

激光 CVD 法合成 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒

李星国

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

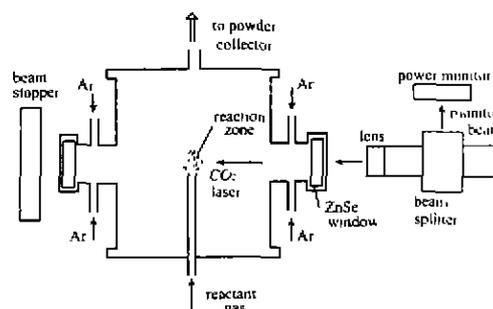
用激光化学蒸汽沉积(CVD)法合成了 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒,并用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和电子自旋共振磁力计(ESR)分析了试料的晶体结构、颗粒形状以及悬空键的状况。合成的试料粒度分布集中,平均粒径为 32nm,颗粒由直径为 5~30nm 的单晶或多晶组成。试料纯度高,颗粒为近似球形,十分适合于粉体的加工和烧结。另外试料有很高的热稳定性。在加热的过程中的变化首先是悬空键减少,然后是相分解和颗粒长大。

关键词: SiC Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒 晶体结构 粒度分布 悬空键 热稳定性  
分类号: O611.4

SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的是重要的高温陶瓷材料, SiC 也是重要的介电材料和半导体材料, 被广泛的应用和进一步的深入研究<sup>[1-3]</sup>。目前研究的重点是 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合化以及组织上的纳米化, 从而提高强度和韧性。对于 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的单纯的复合化以及单纯的纳米化目前已有许多研究, 然而在纳米结构上的复合化的研究还很少。这是因为复合化后的 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 试料难以进行纳米化, 而纳米化后的纯 SiC 和纯 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒则难以进行均匀的复合化。解决此问题的最佳方法是在合成的同时进行纳米复合化, 但是采用一般的合成方法是很难实现的。激光化学气相沉积法(CVD)是一种有效的纳米材料合成方法, 通过改变反应气体的流量比也可以改变成、有望同时实现复合化和纳米化<sup>[4,5]</sup>。为此我们用激光 CVD 进行了 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的复合化和纳米化, 并且研究了采用这种方法合成的 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合陶瓷颗粒的粉体特征, 以及颗粒的热稳定性。

## 1 实验方法

合成的原料气体为 SiH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub>。激光 CVD 装置的概况如图 1 所示。激光光束直径和能量密度分别为 4mm 和 0.915kW·m<sup>-2</sup>。反应气体 SiH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的流量分别为 31, 6, 15, 17SCCM。通过 CO<sub>2</sub> 激光照射混合的原料气体, 使气体吸收激光和发生化学反应从而获得 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒。所

图1 CO<sub>2</sub> 激光 CVD 设备概略图Fig. 1 Schematic view of equipment for CO<sub>2</sub> laser-induced chemical vapor deposition

获得的试料的晶体结构和形貌分别用 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜来确定和观察。试料的 C 和 N、O 的成分分别由 C 元素分析仪(Horiba, EMI-A-510)以及 N、O 元素分析仪(Horiba, EMGA-550)来测定。试料的比表面积用一点 BET 法测量。为了调查颗粒的热稳定性, 粉体在 Ar + 1% H<sub>2</sub> 的气氛中加热到不同的温度, 气体的流量为 100SCCM。为了研究原子结合的情况, 测量了试料的电子磁共鸣 ESR 谱, ESR 谱的标定选用了 DPPH。

