

684-688

球磨 Si, C 混合粉末合成纳米 SiC 的高分辨电镜观察 *

杨晓云 黄震威 吴玉琨 叶恒强

(中国科学院金属研究所固体原子像开放实验室, 沈阳 110015)

TR174.758
TF123.31

摘 要 在室温条件下, 球磨 Si, C 混合粉末合成纳米尺寸 SiC. 采用高分辨电子显微术在原子尺度上详尽地表征了该反应过程. 高分辨像表明, 在球磨过程中首先形成非晶 C (a-C), 非晶 Si(a-Si) 以及纳米晶 Si (c-Si), 为合成 SiC 提供了适宜条件. SiC 的合成主要是通过 C 原子向 a-Si 及 c-Si 的扩散. 对于前者, 形成非晶 a-Si(C), 然后机械力诱使非晶 a-Si(C) 晶化; 对于后者, C 原子直接取代 Si 原子形成 SiC. 具有取向关系 $(111)_{SiC} // (111)_{Si}$. 在一些区域内, 还发生局域自蔓延反应, 形成稍大尺寸的 SiC 晶粒.

关键词 球磨, 高分辨电镜, 扩散, 非晶晶化, 局域自蔓延
中图分类号 TG115.21 **文献标识码** A

TEM
纳米级 SiC

文章编号 0412-1961(2000)07-0684-05

HREM OBSERVATION OF THE SYNTHESIZED PROCESS OF NANO-SIZED SiC BY BALL MILLING OF Si AND C MIXED POWDERS

YANG Xiaoyun, HUANG Zhenwei, WU Yukun, YE Hengqiang

Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: YANG Xiaoyun, Tel: (024)23843531-55243, Fax: (024)23891320

Manuscript received 2000-03-21, in revised form 2000-05-04

ABSTRACT Synthesis of nano-sized SiC through ball milling of elemental Si and graphite mixed powders at room temperature has been reported. Detailed reaction process has been characterized by high-resolution electronic microscopy (HREM). HREM observations presented herein suggest that amorphous graphite (a-graphite), amorphous silicon (a-Si) and nano-sized crystalline Si (c-Si) with many defects have been produced under ball milling (BM), which is favorable for the reaction. SiC is synthesized mainly through diffusion of C atoms into a-Si and c-Si. For the former case, a-Si (C) forms, and then mechanically driven crystallization of the a-Si (C) occurs to render the formation of SiC; for the latter case, C atoms directly replace Si atoms to form SiC with the orientation relationship $(111)_{SiC} // (111)_{Si}$. In some regions, localized self-sustained reaction occurs to render the formation of slightly larger SiC grain.

KEY WORDS ball milling (BM), high resolution electronic microscopy (HREM), diffusion, crystallization, localized self-sustained reaction

机械合金化 (MA)/ 球磨 (BM) 引起材料科学工作者的极大兴趣. 这主要是因为利用这种方法, 可制备许多具有复杂性质和结构的材料. 近年来对机械合金化机理的研究日趋完善, 但仍有很多细节没弄清楚, 特别是对于脆性 / 脆性系统. 对于塑性 / 塑性系, 普遍认为^[1,2] 塑性材料在球磨过程中遭受严重形变, 混合冷焊后形成片层状复合体, 片层厚度在纳米级, 形成大量的界面. 有利于元素相互扩散而实现合金化. 而对脆性材料 MA 过程的了解

相对少些^[1,2], 目前仅限于比较宏观的水平. 脆性材料在 BM 过程中不会形成层状结构, 而是形成嵌镶结构, 实现固态反应.

作为脆性 / 脆性系的典型材料, 球磨 Si 和 C 元素混合粉末合成纳米尺寸 SiC 最近已经被报道^[3-5], 所提供的实验结果大多来自 XRD 和 SEM, TEM 观察仅有少量报道^[4], 亦未在原子尺度上揭示其微观反应过程. 一些作者提出, 微观反应机制应是进一步研究的主题^[5]. 因此, 为使人们更好地理解其微观反应机制, 提供原子尺度上的直接证据, 进行高分辨电镜观察是十分必要的.

