

文章编号: 1001-3806(2004)01-0005-07

激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒的研究现状

黄开金^{1,2}, 谢长生¹, 许德胜²

(1. 华中科技大学 国家模具重点实验室, 武汉 430074; 2. 华中科技大学 激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 从激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒种类、工艺研究、性能研究和基础理论研究 4 个方面对该方法的国内外现状进行了综述, 并对存在的问题及今后的发展方向提出了自己的看法。

关键词: 激光; 蒸发; 冷凝; 纳米颗粒

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

Development of nanoparticles synthesis by laser evaporation condensation

HUANG Kai-jin^{1,2}, XIE Chang-sheng¹, XU De-sheng²

(1. National Laboratory of Plastic Forming Simulation and Mould Technology, HUST, Wuhan 430074, China; 2. National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper has reviewed the development of nanoparticles synthesis by laser evaporation condensation including types of nanoparticles, processing parameters, properties of nanoparticles and basic theories of laser evaporation condensation. The current problems and the research areas in the future are also given.

Key words: laser; evaporation; condensation; nanoparticles

引 言

激光法是一种通用的纳米颗粒制备方法, 它可分为激光蒸发冷凝法(laser vaporation condensation)、激光光分解法(laser pyrolysis)和激光高温分解(laser photolysis)或激光诱导化学气相法(laser-induced chemical vapor deposition)3种。自从日本的 KATO^[1]首先报道用激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒以来, 由于它所制备的纳米颗粒具有纯度高、粒径小、尺寸分布均匀和制备方法通用性强等优点而成为国内外学者研究的重点方法之一。本文中则从纳米颗粒种类、工艺研究、性能研究和基础理论研究 4 个方面对该方法的国内外现状进行综述。

1 激光蒸发冷凝法制备的纳米颗粒种类

到目前为止, 所采用的激光器主要有连续或脉冲 CO₂、连续或脉冲 Nd:YAG 和准分子激光 3 种, 所制备出的纳米颗粒包罗万象, 可以说几乎所有的无机纳米颗粒均可以用此方法制备出。表 1~表 5 是用 CO₂ 和 YAG 两种激光器制备不同纳米颗粒的国内外概况。由这些表可知: 制备出的纳米颗粒主要有金属、非金属、合金和氧化物; 所使用的气体主要有 He, Ar, N₂ 等惰性气体和 O₂ 等反应性气体两类; 所制备的纳米颗粒平均直径基本在 100nm 以下; 纳米金属颗粒的颜色基本为黑色, 纳米氧化物的颜色基本为白色; 采用激光蒸发冷凝法制备出的不同纳米颗粒, 包括纳米颗粒和靶材具有相同的相和化学成分、具有相同的化学成分, 但相不同以及具有不同的相和化学成分 3 种情况。

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2000J020)

