

激光制备 纳米材料·膜及应用

梁 勇 冯钟潮 著



化学工业出版社

激光制备纳米材料·膜及应用

梁 勇 冯钟潮 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

激光制备纳米材料·膜及应用/梁勇, 冯钟潮著. —北京:
化学工业出版社, 2006. 4
ISBN 7-5025-8490-0

I. 激… II. ①梁… ②冯… III. ①激光应用-纳米材料-
制备②激光应用-膜-技术 IV. ①TB383②TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 031205 号

激光制备纳米材料·膜及应用

梁 勇 冯钟潮 著

责任编辑: 王秀鸾

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 王素芹

封面设计: 胡艳玮

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 272 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8490-0

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

纳米材料和技术作为 21 世纪的主导科学技术,给人类带来一场前所未有的新的工业革命。近几年来,纳米材料和技术正在向各个学科和技术领域全面渗透,特别是在传统产业的升级换代和高新技术的研发,如信息产业、功能和结构涂层、生物医药等许多领域的应用中,已取得突显的进展;不仅在科学技术上取得创新成果,而且吸引了全球企业界的投资目光;纳米材料及其制品的支柱产业正在发展。影响如此广泛的纳米科技迅速发展的态势对纳米科技的物质基础——纳米粉的品质提出了新的技术要求。在定义不大于 100nm 尺寸初级纳米材料的基础上,国际市场提出第二代纳米商品粉的概念,也就是理想纳米材料的技术指标,即①粒径不大于 10nm,均一,单分散,这样能充分发挥纳米材料的尺寸效应、表面效应、量子效应潜力;②形状多样性,同种材料除球形外,还要有片、棒、丝、管等;③高纯;④分子级水平均匀包覆或掺杂的核-壳复合结构的纳米微粒。从目前国际上的应用和发展情况来看,这样的纳米材料应用越来越多而且附加值高,在纳米材料市场中越来越占主导地位,是纳米材料发展的方向。综观目前已有的诸多物理和化学制备纳米材料的方法和技术,都需要围绕这一目标进行技术创新,才能满足第二代纳米商品的品质要求。

激光法是目前众多的制备方法之一,该法反应区体积小、不散发、横向温度场均匀、影响产物品质的工艺参数控制容易、不仅能热解合成也可光解低温制备等本征特性决定了它能很好地适应制备理想纳米材料品质的指标要求。随着工业激光器技术的发展,从紫外、可见光、红外及可调频率激光的商品化和设备结构的简化,极大地扩大了激光法廉价的气相、液相和固体物的选择范围,大大地降低了激光法的成本并提高了粉产率,改变了人们对激光法初期的设备昂贵、工艺复杂、产率低、成本高的认识,在纳米材料的市场上表现出很高的性价比,地位日显重要。不仅是共价键和金属纳米材料,而且在氧化物纳米粉方面也能与其他方法如等离子法和化学法竞争。如目前国际市场用量最大的 TiO_2 纳米粉,国际上(德国)利用液相原料激光气相法生产的 $d \leq 20\text{nm}$ 的晶型可控 TiO_2 粉与国内化学法生产的价格差不多就是典型一例。激光法制备纳米材料技术正在发展,研发单位遍及世界各国。目前在法国、德国、意大利、比利时、日本和中国激光法纳米粉已商品化生产。

激光制膜是激光制备低维材料重要的组成部分,制备膜层厚度常在 100nm 以下,膜层组织多为纳米晶。激光制膜有材料种类广、高纯或可控掺杂、制备温度低、可实现精细沉积、可获得特殊结构、易实现多层复合等诸多特点,是制膜技术发展前沿之一。

本书以中国科学院金属研究所作者所领导的激光加工研究室在师昌绪院士指导和热心支持下,从国家“八五”计划以来,在多项“863”高技术、国家自然科学基金、国家火炬计划以及省、市地方政府项目的支持下,以研发团队十多年潜心研究的系统成果为基本内容,同时吸收国内外图书、文献、专利资料和最新进展而编成,其主要内容如下。

1. 阐述了激光制备纳米材料和膜的技术原理、特点,评述了它们在制备理想商品纳米材料和膜中的地位与发展前景。

2. 系统深入地阐述了激光气相法制备硅基、铁基、硼基系列纳米材料实验室技术到产业化关键技术突破和产物的物理化学特性。

3. 系统地介绍了激光蒸发法和激光剥离法（光解冷加工）制备金属和合金纳米材料技术、特点和发展趋势。

4. 系统介绍了激光纳米材料应用中的关键问题——分散技术。

5. 翔实地叙述了激光法纳米粉体在陶瓷、金属、树脂、功能和结构涂层，高温超导改性以及纳米磁性靶向药物等领域成功应用并显示出具有重大社会技术经济价值和产业化前景的成果。

