

激光合成非晶态 Si_3N_4 粉末

李道火 仲志英 刘宗才 赵秉纯 李建国
浦 坦 赵华珍 刘昌好 詹合英 花春贵

(中国科学院安徽光机所, 合肥)

摘要: 本文描述了大功率 CO_2 激光辐照 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ 的快速流动气体合成 Si_3N_4 超细粉末的实验, 揭示了激光谱线变化对合成反应的影响。讨论了粉末红外吸收光谱的畸变现象等。

Synthesizing amorphous Si_3N_4 powders by laser

Li Daohuo, Zong Zhiying, Liu Zongcai, Zhao Bingchun, Li Jianguo
Pu Tan, Zhao Huazhen, Liu Changhao, Zhan Heying, Hua Chungui
(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academic Sinica)

Abstract: The experiment of synthesizing superfine Si_3N_4 powder by using the CW CO_2 laser to irradiate the fast flowing gases ($\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$) is described. The effect of the laser spectrum variation on the synthesis reaction has been revealed. The deformation phenomenon of the infrared absorption spectrum of the powder has been discovered.

较宽的透射光谱, 在中红外区域 ($2.5\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$) 内未见吸收峰存在, 不失为一种较好的中红外镀膜材料。

最后, 谨向黄芳鹏、唐和玲同志表示感谢, 他们分别提供了膜料和样品的测试数据。

参 考 文 献

- [1] 麦克带德H.A著, 周九林, 尹树百译。光学薄膜技术。北京: 国防工业出版社, 1974: 455
- [2] Sankur H. Appl Opt, 1986, 25(12): 1962
- [3] Malherbe A, Geenen B. Laser Focus, 1987, 23(1): 26
- [4] Aktulga E. Appl Opt, 1985, 24(4): 490
- [5] 周 明。兵器激光, 1986, 44(4): 51

*

*

*

作者简介: 周 明, 见本刊1989年, 第3期第52页。

李复蝉, 女, 1941年1月出生。高级工程师。现从事光学薄膜工艺工作。

收稿日期: 1990年7月10日。

一、前言

氮化硅(Si_3N_4)陶瓷作为重要的高温结构材料一直受到人们的关注。近十年来,激光合成 Si_3N_4 超细粉末的研究,由于其多方面的优点而获得了迅速发展。目前,该项目研究已接近工业应用水平。

近几年,我们对激光合成 Si_3N_4 实验参量匹配关系进行了系统的研究^[1],发现激光强度和谱线变化对合成反应有显著影响。同时,还发现粉末红外吸收光谱Si-N键特征峰产生了大的加宽加深和蓝移现象。

二、实验

实验中,我们用400W连续输出 CO_2 激光辐照 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ 的混合快速流动气体, SiH_4 纯度为氮化硅级, NH_3 纯度为电子级,用高纯Ar气作载气(纯度为99.999%),激光束与反应气流正交,见图1。

我们在相当宽的参数区间进行了一系列实验,其中激光强度为 $700\text{W}/\text{cm}^2 \sim 7000\text{W}/\text{cm}^2$;反应池压力为 $0.2\text{atm} \sim 0.9\text{atm}$;反应气流速度为 $60\text{cm}/\text{s} \sim 300\text{cm}/\text{s}$ 。实验中观测了气压变化对粉末特性的影响,反应气流速度与反应火焰特性的关系,反应气体配比与生成物的关系,载气影响,反应火焰光谱分析等^[2]。实验的测试系统如图2所示。

