第 48 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 6
2020 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190776

前驱体法合成氮化铝纳米材料及其生长机制

李紫璇[1]，郝留成[1,2]，张建飞[1]，周小楠[1]，黄　鑫[1]，史忠旗[1]，杨建锋[1]，王　波[1]

(1. 西安交通大学，金属材料国家重点实验室，西安 710049；
2. 平顶山集团有限公司，国家电网公司高压开关设备绝缘材料实验室，河南 平顶山 467001)

摘　要：以尿素为固体氮源、$AlCl_3·6H_2O$ 为铝源，通过溶液反应合成金属络合物前驱体 $Al(CON_2H_4)_6Cl_3$，前驱体经过 1 000 ℃煅烧，制备得到球形 *h*-AlN 纳米颗粒。研究了气氛压力及合成时间对 AlN 纳米颗粒形貌的影响及 AlN 的形核生长机制。结果表明：在 0.1~0.2 MPa 的 N_2 压力下，球状 AlN 颗粒由＜10 nm 的等轴状细小晶粒与非晶相团聚而成，直径为 320~460 nm；随着 N_2 压力增至 0.5 MPa，球状 AlN 直径增加至 650 nm，团聚体中棒状 AlN 晶体出现，随着烧结时间延长，棒状晶尺寸增大，数量增加。AlN 纳米颗粒由前驱体分解形成的 $AlCl_3$ 和 NH_3 反应而成，随着 N_2 压力增大，坩埚内气相饱和度增大，促进了 AlN 的形核与生长，使得非晶相含量减少，AlN 结晶度提高。

关键词：氮化铝；尿素；前驱体；氮气压力
中图分类号：TB32　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)06–0787–07
网络出版时间：2020–03–23



Preparation of Aluminum Nitride Nanomaterials by Precursor Method

LI Zixuan[1], *HAO Liucheng*[1,2], *ZHANG Jianfei*[1], *ZHOU Xiaonan*[1], *HUANG Xin*[1], *SHI Zhongqi*[1], *YANG Jianfeng*[1], *WANG Bo*[1]
(1.State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi′an Jiaotong University, Xi′an 710049, China;
2. High Voltage Switch Insulating Materials Laboratory of State Grid, Pinggao Group Co.,Ltd.,
Pingdingshan 467001, Henan, China)

Abstract: $Al(CON_2H_4)_6Cl_3$ was firstly synthesized as a precursor with urea and $AlCl_3·6H_2O$ as a nitrogen source and an aluminum source, respectively, and then the precursor was calcined at 1 000 ℃ to prepare spherical *h*-AlN nanoparticles. The effects of atmosphere pressure and sintering time on the morphology and the nucleation-growth mechanism of AlN were investigated. The results show that spherical AlN particles with the sizes of 320–460 nm are formed by equiaxed fine grains of smaller than 10 nm and amorphous phase under N_2 pressure of 0.1–0.2 MPa. As the N_2 pressure increases to 0.5 MPa, the diameter of spherical AlN increases to 650 nm, and rod-shaped AlN crystals appear in the aggregates. The size and number of rod crystals increase as the sintering time increases. AlN nanoparticles are formed by the reaction of $AlCl_3$ and NH_3 due to the decomposition of the precursor. The gas phase saturation in the crucible increases as N_2 pressure increases, promoting the nucleation and growth of AlN, reducing the amorphous phase content, and enhancing the crystallinity of AlN.

Keywords: alumina nitride; urea; precursor; nitrogen pressure

随着电子设备向着集成化及微型化发展，导热且绝缘的封装材料得到了电子工业领域的广泛关注。目前商用的密封材料主要包括柔性聚合物以及导热填料[1–3]。二氧化硅(SiO_2)由于其极低的热膨胀系数、低的介电常数及使用成本等优良特性，是最常用的填料[4]。然而，随着对封装材料散热性能需求的增长，SiO_2 低的热导率(1.5 W/mK)限制了 SiO_2 进一步的应用。因此，亟需探索导热性能优异的填料。

氮化铝(AlN)具有高热导率(~320 W/mK)[5]，是

收稿日期：2019–11–29。　修订日期：2019–12–18。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0903800)；国家自然科学基金(51872223，51872222，51902241)。
第一作者：李紫璇(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：王　波(1981—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–11–29.　**Revised date:** 2019–12–18.
First author: LI Zixuan (1994–), female, Master candidate.
E-mail: 540821134@qq.com
Correspondent author: WANG Bo (1981–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: wangbo_1@xjtu.edu.cn

