第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200349

非晶态 Si_3N_4 结晶及 α-Si_3N_4 晶种的调控结晶行为

胡尊兰[1]，谢志鹏[1]，康国兴[2]，刘 洁[2]，颜 强[2]

(1. 清华大学，新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100084；2. 株洲湘火炬火花塞有限责任公司，湖南 株洲 412000)

摘 要：采用液相界面反应法制备高 α 相的 Si_3N_4 粉体。以 $SiCl_4$ 为硅源，液氨为氮源，甲苯为溶剂，通过液相界面法合成硅亚胺，硅亚胺在 1 000 ℃分解为非晶态 Si_3N_4 粉体，在 1 550 ℃晶化为 α-Si_3N_4 粉体。研究了非晶态 Si_3N_4 的晶化过程，并讨论了添加 α-Si_3N_4 晶种对非晶态 Si_3N_4 结晶过程的影响。结果表明：晶核从具有短枝状结构的非晶态 Si_3N_4 团聚体的表面和内部形成，进而生长成为 α-Si_3N_4 晶粒；添加 α-Si_3N_4 晶种，能够增加形核数量，加快了非晶态 Si_3N_4 向 α-Si_3N_4 的结晶转变，有效地提高了晶化质量。

关键词：液相法；非晶态；氮化硅；晶种；结晶行为
中图分类号：TQ127.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1920–07
网络出版时间：2020–10–13

Crystallization Behavior of Amorphous Si_3N_4 and Effects of α-Si_3N_4 Crystal Seeds

HU Zunlan[1], *XIE Zhipeng*[1], *KANG Guoxing*[2], *LIU Jie*[2], *YAN Qiang*[2]
(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Zhuzhou Torch Spark Plug Company Limited, Hunan 412000, China)

Abstract: Amorphous Si_3N_4 powders were synthesized *via* the pyrolysis of silicon diimide powders that were prepared by a liquid-liquid phase method. α-Si_3N_4 with a high purity was obtained by crystallizing amorphous Si_3N_4 powders at 1550 ℃. The crystallization process of amorphous Si_3N_4 with a short dendritic structure was investigated, and the influence of α-Si_3N_4 crystal seeds on the crystallization process was discussed. Si_3N_4 nuclei form on amorphous Si_3N_4 powders, and grow further into α-Si_3N_4 crystal particles. α-Si_3N_4 crystal seeds were added in amorphous Si_3N_4, which could increase the number of nuclei, and reduce the short branch structure of amorphous Si_3N_4 to accelerate the crystalline transformation from amorphous to α phase. The quality of crystal particles was improved effectively.

Keywords: liquid–liquid method; amorphous silicon nitride; α-silicon nitride; crystal seeds; crystallization behavour

高 α 相 Si_3N_4 粉体是制备高性能氮化硅陶瓷的重要原料，粉体质量是影响氮化硅陶瓷产品性能的关键[1–3]。此外，氮化硅粉体还可用作多晶硅铸锭熔炼过程中的高效脱模剂，在高导热界面材料中亦具有优异的导热性能[4–5]。随着高端结构陶瓷的迅速发展，改善氮化硅陶瓷性能、提高产品质量，已成为亟需解决的问题，为此迫切需要发展高效率、高质量的 Si_3N_4 粉体合成方法。

氮化硅粉体制备方法可分为固相反应法[6–13]、气相反应法[14–15]和液相反应法[16–20]。固相法反应法主要有硅粉直接氮化法[6–8]、碳热还原法[9–11]和自蔓延法[12–13]。目前，氮化硅陶瓷原料粉体以硅粉氮化法生产为主，其原理和过程是硅粉直接与氮气或氨气等在氮化炉内一定温度下发生反应，生成 Si_3N_4 粉体；此种方法制备出的 Si_3N_4 粉体 α 相含量偏低、杂质含量较高，所需氮化时间长。气相反应法，是以氯硅烷或硅氢化物作为硅源，氨气作为氮源，在高温下以气态方式进行化学反应，可合成尺寸在十

收稿日期：2020–05–19。　修订日期：2020–06–03。
基金项目：国家自然科学基金(51672147)资助项目。
第一作者：胡尊兰(1992–)，女，博士研究生。
通信作者：谢志鹏(1957–)，男，博士，教授。

Received date: 2020–05–19.　**Revised date:** 2020–06–03.
First author: Hu Zunlan (1992–), female, Ph.D. candidate.
E-mail: huzl15@mails.tsinghua.edu.cn
Correspondent author: XIE Zhipeng (1957–), male, Ph.D., Professor..
E-mail: xzp@mail.tsinghua.edu.cn

