

超微粒子的激光制备技术及展望

郭广生 杨福明

(北京化工学院,北京,100029)

摘要:超微粒子是近年来迅速发展起来的一类新型材料,它具有许多特异性能,在面向 21 世纪的科学技术进步中将充当重要角色。本文较为详细地介绍了激光气相法、激光加热蒸发法、红外多光子解离法等制备超微粒子的原理、装置、特点及研究现状,并指出激光制备超微粒子技术具有广阔的应用前景。

Laser making technique and prospect of ultrafine particle

Guo Guangsheng, Yang Fuming

(Beijing Institute of Chemical Technology)

Abstract: Ultrafine particle (UFP) is a new material, which developed rapidly in recent years. The UFP has many special properties, and will play an important role in science and technology facing the 21st century. In the present paper, the principles, devices, characteristics and present situation of producing ultrafine particles by the laser vapor-phase reaction, the laser heating gas-evaporation, the infrared multiple-photon decomposition, and so on, are reviewed. The laser making technology of ultrafine particles is expected to have the possibility of wide applications in the future.

一、引 言

超微粒子(简称 UFP)是指粒径小于 100nm,而性质介于本体物质与原子之间的物质。它在光学、热学、电学、磁学、声学、化学和生物医学等方面,显示出了粗粒子和块状材料所不具备的特殊性能。这些特性吸引了大批物理学家和化学家从事这方面的研究和探索。近十多年来已发展形成了一个多学科交叉的新领域——零维材料与物理学。另一方面,科学家们更关心超微粒子的研究及实际应用,目前已取得了不少成就,并显示出惊人的效果。例如,利用超微粒子的磁特性和表面特性,可使磁记录密度提高 10 倍以上,使燃烧效率提高 100 倍,使烧结温度成倍下降,使催化效率提高 100 倍等等。这些研究成果已应用于新型磁记录材料、亚微米尺寸磁性流体材料、烧结活化材料、新型高效催化剂等方面的生产,在日、美等国正在形成以超微粒子为基础的新兴高技术产业。当前超微粒子的研究主要课题有两个方面,一是寻找价廉、便于工业生产又能保证产品质量的制备新方法,二是研究开发其工业新用途。

目前制备超微粒子的方法较多,大部分是常规化学和物理法,如液相沉淀法、加热蒸发法等。这些方法得到的产品并不同时具备粒径小、粒径尺寸分布窄、球形、无烧结、纯度高等优点,而且像液相法还存在固液分离等较难解决的困难。所以不懈地寻求制备理想超微粒子的新方法,正是研究超微粒子的主要课题。激光技术制备超微粒子因此应运而生。经过十多年的研究发展,激光法制备超微粒子已成为最先进和最有发展前景的方法之一。本文较为详细地介绍了激光气相法、激光加热蒸发法、红外多光子解离法等技术制备超微粒子方面的实验原理、装置、特点和研究现状及应用前景。

二、制 备 方 法

1. 激光气相法

激光气相法制备超微粒子是1981年美国MIT首先发表的^[1]。尔后美、日、德、意大利等国竞相开展这方面的研究工作^[2~7]。我国先后有十多家科研单位和大专院校也开展了这方面的工作,其中工作较为突出的有中科院沈阳金属所、中科院安徽光机所、北京化工学院、哈尔滨工业大学等^[8~10]。迄今为止,采用该法制备的超微粒子有Si, SiC, Si₃N₄, Fe, Fe/C, Fe/Si, Fe/C/Si, Fe/O, Fe/N, Cr₂O₃, B, TiB₂, TiO₂等几十种^[1~25],有的设计生产能力已达到年产吨级^[12,26],是一种非常有前途的方法。下面简单介绍该法制备超微粒子的原理、装置、特点及研究现状。

(1)原理 激光是一种高功率定向快速加热热源。激光化学反应的特点之一,就是利用激光的高功率密度和选择性来引发化学反应。当反应物的吸收线与激光某一波长相匹配时,反应物最有效地吸收光子产生反应,通过特定的装置可以使反应得到有效控制,瞬时($<10^{-3}$ s)完成成核、长大和终止过程。其中反应原料的加热速率可高达 $10^6\sim 10^8$ °C/s,反应后冷却速率为 $10^5\sim 10^6$ °C/s。例如在制备Si系列的超微粒子时,采用的SiH₄原料能强烈地吸收CO₂激光中波长为10.6μm的光子,故可引发反应。如果原料气中均不能吸收激光光子,可以通过添加敏化剂(如SF₆)的方法来实现。