本文报道了室温条件下, 球磨 Si 和 C 混合粉末合成纳米级 SiC. 采用高分辨电镜, 在原子尺度上表征球磨过

* 国家自然科学基金资助项目 59671031

收到初稿日期: 2000-03-21, 收到修改稿日期: 2000-05-04

作者简介: 杨晓云, 女, 1973 年生, 博士生

程中、反应物 (Si, C) 微观结构的演变以及生成物 (SiC) 的微观结构特征, 并提出可能的反应机制。

1 实验方法

将 Si 粉 (纯度 99.9%) 与 C 粉 (纯度 99.5%) 按照原子比 Si : C = 1 : 1 混合成 Si₅₀C₅₀ 的混合粉末。在 WL-1 行星式球磨机上进行机械球磨。磨球和磨粉按球粉比 40 : 1 封装在充满氩气的磨罐中。X 射线衍射在 RIGAKU 衍射仪上进行, 高分辨电镜观察在 JEOL 2010 上进行, 操作电压为 200 kV, 点分辨率为 0.19 nm。

2 实验结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

Si₅₀C₅₀ 混合粉末球磨不同时间的 X 射线衍射谱如图 1 所示。当球磨至 6 h, C 峰完全消失, 这可解释为 C 的完全非晶化, 非晶 C (a-C) 在非晶 Si (a-Si) 和晶体 Si (c-Si) 的弥散分布, 以及 C 原子向 a-Si 和 c-Si 的扩散, 进一步的高分辨观察证实了这些推测。Si 的衍射峰变宽是由于点阵畸变和晶粒细化引起的。同时出现微弱的 SiC 衍射峰, 表明球磨 6 h 有少量的 SiC 生成。还可以观测到一些额外的杂质峰, 对应于 α -Fe 和 Fe₃C, 这来自于球磨过程中磨球和磨罐的污染。球磨至 10 h, 可明显地观察到 SiC 的峰, 这表明合成的 SiC 随球磨时间的增加而增加, 但是在该阶段, 仍可观测到 Si 峰。此外, α -Fe 和 Fe₃C 的含量也随球磨时间的增加而增加。球磨至 25 h, 除了 α -Fe 的 110 衍射峰外, β -SiC 是观察到的主要相。Fe₃C 的消失以及 α -Fe 峰的保留说明了 Fe₃C 发生

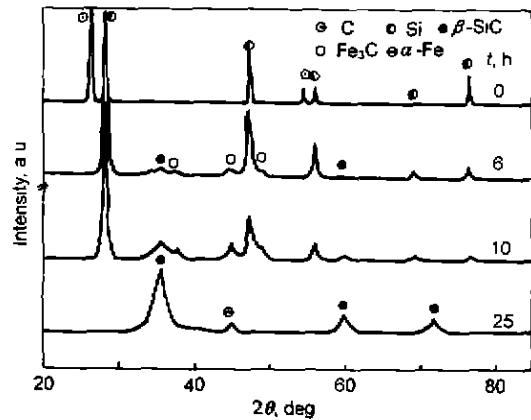


图 1 不同球磨时间的 Si₅₀C₅₀ 混合粉末的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of Si₅₀C₅₀ mixed powders after different milling times

逆相变, 分解形成 α -Fe 和 C, 这一现象已为 Feng 等人^[6]报道。通过 Scherrer 公式, 由球磨 25 h 谱线计算得出, 所合成的 SiC 的平均晶粒尺寸约为 6 nm。X 射线衍射结果表明该反应是渐进的, 而不象球磨 Ni₅₀Al₅₀^[7] 混合粉末在瞬间完全转化成化合物 NiAl, 这可能与 SiC 具有相对低的生成热有关^[8]。

2.2 高分辨电镜观察

Huang 等人报道了球磨条件下, 形变诱发 Si 的部分非晶化^[9] 以及 C 的非晶化^[10]。为了进一步在原子尺度上揭示 Si₅₀C₅₀ 混合粉末的微观反应机制, 本文作者进行了高分辨电镜观察, 亦获得了类似结果 (见图 2)。从图可