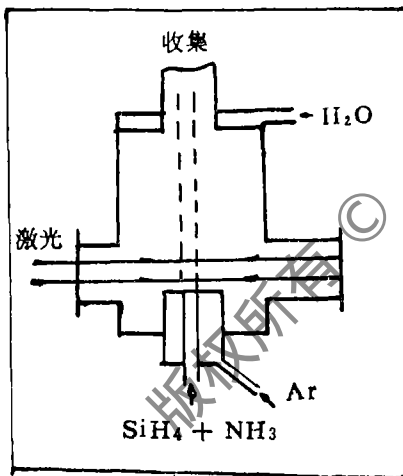


图1 燃烧室示意图

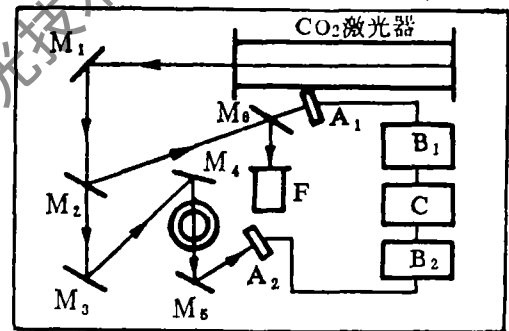


图2 参数测试系统

M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 和 M_5 —全反射
 M_6 —半透镜 C—X-Y函数记录仪
 A_1 、 A_2 —功率计 F—谱线仪
 B_1 、 B_2 —数字压力表

三、结果

在 0.4atm 附近,当激光强度从 $1000\text{W}/\text{cm}^2$ 到 $7000\text{W}/\text{cm}^2$,反应气体流速从 $60\text{cm}/\text{s} \sim 400\text{cm}/\text{s}$ 时获得十分稳定的合成反应,见图3。反应火焰的温度为 $800^\circ\text{C} \sim 1080^\circ\text{C} (\pm 50)$ 。生成物的颜色有暗白色、浅灰色和深褐色等,粉末颗粒分布均匀,无结块。激光强度为 $3000\text{W}/\text{cm}^2$ 时,粉末平均颗粒度约 150\AA ,见图4。粉末的化学成分与结构在不同的实验条件下,有较大的变化。实验不仅获得了非晶态 Si_3N_4 粉末(图5a),而且获得了以晶态为主的混相 Si_3N_4 粉末(图5b)。在生成的混相 Si_3N_4 粉末中, α 相与 β 相各约占50%。

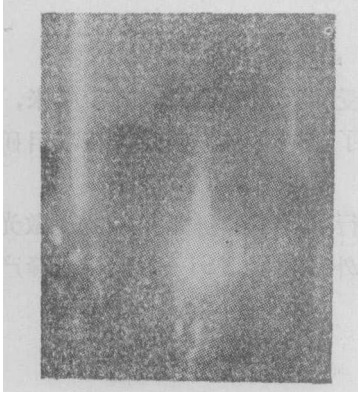
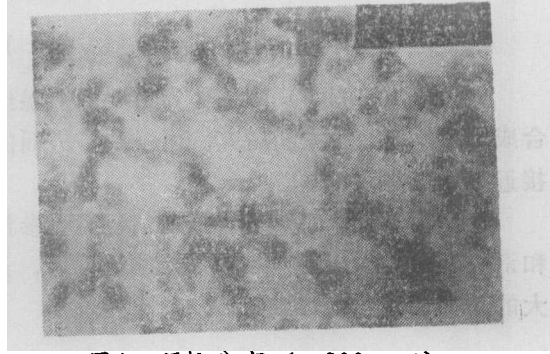
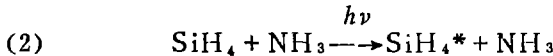
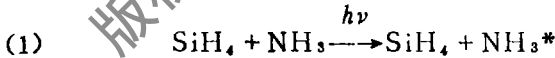


图3 反应火焰

图4 颗粒分布 ($\times 200,000$)

1. 光激励特性

(1) 在激光合成 Si_3N_4 粉末实验中, SiH_4 和 NH_3 的混合反应气体对 CO_2 激光各支线的吸收与常温下单质分子的吸收呈现出不同的性质。常温下 SiH_4 分子对 P 支线的吸收系数远大于 NH_3 分子的吸收系数, 如对 P_{20} 支线 ($10.591\mu\text{m}$) SiH_4 和 NH_3 的吸收系数分别为 $43\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.3\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 但对 R 支线吸收则出现了相反情况, 如对 R_{18} 支线 ($10.260\mu\text{m}$) 就出现了 NH_3 的吸收系数 ($7.25\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 远大于 SiH_4 的吸收系数 ($0.87\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的情况。我们发现 SiH_4 和 NH_3 混合激光加热过程中, 反应气体对 CO_2 激光支线吸收特性与常温下单质分子的吸收特性完全不同。在激光合成 Si_3N_4 粉末实验中, 测得 P_{20} 和 R_{18} 支线的吸收系数分别为 $1.68\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.28\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。尤其令人感兴趣的是: 在实验中, 我们观测到一种反常现象, 即尽管混合反应气体对 P 支线吸收比对 R 支线吸收大得多, 但在 P 支线作用下合成反应火焰亮区温度 ($850^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$) 却反而比在 R 支线作用下反应火焰亮区温度 ($1080^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$) 低 200°C 左右。在同样条件下, 出现这种情况是一种反常现象。它表明, 在 $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{H}_2$ 的合成体系中, 存在着两种不同的初始激励过程:



过程 (1) 是 R 支线的激励情况, NH_3 分子首先被强激励, 由此引起的红外光化学反应温度较高, 一般为 1100°C 左右, 过程 (2) 是 P 支线的激励情况, SiH_4 分子首先被强激励, 由此引起的合成反应温度较低, 一般只有 900°C 左右。

上述分析表明, 激光气相合成 Si_3N_4 粉末过程中, 不能把激光看成是简单的热源, 合成反应与激光波长存在着一定关系。

(2) 激光强度的变化对合成反应的影响严重。在其它条件不变的情况下, 合成反应温度随激光强度的变化很大 (图6)。激光强度越大, 合成反应温度越高, 生成的粉末颗粒度越细小, 粉末化学纯度越高。在实验中, 当激光强度达到 $3000\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 反应火焰温度为 $1100^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, 生成的 Si_3N_4 粉末是晶态与非晶态混相结构 (图5b)。值得注意的是当激光

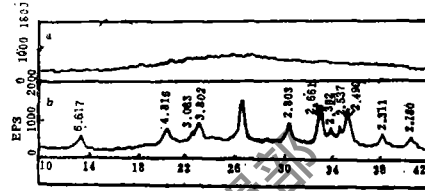


图5 X荧光谱图

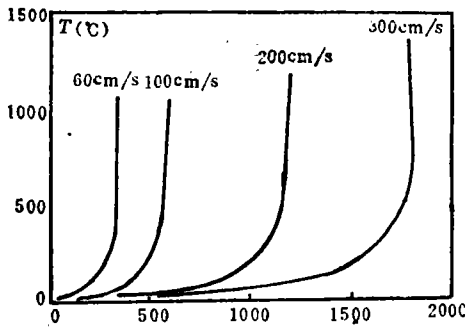


图6 激光强度的影响

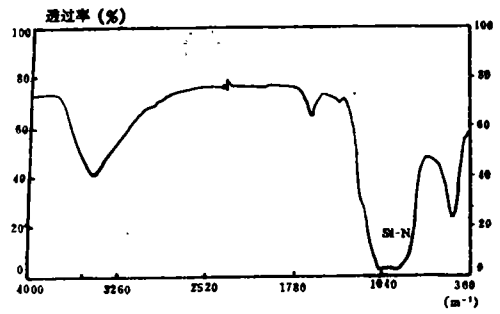


图7 粉末红外吸收光谱图

强度继续加大时 ($3000\text{W}/\text{cm}^2 \sim 7000\text{W}/\text{cm}^2$), 反应火焰的温度不再升高。这是因为激光加热混合反应气体时, 达到反应温度所需要的显热是一定的 ($\Delta H = 5.76 \times 10^4 \text{J/mol}$)^[1], 光能超过 ΔH 值时则出现过饱和现象。过剩的光能对成核和生长过程并无贡献, 而主要用于加热其它气体 (Ar , H_2 , NH_3) 及生成的 Si 、 Si_3N_4 粉粒, 引起 Si 和 Si_3N_4 结晶、 Si 汽化或者引起 Si_3N_4 热解。这种过剩情况对合成非晶态 Si_3N_4 粉末是不利的, 光能损耗也严重。

2. 粉末特征

激光合成的 Si_3N_4 粉末具有多种优良特性, 目前这方面的研究较少, 尚待深入。我们在实验和粉末光谱特性测试中发现:

(1) 激光合成的 Si_3N_4 粉末红外吸收光谱产生了大的畸变 (图7)。 $\text{Si}-\text{N}$ 键红外吸收特征峰与其它方法制备的 Si_3N_4 红外吸收峰相比, 发生了加宽、加深和蓝移现象, 形成了一个深井型, 峰宽扩展为 $800\text{cm}^{-1} \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 。在各种条件下, 峰宽都是从 800cm^{-1} 向短波方向扩展, 吸收峰深度达97%。出现这种现象与激光合成条件有关, 一般认为由颗粒结构缺陷和杂质引起。

(2) 在激光合成 Si_3N_4 粉末实验中, 按不同比重收集时, 发现比重不同的粉末颜色也不相同, 其中暗白色粉末比重较大, 褐色粉末比重较小。实验证明, 在较低反应温度下 ($850^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$), 生成物为褐色粉末; 在较高反应温度下 ($1080^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$), 生成物为白色粉末。值得注意的是, 这些粉末的化学成分和颗粒度则完全相同, 且均为非晶态。这一结果表明激光合成的非晶态 Si_3N_4 粉末, 在不同的温度条件下, 颗粒结构的致密程度不同。特别令人感兴趣的是: 颗粒致密度与粉末颜色密切相关。这一结果对区别和分离不同致密度粉末有着重要意义。

参 考 文 献

- [1] Li Daohuo, Matching and optimizing of the experimental parameters for synthesis of Si_3N_4 by laser, 1987 International Laser Science Conference (ILS-III), Atlantic USA, Nov. 1987.
- [2] 李道火, 赵秉纯, 赵华珍 *et al.* 激光合成 Si_3N_4 粉末. 中国激光, 1986, 13(9): 523
- [3] John S Haggerty, Sinterable ceramic powders from laser heated gas reaction and solidified ceramic materials, MIT-EL-84-009, AD A144439, July 1984

利用激光感应瞬态光栅研究超快弛豫现象*

吕振国 李庆行 余振新

(中山大学激光与光谱学研究所, 广州)

摘要: 文中采用三能级速率方程和Maxwell方程理论导出可调谐激光感应瞬态光栅在第 i 能级上的衍射效率 $\eta_i(\Delta\omega)$ 与能级寿命 τ_i 的关系式, 并对衍射线型 $\eta_i(\Delta\omega)$ 进行讨论和分析。同时报导了我们对孔雀绿(Malachite Green)水溶液的纵向弛豫时间 T_1 的实验测量结果。

Study of ultrafast relaxation phenomena by a tunable laser induced transient grating

Lu Zhenguo, Li Qingxing, Yu Zhenxin

(Institute of Laser and Spectroscopy, Zhongshan University)

Abstract: The functional relationship between the diffraction efficiency $\eta_i(\Delta\omega)$ of a tunable-laser induced transient grating and the lifetime in i th energy level is derived from the theory of three-level rate equations and Maxwell equations. In this paper, the diffraction line shape $\eta_i(\Delta\omega)$ is analyzed and discussed. The experiment result of the longitudinal relaxation time T_1 associated with the S_0-S_1 electronic transition of Malachite Green solution is also reported.

* 本项研究受国家自然科学基金支持, 并在1989年12月重庆召开的中国光学学会第四届全国基础光学学术报告会上作过报告。

作者简介: 李道火, 男, 1943年出生。副研究员, 国家“七·五”攻关专题负责人。现从事激光气相合成新材料研究。

李建国, 男, 1953年出生。工程师。现从事电子学专业。

赵秉纯, 男, 1936年出生。高级工程师。现从事光学专业。

赵华珍, 女, 1947年出生。工程师。现从事激光技术专业。

仲志英, 女, 1939年出生。高级工程师。现从事电子学专业。

刘昌好, 男, 1966年出生。实习研究员。现从事物理专业。

刘宗才, 男, 1955年出生。工程师。现从事激光技术专业。

浦坦, 男, 1953年出生。工程师。现从事激光技术专业。

花春贵, 男, 1936年出生。工程师。现从事激光技术专业。

收稿日期: 1990年6月19日。