

# 高分辨电子显微镜研究 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶格缺陷

温 树 林 冯 景 伟

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984年7月29日收到

## 提 要

对于用  $\text{MgO}$  和  $\text{LiF}$  作为添加剂以热压法制备的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 进行高分辨电子显微镜观察时, 发现结构缺陷. 观察到在三晶粒晶界处有分相现象, 这表明晶界玻璃相化学成分不均匀. 在晶粒中, 由晶格变形和(100)晶面位移所引起应力区域时有发现. 在有些区域晶格变形是如此严重, 以致晶胞的六方对称性都失掉了. 晶格的形变可借助于(100)晶面间距与正常值  $6.771\text{\AA}$  的偏离加以衡量. 用高分辨电子显微镜, 我们发现  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  存在辐射损伤, 这可能是由于  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶胞形变引起的. 与  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相比,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  在热力学上不够稳定, 根据我们的观察, 对于热压方法制备的氮化硅,  $\alpha$  相比  $\beta$  相有更多的结构缺陷. 这表明, 这一现象可能是由  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶格易于形变引起的.

## 一、引 言

氮化硅广泛的应用前景, 特别是作为高温结构材料的应用前景令人关注. 关于它的结构, 特别是显微结构与性能的关系的研究也引起人们的兴趣.

氮化硅具有  $\alpha$  和  $\beta$  两种形式. 其中  $\alpha$  相为三方晶系, 空间群  $P31c$ , 晶胞参数  $a = 7.818\text{\AA}$ ,  $c = 5.591\text{\AA}$ , 每个晶胞中含有 4 个  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[1]</sup>. 而  $\beta$  相为六方晶系, 空间群  $P63$ , 晶胞参数  $a = 7.595\text{\AA}$ ,  $c = 2.9023\text{\AA}$ , 每个晶胞中含有两个  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 因此只有一个 Si—N 层, 不像  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 有两个 Si—N 层. 由于 Si—N 和 N—N 以及 Si—Si 键长相似,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶胞体积约为  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的两倍.

在力学性能上, 与  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相比,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  强度较低. 我们经过大量的实验观察, 发现在  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  中存在着各类缺陷, 这可能是强度不如  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的直接原因.

## 二、实 验

实验所用的样品<sup>1)</sup>由  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末原料添加少量  $\text{MgO}$  和  $\text{LiF}$  在  $1450^\circ\text{C}$  热压后制得. 由于热压温度不高, 晶粒大部分为  $\alpha$  相. 将热压好的样品磨成  $\phi 3\text{mm}$ , 厚  $20\mu\text{m}$  的圆片, 经离子减薄并喷碳之后, 就可以观察. 观察所用的电子显微镜为 JEOL JEM200CX, 晶格分辨率为  $1.4\text{\AA}$ . 仪器附有 EDAX 能谱, 用于显微化学分析.

1) 样品由本所五室郭景坤等同志提供.

### 三、结 果

由于在热压时所加入的  $\text{MgO}$ ,  $\text{LiF}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料颗粒表面上的  $\text{SiO}_2$  反应, 形成硅酸镁和硅酸锂玻璃相, 而这些玻璃相又无例外地分布在每个  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒的周围; 因此, 由玻璃相连接的大小相差不多的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒呈匀称的分布, 是整个材料显微结构的基本特征.

#### 1. 晶界相

硅酸盐晶界相的高分辨像可见图 1 的照片. 这是三晶粒交接时的情形. 晶界玻璃相的 X 射线能谱分析结果表明, 不同的晶界玻璃相的成分并不一致. 这和许多人的观察情形相同<sup>[2,3]</sup>. 有趣的是, 我们还观察到晶界玻璃相存在着分相的现象, 见图 1 数字 1, 2 所标的区域. X 射线能谱分析指出, 材料样品中有的晶界玻璃相富 Mg (图 1 左下角), 有的则表现为贫 Mg (见图 1 右下角), 也证实这一现象的存在.

