

激光诱导硅烷气相合成纳米硅粉研究

李亚利 梁 勇 肖克沈 郑 丰 胡壮麒

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家实验室, 沈阳 110015)

摘要 采用高功率 CO_2 激光诱导高纯硅烷气相反应, 制备出粉体平均粒径为 10~120 nm, 晶粒度与平均粒径比为 0.3~0.7 的各种纳米结晶硅粉。制备出的硅粉粒度均匀, 粒子呈球形, 但部分粒子间出现烧结。粉体粒径随激光功率、反应压力的增加而增加, 随硅烷流量、稀释 Ar 气的增加而减小。晶粒度对硅烷流量和反应压力的变化不敏感, 但随激光功率的降低和混合 Ar 气的增加而明显减小。Si 粒子的形成经历了单晶粒子的生长和这些粒子间的碰撞生长过程。

关键词 纳米粉, 激光合成, 硅

1 引 言

目前, 在陶瓷研究领域, 对纳米结构陶瓷的制备和应用研究十分引人注目, 人们发现具有纳米显微组织的结构陶瓷能显著提高材料的韧性和强度^[1]。有研究表明, 由激光诱导硅烷制备的纳米硅粉经氮化制成的纳米 Si_3N_4 陶瓷体虽然体密度较低, 但有出乎意料的韧性和强度^[2]。这是因为由激光气相合成的纳米硅粉不仅具有优越的粉体性能如纯度高、分散性好、粒度小, 而且表现出较高氮吸附活性^[3], 这些特性大大改善了硅粒子的氮化行为^[4], 显著降低烧结温度, 从而有利于具有纳米组织结构的 Si_3N_4 的形成。

由于激光合成的纳米硅粉有上述特性, 因此深入开展激光合成纳米硅粉的制备研究有重要的价值。Haggerty 等人曾对激光诱导硅烷制备硅粉进行了初步的研究, 但没有对粉体的形成规律和控制机制进行研究, 而且所制备的硅粉有严重的团聚^[5]。本文就激光诱导硅烷气相合成纳米硅粉合成参数对粉体粒度、晶粒度的控制规律及粒子形成过程进行了研究。

2 实验方法

粉体合成实验在千瓦级 CO_2 激光器和公斤级制粉装置上进行, 制粉原理见文献[6]。实验固定参量为: 光斑直径 5.5 mm, 气流喷嘴直径 4 mm, 光斑中心距喷嘴距离 2.5 mm。变化参量为硅烷流量、激光功率、反应压力及混合 Ar 的加入量。

对制备出的硅粉分别进行了 TEM(透射电镜)、BET(比表面积)、XRD(X 光衍射)等表征测试。粉体平均粒径(d)是由硅的密度(ρ)和 BET 值(σ)依据关系式 $d = 6/(\rho \cdot \sigma)$ 算出, 晶粒度是根据 X-光衍射测定 Si 的(422)峰的半高宽由 Stock 方法得到的, 晶粒度测量的相对误差 < 0.5%。

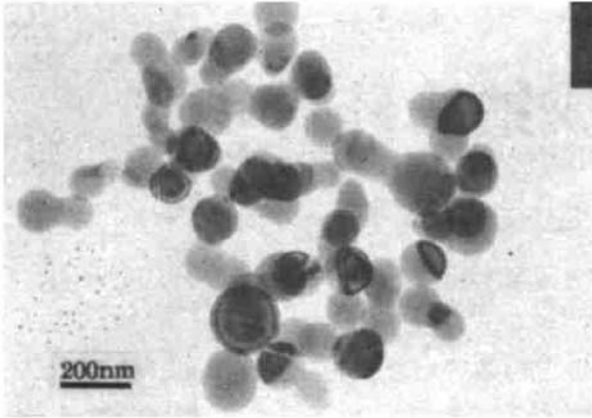


Fig. 1 Typical TEM micrographs of the Si powders synthesized under laser power of 400 W, SiH_4 flow rate of 885 sccm and reaction pressure of 1 atm

3 实验结果

3.1 Si 粉典型 TEM 形貌

在不同合成条件下得到的硅粉外观均呈黄棕色,粉体产率在 20~80 g/h 内变化,依赖于硅烷流量及反应气的分解效率。

图 1 为制备出的硅粉的典型 TEM 形貌图,由图可见粒子呈球形,颗粒度均匀,但部分粒子间有烧结。部分粒子的烧结很可能是由于反应气流的波动使刚形成的具有较高表面温度的粒子在冲出反应区后发生非弹性碰撞产生的。由图测得平均粒径分别为 100 nm,与由 BET ($\sigma = 25.4 \text{ m}^2/\text{g}$) 得出平均粒径 101.3 nm 很接近,这表明粉体颗粒度均匀,分散性较好。由 XRD 测量