Al_2O_3 的 5~10 倍，且具有低介电常数以及与硅相近的膨胀系数，是理想的高导热填料。目前，AlN 的合成方法主要有铝粉直接氮化法[6]、碳热还原法[7–8]、自蔓延高温合成法[9–10]及化学气相沉积法[11–12]。在这些方法中，通常合成温度较高(~1 600 ℃)，采用外加 N_2 或 NH_3 提供氮源，限制了生产效率。近年来，许多学者采用工艺简单的尿素法，利用前驱体的分解物提供氮源，在较低的温度下合成了氮化物材料[13–15]。Qiu 等[13]利用金属氯化物或氮化物与尿素反应制成金属络合物前驱体，随后在 N_2 或 NH_3 气体中烧结，制得了纳米级 AlN、CrN 及 Fe_2N。黄雄等[15]利用尿素溶液法制得了纳米 AlN 粉体，结果表明：烧结温度为 900 ℃时获得了立方及六方 AlN 混合相，当温度升至 1 000 ℃时，得到了六方 AlN 相。然而，尿素法制备氮化物多采用管式烧结炉，常压条件下，管内的流动气体会带走参与反应的 NH_3，导致氮源不足生成氧化物[15]，降低产物纯度，反应过程和合成产物难以调控。

为调控反应体系中提供氮源的 NH_3 气相饱和度，较为精确地控制反应物的原始配比，本实验首先采用尿素溶液法制备金属络合物前驱体，再将前驱体置于密闭的坩埚体系内，在气氛压力下进行高温烧结，制备纳米 AlN 粉体。研究了 N_2 气氛压力及烧结时间对 AlN 产物物相和微观结构的影响规律，并探讨了气氛烧结条件下 AlN 的生长机制。

1 实验

1.1 样品制备

采用六水氯化铝($AlCl_3·6H_2O$，分析纯)作为铝源、尿素($CO(NH_2)_2$，分析纯)作为氮源、无水乙醇作为溶剂。图 1 为实验流程图。将六水氯化铝及尿素分别溶解于无水乙醇溶液中，制成铝盐乙醇溶液及尿素乙醇溶液，尿素及铝盐的摩尔比为 6。将铝盐乙醇溶液逐滴滴加到尿素乙醇溶液之中，边滴加边搅拌，在搅拌过程中有白色沉淀生成。滴加完成后搅拌 30 min，随后将得到的白色沉淀(即前驱体)进行抽滤，放入 80 ℃的真空干燥箱内干燥 5 h。将一定量干燥后的前驱体置于刚玉坩埚之中，将刚玉坩埚置于石墨坩埚之中，用石墨坩埚盖加以密封，放入烧结炉中，通入一定压强的 N_2 作为保护气体，升温至 1 000 ℃进行保温。将制得的样品放入 700 ℃的空气炉中保温 2 h。改变烧结炉内 N_2 压力及合成时间，得到不同的样品。各样品命名及对应的变量如表 1 所示。

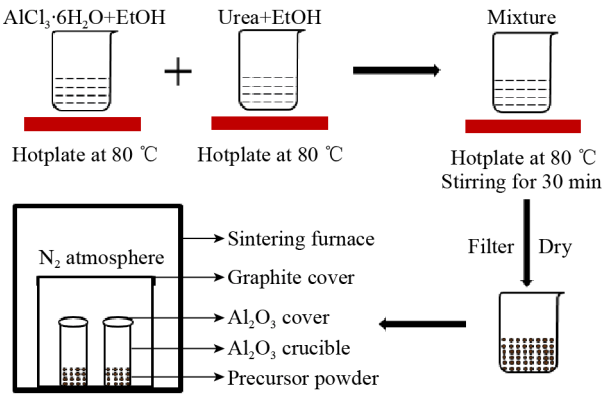


图 1 实验流程图

Fig. 1 Experimental flow chart

表 1 样品命名及对应的 N_2 压力及保温时间

Table 1 Sample ID and corresponding N_2 pressure and holding time

Sample No.	Sintering temperature/℃	Atmospherepressure of N_2/MPa	Holding time/h
A1-5	1 000	0.1	5
A2-5	1 000	0.2	5
A5-5	1 000	0.5	5
A5-3	1 000	0.5	3

1.2 样品表征

采用高温热分析仪(SDT Q600，美国 TA 公司)测量尿素及金属络合物前驱体的 TG-DSC 曲线，试样约为 5 mg，测试气氛为 N_2，测试温度范围为室温~1 000 ℃，升温速率为 10 ℃/min。采用显微红外光谱仪(Micro-Infrared Spectroscopy，美国赛尔网络有限公司)分析尿素及所得前驱体的官能团。光谱范围为 500~4 000 cm^{-1}，扫描速率为 200 次/秒，分辨率为 4 cm^{-1}。采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE，德国布鲁克公司)对样品进行物相分析。采用场发射扫描电子显微镜(GeminiSEM 500，卡尔蔡司管理有限公司)观察样品的微观形貌。采用透射电子显微镜(JEOL JEM-2100Plus，中国教学仪器设备有限公司)观察分析样品的微观结构，结合选区电子衍射(SAED)确定样品的晶体结构和晶相组成。

2 结果与讨论

2.1 尿素及前驱体的热稳定性

图 2a 为尿素及金属络合物前驱体的 FTIR 谱。由图 2a 可见，尿素与络合物存在明显的差异。尿素的 NH_2 官能团的振动收缩峰位于 3 429 cm^{-1} 处，而金属络合物前驱体的 NH_2 收缩峰向高峰位置偏移，位于 3 460 cm^{-1} 处。与尿素的谱图相比，前驱体并未在 1 676 cm^{-1} 处出现 C═O 的振动收缩峰，因为金

属络合物前驱体是通过尿素中的 C═O 取代氯化铝乙醇溶液中的羟基与铝离子相结合而构成的，故 C═O 峰的消失可说明铝盐与尿素已形成络合物前驱体，前驱体的结构示意图如图 2b 所示。此外，金属络合物前驱体在 633 cm^{-1} 的位置出现了 NCO 的振动收缩峰，说明铝盐与尿素之间可反应形成前驱体。

图 3a 为尿素及金属络合物前驱体的 TGA 曲线。尿素的质量损失过程主要分为 3 个阶段。尿素的总质量损失率为 99.5%。第 1 阶段为 143~235 ℃，质量损失率为 3 个阶段最高(58%)。在此阶段，尿素分解生成缩二脲并释放大量的 NH_3；第 2 阶段为 235~380 ℃，质量损失率约为 37%，尿素在上一阶段的分解产物三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺等分解，产生一些 NH_3 和水；第 3 阶段为 380~500 ℃，此阶段质量损失率仅为 4.5%，此阶段反应为剩余产物($H_4C_2N_4$、$H_6C_3N_6$ 等)的进一步分解及升华。500 ℃以后尿素质量不在变化。

尿素在分解失重过程的反应方程式如下所示[16]：

$$CO(NH_2)_2(s)\rightarrow HCNO(g)+NH_3(g) \quad (1)$$

$$CO(NH_2)_2(s)\rightarrow H_2CN_2(g)+H_2O(g) \quad (2)$$

$$CO(NH_2)_2(s)+HCNO(g)\rightarrow H_2NCONHCONH_2(g) \quad (3)$$

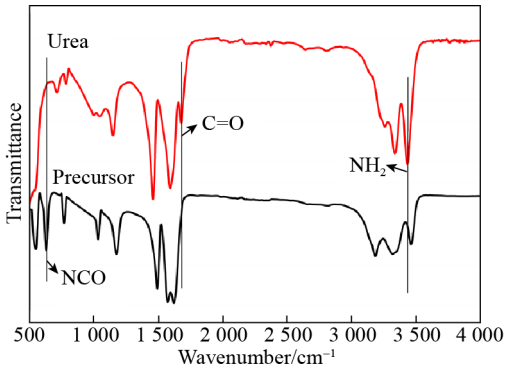
$$H_2NCONHCONH_2(g)+HCNO(g)\rightarrow H_2NCONHCONHCONH_2(g) \quad (4)$$

$$2H_2CN_2(g)\rightarrow H_4C_2N_4(g) \quad (5)$$

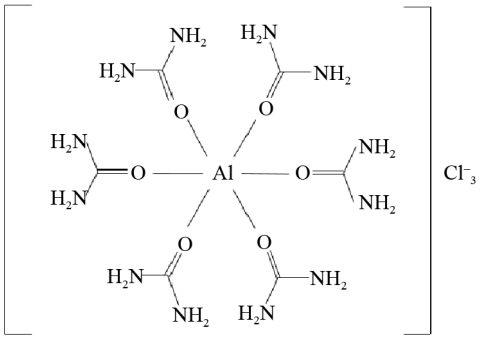
$$3H_2CN_2(g)\rightarrow H_6C_3N_6(g) \quad (6)$$

与尿素相比，前驱体的起始分解温度有了明显的提升(230 ℃)。前驱体的质量损失过程主要分为 2 个阶段，第 1 阶段温度范围为 230~320 ℃，质量损失率为 60%；第 2 阶段温度范围为 320~960 ℃，质量损失率为 28.4%。前驱体在 960 ℃以后质量基本不再损失。前驱体的总质量损失率为 88.4%。

图 3b 为尿素及金属络合物前驱体的 DTA 曲线。由图 3b 可见，尿素的 DTA 曲线在 143 ℃出现了第 1 个吸热峰，对应尿素第 1 阶段的质量损失温度，该吸热峰对应的反应如(1)式和(2)式所示，尿素分解产物有 HCNO、NH_3 和水等。此外，在 237 ℃和 376 ℃附近也存在 2 个吸热峰，对应尿素质量损失曲线的第 2 阶段。金属络合物前驱体在 258 ℃出现了第 1 个吸热峰，对应的反应应为络合物分解成铝盐及尿素，在 305 ℃处出现第 2 个吸热峰，分解出来的铝盐与 NH_3 开始发生反应，最后 1 个吸热峰出现在 880 ℃附近，表明六方氮化铝已基本形成。



