

第一章

氣相法製備奈米微粒

- 氣體中蒸發法
- 化學氣相反應法
- 化學氣相凝聚法
- 濺鍍法

氣相法是直接利用氣體或者通過各種方式將物質變成氣體，使之在氣體狀態下發生物理變化或化學反應，最後在冷卻過程中凝聚長大形成奈米微粒的方法^[1,2]。氣相法又大致可分為：氣體中蒸發法（gas vaporization）、化學氣相反應法（chemical vapor deposition, CVD）、化學氣相凝聚法（chemical vapor coacervation, CVC）和濺射法（sputter）等。

1.1 氣體中蒸發法

氣體中蒸發法^[1,2]是在惰性氣體（或活潑性氣體）中將金屬、合金或陶瓷蒸發氣化，然後與惰性氣體衝突，冷卻、凝結（或與活潑性氣體反應後再冷卻凝結）而形成奈米微粒。

此法^[3~6]早在 1963 年由 Ryozi Uyeda 及其合作者研製出，即藉由在純淨的惰性氣體中的蒸發和冷凝過程獲得較乾淨的奈米微粒。20 世紀 80 年代初，Gleiter 等人首先提出，將氣體冷凝法製得的具有清潔表面的奈米微粒，在超高真空條件下緊壓緻密得到多晶體（polycrystal）（奈米微晶）氣體冷凝法的原理，如圖 1-1 所示。

整個過程是在高真空室內進行。透過分子渦輪泵使其達到 0.1kPa 以上的真空度，然後充入低壓（約 2kPa）的純淨惰性氣體（inert gas）（He 或 Ar，純度約為 99.9996%）。欲蒸的物質（例如金屬、CaF₂、NaCl、FeF 電漿化合物，過渡金屬氮化物及易昇華的氧化物等）置於坩堝內，藉由鎢電阻加熱器或石墨加熱器等加熱裝置逐漸加熱蒸發，產生原物質煙霧。由於惰性氣體的對流，煙霧向上移動，並接近充液氮的冷卻棒（冷阱，77K）。在蒸發過程中，由原物質發出的原子由

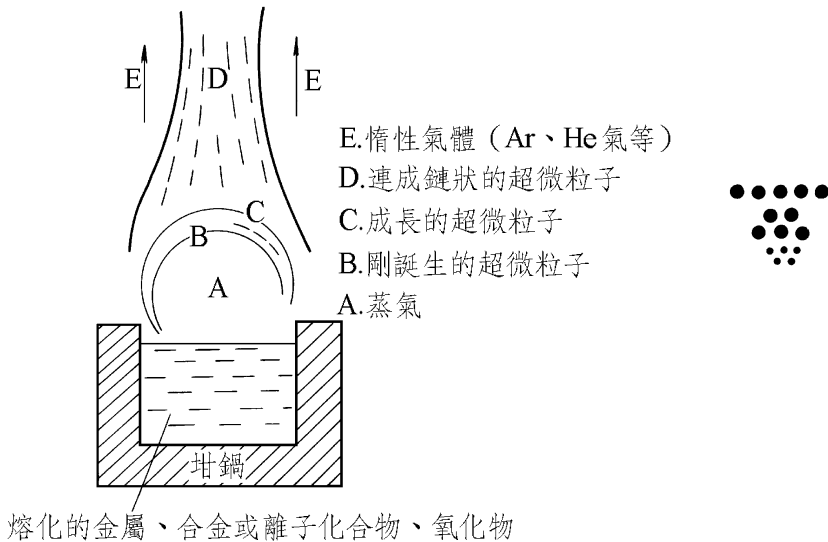


圖 1-1 氣體冷凝法（高頻感應加熱法）製備奈米微粒的模型圖

於與惰性氣體原子碰撞而迅速損失能量而冷卻，這種有效的冷卻過程在原物質蒸氣中造成很高的局域過飽和，這將導致均勻的成核過程。因此，在接近冷卻棒的過程中，原物質蒸氣首先形成原子簇，然後形成單個奈米微粒。在接近冷卻棒表面的區域內，由於單個奈米微粒的聚合而長大，最後在冷卻棒表面上積聚起來，用聚四氟乙烯刮刀刮下並收集起來獲得奈米粉。

