

$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线的制备与表征^{*}

李志杰^{1,2)} 潘学铃³⁾ 孙维民²⁾ 曲家惠¹⁾ 王 福¹⁾

¹⁾ 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

²⁾ 沈阳工业大学理学院, 沈阳 110023)

³⁾ 辽宁大学物理系, 沈阳 110036)

(2003 年 10 月 15 日收到, 2004 年 5 月 20 日收到修改稿)

在 $\text{H}_2 + \text{Ar}$ 混合气氛中加入少许 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 气氛, 采用直流电弧等离子体法制备了 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线. 用 XRD, SEM, TEM, HRTEM 测定了纳米线的成分、形貌特征、显微结构等. $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线直径分布为 25—110 nm, 长度达 5.5 μm . $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线是尖晶石结构. 另外, 对 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线的生长机理进行了研究.

关键词: 纳米线, 等离子体, 纳米结构陶瓷, 尖晶石结构

PACC: 8120E, 6146

1. 引言

在现代陶瓷中, 纳米结构陶瓷的兴起, 标志着对结构陶瓷的研究与开发已进入介于宏观和原子之间的纳米层次, 开拓了结构陶瓷的超塑性和低温烧结等新的性能与工艺途径, 为结构陶瓷在纳米量级的原料合成、制备、组成、结构、性能和使用功效等方面丰富了其科学内涵. 其中纤维增强陶瓷基复合材料因其在高温下具有高强度、高韧性、抗腐蚀性好和低密度等优点, 被认为是目前最有发展前景的高温结构材料之一^[1]. 结构陶瓷氮氧化铝($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$)具有优良的光学性能及介电性能等, 因而受到各国科技人员的广泛关注^[2-4]. 自从 1991 年 Iijima^[5]发现纳米碳管以来, 一维结构纳米材料(如纳米管、纳米线)成为当前纳米材料中的一大研究热点. 因其在光学、电学、力学、催化等方面的独特性能, 以及从显微镜的探针到纳米电子器件的应用前景, 引起了人们的极大关注^[6]. 最近, 对硅、锗、氮化铝纳米线等的制作及性能进行了研究^[7-9]. 它们在电子材料、光学材料及功能复合材料等方面有广阔的潜在应用前景.

本文在氢氩混合气氛中加入少量 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 气氛下, 采用直流电弧等离子体法制备了 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线. 对其制备技术、形貌特征和晶体结构进行了研

究. 探讨了 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线的生成机理, 为复合纳米材料的研制提供了先决条件.

2. 实 验

本实验在氢氩混合气氛中加入少量 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 气氛下, 采用直流电弧等离子体法制取 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线. 该方法属于气相化学反应法, 即通过化学反应生成所需要的化合物, 在气体中快速冷凝, 从而制备各类纳米材料. 所用实验设备如图 1. 阴极是直径为 2.5 mm 的钨丝, 阳极是金属铜, 待加工的金属铝放在阳极上. 工作室抽成 133×10^{-3} Pa 真空. 用氩气冲洗两次, 再充入氢氩混合气体后, 加入少量 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 气氛, 其压强比 $P_{\text{Ar}} : P_{\text{H}_2} = 1:1$, 总压强为 1.013×10^5 Pa, 流量为 3 L/s, 电弧电流 100 A, 工作 2h, 停后放置 0.5h, 再抽真空, 用 3×10^3 Pa 的氧气钝化 2h, 取下阴极堆集物.

结构分析在 DB3200 型号 x 射线衍射仪上进行, 采用铜靶的 λ_{Cu} 辐射, 工作电压 36 kV, 镍滤波片. 形貌观察在 JSM6301F 扫描电镜观察, 用 EDS 谱线确定了阴极堆集物的组成元素. 用 JEOL 2010 型透射电镜照片分析了其形貌. 电子衍射花样确定了纳米线为 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线和晶体结构.

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号 2003AA331080)资助的课题.