## 2 结果和讨论

图 2 是经激光 CVD 法合成的颗粒的电子透射显微镜的明视场、暗视场照片以及电子衍射照片。由明视场可见颗粒形状相紧, 近似为球形, 颗粒粒度分

收稿日期: 2001-10-19。收修改稿日期: 2001-11-07。

国家杰出青年基金(No. 20025103)的部分资助。

作者: 李星国, 男, 44 岁, 工学博士, 教授; 研究方向: 微米纳米材料的合成与特性, 稀土金属间化合物的制备与特性。

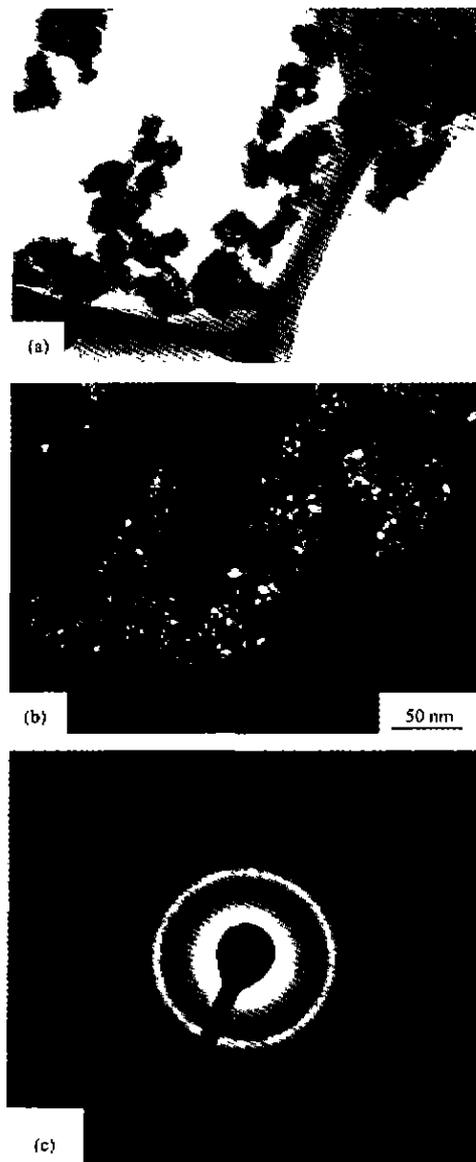


图 2 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒的明视场(a)和暗视场(b)照片以及电子衍射图

Fig. 2 Bright and dark-field images (a, b) and selected-area diffraction pattern (c) of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanoparticles

布在 10 到 50nm 之间, 平均粒径为 35nm。粉体的比表面积为  $65\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据公式  $R = 6 / (S \cdot \rho)$ , 可以求得颗粒粒度为 32nm, 这里  $S$  是比表面积;  $\rho$  是密度。这个值大体上与电子显微镜观察的值相同。而由暗视场可见颗粒有单晶的也有多晶的, 晶粒的直径为 5 ~ 30nm。

图 3 是 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒以及被加热到不同温度后的试料的 XRD 衍射结果, 合成后的试料

由单相组成, 其晶体结构为面心立方结构, 晶格常数  $a = 0.4323\text{nm}$ 。所以可以认为复合纳米试料是在 SiC 的基础上复合, N 原子部分地取代了 C 原子。SiC 可以有两种晶体结构, 一种是六方结构的  $\alpha$ -SiC; 另一种是面立方心结构的  $\beta$ -SiC。在激光 CVD 合成中更容易形成  $\beta$ -SiC。传统方法合成的  $\beta$ -SiC 的晶格常数  $a = 0.4359\text{nm}$ 。与其相比 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒的晶格常数小。这也证实了 N 原子固溶到  $\beta$ -SiC 的晶格上, 形成了 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的复合体。元素分析的结果表明 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒的碳含量为 17.2wt%, 氮含量为 10.4wt%, 氧含量为 3.7wt%, 而其它的杂质则小于 0.5wt%。所以可以说是纯度很高复合纳米颗粒。

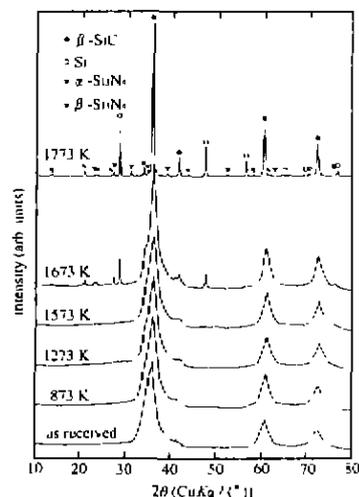


图 3 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒加热处理前后的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanoparticles before and after the heat-treatment