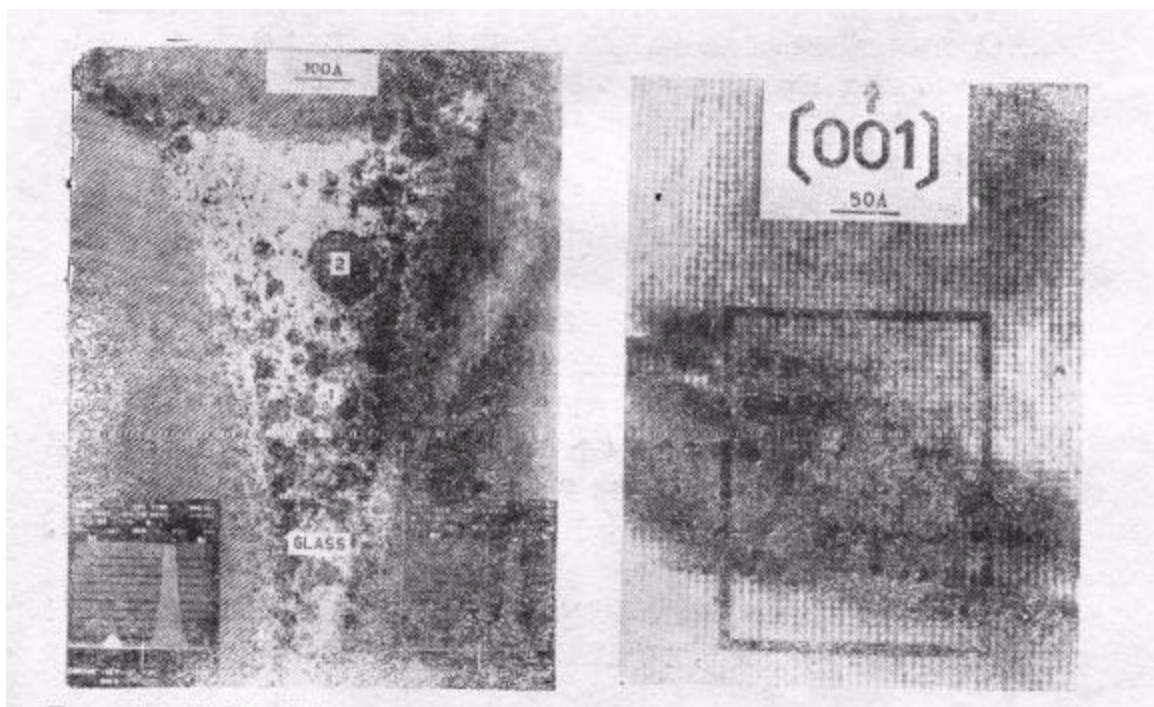


图 1  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶界的高分辨像显示了三晶粒晶界及晶粒之间存在玻璃相 G, 在玻璃相中存在分相 1 和 2, 其化学成份示于图左右角(左角含 Mg, 右角不含 Mg)

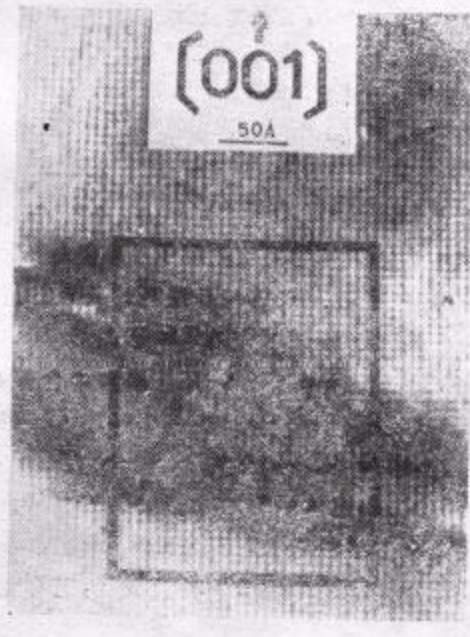


图 2  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  在  $[100]$  方向上的晶格像  
照片显示存在结构缺陷

