

利用水引发固相反应方法合成氮化铝纳米粉

李 凯^a 刘振刚^b 于美燕^b
董守义^a 王琪珑^b 郝霄鹏^a 崔得良^{*,a}

(^a 山东大学晶体材料国家重点实验室 ^b 化学与化工学院 济南 250100)

摘要 以 AlCl_3 和 Li_3N 为前驱物,利用过量 Li_3N 与水反应大量放热现象,引发两种前驱物之间的固相反应合成了 AlN 纳米粉. X 射线衍射分析、红外吸收光谱、透射电子显微镜以及 X 射线光电子能谱测试结果表明,利用这种新的合成方法制备的氮化铝主要是六方相,而且颗粒细小. 另外,这种方法反应迅速、操作过程简便,有利于降低制备成本和扩大制备规模.

关键词 氮化铝, 纳米粉, 水引发固相反应

Preparation of AlN Nanoparticles by a Water Induced Solid State Reaction

LI, Kai^a LIU, Zhen-Gang^b YU, Mei-Yan^b
DONG, Shou-Yi^a WANG, Qi-Long^b HAO, Xiao-Peng^a CUI, De-Liang^{*,a}

(^a State Key Laboratory of Crystal Materials, ^b School of Chemistry & Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract AlN nanoparticles were prepared by the water induced solid state reaction method, with AlCl_3 and Li_3N as the starting materials. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier transformation infrared (FT-IR) absorption spectra measurement, the transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) observation proved that, the sample we prepared with this method was hexagonal AlN . Besides, the particles were very small. The water induced solid state reaction method includes many merits, such as, the reaction complete in a very short time period, and the experimental process is very simple. It is possible to prepare AlN nanoparticles on a large scale with very low cost by this method.

Keywords aluminium nitride, nanoparticle, water induced solid state reaction

氮化铝(AlN)在高纯状态时是白色粉体,通常因为含有缺陷和杂质而呈灰色或者灰白色. 氮化铝的密度为 3.26,莫氏硬度为 9,具有高的热导率(是 Al_2O_3 热导率的 8~10 倍)和电阻率. 此外,它还具有低的介电系数(约为 8.15)和与硅相匹配的热膨胀系数($4.84 \times 10^{-6}/\text{K}$)^[1]. 因此,氮化铝可以用作新一代电子器件的衬底材料、大功率器件的封装材料,另外,在大规模集成电路的制造中氮化铝也有广泛用途^[2]. 正是由于氮化铝具有许多优异的性能和广阔的应用前景^[3],它已经引起了材料和化学研究人员的广泛兴趣.

到目前为止,人们已经掌握了多种用于制备氮化铝粉体的方法,这些方法包括溶剂热合成方法^[4]、原位自反应方法^[5]、微波合成方法^[6,7]、等离子化学合成方法和直接氮化方法^[8]等. 在这些方法中,原位自反应方法合成的粉体纯度

较高(在 97.2% 以上,氧含量低于 0.16%),而且在处理后得到的粉体粒度分布在 2~5 μm 的很窄范围内;但是在这种方法中,合金原料中的杂质对产物有较大影响. 微波合成方法虽然具有高效、省时、节能和无污染的优点,但是合成过程中使用的加热介质碳对 AlN 纳米粉产生较为严重的污染. 利用直接氮化方法合成 AlN 时,产物的质量受到诸如原料的预混程度等多种因素的影响,制备工艺难以稳定和优化. 近年来,又有许多通过单质 Al 来合成 AlN 的新方法^[9,10],但是这些反应都需要在较高的温度下进行. 鉴于此,我们发展了一种新的水引发固相反应方法,在常温下快速高效地合成了 AlN 纳米粉. 本文报道了利用这种方法合成 AlN 纳米粉的实验结果.

* E-mail: cuidl@sdu.edu.cn; Fax: 0531-8574135

Received August 11, 2003; revised February 16, 2004; accepted February 28, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 50272036, 90101016, 90206042),教育部博士点基金和山东省自然科学基金资助项目.