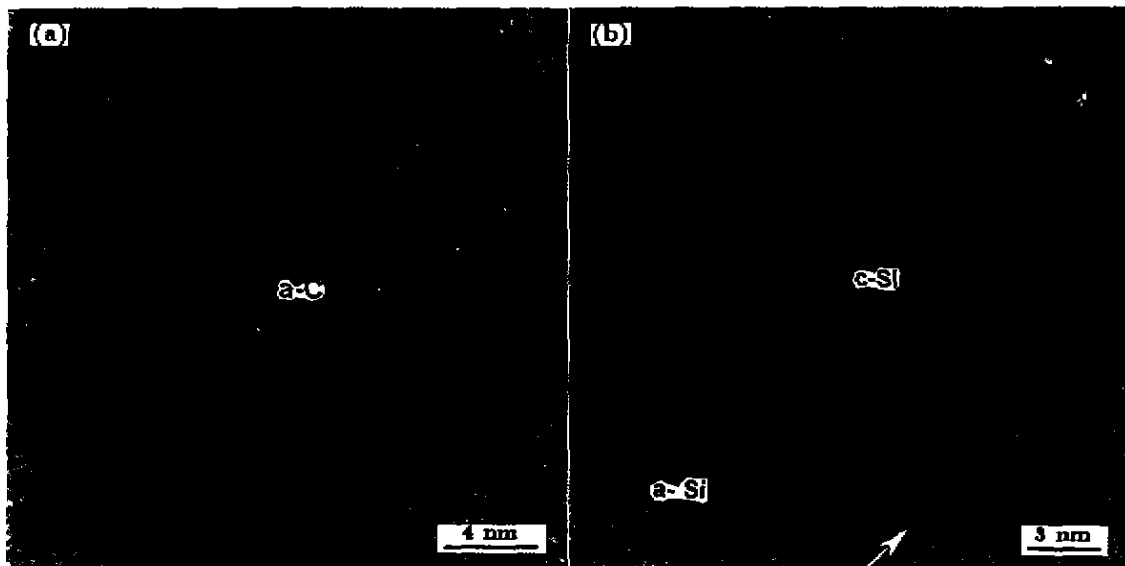


图 2 球磨 6 h 样品中 a-C 以及 a-Si, 纳米晶 Si (c-Si) 的高分辨像

Fig.2 HREM images of amorphous-graphite (a-C) comprising essentially numerous highly curled flakes with different orientations (a), amorphous-Si (a-Si) containing domains with two-dimensional lattice (circled) and c-Si (b) in the sample milled for 6 h

以看出, 在球磨 6 h 的样品中, 球磨诱使 C 非晶化 (图 2a), 这种非晶结构主要由许多不同走向的高度卷曲的片层组成, 这充分说明了 C 的延展性. 这种独特的非晶结构同 C 的晶体结构密切相关^[10], 可以用来确定球磨产物中非晶 C 的分布位置.

图 2b 为在球磨 6 h 的样品中, 形变 Si 的典型高分辨像. 在这一区域内可同时观测到非晶 Si (a-Si) 和纳米晶 Si (c-Si), 表明在该阶段 a-Si 和 c-Si 并存. 在 a-Si 区域内, 有很多具有二维晶格点阵的微畴 (图 2b 中箭头所指处), 它们的尺寸小于 5 nm. 非晶 Si 和非晶 C 在形貌上有很大差异, 这可以用来作为区别非晶 Si 和非晶 C 的主要依据. 纳米晶 Si (c-Si) 存在孪晶化, 其内部晶格发生局域无序化, 这表明非晶相可以起源于晶粒内部. 大量的位错、形变孪晶及层错是 Si 中典型的形变结构. 高分辨像表明, 在球磨条件下, Si 的部分非晶化可解释为缺陷诱发的结构无序化, 进一步证实了 Huang 等人^[9]提出的机制.