发现粉体为多晶粒子,晶粒度为 37 nm,晶粒度与粒径比为 0.37。

3.2 实验参量对粉体形成的影响

实验发现,硅烷流量、激光功率、反应压力及混合 Ar 气量各自独立的变化对粉体粒径和晶粒度有不同程度的影响。平均粒径随激光功率、反应压力的增加而增加(图 2,图 3),随硅烷流量、混合 Ar 气与硅烷气的摩尔比值的增加而减小(图 3,图 4)。而晶粒度的变化范围相对较小,对反应压力、硅烷流量的变化不敏感,但随激光功率、硅烷和氩气摩尔比的变化较明显。

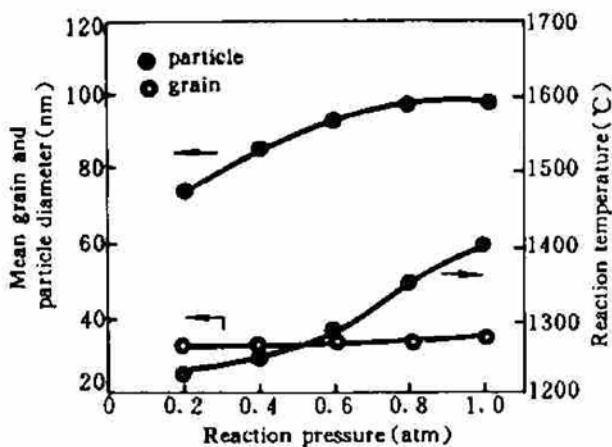


Fig. 2 The influence of reaction pressure on the grain and particle sizes of Si powders, and reaction temperatures under laser power of 800W and silane flow rate of 885 sccm

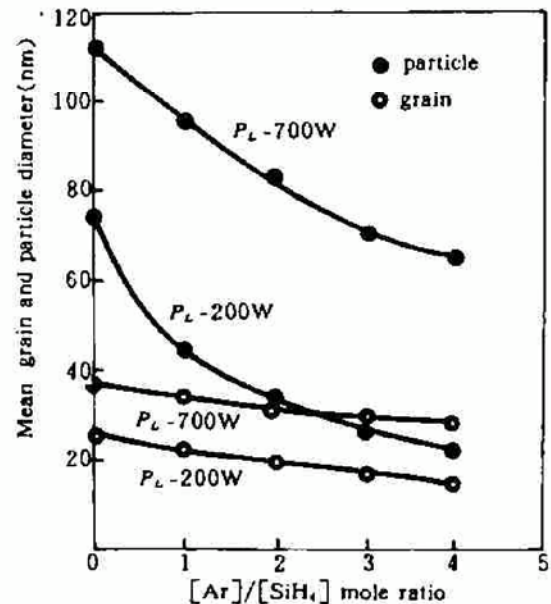


Fig. 3 The influence of $[\text{Ar}]/[\text{SiH}_4]$ and laser power (P_L) on the grain and particle sizes of Si powders under reaction pressure of 1 atm and the total gas flow rate of 885 sccm

图 5 为激光功率变化导致晶粒度变化引起的粉体的 X-光衍射峰展宽效应,可见随着激光

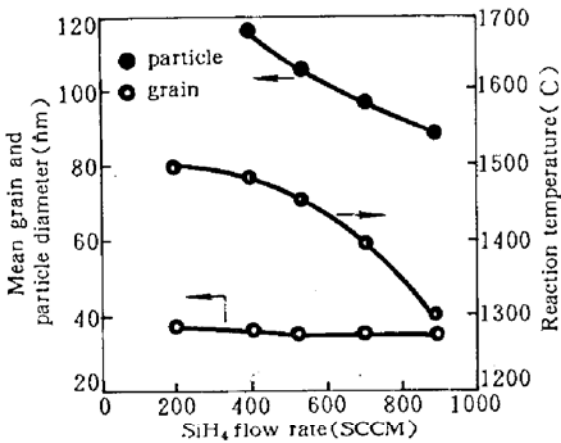


Fig. 4 The influence of silane flow rate on the grain and particle sizes of Si powders, and reaction temperatures under reaction pressure of 1 atm and laser power of 1000 W

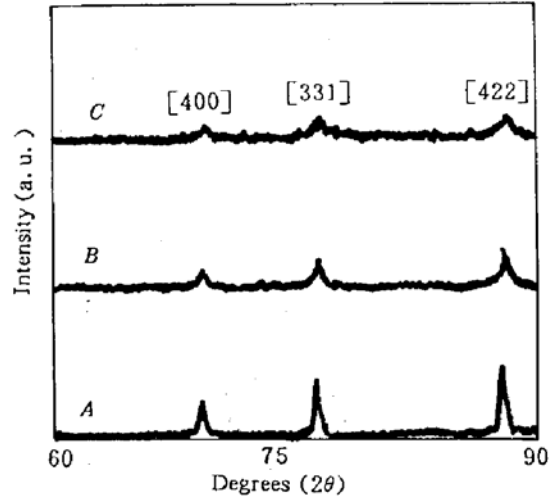


Fig. 5 XRD peak broadening effect due to the change of grain sizes of Si powders with the change of laser power (A) 700 W (B) 400 W (C) 200 W under silane flow rate of 885 sccm and reaction pressure of 1 atm