作者简介: 黄开金(1968-), 男, 博士, 副教授, 现主要从事激光技术应用和纳米材料应用方面的研究工作。

E-mail: huangkaijin@163.net

收稿日期: 2003-06-27; 收到修改稿日期: 2003-08-12

表1 以纯物质为靶材的脉冲Nd:YAG激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒国内外概况

气体	材料	纳米颗粒类型	晶体结构	形貌	平均尺寸 / nm	颜色	文献来源
	Al	Al/ Al + AlN(N ₂)	面心立方/ 面心立方 + 六方晶	球形/ 球形 + 正方形 + 多边形	20~30/ 40	灰色	[2]
	Si	Si	金刚石型	—	—	赭褐色	[2]
	Ti	α -Ti/ TiN(N ₂)	密排六方/ NaCl 型	球形/ 菱形	13~22/ 18	黑色	[2]
	Cr	α -Cr/ β -Cr ₂ N(N ₂)	体心立方/ 六方晶	八边形 + 多边形/ 正方形 + 六边形	8~12/ 7	黑色	[2]
	Fe	α -Fe	体心立方	六边形、八边形、多边形	12~21	黑色	[2]
	Ni	Ni	面心立方	多边形、球形	19/ 7	黑色	[2]
	Zr	α -Zr/ ZrN(N ₂)	密排六方/ NaCl 型	六边形、多边形	16/ 14	黑色	[2]
Ar	Mo	Mo	体心立方	球形、多边形	12/ 22	黑色	[2]
或	Ta	Ta/ Ta ₂ N	体心立方/ 六方晶	六边形、多边形、球形	13/ 10	黑色	[2]
He	W	β -W(W ₃ O)	体心立方	球形	—	黑色	[2]
或	Si	Si	非晶	球形	10	黄色	[3]
Xe	Co	Co(CoO)	面心立方(正方晶)	球形	—	黑色	[4]
或	N ₂	Cu	面心立方	球形	—	黑色	[4]
	Zn	Zn	密排六方	多边形	—	黑色	[4]
	Sn	β -Sn	正方晶	球形	—	黑色	[4]
	Pb	Pb	面心立方	球形	—	黑色	[4]
	V	V/ VN(N ₂)	体心立方/ NaCl 型	球形	—	黑色	[4,5]
	Mn	β -Mn/ Mn ₄ N + δ -MnN(N ₂)	立方晶/ 立方晶 + 正方晶	球形	—	黑色	[4,5]
	Nb	Nb/ Nb ₄ N ₃ (N ₂)	体心立方/ 正方晶	球形	18	黑色	[4,5]
	Fe	80% α -Fe + 20% γ -Fe	体心立方 + 面心立方	球形	31	—	[6]
	Al	γ -Al ₂ O ₃ + δ -Al ₂ O ₃	NaCl 型 + 正方晶	球形	25	白色	[2]
	Si	少量 Si + 非晶 SiO ₂	金刚石 + 非晶	球形	50	白色	[2]
	Ti	β -TiO ₂ + α -TiO ₂	正方晶	球形	21	白色	[2]
	Cr	Cr ₂ O ₃	六方晶	正方形、六边形	7	绿色	[2]
	Fe	γ -Fe ₂ O ₃ + ϵ -Fe ₂ O ₃	正方晶 + 单斜晶	球形、多边形	32	棕色	[2]
	Ni	NiO	六方晶	六方形、立方形	12	灰色	[2]
	Zr	ZrO ₂	金刚石型和单斜晶	六方形、立方形	25	白色	[2]
	Mo	η -MoO ₃	—	球形	17	奶白色	[2]
O ₂	Ta	δ -Ta ₂ O ₅	伪六方晶	球形	15	白色	[2]
	W	WO ₃	三斜晶	—	—	白色	[2]
	Mn	γ -Mn ₂ O ₃	正方晶	—	—	—	[5]
	Co	CoO	NaCl 型	—	—	—	[5]
	Cu	CuO	单斜晶	—	—	—	[5]
	Zn	ZnO	六方晶	—	—	—	[5]
	Nb	Nb ₂ O ₅	单斜晶	—	—	—	[5]
	Sn	SnO ₂	正方晶	—	—	—	[5]
	Pb	PbO ₂	正交晶	—	—	—	[5]
	Al	40% γ -Al ₂ O ₃ + 60%Al	尖晶石结构 + 面心立方	球形	100	白色	[6]
	Pb	Pb	面心六方	—	—	—	[5]
混合	Zn	ZnO(20%O ₂ + 80%He)	六方晶系	球形	10~20	—	[7]
气体	Al	Al ₂ O ₃ (20%O ₂ + 80%He)	—	球形	10~20	—	[7]
	Si	SiO ₂ (20%O ₂ + 80%He)	非晶	球形	10~20	—	[8]
	Ti	65%TiO ₂ + 35%Ti (20%O ₂ + 80%Ar)	锐钛矿 + Ti	—	—	—	[8]

表 2 以合金或混合粉末为靶材的脉冲 Nd:YAG 激光蒸发冷凝法制备的纳米颗粒国内外概况

气体	合金/混合粉末种类	合金或混合粉末组成比例	靶材相组成	纳米颗粒组成比例	纳米颗粒相组成	纳米颗粒粒形貌	尺寸大小/nm	文献来源
Ar	Ni-Ti	80 %Ni + 20 % Ti	Ni ₃ Ti + Ni	93 %Ni + 7 % Ti	Ni	—	—	[4,5]
		60 %Ni + 40 % Ti	NiTi + Ni ₃ Ti	75 %Ni + 25 % Ti	NiTi + Ni ₃ Ti/ Ni + TiN(N ₂)	—	—	[4,5]
		45 %Ni + 55 % Ti	NiTi ₂ + NiTi	56 %Ni + 44 % Ti	NiTi + Ni ₃ Ti/ Ni + TiN(N ₂)	—	—	[4,5]
		35 %Ni + 65 % Ti	NiTi ₂ + α-Ti	40 %Ni + 60 % Ti	NiTi ₂ + NiTi/ Ni + TiN(N ₂)	球形	10~60	[4,5]
		20 %Ni + 80 % Ti	α-Ti + NiTi ₂	22 %Ni + 78 % Ti	α-Ti + NiTi ₂	—	—	[4,5]
Ar 或 He 或 N ₂	Fe-Ti	80 %Fe + 20 % Ti	α-Fe + Fe ₂ Ti	93 %Fe + 7 % Ti	α-Fe/ Fe + TiN(N ₂)	—	—	[4,5]
		46 %Fe + 54 % Ti	FeTi + α-Ti	65 %Fe + 35 % Ti	Fe ₂ Ti + FeTi/ Fe + TiN(N ₂)	球形	10~60	[4,5]
		30 %Fe + 70 % Ti	α-Ti + FeTi	44 %Fe + 56 % Ti	FeTi + Fe ₂ Ti	—	—	[4,5]
		15 %Fe + 85 % Ti	α-Ti	24 %Fe + 76 % Ti	α-Ti/ Fe + TiN(N ₂)	—	—	[4,5]
混合气体 (15 %O ₂ + He)	Fe-Al	76 %Fe + 24 %Al	—	—	立方 B2 型 FeAl 晶体	球形	6~10	[9]
		63 %Cu + 37 %Zn	α-Cu + β-(Cu,Zn)	—	γ-Cu ₅ Zn ₈ , ε-CuZn ₅	球形、多边形	10~15	[10]
		SiC	α-SiC	α-SiC	—	α-SiO ₂ + β-SiC/非晶 SiO ₂ + β-SiC(N ₂)	多边形	20/24
混合气体 (15 %O ₂ + He)	Fe-Al	76 %Fe + 24 %Al	—	—	B2-CsCl 型 FeAl + 铁尖晶石 FeAl ₂ O ₄	—	—	[9]