由图 2 可以清楚地看到, 在球磨初期产生 a-Si, c-Si 和 a-C. 在随后的球磨过程中, 这些相将在原子尺度上以新鲜表面充分接触并充分混合, 如图 3 所示. 图 3a 表明, 在一些区域内, 非晶 C 同晶体 Si 以新鲜表面接触; 图 3b 表明, 在另一些区域中, 非晶 C 弥散地分布于非晶

Si 中. C 的这种分布状况将大大降低它的相干性, 这可以用来解释图 1 中 C 峰的完全消失.

上述微观结构的特征为合成反应提供了必要条件: 非晶出现、具有很多缺陷的纳米晶形成, 以及局域温升等为反应提供了大的反应表面积、短的扩散路径、高的扩散速率以及很强的反应驱动力.

图 4 为球磨 10 h 的样品中合成 SiC 的高分辨像. 从图 4a 中可以清楚地看到含严重卷曲片层的非晶 C 狭窄窄带, 非晶 a-Si(C) 分布于其两侧. 在 a-Si(C)/a-C 之间形成了 SiC, 且所形成的 SiC 粒子大部分位于 a-Si(C) 一侧, 这意味着 C 原子向 a-Si 的扩散. 据此可以推断, 在该情况下 SiC 的形成包括两个阶段: (1) C 原子向 a-Si 的扩散形成含 C 的非晶 Si, 记作 a-Si(C); (2) 机械力诱使非晶 a-Si(C) 晶化形成 SiC. 由于 SiC 的晶化温度为 1148 K^[11], 远高于球磨过程中的局部温升^[12], 因而可推断非晶 a-Si(C) 的晶化并非局域温升的结果, 而是球磨过程中磨球与磨球、磨球与磨罐之间的瞬时作用力诱发的. Fan 等人^[13]曾报道了球磨条件下非晶 Si₃N₄ 的晶化, 并提出存在一个诱发非晶晶化的机械力的临界值. 这一过程可以类比为在高温燃烧反应中, C 原子在液态 Si 中的扩散和溶解, 随后析出 SiC^[8].