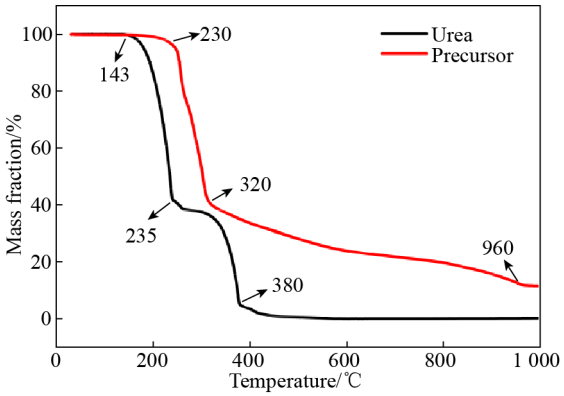
(a) FTIR spectra



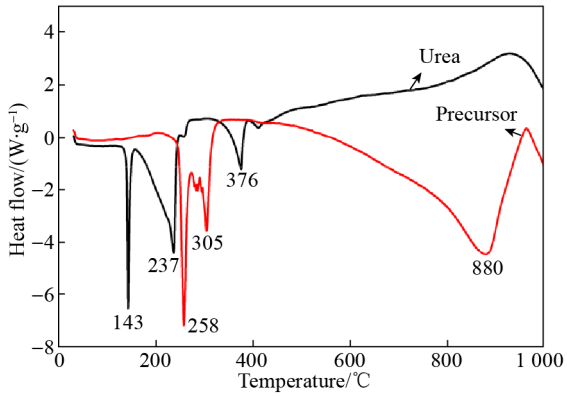
(b) Structure of precursor[13]

图 2　尿素与前驱体的 FTIR 谱以及前驱体的结构图

Fig. 2　FTIR spectra of urea and precursor and structure of precursor



(a) TGA curves



(b) DTA curves

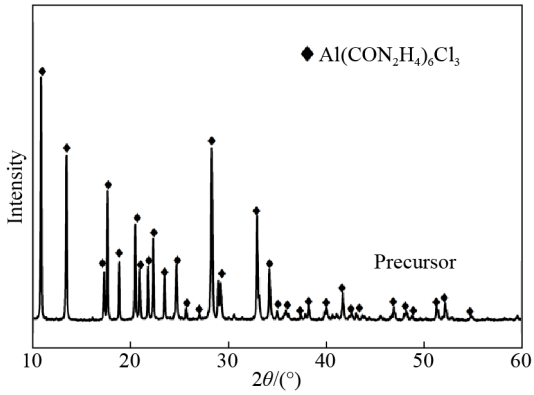
图 3　尿素与前驱体的 TGA 及 DTA 曲线

Fig. 3　TGA and DTA curves of urea and precursor

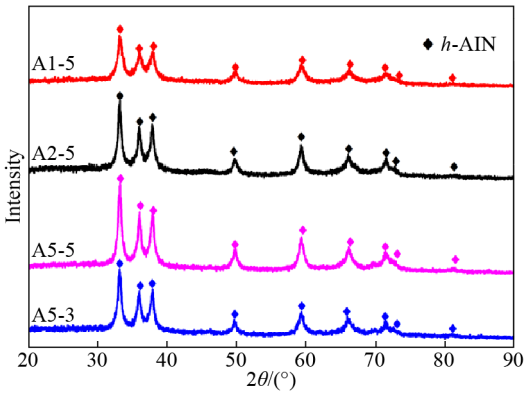
2.2 物相分析

图 4 为前驱体及 4 种 AlN 粉末的 XRD 谱。金属络合物前驱体结晶良好，化学式为 $Al(CON_2H_4)_6Cl_3$。由图 4b 可见，随着 N_2 压力从 0.1 MPa(A1-5 试样)增加至 0.5 MPa(A5-5 试样)，*h*-AlN 的峰强明显增加；相同气氛压力条件下(0.5 MPa)，随着保温时间从 3 h(A5-3 试样)延长至 5 h(A5-5 试样)，*h*-AlN 的峰强增加。XRD 谱中 AlN 衍射峰强的增大说明其结晶度提高。

图 5 为金属络合物前驱体的 SEM 照片。由图 5 可见，金属络合物前驱体 $Al(CON_2H_4)_6Cl_3$ 为柱状晶，晶粒尺寸分布较宽。



(a) Precursor



(b) AlN samples

图 4 前驱体及 AlN 样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of precursor and AlN samples