1 实验部分

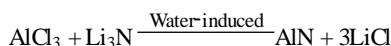
1.1 仪器与试剂

ST160 型手套箱,中国科学院沈阳科学仪器研制中心; D/max- A 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司; Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; Hitachi H-800 透射电子显微镜,日本 Hitachi 公司; Axis-Ultra 型 X 射线光电子能谱仪,日本岛津/ Kratos 公司。

AlCl_3 , 含量不少于 99 %; LiN , 含量不少于 99 %; 甲醇, 含量不少于 99.5 %; 丙酮, 含量不少于 99.5 %。

1.2 样品的制备

在充有高纯氮气的密封手套箱内, 首先称取 3.5 g LiN 放入研钵中研磨, 再将 13.4 g 无水 AlCl_3 放入研钵中与 LiN 一起研磨, 直到二者混合均匀。随后, 将混合物转移至 Ni 坩埚中, 再在混合物上加少量 LiN 。用注射器向 LiN 上滴加少量蒸馏水, 就可以引发下列反应



上述反应在瞬间即可完成, 同时伴有大量烟雾生成。待反应完成后, 把产物研磨成细粉, 一部分直接用作分析, 另一部分进行抽滤处理。在抽滤过程中, 首先用甲醇将产物充分浸泡, 搅拌均匀后再抽滤, 如此重复 3 次。再用同样的方法用丙酮处理产物 3 次。这样就可以除去副产物和未反应的原料。最后, 将抽滤后的产物在真空中加热干燥, 再研磨成细粉备用。

1.3 样品的性质表征

样品中的物相用 Rigaku D/max- A 型 X 射线衍射仪检测, 测试时 X 射线源为经过 Ni 滤波的 Cu K 辐射, 加速电压 50 kV, 束流 100 mA, 扫描速度 4 (°)/min。红外吸收光谱则是在 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪上收集的, 测试时 AlN 纳米粉(约 5 %)与 KBr 混合研磨均匀后压片, 在室温条件下空气中测量。样品的形貌用 Hitachi H-800 透射电子显微镜观察, 测试时加速电压 150 kV。样品表面的原子组成和化学键的构成用 Axis-Ultra 型 X 射线光电子能谱仪测定, 测试时 X 射线源为 Al K, 能量 h 为 1486.6 eV。

2 结果与讨论

样品的物相结果见图 1。在图 1(a) 中, 标有实心圆的峰可以归属为 LiCl , 标有空心圆的峰归属为 AlN , 标有倒三角的峰可以归属为 AlLiO_2 。由衍射峰的相对强度可知: LiCl 的衍射峰较强而 AlN 的衍射峰较弱。产物经过甲醇和丙酮洗涤后, 六方 AlN 的衍射峰成为主峰[图 1(b)], 计算可知 AlN 的晶胞参数: $a = 0.3122 \text{ nm}$, $c = 0.4998 \text{ nm}$, 与文献报道值相近(AlN 的晶胞参数为 $a = 0.3114 \text{ nm}$, $c = 0.4986 \text{ nm}$)^[11]。此外, 由图 1 还可以估算出 AlN 纳米晶的平均粒径为 11 nm。依据 Scherrer 公式进行 AlN 纳米晶粒度的计算:

$$D_{hkl} = k / \Delta 2\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$$

D_{hkl} 是垂直于 (hkl) 方向的晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长, θ_{hkl} 为 Bragg 角, $\Delta 2\theta_{hkl}$ 是因晶粒细化引起的衍射峰 (hkl) 的宽化, k 为常数(取 0.89)。

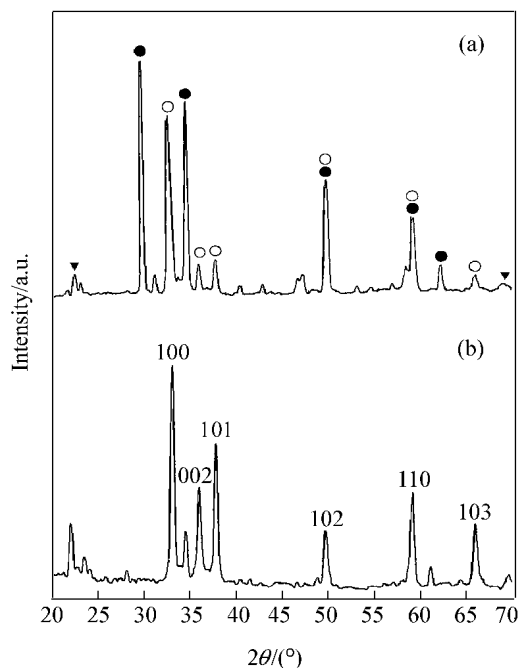


图 1 未经过抽滤处理的样品(a)和经过抽滤处理的样品(b)的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of untreated sample (a) and treated sample (b)