6. 较深入扼要地阐述了激光制膜最具广泛应用和前景的两种方法（激光化学气相沉积和脉冲激光溅射沉积）的基本设备、制膜技术、成膜机制及若干典型膜层的组织结构、性能、应用和前景。

本书第十一章及第十二章由冯钟潮研究员撰写，第七章和第十章第二节部分内容由相玉东副教授撰写。其余章节由梁勇研究员撰写。

除作者外，还有如下同志参加了本书所论述的研究成果的部分工作，第一章至第十章有胡壮麒、李亚利、赵新清、郑丰、线全刚、韩亚苓、周荣灿、裘丽文、陈远志、战可涛、张罡、杨玉东、吴寅生、佟百运、王淑兰等，第十一章及第十二章有赵岩、郭良、曹立新、张炳春、侯万良、李梅、王亚庆、韩健、王建中等。其中 PZT 膜的 PLD 研究是与香港城市大学钟志源先生合作进行的。

本书的撰写过程中查阅和引用了大量有关文献和资料，在此向被引用资料的作者们表示由衷的感谢！

由于作者水平有限，书中错误和不当之处在所难免，恳请读者批评指正！

作 者

2006 年 2 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 新一代纳米材料的技术要求	1
第二节 激光制备纳米材料的方法分类	1
一、激光蒸发法	1
二、激光诱导气相合成法	1
三、激光剥离溅射法	2
四、激光与其他高能束耦合的方法	2
第三节 激光制备纳米材料的特点和新发展	2
第四节 激光制膜	4
第二章 激光法合成硅基纳米粉	5
第一节 激光气相法合成硅基纳米粉的装置	5
一、激光气相合成装置	5
二、反应气选择	6
第二节 激光气相法合成硅基纳米粉工艺	6
一、激光法喷雾(气)反应器喷嘴特性	6
二、激光气相法合成纳米粉反应过程连续稳定的基本条件	7
三、激光气相法过程主要工艺参数	7
四、激光气相法合成硅纳米粉	8
五、激光气相法合成碳化硅纳米粉	8
六、激光气相法合成 Si_3N_4 纳米粉	11
七、实验室以气体为反应物原料的激光气相法合成硅基纳米粉的条件及主要性能	15
第三节 激光液相法制备硅基纳米粉	15
一、大分子有机硅烷反应物的选取	15
二、液相有机硅烷蒸化装置及蒸气流量的控制	17
三、激光 HMDS 液相超声雾化法制备 Si/C/N 纳米粉	20
第四节 激光液相法原位合成含 Al、Y 烧结添加的硅基纳米粉	22
一、概述	22
二、HMDS 超声雾化法原位预添加助烧剂的 Si/C/N/O/Al/Y 粉的合成	22
三、原位预添加助烧剂 Si/C/N 粉制备态性能	23
参考文献	23
第三章 激光气相法硅基纳米粉的物理和化学性能	25
第一节 激光法硅基纳米粉的顺磁缺陷和导电性	25
一、激光法硅基纳米粉的化学构序和顺磁缺陷	25
二、激光气相($\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$)法纳米 SiC 粉的导电性和介电性能	25
第二节 激光气相法硅基纳米粉的组织结构	26

一、硅基纳米粉结构的透射电镜 (TEM) 观察	26
二、激光液相 (HMDS) 法制备硅基纳米粉的组织结构	26
第三节 激光硅基纳米粉吸波性能的测定	27
一、激光法 SiC、Si ₃ N ₄ 、Si/N/C 纳米粉紫外吸收性能	27
二、Si、Si ₃ N ₄ 、Si/N/C 纳米粉红外吸收性能	27
三、单一 Si ₃ N ₄ 纳米粉体微波吸收性能	29
四、非晶纳米 Si ₃ N ₄ 固体透光性能	29
第四节 制备状态硅基纳米粉在石墨炉中的热行为	29
一、SiC、Si/C/N、Si/N/C/Al/Y/O 纳米粉失重评价	29
二、在 N ₂ 中退火 Si/N/C 纳米粉体化学组成的评价	30
三、激光液相法的 Si/C/N 纳米粉退火后的组织结构的变化	32
四、退火对晶粒尺寸变化的影响	33
参考文献	34
第四章 激光气相法合成铁基纳米粉	36
第一节 激光气相法制备金属及其化合物纳米粉概述	36
一、激光气相法合成金属纳米粒子的分类	36
二、激光气相法合成铁基纳米粉激光器和反应气的选择	37
三、激光气相合成铁基纳米粉装置	38
第二节 α -Fe 和 Fe ₃ C 纳米粉的激光气相法制备及性能	39
一、 α -Fe 纳米粉的制备工艺	39
二、 α -Fe 纳米粉的氧化行为	40
三、Fe ₃ C 纳米粉的合成工艺	42
四、 α -Fe 和 Fe ₃ C 纳米粒子的磁性	42
第三节 γ -Fe(N) 纳米粉激光气相法制备及性能	43
一、 γ -Fe(N) 纳米粉的制备	43
二、 γ -Fe(N) 纳米粒子的表征	44
三、 γ -Fe 纳米粒子的稳定性和磁性能	45
第四节 氮化铁纳米粉激光气相法合成及性能	46
一、概述	46
二、CO ₂ 激光诱导 Fe(CO) ₅ -NH ₃ 体系的热解反应	46
三、在 Ar 中激光气相合成 Fe ₄ N 纳米粉	47
四、在 N ₂ 气氛中激光气相法制备氮化铁纳米粉	47
五、激光法合成的氮化铁纳米粒子的磁性	48
第五节 碳氮化铁纳米粒子激光气相合成及性能	49
一、Fe-C-N 三元系的概述	49
二、激光工艺参数对合成碳氮化铁纳米微粒结构和组成的影响	49
三、碳氮化铁纳米粒子的表征	51
四、碳氮化铁纳米粉的磁性	52
参考文献	52
第五章 激光气相法合成碳和硼基纳米粉	54

第一节 激光气相法合成碳纳米粉	54
一、概述	54
二、碳纳米粉激光气相法制备反应气选择	54
三、碳纳米粉激光气相法合成工艺	54
四、激光气相法碳纳米粉表征	55
第二节 激光气相法合成纳米硼基粉	55
一、概述	55
二、反应气选择	55
三、纳米硼粉的制备工艺	56
四、纳米 B_4C 粉合成工艺	56
五、硼化钛纳米粉合成工艺	57
六、激光气相合成 BNC 纳米粉的可能性	57
参考文献	58
第六章 激光气相法制备纳米粉高产率技术的进展	59
第一节 纳米粉的产率和收得率	59
一、纳米粉产率 (R_p) 和粉收得率 (η_c) 内涵	59
二、激光气相法合成纳米粉产率的估算模型	59
第二节 高产率激光气相法纳米粉产业化技术的发展	60
一、高产率合成过程长期运行稳定的基本技术	61
二、激光器输出能量利用率提高技术	61
三、高产率纳米粉连续传输、收集技术	63
四、纳米粉的储取技术	63
五、廉价新原料研发, 降低硅基纳米粉成本	64
六、激光一步法连续高产率生产系统的自动控制	64
七、激光一步法纳米粉生产系统循环气体纯度变化在线检测	64
第三节 激光气相法制粉生产现场安全事项	65
一、反应气的存放	65
二、尾气处理	65
参考文献	65
第七章 激光蒸发法制备纳米粉材料	67
第一节 激光蒸发法制备纳米粉技术	67
一、制备原理及其特征	67
二、纳米粉形成的工艺控制	68
三、脉冲激光蒸发冷凝法制备 Cu 和 Cu-Zn 纳米粉	70
第二节 激光高频复合加热蒸发法	71
一、激光高频复合蒸发法的特点及加热过程原理	71
二、复合加热实验装置及加热过程模拟计算方法	71
三、复合加热过程的模拟计算结果与分析	72
四、激光感应复合加热制备纳米 Al 粉的工艺	74
第三节 液相中激光蒸发法	75

一、概述	75
二、液相金属纳米粒子的制备	76
参考文献	76
第八章 激光法 Si/C/N 粉固相热解合成纳米晶须和纳米碳管	78
第一节 激光法 Si/C/N 粉热解合成纳米晶须	78
一、概述	78
二、Si/C/N 复合粉合成 Si_3N_4 和 SiC 晶须	78
三、Si/C/N 粉原位形成晶须的生长机制	81
四、Si/C/N 纳米粉热解原位合成晶须方法的特点	82
第二节 激光法 Si/N/C 纳米粉固相热解法制备纳米碳管	82
一、概述	82
二、固相热解法制备纳米碳管工艺	83
三、固相热解法纳米碳管结构及表征	83
第三节 激光蒸发法制备纳米碳管	84
一、激光蒸发法制备纳米碳管装置	84
二、激光蒸发法过程的主要工艺参数	84
三、激光蒸发法制备纳米单壁碳管表征及其生长机理	85
参考文献	85
第九章 激光法纳米粉体的分散	86
第一节 纳米粉分散的基本理论	86
一、纳米粉体胶体分散系的本质	86
二、胶体分散系稳定理论	87
三、分散过程	89
四、陶瓷粉体分散剂类型	89
第二节 激光法纳米硅基粉的分散技术	90
一、激光法制备的硅基纳米粉特点及其分散的关键问题	90
二、纳米硅基粉分散概述	90
三、纳米硅粉的分散	91
四、激光法纳米 SiC 粉的分散	91
五、激光法纳米 Si_3N_4 的分散	94
六、激光液相法纳米 Si/C/N 粉的分散	95
参考文献	97
第十章 激光法纳米粉的应用	99
第一节 激光法纳米粉在结构材料中的应用	99
一、共价键纳米复合陶瓷的超塑性	99
二、纳米复合结构陶瓷	100
三、铝与纳米 Si_3N_4 、SiC 粉复合改性	113
四、激光法纳米炭粉引入树脂基纤维复合材料的改性	115
第二节 激光法纳米粉在功能材料中的应用	116
一、功能纤维添加剂	116