(2)实验装置 激光气相法制备超微粒子过程最基本的就是激光束与反应气流束相互作用的过程。光束与气流束相互作用的几何结构主要有三种:一是光束与气流束垂直正交,二是光束与气流束平行(又分为顺流式和逆流式两种),三是光束与气流束斜交。其中垂直正交式结构是目前采用最多的装置(图1)。这种结构的特点,是能够产生一个界限分明的稳定可控的反应区。反应中产生的火焰及粒子云均可以通过特定的仪器如高温光度计、He-Ne激光散射装置等来检测其变化规律。反应火焰温度不但与反应体系有关,而且也受到工艺参数的影响。在所有的实验体系中测得的反应火焰温度均在500~2000°C之间。

激光气相法制备超微粒子的整个反应体系由激光器、反应器、过滤器以及真空系统、气路系统、检测系统等组成(图2)。目前采用的激光器主要是较大功率的CW CO₂激光器和TEA CO₂激光器。可以通过控制实验参数而制得最理想的超微粒子。这些实验参数主要包括激光功率密度、反应气配比、反应压力、气体(反应气及载气)流速等。

(3)特点 激光气相法制备超微粒子的优

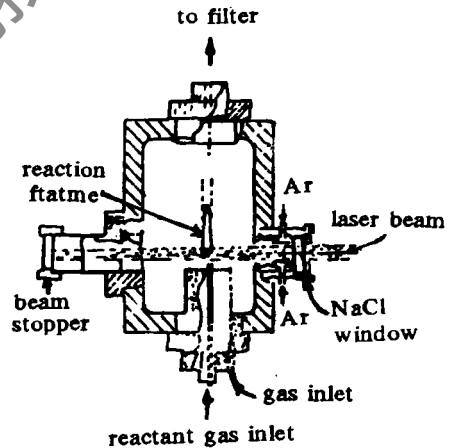


Fig. 1 Schematic of orthogonal reactor

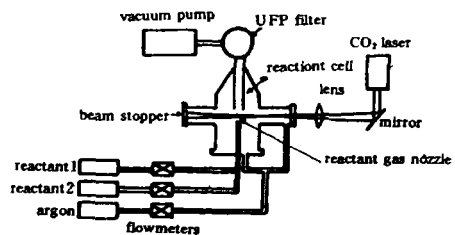


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental device for producing UFP by laser induced reaction

点有以下几个方面:(a)粒度小,可达10Å左右,粒度尺寸分布窄,大小均一可调;(b)粒子形状规则,呈球形或椭圆形;(c)产品纯度高;(d)工艺简单易操作,而且可以通过改变工艺参数来控制粒子的晶型和组成;(e)具有较好的工业应用前景。同时,该法也存在两方面的不足,一是要求原料必须是气体或具有挥发性的金属有机化合物,这就影响了产品的成本并限制了产品的种类;二是对于大部分反应体系来说,气流束与激光束交叉一次通过,激光能量利用率较低。

(4)研究现状 前面已经提到,目前采用激光气相法已经研制出了几十种超微粒。现将主要几个反应体系汇总成表(表1),供大家参考。其中Si系列的产品已达一定规模^[12,26],我国中科院沈阳金属所也达到了日产公斤级水平^[8]。