[†] E-mail: LZJ5955@hotmail.com; 电话 024-25691521

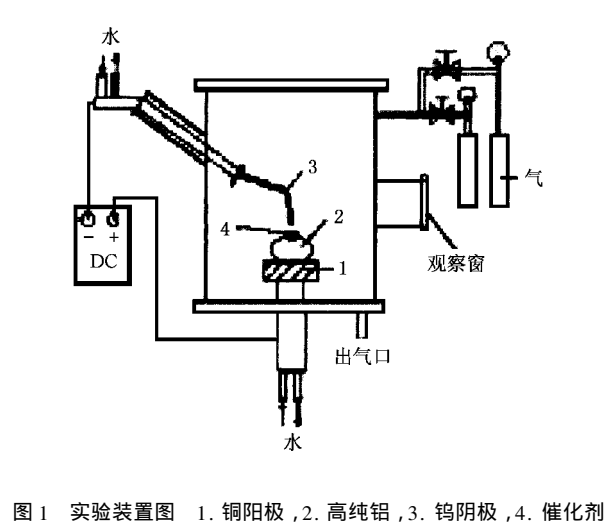


图1 实验装置图 1. 铜阳极, 2. 高纯铝, 3. 钨阴极, 4. 催化剂

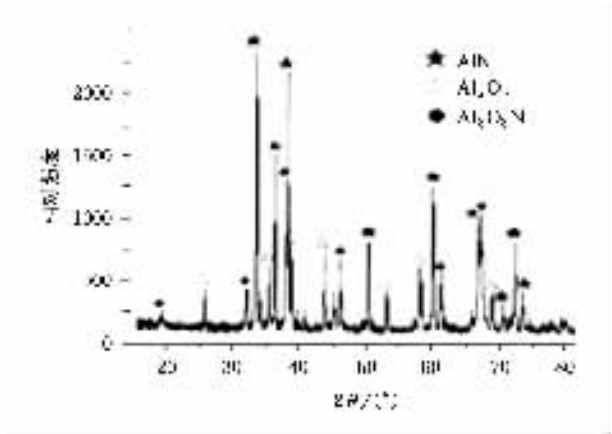


图2 堆集物的x射线衍射图谱

3. 实验结果和讨论

3.1. 实验结果和特征分析

在制备 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线时,电弧不稳定,熔池起
泡和飞溅较严重.生成量的大小与所加的催化剂有
关和随氢气浓度提高而增大.图2是XRD的衍射
谱,经分析阴极的堆集物是由AlN、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 三
相组成.表明纳米线至少有AlN、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 三
种相中一种.经后面测试分析发现制备 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线
的反应方程式^[10]为

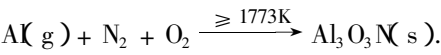


图3是 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线扫描电镜照片,其直径分布在
25—110nm,长度达5.5 μm .它们的直径分布较宽,是
因为在制备金属纳米线的过程中,电弧不稳定,等离
子体本身不能集束因而是导致 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线直径

分布较宽的主要原因.要使纳米线直径分布较窄就
必须要有稳定的弧.

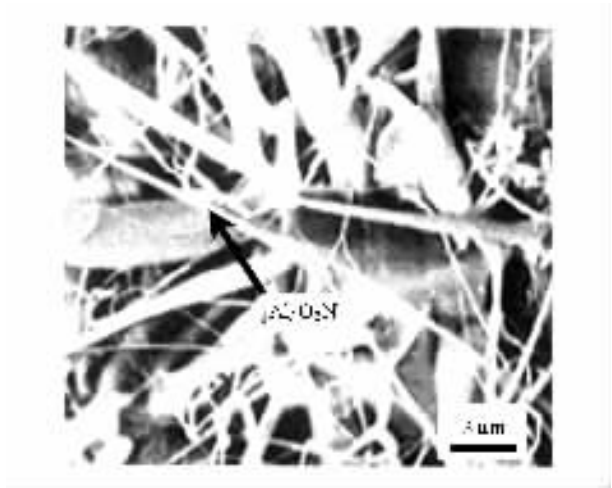


图3 纳米线的SEM照片

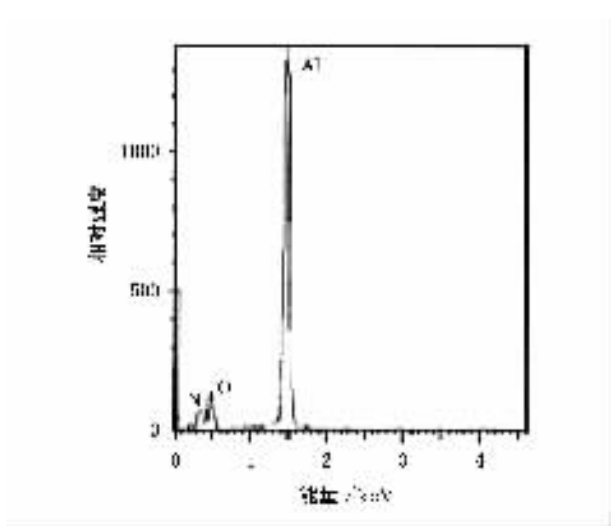


图4 堆集物的能谱曲线

图4扫描电镜的能谱曲线对应图3中箭头所指
处,三个峰处的能量分别为:0.39keV、0.52keV、
1.49keV.在特征x射线的波长和能量表中查得与之
相近的值分别为:氮(N):0.392 keV、氧(O):0.525
keV、铝(Al):1.487 keV、1.557 keV.可知堆集物含有
Al、O、N三种元素.