功率的降低,各衍射峰明显变宽,即晶粒度明显减小。

计算表明,晶粒度与粒径比在激光功率较高和不加 Ar 气的条件下为 0.3~0.4,而在较低的激光功率和有 Ar 加入时为 0.6~0.7,这表明较低的激光功率密度和混合 Ar 气的加入有利于单晶粒子的形成。

4 讨 论

Cannon 等人认为,激光诱导硅烷气相合成反应中 Si 粒子的形成首先是硅烷气在激光聚热下迅速分解产生过饱和 Si 蒸气,经气相凝聚均匀成核,其后在 Si 原子蒸气环境中均匀生长,直至粒子冲出反应区,而终止长大^[5]。按此生长机制形成的粒子应为单晶结构。

由形成 Si 粒子的多晶结构特性及实验参数对晶粒度、粒径的影响规律可推测 Si 粒子的形成经历了单晶粒子的生长及这些粒子的非弹性热碰撞生长两个阶段。单晶粒子的生长主要依赖于反应区 Si 原子的浓度,而最终粉体粒径受单晶粒子间的热碰撞频率决定,因而对反应温度的影响较大。

由硅烷流量的变化影响可知,流量的增加并未增加 Si 原子浓度,因而晶粒度变化很小,但由于流速的增大和反应温度的降低大大降低了单晶粒子的非弹性碰撞频率,因而使粒度明显降低(图 4)。

反应压力的降低也明显降低了硅烷流速,增加了反应温度,导致热碰撞频率增加,因而使粒径明显增大(图 2)。

激光功率的增加加剧了硅烷的分解速率,提高了硅蒸气浓度因而使晶粒度明显增加。混合 Ar 气的加入导致硅蒸气浓度降低,因而显著降低了晶粒度。由图 3 可看出,激光功率越低,氩的加入量越高粒径与晶粒度越接近,这是因为两者的变化降低了单晶粒子的热碰撞频率而有利于单晶粒子的生长。

5 结 论

5.1 本实验制备出平均粒径为 10~120 nm, 粒径晶粒度之比为 0.3~0.7 的各种硅粉。粉体粒子呈球形, 粒度均匀, 但部分粒子间有烧结。

5.2 硅粉粒径随反应压力和激光功率的增加而增大, 随硅烷流量和稀释 Ar 气的加入量增加而减小。晶粒度随硅烷流量和反应压力的变化很小, 但随激光功率的降低和混合 Ar 气的增加而明显减小。

5.3 硅粒子的形成经历了单晶粒子的均匀生长和这些粒子间的非弹性热碰撞合并生长两个阶段。单晶粒子的生长受反应区硅原子的浓度控制, 而粒径受反应温度和粒子间的热碰撞频率控制。

参 考 文 献

- 1 J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter. *Nature*, 1987, **330**(10): 556
- 2 J. S. Haggerty, Y. M. Chiang. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1989, **11**(7-8): 757
- 3 B. W. Sheldon, J. S. Haggerty. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(6): 1417
- 4 B. W. Sheldon, J. Szekely, J. S. Haggerty. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(3): 677
- 5 W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. S. Flint *et al.*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**(7): 324
- 6 梁 勇, 郑 丰, 佟百运. 材料科学进展, 1990, **4**(2): 179

Synthesis of Nanometric Si Powders from SiH₄ by Laser-Induced Gas Phase Reactions

Li Yali Liang Yong Xiao Kesheng Zheng Fen Hu Zhuangqi

(State Key Laboratory of Rapidly Solidified Nonequilibrium Alloys, Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015)

Abstract High quality nanometric crystalline Si powders were synthesized from high pure SiH₄ by high powerful CO₂ laser induced gas phase reaction. The powders produced have spherical particle shape with uniform particle size, mean particle diameter of 10~120 nm, and the ratio of mean grain and particle diameter between 0.3~0.7. The sizes of the powders increased with the increase of laser power, reaction pressure, but decreased with the increase of silane gas flow rate and the addition of Ar diluent. Grain sizes dropped distinctly with the rise of the addition of Ar gas and laser power, but changed little with the gas flow rate and reaction temperature. The formation of Si particle undergoes the growth of single crystalline particles and the growth by the collision between these particles.

Key words nanometric powders, laser synthesis, Si