表 3 以氧化物为靶材的脉冲 Nd:YAG 激光蒸发冷凝法制备的纳米颗粒国内外概况

气体	氧化物	靶材相组成	纳米颗粒相组成	纳米颗粒粒形貌	平均尺寸/nm	文献来源
Ar	ZrO ₂	nr ZrO ₂	正方晶 + 正交晶 ZrO ₂	球形	—	[6]
	CuO	nr CuO	Cu + Cu ₂ O	针状	200 ×45	[11]
	90 % or 80 % SnO ₂ + 10 % or 20 % Ag	SnO ₂ + Ag	SnO ₂ + SnO + Sn + Ag ₄ Sn	球形	15	[12]
	75 %SnO ₂ + 25 % TiO ₂	SnO ₂ + R-TiO ₂	SnO ₂ + SnO + R-TiO ₂	—	15	[12]
空气	CuO	nr CuO	CuO + Cu ₂ O + Cu	球形	12	[11]
	24.8 %Al ₂ O ₃ + 75.2 %ZrO ₂	α-Al ₂ O ₃ + nr ZrO ₂	t-ZrO ₂	球形	8.3	[11]
	27.1 %Al ₂ O ₃ + 72.9 %ZrO ₂	α-Al ₂ O ₃ + nr ZrO ₂	γ-Al ₂ O ₃ + t-ZrO ₂	球形	9.9	[11]
	90 % or 80 %SnO ₂ + 10 % or 20 % Ag	SnO ₂ + Ag	SnO ₂ + Ag	球形	15	[12]
	75 %SnO ₂ + 25 % TiO ₂	SnO ₂ + R-TiO ₂	SnO ₂ + R-TiO ₂	—	15	[12]
	(0%~100%) Al ₂ O ₃ + (100%~0%) ZrO ₂	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	γ-Al ₂ O ₃ + t-ZrO ₂	球形	13~14	[13]
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	球形	13	[14]
94.6 %ZrO ₂ + 5.4 % Y ₂ O ₃	ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	t-ZrO ₂	球形	13	[14]	
H ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂ + SnO	球形	20	[14]
	WO ₃	WO ₃	体心立方的 W 和 β-W	球形	12~38	[15]
Ar + H ₂	MoO ₃	MoO ₃	Mo	球形	20~35	[15]
	Al ₂ O ₃ / CuO	Al ₂ O ₃ + (20%~80%) CuO	Cu + Cu ₂ O + γ-Al ₂ O ₃	多边形	<12	[16]

表 4 以纯金属或化合物为靶材的连续 Nd:YAG 激光和 CO₂ 激光蒸发冷凝法制备的纳米颗粒国内外概况

气体	靶材	纳米颗粒类型	晶体结构	形貌	平均尺寸/nm	文献来源
Ar	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ SiO ₄	非晶 + 橄榄石结构	球形	10	[1]
	CaTiO ₃	CaTiO ₃	钙钛石结构	球形 + 多边形	50~100	[1]
	MgAl ₂ O ₄	MgO + MgAl ₂ O ₄	岩盐 + 尖晶石结构	球形	50	[1]
空气	Zr	ZrO ₂	立方晶和正方晶	球形	≤100	[15]
	ZrSiO ₄	ZrO ₂	非晶	球形	≤100	[15]
O ₂	Zr	ZrO ₂	立方和正方晶	球形	≤1000	[15]
	ZrSiO ₄	ZrO ₂	非晶	球形	≤1000	[15]

