

低温条件下单晶氮化铝纳米线生长机理的研究*

吕惠民¹⁾²⁾ 陈光德¹⁾ 颜国君¹⁾ 耶红刚¹⁾

1) 西安交通大学应用物理系, 西安 710049)

2) 西安理工大学应用物理系, 西安 710048)

(2006 年 8 月 8 日收到, 2006 年 9 月 19 日收到修改稿)

在 25 mL 的不锈钢反应釜中, 利用无水三氯化铝与叠氮化钠在无溶剂的条件下直接反应, 成功地合成了单晶氮化铝纳米线, 反应温度为 450°C, 有效反应时间为 24 h. 高分辨率透射电子显微镜测试结果显示, 纳米线多为长直线状外貌特征, 直径在 40—60 nm 范围内, 最大长度可达几个微米. 高分辨率电子衍射和 X 射线衍射结果都表明, 多数纳米线为六方结构, 也有少量呈现面心立方结构. 同时, 提出了长直线状六方和面心立方单晶氮化铝纳米线的生长机理的假设, 并对六方单晶氮化铝纳米线生长方向的人工控制也进行了讨论.

关键词: 六方单晶氮化铝, 纳米线, X 射线衍射, 透射电子显微镜

PACC: 6140M, 6470, 8160C

1. 引 言

AlN 作为 III 族氮化物之一, 属于直接带隙结构, 带隙宽 ($E_g = 6.4 \text{ eV}$)^[1, 2], 近似于绝缘体; 高的电阻率 ($> 10^{11} \Omega$), 低的介电常数 (8.6) 等性能使得 AlN 非常适合于做电子基底材料和集成电路的封装材料^[3]. 在电子器件的应用方面, 由于大功率电子器件的集成化和微型化, 使得电子器件单位面积产生的热量极大地增加, 大功率电子器件的散热问题就越来越突出, 寻找具有优越性能的导热材料就非常重要. AlN 材料在这方面的应用具有特殊的优越性, 其非常高的导热率 ($320 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[4], 是 Al_2O_3 的导热系数的 3 倍, 是目前已知的陶瓷材料中最高的, 低的热膨胀系数 ($4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[4], 能够很好地解决基底与半导体材料的热匹配问题; AlN 与 GaN, InN 组成的三元系, 其禁带宽度从 0.7 eV 到 6.2 eV 之间可调, 使其适用于做从红外到紫外光的发光器件和探测器件, 也可以用于压力传感器、热辐射探测器、场效应管^[5, 6]和化学反应的催化剂等^[7]. 而其优良的光学和声学性能, 可使其用于表面声波器件中, 因此对其光学性质的研究也成为近年来研究的一个热点.

AlN 的制备方法, 目前最普遍使用的是离子束

蒸发^[7]和直流电弧等离子体法等. 这些方法均是在极端的条件下迫使铝分离出来与氨气或氮气发生反应^[8]. 另外一种合成方法是在高温 ($> 1600^\circ\text{C}$) 和 N_2 或 NH_3 气氛下, 使碳氢化合物分解出的 C 和 Al_2O_3 发生置换反应, 经过几个小时的时间生成 AlN ^[9]. 在高压 ($> 10^5 \text{ kPa}$), 高温 ($> 1900^\circ\text{C}$) 条件下, 利用 Al 粉末与原子态 N 或 NaN_3 反应也能合成出 AlN ^[10]. 但以上方法实验设备昂贵, 实验条件要求十分苛刻 (压力 $> 10^5 \text{ kPa}$, 温度 $> 1600^\circ\text{C}$), 在一般的实验室是难以实现的.

本文在 25 mL 的不锈钢反应釜中, 利用无水三氯化铝与叠氮化钠在无溶剂和催化剂的条件下直接反应, 在 450°C 的低温条件下成功地合成了六方单晶氮化铝 (h-AlN) 纳米线, 同时发现有四棱柱状长直面心立方单晶氮化铝纳米线, 并且较好的实现了纳米线生长方向的人为控制.

2. 实 验

实验在自制 25 mL 小型不锈钢反应釜中进行. 具体实验步骤如下: 1) 利用丙酮或酒精清洗反应釜, 去除反应釜表面的有机物, 再用去离子水反复冲洗后, 将反应釜放入干燥箱中, 在高纯 N_2 气氛下干燥 20 min, 充分除去反应釜 (尤其是反应室) 表面的残

* 国家自然科学基金 (批准号: 10474078) 和陕西省教育厅科学基金资助的课题.

留丙酮或酒精分子和水分子.2)在隔离空气的干燥条件下,将无水 AlCl_3 (1.4 g, 10 mmol) 和 NaN_3 (2 g, 30 mmol) 装入反应釜,并利用除氧剂 (FeSO_2) 除氧 20 min 后封装反应釜,在确保密封可靠后,将反应釜移入气氛烧结炉中加热.3)调节温度控制器,使炉温在 1 h 内升温至 450°C ,并保持炉温 450°C 24 h 后取出反应釜,随后使其在空气中自然冷却至室温.4)打开反应釜,取出样品,利用去离子水冲洗反应物、滤去反应中的副产品 NaCl 等杂质,随后在 50°C — 60°C 的条件下自然干燥,即可得到灰白色 AlN 粉末.

3. 结果与讨论

3.1. AlN 纳米线的形态与结构

将少许样品放入无水乙醇中,经过超声波分散后,被安放在铜制筛网上,通过高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) (JEOL, JEM-3010) 观测得到了样品的微观形态全貌,如图 1 所示.产品多数呈现表面比较光滑的长直形、圆柱状外貌特征,粗细比较均匀,直径大约在 $40\text{--}60\text{ nm}$,长度多数在几个微米以上.这种直径基本一致的长直线状物大约占产品总量的 $70\%\text{--}80\%$ (各次实验中的比例有一定的差异).其

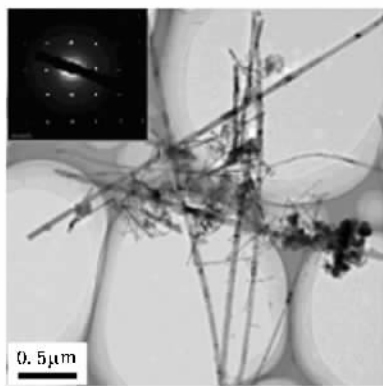


图 1 是利用高分辨电子显微镜 (HRTEM) 得到的六方单晶氮化铝 (h-AlN) 纳米线的形态全貌 (插图:为纳米线的选择区域电子衍射花样,表明此纳米线为六方单晶结构)

余的大约 $20\%\text{--}30\%$ 是一些除了呈现半透明状、尺寸大约在 $40\text{--}60\text{ nm}$ 范围内的纳米颗粒和一些宽度大约为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、厚度很薄的、很长的卷曲形带状物外,其他则是由尺寸更小的颗粒形成的雾状团聚物.同时,也观察到极个别弯曲的线状物,它们有的表面比较光滑,有的表面比较粗糙.这些弯曲的线状物很

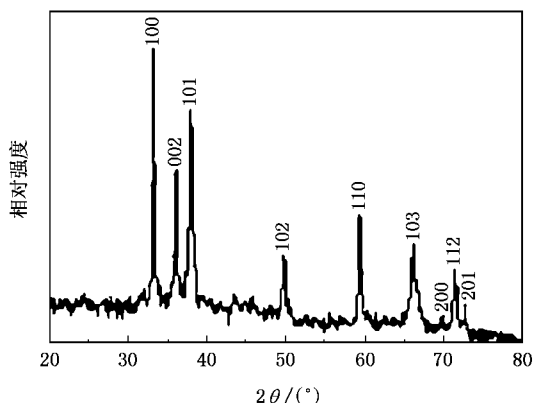


图 2 氮化铝纳米线的 X 射线衍射 (XRD) 图样 (被标定的衍射峰表明灰白色产品为六方结构 ($a = 3.109\text{ }\text{\AA}$, $c = 9.979\text{ }\text{\AA}$) 氮化铝材料)

可能是六方结构与面心立方结构的混合体,由于两种结构的晶格常数不同,在内应力的作用下发生了弯曲.其表面的附着物很可能是由于六方结构与面心立方结构化学键配对时形成的悬空键吸附了小尺寸纳米晶粒所致.图 1 中的插图是纳米线选择区域的电子衍射花纹,此衍射花纹表明这些长直线状物为单晶结构.通过对得到的一些电子衍射图像分析可知,其中的绝大多数长直线状物是沿着 $[1000]$ 方向生长.图 2 是对该灰白色样品进行 XRD (JEOL, XRD-7000S, $\text{Cu}: 1.5405620\text{ }\text{\AA}$) 测试得到的结果.利用 X 射线衍射仪中的不同晶体的标准图样 (AlN : No. 65-0831) 对比标定可知,此样品为六方结构氮化铝,晶格常数为 $a = 3.109\text{ }\text{\AA}$, $c = 4.979\text{ }\text{\AA}$.

在对另一个样品进行 HRTEM 测试时发现除了含有大量与上述样品中形状、尺寸等类似的纳米线外,还有个别四棱状长直形氮化铝纳米线,这在以往的实验未曾见到的,在现有的 III-V 族氮化物报道^[11-14]中也很少见.其截面矩形边长大约为 200 nm (如图 3 所示),在其表面上除局部生长 (或吸附) 了纳米晶粒外,大部分表面比较光滑.对此灰白色样品进行 XRD (JEOL, XRD-7000S, $\text{Cu}: 1.5405620\text{ }\text{\AA}$) 测试结果如图 4 所示.与图 2 的测试结果比较可知,除了与前一个样品具有相同的衍射峰外,增加了 111 , 200 , 220 , 311 等几个衍射峰,利用 X 射线衍射仪中的不同晶体的标准谱 (AlN : No. 46-1200) 对比标定可知,此样品为面心立方结构氮化铝,晶格常数为 $a = 4.045\text{ }\text{\AA}$.

3.2. 单晶 AlN 的形成

我们生长 h-AlN 纳米线的技术路线是基于

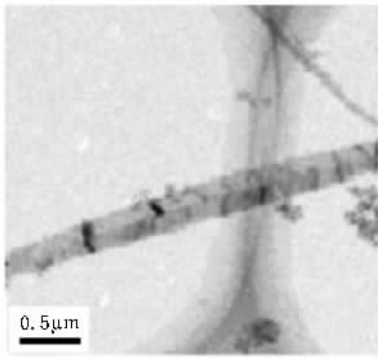


图3 高分辨电子显微镜(HRTEM)得到的第二个样品中的面心立方单晶氮化铝纳米线的形态全貌

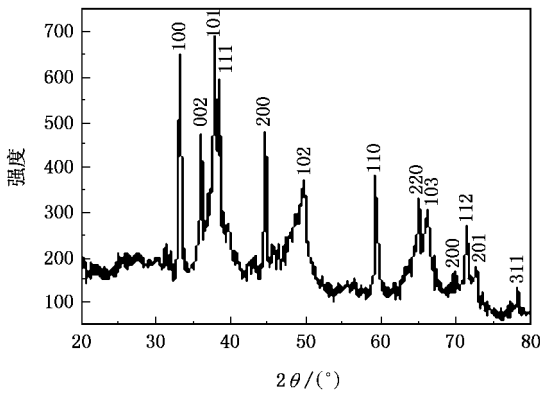
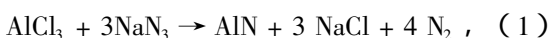


图4 第二个样品的X射线衍射(XRD)图样(图中除了h-AlN的衍射峰外,其中111,200,220,311等为面心立方AlN($a=4.045\text{Å}$)的衍射峰)

AlCl_3 与 NaN_3 发生复分解反应的原理,即按照“分解—再合成”的化学反应模式进行.由于反应室温度被控制在 450°C ,此温度已远高于 AlCl_3 的升华温度 (177.8°C) 和 NaN_3 的化学分解温度 (330°C)^[15,16],而低于 NaCl 的熔点 (801°C)^[17],又因为 AlN 和 NaCl 的结合能分别高于 AlCl_3 和 NaN_3 ,所以前者较后者稳定,反应过程一定是向着生成前者的方向进行,因此,此技术路线是完全可行的.其综合反应式如下:



而 NaCl 在 450°C 时相对稳定,不再参与化学反应,在降温过程中结晶为微小的晶粒存在于反应物中,作为化学反应的副产品将在产品的处理中被过滤掉.

3.3. 单晶 AlN 纳米线的生长机理

关于 h-AlN 的生长,到目前为止有气-固(VS)、液-固(LS)、气-液-固(VLS)^[13]等几种机理假设.我们

认为可能是 VS 生长机理,这是因为当反应室温度达到 NaN_3 的分解温度 (330°C) 时,游离态的中性 N 原子和 Na 已经产生,反应就开始了.当反应室温度达到设定温度 450°C 时,在一定的时间内方程(1)的反应应该结束,生成的 AlN 和 NaCl 极可能以分子或分子团的形式弥漫在由 N_2 和 N 形成的高压气氛中,形成过饱和气体.在这种过饱和气体中,由于 AlCl_3 和 NaN_3 的分解,大量带电粒子的存在为 NaN_3 晶体的形成提供了足够多的凝结核,为 AlN 晶核的形成创造了必备的条件.

以 α, β, γ 分别表示固相、气相和固体表面相;以 S, F, μ 分别表示熵、自由能和化学势; P, V, T, n 分别表示压力、体积、温度和摩尔数;用 σ 和 A 分别表示 AlN 纳米颗粒表面张力系数和表面积.由热力学知识可知,在热力学系统中温度恒定 (450°C) 的条件下,系统内部无论发生如何的扰动,其总摩尔数和总体积保持不变,则有

$$\begin{aligned} \delta n^\alpha + \delta n^\beta &= 0, \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

在扰动中,三相自由能的变化应该满足以下关系:

$$\begin{aligned} \delta F^\alpha &= -P^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha, \\ \delta F^\beta &= -P^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta, \\ \delta F^\gamma &= \sigma \delta A. \end{aligned} \quad (3)$$

我们将形成的 AlN 晶核近似为半径为 r 的微球,则整个系统的自由能(三相自由能之和)的变化为

$$\delta F = -\left(P^\alpha - P^\beta - \frac{2\sigma}{r}\right) \delta V^\alpha + (\mu^\alpha - \mu^\beta) \delta n^\alpha. \quad (4)$$

由于温度和总体积恒定,由自由能判据得

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{r}, \mu^\alpha = \mu^\beta. \quad (5)$$

由于晶核的表面是曲面,在固气两相平衡时过饱和气体的压力为 P' .由(5)式知此时晶核与周围气体相变平衡条件为

$$\mu^\alpha\left(P' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu^\beta(P', T). \quad (6)$$

当晶核形成时,系统的压力将发生改变,但固体的性质改变很小,可以将固体的化学势按压力展开,只取线性项而得

$$\begin{aligned} \mu^\alpha\left(P' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) &= \mu^\alpha(P, T) + \left(P' - P + \frac{2\sigma}{r}\right) \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} \\ &= \mu^\alpha(P, T) + \left(P' - P + \frac{2\sigma}{r}\right) v^\alpha. \end{aligned} \quad (7)$$

如果将气体近似为理想气体,则气体的化学势为

$$\mu^{\beta}(P', T) = \mu^{\beta}(P, T) + RT \ln \frac{P'}{P}. \quad (8)$$

将(7)(8)两式代入(6)式,并考虑到实际中 $P' - P \ll \frac{2\sigma}{r}$, 则可以得到与高压气体达到平衡时晶核的临界半径为

$$r_c = \frac{2\sigma v^{\alpha}}{RT \ln \frac{P'}{P}}. \quad (9)$$

由(7)式可以看出,对于 $r < r_c$ 晶核,固相的化学势大于气相化学势,因而晶核将气化而消失;对于 $r > r_c$ 晶核,固相的化学势小于气相化学势,因而已经形成的晶核将继续凝结而不断长大.但晶核与一般物质不同,它有严格的晶向,按照晶体生长的择优性原理及结合能越大物质越稳定的原则,在今后大约 20 h 的恒温时间内,过饱和气体中的 AlN 分子沿着晶核的密排方向(即 [1000] 方向)生长的概率最大,这与实验测试的结果相一致.因此,过饱和气体中的 AlN 分子逐渐在附近的晶核上沉积,最终生长成为 AlN 纳米线.如果形成的 AlN 晶核是六方结构,生长成的则为六方结构纳米线;如果形成的 AlN 晶核是面心立方结构,生长成的则为面心立方结构纳米线.但由于晶核(六方/面心立方结构)的晶向和方

位是随机的,因此,生长而成的 AlN 纳米线的方位也是随机的,从而形成图 1 照片中方位随机的纳米线.

同时,在晶体的生长过程中,由于晶体物质的增加,气相的压力“减小”,似乎抑制生长过程的进行.实际上,由于 AlN 晶体的结合能很大,因此在晶体生长过程中,又有大量的热量放出,在加上炉子的恒温条件,又会使得晶体物质周围的饱和气体压力加大,使得固气两相的相变平衡得以维持,这也是 AlN 纳米线生长的动力学基础.