用氣體蒸發法可藉由調節惰性氣體壓力，蒸發物質的分壓即蒸發溫度或速率，或惰性氣體的溫度，來控制奈米微粒的大小。實驗顯示，隨蒸發速率的增加（等效於蒸發源溫度的升高）粒子變大，或隨著原物質蒸氣壓力的增加，粒子變大。在一級近似下，粒子大小正比於 $\ln PV$ （ PV 為金屬蒸氣的壓力）。由圖 1-2 可見，隨惰性氣體壓力的增大，粒子近似地成比例增大，同時也顯示，相對原子質量大的惰性氣體亦將導致大粒子。

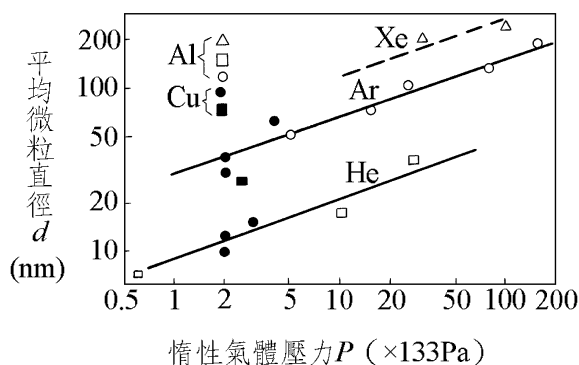


圖 1-2 Al、Cu 的超微粒平均直徑與 He、Ar、Xe 惰性氣體壓力的關係

用氣體蒸發法製備^[2]的奈米微粒主要具有如下特點：

- ①表面清潔。
- ②粒度齊整，粒徑分佈窄。
- ③粒度容易控制。

由於這些優點，許多研究者對氣體蒸發法進行了深入研究，在此基礎上對製備方法進行了改進，產生了许多新的奈米微粒製備方法，並擴大了製備奈米微粒的範圍。目前，根據加熱源的不同，可將氣體蒸發法分為八種，下面分別進行介紹。

1.1.1 電阻加熱法

電阻加熱法（resistor heating）^[2]裝置示意圖如圖 1-3 所示。蒸發源採用一般的真空蒸發使用的螺旋纖維或者舟狀的電阻發熱體，其大概形狀如圖 1-4 所示。

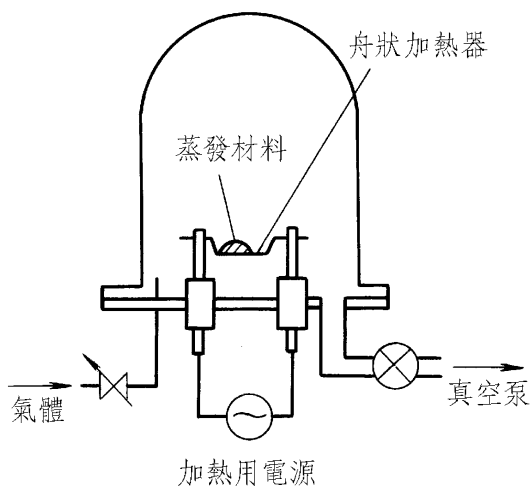


圖 1-3 電阻加熱製備奈米微粒的實驗裝置圖

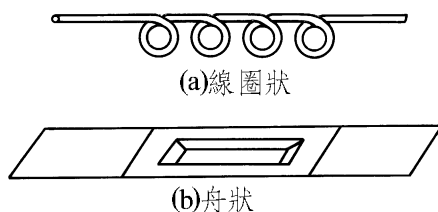


圖 1-4 蒸發用電阻加熱的發熱體

因為蒸發原料通常是放在 W、Mo、Ta 等的螺線狀載樣台上，所以有兩種情況不能使用這種方法進行加熱和蒸發：

- ①兩種材料（發熱體與蒸發原料）在高溫熔融後會形成合金。
- ②蒸發原料的蒸發溫度高於發熱體的軟化溫度。目前使用這一方法主要是進行 Ag、Al、Cu、Au 等低熔點金屬的蒸發。