表5 以氧化物为靶材的连续 Nd:YAG激光和 CO₂激光蒸发冷凝法制备的纳米颗粒国内外概况

气体	靶材	靶材晶体结构	纳米颗粒相组成	形貌	平均尺寸/nm	颜色	文献来源
Ar	Al ₂ O ₃	刚玉结构	尖晶石结构的 Al ₂ O ₃	球形	9~15	白色	[1]
	Fe ₃ O ₄	—	尖晶石结构的 Fe ₃ O ₄	球形	8/10	黑色	[1]
Xe	Al ₂ O ₃	刚玉结构	尖晶石结构的 Al ₂ O ₃	球形	10	白色	[1]
	SiO ₂	—	非晶 SiO ₂	球形	6	白色	[1]
	MgO	单晶	岩盐结构的 MgO	球形	6~15	白色	[1]
	Al ₂ O ₃	刚玉	尖晶石结构的 Al ₂ O ₃	球形	6~8	白色	[1]
N ₂	Al ₂ O ₃	刚玉	非晶 Al ₂ O ₃	球形	—	白色	[1]
	ZnO	六方晶	密排六方 Zn + 六方晶 ZnO	多边形	4~16	棕黑色	[17]
	Eu ₂ O ₃	立方晶	单斜晶 Eu ₂ O ₃	球形 + 多边形	3~7/13	白色	[17]
O ₂	ZrO ₂	单斜晶	正方晶	球形	3~13	白色	[17]
	Eu ₂ O ₃	立方晶	单斜晶 Eu ₂ O ₃	球形 + 多边形	15~30	白色或淡黄色	[17]
	ZrO ₂	单斜晶	正方晶 ZrO ₂	球形	3~13	白色	[17]
	ZnO	六方晶	六方晶 ZnO	多边形	6~23	黄色或白色	[18]
空气	ZrO ₂	单斜晶	立方晶和正方晶 ZrO ₂	球形	≤100	—	[15]
	ClZ9 (13 %CeO ₂ + 87 %ZrO ₂)	—	CeO ₂	球形	90	—	[19]

2 激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒的工艺研究

和其它制备纳米方法一样,目前主要采用 TEM, XRD, SEM, EDS, XPS 等方法来表征激光蒸发冷凝法所制备的纳米颗粒形貌、尺寸大小及分布、晶体结构和成分。而影响这些参数的因素是十分复杂的,主要包括激光工艺参数(如激光波长、激光通量大小、光斑大小、脉冲宽度、操作模式等)、环境气体参数(如气体种类、气体压力大小、气流速度等)和被蒸发材料本身的热物性参数(如熔点、沸点、热导率等)3个方面。激光蒸发冷凝法制备的纳米颗粒尺寸大小有一小一大的特征^[6],其形成机制不同:小颗粒为蒸发冷凝形成,随着环境气体压力的增加而增大;大颗粒为激光与靶材相互作用后熔体喷射后形成,且大颗粒数量随着激光能量密度的增加和激光脉冲宽度的减少而减少,与环境气体压力无关。

绝大多数激光蒸发冷凝法制备的纳米颗粒尺寸分布与传统的蒸发冷凝法一样呈现对数正态分布的特征^[11,15],也有呈现双峰分布特征的情况^[15]。纳米颗粒尺寸分布由环境气体的蒸气-气体混合的冷却速率决定。平均颗粒尺寸随着环境气体压力的增加而增大,原因在于冷却速率降低。如 GNE-DOVETS 等^[15]指出,在惰性(He, Ar, Xe)气氛环境下用脉冲 Nd:YAG 激光照射结晶态石墨和非晶碳时,随着环境气体的压力和分子重量增加,碳纳米颗

粒的平均尺寸增大。

而激光通量对纳米颗粒尺寸的影响出现相反的两种结果:OZAWA 等^[20]的研究结果是随着激光通量的增大,所得的纳米颗粒尺寸也越大;而 ZHENG 等^[21]的研究结果则是随着激光通量的增大,所得的纳米颗粒尺寸减小,其原因有待研究。

