

# 脉冲 CO<sub>2</sub> 激光制备纳米级 SiC 粉末\*

韩理 于威 傅广生 李晓苇 张连水

(河北大学物理系, 保定 071002)

**提要** 采用脉冲 TEA CO<sub>2</sub> 激光诱发 SiH<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub> 等离子体化学气相反应, 合成了粒度分布均匀的纳米 SiC 球型陶瓷粉末, 采用傅里叶红外光谱、X 射线衍射、元素分析、透射电子显微镜等多种技术对粉末性能进行了分析, 利用光学发射谱技术对反应过程进行了初步研究。

**关键词** 激光制备, SiC 粉末

## 1 引言

激光诱导化学气相反应在材料合成及研制方面的极大成功已引起了人们广泛的重视<sup>[1,2]</sup>, 用此方法制得的陶瓷粉末的许多优良性能是许多其他工艺难以得到的, 这种粉末不仅可作为高温、高强度陶瓷的原料, 而且在其他领域如催化剂、多功能传感器、生物医学等方面的应用已崭露头角。对于 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 两种粉料, 利用连续 CO<sub>2</sub> 激光诱发光相反应合成的工作较多<sup>[3]</sup>, 但由于要求激光波长和反应气体的吸收波长相匹配, 从而限制了激光器和反应气体的选择。强脉冲激光诱发光相等离子体反应具有时间短、速度快等特性, 且作用过程不受气体光学选择性吸收的限制<sup>[1]</sup>, 为合成纳米级粉末材料及相关的反应动力学的研究提供了可能。本工作报道了用脉冲 CO<sub>2</sub> 激光诱发 SiH<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub> 系统等离子体化学反应合成粒度分布均匀、不团聚的纳米级 SiC 球型粉末的研究结果。

## 2 实验

图 1 为本实验装置示意图。实验中选用未选频脉冲 TEA CO<sub>2</sub> 激光作为激发源。波长为 10.6 μm。输出脉冲能量在 0.4~1.4 J 内可调。激光脉冲主峰宽度为 100 ns, 有约 2 μs 的尾部。反应室为 φ 60 mm 长 120 mm 的玻璃管, 两端以 NaCl 密封, 反应气体 SiH<sub>4</sub>(2.5%)+Ar 和 CH<sub>4</sub> 按可控比例经真空配气系统送入反应室, 真空度为 7.98 Pa。激光束经 f = 10 cm 的 NaCl 透镜聚焦射入反应室诱发等离子体反应, 制取的样品用 FTS-40 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 进行红外光谱测量, 用 OMA III 系统测粉末发射谱法及元素分析法确定样品的成分, 用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪分析粉末的晶态, 由 JEM-100X 型透射电镜测量粉末的粒度及团聚情况, 并在典型实验条件下, 利用 OMA III 及光电倍增管示波器系统, 采用光学发射谱技术对反应过程进行了初步的测试与分析。

\* 河北省教委基金资助项目。

收稿日期: 1993年7月8日, 收到修改稿日期: 1993年9月23日

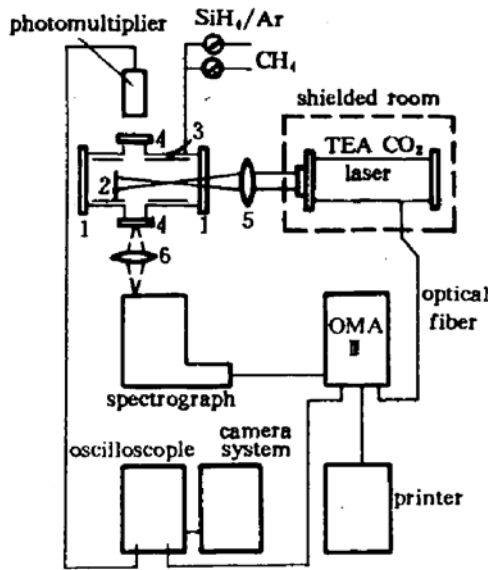


Fig. 1 Schematic of the experimental system

1—NaCl window; 2—Copper target; 3—Powder collector  
4—quartz window; 5—NaCl window; 6—quartz window

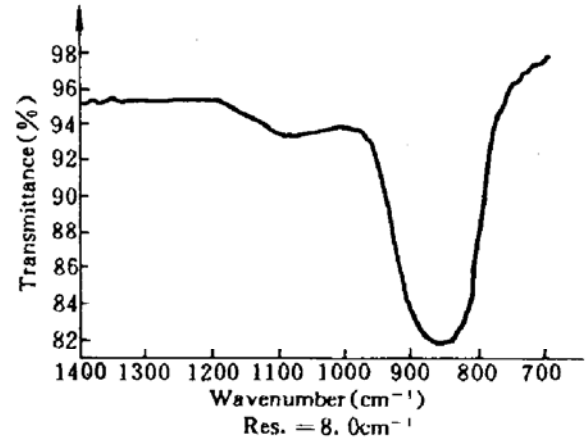


Fig. 2 FTIR spectrum of powders

### 3 结果与讨论

激光束聚焦后在反应室中心引起气体击穿产生一浅蓝色闪光,同时有粉末生成,表明随着激光等离子体的形成,反应气体分子发生分解,分子碎片在等离子体内反应生成了固态粉末。

#### 3.1 粉末的化学组成

图 2 是在典型实验条件下(表 1)制取粉末的 FTIR 吸收光谱,其中位于  $860\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收为 Si—C 键的特征吸收峰<sup>[4,5]</sup>,这说明细粉以 Si—C 键为主要结构, $1065\text{ cm}^{-1}$  处的小吸收峰属于 Si—O 键吸收<sup>[4,5]</sup>,这可能是由于系统真空度不够所致,用 OMA II 系统测量粉末的发射谱表明, $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$  反应合成的粉末以 Si<sub>3</sub>C 为主要成分。

Table 1 Experimental conditions for making SiC powder

Reactant	$\text{SiH}_4/\text{diluent Ar} + \text{CH}_4$	Reactant	$\text{SiH}_4/\text{diluent Ar} + \text{CH}_4$
Cell pressure (kPa)	26.66	Ratio of partial pressure	4 : 1 ( $\text{CH}_4/\text{SiH}_4$ )
Laser energy (J)	1.1		

当每个脉冲的能量为 0.5 J 的激光作用于总气压为 26.6 kPa,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  分压比为 4 : 1 的反应气体,合成的粉末用元素分析法进行分析知其 C 的含量为 wt 18.6%。激光能量、总气压、各组分分压都将影响粉末的性能。实验结果表明,激光能量为 1.1~1.4 J,系统总气压为 19.95~33.25 kPa。 $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  分压比在 4~6 之间时等离子体发光较强,粉末的产额较高,粉末中的 C, Si 比接近化学计量比。

#### 3.2 粉末的粒度及结构

图 3 是所收集粉末的透射电镜照片,可看出粉末的颗粒细小,基本上呈球型,不团聚,粒度分布较均匀,粉末粒度平均直径约 12 nm。这比通常方法合成的粉末要细小得多。

用 X 射线衍射仪对样品粉末分析表明,无任何 X 射线衍射峰,证明粉末颗粒呈非晶态。



Fig. 3 TEM photograph of SiC powders ( $\times 96000$ )

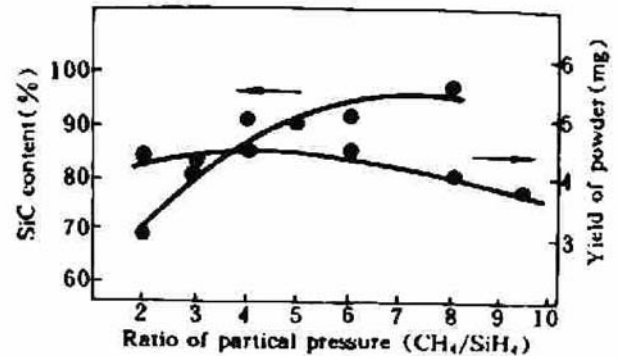


Fig. 4 Reaction results versus ratio of partial pressure

### 3.3 粉末的合成工艺条件

通过粉末的成分、产率及粒度分布可以寻得粉末合成的最佳工艺条件。图 4 给出了脉冲激光能量为 0.9 J、总气压为 26.6 kPa,不同的  $CH_4$ 、 $SiH_4$  分压比得到的每千脉冲粉末产量、SiC 含量的实验结果。

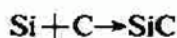
对不同实验条件下粉末性能及气体分解率进行分析<sup>[6]</sup>,兼顾粉末粒度、产率及能量利用率,脉冲  $CO_2$  激光诱发  $SiH_4 + CH_4$  等离子体气相反应的较好的 SiC 合成条件为:每个有效脉冲的激光能量为 1~1.2 J,总气压为 23.94 kPa,气压分压比  $R_{CH_4/SiH_4}$  为 4/1。

### 3.4 SiC 合成过程机理讨论

强激光作用于  $SiH_4 + CH_4$  混合气体,通过有光学共振吸收的气体击穿形成等离子体<sup>[7]</sup>,用 OMA ■ 对等离子体发光进行光谱测量表明,除 Ar、 $Ar^+$  发光外,有大量含硅、碳碎片特征发射谱线,图 5 为可见光谱区的一段,由图中标识可以看出,有 Si,  $Si^+$ ,  $SiH$ ,  $C^+$ , CH 等碎片产生,在紫外区和红外区还有大量 Si, C 的发射谱线如 Si 251.6 nm, 252.8 nm, 288.1 nm, C 247.8 nm, 909.4 nm 等,说明  $SiH_4$ 、 $CH_4$  在等离子体内经历下述反应而分解:



用光电倍增管、单色仪及宽带双线示波器组合装置对等离子体发光进行详细的时间分辨光谱测量得到,等离子体发光时间达 7  $\mu s$ ,半宽度为 2  $\mu s$ 。由 OMA 系统 ■ 用积分谱线强度比值法测得等离子体平均电子温度为 3.8 eV。因此,伴随着击穿过程形成的强激波<sup>[8]</sup>和等离子体辐射,在较大的空间范围内可使气体温度超过  $CH_4$ 、 $SiH_4$  的热解温度而使其继续分解。空间分辨测量结果表明,在典型实验条件下,半径为 6.4 mm 的空间范围内均可达到 SiC 的合成温度 1600 K<sup>[9]</sup>,含碳、硅碎片在此范围内可经历如下反应合成 SiC:



详细研究合成过程动力学将对进一步控制反应过程,提高材料性能有重要意义,此部分工作的结果正在整理中。

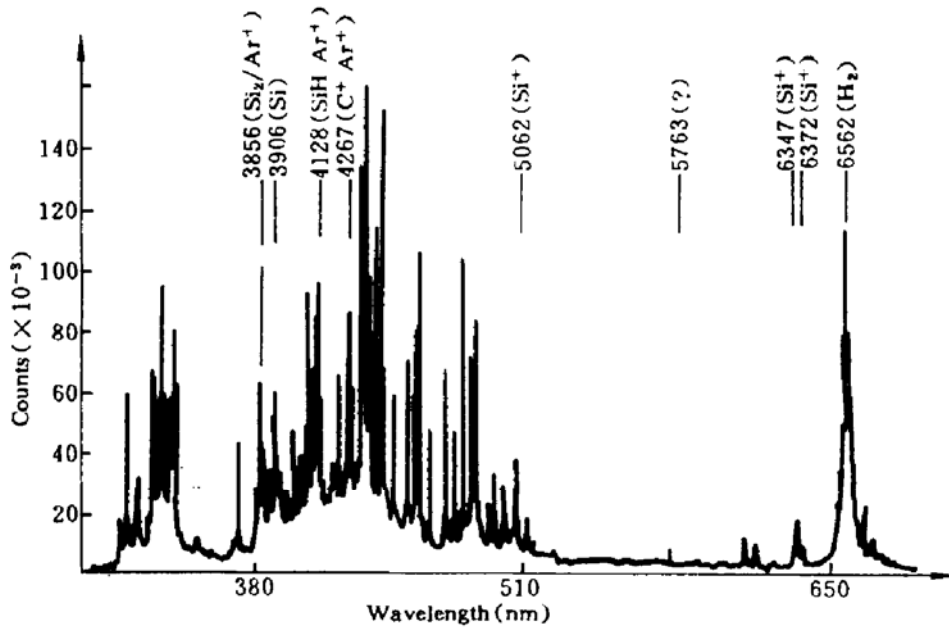


Fig. 5 Optical emission spectrum of SiH<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub> plasma

**致谢** 中国科学院物理研究所徐积仁教授、张志三教授，河北大学张开锡教授曾对本文提出许多宝贵意见，在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- 1 傅广生等. 物理学报, 1987, 36 : 273
- 2 R. B. Hall, R. L. Woodin. *Laser Focus*, 1984, 20 : 112
- 3 W. R. Cannon et al. . *J. Ame. Ceram. Soc.* , 1982, 65 : 324
- 4 L. Chen et al. . *J. of Materials Science*, 1990, 25 : 4273
- 5 W. G. Spitzner et al. . *Phys. Rev.* , 1959, 113 : 127
- 6 傅广生等. 待发表
- 7 傅广生等. 半导体学报, 1990, 11 : 193
- 8 傅广生等. 中国激光, 1987, 14(11) : 681
- 9 L. Chen et al. . *J. of Materials Science*, 1989, 24 : 3824

## Pulsed CO<sub>2</sub> Laser Assisted Synthesis of Nanometer SiC Ceramic Powder

Han Li Yu Wei Fu Guangsheng Li Xiaowei Zhang Lianshui

(Department of Physics, Hebei University, Baoding 071002)

**Abstract** Nanometer SiC ceramic powder has been produced by TEA CO<sub>2</sub> laser induced SiH<sub>4</sub> + CH<sub>4</sub> plasma chemical reaction. Powder character and property have been studied through FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, elements analysis and transmission electron microscopy technique. In addition, the gas-phase reaction process was discussed with the result of optical emission spectroscopy.

**Key words** laser synthesis, SiC powder