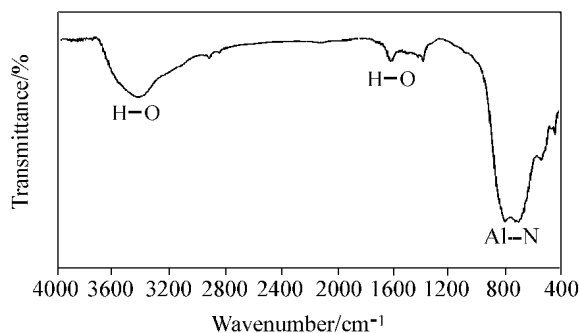


图 2 样品的红外吸收谱图

Figure 2 FT-IR absorption spectrum of sample

为了进一步确认制备的样品为六方氮化铝, 我们对它进行了红外吸收光谱的测定, 结果见图 2。通过与标准图谱对比, 我们发现, 图 2 中波数在 $500 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽峰为 $\text{Al}-\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰, 而波数在 $1500 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰是由 $\text{H}-\text{O}$ 键的振动吸收引起的^[12,13]。

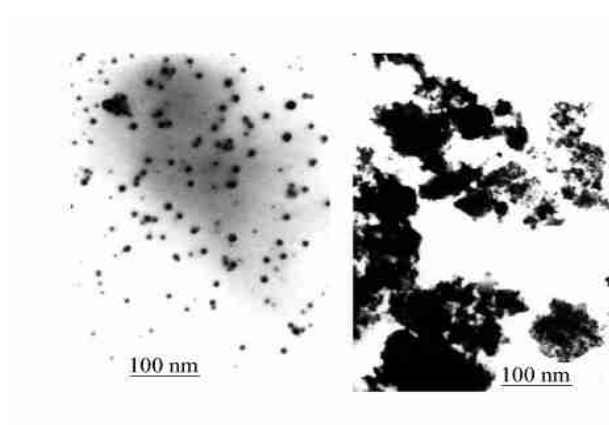


图3 AlN 样品的透射电子显微镜照片
(a) 和 (b) 取自同一样品的不同区域

Figure 3 TEM photos of aluminum nitride

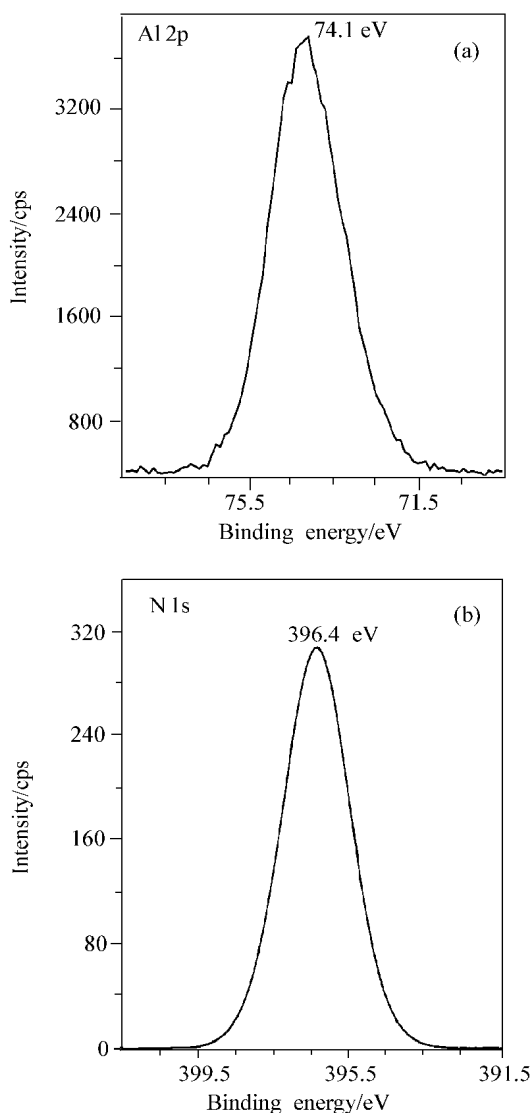


图4 样品表面 Al2p (a) 和 N1s (b) 的 XPS 谱图

Figure 4 XPS spectra of Al2p (a) and N1s (b) in the sample's surface

结合分析 XRD 和红外吸收谱的结果,可以确定:我们利用水引发固相反应方法制备的样品就是六方氮化铝。

我们利用透射电子显微镜来测定样品的粒度大小、均匀性以及颗粒形貌等特征,对样品进行了进一步的表征,见样品的透射电镜照片。

在样品的部分区域中,颗粒的形貌如图 3(a) 所示,颗粒分散较好的区域粒度大多分布于 5 ~ 15 nm 之间。但是在样品的大多数区域,颗粒的形貌如图 3(b) 所示,颗粒之间大量团聚,团聚体的粒度从几十纳米到数百纳米不等。出现这种现象的原因可能是水引发固相反应是在非常高的温度下快速进行的,高温条件很容易造成颗粒的团聚。同时也看到,组成团聚体的粒子很小,这是由于反应速度快、时间短,晶粒来不及长大的缘故。