谢长生等^[22]分别采用腔外斩波和腔内调制的方法,产生脉冲工作方式的 CO₂ 激光,在氧气、氩气、氮气、氦气和空气的环境下,辐照 5.4 % Y₂O₃ 稳定化的 ZrO₂ 陶瓷棒或粗陶瓷粉,研究激光工艺参数对蒸发速率的影响以及载气种类、载气流速度、激光辐射脉冲长度对纳米颗粒尺寸的影响。结果表明:当激光平均功率在 1000W 以下时,腔外斩波工作方式的蒸发速率高,而 1000W 以上时,腔内调制或连续工作方式的蒸发速率高;随着气体热传导率的增加,纳米颗粒分布尺寸中心向小颗粒方向移动,而且分布曲线的半宽也减小,实验表明,氦是最有利于制备纳米颗粒的;激光辐射脉冲长度越短,纳米颗粒尺寸越小;载气流速度越快,颗粒尺寸在越短的脉冲时间内可控制,即颗粒生长时间越短,颗粒越小。

EL-SHALL 等^[8]用 XPS 方法研究了氧气/载气混合气体(20 %O₂ + 80 %Ar 和 20 %O₂ + 80 %He)对氧化物/非氧化物纳米金属颗粒的影响,结果表明:TiO₂/Ti 的质量比分别为 0.65 和 0.94,这说明在氩气中比在氦气中更能有效发生氧化,这与在氦气中

热金属原子冷却不够,从而导致高氧化反应有关。另外,氧气在氩气中的扩散系数比氙气中大。

MATSUNAWA 等^[4]中指出:靠近激光辐射区的颗粒尺寸小,而远离激光辐射区的颗粒尺寸变大,说明在激光辐射期间靠近或刚离开激光蒸发部位可通过碰撞和合并方式快速长大;颗粒尺寸大小和尺寸分布随着环境气体压力的减少而变小变窄;材料的表面反射率或热扩散率或蒸发温度越高,颗粒尺寸越小。

3 激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒的性能研究

3.1 光学性能

目前有关激光蒸发冷凝法所制备纳米颗粒的光学性能研究主要集中在吸收和辐射谱、光致还原和光致发光特性等方面,具体情况如下。

LI 等人^[3]研究了在约 133kPa 的氩气环境下,用二倍频 NdYAG 脉冲激光制备出非晶纳米 Si 的发光特性,结果表明:在 363.8nm 和 514.5nm 氩离子连续激光线的激发下,均产生红外区的宽辐射,并且在 363.8nm 下产生 20nm 的蓝移现象;纳米硅必须在空气中暴露才发光,且蓝色辐射的寿命短,红色辐射寿命随着辐射波长的增加而增加,从 90 μ s 增加到 130 μ s,量子禁闭机制是红色光致发光的根源。

WILLIAMS 等^[14]研究了用二倍频 NdYAG 脉冲激光制备出的纳米 ZnO 颗粒在甲醇中的吸收光谱和红外光谱,结果表明:用激光蒸发冷凝法制备的纳米 ZnO 颗粒具有红移吸收(原因在于非化学计量的 ZnO_x(x < 1)颗粒的存在,增强晶格中 Zn-Zn 的相互作用),而用化学方法制备的则具有蓝移吸收;在红外光谱中出现 443cm⁻¹, 1365cm⁻¹, 1570cm⁻¹和 3490cm⁻¹宽带。

ZHENG 等^[21]研究了用波长 308nm 的 XeCl 准分子激光烧蚀铍玻璃后所得纳米颗粒的光学性能,结果表明:纳米铍玻璃吸收和荧光光谱与正常块体铍玻璃的不同。纳米铍玻璃的荧光光谱和块体铍玻璃的峰值均在 1.06 μ m,但前者的谱宽为 0.05 μ m,约为后者的一半;纳米铍玻璃的吸收光谱出现红移现象,而且随着波长的减少,纳米铍玻璃具有更强烈的吸收特性。造成上述现象的原因是纳米铍玻璃具有更活跃的表面原子和更多的表面面积。

LI 等人^[23]研究了用二倍频 NdYAG 脉冲激光制备出的 WO₃ 纳米颗粒光致还原 (photoreduction) 和 Ga₂O₃ 纳米颗粒的光致发光 (photoluminescence)

特性。结果表明:白色的 WO₃ 纳米颗粒(块体 WO₃ 是黄色)在空气中经过二倍频 NdYAG 脉冲激光辐射后还原成蓝色的 W₂O₅;含非晶的 β -Ga₂O₃ 经过波长 266nm 激光线的激发后,其光致发光谱位置发生变化,从 0 μ s 延迟发展到 4 μ s 延迟,光致发光谱强度降低,最大辐射位置向长波长位置移动,而且时间分辨的光致发光延迟符合双指数函数,其中短的和长的存在时间分别为 0.21 μ s 到 1.2 μ s 和 4.91 μ s 到 10 μ s,并随着辐射波长的增加而增大,其明亮蓝色辐射机制与纳米颗粒中的 β -Ga₂O₃ 存在有关。