#### 2. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒

沿  $[100]$  方向观察  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒时, 时常发现如图 2 所显示的情形. 这是一个结构缺陷区, 由黑框框出. 用光学黑度计对该区扫描, 发现该缺陷区  $(100)$  晶面间距波动偏离正常值  $6.77 \text{ \AA}$  达 20%. 图 3 是根据图 2 的高分辨电子显微像构筑的缺陷区原子排列的结构模型, S 区是图 1 相应区域的放大像, 指出: 晶胞形变所造成的应力可能是产生结构缺

陷的根源。

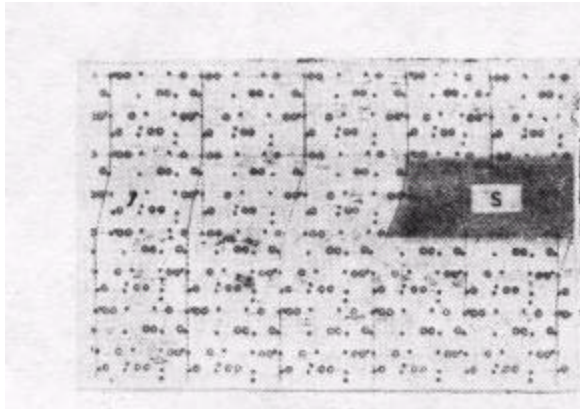


图3 图2照片圆圈部分所示区域的结构模型  
示出由于晶胞变形所引起的应力区 S; ○为Si; ●为N

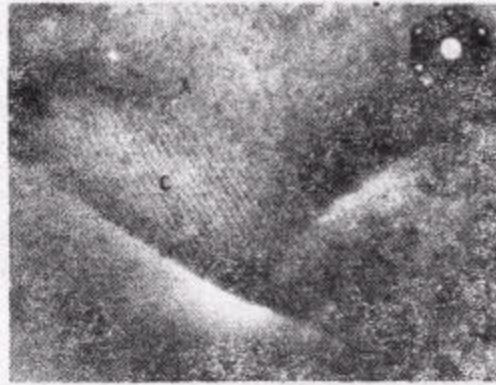


图4  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的晶格像  
照片显示正常结构区A和缺陷结构区B和C

图4为沿[001]方向拍摄的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒晶格像照片。照片显示结构正常区A和结构异常区B和C。A区(100)晶面间距具有标准值  $6.77 \text{ \AA}$ 。然而B区和C区却呈现不同的情形,我们可以看到这里有远大于  $6.77 \text{ \AA}$  晶面间距出现,这是在原周期基础上“调制”的超结构现象,是  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  显微结构研究中第一次观察到的缺陷类型。我们将在别处详细说明这类缺陷。

### 3. $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的电子辐射损伤

$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒存在着电子辐射损伤现象。图5和图6分别为200keV电子束辐照开始和3min之后样品同一区域的晶格像照片。在电子束辐照之初,小晶粒B清楚地可见(图5)。经3min电子束的辐射作用,小晶粒B变成非晶态,晶格条纹消失了(图6)。这种对电子束敏感的现象,在  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒中从未观察到。这表明,与  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相比, $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  结构的稳定性要差。

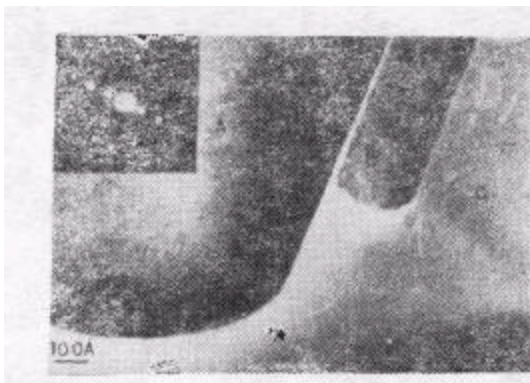


图5  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶格像 照片显示晶粒A和B  
以及它们之间的玻璃相C