当试料在 1573K 以下加热时, XRD 衍射图谱没有发生明显的变化, 这说明 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒晶体结构和晶粒的尺寸没有变化。加热到 1673K 以上时 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒开始分解成多相, 然而衍射峰 (111) 的半高宽并没有变化, 所以这时的晶体并没有发生明显长大。由此峰的半高宽所计算出的平均晶体粒径是 31nm, 比电镜暗视场观察到的要大。当试料加热到 1773K 时, 晶体的衍射峰变尖锐, 表明在此温度下晶体显著长大, 其值已超过原颗粒大小, 所以可以认为这时的晶体长大是通过颗粒长大实验的。因在 1673K 时, 相分解已开始, 而颗粒并未长大, 所以复合纳米颗粒是先相分解后颗粒长大。从整

个加热过程的结果来看, SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒可以在 1673K 以下的很宽温度范围稳定使用, 与金属以及氧化物相比有很高的热稳定性<sup>[6-7]</sup>。

作为常压烧结用的理想 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体的基本要求是粉体颗粒粒径小、形状相近呈球形, 粒度分布集中, 纯度高, 颗粒的团聚小, 另外还要求  $\alpha$  和  $\beta$  相不能混合。传统 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的合成方法是 SiO<sub>2</sub> 与 C 的高温反应或与 N 反应, 然后用机械的方法进行粉碎和混合。用这种方法合成的颗粒粒度大, 分布在 200 到 500nm 之间的很宽范围, 而且在机械粉碎时也容易混入杂质, 很难达到上述要求。而激光 CVD 法合成的粉体则不同, 从 TEM, XRD 和元素分析的结果可以看出, SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒纯度高, 颗粒粒径分布集中, 而且又可以获得单相结构具有很好的粉体特征。这种粉体将具有好的烧结特性, 同时烧结体也可望具有高的强度和韧性。

为了了解 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒内部的结构以及在加热时的变化, 我们测量了颗粒加热前后的 ESR 谱, 结果如图 4 所示。加热前 ESR 谱是一个很宽的单峰, 并具有对称性, 峰的强度也很大, 说明颗粒里面有很多悬空键。因为复合纳米颗粒是  $\beta$ -SiC 为基的结构, N 原子是以取代一部分 C 原子的形式固溶于  $\beta$ -SiC 晶格中的, 所以认为悬空键主要是 SiC<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SiNC<sub>2</sub><sup>-</sup>。当颗粒加热到 1573K 时, ESR 谱峰除面积有稍微的减少外, 形状上几乎不发生变化。说明悬空键的形式没有什么变化。加热到 1673K

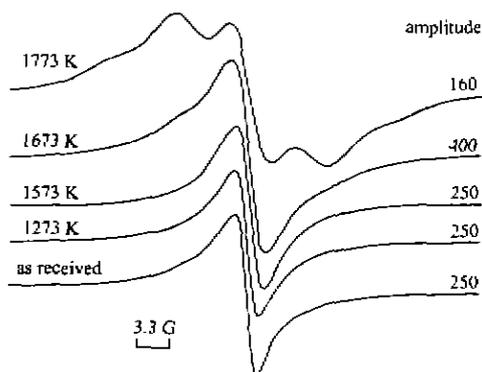


图 4 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒在 Ar 气氛下加热后的 ESR 谱的变化

Fig. 4 Changes of ESR spectra of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanoparticles heat-treated in Ar with temperature  
Microwave power, 0.2mW; modulation, 100kHz,  
0.4G; temperature, 303K