Table 1 Ultrafine particles synthesized by laser induced reactions in the gas phase

particle	reactant	laser	diameter (nm)	references
Si	SiH ₄	CW CO ₂	10~100	2,3,5,8,9,26
SiC	SiH ₄ + $\begin{cases} C_2H_4 \\ C_2H_2 \end{cases}$	CW CO ₂	17~70	2,5,8,15,16
Si ₃ N ₄	SiH ₄ +NH ₃	CW TEA CO ₂	10~50	2~5,8,9
Si/C/N	((CH ₃) ₃ Si) ₂ NH	CW CO ₂	<100	27
Fe	Fe(CO) ₅	CW CO ₂ TEA CO ₂	10~50	12,18,19,28
Fe/C	Fe(CO) ₅ + $\begin{cases} C_2H_4 \\ C_2H_2 \end{cases}$	CW CO ₂	7~50	18,19
Fe/Si	Fe(CO) ₅ +SiH ₄	CW CO ₂	5~30	21
Fe/C/Si	Fe(CO) ₅ +SiH ₄ +C ₂ H ₄	CW CO ₂	7.5~30	17
Fe/O	Fe(CO) ₅ +O ₂	CW CO ₂	3~5	29
Fe/N	Fe(CO) ₅ +NH ₃	CW CO ₂	3~5	30
B	BCl ₃ +H ₂ B ₂ H ₆	CW CO ₂	20~100	24,25
B ₄ C	B ₂ H ₆ +C ₂ H ₄	CW CO ₂	20~100	8
TiB ₂	B ₂ H ₆ +TiCl ₄	CW CO ₂	20~100	24
TiO ₂	Ti(OCHMe ₂) ₄	CW CO ₂	10~50	13,14
Cr ₂ O ₃	CrO ₂ Cl ₂	CW CO ₂	50~350	20

2. 激光加热蒸发法

激光加热蒸发法(简称蒸发法)制备超微粒子的基本装置如图3。激光束经聚焦后,直接辐射到真空反应器中的固体靶材上,靶材基质受激后急速升温而蒸发,蒸气又急速降温而冷凝成超微粒。如果反应室内充入惰性气体,则得到与固体靶材组成相同的超微粒。基于此原理,具有高熔点的SiO₂,MgO,Al₂O₃,Mg₂SiO₄等超微粒已经成功地制备出来,其粒径大部分处在6~15nm之

laser beam

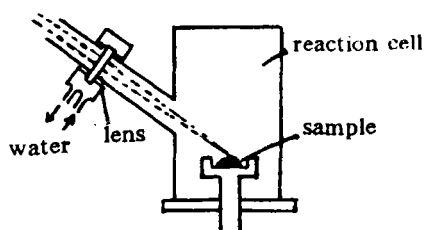


Fig. 3 Apparatus for UFP synthesized by laser heating

间^[31],详细的实验结果见表2。

Table 2 Experimental results of ultrafine particles synthesized by laser heating^[31]

starting materials		environmental gas			ultrafine particles	
compound	form	element	pressure	mean grain size	composition	structure
SiO ₂	fused quartz	He	3.5~450 Torr	~60 Å	SiO ₂	amorphous
MgO	single crystal	He	3.5~450	60~150	MgO	rock salt
Al ₂ O ₃	sintered block	He	3.5	?	?	amorphous
		He	40~450	60~80	Al ₂ O ₃	spinel
		Ar	40~670	90~150	Al ₂ O ₃	spinel
		Xe	50, 100	100	Al ₂ O ₃	spinel
Fe ₃ O ₄	reagent powder	Ar	40, 250	80, 100	Fe ₃ O ₄	spinel
Mg ₂ SiO ₄	sintered block	Ar	40~250	100	Mg ₂ SiO ₄	amorphous + olivine
CaTiO ₃	sintered block	Ar	40~450	500~1000	CaTiO ₃	perovskite
MgAl ₂ O ₄	sintered block	Ar	40~450	500	MgO + MgAl ₂ O ₄	rocksalt + spinel

由于受到表面吸附能、热导率、蒸发热和熔点等的限制,采用单纯激光束加热蒸发的靶材很少。为了扩大使用的材料范围和提高蒸发效率,可以将等离子体加热、电弧加热等技术与激光加热结合应用。日本日立公司采用YAG激光($\lambda=1.06\mu\text{m}$ 及 $0.914\mu\text{m}$)与电弧相配合,在惰性气氛(He或Ar)中,辐照Ti,Fe,Ni,Al,Mo等金属单质,可以制得相应的金属超微粒子。如果反应室充入O₂,N₂或CH₄,C₂H₄,C₃H₈,CCl₂F₂等,则可得相应金属的氧化物、氮化物、碳化物等超微粒子。实验在常温、常压(10⁵Pa)下进行,粒径在5~65nm之间。当压力降低时,粒度亦减小。如Ti在压力为 $1.3\times 10^4\text{Pa}$ 的气氛中,辐照后得到的产物粒径只有5nm左右^[32]。