X 射线光电子能谱仪可以用来测定样品表面的原子组成和化学键的构成。通过对 XPS 结果的分析,我们看到,制得样品的表面氧原子的原子百分含量约为 43%。造成产物中氧含量过高的原因可能有:一是我们用 H_2O 来引发的反应;二是在我们制得的样品中有 $AlLiO_2$;三是测试过程中样品直接暴露在空气中,容易被氧化,并且 XPS 只是对样品的表面进行测试。在制备 AlN 薄膜的实验中,即使在真空度很高的条件下,所得样品的表面氧含量也比较高^[14]。

从图 4 中我们可以得出,与 74.1 eV Al2p 峰对应的 N1s 峰为 396.4 eV,和文献中 AlN 的各元素峰位结合能相符^[15]。进一步表明我们制备的物质为 AlN。

3 结论

利用我们发展的水引发固相反应方法可以合成出六方 AlN 纳米粉,而且 AlN 纳米颗粒粒度细小。另外,这种方法操作过程简单,反应速度快。但是它也存在缺点:反应过程难以控制,产物中易于出现纳米颗粒的硬团聚现象以及 AlN 表面氧浓度比较高。

References

- 1 Le, Z.-Q.; Bo, S.-M.; Wang, G.-J. *Handbook of Inorganic Fine Products*, Chemical Industry Press, Beijing, **2001**, p. 1251 (in Chinese).
- (乐志强, 薄胜民, 王光建, 无机精细化学品手册, 化学工业出版社, 北京, **2001**, p. 1251.)
- 2 Zheng, X.-H.; Wang, Q.; Lin, Z.-L.; Zhou, M.-L. *J. Chin. Rare Earth Soc.* **2001**, *19*, 430 (in Chinese).
- (郑新和, 王群, 林志浪, 周美玲, 中国稀土学报, **2001**, *19*, 430.)
- 3 Yu, Q.; Lian, G. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23*, 2015.
- 4 Hao, X.-P.; Yu, M.-Y.; Cui, D.-L.; Xu, X.-G.; Bai, Y.-J.; Wang, Q.-L.; Jiang, M.-H. *J. Cryst. Growth* **2002**, *242*, 229.
- 5 Jin, H.-B.; Chen, K.-X.; Zhou, H.-P.; Wang, Y.-D.; Zou,

- Z.-S.; Wang, W.-Z. *Acta Metallurgica Sinica* **2000**, 36, 775 (in Chinese).
(金海波, 陈克新, 周和平, 汪雨荻, 邹宗树, 王文中, 金属学报, **2000**, 36, 775.)
- 6 Dai, C.-H.; Zhan, X.-P.; Zhang, J.-S.; Yang, Y.-J.; Cao, L.-H.; Xia, F. *Acta Metallurgica Sinica* **1999**, 32, 1221 (in Chinese).
(戴长虹, 张显鹏, 张劲松, 杨永进, 曹丽华, 夏非, 金属学报, **1999**, 32, 1221.)
- 7 Vaidyanathan, B.; Agrawal, D. K.; Roy, R. *J. Mater. Res.* **2000**, 15, 4.
- 8 Cai, J.; Zhang, B.-L.; Luo, X.-Y.; Zhuang, H.-R.; Li, W.-L.; Guo, J.-K. *Vacuum Electronics* **1995**, 2, 28 (in Chinese).
(蔡杰, 张宝林, 罗新宇, 庄汉锐, 李文兰, 郭景坤, 真空电子技术, **1995**, 2, 28.)
- 9 Yu, Q.; Lian, G. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 7.
- 10 Shin, J.; Ahn, D. H.; Shin, M. S.; Kim, Y. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 5.
- 11 JCPDS No. 08-0262.
- 12 Roman, Y. G.; Adriaansen, A. P. M. *Thin Solid Films* **1989**, 169, 241.
- 13 Li, X.; Tansley, T. L. *J. Appl. Phys.* **1990**, 68, 5369.
- 14 Song, Z.-R.; Yu, Y.-H.; Shen, D.-S.; Zou, S.-C.; Zheng, Z.-H.; Luo, E.-Z.; Xie, Z. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 4643.
- 15 Reier, T.; Simson, S.; Schultze, J. W. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 149.

(A0308113 SHEN, H.)