二、激光法纳米粉在纳米复合镀层中的应用	117
三、纳米复合涂层	119
四、激光法硅基纳米粉在溶胶-凝胶复合陶瓷薄膜中的应用	119
五、 MgB_2 超导体掺入激光法纳米 SiC 的改性	122
六、纳米靶向药物载体	123
参考文献	126
第十一章 激光化学气相沉积膜	128
第一节 膜科学技术	128
一、膜的定义	128
二、膜的分类及本书分类讨论范畴	128
第二节 激光化学气相沉积的原理、种类、特点、发展概况及应用前景	129
一、LCVD 原理和种类	129
二、LCVD 发展概况	130
三、LCVD 特点及应用前景	130
第三节 LCVD 设备	131
一、反应沉积室	131
二、激光系统	132
三、供配气系统	132
四、真空系统	133
第四节 LCVD 制备硅及硅基膜	133
一、光解 LCVD	133
二、热解 LCVD	134
三、 Si 及 Si 基膜 LCVD 过程和成膜机制再讨论	140
四、其他硅基膜	141
第五节 LCVD 制备钛及钛基陶瓷膜	141
一、光解 LCVD	141
二、热解 LCVD	142
第六节 LCVD 制备其他金属膜和金属氧化物膜	151
第七节 复合 LCVD 制备金刚石膜	152
一、复合激光化学气相沉积金刚石膜装置和材料	152
二、高纯金刚石膜沉积条件及其确认	152
三、影响金刚石沉积的主要工艺因素	153
四、 XeCl 与 CO_2 复合激光的作用及其沉积金刚石机制讨论	154
参考文献	155
第十二章 脉冲激光溅射沉积膜	157
第一节 脉冲激光溅射沉积原理、特点、发展概况及应用	157
一、PLD 原理	157
二、PLD 特点	158
三、PLD 的发展和现状	158
四、PLD 的应用	159

第二节 PLD 设备	159
第三节 PLD 制备类金刚石膜	160
一、材料及工艺	160
二、膜层结构	160
三、性能	160
第四节 PLD 制备 PZT 膜	161
一、设备和基片材料	161
二、膜层成分的控制	162
三、膜层结构的控制	163
第五节 PLD 制备 SnO_2 膜	164
一、靶材及工艺参数对 SnO_2 气敏膜性能的影响	164
二、后处理和被测气体温度对 PLD 法制备 SnO_2 膜气敏性能的影响	164
第六节 PLD 制备 WO_3 膜及其掺杂	165
一、PLD 制备 WO_3 膜工艺	165
二、PLD 制备 WO_3 膜的结构	166
三、PLD 制备 WO_3 膜的性能	166
四、Al、Ti 掺杂 WO_3 气敏膜的 PLD 制备、结构及性能	167
第七节 结束语	169
参考文献	169

第一章 绪 论

第一节 新一代纳米材料的技术要求

近几年来，随着纳米材料和技术的发展，特别是在高技术领域如信息产业、功能涂层、防伪和生物医药等方面的发展，对纳米材料的品质提出了新要求，出现了第二代纳米商品粉的概念，也就是所谓理想纳米材料“珍品”技术指标，即：①粒径不大于 10nm，充分发挥纳米材料潜在的尺寸效应、表面效应和量子效应，例如粒径不大于 10nm 的 Fe_3O_4 有优良的超顺磁性，是磁控靶向药物的首选载体；②单分散；③形状可控和多样性，如制备光子晶体（欧巴），就要求标准的均匀一致，粒径不大于 50nm、球形 SiO_2 ，在较低的温度下整齐排列加压成型的纳米晶体，由于不同的需求，也有的要求为球形以外的其他形状，如片、棒、丝、管等；④高纯，对光、电特性的纳米材料尤为重要；⑤分子级水平的均匀包覆（核-壳结构）和掺杂。从目前及将来发展来看，这类纳米材料在纳米技术研发和产品市场中的附加值高，越来越占主导地位，存在很大的应用发展空间。纵观目前诸多物理和化学制备纳米材料的方法，都需围绕这一目标进行重大创新，才能满足纳米技术快速发展的要求。