激光蒸发法制备超微粒子由于基质靶材不受是否吸收激光光子这一限制,因此对激光气相法是一个有效的补充。通过对加热方法和捕集方式的改进,可以大规模生产。采用该法可以制备各种物质纯度较高的完整的晶体颗粒。超微粒子的粒径可以通过改变气体的压力和加热温度进行控制。该法制备的超微粒子粒径一般在10~100nm范围内,颗粒呈球状。可适用于制备各种单氧化物、复合氧化物、碳化物以及金属超微粒子。

该法制备超微粒子实验中主要采用大功率CO₂激光器、TEA CO₂激光器和脉冲YAG激光器。

3. 红外多光子解离法

红外多光子解离法其原理与激光气相法类似,主要是原料选择性地吸收激光而产生化学反应。所不同的是激光气相法为热解反应,而红外多光子解离法则是反应气在激光作用下吸收多个红外光子产生振动激发而发生的反应。该法中所用激光器主要是TEA CO₂激光,反应压力较低,一般为0.2~10Torr之间,因此采用该法制备超微粒子产量较低,不适用于工业化。目前采用红外多光子解离法已制备出了Fe,FeF₂,UF₅和B等超微粒子^[11,12,33,34]。

与红外多光子解离法相类似,采用TEA CO₂激光还可产生等离子体从而发生化学反应得到超微粒子。在激光焦点处产生的电离火花温度可达10000℃之高,反应压力范围较宽(1~760Torr)。利用该法已制得了Fe,Cr,Mo,B等超微粒子^[11,12,35~38]。采用193nm的ArF激光辐照C₂H₂+H₂体系,还得到了金刚石超微粒子^[39]。

另外,日本的下绅郎采用 193nm 的 ArF 及 248nm 的 KrF 准分子激光,辐照 $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 等原料,引发连锁反应得到了粒径为 300nm 左右的 Pb, Bi, Zn, Cd 等金属微粒子^[40]。可见,激光诱导化学反应的方式是多种多样的。

三、应用方面

由于采用了先进的激光技术,从而制备出了常规法难以制出及性能优异的超微粒子,丰富了超微粒子的制备方法。同时,对超微粒子的应用开发研究,又促进了制备方法的发展和改进。因此,超微粒子的制备方法及应用开发研究,两者是相互联系,相互促进的。从目前的研究情况看,激光技术制备的超微粒子在以下几个方面具有很好的应用前景。

1. 新型结构陶瓷材料

SiC , Si_3N_4 陶瓷材料具有耐高温、耐摩擦、耐腐蚀的特性。采用激光气相法不但可以制备出粒度均一、纯度高、粒子形状规则呈球形的理想粉体,而且对于 SiC , Si_3N_4 已达一定规模^[8,26]。另外,通过对廉价原料的选择,在基本不影响粉体性质的前提下,可以降低其成本^[9,27,41,42]。激光气相法制备 SiC , Si_3N_4 陶瓷粉末是激光技术制备超微粒子的首例,也是最有工业应用前景的领域。制备的性能优异的 SiC , Si_3N_4 粉末,可制成极高机械强度的成型件,是新型结构陶瓷材料,可用于制造全陶瓷发动机、透平及其零部件、高温燃烧室衬里、喷嘴、温度传感器元件等。

2. 新型功能材料

由于激光法制备的超微粒子具有粒径小、颗粒均匀等优点,因此将具有一定物理性能的超微粒子与高分子材料结合,可加工成具有耐熔、导热或绝热、导电等功能的复合材料。像 Fe_2O_3 , TiO_2 等超微粒子制成的传感器,在不添加任何贵金属催化剂的情况下,具有灵敏度高、寿命长、稳定性好等优点。另外,将激光蒸发法与真空镀膜装置相结合,可以制备出 Y-Ba-Cu-O 等高温超导薄膜^[43,44]。

