149: 92–96.
- [18] TAN M, WANG X, HAO Y, DENG Y. Strikingly enhanced cooling performance for a micro-cooler using unique Cu nanowire array with high electrical conductivity and fast heat transfer behavior[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 678: 40–45.

Controllable preparation of one-dimensional tungsten nano-structure arrays

WANG Chao^{1,2}, HE Yue-hui¹

(1. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Central South University Press, Changsha 410083, China)

Abstract: One-dimensional tungsten nano-structure arrays were successfully prepared by metal-catalyzed chemical vapor deposition method. Controllable preparation of W nanowire arrays was studied. The results show that the diameter of the W nanowire arrays is mainly decided by the influence of the catalyst and N₂ flow. The diameter of the W nanowires correspondingly decreases with the reduction in size of the catalyst particles, or the reduction of the N₂ flow rate. The length of the W nanowire arrays is mainly influenced by the growth time. The extension of the growth time will correspondingly increase the length of W nanowire arrays, which is beneficial to synthesis extra long W nanowire arrays. The density of the W nanowire arrays is mainly decided by the influence of the catalyst and N₂ flow. The density of the W nanowires correspondingly increases with increasing the density of the catalyst particles or decreasing the WO₃ particle size. The morphology of W nanowire arrays is mainly influenced by the growth temperature and the substrate material.

Key words: one-dimensional nano-materials; tungsten nano-structure; array; metal catalyzed method; chemical vapor deposition method; controllable preparation

Foundation item: Projects(50804057, 50823006, 50721003) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-02-20; **Accepted date:** 2016-04-20

Corresponding author: WANG Chao; Tel: +86-731-88876765; E-mail: wangchao0202@163.com

(编辑 龙怀中)