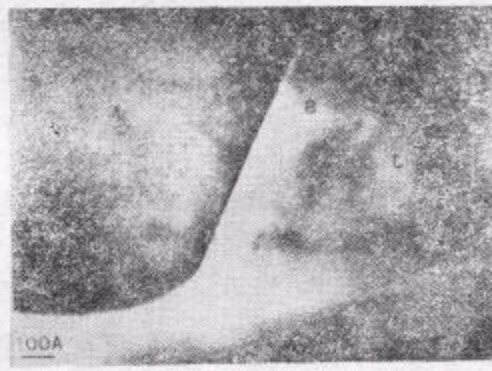


图6  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶格像 与图5是同样晶粒但多曝  
光3min,显示电子辐射损伤使晶粒B成为非晶态

#### 四、结 论

1. 与  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  相比,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶胞易于在应力作用下产生变形. 这由(100)晶面间距的波动得到反映. 如果晶胞体积是一个常数, 那么在微区应力作用下, 晶胞参数  $c$  可能缩短或伸长, 从而沿 Si—N 层产生应力 (Si—N 层垂直于  $c$  轴). 这就是图 2 所显示的情形. 这些应力形成的应变区在受力时可能成为材料破坏的出发点.

2.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶胞易于变形还可从引入金属离子得到证明.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶胞中不能引入任何金属离子. 而  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶胞却可引入  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  等金属离子, 更有趣的是当引入这些离子时, 晶胞的结构和对称性不变, 只是晶胞体积变大. 例如, 目前已合成  $\text{Ca}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{N}_4$  等一系列化合物. 其中  $y$  值目前可达 0.46. 计算表明,  $\text{Ca}^{2+}$  引入后晶胞增大的体积等于 0.46 Ca 所占的体积. 有趣的是  $\text{Ca}^{2+}$  引入使晶胞变大, 并不是等轴的, 在  $c$  方向上比  $a$  方向上有更大增加. 也就是说 Si—N 层间可以产生更多的形变, 这与图 2 所观察的情形出自同一本性.

3.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶胞易于变化可能与辐射损伤有关系. 我们进行过大量的观察, 但没有发现  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  存在辐射损伤的现象.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒存在电子辐射损伤, 可能是由于: 在形变所造成的应力区附近, Si—N 共价键在强电子束作用下断裂. 当电子辐射继续增加时, 部分断裂的 Si—N 四面体将产生旋转, 从而使正常的 Si—N 四面体取向变得混乱, 造成局部区域结构的无序化.

由上分析,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶胞易于变形很可能是其强度不如  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  高的一个原因.

#### 参 考 文 献

- [1] K. Hiraga, K. Tsuno, *Philosophical Magazine*, **A47** (4) (1983), 483.
- [2] D. R. Clarke and G. Thomas, *J. Amer. Cer. Soc.*, **60** (1977), 491.
- [3] L. K. V. Lou, *J. Amer. Cer. Soc.*, **61** (1978), 392.

## LATTICE DEFECTS IN $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ STUDIED BY HREM

WEN SHU-LIN FENG JING-WEI

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The structure defects were observed by HREM in  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , which was made by hot-pressing method with MgO and LiF as the additives. The observations indicate that the phenomenon of phase separation occurred in the grain boundaries of three grains junction, showing inhomogeneous chemical composition in glassy phase of grain boundaries. In the grains, the stress areas caused by lattice distortion and displacement of (100) planes were found. The distortions of the lattices are so serious in some regions that the hexagonal symmetry in the unit-cell gets lost. The distortion of the lattices could be measured by the deviation of the spacings of (100) planes from the normal value, 6.771 Å. With HREM we have found electron radiation damage of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains at lattice level caused probably by the distortion of the unit-cells of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . As compared with  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  is less stable thermodynamically. According to our observations of both  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  made by hot-pressing method, the defects of the structure in  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  are much more than that in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . This indicates that the phenomenon probably arises from easier distortion of the  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  lattices than that in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .