

# 线型和带型 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 准一维结构的形成机理和表征

杜雪峰<sup>1,2</sup>, 祝迎春<sup>2</sup>, 许钊钊<sup>2</sup>, 杨涛<sup>2</sup>, 曾毅<sup>2</sup>, 沈悦<sup>1</sup>

(1. 上海大学材料学院, 上海 200072; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所特种无机涂层重点实验室, 上海 200052)

**摘要:** 采用高温氮化合成的热化学方法制备了单晶的线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构. 其中线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构沉积在温度较低的反应区域 (1200℃), 而带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构则沉积在高温原料源附近位置 (1450℃). 经 XRD、SEM、TEM、HRTEM 分析表明, 制备的线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构均为单晶; 线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  直径约为 100 ~ 300 nm, 长为几十微米; 而带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  厚约 30 nm, 宽度在 300 nm ~ 2  $\mu\text{m}$  之间, 长度为几微米到几十微米. 从晶体生长热力学及动力学方面讨论了线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构的生长过程和分区沉积的原因. 结果表明, 较高的温度和过饱和度有利于形成带型准一维结构.

**关键词:** 分区沉积; 线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; 准一维结构

中图分类号: O782

文献标识码: A

## Characterization and Growth Mechanism of Wirelike and Beltlike $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Quasi-one-dimension Structures

DU Xue-Feng<sup>1,2</sup>, ZHU Ying-Chun<sup>2</sup>, XU Fang-Fang<sup>2</sup>, YANG Tao<sup>2</sup>, ZENG Yi<sup>2</sup>, SHEN Yue<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. The Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Large quantities of wirelike and beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  quasi-one-dimension structure were synthesized via direct reaction of SiO powder with  $\text{N}_2$  at 1450℃ using chemical vapor deposition. The wirelike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  was deposited at lower temperature region (1200℃), while the beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  was deposited at higher temperature region (1450℃). The mean diameter and length of wirelike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  are about 100-300 nm and tens of micrometers, respectively. And the beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  is tens of nanometers in the thickness, 300 nm-2  $\mu\text{m}$  in the width and several micrometers to tens of micrometers in the length. HRTEM image and SAED pattern of the wirelike and beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  show that they are single crystalline, and beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  grows along [210] direction. Wirelike and beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  quasi-one-dimension structure grow by the VS process. Results show that high deposition temperature and supersaturation favors the formation of beltlike quasi-one-dimension structures; while low deposition temperature and supersaturation tend to form wirelike quasi-one-dimension structures. Therefore, the morphology of microstructure materials could be controlled through regulating the deposition temperature and supersaturation in the chemical vapor deposition process. The experiment may offer reference for controlled synthesis preparation of quasi-one-dimension structures.

**Key words:** region-select-deposition; wirelike and beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; quasi-one-dimension structure

氮化硅是一种重要的工程陶瓷和宽带半导体材料,它在室温和高温环境下皆具有高强度、高硬度、耐磨蚀性、抗氧化性、高的弯曲强度和韧性、良好的抗热冲击及机械冲击性能,是结构陶瓷中综合性能优良、有

希望替代镍基合金,在高温、高科技领域中获得广泛应用的一种无机材料<sup>[1-4]</sup>. 例如,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶须具有优良的耐高温、高模量、高强度、低膨胀系数以及良好的热稳定性和化学稳定性,可以作为组元加入到塑料基体、金属

基体和陶瓷基体中起增强、增韧作用,是增强轻金属和陶瓷材料的理想组元,受到广泛重视<sup>[5,6]</sup>.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米线是优良的宽带半导体材料,在制备高温纳米装置等方面具有潜在的应用,人们在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米材料的制备方面进行了广泛的研究. 氮化硅纳米材料的制备方法有碳热还原二氧化硅法<sup>[7,8]</sup>、硅粉直接氮化法<sup>[9]</sup>、低氨气压力条件下的燃烧合成法<sup>[10]</sup>、有机硅化合物氨解法<sup>[11-13]</sup>,以及化学气相沉积法<sup>[14-16]</sup>等. 研究报导的氮化硅一维结构主要有纳米棒<sup>[17]</sup>、纳米线<sup>[15]</sup>、纳米带<sup>[18,19]</sup>、纳米管<sup>[20]</sup>等. 本课题组前期采用一氧化硅与氨气反应制备了氮化硅纳米带结构<sup>[18]</sup>. 尽管人们采用不同的方法制备了多种氮化硅一维结构,但线型和带型准一维结构的形成机理以及影响其形貌的因素有待进一步深入研究,氮化硅微、纳米结构的有效控制合成仍然是一个需要解决的关键问题.

在本实验中,采用  $\text{SiO}$  粉末为原料,以  $\text{N}_2$  为反应气,在高温常压下制备得到了大量的单晶线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构. 发现线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构分别沉积在不同的温区,并分析了形成不同形态准一维结构的影响因素.

## 1 实验

### 1.1 实验原料和仪器

一氧化硅( $\text{SiO}$ , 高纯试剂,纯度  $>99.99\%$ )、氮气( $\text{N}_2$ , 纯度  $>99.99\%$ )、GG15-50 型高频感应真空反应炉、光学高温计(WGG2-201 型)

### 1.2 实验过程

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构的高温合成实验在垂直的高频感应炉中进行. 取  $0.80\text{ g}$   $\text{SiO}$  ( $99.99\%$ ) 块体,研磨成粉末后放在石墨坩埚中,再把坩埚置于圆柱形的石墨反应器中,最后在外面套上石英管并密封好. 把反应室内抽真空到  $1\text{ Pa}$  后,通  $\text{N}_2$  气到常压;然后在上进气口以  $800\text{ mL/min}$ ,下进气口以  $500\text{ mL/min}$  的流速持续通  $\text{N}_2$ ;最后快速加热到  $1450^\circ\text{C}$ ,并保温  $2\text{ h}$ . 冷却到室温后关闭  $\text{N}_2$ . 分别在反应原料位置附近的高温区( $1450^\circ\text{C}$ )和温度较低的反应沉积区( $1200^\circ\text{C}$ )收集到白色的绒状产物.

### 1.3 产物的表征手段

用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2550V)进行物相和结构分析;分别用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F)和场发射透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F)观察样品的形貌和晶体结构.

## 2 结果与讨论

对制备得到的产物进行 XRD 分析,得到的结果如

图 1 所示. 从图中可以看到一系列尖锐的衍射峰,说明实验制备的样品结晶度良好. 通过对照标准的 PDF 卡片(JCPDS, NO. 09-0250),发现图 1 中的衍射峰和六方结构的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $a = 0.7758\text{ nm}$ ,  $b = 0.7758\text{ nm}$ ,  $c = 0.5623\text{ nm}$ )的特征峰吻合,说明样品为六方结构的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . 通过 XRD 分析,可以确定制备得到的产物是结晶度良好的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

### 2.1 线型 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的显微结构表征

用扫描电子显微镜(SEM)观察低温沉积区( $1200^\circ\text{C}$ )制备的样品,结果显示样品为线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,如图 2(a)所示. 从图中可以看出制备得到的线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粗细均匀,直径约在  $300\text{ nm}$  左右,长度有数十个微米,且沿着其生长方向上直径不变. 说明在低温沉积区得到的产物主要是线型结构的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

再对线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  样品进行透射电子显微镜(TEM)和高倍透射电子显微镜(HRTEM)分析,得到结果如图 3 所示. 由图 3(a)可知,两个  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  线型结构的直径约  $100\text{ nm}$ ,该纳米线所对应的 HRTEM 结构如图 3(b)所示. 从 HRTEM 图中可以看到线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶体结构完整,没有发现位错及点缺陷. 经测量,HRTEM 图中晶面间距约为  $0.56\text{ nm}$ ,对应于  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的(001)晶面间距. 图 3(b)的右上角插图为该 HRTEM 结构对应的电子衍射图案,对应于沿  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的 $[120]$ 方向入射的电子衍射图. 图中的两个衍射斑点分别对应  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的面间距为  $0.56\text{ nm}$  的(001)晶面和  $0.255\text{ nm}$  的(210)晶面.

### 2.2 带型 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的显微结构表征

在扫描电子显微镜和透射电子显微镜下观察高温区( $1450^\circ\text{C}$ )收集的样品,发现主要是带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构,如图 4 所示. 从图 4(a)中可以看出带状的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  很薄,仅  $30\text{ nm}$  左右,宽度约为  $2\text{ }\mu\text{m}$ ,长度有几微米或十几微米. 由图 4(b)可以看出带状  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  宽度在  $300\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ,长度也是几微米或十几微米,厚度很小,看上去呈半透明状. 通过 SEM 和

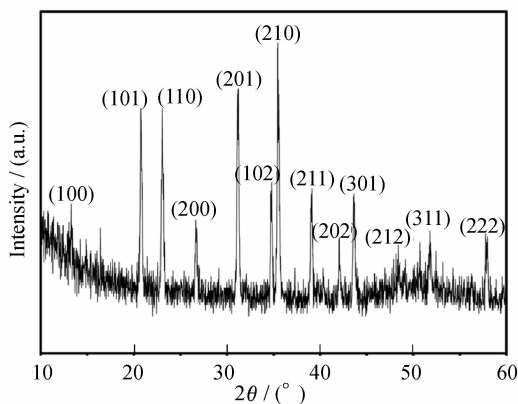


图 1 制备得到氮化硅的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of as-grown product

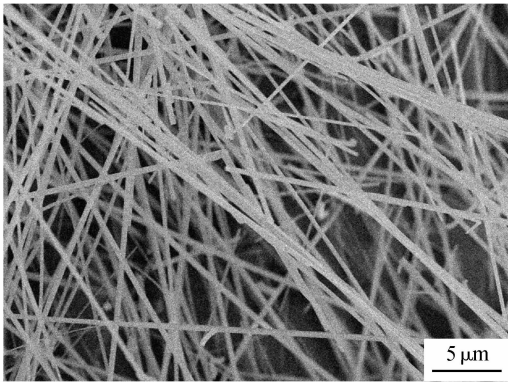


图 2 线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM image of as-grown wirelike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

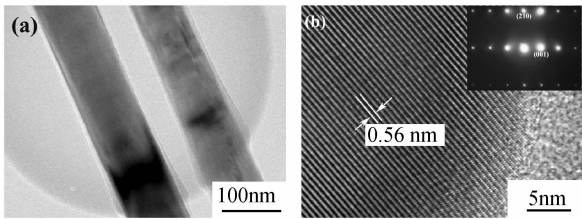


图 3 线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的 TEM(a) 和 HRTEM 照片(b); 插图是其电子衍射图  
Fig. 3 (a) TEM and (b) HRTEM images of wirelike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Inset in (b) shows the SAED pattern

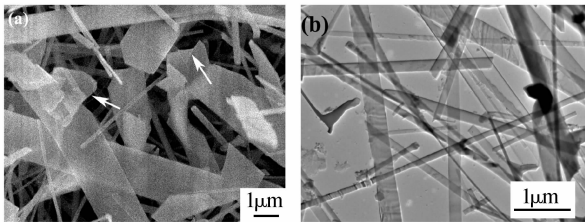


图 4 带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的 SEM 照片(a), TEM 照片(b), 箭头指示带型结构的边缘  
Fig. 4 (a) SEM and (b) TEM images of as-grown beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Arrow in (a) refers the fringe of beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

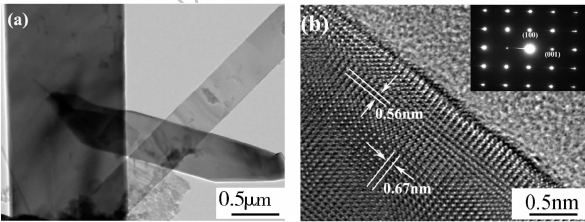


图 5 带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的放大 TEM(a) 和 HRTEM 照片(b), 插图是其电子衍射图  
Fig. 5 (a) Magnified TEM and (b) HRTEM images of beltlike  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; Inset in (b) shows the SAED pattern

TEM 的表征,说明在高温区产物是厚度很薄,宽度不等的带型准一维  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  局部高倍数 TEM 表征结果如图 5 (a) 所示. 图中有宽度分别为 0.5 和 1.0  $\mu\text{m}$  左右两种

带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . 从带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的透明度可以看出窄带  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  比宽带  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  厚度要小一些. 最后对带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  进行 HRTEM 表征和电子衍射分析,结果如图 5 (b) 所示. 从 HRTEM 图可以看出原子点阵排列. 经测量得到带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  横向和纵向的晶面间距分别为 0.56 和 0.67 nm, 分别与  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (001) 和 (100) 晶面间距相符;并且根据六方结构的特点,可以说明带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的生长方向为 [210] 晶向. 图 5 (b) 右上角的电子衍射图是从 [010] 方向入射的,图中两个衍射斑点分别对应 (001) 晶面和 (100) 晶面,与 HRTEM 图相符.

2.3 准一维结构  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的形成机理分析

实验过程中没有添加任何金属催化剂,在线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的 TEM 图中也没有发现任何可能具有催化作用的颗粒. 线型和带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构的形成机理可能是气相 - 固相沉积 (VS 机制). 反应生成的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  直接沉积在高温区和低温区的反应器内壁上,生长形成  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构. 具体过程可能为:首先,高纯的  $\text{SiO}$  在高温下分解气化为  $\text{SiO}_x$  团簇和 Si;气化的  $\text{SiO}_x$  团簇和 Si 首先在高温区 (原料区附近) 与氮气反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,当产物浓度达到一定的过饱和度时,在高温区形成晶核,生成  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  并沉积;另一部分气相  $\text{SiO}_x$  团簇和 Si 被氮气流带到温度较低的区域 (约 1200  $^{\circ}\text{C}$ ) 与氮气发生反应,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  成核并生长沉积;随着气相  $\text{SiO}_x$  团簇和 Si 原料的持续提供,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米晶沿着一定的方向生长,形成带型和线型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  结构.

从晶体生长最小表面能原理出发,可求得晶体的线性生长速率与该晶面的比表面自由能成正比,这种相应的关系称为吉布斯-乌耳夫晶体生长定律:

$$\frac{\sigma_1}{r_1} = \frac{\sigma_2}{r_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{r_i} = \text{常数} \quad (1)$$

公式 (1) 中  $\sigma_i$  为第  $i$  个晶面的比表面自由能,  $r_i$  为晶体中心引向第  $i$  个晶面的垂直距离. 吉布斯-乌耳夫定律表明,比表面自由能小的晶面,相应的生长速率也小,而对应面网密度大的晶面,比表面自由能小,因此在晶体生长过程中,面网密度大的晶面易为最终保留下来的晶面<sup>[21]</sup>.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的 (100)、(001) 和 (210) 晶面的面间距分别为 0.669、0.562 和 0.254 nm. 因此, (100)、(001) 和 (210) 的面网密度依次增大,即比表面自由能依次减小,相应的生长速度也减小. 这与本实验的结果相符. 在图 5 (b) 中可以看出, (100) 晶面生长比 (001) 晶面快. [210] 方向是 (100) 晶面的垂直方向,因此带型  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  准一维结构整体沿着 [210] 方向生长. 由于小晶体的生长易于趋向平衡态,对于小晶体的生长,可以将吉布斯-乌耳夫生长定律

和吉布斯-汤姆孙公式联系起来得到:

$$kT \ln \frac{p_{r_i}}{p_0} = 2\Omega \frac{\sigma_i}{r_i} \quad (2)$$

式中  $\ln \frac{p_{r_i}}{p_0}$  表示气相过饱和度,  $\Omega$  为小晶体的单位原子或分子的体积. 从公式(2)中可以看出小晶体线性生长速率与气相的过饱和度成比例, 过饱和度愈大, 晶体的线性生长速率愈快<sup>[21]</sup>. 分析实验过程可知, 高温沉积区(反应原料区附近)比低温沉积区的过饱和度要大. 因此, 在过饱和度高的高温区,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶体线性生长速率要大于低温区的生长速率, 晶体的各项异性生长表现的更明显. 因此, 在高温区形成了带型  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  准一维结构. 除了晶体结构和晶体生长速率, 晶体的形态还要受其他生长动力学因素的影响, 如生长环境、相成分和杂质等. 在低温区, 过饱和度和沉积温度相对较小, 生长速率较慢, 从而形成了线性  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  准一维结构. 这与其他研究者的实验结果<sup>[22-25]</sup>相符合.

### 3 结论

用高温合成化学气相沉积的方法, 以  $\text{SiO}$  为原料,  $\text{N}_2$  为反应气, 在低温沉积区和高温沉积区分别得到了大量的线型和带型  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  准一维结构. 线型和带型  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  均为单晶, 其中线型  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  直径约为 100 ~ 300 nm, 长几十微米; 而带型  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  为宽度 300 nm ~ 2  $\mu\text{m}$ , 厚度约 30 nm 的薄带. 通过分析晶体生长动力学因素对晶体形态的影响, 表明高过饱和度和高温有利于带型准一维结构的形成. 结果表明, 微结构材料的形貌和实验条件密切相关, 并可通过反应过程的调节加以控制, 本工作可为控制合成不同形貌的准一维结构材料提供依据.

### 参考文献:

- [1] 王君, 徐国财, 吉小利, 等. 无机化学学报, 2003, **19**(9): 967-970.
- [2] 江东亮. 精细陶瓷材料. 北京: 中国物质出版社, 2000: 87-109.
- [3] Zhang Y J, Wang N L, He R R, et al. *J. Cryst. Growth*, 2001, **233**(4): 803-808.
- [4] Xie T, Wu G S, Geng B Y, et al. *Appl. Phys. A*, 2005, **80**(5): 1057-1059.
- [5] 周延春, 陈声琦, 夏非. 人工晶体学报, 1994, **23**(2): 151-155.
- [6] Feng A H, Geng L, Zhang J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82**(3): 618-621.
- [7] Silva P C, Figueiredo J L. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **72**(3): 326-331.
- [8] Arik H. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(12): 2005.
- [9] Gopalakrishnan P S, Lakshminarayanan P S. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12**(18): 1422-1424.
- [10] Cao Y G, Ge C C, Zhou Z J, et al. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(3): 876-880.
- [11] Zeigenbalg G, Breuhal U, Ebrecht E, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**(7): 947-958.
- [12] 李晔, 刘艳生, 王全玉, 等. 化学通报, 1995, **4**: 24-27.
- [13] Zhang L G, Jin H, Yang W Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(6): 061908-1-3.
- [14] Motojima S, Yamana T, Araki T. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(9): 3141-3148.
- [15] Farjas J, Pinyol A, Roura P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(19): 192114-1-4.
- [16] Hu J Q, Bando Y, Sekiguchi T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(5): 804-806.
- [17] Gao Y H, Bando Y, Kurashima K, et al. *Microsc. Microanal.*, 2002, **8**(1): 5-10.
- [18] Yin L W, Bando Y, Zhu Y C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(17): 3585-3586.
- [19] Yang W Y, Xie Z P, Miao H Z, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(2): 466-469.
- [20] Wei Q Q, Xue C S, Sun Z C, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **229**(1-4): 9-12.
- [21] 张克从, 张乐惠. 晶体生长. 北京: 科学出版社, 1981: 79-81.
- [22] Shen G Z, Cho J H, Yoo J K, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(19): 9294-9298.
- [23] Li Q, Wang C R. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(2): 359 - 361.
- [24] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, 2001, **291**(5510): 1947-1949.
- [25] Dong L F, Jiao J, Coulter M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **376**(5-6): 653-658.

[1] 王君, 徐国财, 吉小利, 等. 无机化学学报, 2003, **19**(9): 967-970.

[2] 江东亮. 精细陶瓷材料. 北京: 中国物质出版社, 2000: 87-109.