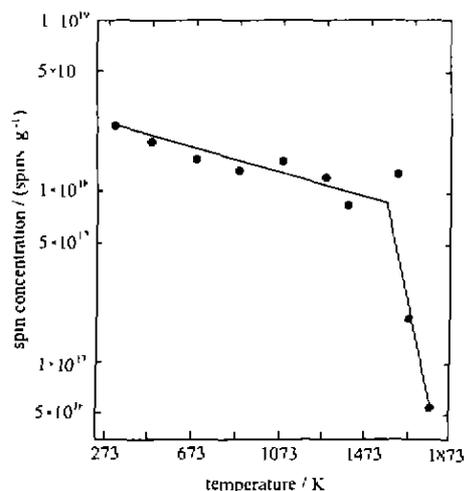


图 5 热处理对悬空键浓度的影响

Fig. 5 Effect of heat-treatment on the spin concentration

时, 峰的面积有较大的减小, 并开始出现第二个微弱的峰, 说明在这个温度下悬空键的形式发生了变化。从 XRD 衍射结果可知在 1673K 有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的析出, 所以可以认为 SiC<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SiNC<sub>2</sub><sup>-</sup> 两种悬空键在 1673K 会部分转变成 SiN<sub>3</sub><sup>-</sup> 悬空键。ESR 的结果与 XRD 衍射结果是吻合的。图 5 是由 ESR 峰的面积计算求得的悬空键的密度。悬空键的密度在 1573K 以下随着加热温度的提高而稍有减少。当温度提高到在 1673K 以上时悬空键就会迅速减少, 这个迅速减少可以认为是由相分解和颗粒长大所引起的。结合 XRD, TEM 和 ESR 的结果, 我们可以认为 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒在加热的过程中的变化可以分成三个阶段: 悬空键等微结构的变化、相分解和颗粒长大。

### 3 结 论

激光 CVD 法合成的 SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒形状为球形, 纯度高, 颗粒粒度分布集中, 平均粒径为 32nm, 比表面积为 65m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 有较好的粉体特性。SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒内有大量的悬空键, 悬空键的形式为 SiC<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SiNC<sub>2</sub><sup>-</sup>。SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米颗粒有很好的热稳定性, 在加热过程中的变化可分为三个阶段: 1573K 以下的悬空键的减少, 1673K 的相分解和 1773K 的颗粒长大。

## 参 考 文 献

- [1] Apperley D. C., Harris R. K., Marshall G. L., Thompson D. P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, *74*, 777.
- [2] Ritter J. E., Jakus K., Godin M. H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, *75*, 1760.
- [3] Blanchard C. R., Schwab S. T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, *77*, 1729.
- [4] Cauchetier M., Croix O., Herlin N., Luce M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, *77*, 993.
- [5] Gonsalves K. E., Strutt P. R., Xiao T. D., Clemens P. G. *J. Mater. Sci.*, **1992**, *27*, 3231.
- [6] Li X. G., Chiba A., Takahashi S. *J. of Magn. and Magn. Mater.*, **1997**, *170*, 339.
- [7] Li X. G., Chiba A., Takahashi S., Ohsaki K. *J. of Magn. and Magn. Mater.*, **1997**, *173*, 101.
- [8] Li X. G., Chiba A., Takahashi S., Sato M. *J. Appl. Phys.*, **1998**, *83*, 3871.
- [9] Li X. G., Murai T., Chiba A., Takahashi S. *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 1867.

Synthesis of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Nanoparticles by Laser-Induced Chemical Deposition

Li Xing-Guo

(College of Molecule and Chemistry Engineering, Peking University, Beijing 100871)

SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanoparticles were synthesized by laser-induced chemical vapor deposition. The crystalline structure, morphology and dangling bonds were investigated by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscopy (TEM) and electron spin resonance (ESR). The original SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanoparticles have a sharp particle size distribution and the mean particle diameter is 32nm. A SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanoparticle is composed of a single crystal or multicrystal with sizes from 5 to 30nm. The nanoparticles have high purity, are approximately spherical in shape and suitable for treatment and sintering. Moreover, the nanoparticles show high thermal stability, and decrease in the dangling bonds. phase deposition and particle growth take place in order during heating.

**Keywords:** SiC    Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>    nanoparticles    crystalline structure    particle size distribution  
dangling bond    thermal stability