圖 1-5 中所示的電阻發熱體是用 Al_2O_3 等耐火材料將鎢絲進行了包覆，所以熔化了了的蒸發材料不與高溫的發熱體直接接觸，可以在加熱了的氧化鋁坩堝中進行比上述銀等金屬具有更高熔點的 Fe、Ni 等（熔點在 1500°C 左右）金屬的蒸發。

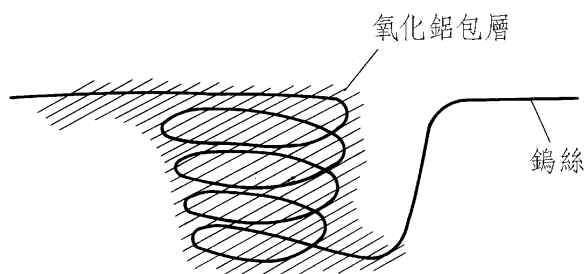


圖 1-5 氧化鋁包覆藍框狀鎢絲發熱體

雖然發熱體的功率在 1.5kW 左右就已經足夠了，但在一次蒸發中，放上 $1\sim 2\text{g}$ 的原料，而蒸發後從容器內壁等處所能回收的奈米微粒也只不過數十毫克。如果需要更多的奈米微粒，只有進行多次蒸發。因此，該方法只是一種應用於研究中的奈米微粒製備方法。但是由於這種方法只要在常見的實驗設備上添加很少的一些元件就可以製備奈米微粒，所以它對於那些剛剛開展奈米微粒研究工作的人來說，仍不失為一種有意義的方法。

1.1.2 高頻感應加熱法

此法^[2]是將耐火坩堝內的蒸發原料進行高頻感應加熱蒸發而製得奈米微粒的一種方法。

高頻感應加熱在諸如真空熔融等金屬的熔融中應用具有許多優點，用該方法熔化金屬主要著眼於如下幾點：

- ①可以將熔體的蒸發溫度保持恆定。
- ②熔體內合金均勻性好。
- ③可以在長時間內以恆定的功率運轉。
- ④在真空融熔中，作為工業化生產規模的加熱源其功率可以達到 MW 級。

①和②是由於感應攪拌作用，熔體在坩堝內得以攪拌，致使蒸發面中心部分與邊緣部分不會產生溫度差，而且坩堝內的合金也一直保持著良好的均勻性。圖 1-6 是高頻感應加熱蒸發法的實驗裝置。

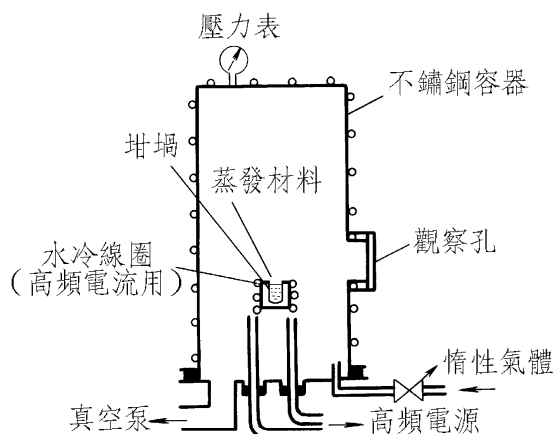


圖 1-6 採用高頻感應加熱製備奈米微粒的實驗裝置

在內徑 20mm、高 25mm 的小坩堝內放入約 50g 銅，加熱蒸發而形成的奈米微粒數據示於圖 1-7。所製備的奈米微粒的粒徑可以藉由調節蒸發空間的壓力和熔體溫度（加熱源的功率）來進行控制。與使用電漿加熱製備奈米微粒的情形（如圖 1-13 所示）相比，粒徑控制更為簡單，另外，使用氣體的种类不同也可以控制粒徑，如使用 Ar 或 He 等。