LI 等人^[24]还研究了用二倍频 NdYAG 脉冲激光制备出的 MoO₃ 纳米颗粒对 308nm 激光激发的光反应变色性能,结果表明:750nm 处的纳米 MoO₃ 颗粒吸光率比块体的大,其颜色变化是相同辐射下块体的 15 倍,而且在室温光的照射条件下,纳米 MoO₃ 颗粒也发生光反应变色。

3.2 磁性能

和其它纳米制备方法一样,激光蒸发冷凝法制备的部分纳米颗粒的磁性能较同材质的块体高得多,具体情况如下。

PITHAWALLA 等^[9]研究了用二倍频 NdYAG 脉冲激光制备出的 FeAl 纳米颗粒磁性能,结果表明:尽管块体 Fe-24%Al 为非磁性材料,但纳米 FeAl 颗粒则为铁磁性物质,其矫顽力在室温下为 3979A/m,而在 5K 下则高达 55704A/m;NAWATHEY-DIKSHIT 等人^[25]研究了在约 267Pa 氧气环境下用脉冲 KrF 准分子激光烧蚀 2 μ m 大小原始颗粒烧结的 SrFe₁₂O₁₉ 薄片靶材,发现所制备出的 10nm~20nm 纳米颗粒为非晶态,没有表现出与靶材同样的磁性能,经过在空气中经过 850℃和 3h 的退火并快速冷却后的矫顽力高达 530384A/m,比原始靶材的 107430A/m 高出近 5 倍;SHINDE 等人^[26]研究了在氧气环境下用脉冲 KrF 准分子激光烧蚀 Fe₂O₃ 薄片靶材,结果表明:靶材的空隙率越大,制备出的纳米颗粒越大;冷凝温度并不影响纳米颗粒的磁性能;制备出纳米颗粒 (Fe₃O₄ + FeO) 的矫顽力为 31831A/m,比块材 Fe₃O₄ 的 (<7958A/m) 高。

3.3 气敏特性

WILLIAMS 等^[14]研究了用 1200W 脉冲 Nd:YAG 激光制备出的纳米 Al₂O₃, ZrO₂ 和 SnO₂ 颗粒制备厚膜的气敏特性,结果表明:以 ZrO₂ 为基气敏器对 100℃处的氢气敏感,Al₂O₃ 厚膜对室温下的以电阻和电容为函数的湿度变化显著,纳米 SnO₂ 气敏

器对 100℃~600℃ 范围里的氢气、一氧化碳和甲烷混合气体敏感,其敏感性较传统的化学湿法制备的高,预处理温度和膜的厚度影响气敏器的气敏特性。

4 激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒的基础理论研究

这主要包括激光蒸发冷凝过程的物理模型建立与描述、纳米颗粒的形核与长大机制等内容。由于激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒涉及到许多非常复杂的物理过程,如激光-靶材的相互作用、靶材蒸发、等离子体的形成及与激光的相互作用、蒸气的形核和颗粒的冷凝生长等,因此,建立合适的物理模型对这些物理过程进行描述就显得特别重要,而有关这方面的研究报道并不是很多。

WANG等^[27]认为激光烧蚀过程中存在光热烧蚀、等离子体辅助烧蚀和光化学烧蚀3个路径实现激光能量传送到靶材。第1条路径通过逆Bremsstrahlung效应实现光子能量传送到靶材,适用于较低激光功率密度(100MW/cm²~500MW/cm²)和较长脉冲宽度(大于10ns);第2条路径通过高能离子轰击靶材表面而传送能量到靶材,适用于高激光功率密度(远大于500MW/cm²),实现光热烧蚀到等离子体烧蚀的转变;第3条路径是量子现象的结果,即当激光光子能量与材料分子结合能为同一数量级时,激光光子能量就被材料分子键吸收而导致材料分子键断裂,主要对象为高分子聚合物。前两种路径均会在靶材旁留下小的液滴和热影响区,而第3种不留下任何痕迹。其物理过程描述如下:高能激光束与靶材相互作用,光束能量部分转换为足够使产生靶材熔化和蒸发的热能(光热烧蚀)。蒸发的靶料部分电离形成等离子体。吸收激光的等离子体膨胀、冷却、凝固成簇,这一过程不断进行下去,直到激光停止作用。最后据此提出了一个简化的一维激光烧蚀物理模型,运用这个模型可以预测蒸发前沿的温度和蒸气通量以及颗粒形成和烧蚀率,但由于一方面该模型没有考虑从靶材表面发生的热传导、对流和辐射损失,另一方面缺少高温时的热物理和光学性能数据,从而使得用模型预测的结果比实验值偏高,尽管变化趋势是一致的。