4. 结 论

综上所述,在较低的温度和十分廉价的设备条件下,利用无水三氯化铝与叠氮化钠在无溶剂的条件下直接反应,成功地合成出了六方单晶氮化铝纳米线,反应温度为 450℃,有效反应时间为 24 h.这是继 2004 年 Wu 等人^[17]在类似条件下生长出纳米晶须之后首次报道六方结构和面心立方结构单晶氮化铝(h-AlN)纳米线的成功合成.更有意义的是利用衬底技术可以人为地控制 AlN 纳米线的生长方向.同时,本文提出了 AlN 纳米线的生长的雪花式形成机理的假设,为下一步纳米线、纳米管的生长研究奠定了理论与实验上的基础.

- [1] Goldberg, Y. In properties of Advanced Semiconducting Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe; Levinshstein, M. E., Rumyantsev, S. L., Sur, M. S., Eds. John Wiley & Sons: New York, 2001; 31—47
- [2] Zhang J F, Wang C, Zhang J C, Hao Y 2006 *Chinese Physics*. **15** 1060
- [3] Zhu Q, Jiang W H, Yatsui K 2006 *J. Appl. Phys.* **86** 5279
- [4] Kitagawa H, Shibutani Y, Ogata S 1995 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **3** 521
- [5] Fuflyigin V, Salley E, Osinsky A, Norris P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3075
- [6] Djuricic A B, Bundaleski N K, Li E H 2001 *Semicond. Sci. Technol.* **16** 91
- [7] Yu M, Hao X, Cui D, Wang Q, Xu X, Jiang M 2003 *Nanotechnology* **14** 29
- [8] Li H D, Zou G T, Wang H, Yang H B, Li D M, Li M H, Yu S, Wu Y, Meng Z F 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 8692
- [9] Contursi L, Bezzi G, Beghelli G (TEMAV S. P. A.) 1992 Venice

Porto Marghera EP0481563

- [10] Munir Z A, Holt J B 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 710
- [11] Luo S D, Zhou W Y, Wang W X, Zhang Z X et al 2005 *Applied Physics Letters*, **87** 063109
- [12] Sardar K, Deepak F L, Govindaraj A, Seikh M M, Rao C N R 2005 *Small* **1** 91
- [13] Fang K, Gao S M, Qiu H L, Cao C B, Zhu H S 2005 *Acta Physica Sinica* **54** 2267
- [14] Liu N X, Wang H B, Liu J P, Niu N H, Han J, Shen G D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1424 (in Chinese) [刘乃鑫、王怀兵、刘建平、牛南辉、韩军、沈光地 2006 物理学报 **55** 1424]
- [15] Dean J A (Ed.) 1985 *Lange's Handbook of Chemistry*, 13 ed. (Mc Graw-Hill, New York)
- [16] Secco E A 1962 *Can. J. Chem.* **40** 2191
- [17] Wu C Z, Yang Q, Huang C et al 2004 *Journal of Solid State Chemistry* **177** 3522

The growth mechanism of monocrystal aluminum nitride nanowires at low temperature^{*}

Lü Hui-Min^{1,2)} Chen Guang-De¹⁾ Yan Guo-Jun¹⁾ Ye Hong-Gang¹⁾

¹⁾ *Department of Applied Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

²⁾ *Department of Applied Physics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China*

(Received 8 August 2006 ; revised manuscript received 19 September 2006)

Abstract

In a stainless steel autoclave of 25ml capacity, pure hexagonal aluminum nitride (h-AlN) nanowire has been successfully synthesized by direct reaction of AlCl_3 with NaN_3 in non-solvent system at low temperature. The obtained grayish-white powder is characterized by high-resolution transmission electron microscopy, which shows that the grayish-white products consist of long straight-wires with diameter from 40nm to 60nm and the longest ones were up to several micrometers. The electron diffraction and XRD analysis indicate that the AlN nanowire has hexagonal/cubic monocrystal structure. A possible growth mechanism for h-AlN nanowire is discussed.

Keywords : h-AlN, nanowire, XRD, TEM

PACC : 6140M, 6470, 8160C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474078) and the Natural Science Found of Education Bureau of Shaanxi Province, China.