第二节 激光制备纳米材料的方法分类

激光法是制备纳米材料的方法之一，其分类见表 1-1。

表 1-1 激光法制备纳米材料方法分类

项 目	内 容	项 目	内 容
激光蒸发法	固相蒸发 液相蒸发	激光-高能束耦合法	激光-电弧等离子体法 激光-高频或微波耦合法 激光-火焰复合法
激光诱导气相合成法	激光气相热分解合成法 红外多光子吸收分解合成法 激光电离法 红外激光增敏法	激光剥离溅射法	气相中 液相中

一、激光蒸发法

高功率密度激光束作用于放在真空或充气的反应箱内的固体上，快速加热蒸发及快速冷凝成超微粒子。任何成分固体材料原则上都可能制成纳米粉。目前多用于制备高熔点的金属氧化物，如 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Mg_2SiO_4 等（粒径 6~15nm）； MnF_2 、 WO_3 （粒径 10nm）；Au、Ag、Fe、Ni、Al、Cr、Zr、Sn、Mo、Ta、W 等纯金属纳米粉（粒径 10~30nm）；在氮中制出 TiN 、 Mn_4N 、 Cr_2N 、 ZrN 、 Ta_2N 、 FeN 等氮化物纳米粉（粒径 5~60nm）。

激光作用的蒸发靶材可以是块状固体，也可以是粉状固体，同时也可以是在激光在液相中固体蒸发法。激光聚焦在液体中的固体靶材上，使之产生蒸发式气化，在液体中快凝成微粒。这种方法特点是做活性的金属粒子、不氧化、高纯、粒径小、均一，且产量较大。

二、激光诱导气相合成法

该法是用激光束与气相反应物进行光化学反应分解合成纳米微粒。

由于光与反应物作用原理不同, 该法又分为四种类型。

1. 激光热解法

反应物为强吸收光子, 加热分解成纳米微粒。

2. 红外多光子吸收分解法

反应物原子或分子连续吸收多个激光光子后产生光热分解合成为纳米微粒。

3. 激光电离法

反应物分子和原子不吸收光子, 在高功率密度脉冲激光作用下, 使反应气发生电离而形成等离子体, 分解合成为纳米微粒。

4. 红外光敏法

反应气不吸收红外激光, 采用加入强吸收红外光的光敏物质 (不参加合成反应), 使与反应物发生红外增敏能量传递, 分解合成为纳米微粒。

三、激光剥离溅射法

这种方法在多数情况下是原子、分子在固体表面的晶格键瞬时断裂的剥离过程, 而不是热解过程。对基材的剥离要求单光子能量越大越好。为了保证作用的单光子能量高和光束的高能量密度, 多采用波长短的紫外脉冲激光。这类激光器有红外倍频, 准分子激光器如 XeCl、ArF 等, 波长为 308nm 或以下。

四、激光与其他高能束耦合的方法

为了提高激光法制备纳米粉产率和更有效控制粉体粒径大小及分布或扩大某种方法制备纳米微粒种类的范围, 可在激光法反应区引入其他的能量, 产生预激发, 或者提高反应区的温度。

1. 激光-电弧等离子体法

聚焦的激光束到电弧等离子蒸发区耦合后, 使纳米粉高效产生于激光与电弧耦合的等离火焰羽中, 不仅提高产率, 而且也减小电弧法微粒粒径 (10~50nm) 和尺寸分布。此法可以生产导电与不导电的金属与非金属的各类纳米微粒。

2. 激光与高频或微波耦合法

高频或微波首先加热固相反应物 (多数不吸收红外光) 到液相温度以上, 再在聚焦激光束作用下发生光热分解合成为微粉, 如制 TiO₂、Cr、Mo、W、Cu 等金属粉。

3. 激光-火焰复合法

激光束垂直通过火焰分解合成反应区, 激光的主要作用是改变火焰反应区温度, 使生成微粒形状和粒径可控, 例如用火焰法 (C₂H₂ + O₂) 制备 TiO₂ 纳米粉, 耦合 CO₂ 激光后, 可使 TiO₂ 产物形貌为球形, 粒径变小和均一。

第三节 激光制备纳米材料的特点和新发展

激光法制备纳米材料于 20 世纪 80 年代问世以来, 它的产品品质能很好适应纳米材料“珍品”技术指标要求。随着工业激光器技术的发展, 紫外、可见光、红外及可调频率激光的商品化和设备结构的简化, 极大地扩大了激光法廉价的气体、液体和固体物的选择范围, 大大地降低了激光法成本和提高了粉产率, 改变了人们对激光法初期的设备贵、工艺复杂、产率低、成本高的认识, 在纳米材料“珍品”的市场上表现出很高的性能/价格比, 且地位日显重要。不仅是共价键和金属纳米材料, 而且在氧化物纳米粉方面也能与其他方法如等离