2.3 AlN 的微观形貌及形成机制

图 6 为 AlN 样品的 SEM 照片。4 种样品均为类球状 AlN。当 N_2 压力不同时，AlN 颗粒的尺寸及表面形貌存在明显的差异。由图 6a、图 6c、图 6e、图 6g 可知，随着 N_2 压力的增大，AlN 球的尺寸增大。样品 A1-5 尺寸约为 320 nm，样品 A2-5 尺寸约为 460 nm，样品 A5-5 与样品 A5-3 尺寸约为 650 nm。如图 6b、图 6d、图 6f 及图 6h 所示，球状 AlN 由众多细小晶粒团聚而成。随着 N_2 压力的增大，坩埚内前驱体分解形成的气相逸出量降低，蒸气压增加，AlN 的形核数量增多，AlN 晶粒生长速率加快；另一方面，高的饱和蒸气压增加有利于 AlN 晶核的聚集，从而使球形 AlN 直径增加[17]。

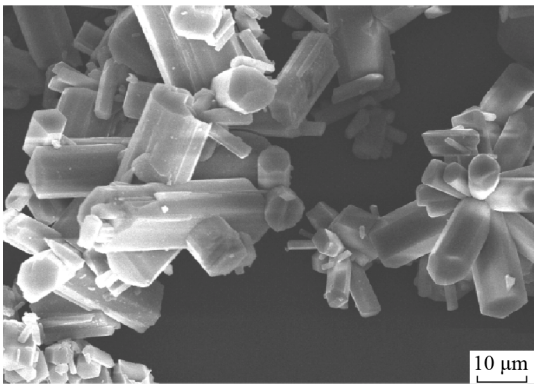


图 5 前驱体的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of precursor

如图 6f 与图 6h 所示，在 0.5 MPa 的压力条件下，AlN 表面存在棒状晶，随着烧结时间的延长，棒状晶尺寸增大。棒状晶粒是 *h*-AlN 晶粒的稳定结构，坩埚内气相饱和度增大，加速了 AlN 晶粒的形核与生长。

图 7 为不同条件下获得的 AlN 样品的 TEM 照片。由图 7a 和图 7b 可见，样品 A1-5 及样品 A2-5 仅存在小于 10 nm 的等轴状细小晶粒，表明球状 AlN 主要由等轴状的晶粒团聚而成。图 7a 中的电子衍射环分别对应 AlN 六方晶系中的(1 0 3)和(1 1 0)晶面，表明细小晶粒属六方晶系。但图 7 中同时存在非晶衍射特征，这是由于部分 AlN 尚未结晶，XRD 结果显示样品 A1-5 样品峰强较弱，表明此样品中存在非晶相。由样品 A5-5 的电子衍射图像可知(如图 7c 所示)，相比于样品 A1-5，样品 A5-5 电子衍射图像非晶特征已不明显，结果表明，随着 N_2 压力的增加，等轴状 AlN 小晶粒的结晶度提高。另一方面，由图 7f 可知，随着 N_2 压力的增加，AlN 团聚体中出现了大尺寸棒状晶粒，结合 XRD 谱可知，AlN 的结晶度随着 N_2 压力增加而提高。由图 7e 可知，相邻两条纹的间距约为 0.249 nm，这与 *h*-AlN 中的(0 0 2)晶面对应良好，进一步证明了析出晶相属六方晶系。TEM 照片说明 N_2 压力较小时，样品由细小晶粒及非晶的 AlN 组成，而当 N_2 压强增大至 0.5 MPa 时，AlN 主要由细小晶粒及棒状晶团聚而成。

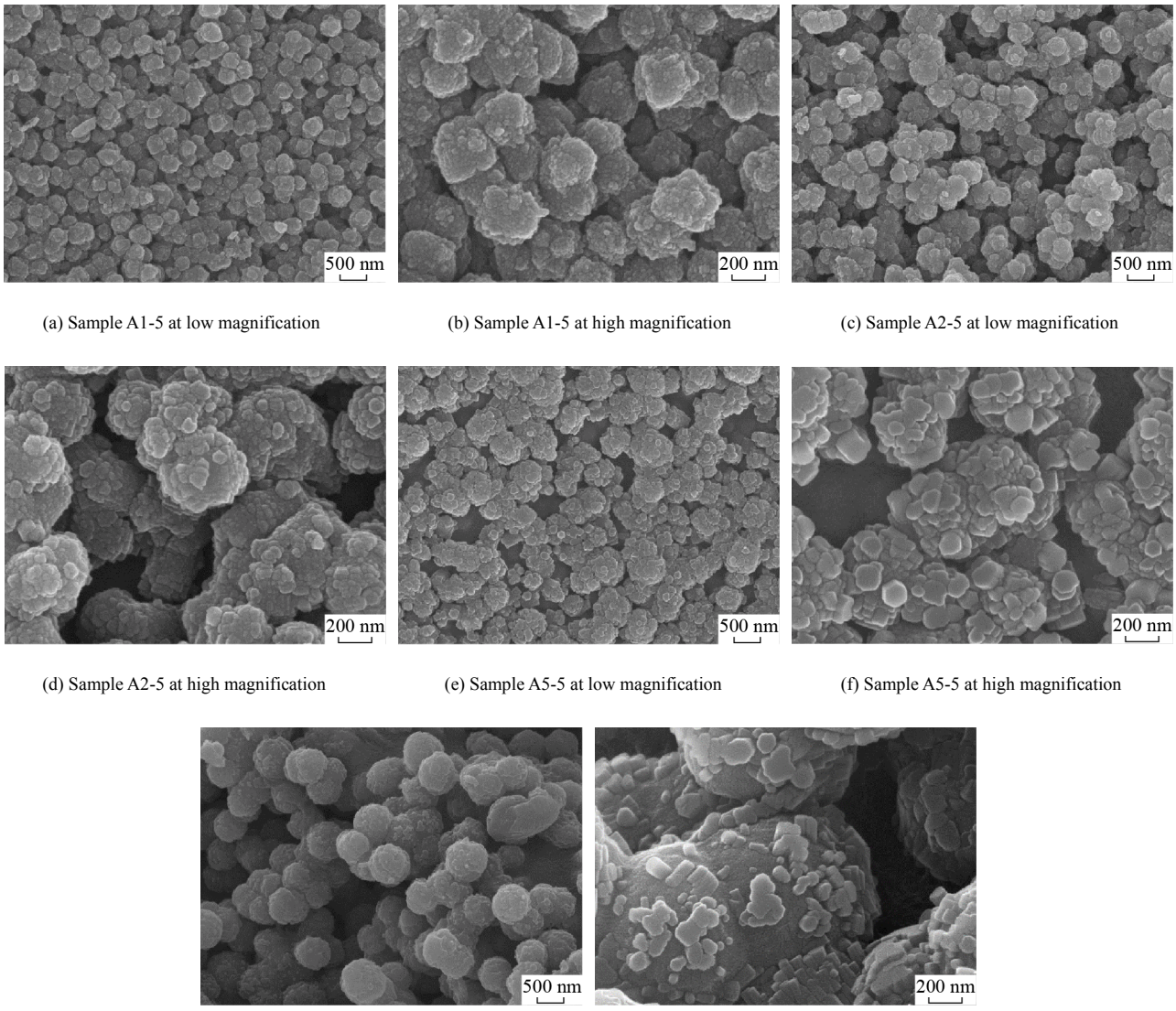
根据以上分析结果，结合文献[13]，AlN 形成过程中可能发生的反应如下：

$$Al(CON_2H_4)_6Cl_3(s)\rightarrow AlCl_3(g)+CO(NH_2)_2(s) \quad (7)$$

$$AlCl_3(g)+NH_3(g)\rightarrow AlN(s)+3HCl(g) \quad (8)$$

在烧结炉内，前驱体分解成铝盐和尿素，如式(7)所示，尿素进一步分解生成大量的 NH_3，如式(1)所示。由于 $AlCl_3$ 在低温下即升华，NH_3 与 $AlCl_3$ 反应生成 AlN，如式(8)所示。AlN 的形成符合 VS 机制。密闭坩埚内反应体系中的 NH_3 与 $AlCl_3$ 气态反应物达到饱和蒸气压后，AlN 蒸气析晶成核，随后 AlN 蒸气在已有的晶核表面沉积，并择优取向生长成棒状晶[18]。随着 N_2 压力的增大，密闭体系中蒸气压增大，有助于棒状晶的形核和生长。

图 8 为球状 AlN 的形成过程示意图。当 N_2 压力为 0.1~0.2 MPa 时，铝盐与 NH_3 反应之后，生成了 *h*-AlN 等轴状细小晶粒与非晶 AlN，由于体系能量最低原理[19−20]，这些小颗粒团聚形成球状 AlN。当 N_2 压力增加至 0.5 MPa 时，坩埚内反应物的蒸气压增大，促进了 AlN 的形核与生长，择优生长的棒状 AlN 晶体出现，与等轴状晶粒及非晶相构成了球状 AlN。随着烧结时间的延长，结晶度增大，非晶 AlN 基本消失，等轴状晶粒数量减小，棒状晶尺寸增大。这一现象符合 Ostwald 熟化机制，能量较大的细小等轴状晶粒被结构稳定的棒状晶“吃掉”，造成小晶粒消失，棒状晶继续长大。