GNEDOVETS等^[28]为了模拟颗粒形成的过程和理解不同工艺参数对所得颗粒尺寸分布的相关影响,提出了一种激光烧蚀气流二维流体动力学模型,给出了不同情况下的解析解。运用此模型可预测纳米尺寸颗粒的产生以及平均颗粒尺寸随着环境气体

压力的增长或靶材沸点温度的降低而增加。此模型的重要简化就是没有考虑等离子体现象。

GNEDOVETS等^[29]认为,由于蒸气的膨胀以及蒸气与冷的环境气体的相互作用,从而使得由激光辐射所产生的蒸气喷射通常是过冷的。这些过冷的蒸气以纳米颗粒的形式部分冷却在靶材表面上,部分在环境气体中冷凝。在高的激光通量密度(约 5×10^8 W/cm²)或低的环境气压下,超音速蒸气流形成,此时的绝热膨胀是主要的冷却机制;在低的激光通量密度(约 5×10^5 W/cm²)下,亚音速蒸气气流产生,此时和环境气体混合的热传导及扩散是主要的冷却机制。并研究了当饱和蒸气压低于环境压力无喷射气流产生下的低激光通量密度的“扩散蒸发”情况,此时由环境气体中的扩散和靠近靶材表面的气体热膨胀来传输蒸气。建立了靶材里的一维热传导方程、蒸气-环境气体混合的一维热动力学方程以及颗粒形核和生长动力学方程,估算了核形成和生长速率,计算了颗粒尺寸分布。结果表明:在低的激光通量密度(10^4 W/cm²~ 10^5 W/cm²)下,随着环境气体压力的增大或者激光脉冲宽度的减少或者靶材沸点温度的增加,纳米颗粒的平均尺寸减少;时间和空间上核形成和颗粒生长过程的分离导致窄的颗粒尺寸分布。

而有关纳米颗粒长大机制则是延续了传统的蒸发冷却机制,即蒸发了的材料通过碰撞、合并或形核和长大机制来完成^[11]。

5 存在的主要问题及发展方向

应该指出的是,虽然激光蒸发冷凝法几乎可以制备出所有的无机纳米颗粒(见表1~表5),但由于固体金属和合金一般对激光的反射能力很强,直接用激光对金属和合金进行熔融和蒸发制备纳米颗粒的效率和产率是较低的^[11,12,16,17],特别是激光蒸发冷凝法中的激光烧蚀法的产率更低^[30],这无形增加了纳米颗粒的制造成本。为了解决这个问题,人们提出了激光-感应复合加热技术^[31]和激光-电弧复合加热技术^[32]。

谢长生等^[31]对这种复合加热方法的温度场进行了数值模拟,结果表明:在加热功率相同的条件下,不同受热金属的温度分布曲线差异较大;改变激光和感应热源的输入功率,可以改变温度分布曲线的形状;通过调节温度分布曲线和系统环境压力,可以改变激光复合加热蒸发区域的大小,进而改变金属和合金纳米颗粒的产率。实际制备结果也表明,

采用激光-感应复合加热方法比单纯的感应加热或激光加热的产率有大幅度提高;粒度也比单纯的加热方法更细小和均匀,同时所制备的纳米颗粒表现出一些特殊性能,如 WU 等人^[33]的研究表明:激光感应方法可以制备出非晶态的纳米钴,面心立方的纳米 Co-Fe,且随着 Fe 含量的增加,矫顽力 H_c 减少,由 Co-0 %Fe 的 11937A/m 减少到 Co-22 %Fe 的 59683A/m,最后减少到 Co-28 %Fe 的 30239A/m。

5.1 存在的主要问题

目前激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒研究存在的问题主要集中在 3 个方面。

(1) 基础理论研究不够深入。对于激光蒸发冷凝过程中所涉及到的诸多物理现象特别是纳米颗粒形成机制等关键问题,要么延续传统的蒸发冷凝理论,要么定性描述较多,定量描述较少,这就使得人们目前还不能对纳米颗粒的形状、分布和粒度进行有效控制。

(2) 对纳米颗粒的性能研究范围窄。目前的研究主要集中在光学性能和磁性能两个方面,而对其电性能、热性能、力学性能、催化性能等方面的研究较少。

(3) 没有很好解决产量和产率的问题。首先,对激光蒸发冷凝法制备技术中具体工艺条件的研究很不系统,已取得的成果仅停留在实验室和小规模生产阶段,对于大规模生产时可能遇到的问题缺乏研究;其次,对于激光蒸发冷凝法制备纳米颗粒制备装置缺乏工程研究;最后,对于激光与其它方法的复合制备技术研究还没有大规模展开,而这正是解决该方法产量和产率问题的关键所在。

