

文章编号: 1001-3806(2002)06-0403-04

激光在纳米粉体制备中的应用

王佃刚 陈传忠 边洁

(山东大学材料科学与工程学院, 济南, 250061)

摘要: 分析了激光诱导化学气相沉积法和激光烧蚀法制备纳米粉体技术的特点、原理及其装置, 阐述了激光法纳米粉体制备的影响因素, 综述了激光技术在纳米粉体制备中的应用研究现状, 展望了该项技术的发展前景。

关键词: 激光技术; 纳米粉体; 制备; 应用

中图分类号: TN249 文献标识码: A

Application of laser on the preparation of nanopowders

Wang Diangang, Chen Chuanzhong, Bian Jie

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan, 250061)

Abstract: The characteristic, mechanism and equipment machinery of laser induced chemical vapour deposition and laser ablation methods on nanopowders preparation are analyzed, the effects on laser nanopowders preparation are clarified, the present application and study situation of laser technique on the preparation of nanopowders are reviewed, the comments on the prospect of the technique are given.

Key words: laser technique; nanopowder; preparation; application

引言

纳米粉体由于具有小尺寸效应、量子效应、表面效应、宏观量子隧道效应等特点, 使其在性能上具有普通材料所不能比拟的优越性, 如低熔点、低密度、高强度和较好的韧性和高温抗氧化、抗腐蚀能力以及良好的介电性质、声学性质、光学稳定性等。纳米材料在催化剂、高聚乳液、水泥、陶瓷、碳纤维材料、医药以及光电子或微电子器件和火箭推进器中已经得到了广泛的应用^[1]。纳米技术的发展必将引起材料科学发展的一场新的革命, 同时也必将为人类提供一种崭新的生活方式和思维方式^[2]。目前, 纳米材料的开发和应用越来越受到人们的关注, 而目前纳米粉体制备的方法更是层出不穷, 比较常见制备方法的有气相法、液相法和固相法以及机械合金化。激光制备方法作为一种新技术由于具有一系列特殊的优点, 自从 Haggerty 等人在 20 世纪 80 年代首次提出以来得到了迅速发展, 成为材料科学与凝聚态物理研究的前沿领域^[3]。与其它纳米材料的制备方法相比, 激光法制备的纳米粉体更好的符合

Bowen 提出的理想粉末的条件, 是一种更为理想的纳米粉体制备方法。

1 激光法制备纳米粉体技术的特点

激光是一种受激辐射的特殊光源, 加上激光器中谐振腔的作用, 使激光具有很好的相干性和方向性, 因而激光的稳定性很好, 聚焦度很高, 能产生高能量密度的激光光束。作为加热源的激光由于自身的特殊性, 在制备纳米粉体和薄膜具有以下几个特点^[4, 5]: (1) 激光光源的输出端可以置于反应容器之外, 输出的激光通过反应容器上的光镜后进入反应室直接与作用物质作用, 制备过程操作简便, 各种工艺参数易控制, 尤其激光功率大小、功率密度的调节比较简单; (2) 反应时间短, 加热温度高, 致使加热与冷却速度快, 这种“冷淬”的效果会抑制形核不会生长过大, 易制备纳米量级的微粒; (3) 激光光束直径小, 作用区域面积小, 反应区可与反应器壁隔离, 这种无壁反应避免了由反应壁造成的污染, 可制得高纯纳米粉体; (4) 可以制备出高质量的纳米粉体, 制备的纳米粉体具有颗粒小、形状规则、粒径分布范围窄、无严重团聚、无粘结、高纯度、表面光洁等特点; (5) 适用范围广。在普通金属、非金属以及氮化物、碳化物、氧化物和复合材料中已经得到了广泛的应用, 由于激光的高能量密度在难熔材料的纳米化中

作者简介: 王佃刚, 男, 1977 年 1 月出生。硕士研究生。主要研究方向是激光表面强化与改性。

收稿日期: 2002-04-01

更显示出巨大的优越性。

2 激光法制备纳米粉体的原理

激光制备纳米粉体的基本方法有激光诱导化学气相沉积法(LICVD)和激光烧蚀法(LAD)。激光诱导制备纳米粉体并不是仅仅以激光为加热源,而是利用激光的诱导作用和作用物质对特定激光波长的共振吸收制备出所要求的纳米粉体^[6]。

LICVD制备纳米粒子的基本原理是利用反应气体分子(或光敏分子)对特定波长激光的共振吸收,诱导反应气体分子的激光热解、激光离解(如紫外光解、红外多光子离解)、激光光敏化等化学反应,在一定工艺条件下(激光功率密度、反应池压力、反应气体配比、流速和反应温度等)反应生成物成核和生长,通过控制成核与生长过程,即可获得纳米粒子^[7]。将反应气体混合后,经喷嘴喷入反应室形成高速稳定的气体射流,为防止射流分散并保护光学透镜,通常在喷嘴外加设同轴保护气体。如反应物的红外吸收带与激光振荡波长相匹配,反应物将有效吸收激光光子能量,产生能量共振,温度迅速升高,形成高温、明亮的反应火焰,反应物在瞬间发生分解化合,形核长大。它们在气流惯性和同轴保护气体的作用下,离开反应区后,便快速冷却并停止生长,最后将获得的纳米粉体收集于收集器中^[6]。

激光烧蚀法是一个蒸发、分解合成、冷凝的过程,其基本原理是:将作为原料的靶材置于真空或充满氩等保护气体的反应室中,靶材表面经激光照射后,与入射的激光束相作用。靶材吸收高能量激光束后迅速升温、蒸发形成气态。气态物质可直接冷凝沉积形成纳米微粒,气态物质也可在激光作用下分解后再形成纳米微粒。若反应室中有反应气体,则蒸发器可与反应气体发生化学反应,经过形核生长、冷凝后得到复合化合物的纳米粉体。激光烧蚀法同激光诱导化学气相法相比,其生产率更高,使用范围更广,并可合成更为细小的纳米粉体。由于激光的特殊作用,激光烧蚀法可制得在平衡态下不能得到的新相^[6]。激光烧蚀法中,激光主要作用于固体-真空(气体)界面,随着对材料性能的新的要求,人们开始尝试激光烧蚀液-固界面。激光诱导液-固界面反应法与诱导固体-真空(气体)界面原理相似,只是反应或保护环境由真空或气体变为液体。首先,激光与液-固界面相互作用形成一个烧蚀区,再促使正负离子、原子、分子以及其它粒子组成的等离子体的形成。等离子体形成后,因处于高温高压高

密度绝缘膨胀态四处扩散,利用粒子间的相互作用和液体的束缚作用,在液-固界面附近形成纳米粉体。由于液体的作用促进了等离子体的重新形核生长,此方法在制备那些只有在极端条件下才能制备的亚稳态纳米晶具有很大的优越性^[8]。为拓宽激光在纳米粉体制备中的应用,可采用激光-感应复合加热法制备纳米粉体。在激光作用之前,先将靶材用高频感应加热融化并达到较高温度,再引入激光作用于靶体。这可使靶体对激光的吸收大为加强,利于提高激光的利用率,并在靶区附近产生很大的温度和压力梯度,有利于提高粉末产率和降低粉体的平均粒径,故这种复合加热方法既具有感应加热制粉的优点又兼有激光制粉的优点^[9,10]。

3 激光法制备纳米粉体的装置

激光诱导气相沉积法装置一般包括激光发生器、激光传播的光学系统、供应反应原料和保护气体的气路系统、提供反应场所的真空反应室、收集纳米粉体的收集装置和真空系统等几部分组成^[5,6],如图1所示。激光束经过光路上各种装置后,由入射窗进入反应室,反应气体在激光的诱导下发生一系列复杂的物理化学变化便可生成纳米粒子,而剩余的激光能量穿出反应室后由一冷却装置吸收。

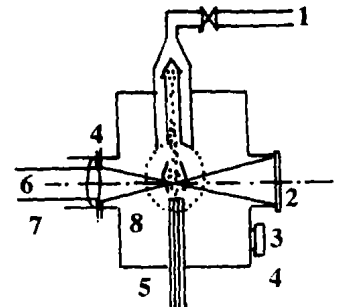


图1 LICVD法制粉装置示意图
1-粉体吸收装置 2-激光余光吸收装置 3-真空泵 4-保护气体通路 5-反应气体通路 6-激光光束 7-透镜 8-真空反应室

装置中的气路系统由气源、流量控制阀、流量计、压力计和导气管等组成。反应气体经喷嘴喷入反应室后,周围设有同轴保护气体,保护气体在反应过程中起束流、压缩反应区、输送并冷却反应生成物的作用。在入射窗镜片同时设有保护气路防止反应气体或生成物沉积到镜片上造成镜片污染,阻碍激光束透入造成镜片损坏。反应室是一个密闭容器,设有激光入射窗口、气路窗口等各种窗口,激光光束与反应气流一般为正交。反应前,反应室需要真空系统预抽真空^[6,11]。