在图3中清楚地显示了用电弧等离子体制备的
纳米线的形貌特征.图中箭头指向的纳米线直径比
较小,为45 nm、直径均匀、弯曲、长径比超过100.纳
米线弯曲是因为在生长过程中,电弧不稳定引起气
体流动方向的改变而导致的.大部分纳米线的直径
均匀,但有的突起较多,排列没有一定规律,彼此间
互相交错形成网状结构.

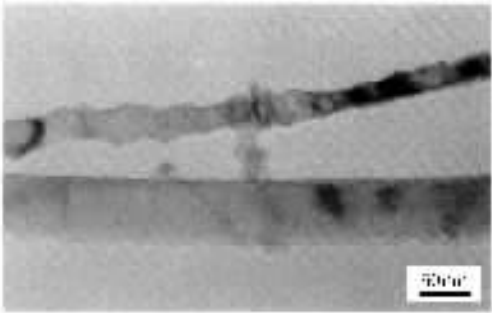


图 5 纳米线和纳米链的 TEM 照片

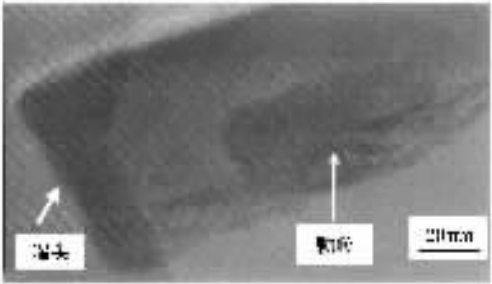


图 6 纳米线顶端的 HRTEM 透射电镜照片

图 5 是透射电镜照片 ,它显示了上面纳米线的直径为 35nm ,纳米线的表面比较粗糙 .下面纳米线的直径为 75nm ,表面比较光滑 .在两根纳米线相距最近的地方长出一根连接两根纳米线的“ 纳米链 ” ,其长为 50nm ,直径为 25nm .

图 6 为纳米线顶端部位的透射电镜照片 ,纳米线直径为 75nm .图中箭头所指的区域为纳米颗粒 .是纳米线生长过程中纳米颗粒与纳米线碰撞而被吸附在表面上的 .图中纳米线的端部的截面是凹的 .端部头虽然不是凸的 ,但仍能适用纳米团簇催化法制备纳米线的方案 .因为当 AlN 和 Al_2O_3 纳米颗粒聚在阴极上后 ,以自身的颗粒液滴为基底可以生长成纳米线或通过液核间的碰撞聚合长大而偏析 ,生成纳米线 .当电弧停时温度下降 ,纳米团簇成为纳米线的一部分 ,球形液滴形成柱状纳米线的端头 ,因而端头截面是凹的 .

图 7 是图 6 中 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线的高分辨透射电镜照片和对应的选区电子衍射图 , $R_{01} = 12.7\text{mm}$, $R_{04} = 10.8\text{mm}$, $\angle 103 = 40^\circ$. 利用矢量计算法则得点 3 对应 $(3 - 1 - 1) \cdot \frac{1}{3} A$ 相应的倒格矢为 0.157nm , 0.24nm , 0.105nm . 电子衍射对应尖晶石结构 ,根据高分辨透射电镜照片中的原子面间距得晶体的晶格

常数为 0.791nm ,确定该纳米线为 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线 ,晶体属于空间群中的 $Fd3m$.