几纳米的 Si_3N_4 颗粒。气相反应法合成氮化硅粉体所需的设备复杂、产品产率较低，该粉体不适于制备高性能氮化硅陶瓷，难以实现大规模化生产。液相反应法有液相界面反应法[20]、溶胶-凝胶法[16–17]和热分解聚氮硅烷前驱体聚合物法[18–19]等。其中，液相界面反应法是制备高性能 α-Si_3N_4 粉体的方法。例如日本宇部 UBE 公司生产的高纯、超细、高 α 相、高烧结活性 Si_3N_4 粉体即采用此法，该 α-Si_3N_4 粉体可烧结制备出高强度、高韧性、高硬度的氮化硅陶瓷轴承球和高导热氮化硅陶瓷基板。当前国内关于液相界面反应法制备高 α 相、高烧结活性 Si_3N_4 粉体的研究和产业化进程缓慢。因此高性能 α-Si_3N_4 粉体的制备已成为制约我国氮化硅陶瓷发展的一个关键科学问题和技术瓶颈。

液相界面反应法主要是以液态 $SiCl_4$ 和液氨反应生成硅亚胺，硅亚胺进行热分解获得非晶态 Si_3N_4，非晶态 Si_3N_4 经晶化热处理，得到 α-Si_3N_4 粉体。在液相界面反应法中，Si_3N_4 由非晶态转化为 α 相的过程是调控 α-Si_3N_4 粉体的形貌、粒径、α 相含量、烧结活性的关键，但其转相及生长机制仍需进一步探讨。

本工作探究液相界面反应法制备的 Si_3N_4 粉体由非晶态转变为 α 相的过程，控制结晶颗粒形貌与尺寸，探讨 α-Si_3N_4 的生长机制。通过在非晶态 Si_3N_4 中添加 α 相同质晶种，制备高 α 相 Si_3N_4 粉体；研究了晶种添加剂对产物 α 相 Si_3N_4 的结晶程度和微观结构的影响规律，并进一步探讨了晶种在非晶态 Si_3N_4 结晶过程中的作用机制。

1　实验

1.1　α-Si_3N_4 液相界面反应法制备过程

采用 $SiCl_4$ (99.5%，阿拉丁，分析纯)为硅源，液氨(99.999%，北京华元，分析纯)为氮源，甲苯(99.5%，沪试，分析纯)为溶剂，通过液相界面反应法制备高 α 相 Si_3N_4 粉体，图 1 为实验流程图。将 20 mL 液态 $SiCl_4$ 溶于 80 mL 甲苯中，搅拌均匀，配成 20% (体积分数)的 $SiCl_4$ 稀释溶液。将 500 mL 的甲苯和 200 mL 的液氨加入至容积为 3 L 的反应釜内，反应釜内温度降至–40 ℃，静置 10 min，反应釜内的液氨与甲苯形成稳定的液相界面，甲苯密度高于液氨密度，液氨层位于甲苯层上方。将配置好的 $SiCl_4$ 溶液，经加料管加入到反应釜中的甲苯层，$SiCl_4$ 扩散至液氨与甲苯界面处，与液氨反应生成硅亚胺粉体。

将硅亚胺置于陶瓷坩埚中，通入流通 N_2 作为保护气体，以 5 ℃/min 的速率升温至 1 000 ℃，保温 4 h 后，随炉自然冷却至室温，硅亚胺热分解后，获得非晶态 Si_3N_4 粉体。

非晶态 Si_3N_4 粉体在高温条件下可结晶为 α-Si_3N_4 粉体。为了促进结晶过程，引入 α-Si_3N_4 (平均粒径 200 nm)作为晶种添加剂(图 2 为晶种 α-Si_3N_4 的 SEM 照片)。在非晶态 Si_3N_4 粉体中添加一定质量分数的晶种 α-Si_3N_4，将混合物置于真空球磨罐中，氮化硅球作为球磨介质，转速为 300 rpm，球磨 4 h 后，置于陶瓷坩埚内，以 5 ℃/min 的速率升温至 1 550 ℃，保温 2 h 后，以 5 ℃/min 的速率降温至室温。将分别添加 0、5%、10%、15%、20%、25% (质量分数)的 α-Si_3N_4 晶种的样品分别标记为样品 A0、样品 A5、样品 A10、样品 A15、样品 A20、样品 A25。