图 4b 为在 c-Si 边界上所形成的 SiC 晶粒 (分别记

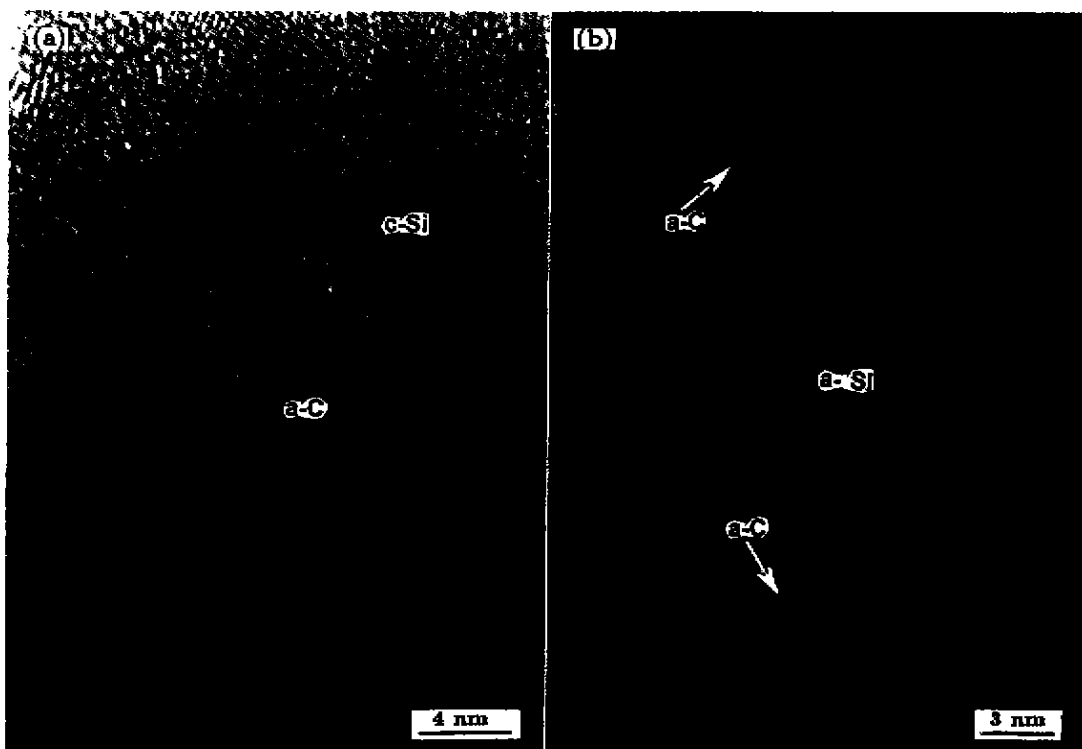


图 3 球磨 6 h 样品中 a-C 分布的高分辨像

Fig.3 HREM images illustrating the distribution of a-C in the sample milled for 6 h
(a) a-C contacting with c-Si with clean interface (b) a-C distributing dispersively in a-Si

