

材料与元器件

用双光束激发改进纳米 Si_3N_4 激光合成工艺王 锐^{1,2}, 李道火^{1,2}, 黄永攀^{1,2}, 罗丽明¹, 浦 坦¹

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

2. 山东道钦纳米技术研究院, 山东 济南 250100)

摘 要: 氮化硅 (Si_3N_4) 是优良的陶瓷材料, 应用十分广泛. 本文论述了激光诱导化学气相沉积法制备纳米 Si_3N_4 的工作原理, 提出了减少游离硅的措施, 采用双光束激发制备得到了超微的、非晶纳米 Si_3N_4 粉体.

关键词: 激光诱导化学气相沉积; 纳米 Si_3N_4 ; 双光束激发

中图分类号: O644.18;TQ127.2

文献标识码: A

文献编号: 1006-1231(2003)03-0025-03

Improvements of Synthesis Technics of Si_3N_4 Nano-powder by Double Beam Optical StimulationWANG Rui^{1,2}, LI Dao-huo^{1,2}, HUANG Yong-pan^{1,2}, LUO Li-ming¹, PU Tan¹

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Shandong Daohuo Nano-Technology Academy, Jinan 250100, China)

Abstract: The Si_3N_4 is a kind of excellent ceramic material. It is used in many areas. In this article, the general principles of LICVD (Laser Induced Chemical Vapour Deposition) are investigated and measures to reduce dissociated Si are put forward. By applying double beam optical stimulation, we can obtain ultrafine and amorphous Si_3N_4 nano-powder.

Key words: LICVD; nano- Si_3N_4 ; double beam optical stimulation

1 引 言

氮化硅 (Si_3N_4) 有陶瓷材料中的“全能冠军”之称, 它既是优良的高温结构材料, 又是新型的功能材料, 在陶瓷发动机、微电子学、空间科学和核动力工程等领域具有广阔的应用前景. Si_3N_4 一直受到国内外的普遍关注, 已有几种规模生产工艺用于合成 Si_3N_4 . 典型的有: 热管炉气相反应法、等离子体法和硅粉的氮化等^[1,2]. 硅粉氮化一般会在 Si_3N_4 颗粒中留下硅芯, 而且该过程是在固态下进行的, 需要研磨和分离, 这样就不可能产生窄粒径分布的无团聚纯相粉末. 热管炉气相反应法或等离子体法

没有理想的热分布和反应区来控制成核、生长和团聚的形成, 并且无法避免非均匀成核.

要想获得性能优良的陶瓷材料, 关键是要有理想的粉末作烧结原料, 而理想的粉末应当具备下列特征: (1) 小的颗粒尺寸; (2) 颗粒间无团聚; (3) 粒径分布窄 (以避免晶粒生长); (4) 颗粒形态须等轴, 趋于球形; (5) 高度控制的纯度. 大多数常规方法制备的粉末不具备这些特征, 而与常规方法相比, 在激光制粉过程中, 工艺参数可精确控制, 所以能够制备出理想的粉末. 本文主要论述了激光诱导化学气相沉积 (Laser Induced Chemical Vapour Deposition)

收稿日期: 2003-01-20

修改日期: 2003-03-17

法制备纳米 Si_3N_4 粉体的工作原理, 在此基础上, 提出了双光束激发的新思路以克服游离 Si 的存在。

2 Si_3N_4 粉末合成原理

2.1 装置

激光诱导化学气相沉积 (LICVD) 法已有很长时间的研究历史, 但是, 把它用于纳米粉体的制备是近几年兴起的。LICVD 法具有粒子大小可精确控制、无粘连、粒度分布均匀等优点, 很容易制备几纳米至几十纳米的非晶态或晶态微粒, 其装置如图 1 所示。装置中的 Ar 气是作为保护气体^[3], 防止反应气体扩散, 污染聚焦透镜。

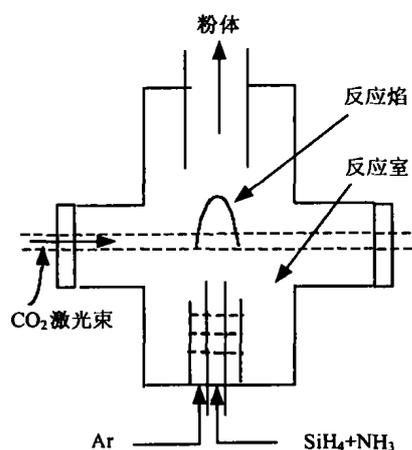
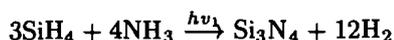


图 1 LICVD 法制备纳米粉体装置示意图

Fig.1 Schematic irradiation cell for preparation of nanosize powder by LICVD

2.2 合成原理

激光诱导化学气相沉积 (LICVD) 法制备纳米 Si_3N_4 粉体的基本原理是: 利用 SiH_4 分子对 CO_2 激光的强吸收效应, 用连续 CO_2 激光束辐照快速流动的混合反应气体 ($\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$), 诱导 SiH_4 与 NH_3 分子发生激光热解与合成反应^[4,5], 在 $800 \sim 1000$ °C 和 20.27×91.19 kPa 的条件下成核生长, 获得超细、粒度分布均匀、无团聚的球形非晶态 Si_3N_4 纳米粉末。其化学反应方程式为



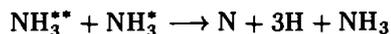
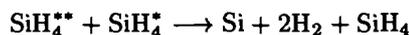
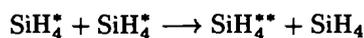
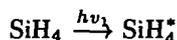
实验采用激光束与反应气流正交的方式, CO_2 激光的波长为 $10.6 \mu\text{m}$, 最大功率为 150 W, 加热速率为 $10^5 \sim 8$ °C/s, 加热时间约为 10^{-4} s, 冷却速率为 10^5 °C/s, 成核率为 $10^{11}/\text{cm}^3$ 。特别要注意的是: 混合气体在进入激光束之前, 部分 SiH_4 已分解, 产

生 Si 的粒子云, 应该保证这些 Si 粒子直接进入激光高温区与 NH_3 反应, 否则 Si 很容易游离出来。

另外, Si_3N_4 的生长过程与生成粒子通过高温区的时间无关, 粉末的最终粒径主要由 Si_3N_4 单体浓度决定。因此, 激光加热速率和反应气体的初始浓度是影响粒子最终尺寸的关键因素。由此证明, Si_3N_4 的生长是通过 Si、N 原子向核表面输送凝聚并在核表面反应而进行的, 耗尽生成核周围一定体积内的 Si、N 原子之后, 生长终结^[6]。

2.3 双光束激发 (double beam optical stimulation)

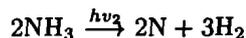
SiH_4 分子对 CO_2 激光的吸收系数 (43 cm^{-1}) 比 NH_3 分子的 (0.78 cm^{-1}) 高得多, CO_2 激光的能量主要通过受激 SiH_4 分子逐步转移给 NH_3 分子, 其主要过程大致为



由于 SiH_4 在较低的温度下 (~ 300 °C) 就开始离解, 因此在达到合成反应温度 (~ 1000 °C) 前, 反应体系中将出现 N 原子严重不足而 Si 原子过剩的情况, 导致合成产物中含有较多的游离 Si, 造成粉末的纯度和质量下降, 解决这一问题的关键在于对工艺过程的合理选择, 主要方法有:

- (1) 提高反应气体的配比: $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 > 8$;
- (2) 提高输入的激光功率密度: $I \geq 6000 \text{ W}/\text{cm}^2$;
- (3) 使用双光束激发。

其中方法 (1) 和 (2) 都有一定的局限性。原因在于: 反应气体的配比不可能太高, 太高了会降低反应气体对激光能量的吸收, 使反应温度降低, 影响产率, 甚至可能导致反应不能正常地连续进行, 而且也会降低原料的利用效率。激光功率密度的提高也因技术条件和资金设备而受到限制。相比之下, 方法 (3) 比较可取, 在原有的实验装置中增加一束与 CO_2 激光束正交的紫外光束来激励 NH_3 分子, 使 NH_3 分子在较低温度 (~ 300 K) 直接光解, 则



以增大反应体系中 N 原子浓度, 提高 N/Si 比, 达到改善 CO₂ 激光诱导热化反应的平衡常数, 加快反应速率的目的。这里的紫外光束起着光催化的作用, 表 1 给出了加紫外光对粉末样品化学成分影响, 实验

结果表明, 采用双光束激发制备 Si₃N₄ 纳米粉末, 可以提高粉末中 N/Si 比, 氧含量也明显减少, 并提高了光子有效利用率和原料的利用率。

表 1 加紫外光对粉体成分影响的比较

Table 1 Comparison of powder composition synthesized by LICVD with and without UV beam

UV beam	Sample No.	Si 含量 (wt%)	N 含量 (wt%)	O 含量 (wt%)	N/Si
无	1	57.44	37.44	1.73	1.304
	2	57.59	36.93	1.78	1.283
	3	58.48	37.73	1.49	1.290
	4	57.84	36.54	1.47	1.263
	5	59.74	39.53	0.71	1.323
有	6	59.85	39.47	0.67	1.319
	7	59.82	39.48	0.69	1.320

2.4 粉体的收集

反应生成的纳米 Si₃N₄ 微粒由氩气携带进入微粒收集装置。由于纳米微粒比表面积大、表面活性高、表面吸附强, 在大气环境下, 微粒对氧有严重的吸附 (约 1%~3%), 粉体的收集和取拿要在惰性气体环境中进行, 对吸附的氧可在高温下 (>1273 K) 通过 HF 或 H₂ 处理。

2.5 粉末特性

表 2 采用双光束激发制得粉体的特性

Table 2 Some characteristics of the powder synthesized by double beam optical stimulation

Surface area(m ² /g), BET	>100
Particle size(nm), TEM	7~15
Size ratio(max/min)	≤2.4
Color	Light white
Morphology	Amorphous
Si(wt%)	59
N(wt%)	39
O(wt%)	<0.7
Cl(10 ⁻⁶)	≤30

3 总 结

使用 LICVD 法, 并采用双光束激发, 我们合成

得到了非晶态的纳米 Si₃N₄ 粉体。粉体具有如下特点: 高纯度、理想化学计量、超微、粒径分布窄, 并且形状接近球形。实验证实, 加紫外光束能明显改善粉末的质量并提高原料利用率。此外, 实验中还观察到纳米 Si₃N₄ 粉末具有极强的压电效应, 这将是我們下一步研究的主要方向和重点。

参考文献:

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [2] 黄政仁, 江东亮. SiC 和 Si₃N₄ 纳米陶瓷粉体制备技术 [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(5):570~576.
- [3] 王 颖, 朱震刚, 蔡树芝. LICVD 制备纳米固体块材装置的研制 [J]. 仪器仪表学报, 1997, 18(2):221~224.
- [4] Shi J L, Gao J H, Lin Z X. Formation of mono-sized spherical aluminum hydroxide particles by urea method[J]. *Solid State Ionics*, 1989, 33(8):537.
- [5] Blendell J E, Bowen H K, Coble R L. Controlled precipitation of high purity alumina precursors[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1984, 63(6):797.
- [6] Guo X Y, Wang J G. Molecular dynamics studies of growth process of nanometer particles[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(z1):255~258.

作者简介: 王 锐 (1976-), 男, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在读博士, 已在各级刊物上发表论文近 10 篇, 研究方向为纳米技术和固体激光。