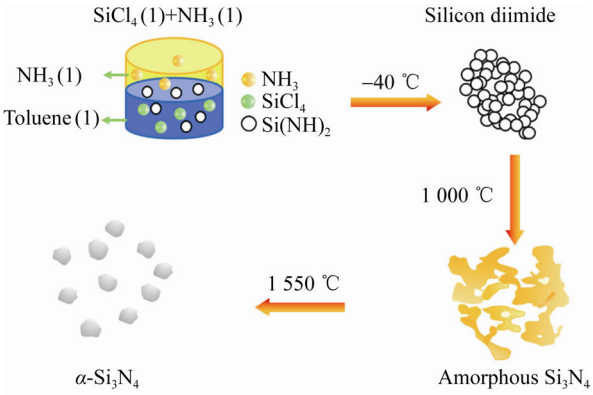


图 1　实验流程图

Fig. 1　Experimental flow graph

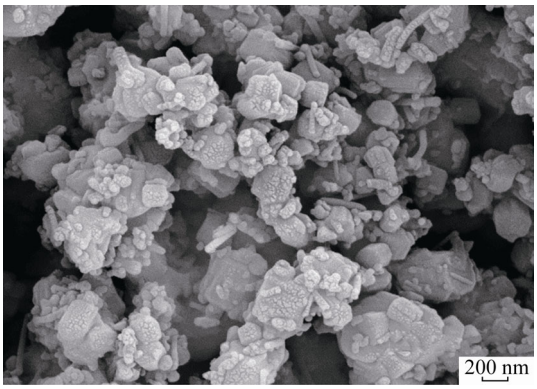


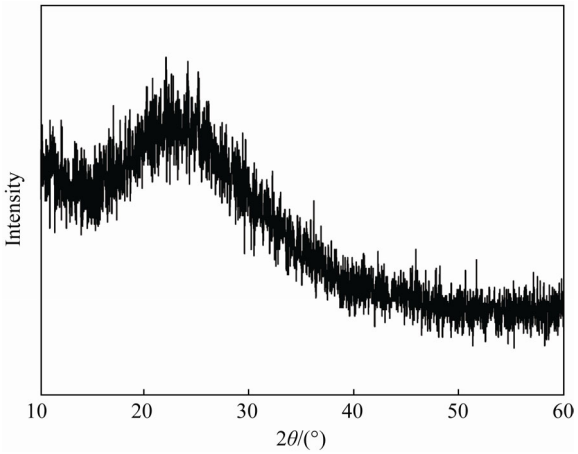
图 2　作为晶种的 α-Si_3N_4 粉体的 SEM 照片

Fig. 2　SEM image of α-Si_3N_4 powder as crystal seeds

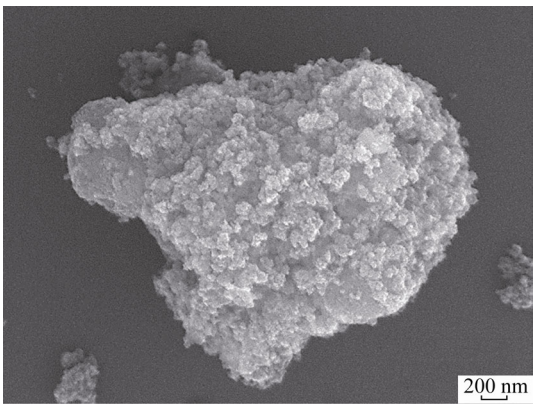
1.2　样品表征

用 D8–Advance 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。

用 MERLIN VP Compact 型场发射扫描电子显微镜分析产物的形貌。用 JEM–2100F 型透射电子显微镜并结合选区电子衍射确定样品的结晶状态。



(a) XRD 谱



(b) SEM 照片

图 3 非晶态氮化硅的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig. 3 XRD pattern and SEM image of amorphous Si_3N_4 powders

2 结果与讨论

2.1 液相界面反应法制备的非晶态 Si_3N_4 的特征

图 3 为 $SiCl_4$ 和液氨反应合成硅亚胺，硅亚胺在 1 000 ℃分解制备出的非晶态 Si_3N_4 的 XRD 谱和 SEM 照片。图 3a 表明非晶态 Si_3N_4 样品的 XRD 谱在 15°~40°有较宽的非晶特征基线，图 3b 为非晶态 Si_3N_4 团聚体的 SEM 照片。非晶态 Si_3N_4 颗粒堆积形成团聚体，其结构疏松，形貌不规则，多孔，易破碎。非晶态 Si_3N_4 的短程结构近似于 β-Si_3N_4，是一种无序结构，其结晶过程可能类似于从液相中结晶的过程[21]。

2.2 α-Si_3N_4 晶种对非晶态 Si_3N_4 转相的作用

将一定量的 α-Si_3N_4 作为晶种添加到非晶态 Si_3N_4 后，经晶化热处理，获得样品 A0、样品 A5、样品 A10、样品 A15、样品 A20、样品 A25。图 4 为 6 个样品的 XRD 谱图，6 个样品均存在 α-Si_3N_4 衍射峰(JCPDS Card No. 41–0360)。样品 A0 中，虽然未添加 α-Si_3N_4 晶种，也出现了一定量的 α-Si_3N_4，说明非晶态 Si_3N_4 在 1 550 ℃能够自发地进行由非晶态向 α 相的转变。样品 A0 在 15°~40°有较宽的非晶特征基线，可以推断此时样品中仍残留一定量的非晶态相。随着晶种添加量的不断增加，可以观察到非晶特征基线越来越不明显，说明样品中非晶态相含量在逐渐降低；α 相衍射峰逐渐增强，表明 α 相含量逐渐增多。