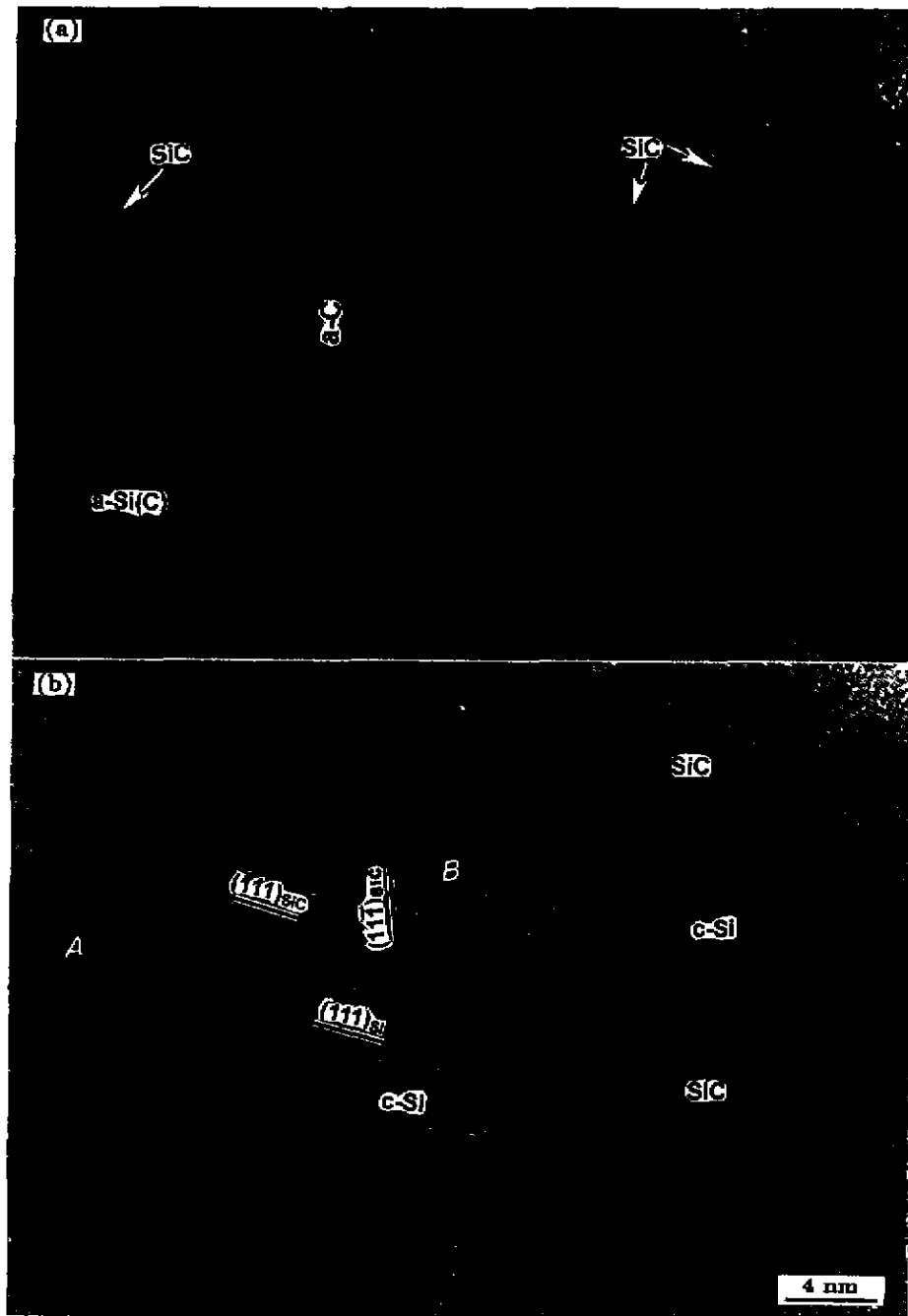


图 4 球磨 10 h 的样品中合成的 SiC 的高分辨像

Fig.4 HREM images of the synthesized SiC particles in the sample milled for 10 h

(a) SiC distributing between a-Si(C)/a-C (b) SiC at c-Si boundaries with orientation relationship $(111)_{\text{SiC}} \parallel (111)_{\text{Si}}$

作 A, B) 的高分辨像。SiC A 由孪晶组成, 其 (111) 面平行于 Si 的 (111) 面; SiC B 的 $(11\bar{1})$ 面与 Si 的 (111) 面夹角为 70.5° , 这意味着晶粒 B 的 (111) 面和 Si 的 (111) 面也是相互平行的。由此可推断, SiC 是由于 C 原子扩散到 c-Si 后, 直接取代 Si 原子形成的。此外, 由于 SiC 同 Si 之间存在较大的失配度 (约 20%), Si/SiC 界面处的原子排列发生严重畸变, 使该处高分辨像模糊不清。

这进一步证实了 SiC 是从 Si 晶体直接演变而生成的。从图中还可以观察到 c-Si 边界上的其它一些 SiC 晶粒, 但是不具备上述取向关系, 可能是瞬间碰撞改变了其取向的缘故。

图 5 为在球磨 25 h 的样品中所形成的具有较大尺寸的 SiC 粒子 (约 20 nm), 在其周围生成了大量的具有不同取向的约为 5 nm 的 SiC 纳米晶粒 (图 5 中箭头所指