3. 新型高效催化剂

超微粒子由于具有很大的比表面积,对于特定反应具有很高的选择性和催化活性,因此超微粒子作为新的催化剂形态引起人们广泛兴趣和关注,国际上已把超微粒子催化剂称为第四代催化剂。研究表明,采用激光气相法制备的 Fe/Si , $\text{Fe}/\text{C}/\text{Si}$, Fe/C 等超微粒子在 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成低碳烯烃反应中具有很好的活性和选择性^[17,45,46]。该法制备的超微粒子催化剂用于浆态床效果更佳,表 3 是采用激光气相法制备的 Fe/C , $\text{Fe}/\text{Zn}/\text{C}$, $\text{Fe}/\text{Mn}/\text{C}$ 等超微粒子催化剂与常规化学法制备的 $\text{Fe}/\text{Cu}/\text{K}/\text{Si}$ 催化剂在同样的反应条件下对于 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 合成烯烃反应的催化实验结果。可见,激光法制备的新型催化剂对于烯烃有很高的选择性,对于 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烯烃选择性从 28% 提高到 93~96%^[23]。

Table 3 Selectivity of UFP catalyst in the $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ reaction

catalyst	composition	Fe/C	Fe/Zn/C	Fe/Mn/C	Fe/Cu/K/Si
	preparation	laser induced reaction in the gas phase			coprecipitation
conversion (%)	CO_2	22	25	31	21
selectivity (%)	CH_4	5.5	5.8	5.1	64
	C_2^+	94.5	94.2	94.9	36
	$\text{C}_2\text{-C}_4^-$	94	93	96	28

4. 其它方面

有结果表明,激光法制备的超微粒子作为新型吸波材料、高密度磁记录材料是适宜的。另外,根据不同类型超微粒子的特性,还将进一步应用于国防、宇航、微电子学、生物医学、能源利用等方面。作者相信,随着超微粒子性能及应用研究不断深入,激光技术制备超微粒子必将产生巨大的经济效益,显示出愈来愈广的工业应用前景。

参 考 文 献

- [1] Haggerty J S, Cannon W R. In *Laser-Induced Chemical Processes* ed. Steinfeld J I. New York: Plenum press, 1981; 165~211
- [2] Cannon W R, Danforth S C, Haggerty J S. *et al.* *J Amer Ceram Soc*, 1982; 65:324
- [3] Kizaki Y, Kandori T, Fujitani Y. *Japan J A P*, 1985; 24(7):800
- [4] Flint J H, Haggerty J S. *Proc Electrochem Soc*, 1988; 88(5):539
- [5] 泽野清志. *机能材料*, 1987; (8):33
- [6] Fantoni R, Borsella E, Piccirillo S *et al.* *J Mater Res*, 1990; 5(1):143
- [7] Curcio F, Ghiglione G, Musci M. *Appl Surface Science*, 1989; 36:52
- [8] 梁 勇,郑 丰,姜春生. *新技术,新工艺*, 1989; (6):6
- [9] 郭广生,安志堂,杨福明 *et al.* *应用激光*, 1992; 12(5):223
- [10] 秦汝虎 崔正国 姜春生 *et al.* *应用激光(联刊)*, 1988; 7(2):83
- [11] 大山俊之. *化学装置*, 1988; (11):46
- [12] 真嶋哲朗. *レーザー研究*, 1989; 17(5):358
- [13] Casey J D, Haggerty J S. *J Mater Sci*, 1987; 22:4307
- [14] Rice G W. *J Amer Ceram Soc*, 1987; 70(5):C-117
- [15] Suyama Y, Marra R M, Haggerty J S. *Amer Ceram Soc Bull*, 1985; 64(10):1356
- [16] Sawano K, Haggerty J S, Bowen H K. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1987; 95(1):74
- [17] Gupta A, Yardley J T. *Proc SPIE*, 1984; 458:131
- [18] 高晓云,张敬畅,郭广生 *et al.* *北京化工学院学报*, 1991; 18(4):67
- [19] 高晓云,张敬畅,郭广生 *et al.* *中国激光*, 1992; 19(3):235
- [20] Kern J A, Schwahn H G, Schramm B. *Mater Chem Phys*, 1989; 21:391
- [21] Frurip D J, Staszak P R, Blander M. *J Non-Crystalline Solids*, 1984; 68:1
- [22] U S P, 4,617,237
- [23] U S P, 4,687,753(1987)
- [24] Casey J D, Haggerty J S. *J Mater Sci*, 1987; 22:737
- [25] 高晓云,郭广生,杨福明 *et al.* *北京化工学院学报*, 1992; 19(3):63
- [26] Flint J H, Haggerty J S. *Proc SPIE*, 1984; 458:108
- [27] Rice G W. *J Amer Ceram Soc*, 1986; 69:C-183
- [28] Gao Xiaoyun, Guo Guangsheng, Yang Fuming *et al.* *Proceedings of the Second Joint Meeting on Applied Science and Technology*, Beijing, 1992; 84
- [29] 郭广生,高晓云,杨福明 *et al.* *无机材料学报(待发表)*
- [30] 郭广生,王伟洁,张九岭 *et al.* *北京化工学院学报*, 1993(即将发表)
- [31] Kato M. *Japan J A P*, 1976; 15(5):757
- [32] U S P, 4,619,697
- [33] 林金谷,苏 阳,付克坚 *et al.* *物理学报*, 1987; 36(9):1194
- [35] 真嶋哲朗,宫原铁州,高见道生. *レーザー科学研究*, 1990; 12(12):10
- [34] Abdushelishvili G I, Abzianidze T G, Bakhtadze A G *et al.* *Laser Chem*, 1989; 10:81
- [36] 大山俊之,横田千秋,小林雅义 *et al.* *レーザー科学研究*, 1987; 9:64

