兵器激光
1986年第1期

激光热解、合成超细粉末

王春奎

本文介绍了激光热解、合成超细粉末的方法、特点，并介绍了它在工程陶瓷、半导体材料、化学催化等领域中的应用。

激光热解、合成超细粉末，是七十年代末八十年代初，刚刚萌发的一个新技术。这种方法首先由MIT的能量及材料加工实验室的研究工作者们（J.Haggerty及其同事）提出，并用以制造了多种不同的超细粉末材料。如Si_3N_4、SiC、Si：H（含氢的硅），Si等

Morristown联合公司Jamesyardley和Arunava-Gupta用类似的方法，制造了Si：B（含硼硅）、$FeSi_2$，Fe/Si/C（铁/硅/碳）混合物和B_4C等粉末。

这些超细粉末最突出的共同特点是有高的表面积/体积比值，尺寸大小均匀一致、球形、自由松散的聚集着。这些特征是化学催化、陶瓷工业以及需要超细粉末的行业中理想的物理性质。它们有的已被用在科学研究上。

一、激光热解、合成方法

用激光作单纯的热源热解或热解合成气相化学反应，不同于激光化学用激光作选择激发，一般没有光化学反应。仅利用反应物对激光的强烈吸收性，用吸收的能量引发气相化学反应，生成固态超细粉末。而该反应生成物最好对激光不吸收或少吸收，这种反应具有如下特点。小的界限分明的反应区；反应气体均匀快速的加热率（10^6～10^8℃/s），和生成物的快速的冷却率（10^5～10^6℃/s）；存在有温度反应阈值，当温度高于这一阈值时，反应快速进行，均匀成核，而低于这一温度时，几乎无化学反应进行。因此，当预先混合好的反应气体与激光束相遇后，反应气体可在10μs～1ms时间内达到反应阈值温度，使反应几乎同时进行，同时成核，同时生长，又同时脱离反应，停止粒子生长。整个过程在0.1～1ms内就完成了。亚微米大小均匀的粉末粒子就形成了。达到制造超细粉末的目的。

图1是连续$CO_2$10.6μm波长的激光作热源，对SiH_4（强烈吸收10.6μm光）和NH_3（中等强度的吸收10.6μm光）的混合气流加热合成Si_3N_4超细粉末的原理装置。

将SiH_4与NH_3按一定比例预混后，通过喷嘴，喷向反应区。同时激光束经过锗透镜进入反应室，并与反应物气流在喷嘴前几毫米处的反应区垂直交叉相遇，足够高的激光功率密

收稿日期：1985年5月22日。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki

度，加以反应物的高吸收系数，使反应物气流进入激光束后，立刻从室温达到反应温度（气流以10^6～10^8℃/s的加热率被加热）。反应气体达到反应温度的同时，便开始以化学方程：

$$SiH_4(气)+4NH_3(气)\longrightarrow Si_3N_4(固)+12H_2(气)$$

快速地实现合成反应。差不多同时，在气流中均匀地形成很多的Si_3N_4粉末胚胎核，这些小核，在反应区，随着气流的流动，不断长大。当它们流出反应区时，反应物用尽了，粉末粒子也形成了。它们一旦离开反应区，便以10^5～10^6℃/s的冷却速度冷却下来，并随气流被带走。为了使生成物顺利地脱离反应区，一方面加入氩气，一方面用机械泵抽吸，使反应生成物进入过滤器被收集。

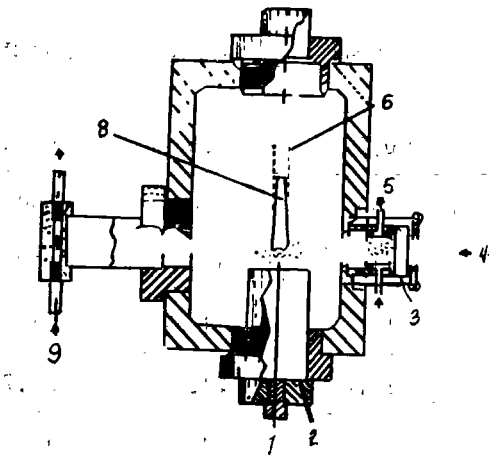


图1　用激光合成超细粉末反应室工作情况简图

1.反应气体入口；2.Ar气入口；3.窗口；4.激光束；5.Ar气入口；6.粒子烟柱流边界；7.去过滤器；8.反应火焰；9.水冷铜挡板

生成物氢几乎不吸收红外光。

我们还以激光合成Si_3N_4为例说明各种参数对产物粉末的影响。

A.激光强度　激光功率密度的变化对粉末合成的工艺和粉末特性影响最大，表Ⅰ列出了激光功率密度的变化对Si_3N_4粉末的特性的影响。从表中看出，随着激光功率密度的增加，