为了提高激光的利用率,该反应装置可改装为双室装置,在原装置的基础上将剩余的激光透过一个透镜进入另一个反应室,从而使激光达到二次利

用。因激光在两室的功率密度不同,所以两喷嘴的位置应有不同,前室的喷嘴稍微偏离激光的聚焦点,第2室的喷嘴应靠近激光的聚焦点附近,致使两室反应区的激光密度相同,从而可制备出粒径分布均匀的纳米粉体。同时,利用改造的装置可使产率提高将近一倍^[12]。

激光烧蚀法采用的装置见图2,它同激光诱导气相沉积法装置类似,只是在反应室中激光直接照射预置好的固体材料,反应材料无需从反应室外加入。为提高纳米粉体制备产率,并提高激光利用率,可采用激光复合加热装置制备纳米粉体,将原材料置于耐热坩埚中,先用高频感应电流将原料加热,加热到一定温度后再引入激光,原材料在激光作用下蒸发、分解合成、冷凝形成纳米粉体^[10]。

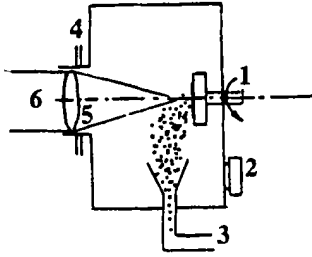


图2 LAD法制粉装置示意图
1- 旋转靶体 2- 真空泵
3- 收集装置 4- 保护气体通路
5- 透镜 6- 激光光束

4 影响纳米粉体制备及其性能的因素

因实验条件的不同,目前对于激光法制备纳米粉体的影响因素尚没有统一的认识。工艺参数的不同会严重影响纳米粉体的制备及其质量。一般认为影响激光法制备纳米粉体及其特性的因素主要有激光功率密度、反应气体浓度、配比、保护气体种类、流速、反应温度、压力和反应室的真空度等^[13, 14]。

影响激光法制备纳米粉体及其特性的最主要因素是激光功率密度。因激光功率密度可调范围很宽,通过控制功率输出和调节输出光斑直径大小可使激光功率密度达到几个数量级,故激光功率密度对纳米粉体的制备影响最明显。激光功率密度越大,作用物质对激光的吸收越明显,作用区温度就越高,可形核的元素浓度就越大,从而可获得更为细小的粒子^[7],但激光功率密度过大会造成反应区温度过高,引起粒子的碰撞团聚,从而又导致了粒径的增加^[15]。反应区周围的空间温度梯度和压力梯度将决定所制粉体的纳米尺寸,空间温度梯度和压力梯度越大,抑制了新核的生长,细小粒子来不及长大便沉积形成纳米粒子,这种“冷淬”的作用可获得尺寸更小的粉体^[9]。

在LICVD法中,反应气体浓度的大小会对粉体的粒径有重要的影响。一般说来,浓度越高越有

利于纳米粉体的成核^[7]。喷嘴尺寸和反应池压力一定时,反应气体的流速也会影响纳米粉体的制备。流速越大,反应气体在反应区激光束中停留的时间就越短,经激光解离的反应物蒸气粒子会迅速离开白炽区和火焰区,停止形核长大,这样可提高其冷却速率,达到快淬的目的,有利于抑制颗粒长大^[16]。但是流速不能过大,过大会使来不及被诱导生成纳米粉体^[7]。载流气体的性质也会影响纳米粉体的制备。例如,以氨为载流气体时,由于氨能强烈吸收CO₂激光,所以会导致制备产率的降低,同时会使粉体中C/N的原子比率下降^[17]。

5 应用研究现状

1986年前后,美国的MIT能源实验室最早利用激光诱导化学气相沉积法合成了纳米级的SiC, Si₃N₄和Si粉^[4]。激光气相合成纳米硅粉一般选用昂贵的硅烷气体作为反应原料,硅烷以一定配比与氩气或氢气混合后,在激光的作用下,分解生成硅粉^[18]。激光诱导合成Si₃N₄, SiC纳米粉以及Si₃N₄-SiC复合粉末最早利用的硅基源材料也是硅烷^[19, 20]。硅烷对波数为944.2cm⁻¹、波长为10.6 μm的激光能够很好共振吸收,由其制备的纳米粉具有粒度小、粒径分布均匀、高纯度等特点,并且其反应机理简单,反应过程较易控制。利用硅烷制备纳米粉虽然有诸多优点,但是昂贵的价格使其的使用受到了限制,于是人们不断寻求硅烷的替代物^[21]。目前采用最多的原料是廉价的有机硅烷:二甲基二乙氧基硅烷(DEODMS: (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂)和六甲基二硅胺烷(HMDS: (CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃)。这两种有机硅烷价格仅为硅烷的1/20^[17],并且沸点温度低(分别为112℃^[22]和125℃^[17]),极易加热成气态,对波长在9~11 μm的激光具有很强的吸收能力,制造出了理想的纳米粉体。

激光制备纳米粉体技术应用范围较广。还可利用该方法制备Zn^[23], Ag^[24]等金属粉体, Fe₂O₃^[25], CaO^[26]等氧化物纳米粉体以及Ti/N^[27], AlN^[28]等其它纳米粉体。制备这些纳米粉体时,可采用相应的金属或非金属元素的有机物或无机物作为反应物制备纳米粉,如利用CaCO₃制备CaO^[26]。这些反应物在常温下一般呈现气态或容易汽化的液态,在激光束的作用下,直接分解化合或其它反应物质相作用,生成纳米粉末。也可利用激光烧蚀法作用靶材,使靶材材料蒸发,直接冷凝或与作用介质发生化学反应形成纳米粉体。

6 展望

纳米材料由于具有普通材料所不具备的优良特性, 纳米材料的研究必将成为 21 世纪新材料发展的一个重要方向, 激光方法则为纳米材料的制备和研究提供了一种崭新的方法和思路。激光法已合成制备了一系列尺寸小纯度高的纳米粉体, 具有广泛的应用前景。随着工艺和理论不断完善, 激光法在结构陶瓷材料、半导体材料、磁记录材料、吸波材料以及化学化工领域内的催化剂的研究和开发中, 将会得到进一步的发展。今后, 激光法制备纳米粉体技术必将随着其应用范围的进一步扩大, 产率的提高和成本的降低, 向产业化的方向发展。

参考文献

- [1] 潘俊德. 国外金属热处理. 2001, 22(3): 1.
- [2] 刘筱薇, 仵海东. 热加工工艺, 2001(3): 55.
- [3] Pan Z W, Xie S S, Wang G *et al.* J Mater Science, 1999, 34: 3047.
- [4] 陈志远, 梁 勇. 应用激光, 1999, 19(4): 174.
- [5] 王家金著. 激光加工技术. 北京: 中国计量出版社, 1992.
- [6] 张世伟, 巴德纯, 才庆魁 *et al.* 真空, 1998(1): 44.
- [7] 王卫乡, 刘颂豪, 梅宴标 *et al.* 应用激光, 1995, 15(1): 8.
- [8] 王金斌, 任志昂, 杨国伟. 开封大学学报, 2000, 14(1): 1.
- [9] 胡军辉, 吴 润, 夏 辉 *et al.* 激光技术, 2000, 24(6): 348.
- [10] 谢长生, 胡木林, 胡军辉 *et al.* 材料热处理学报. 2001, 22(1): 20.

- [11] 沈海章. 真空, 1998(5): 25.
- [12] Pan Zh W, Li H L, Zhang L T. J Mater Research, 1998, 13(7): 1996.
- [13] Oyama T, Iimura Y, Takeuchi K *et al.* J Mater Science. 1999, 34: 439.
- [14] Alexandrecu R, Morjan I, Borsella E *et al.* J Mater Research, 1991, 6(11): 2442.
- [15] 李亚利, 梁 勇, 肖克沈 *et al.* 金属学报, 1995, 31(1): 21.
- [16] 张 滨, 刘 常, 国玉军 *et al.* 中国激光, 1999, A26(1): 93.
- [17] Cauchetier M, Croix O, Hedlin N *et al.* J Am Ceram Soc, 1994, 77(4): 993.
- [18] Lowndes D H, Rouleau C M, Thundat T G *et al.* J Mater Research, 1999, 14(2): 359.
- [19] Suzuki M, Maniette Y, Nakata Y *et al.* J Am Ceram Soc, 1993, 76(5): 1195.
- [20] Fantoni R, Borsella E, Piccirillo S *et al.* J Mater Research, 1990, 5(1): 143.
- [21] Borsella E, Botti S, Fantoni R *et al.* J Mater Research, 1992, 7(8): 2257.
- [22] Li Y L, Liang Y, Zheng F *et al.* J Am Ceram Soc, 1994, 77(6): 1662.
- [23] 胡军辉, 吴 润, 黄 为 *et al.* 激光技术, 2000, 24(2): 99.
- [24] Subramanian R, Denney P E, Singh J *et al.* J Mater Science, 1998, 33: 3471.
- [25] 简恩惠, 李新勇, 郭跃华 *et al.* 无机材料学报, 1996, 11(1): 157.
- [26] 简恩惠, 李新勇, 张昌言. 应用激光, 1995, 15(1): 14
- [27] 张炳春, 李 梅, 王亚庆 *et al.* 材料研究学报, 1998, 12(6): 663.
- [28] 郑 隽, 楼祺洪, 董景星 *et al.* 中国激光, 1995, A22(12): 942.

(上接第 402 页)

图 6 和图 7 为调 Q 脉冲的三维光强分布和调 Q 输出的 M^2 测试结果, 可以看出激光光束的对称性和均匀性较好, 说明了激光器工作在 TEM₀₀ 基横模状态, 纵向泵浦使得

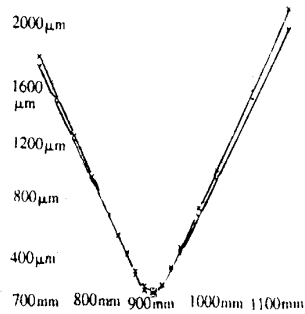


Fig. 7 Beam quality of the TEM₀₀ mode output on M^2

泵浦光和激光模式容易相匹配, 从而获得高质量激光输出。所测 M^2 在 x 方向和 y 方向的值: $M_x^2 = 1.17$, $M_y^2 = 1.27$; 输出激光的 x 方向的束腰为 218 μm , y 方向的束腰为 248 μm ; x 方向的发散角为 7.278 mrad, y 方向的发散角为 6.948 mrad。

3 结论

全固态被动调 Q 激光器由于结构紧凑、操作方便、价格低廉等优点, 在高精度光学测量、光谱研究、

激光雷达、空间光通讯、激光测距等科研和国防方面已显示出潜在的应用前景。特别是利用 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 可饱和吸收体作为被动调 Q 元件, 在以 Nd:YAG 为工作介质的各种连续和脉冲激光特性进行了深入而广泛的研究。而 Nd:YVO₄ 晶体由于受激发射截面大, 上能级寿命短, 原理上是很难获得被动调 Q 输出。但通过研究, 进一步表明: 利用 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 可饱和吸收体在全固态连续 Nd:YVO₄ 激光器不仅可以获得调 Q 输出, 并且通过适当的增加泵浦功率, 同时降低 $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ 可饱和吸收体的初始透过率, 可以获得脉宽和重复频率与在 Nd:YAG 激光器上相类似的结果。

参考文献

- [1] 李 健, 何京良, 侯 玮 *et al.* 光电子激光, 1999, 10(5): 395.
- [2] 何京良, 侯 玮, 张横利 *et al.* 中国激光, 2000, 27(6): 481.
- [3] Siegman A E. Laser. CA: University Science, Mill Valley, 1986: 1024.
- [4] Chen Y F, Huang T M, Wang C L. Electron Lett, 1997, 33(22): 1880.
- [5] Chen Y F, Tsai S W. IEEE J Q E, 2001, 37(4): 292.
- [6] 王军民, 李瑞宁, 杨炜东 *et al.* 中国激光, 1996, 23(12): 1057.