管状固体激光器的温度分布——非均匀发热模型

巩马理 万作文 金 锋

(西南技术物理研究所新型激光技术实验室,成都,610041)

摘要: 本文导出了内泵浦方式下管状固体激光器的非均匀发热量和温度分布。

Temperature distribution in solid-state laser tube —— inhomogeneous thermal power density model

Gong Mali, Wan Zuowen, Jin Feng

(Advanced Laser Technology Lab., Southwest Institute of Technical Physics)

Abstract: Inhomogeneous thermal power density and temperature distribution of inside-pumped solid-state tube lasers have been derived in this paper.

一、引 言

管状固体激光器可获得很高的斜效率及电光转换效率,也是近年来所寻求的可获得高输出功率的有效器件之一^[1],它可以通过管内外壁冷却较大体积的激活物质,其热效应较小^[2,3],对于均匀发热模型,可以等效为一个板状介质中的热应力及热畸变^[1]。然而在实际器件中,由于介质内部的吸收作用,介质中的发热是不均匀的,特别是在掺杂浓度高或管壁较厚时,必须考虑介质的光吸收作用。考虑到在内泵浦方式下泵浦灯位于管状介质的轴线上,其泵浦光在介质内是轴对称的,由此,我们建立了非均匀发热下管状介质的温度分布模型,揭示了温度分布

- [37] 大山俊之,小林雅义,石井忠浩 *et al.* レーザー研究,1988,16(10),669
- [38] 州之内启,石井忠浩,大山俊之. レーザー科学研究,1990,12,99
- [39] Kitahama K, Hirata K, Nakamatsu H *et al.* A P L, 1986, 49(11),634
- [40] 下绅郎. レーザー研究,1990,18(4),233
- [41] 张 战,张临阳. 量子电子学,1989,5(4),373
- [42] 李亚利,梁 勇,郑 丰 *et al.* 第二届全国超微粒及表面科学学术讨论会论文集,武汉:武汉工业大学,1991,353
- [43] 平本诚刚,森田毅,隅一宏. レーザー研究,1990,18(10),798
- [44] 范永昌,安承武,周凤晴 *et al.* 激光技术,1989,13(5),35
- [45] U S P, 4,468,474
- [46] 张敬杨,赵 宏,郭广生 *et al.* 高等学校化学学报,1992,13(9),1265

*

*

*

作者简介:郭广生,男,1963年出生。讲师。现从事激光法制各超微粒方面的研究。
杨福明,男,1931年出生。教授。从事应用激光化学方面的研究。

收稿日期:1993年2月15日。

收到修改稿日期:1993年4月26日。