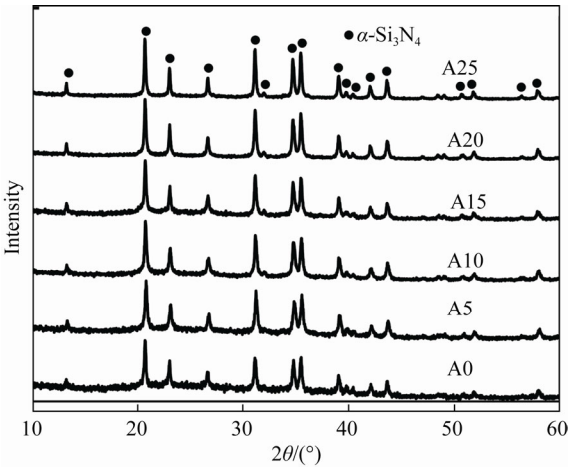


图 4 样品 A0、样品 A5、样品 A10、样品 A15、样品 A20、样品 A25 的 XRD 谱

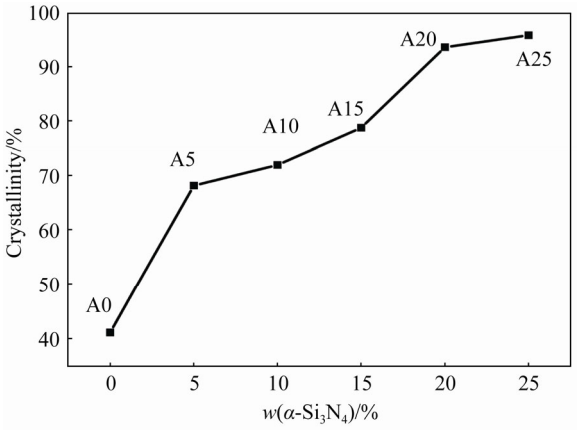
Fig. 4 XRD patterns of samples A0, A5, A10, A15, A20 and A25

对 6 个样品进行结晶程度分析，以 0.5 °/min 的速度慢扫，通过所得的氮化硅 XRD 谱计算出了在不同晶种添加量下，样品的结晶程度。经过 Jade 6 软件精修计算，样品 A0、样品 A5、样品 A10、样品 A15、样品 A20、样品 A25 的结晶度分别为 41.0%、68.1%、71.9%、79.9%、93.6%、95.8% (图 5)。以上的结晶度计算中包含了晶种的含量。与未添加晶种相比，在晶种添加量为 5%时，结晶程度有较大的提升，说明即使少量的晶种添加，对非晶态 Si_3N_4 的结晶过程也有较大的促进作用。随着晶种添加量的增加，样品的整体结晶程度越来越高。

2.3 α-Si_3N_4 晶粒的生长机制及晶种的影响

图 6 为 6 个样品的 SEM 照片，当样品 A0 中未有 α-Si_3N_4 晶种作为添加剂时，结晶氮化硅的形貌表现不明显，由图 6a 可见，非晶态 Si_3N_4 团聚体是由枝状结构形成的，而其它方法制备的非晶

态 Si_3N_4 较少能够形成此种短枝状多孔结构。由图 6b 可见，当样品中添加 5%的 α 相晶种时，在非晶 Si_3N_4 团聚体的表面和内部出现了一些近等轴状颗粒，其颗粒形貌与图 2 中晶种的形貌明显不同，且嵌入到非晶态 Si_3N_4 团聚体中，所以可以判定这些近等轴状颗粒来自非晶态 Si_3N_4 的晶化过程，样品中 α-Si_3N_4 由非晶态 Si_3N_4 相转变获得。随着 α-Si_3N_4 晶种添加量的增加，样品结晶程度不断提高。当晶种添加量为 10%和 15%时，由图 6c 和图 6d 可以看出大量的颗粒生成于非晶态 Si_3N_4 中，且剩余非晶 Si_3N_4 的短枝状结构逐渐消失，新的结晶氮化硅颗粒不断形成。当晶种添加量提升至 20%时，非晶态 Si_3N_4 团聚体的比例明显减少，取而代之的是结晶态 Si_3N_4 颗粒，图 6e 为样品 A20 典型的氮化硅 SEM 照片，从中可以观察到形成的氮化硅颗粒的尺寸较小，且分散性好、尺寸分布较为均匀。从图 6f 可见，晶种添加量增加至 25%时，结晶颗粒的形貌没有发生明显的变化。对生成较多结晶颗粒的样品 A10、样品 A15、样品 A20、样品 A25 中的晶粒尺寸进行统计，由图 7 可见，4 个样品中晶粒尺寸分布情况近似、晶粒平均尺寸分别为 282、316、282 nm 和 312 nm，样品 A20 和样品 A25 颗粒尺寸分布范围略宽。从以上结果可知，α-Si_3N_4 晶种对氮化硅由非晶态向 α 相的结晶过程具有一定的促进作用。



w—Mass fraction.

图 5　α-Si_3N_4 晶种添加剂含量对样品结晶度的影响

Fig. 5　Effects of α-Si_3N_4 crystal seeds on crystallinity of Si_3N_4

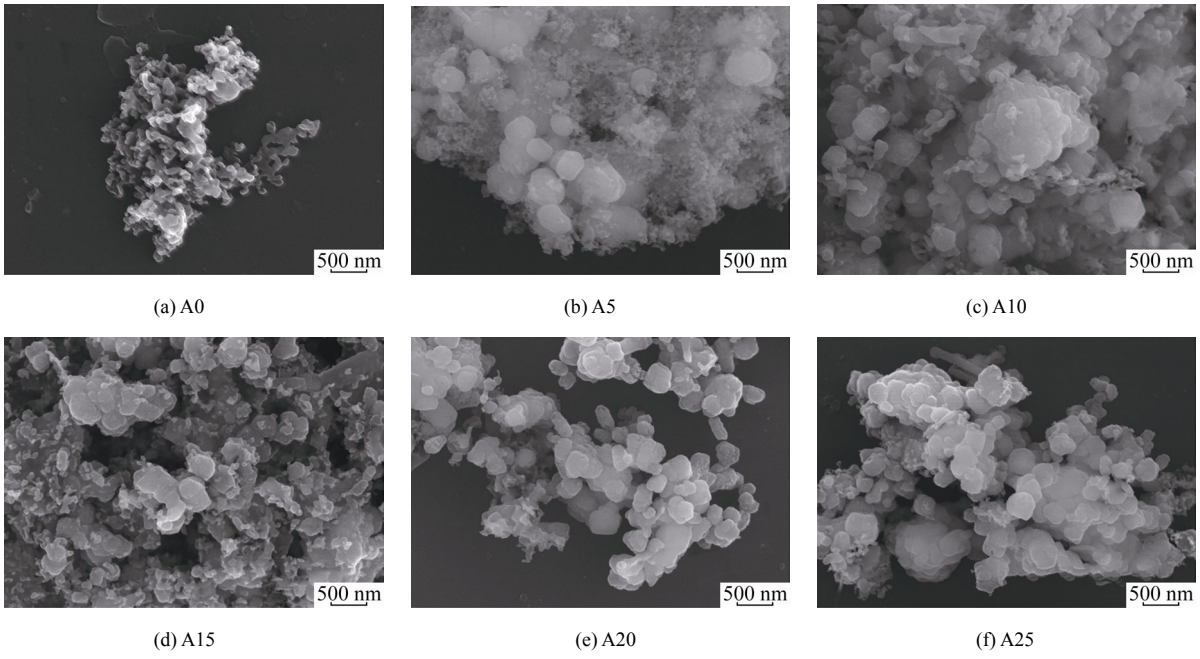


图 6　不同 α-Si_3N_4 晶种添加量样品的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of samples with different amounts of α-Si_3N_4 crystal seeds

由图 8a 可见，非晶态 Si_3N_4 是由大量的短枝状结构组成，表面疏松多孔，短枝排列无序。对样品 A5 中的枝状团聚区域进行电子选区衍射图(SAED)分析，发现所选区域样品出现了明显的非晶环，说明具有短枝状结构的团聚体为非晶态(图 8b)。在高倍 TEM 照片中，对短枝状结构区域进行分析发现，枝状结构形貌不规则，内部存在很多气孔，且枝状结构处未发现明显的晶格结构(图 8c 和图 8d)，进一步证明其非晶状态。在图 6d 中，观察到样品中残余一定量的非晶态 Si_3N_4，但其短枝状结构消失，说明

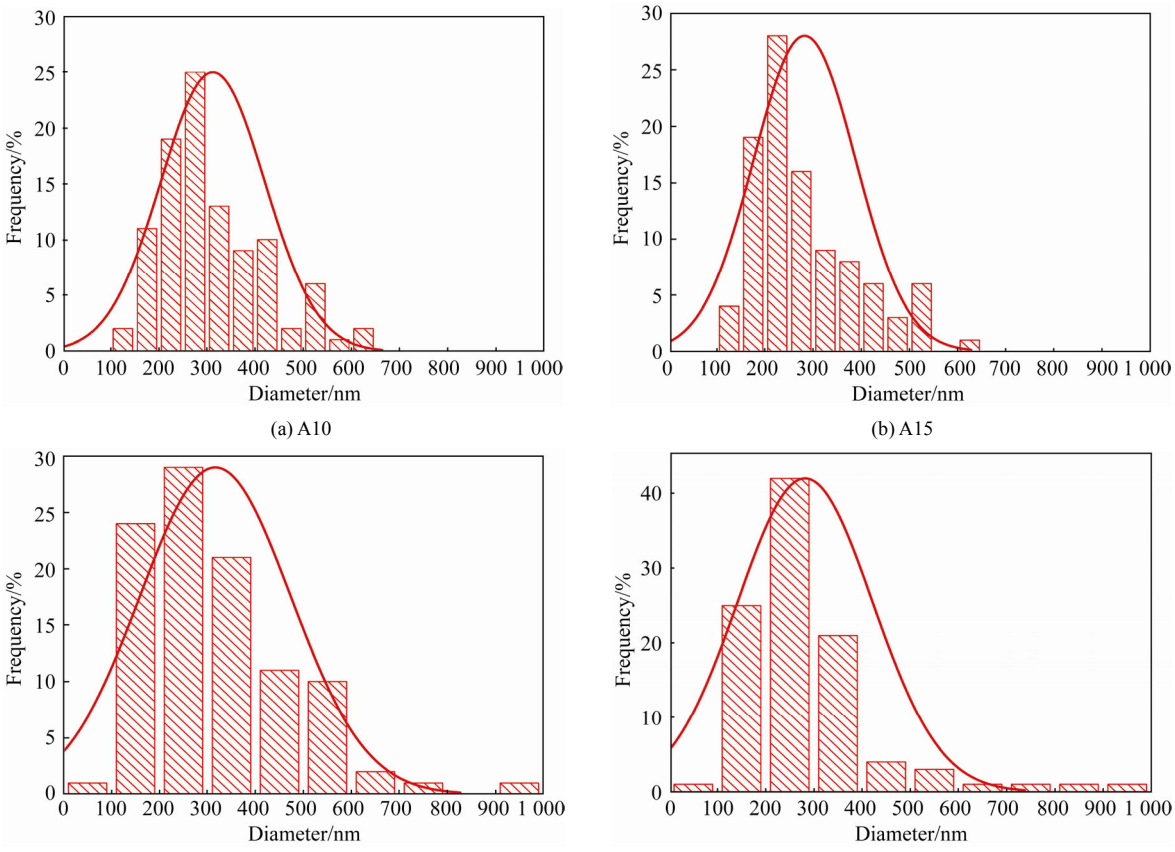


图 7 样品 A10、样品 A15、样品 A20、样品 A25 中结晶氮化硅颗粒粒度分布图

Fig. 7 Particle size distribution of samples A10, A15, A20 and A25

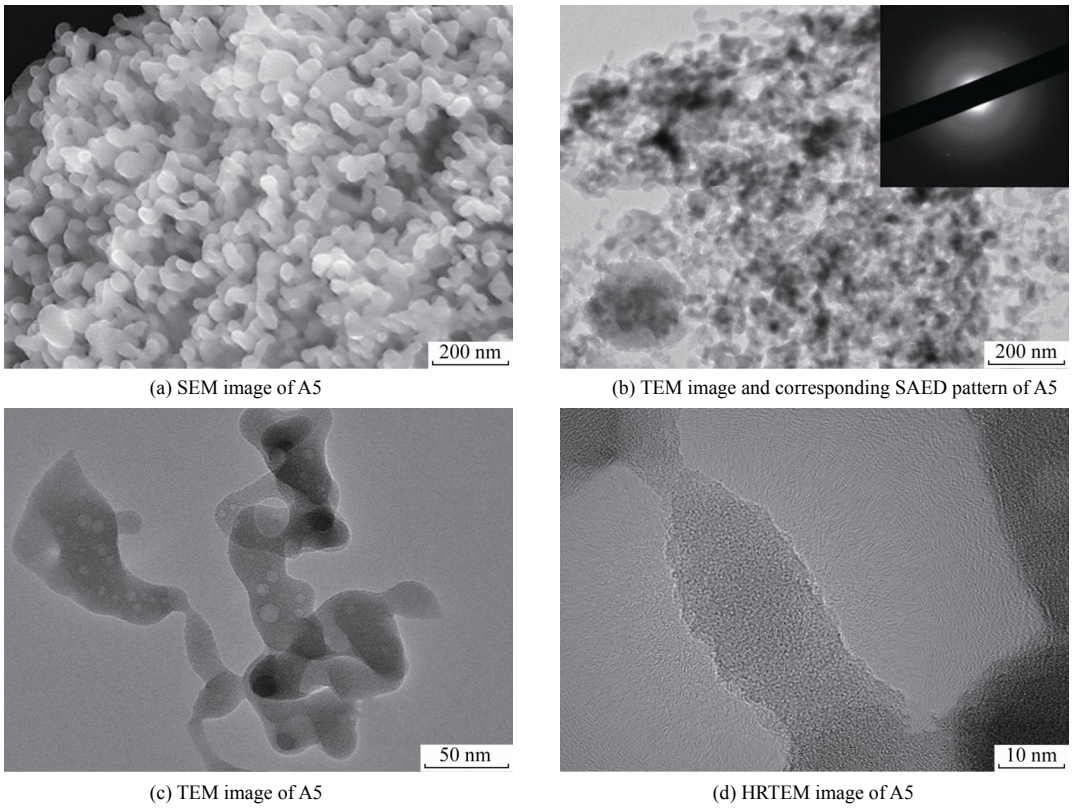


图 8 样品 A5 的 SEM、TEM、SAED、TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 8 SEM image, TEM and SAED, TEM and HRTEM images of A5

结晶过程与非晶态形貌的变化有紧密联系。结合图 4 中的 XRD 谱，表明结晶氮化硅颗粒是由这些具短枝状结构的非晶态 Si_3N_4 晶化获得的。

Si_3N_4 由非晶态向 α 相的转变，需要一定的驱动力，晶种的添加，能够有效地降低形核势垒[22]。使用 α-Si_3N_4 作为晶种，不会引入杂质，并且能够加快结晶速率，提高结晶质量。

图 9 为 Si_3N_4 由非晶态向 α 相的转变过程示意图。非晶态 Si_3N_4 为短枝状结构，将 α-Si_3N_4 作为晶种掺杂进入非晶 Si_3N_4 中，在 1 550 ℃条件下，非晶态 Si_3N_4 粉体的内部气孔逐渐排出，短枝状结构逐渐消失，在非晶态 Si_3N_4 的表面，开始形成 Si_3N_4 晶核，进而生长出新的 α-Si_3N_4 结晶颗粒。α-Si_3N_4 晶种为非晶态 Si_3N_4 结晶提供同质晶核，增加了形核数量，加快了结晶速率，提高了结晶程度。添加 α-Si_3N_4 晶种，能够更快速地消耗非晶态 Si_3N_4，实现粉体由非晶态向 α 相的转变，在实际生产中具有提高品质和效率的作用。

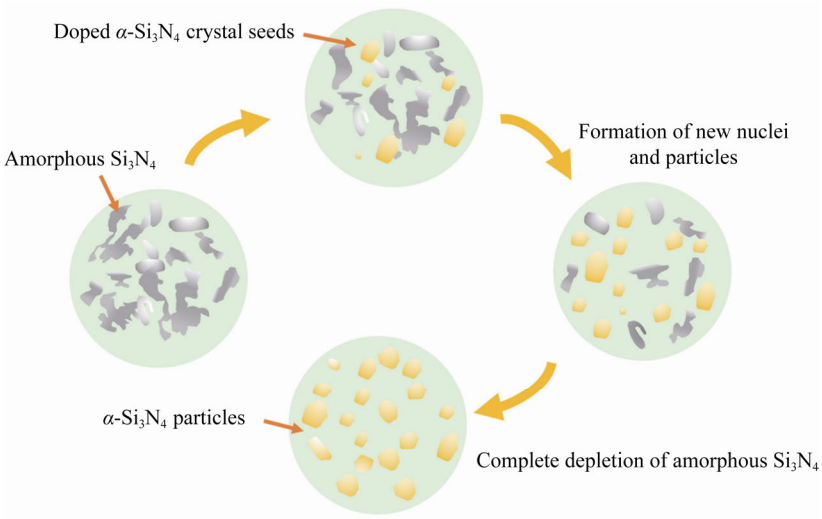


图 9　α-Si_3N_4 晶种作用下的非晶态 Si_3N_4 的晶化过程

Fig. 9　Crystallization process of amorphous Si_3N_4 with α-Si_3N_4 crystal seeds

3　结论

1) 通过液相界面反应法合成硅亚胺，硅亚胺在温度 1 000 ℃条件下，热分解可获得非晶态 Si_3N_4。非晶态 Si_3N_4 的 XRD 谱图在 15°~40°有较宽的非晶特征基线，且具有疏松多孔的微观结构。

2) α-Si_3N_4 晶核在非晶态 Si_3N_4 团聚体中形成，通过不断消耗非晶态 Si_3N_4，短枝状结构逐渐减少，晶粒数量逐渐增加，氮化硅实现由非晶态向 α 相的转变。

3) α-Si_3N_4 晶种的添加对非晶态 Si_3N_4 的结晶化程度有较大的影响。未添加 α-Si_3N_4 晶种时，非晶态 Si_3N_4 结晶程度较低，样品微观形貌多呈现短枝状结构团聚。添加 α-Si_3N_4 晶种时，非晶态 Si_3N_4 相转变效果明显，形成的 α-Si_3N_4 晶粒的尺寸在 300 nm 左右。α-Si_3N_4 晶种的添加，为非晶态 Si_3N_4 结晶提供同质晶核，增加了形核数量，从而提高了结晶质量。

参考文献:

[1] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 418–436.