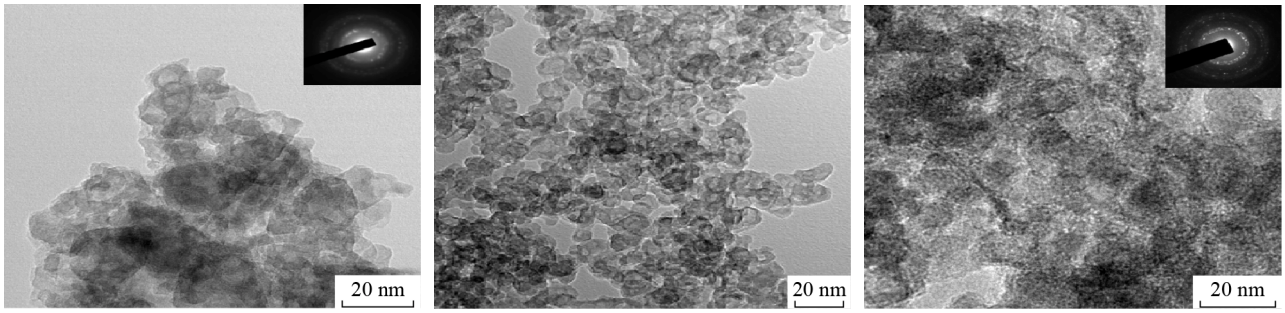
(a) Sample A1-5 at low magnification　(b) Sample A1-5 at high magnification　(c) Sample A2-5 at low magnification

(d) Sample A2-5 at high magnification　(e) Sample A5-5 at low magnification　(f) Sample A5-5 at high magnification

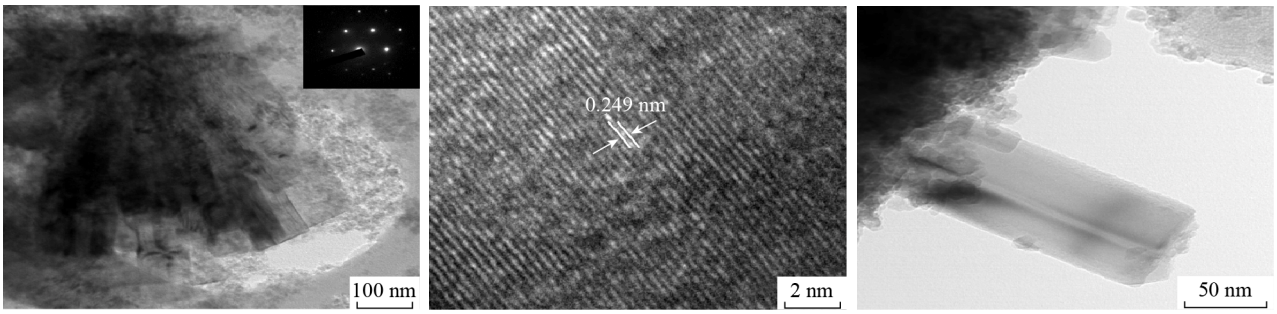
(g) Sample A5-3 at low magnification　(h) Sample A5-3 at high magnification

图 6　AlN 样品的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of samples



(a) Sample A1-5. Inset: electron diffraction (b) Sample A2-5 (c) Sample A5-5. Inset: electron diffraction



(d) Sample A5-5. Inset: electron diffraction (e) HRTEM image of sample A5-5 (f) Sample A5-3

图 7 AlN 样品的 TEM 照片

Fig. 7 TEM photographs of AlN samples

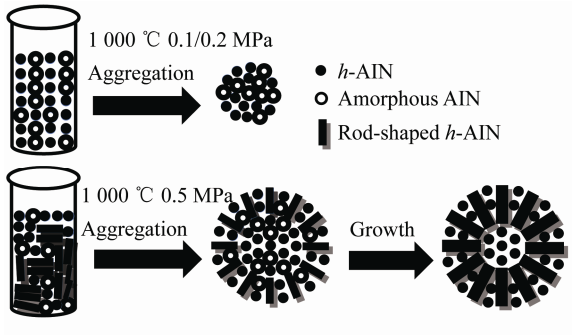


图 8 球形 AlN 形成过程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the formation process of spherical AlN crystals

3 结论

本研究采用尿素提供氮源，六水合氯化铝提供铝源，通过尿素中的 C═O 取代氯化铝乙醇溶液中的羟基与铝离子相结合而形成 $Al(CON_2H_4)_6Cl_3$ 前驱体，在 0.1~0.5 MPa 的 N_2 压力下经 1 000 ℃烧结得到了球状 *h*-AlN 纳米团聚颗粒。随着 N_2 压力及烧结时间的增加，AlN 结晶度增大。

随着 N_2 压力从 0.1 MPa 增加至 0.5 MPa，AlN 球状团聚体的尺寸从 320 nm 增大至 650 nm。当 N_2 压力增至 0.5 MPa，坩埚体系内增大的气相饱和度促进了棒状晶的生成，且随着烧结时间的增加棒状晶尺寸增大。根据能量体系最低原理，AlN 颗粒团聚成球状结构。当 N_2 压力为 0.1~0.2 MPa 时，球形 AlN 由等轴状细小晶粒及非晶相构成。当 N_2 压力增至 0.5 MPa，样品 A5-3 由等轴状细小晶粒、棒状晶及非晶相构成；样品 A5-5 则由尺寸更大棒状晶及小晶粒构成。

参考文献:

[1] DONNAY M, TZAVALAS S, LOGAKIS E. Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength[J]. Compos Sci Technol, 2015, 110: 152–158.

[2] DAI W, YU J, LIU Z, et al. Enhanced thermal conductivity and retained electrical insulation for polyimide composites with SiC nanowires grown on graphene hybrid fillers[J]. Compos Part A-Appl S, 2015, 76: 73–81.

[3] SHAHIL K M F, BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: applications in thermal interface materials[J]. Solid State Commun, 2012, 152(15): 1331–1340.

[4] LEE G W, PARK M, KIM J, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler[J]. Compos Part A-Appl S, 2006, 37(5): 0–734.

[5] 秦明礼, 曲选辉, 黄栋生, 等. 氮化铝(AlN)陶瓷的特性、制备及应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 2000(4): 39–42.
QIN Mingli, QU Xuanhui, HUANG Dongsheng, et al. Ceram Sci Art (in Chinese), 2000(4): 39–42

[6] HIRANAKA A, YI X, SAITO G, et al. Effects of Al particle size and nitrogen pressure on AlN combustion synthesis[J]. Ceram Int, 2017, 43(13): 9872–9876.

[7] 秦明礼, 曲选辉, 肖平安, 等. 尿素对前驱物及氮化铝粉末粒度形貌的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003(4): 26–30.
QIN Mingli, QU Xuanhui, XIAO Pingan, et al. J Chin Ceram Soc, 2003(4): 26–30.

[8] 余润洲, 李德意. 热解前驱体制备 AIN 粉末[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 376–378.
YU Runzhou, LI Deyi. J Chin Ceram Soc, 2000, 28(4): 376–378.

[9] 王华彬, 韩杰才, 郑永挺, 等. 氮气压对自蔓延高温合成 AlN 后烧的影响[J]. 材料研究学报, 2000, 14(S1): 158–162.
WANG Huabin, HAN Jiecai, ZHENG Yongting, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2000, 14(S1): 158–162.

[10] 曹冲, 周涛, 李文魁, 等. 自蔓延燃烧合成氮化铝晶须及其生长机理[J]. 江西科技师范大学学报, 2017(6): 18–21.
CAO Chong, ZHOU Tao, LI Wenkui, et al. J Jiangxi Sci Technol Nor Univ (in Chinese), 2017(6): 18–21.

[11] TANG Y, CONG H, WANG Z, et al. Synthesis of rectangular cross-section AlN nanofibers by chemical vapor deposition[J]. Chem Phys Lett, 2005, 416(1–3): 171–175.

[12] 杨松林, 牛培利, 于荣海. 项链状 AlN 纳米线的化学气相沉积法制备及生长机制[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7): 1297–1302.
YANG Songlin, NIU Peili, YU Ronghai. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(7): 1297–1302.

[13] QIU Y, GAO L. Metal-Urea Complex-A Precursor to Metal Nitrides[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(3): 352–357.

[14] SARDAR K, DAN M, SCHWENZER B, et al. A simple single-source precursor route to the nanostructures of AlN, GaN and InN[J]. J Mater Chem, 2005, 15(22): 2175–2177.

[15] 黄雄, 程艳玲, 林华泰. 尿素溶液法合成纳米 AlN 粉体[J]. 人工晶体学报, 2017(5): 168–173.
HUANG Xiong, CHENG Yanling, LIN Huatai. J Synth Cryst (in Chinese), 2017(5): 168–173.

[16] SLAWOMIR P. Stages of the synthesis of indium nitride with the use of urea[J]. Thermochim Acta, 1995, 256(2): 375–380.

[17] 高智芳. 纳米填料和高导热高分子复合材料的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
GAO Zhifang. Preparation and properties of nano-fillers and polymer composites with high thermal conductivity (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2013.

[18] 王森, 梁峰, 田亮, 等. 氮化铝晶须制备研究进展[J]. 耐火材料, 2019, 53(2): 80–86.
WANG Sen, LIANG Feng, TIAN Liang, et al. Refract (in Chinese), 2019, 53(2): 80–86.

[19] 王宇. SnO_2 及 Sn-Fe-Nb-O 体系的合成与性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
WANG Yu. Synthesis and Properties of SnO_2 and the compounds in Sn–Fe–Nb–O system (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2008.

[20] WANG H, FU F, ZHANG F, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical SnO_2 microspheres for gas sensing and lithium-ion batteries applications: Fluoride-mediated formation of solid and hollow structures[J]. J Mater Chem, 2012, 22(5): 2140–2148.