表Ⅰ　激光功率密度对Si_3N_4粉末的影响

内容 \ 实验代号	603SN	609SN	612SN
激光功率密度（W/cm^2）	760	2×10^4	1×10^5
压　　力（大气压）	0.2	0.2	0.5
NH_3流量（cm^3/min）	110	45	45
SiH_4流量（cm^3/min）	11	4.5	5
粒子尺寸（nm）	17.6	11.4	9.8
*自由硅含量（%）	35	2	很少
反应温度（℃）	867	9.85～1020	1030
产物颜色	褐-黄褐色	亮黄-白色	白色
消耗气体体积（计算值）（cm^3）	1.1×10^{-12}	2.7×10^{-3}	6.5×10^{-4}

*表征化学计量、表Ⅱ、表Ⅲ同。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki

表Ⅱ 压 力 的 影 响

内容 \ 实验代号	611SN	603SN	610SN	402SN
压力（大气压）	0.08	0.2	0.5	0.75
激光功率密度（W/cm^2）	760	760	760	760
NH_3流量（cm^3/min）	44	110	110	110
SiH_4流量（cm^3/min）	5	11	11	11
粒子尺寸（nm）	16.7	17.6	21.1	22.7
*自由硅含量（%）	60	35	14	17
反应温度（℃）		867	1016～1080	

表Ⅲ 分 压 力 的 影 响

内容 \ 实验代号	614SN	603SN	615SN
NH_3/SiH_4	5/1	10/1	20/1
激光功率密度（W/cm^2）	760	760	760
反应室压力（大气压）	0.2	0.2	0.2
NH_3流量（cm^3/min）	102	110	115
粒子尺寸（nm）	15.5	17.6	15.5
*自由硅含量（%）	36	35	38
反应温度（℃）	1025	867	800

粒子尺寸减小，化学计量改善，反应温度高。

直观地也可以看出，激光功率密度对粉末性质的影响，在$1\times10^4W/cm^2$以内，产物是褐到黄褐色的，并含35%的自由硅。在$2\times10^4W/cm^2$产物是光亮的黄褐色到白色，仅含2%的自由硅。在$10^5W/cm^2$下，产物是白色粉末。

功率密度大，加热率变化得很大，进入激光束的反应物都在一个瞬间均匀地达到反应阈值温度以上。而温度越高，成核率的增加比生长率的增加更快。所以，粒子尺寸随功率密度增加而减小。

NH_3中的N的反应活性比SiH_4中Si低，所以，在温度低时，有较多的自由硅。

激光强度并不影响晶体结构，在表Ⅰ的条件下，Si_3N_4粉末是非晶态的。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki

B.反应室压力的影响　从表Ⅱ清楚地看到，随压力的增加，粒子尺寸增加。

C.反应气体分压力的影响　随着NH_3/SiH_4比的增加，反应温度下降，而对粒子尺寸及化学计量几乎无影响。见表Ⅲ。

二、应 用 背 景

激光生产超细粉末对一些潜在的应用正受到注意。特别是下面几个方面。

1.用于生产耐高温高强度的结构陶瓷材料，如Si_3N_4，SiC等。

氮化硅、碳化硅是工程陶瓷的主要部分，它们有惊人的耐高温承高压性能，高温蠕变小，抗热震性，抗氧化性，耐腐蚀性和低的热传导性，比金属轻等优点。它们的脆性弱点，现已改善到断裂韧性赶上了铸铁的水平。人们预料工程陶瓷在九十年代将得到广泛的应用。特别在汽车工业中，用Si_3N_4陶瓷制作的内燃机汽缸，将取代目前的内燃机汽缸，那时燃汽轮机的叶片也将被陶瓷叶片代替。因为Si_3N_4陶瓷材料制成的发动机可以工作在1100℃，这样的工作温度，传热效率大大提高。英国工程陶瓷专家，J·贝尔估算，用陶瓷发动机代替目前的发动机、汽轮发电机等，仅欧洲每年就可以节省价值三十亿英磅的能量。有人对美国的高质量陶瓷市场潜力预测指出，美国一年仅汽车发动机工业就能提供几十亿美元的市场。因此，氮化硅和碳化硅成为新兴陶瓷材料的两颗明珠，节约能量的骄儿。