[2] 吴庆文, 胡丰, 谢志鹏. 高性能氮化硅陶瓷的制备与应用新进展[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(1): 13–19.
WU Q, HU F, XIE Z. J Ceram (in Chinese), 2018, 39(1): 13–19.

[3] 朱宇璇, 智强, 王波, 等. α-Si_3N_4 粉体原料对多孔氮化硅陶瓷微观组织和力学性能的影响[J].硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1254–1260.
ZHU Y, ZHI Q, WANG B, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1254–1260.

[4] YUAN X, LIU L, LI J, et al. Research progress and prospect of high purity Si_3N_4 powders used as multicrystalline silicon ingot coatings[J]. Bull Chin Ceram Soc, 2009, 28(3): 548–52.

[5] SUN S, GE Y, TIAN Z, et al. Synthesis of well–dispersed β-Si_3N_4 with equiaxed structures using carbothermal reduction-nitridation method[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(12): 5363–5366.

[6] CHAI Z, DINF J, DENG C, et al. Ni–catalyzed synthesis of hexagonal plate-like alpha silicon nitride from nitridation of Si powder in molten salt media[J]. Adv Powder Technol, 2016, 27(4): 1637–1644.

[7] WANG F, QIN X, JIN G, et al. Temperature-controlled synthesis of Si_3N_4 nanomaterials via direct nitridation of Si powders[J]. Phys E, 2010, 42(8): 2033–2035.

[8] WANG F, QIN X F, JIN G Q, et al. Synthesis and characterization of Si_3N_4 thin nanobelts via direct nitridation of Si powders[J]. Phys E,

2008, 41(1): 120–123.

[9] RAHMAN I A. Preparation of Si_3N_4 by carbothermal reduction of digested rice husk[J]. Ceram Int, 1994, 20(3): 195–199.

[10] LUYEW K, TONANON N, PAVARAJARN V, et al. Mesoporous silicon nitride synthesis via the carbothermal reduction and nitridation of carbonized silica/RF gel composite[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1365–1368.

[11] 曹永革, 葛昌纯, 周张健. 初始硅粉粒度对自蔓延高温合成氮化硅的影响[J]. 硅酸盐学报, 1998(5): 4–10.
CAO Y, GE C, ZHOU Z. J Chin Ceram Soc, 1998(5): 4–10.

[12] 郑彧, 张伟儒, 彭珍珍, 等. 高纯氮化硅粉合成研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(S1): 352–355.
ZHENG Y, ZHANG W, PENG Z, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(S1): 352–355.

[13] SHYAN L C, CHIH W C, SANTOS A F J C. Reaction mechanism in combustion synthesis of α-Si_3N_4 powder using NaN_3[J]. J Mater Res, 2008, 23(10): 2720–2726.

[14] VONGPAYABAL P, KIMURA S. Kinetics of SiO vapor ammonolysis for nano-sized silicon nitride powder synthesis[J]. Powder Technol, 2005, 156(2–3): 73–82.

[15] CHUNG Y K, KOO J H, KIM S A, et al. Optimization of reaction parameters for synthesis of amorphous silicon nitride powder by vapor phase reaction[J]. Ceram Int, 2014, 40(9): 14563–14568.

[16] HECTOR A L. Synthesis and processing of silicon nitride and related materials using preceramic polymer and non-oxide sol-gel approaches[J]. Coord Chem Rev, 2016, 323: 120–137.

[17] WANG F, JIN G Q, GUO X Y. Sol–gel synthesis of Si_3N_4 nanowires and nanotubes[J]. Mater Lett, 2006, 60(3): 330–333.

[18] ISODA T, KAYA H, NISGII H, et al. Perhydropolysilazane precursors to silicon nitride ceramics[J]. J Inorg Organomet Polym, 1992, 2(1): 151–160.

[19] YANG W, XIE Z, MIAO H, et al. Simultaneous growth of Si_3N_4 nanobelts and nanodendrites by catalyst-assisted crystallization of amorphous SiCN[J]. J Cryst Growth, 2005, 276(12): 1–6.

[20] YAMADA T, KAWAHITO T, IWAI T. Crystallization of amorphous Si_3N_4 prepared by the thermal decomposition of $Si(NH)_2$[J]. J Mater Sci Lett, 1983, 2(6): 275–278.

[21] DASMAHAPATRA A, KROLL P. Modeling amorphous silicon nitride: A comparative study of empirical potentials[J]. Comput Mater Sci, 2018, 148: 165–175.

[22] 介万奇. 晶体生长原理与技术[M]. 北京:科学出版社, 2010: 142–146.