子法和化学法竞争。如目前国际市场用量较大的纳米 TiO_2 粉,国际上利用液相原料激光气相法生产的粒径不大于 20nm 的晶型可控的 TiO_2 粉与国内化学法生产的价格差不多就是典型一例。激光法制备纳米材料技术正在发展,研发单位遍及世界各国。目前在法国、德国、意大利、比利时、日本和中国激光法纳米粉已有商品化生产。

激光法制粉技术的本征特性决定了它能制备出理想纳米材料的优势地位。激光法无论是气相法或蒸发剥离法,反应区体积小且能稳定地控制,反应区的温度场在同一横截面上均匀、纵截面分布轮廓与环境界限分明。加热速度和冷却速度在 $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ 以上,是快速凝固非平衡过程。微粒产物的合成、凝聚成核、长大和终止在毫秒级时间内完成,且各个粒子热过程经历都相似。粒子大小主要决定于反应物浓度及其物化特性。与别的方法不同,不主要取决于布朗运动的碰撞、凝聚而均匀长大,这就为制备小粒径、单分散、晶型可控的纳米粉创造了基本条件。由于反应区小,能方便地在反应区耦合电场或磁场,就容易控制纳米材料的形貌,纳米粉、纳米丝和纳米管都可制备。

激光法另一个显著的特点是制备纳米材料可以是常温过程或低温过程(即所谓“冷加工”),不一定是一个加热分解合成(即所谓“热解”)的过程。当单光子能量($E=h\nu$)足够大,使反应物不是多光子吸收产生内能热振动而分解化合,而是直接使反应物化合键断裂分离,没有热振动过程发生即所谓“光解”。这避免了热过程所带来的各种弊端如粒子表面氧化、相互熔化形成硬团聚,这也为纳米材料晶型和新鲜度的控制提供了新的技术途径。

纳米材料原位分子级水平均匀掺杂和包覆,在高性能共价键陶瓷 SiC 、 Si_3N_4 和 Si/C/N 烧结中,助烧剂 B 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 如何均匀添加是要获得理想性能烧结体一直在研究解决的关键问题。至今机械力的混合尚达不到真正均匀程度,激光法的发展能原位均匀混合解决这个问题,即将添加剂或添加剂的反应物耦合到激光制粉的气相或液相反应物中达到液相互溶或气相共混,则反应生成物就能形成原位分子级水平的均匀添加。例如激光液相制备 Si/C/N 粉时原料是用有机硅烷(HMDS),则在 HMDS 中加入与之互溶的异丙氧基铝 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ 和异丙氧基钇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Y}$,在 CO_2 激光分解合成后生成的粉就是添加助烧剂 Al 、 Y 的 Si/C/N/Al/Y 复合粉。为高性能共价键陶瓷性能上的突破和韦伯尔模数的稳定提供一个重要的基础技术条件。

用激光气相法和在液相中的激光蒸发剥离法制备纳米粒子特别是活性金属的纳米粒子,原位进行包覆,工艺简单。例如 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Au 等纳米粉,粒子自发吞并长大倾向性很大,一般制备方法是在含微量氧的惰性气氛中钝化,带来后果是纳米粒子表面活性降低,对用 Cu 、 Zn 纳米粉作催化剂来说是很不利的。如用在液相中激光蒸发剥离法制备,就能很方便地解决这个问题。选用液相有机聚合物作为激光法的工作液相介质,激光剥离的纳米铜粒子原位实时进入溶液中包覆,调节包覆液的浓度和 pH 值,就能方便控制包覆层厚度。这类激光纳米粒子原位包覆法还有一个重要用途就是能一步法原位复合成为功能性纳米产品。例如制备磁控靶向药物,它是一种多层核-壳结构的纳米复合粒子,核心多用超顺磁铁基纳米粒子外包覆葡聚糖等有机生物相容高分子和药物。只要将葡聚糖、药物等成分分散到冷却液中,用 $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_2$ 反应体系, CO_2 激光气相法合成,小于 30nm Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 粒子直接进入上述分散液,可实时原位进行分散包覆,形成以铁基磁性纳米粒子为核外包覆葡聚糖等高分子和药物的核-壳结构的磁控靶向纳米药物。这和化学法一样能一步获得产品,但激光气相法比化学法更有优点在于激光法产物干净,没有有害杂质,后续产品处理工艺简单。

激光法与其他能源复合,提高了粉产率和控制粉体性能。例如激光-高频的复合在制备金属及合金粉方面不仅提高粉产率,而且使两种方法优势互补,克服高频蒸发过热、粒径不均匀和激光法对金属光吸收率低的缺点,大大提高光能利用率和粉体的单分散性。火焰法是制备氧化物纳米材料廉价的方法之一,但粒径粗且不均匀,如火焰法制备 TiO_2 粉 ($\text{TiCl}_4 + \text{O}_2$ 反应体系) 引入千瓦级 CO_2 激光,就能改善 TiO_2 形状为球状,同时使粒径从 130nm (火焰法) 减少到 40nm (火焰-激光复合法)。