在这种诱惑力的刺激下，世界各大强国，都在这方面投入力量，投入资金，竞相深入研究，竞争激烈，特别是对新工艺、新办法、新途径，相互保守秘密。当前世界各国多用蒸汽相方法制造这些陶瓷材料，仅是采用的热源有所不同。现有的几种热源是炉子加热，射频加热和电弧等离子体加热等。但是它们还不够理想，因为它们使得反应中成核率、生长时间和粒子大小都不够均匀。但采用激光作热源，正如前面介绍的，它有一系列的特点，这就使得反应气体的流速、流量与其光功率密度之间的关系，能够控制，也易于控制。其粉末产品的颗粒，小而均匀，物性稳定。这是目前流行的其它方法所不及的。由于粒子小而均匀一致，用它们制出的陶瓷元件的组成致密，缺陷尺寸相对于市场上流行的粉末制成的元件小。因而，根据 Griffith 平面应变方程$\sigma_c=\left[\frac{2Er}{\pi(1-\nu^2)a}\right]^{1/2}$，陶瓷的强度和韧性，应有显著的提高。这也正是方法的提出者们的愿望。图2形象的说明了这一点。此法若确能较现行方法降低成本，产率能达到人们的预想的用1.5kW连续二氧化碳激光，年产40～60吨粉末水平。那么它将会步入方兴未艾的工程陶瓷领域。

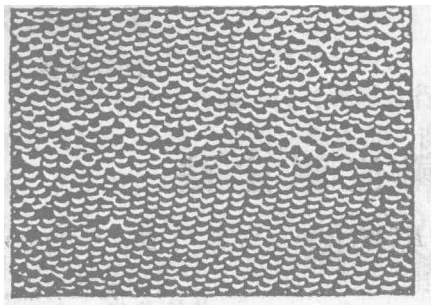
2.用于化学催化　超细粉末特有的极大的表面积/体积比值，使人们想到它应该在化学催化中发挥作用。

果然，Morristown联合公司和研究工作者们就发现，Fe/Si/C粉末（典型情况含大约21%的Fe和71%的Si），在煤转化为碳的氢化物燃料中有用。这种粉末可以在煤的气化产品（CO和H_2的混合物）产生烷烃（$C_{2n}H_{2n+2}$）和烯烃（C_nH_{2n}）的反应中，起催化作用。在一个小的反应炉中进行了实验。合成气（CO和H_2）有效地转变为低分子量的烯烃（主要是乙烯、丙烯和丁烯）。烯烃的选择性是很高的，在最佳的条件下，40%的CO转化生成87%的烯烃。超细粉末显示了高的活性和稳定性。

如果烯烃是由煤转化而来的，这在经济上是很有利的。对这一转化反应有人预言，大约

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki

在1990年，激光热解超细粉末将被证明是被精选的催化剂。



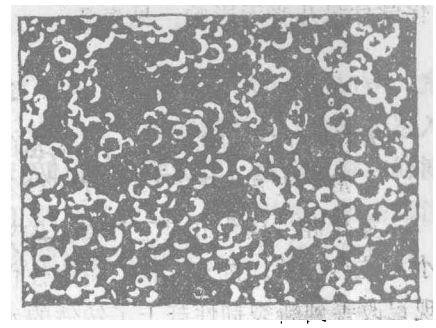


图2　左：在MIT用CO_2激光生产的0.2μm均匀的理解陶瓷粉末的显微照片。粒子被整齐的填充的图样　右：流行的商品粉末（0.02～0.1μm）填充的图样。烧结后留下的空洞，将起原始裂纹的作用