5.2 发展方向

正是由于激光蒸发冷凝法存在上述 3 个方面的问题,因此,今后的研究方向应该围绕这 3 个问题展开。事实上,这 3 个问题是彼此相互联系的,即只有掌握了激光蒸发冷凝法制备过程中的基础理论问题,才能进一步探索可以大规模生产的新工艺,才能制备出形状特别、粒径分布窄的特殊纳米颗粒,这样才可能进一步开展和发现纳米颗粒的各种特性性能,从而使二者形成良性互动的关系。

参 考 文 献

[1] KATO M. Japan J A P, 1976, 15(5): 757~760.
 [2] MATSUNAWA A, KATA YAMA S. Transactions of JWRI, 1985, 14(2): 197~201.
 [3] LI S, SILVERS S J, EL-SHALL M S. Materials Reserch Society Symposium Proceedings, 1997, 452: 141~146.
 [4] MATSUNAWA A, KATA YAMA S, SUSUKI A *et al.* Transac-

tions of JWRI, 1986, 15(2): 233~244.
 [5] MATSUNAWA A, KATA YAMA S. Transactions of JWRI, 1990, 19(1): 137~148.
 [6] XU H B, TAN S S, SUN L J. Materials Letters, 1991, 12(3): 138~141.
 [7] EL-SHALL M S, SLACK W, HANLEY D *et al.* Materials Research Society Symposium Proceedings, 1994, 351: 369~374.
 [8] EL-SHALL M S, SLACK W, VANN W *et al.* Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(12): 3067~3070.
 [9] PITHAWALLA Y B, EL-SHALL M S, DEEVI S C *et al.* The Journal of Physical Chemistry, 2001, B105(11): 2085~2090.
 [10] PITHAWALLA Y B, EL-SHALL M S, DEEVI S C. Scripta Materialia, 2003, 48(6): 671~676.
 [11] YANG X C, RIEHEMANN D M, HOFMEISTER H. Materials Science and Engineering, 2002, B95(3): 299~307.
 [12] NASER J, FERKEL H, RIEHEMANN W *et al.* Lasers in Engineering, 1999, 9(3): 195~203.
 [13] HELLMING R J, CASTAGNET J F, FERKEL H. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2000, 8(4): 482~487.
 [14] WILLIAMS G, COLES G S V. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(7): 1657~1664.
 [15] GNEDOVETS A G, KULBATSKII E B, SMUROV I *et al.* Applied Surface Science, 1996, 96~98: 272~279.
 [16] NASER J, FERKEL H. Nanostructured Materials, 1999, 12(1~4): 451~454.
 [17] EILERS H, TISSUE B M. Materials Letters, 1995, 24(4): 261~265.
 [18] TISSUE B M, EILER H. Journal of the Society for Information Display, 1996, 4/3: 213~217.
 [19] LEE W H, SHEN P Y. Advanced Powder Tehnolohy, 1999, 10(4): 383~397.
 [20] OZAWA E, KAWAKAMI Y, SETO T. Scripta Materialia, 2001, 44(8/9): 2279~2283.
 [21] ZHENG J, LOU Q H, DONG J X *et al.* Opt Commun, 1996, 132(3/4): 285~288.
 [22] STAUPENDAHL G, MICHEL G, EBERHARDT G *et al.* Journal of Laser Applications, 1999, 11(1): 14~20.
 [23] LI S, EL-SHALL M S. Applied Surface Science, 1998, 127~129: 330~338.
 [24] LI S, EL-SHALL M S. Nanostructured Materials, 1999, 12(1~4): 215~219.
 [25] NAWATHEY-DIKSHIT R, SHINDE S R, OGAL E S B *et al.* A P L, 1996, 68(24): 3491~3493.
 [26] SHINDE S R, BANPURKAR A G, ADHI K P *et al.* Modern Physics Letters, 1996, 10(30): 1517~1527.
 [27] WANG Z L, LIU Y, ZHANG Z. Handbook of nanophase and nanostructured materials volume I: synthesis. Beijing: Tinghua University Press, 2003. 216~245.
 [28] GNEDOVETS A G, GUSAROV A V, SMUROV I. J Phys, 1999, D32(17): 2162~2168.
 [29] GNEDOVETS A G, GUSAROV A V, SMUROV I *et al.* Applied Surface Science, 1997, 109~110: 74~79.
 [30] 王泽敏, 曾晓雁. 激光杂志, 2002, 23(2): 8~11.
 [31] 谢长生, 胡木林, 胡军辉 *et al.* 材料热处理学报, 2001, 22(1): 20~23.
 [32] 郭广生, 杨福明. 激光技术, 1993, 17(6): 325~330.
 [33] WU R, XIE C S. Materials Letters, 2003, 57(9/10): 1539~1543.