激光-炉中加热复合法是制备单壁碳管的好方法。在激光气相法和激光蒸发剥离法中附加合适的磁场和电场制备条件,可制备出棒状、丝状、管状纳米材料。

激光器的新发展给激光法制备纳米材料技术带来了重大革新。激光器近年的两大进展:一是紫外、可见光、红外以及可调频激光器的商品化;二是千瓦级大功率半导体固体激光器和光纤耦合传输技术的实用化。这种激光器波长短(在可见光以下),结构简单,安装、使用简易;光纤传输和光学的几何变换,表现出万能的方向性和可操作性,运行费用低,从根本上改变了以前气体(CO_2 、准分子等)激光器设备和光能传输光学系统复杂,安装、操作条件要求太严,运行费高等缺点。上述两大进展给激光法制备纳米材料技术带来如下的技术革新:①廉价反应物选择范围极大地扩大;②改变激光法设备复杂、运行费高的情况;③使制粉过程从单一的热分解化合过程可变为“冷”(室温、低温)加工过程。因此,不仅在产品的品质上具有优势而且在产品成本方面也完全可以和现有其他方法进行市场竞争。

第四节 激光制膜

随着对材料性能日益严格、多样化和对器件微型化、集成化的需要,膜材料和制膜技术近 20 年发展极为迅速。激光法制膜以其可制膜层材料广泛、膜层可获高纯度或可控掺杂、易实现多层多性能复合、可为冷过程或相对低温度制备、沉积膜区域和部位精确可控、膜层易得纳米结构、膜厚精确易控直至可制备原子层膜、设备及工艺相对简单等诸多优点,位于制膜技术发展的前沿。

激光制膜主要有激光化学反应沉积和激光物理沉积两大类,前一类中最活跃的是激光化学气相沉积,后一类中最活跃的是激光溅射沉积,这两类方法因其各自的特点、针对不同应用都在迅速地发展,有的地方还有技术的渗透和复合,如激光溅射制膜是从最初的物理气相沉积发展起来的,但近年激光反应溅射沉积却成为其活跃的领域。再如激光化学气相沉积按机制分为激光热解和激光光解两大类,但可以发展紫外激光和红外激光复合化学气相沉积两种机制同时作用的技术。激光光解化学气相沉积和激光溅射沉积方法主要用来制备功能膜,厚度一般在 100nm 以下。激光热解化学气相沉积也制备功能膜,但更主要是针对稍厚的膜(微米级),特别是制备表面优化层。不同方法各有特点、迅速发展、互为补充、相互渗透以解决多样化应用的需求,是当前激光制膜方法应用、研究和发展的特点和总趋势。

第二章 激光法合成硅基纳米粉

硅基纳米陶瓷粉包括纳米 Si、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si/N/C 复合粉等。Si、 SiO_2 在自然界存在，而 SiC 、 Si_3N_4 、 Si/N/C 均为人工合成，都为强共价键化合物，熔点高。这类高纯粉体，特别是纳米粉体制备技术还处于研发中。迄今为止，激光法合成方法是制备理想纳米硅基系列粉的最先进方法，技术成熟程度已经达到商品化生产。本章内容是介绍激光气相法和激光液相法合成硅基纳米粉技术及粉体表征。

第一节 激光气相法合成硅基纳米粉的装置

一、激光气相合成装置

1. 实验装置

实验装置如图 2-1 所示。

合成装置是由激光器及光束传输系统、气体供应系统、反应箱及反应控制系统、粉体收集系统四部分组成。激光束与反应气呈垂直正交方式交互作用，形成反应区即反应火焰。反应区反应火焰的结构如图 2-2 所示。

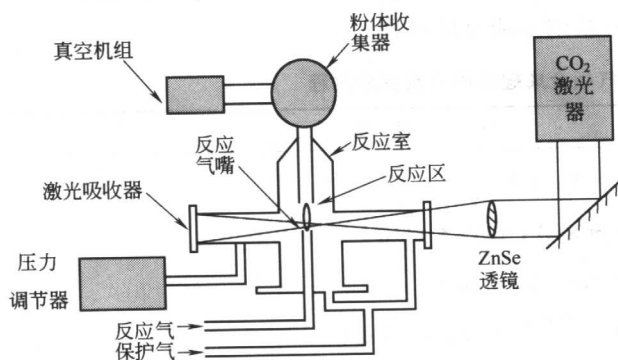


图 2-1 激光气相法合成硅基纳米粉实验装置

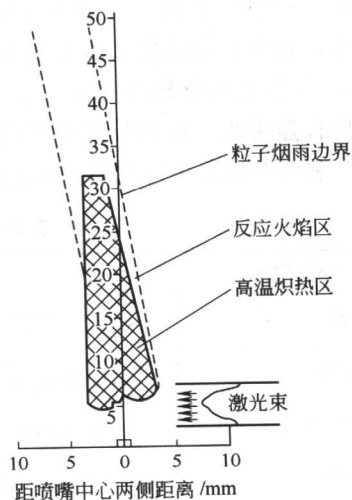


图 2-2 反应区反应火焰结构

火焰由三个不同的温度区组成：高温炽热区、反应火焰区和粒子烟雨区。高温炽热区是反应气与激光光-热分解化合所产生的，其位置在激光束之上，其确定的位置及形状由反应气流速和激光功率大小所决定。

2. 激光器及光路系统选择设计原则

① 激光器要长期稳定工作，连续工作 24h 以上，光束横模和发散角不变，保证光束输出能量在空间和时间分布及大小不变，给反应过程稳定提供一个条件。

② 输出功率要足够大，从百瓦到千瓦级。

- ③ 经济型激光器电-光转换率要尽可能高，输出光能成本要低。
- ④ 激光器波长选择还要考虑与反应物光吸收谱相匹配。

目前使用脉冲和连续千瓦级 CO₂ 激光器居多，也开始使用千瓦级大功率半导体激光器。光路系统具有功率显示器、光阑、反射镜及透镜组合。

3. 气体供应系统

气体供应系统包括反应气和稀释气以及反应区保护气。反应气及稀释气由质量流量计进行精确控制，保护气流量用质量流量计或转子流量计控制均可，流量大于 2L/s 时，多用转子流量计。

4. 箱内压力控制系统

箱内压力控制系统由压力传感器、自动控制阀门、机械泵组成。压力传感器控制抽气泵自动阀门的排气量，保持箱内动态压力稳定。

5. 粉体收集系统

粉体收集系统由过滤收集器与机械泵组成。如在收集器两端安上两个真空阀门，便于收集器隔绝空气到充气手套箱内取粉。

二、反应气选择

由于采用 CO₂ 激光器，它的强发射谱线为 P20=10.6μm，反应气选择的主要原则是在反应气中至少要有一种对 10.6μm 红外强吸收，才能使反应气与光束发生交互作用，产生多光子吸收的光热反应，这是激光气相反应形成的首要条件。在硅源的气体反应物中，如 SiH₄、SiCl₄、SiHCl₃、SiH₂Cl₂ 等均具备这个条件。其次就是反应的副产物，要有环保相容性，如果有氯化物，毒性及腐蚀性大，对环保、装置材料及制造要求技术难度大。因此，SiH₄ 尽管是易燃易爆气体，还是成为激光制备纳米硅基粉硅源气的首选，因为不仅在 P20 线具有强吸收，同时反应副产物无毒性及腐蚀性弱。反应区保护气多采用氮气或氩气。

表 2-1 列出采用 SiH₄ 作硅源制备硅基纳米粉反应过程。

表 2-1 激光气相合成硅基纳米粉反应过程

纳米粉种类	反 应 过 程
Si	$\text{SiH}_4(\text{g}) \xrightarrow{\text{CO}_2 h\nu} \text{Si}(\text{s}) \downarrow + 2\text{H}_2(\text{g}) \uparrow$
SiO ₂	$\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CO}_2 h\nu} \text{SiO}_2(\text{s}) \downarrow + 2\text{H}_2 \uparrow + 2\text{N}_2 \uparrow$
Si ₃ N ₄	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{CO}_2 h\nu} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) \downarrow + 12\text{H}_2 \uparrow$
SiC	$2\text{SiH}_4(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{或 } \text{C}_2\text{H}_2) \xrightarrow{\text{CO}_2 h\nu} 2\text{SiC}(\text{s}) \downarrow + 6\text{H}_2 \uparrow$
SiN _x C _y	$\text{SiH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \xrightarrow{\text{CO}_2 h\nu} \text{SiN}_x\text{C}_y(\text{s}) \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$

第二节 激光气相法合成硅基纳米粉工艺

一、激光法喷雾（气）反应器喷嘴特性

它是由产生层流的反应气和保护气的喷嘴与激光加热相匹配组成。激光法喷雾反应器加热的特性是：首先是一种或多种反应气体的分子与高功率激光的频率相匹配进行快速加热（加热速率为 10⁶ K/s），尽管没有氧和自燃存在，这个反应区也能形成高温火焰，如图 2-2 所示。使已加热的分子由于与另外分子碰撞进行热量传递，产生热分解合成反应，这样导致