3.用于制造新型的半导体材料　在半导体器件生产中显优势。超细粉末可制成胶质悬浮体，它具有组分精确可控和稳定两个特征。在半导体掺杂中，利用了这两个特征。它是以超细Si：B粉末为基础的，粉末可含硼到20%，提供了掺杂组分的宽的控制。这新材料对湿度不敏感，并且实现了长的寿命和高度均匀的掺杂。用这些材料生产的硼掺杂硅片。仅用一步扩散就可得到硼掺杂硅片。扩散深度2μm，表面载流子浓度达每立方厘米10^{18}～10^{20}以上个原子，方块电阻在200Ω量级。这在一般常规的半导体处理中，则需要两步才能实现。利用超细粉末悬浮体，还可以生产5μm厚的优质薄膜。它是非晶硅的，可用于太阳能电池及其它的电子器件。

4.在其它领域里　当前在世界各国十分活跃的传感技术，也十分需要超细粉末。我国的传感技术工作者就呼吁各方面重视超细粉末的制备生产及其物理性能的研究。但愿超细粉末在未来的广泛使用的传感技术中，起积极的作用。

另外，研磨、抛光、涂料等技术，从来也离不开粉末，在这些领域里也将会发挥应有的作用。

参 考 文 献

[1] W.R.Cannon, S.C.Danforth, J.H.Flint, J.S.Haggerty, and R.A.Marra, J.Am.Ceram.Soc., 1982, V01.65, No.7, P.324.

[2] W.R.Cannon, et al, J.Am Ceram.Soc, 1982, V01.65, No.7, P.330.

[3] N.W.Stauffer, Laser Focus/E-O, 1983, No.12, P.22.

[4] Laser Focus/E-O, 1984, No.6, P.24.

[5] N.Claussen等，《陶瓷强化韧性、高分辨电子显微镜讲习班讲义》，上海硅酸盐所，1980。

[6] 参加第四届国际现代陶瓷工艺学会议中国代表团总结报告。

（下转第56页）

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki

兵器报告
1986年第1期

用于同时测量距离和速度的脉冲CO_2激光外差雷达

由一个TEA CO_2激光发射器和一个连续波CO_2激光本机振荡器组成的外差CO_2激光装置，附有快速数据处理系统，可用于同时测量实际目标的距离和速度。研究了该装置的基本性质和测量距离的精度。而且对无脉冲振荡，但含有全部外差检测优点的外差装置也进行了实验，

一、引　　言

在文献中[1,2]，一些采用外差检测的激光测距瞄准器是已知的。为了同时测量实际目标的距离和速度，可以采用一种脉冲的外差技术。这种情况下，困难在于寻找发射出去的振荡和反射回来的脉冲之间的关系。本文用了三种方法来得到这种关系，并由此得到脉冲的飞行时间。

为了研究该系统的基本性质，做了许多实验来获得目标移动时的测距精度和距离校正因子。

用外差方法检测优于直接检测是指信噪比高于直接检测而言。

外差方法的测量值比直接的测量值大100～150倍，虽然理论值应该更高。

二、CO_2激光脉冲的外差系统

CO_2脉冲激光的外差装置方框图示于图1，CO_2 TEA激光器发射的P(20)线脉冲的脉宽为400ns，峰值功率为30kW。激光可用转换PZT光栅来调谐P(20)线的增益曲线。另一个发射连续激光的激光器是本机振荡器(LO)，这个激光器也能用一个PZT在P(20)的线宽内进行调谐。这两台激光器的频率控制范围都是～30MHz。

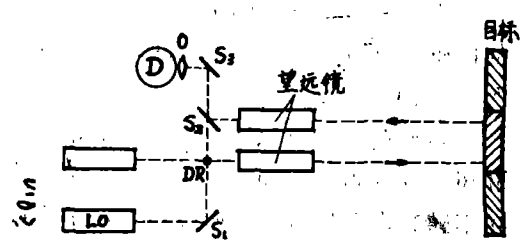


图1　脉冲外差装置的方框图

从激光发射器发出的一小部分功率被细金属丝DR反射或散射。此金属丝是选择过的，

（上接第49页）

[7] 杨霖生，敏感元器件的现状，动向和一些看法，1984年全国武汉传感器工作会议资料。
[8] 程荣逵，新型陶瓷前途无量（摘自《国际新技术》1984年试刊号第2期）。
[9] 刘元希，《世界科学》，1985年，第1期，第42页。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki