

文章编号: 0258-7025(2004)09-1132-05

## 激光烧蚀铁丝法制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉

王泽敏, 刘 勇, 戢 明, 曾晓雁\*

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要** 提出脉冲激光烧蚀细丝制备纳米粉末的新方法, 并根据该方法设计和制作了相应的纳米粉末制备装置。采用该方法和相应的实验装置, 以  $\phi 0.5\text{ mm}$  的纯铁细丝为原料, 在一定压力的  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的混合反应气氛中获得了磁性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末在形貌上呈链状, 单个颗粒基本呈球形; 纳米粉末的粒度均匀, 平均粒径约为  $19\text{ nm}$ , 而且基本不存在硬团聚。为了对比研究, 在同样的实验条件下进行了激光烧蚀铁块状靶材制备  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末的研究。与激光烧蚀铁块状靶材不同, 激光烧蚀细丝法在烧蚀机理上实现了对靶材的整体爆炸式蒸发, 从而大幅度提高了纳米粉末的产量。在  $400\text{ W}$  的功率下, 激光烧蚀铁丝制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末的产率为  $1.8\text{ g/h}$ , 是同等条件下烧蚀铁块状  $\text{Fe}$  靶材制备纳米粉末产率的 6 倍。

**关键词** 激光技术; 激光烧蚀; 铁丝;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉; 爆炸式蒸发

**中图分类号** TN 249      **文献标识码** A

## Preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles by Laser Ablation of Fe Wire

WANG Ze-min, LIU Yong, JI Ming, ZENG Xiao-yan

(State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

**Abstract** In this paper, a new method of nanoparticle preparation by laser ablation of tiny wire is reported. Moreover, an archetypal equipment is designed and manufactured. In experiments, magnetism  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles are prepared by laser ablation of  $0.5\text{ mm}$  diameter pure iron wire in a mixture of nitrogen and oxygen. The prepared  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles are basically spherical in shape and form chain-like structure because of their magnetism. Besides, the prepared nanoparticles are uniform in granularity with little agglomeration and the average diameter is about  $19\text{ nm}$ . For comparison, preparation of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by laser ablation of  $\text{Fe}$  bulk material is also conducted under the same condition. Laser ablation of iron wire can realize explosive evaporation of the target, which is different from that laser ablation of bulk iron target in mechanism and may cause the production increase greatly. The production rate of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by laser ablation of iron wire is about  $1.8\text{ g/h}$  under  $400\text{ W}$  laser output, almost 6 times as much as that by laser ablation of bulk iron target under the same condition.

**Key words** laser technology; laser ablation, iron wire,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles; explosive evaporation

### 1 引 言

以激光为热源进行纳米粉末和纳米薄膜制备的相关研究已经取得了相当不错的进展。其中, 有关

激光烧蚀法制备纳米粉末和薄膜的研究尤其令人关注<sup>[1~4]</sup>。激光烧蚀法是利用脉冲激光束将靶材瞬间加热到气化温度以上, 产生由靶材原子、离子和原子簇组成的蒸气羽(plumes), 后者在与环境气体原子

**收稿日期:** 2003-04-10; **收到修改稿日期:** 2003-06-24

**基金项目:** 国家自然科学基金(编号: 59981002)资助项目。

**作者简介:** 王泽敏(1974—), 男, 重庆人, 博士, 现在华中科技大学激光技术国家重点实验室工作, 主要从事激光与物质相互作用及新材料制备方面的研究。

\* 通信联系人。E-mail: xyzeng@public.wh.hb.cn

碰撞冷凝后形成纳米颗粒或沉积成纳米薄膜。该方法化学成分易控、适合多种材料,且容易得到粒径小和分布范围窄的纳米颗粒<sup>[5]</sup>。

目前,利用激光烧蚀法制备纳米粉末时,多采用块状平面靶材为原料。由于靶材升温和导热消耗了大量的能量,纳米粒子蒸发-冷凝所消耗的有效能量所占比例很小,因而粉末的产率很低<sup>[6]</sup>,限制了该技术的发展。针对激光烧蚀法制备纳米粉末产率低的缺点,美国 Texas 大学的 H. Cai 等<sup>[7,8]</sup>以 8~60  $\mu\text{m}$  的玻璃和金属小球为靶材,以对激光束透明的石英板作为小球运动的导向板,采用高能激光束烧蚀一个个的微米级小球,制备出纯度很高的纳米粉末。结果表明,激光烧蚀小球所需的最低能量值远低于烧蚀同样成分块状平板靶材时所需的值。但其粉末的产量仍然没有大的突破<sup>[9]</sup>,究其原因主要在于小球运动的轨迹难以精确控制,激光脉冲和单个小球的耦合率很低,导致激光能量的大量损失。因此,我们提出采用连续送入的细丝状材料取代间断提供的小球作为靶材,以高能激光束烧蚀细丝顶端,使其象微米级小球一样发生整体爆炸式蒸发,以期大大减少由于靶材的原因而导致的能量损失,并在保证纳米粉末质量的同时,提高纳米粉末的产量。

## 2 实验方法与设备

### 2.1 实验原理和装置

图 1 为激光烧蚀细丝法制备纳米粉末的原理图。细丝的直径小于 1.0 mm,高能脉冲激光束烧蚀细丝顶端,使其发生整体爆炸式蒸发,这样不但能有效减少靶材基体因为升温和导热而消耗的大量能量,而且由于是在顶端产生整体爆炸式蒸发,靶材不会对蒸发过程起阻碍作用。根据需要,可以将金属丝预热到一定温度,不但可减少烧蚀时激光能量的消耗,还可以大幅度提高对激光的吸收率,有利于进一步提高粉末的产量。

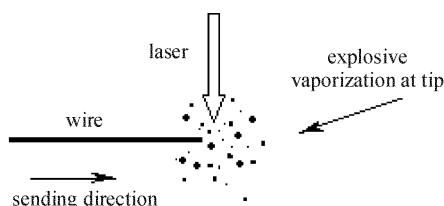


图 1 激光烧蚀细丝法制备纳米粉末的原理图  
Fig. 1 Principle of nanoparticles preparation by laser ablation of tiny wire

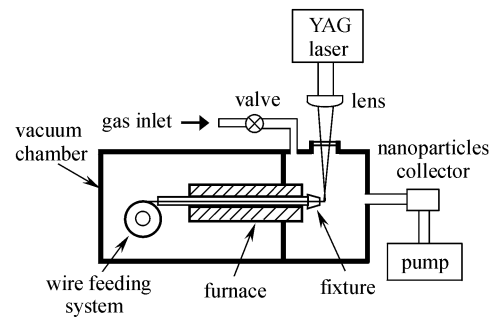


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Experimental configuration for nanoparticles preparation by laser ablation of tiny wire

为实现上述原理设想,设计制作了如图 2 所示的实验装置。实验装置采用双腔式结构设计,整个粉末制备系统包括:Nd:YAG 激光器、光路系统、自动送丝系统、加热和温度控制系统、真空反应室、水冷循环系统、真空获得设备、气氛输入系统和粉末连续收集器等。实验中,细丝靶材的运送方向与气流抽运方向一致。系统工作时,自动送丝机将金属细丝水平送入加热炉预热后(根据需要),经过特别设计的定位装置将送出的细丝精确定位,在反应室和垂直入射的聚焦激光束相耦合,使激光束焦点始终聚集在细丝的顶端。烧蚀反应的同时,通入保护或反应性气氛,气氛的流量通过调节进气阀门来实现,生成的纳米粉末随着载气被真空泵抽运,到达粉末收集器被收集。由于激光器参数、送丝速度、预热温度和气体压力等参数精确可控,制备纳米粉末的参数一经确定,整个设备就可以完全自动地运转,实现纳米粉末的连续制备。

### 2.2 实验方法

实验中采用直径为 0.5 mm 的纯 Fe 细丝作为实验原料。实验前,将整个反应腔体和纳米粉末收集装置清洗干净。在激光烧蚀反应的同时,向反应区充入纯度为 99.5% 的 N<sub>2</sub> 和工业纯氧作为制备纳米粉末的反应性气体。实验采用 HGWP500C 型 Nd:YAG 固体激光器作为光源,激光功率为 0~400 W,重复频率为 5~150 Hz,脉冲宽度为 0.3~20 ms,激光束的光斑直径为 0.5 mm。

对于制备得到的纳米粉末,采用 D/MAX-3B 粉晶衍射仪分析其结构,用 Philips CM12 型透射电子显微镜(TEM)分析其微观形貌和纳米颗粒的粒度。而烧蚀反应区的动力学过程则采用 Nikon 数码相机拍摄。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 纳米粉末的结构和粒度分析

为了保证 Fe 的蒸气被完全氧化获得  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末,在实验中通入的氧气必须非常充分。经过多次实验和对结果进行测试后发现,当通入 0.02 MPa 及以上压力的纯氧就能获得纯净的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末。在  $4.5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$  的激光功率密度下,采用压力为 0.18 MPa,纯度为 99.5% 的  $\text{N}_2$  和压力为 0.02 MPa 的工业纯氧混合组成反应性气体制备纳米粉末。实验结束后打开收粉器,获得黑褐色疏松状粉末。采用 X 射线分析了粉末的结构,对应的衍射图谱如图 3 所示。对照 ASTM 标准图谱分析结果表明,所有的衍射峰都属于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。尽管  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末的晶体结构非常接近,容易混淆,但由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粉末呈黑色,而  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末为黑褐色而很容易区分。从粉末的颜色,进一步证明了制备得到的粉末为纯  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉末。

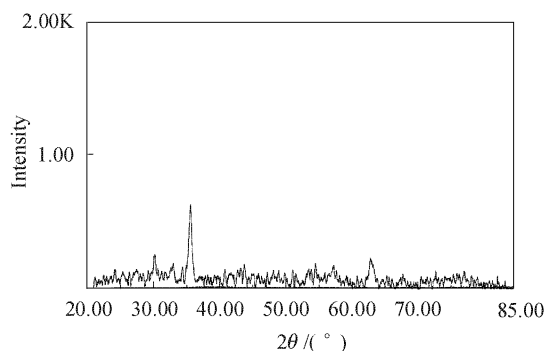


图 3  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末的 X 射线衍射图谱  
Fig. 3 XRD curve of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles

取少量粉末样品溶于无水乙醇中配成溶液,用超声波振动仪进行充分的振动分散,并用覆盖有碳膜的铜网在溶液中捞取试样,然后将铜网试样充分干燥后用透射电子显微镜观察试样的微观形貌。在透射电镜中可以看到,实验中制备的粉末为磁性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末。单个纳米颗粒的外形基本上呈球形,颗粒之间由于磁性而相互粘连成链状,并进而形成网状结构,呈现出磁性纳米粒子的典型特征。在整个视区,纳米粒子的粒度非常均匀,如图 4(a) 所示。

纳米粉末的粒度分布见图 4(b)。从图中可以看到,纳米粉末的粒度分布范围很窄,在 5~40 nm 之间,“众数”直径为 20 nm,而且纳米粉末的粒径呈

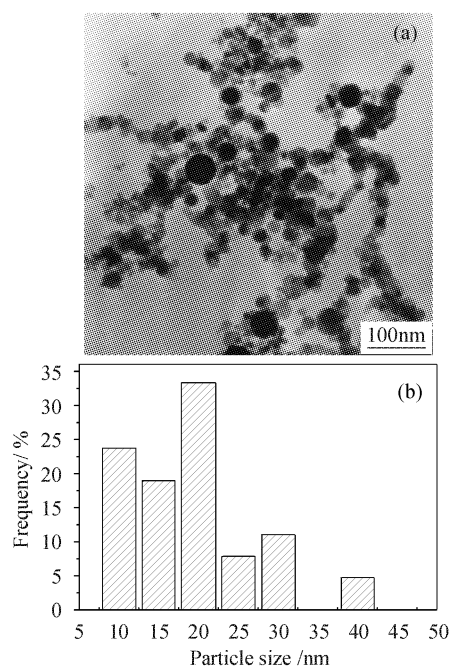


图 4  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末的透射电镜图(a)和粒度分布图(b)

Fig. 4 TEM micrograph (a) and size distribution (b) of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles

正态分布。经计算,纳米粉末的平均粒径为 19.0 nm,分散系数  $\alpha$  为 0.4 ( $\alpha = \sigma/\text{diameter}$ , 其中,  $\sigma$  为标准方差; diameter 为平均粒径)。根据 Fuchs 标准,发生硬团聚所需的分散系数值为  $\alpha = 0.5$ ,可见制备的纳米粉末质量很好,基本无硬团聚现象存在。

#### 3.2 烧蚀反应现象和机理分析

为了和激光烧蚀细丝靶材的反应现象进行对比,在同样的实验条件下烧蚀了 Fe 块状平面靶材,靶材的尺寸为 60 mm  $\times$  50 mm  $\times$  6 mm。当进行激光烧蚀块状 Fe 靶材实验时,将设备的反应室进行改装,增加带步进电机的靶材支撑工作台,激光束沿着块状平面靶材的法线方向入射。

图 5 为激光烧蚀细铁丝靶材和块状铁靶材时的烧蚀等离子体形貌。在图 5(a)中,尽管靶材的尺寸很有限,但激光烧蚀产生的等离子体非常强烈,沿细丝顶端四周强烈向外冲击扩散,布满了铁丝靶材周围的空间,形成整体爆炸式蒸发。而激光烧蚀块状铁靶材时,只发生局部爆炸式蒸发,产生的等离子体弧的方向较单一,基本上沿着靶材平面的法线方向向上延伸,整个等离子体弧被局限在靶材的上表面,不能形成向四周扩散的整体爆炸式蒸发,如图 5(b) 所示。可见,激光烧蚀 Fe 丝靶材和 Fe 块状平面靶材的等离子体存在着本质上的不同,这也导致两

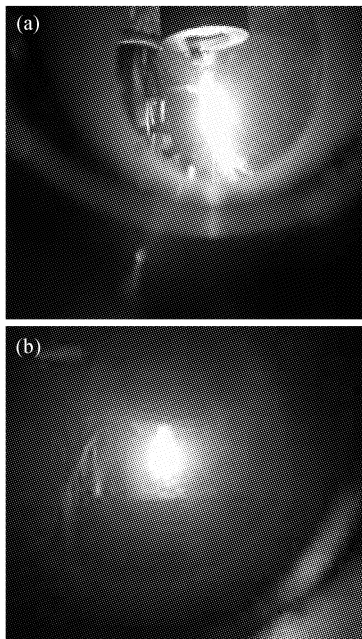


图5 激光烧蚀法制备纳米粒子的反应区现象  
( $4.5 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>, 0.02 MPa O<sub>2</sub>/0.18 MPa N<sub>2</sub>)

(a) 细铁丝靶材; (b) 块状铁靶材

Fig. 5 Plasma plume photo of nanoparticles preparation by laser ablation with 0.02 MPa O<sub>2</sub> and 0.18 MPa N<sub>2</sub> at  $4.5 \times 10^6$  W/cm<sup>2</sup>

(a) tiny iron wire target; (b) bulk iron target

种方法在制备纳米粉末产率上出现差别。

激光烧蚀块状靶材时,由于基材的约束,处于熔融状态的靶材只有最表层部分的物质能够产生爆炸式蒸发而向外喷射,余下部分由于周围未熔靶材的粘滞阻力和可供喷发的出口太小而滞留于激光作用区底部,同时也限制了等离子体喷射的方向。当靶材不停地旋转时,激光脉冲作用的位置将不断发生变化,上述烧蚀过程将重复进行。而激光烧蚀细丝靶材时,激光束的直径和金属丝的直径相当。由于靶材尺寸很小,可近似看成绝热过程,避免了烧蚀块状靶材时存在基材导热、升温导致的大量能量损耗,提高了能量利用率。在高能激光束的作用下,细丝顶端瞬间达到熔融状态并发生蒸发,由于小尺寸的靶材对蒸发的约束作用很小,产生的等离子体将向靶材四周自由喷射扩散。在蒸发的同时,细丝靶材顶端由于激光的持续作用而始终处于高能液态,在瞬间气化靶材所产生的爆轰波作用下,液态金属将会发生爆炸式解体,以原子、原子族和小熔滴(droplets)的形式向各个方向喷射,形成整体爆炸式蒸发。

可见,激光烧蚀铁丝靶材时纳米粒子通过两种

机制形成:蒸发冷凝和液态金属直接解离。一部分是由靶材原子、离子和原子族组成的蒸气羽,在飞行过程中和载气发生反应并碰撞减速,形核生长形成纳米粒子;另一部分则由纳米尺度的熔滴直接反应和冷凝而成。对于激光烧蚀块状 Fe 靶材,由于靶材的约束和脉冲作用位置的不断变化,纳米级熔滴产生的可能性很小,纳米粒子的形成机制主要是蒸气羽的蒸发冷凝。

为了证实激光烧蚀两种靶材在产率上的差别,我们采用 400 W 的激光功率,2.0 ms 的脉冲宽度和 20 Hz 的重复频率,在 0.02 MPa O<sub>2</sub> 和 0.05 MPa N<sub>2</sub> 混合气氛下,分别烧蚀 Fe 丝和 Fe 块状靶材,获得的纳米粉末采用电子天平测量质量。结果表明,激光烧蚀 Fe 丝靶制备纳米粉末的产率为 1.8 g/h,而激光烧蚀 Fe 块状靶材制备纳米粉末的产率仅为 0.3 g/h。如果将铁丝预热,可进一步提高纳米粉末的产率。

可见,利用细丝代替块体作靶材制备纳米粒子在烧蚀反应上有两个突出的优点:1) 提高了能量的利用率,使烧蚀反应能实现细丝靶材顶端的整体爆炸式蒸发,明显扩大了靶材的蒸发面,粉末的产量得到提高。2) 由于丝状靶材从水平方向连续地送入,顶端被烧蚀掉的靶材不断地得到补充,所以激光光斑作用在丝材上的位置不会因为靶材的烧蚀而变化,激光在靶材作用处的能量也不会发生改变。而在激光烧蚀块体平面靶材时,当脉冲在靶材形成烧蚀坑后,作用在靶材上的激光光斑不再是在焦点位置,导致激光能量下降,影响后续反应的进行;如果保持激光烧蚀的能量,需要不停地旋转靶材或者调整靶材的上下位置,这在许多情况下给操作带来不方便或难以和激光器的参数相匹配<sup>[6]</sup>。

## 4 结 论

1) 提出了一种激光烧蚀有限尺寸靶材(细金属丝)制备纳米粉末的方法。

2) 根据原理思想设计并制作了激光烧蚀细丝制备纳米粉末的原型装置。利用该原型装置,在一定压力的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 混合反应气氛中制备得到了磁性  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末。

3) 激光烧蚀细丝法制备的纳米粉末质量很好,不但平均粒径在 20 nm 以下,而且粒度分布范围很窄,基本上无硬团聚存在。

4) 激光烧蚀细丝法实现了丝状靶材的整体爆

炸式蒸发,大幅度提高了纳米粉末的产率。在 400 W 的功率下,激光烧蚀铁丝制备纳米粉末的产率为 1.8 g/h,是同等条件下烧蚀块状 Fe 靶材制备纳米粉末产率的 6 倍。

### 参 考 文 献

- 1 Guo Guang-sheng, Wang Zhi-hua, Li Qiang *et al.*. Preparation of Mn/O nanoparticles by laser heating gas-evaporation method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(6):553~556  
郭广生,王志华,李强等. 激光蒸发法制备氧化锰纳米粒子 [J]. *中国激光*, 2002, **A29**(6):553~556
- 2 Yao Dongsheng, Liu Jingru, Wang Lige *et al.*. Deposition of diamond-like carbon film by ultrashort pulsed excimer laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(2):270~276  
姚东升,刘晶儒,王丽戈等. 超短脉冲准分子激光沉积类金刚石薄膜的实验研究[J]. *光学学报*, 1999, **19**(2):270~276
- 3 Xiaochang Ni, Ching-Yue Wang, Zhuan Wang *et al.*. The study of nanojoule femtosecond laser ablation on organic glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(7):429~431
- 4 Zhao Jianfeng, Li Jingxin, Shen Yifu *et al.*. Fundamental experimental study on nano- $Al_2O_3$  bulk materials produced by selective laser sintering technology [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12):1129~1132  
赵剑峰,李景新,沈以赴等. 纳米  $Al_2O_3$  粉体材料激光烧蚀成型基础试验研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(12):1129~1132
- 5 T. Ohyanagi, A. Miyashita, K. Murakami *et al.*. Time-and-space resolved X-ray absorption spectroscopy of laser-ablated Si particles [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(Part 1, 5A):2586~2592
- 6 T. Yamamoto, J. Mazumder. Synthesis of nanocrystalline  $NbAl_3$  by laser ablation technique [J]. *NanoStructured Materials*, 1996, **7**(3):305~312
- 7 C. B. Juang, H. Cai, M. F. Becker *et al.*. Synthesis of nanometer glass particles by pulsed-laser ablation of micropheres [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(1):40~42
- 8 H. Cai, N. Chaudhary, J. Lee *et al.*. Generation of metal nanoparticles by laser ablation of microspheres [J]. *J. Aerosol Sci.*, 1998, **29**(5/6):627~636
- 9 J. Lee, M. F. Becker, J. R. Brock *et al.*. Permalloy nanoparticles generated by laser ablation [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1996, **32**(5):4484~4486

\*\*\*\*\*

## 征 订 启 事

### 《光学手册》

顾问:龚祖同 主编:李景镇 陕西科学技术出版社 16开 1541页 定价:100.00元

本手册是我国编写的第一本基础性大型光学手册。全书有 2700 多个公式,1400 余幅插图和 400 多个数据表格,230 万字。手册包括 25 个光学分科(辐射度学和光度学,色度学,光谱学,光源,成像光学,信息光学,量子光学,统计光学,分子光学,非线性光学,光的偏振,光学薄膜和滤光片,纤维光学和变折射光学,集成光学,视觉光学,大气光学,海洋光学,高速摄影和光子学,显微物镜和目镜,光学调制器,热探测器和光电探测器,感光材料,光学计量仪器,光学材料,光学工艺学),5 个附录,2 个索引。由 20 多位光学专家编撰完成,在编写过程中得到了龚祖同、王大珩、侯洵、薛鸣球等著名光学专家的指导和帮助,保证了该手册的编写质量和权威性。资料丰富,表达方式详略得当,是"一本兼顾光学工作者和非光学科技工作者的参考书"(引自王大珩院士为本书的题词)。

### 《第十六届全国激光会议论文集》

第十六届全国激光学术会议于 2003 年 10 月 19~22 日在上海举行,会议论文集由《中国激光》编辑部出版。本论文集共收录论文 173 篇,600 多页。定价为每册 100 元,光盘版为每张 50 元。

论文集较全面地反映了近年来我国激光科学技术研究、应用和产业化的最新成果,显示了激光科学技术对国家 863 计划、重大项目、国家基金和产业发展等方面的重要作用与贡献。

### 《第八届国际光电子和光通信学术会议(OECC'2003)论文集》

第八届国际光电子和光通信学术会议于 2003 年 10 月 13~16 日在上海举行,会议论文集由《光学学报》编辑部出版。本论文集共收录论文 436 篇,800 多页,分上下两册。定价为每套 100 元,光盘版为每张 50 元。

对该论文集 OECC 会议节目委员会的评价是:质量之高,可与国际上知名的优秀论文集媲美。

如需购买,请与光学期刊联合编辑部葛晓红联系。

电话:021-69918428,021-69918011,请从邮局汇款

地址:上海 800-211 信箱,光学期刊联合编辑部 邮编:201800