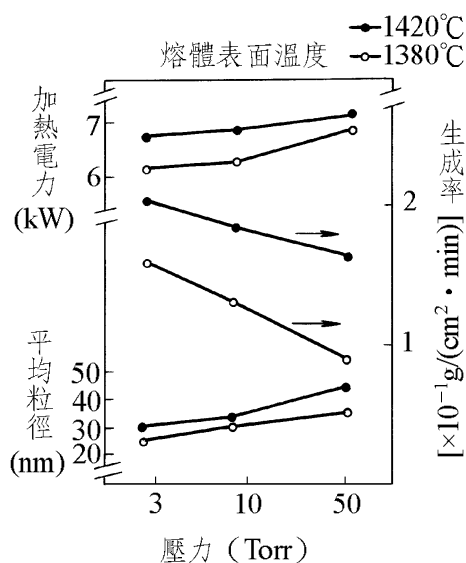


圖 1-7 採用高頻感應加熱製備奈米微粒之製備條件 1Torr = 133.322Pa

這一加熱法的特徵是規模越大（使用大坩堝），奈米微粒的粒度越趨於均勻。高頻感應加熱中，在耐火坩堝內進行金屬的熔融和蒸發時，由於電磁波的作用，熔體會發生由坩堝的中心部向上，向下以及向邊緣部分的流動，圖 1-8～圖 1-10 的奈米微粒照片是用於研究的比較大型的高頻感應加熱裝置製備的 Fe-Co（磁性）合金奈米微粒，參

考一下圖 1-11 所示的粒度分佈曲線，可以知道其粒度是比較均勻的。

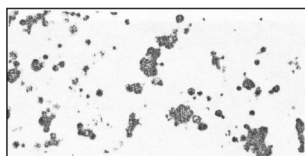


圖 1-8 氣體中蒸發法中生成初期的奈米微粒（顆粒大小為 2~5nm）

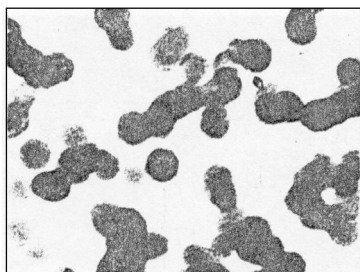


圖 1-9 氣體中蒸發法中，初期奈米微粒聚集，結合而形成的奈米微粒（顆粒大小為 20~30nm）

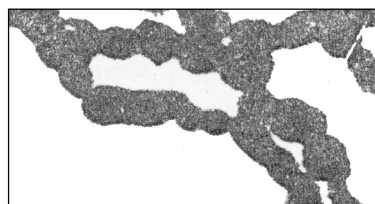


圖 1-10 生成的磁性合金連接成鏈狀時的狀態（奈米微粒組成為 Fe-Co 合金，平均粒徑為 20nm）

此法的缺點是 W、Ta、Mo 等高熔點低蒸氣壓物質的奈米微粒製備非常困難。

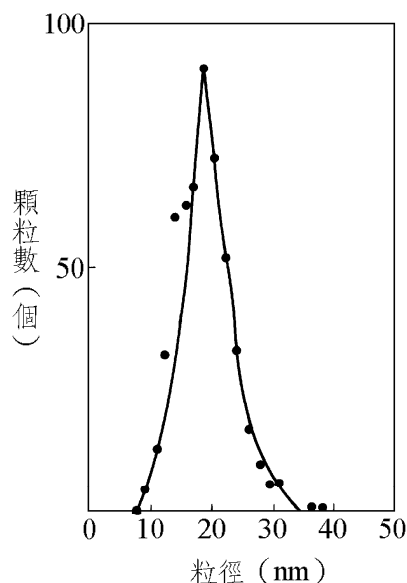


圖 1-11 由氣體中蒸發法（高頻感應加熱）製備的
Fe-Co 奈米微粒的粒度分佈

1.1.3 電漿體加熱法

電漿體合成奈米微粒的機制如下，電漿體中存在大量的高活性物質微粒，這樣的微粒與反應物微粒迅速交換能量，有助於反應的正向進行。此外電漿體尾焰區的溫度較高，離開尾焰區的溫度急遽下降反應物微粒在尾焰區處於動態平衡的飽和態，該態中的反應物迅速離解並成核結晶，脫離尾焰後溫度驟然下降而處於過飽和態，成核結晶同時猝滅而形成奈米微粒。

電漿體依其產生方式可分為直流電弧電漿體（DC arc plasma）和高頻電漿體（High frequency plasma）兩種^[1]，由此派生出的製取微粒