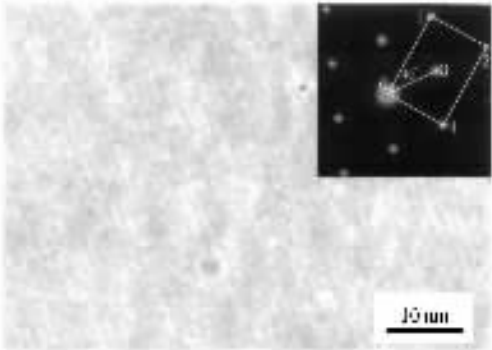


图 7 高分辨和对应的选区电子衍射图

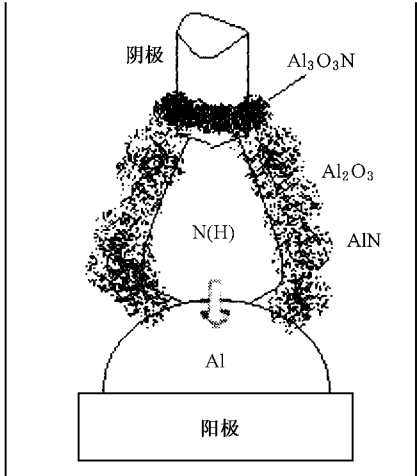


图 8 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线生成示意图

3.2. $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线生成机理

本文制备的 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线是基于 V-L-S 生长机理的一种方法 . N_2 , O_2 在直流电弧中电离后^[11]与 Al 纳米粒子反应生成 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线 ,基本反应方程式为 $\text{Al(g)} + \text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\geq 1773\text{K}} \text{Al}_3\text{O}_3\text{N(s)}$. 铝蒸气被氧化和氮化生成 AlN 和 Al_2O_3 后 ,处于分子状态 ,在弧周围的冷气中凝聚成 AlN 和 Al_2O_3 纳米团簇 ,即在弧周围看到的烟状 .这些纳米团簇在弧周围上升 ,其形状如扫帚形 .当 AlN 和 Al_2O_3 纳米团簇沉积到阴极上时 , AlN 和 Al_2O_3 纳米团簇在阴极上以自身的液滴为基底 ,在不断的吸附和偏析过程中 ,生长成 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线 ,当弧停时温度下降 ,纳米团簇液滴成为纳米线的一部分 ,因而端头的截面是凹的 .见

图 8 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 生成示意图. 在 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线生成过程中, 核长大主要靠吸收气相的分子, 故生成的纳米线直径小且分布均匀. 在图 3 中, 大部分纳米线有弯曲的现象. 其中弯曲是由于在纳米线的生长过程中, 电弧的不稳定引起的气体流动方向的改变, 从而引起压力场的方向改变而导致各方向的生长速率不同而产生的.

4. 结 论

在氢氩混合气氛中加入少量 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 气氛下, 制备了尖晶石结构的 $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线. 其直径分布在 25—110 nm, 长度达 5.5 μm , 长径比超过 100. 有弯曲、分叉、表面粗糙等现象. $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ 纳米线的生长机理基于自身为催化剂的 V-L-S 生长机理.

- [1] Zhang C G, Hao Y K 2001 *The Ceramic Composite Material—principle, technology, property and design* (The Press of National Defence University of Science Technology) 78 (in Chinese) [张长瑞、郝元恺 2001 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计 (国防科技大学出版社) 第 78 页]
- [2] Yamaguchi G and Yanagida H 1959 *Chem. Soc. Jap. Bull.* **32** 1264
- [3] McCauley J W and Corbin N D 1979 *J. Am. Ceram. Soc.* **62** 476
- [4] Corbin N D 1989 *J. Eur. Ceram. Soc.* **5** 143
- [5] Iijima S 1991 *Nature* **356** 56
- [6] Zhang D B, Qi L M and Ma J M 2001 *The Thesis Collection of*

National Second Meeting of Nanomaterials and Technical Applications A55 (in Chinese) [张东柏、齐利民、马季铭 2001 全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集 A55]

- [7] Gu G *et al* 2001 *J. App. Phys.* **90** 5747
- [8] Zhang Z 2001 *Chin. Phys.* **10** 111
- [9] Xing Y J, Yu D P, Xi Z H and Xue Z Q 2002 *Chin. Phys.* **11** 1047
- [10] Wang X D and Li W C 2001 *China Metals Transaction* **11** 59 (in Chinese) [王习东、李文超 2001 中国有色金属学报 **11** 59]
- [11] Zhang L Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 920 (in Chinese) [张连珠 2003 物理学报 **52** 920]

Production and character of $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ nanowires^{*}

Li Zhi-Jie^{1,2†} Pan Xue-Ling³⁾ Sun Wei-Min²⁾ Qu Jia-Hui¹⁾ Wang Fu¹⁾

¹⁾ School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

²⁾ School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

³⁾ Department of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

(Received 15 October 2003; revised manuscript received 20 May 2004)

Abstract

$\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ nanowires were successfully synthesized by dc arc-discharge in $\text{H}_2 + \text{Ar}$ with a little amount of $\text{N}_2 + \text{O}_2$. Composition, morphologies, microstructures were characterized using x-ray diffraction, scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy(TEM) and high resolution TEM. The synthesized $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ nanowires had the diameters ranging from 25 to 110 nm and the lengths up to 5.5 μm . $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ nanowires is of a spinel type structure. Besides, the growth mechanism of $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ has also been studied.

Keywords: nanowire, plasma, nano-structural ceramic, spinel type structure

PACC: 8120E, 6146

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2003AA331080).

[†] E-mail: LZJ_5955@hotmail.com; Tel: 024-25691521.