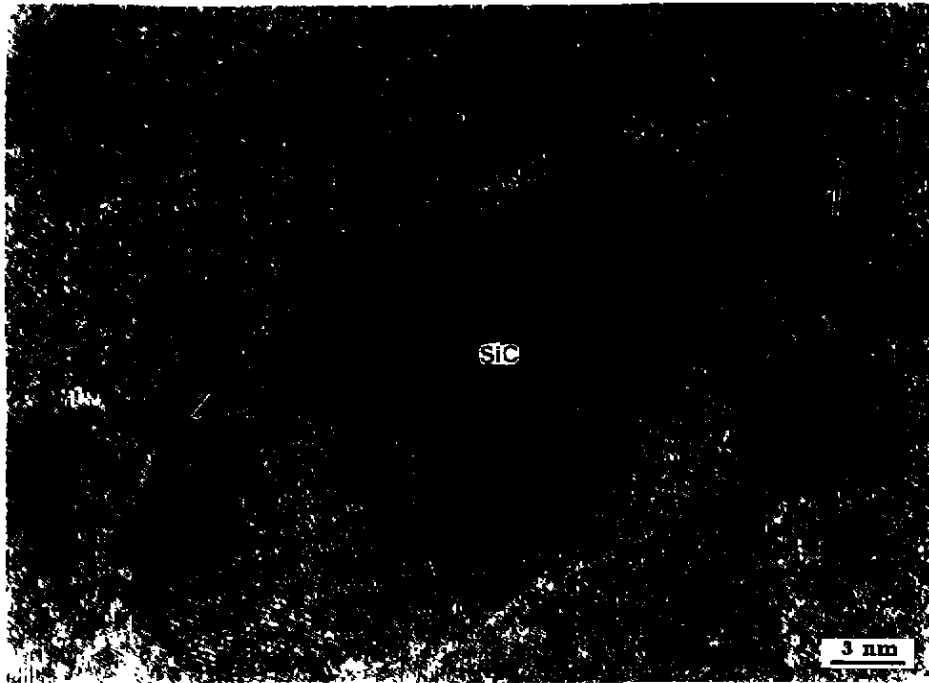


图5 在球磨 25 h 的样品中所形成的稍大尺寸的 SiC 以及周围许多小的 SiC 粒子的高分辨像

Fig.5 HREM image of the synthesized larger SiC grain in the sample milled for 25 h, with many smaller SiC grains (arrowed) around it, indicating that localized self-sustained reaction occurs

处)。这一稍大的晶粒并不是完整的, 含有许多堆垛层错。稍大尺寸 SiC 的形成可能来自于局域自蔓延反应。当一些较小的 SiC 粒子通过非晶晶化而同时形成时, 将集中放出较多的热量 (SiC 的形成热 $\Delta H=69.3 \text{ kJ/mol}^{[8]}$), 这一热量将在稍大的范围内点燃附近的反应, 进而形成稍大尺寸的 SiC, 但是反应的自蔓延范围相当有限。这种大尺寸的 SiC 晶粒并未经常被观察到, 因而不会在 X 射线衍射图中有所反应。

3 结论

(1) X 射线衍射结果表明, 在室温条件下, 球磨 Si 和 C 的混合粉末 (原子比为 1 : 1), 可合成纳米尺寸的 SiC, 此反应为一渐进过程。

(2) HREM 结果表明, 在球磨过程中形成了 a-C 及部分 a-Si, a-C 弥散地分布于 a-Si 以及 c-Si 之中, 从而增加了 c 与 Si 表面的相互接触, 为合成反应提供了适宜条件。

(3) HREM 结果表明, SiC 的形成主要是由于 C 原子向 a-Si 及 c-Si 的扩散。对于前者, 非晶 a-Si(C) 形成, 然后机械力诱发非晶 a-Si(C) 晶化, 形成 SiC; 对于后者, C 原子直接取代 Si 原子形成 SiC, 二者间的取向关系为 $(111)_{\text{SiC}} \parallel (111)_{\text{Si}}$ 。在一些区域内, 发生局域自

蔓延反应, 形成稍大晶粒尺寸的 SiC。

参考文献

- [1] Davis R M, McDermott B, Koch C C. *Metall Trans*, 1988; 19A: 2867
- [2] Koch C C. *Annu Rev Mater Sci*, 1989; 19: 121
- [3] Yang Z G, Shaw L L. *Nanostruct Mater*, 1996; 7: 873
- [4] El-Eskandarany M S, Sumiyama K, Suzuki K. *J Mater Res*, 1995; 10: 659
- [5] Matteazzi P, le Gcaër G. *J Am Ceram Soc*, 1991; 74: 1382
- [6] Feng G, Shi L J, Lü J, Lu K. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 300
(冯 淦, 石连捷, 吕 坚, 卢 柯. 金属学报, 2000; 36: 300)
- [7] Atzmon M. *Phys Rev Lett*, 1990; 64: 487
- [8] Narayan J, Raghunathan R, Chowdhury R, Jagannadham K. *J Appl Phys*, 1994; 75: 7252
- [9] Huang J Y, Yasuda H, Mori H. *Philos Mag Lett*, 1999; 79: 305
- [10] Huang J Y. *Acta Mater*, 1999; 47: 1801
- [11] Inui H, Mori H, Fujita H. *Philos Mag*, 1990; 61B: 107
- [12] Maurice D R, Courtney T H. *Metall Trans*, 1990; 21A: 289
- [13] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q, Li Y L, Liang Y. *Appl Phys Lett*, 1996; 68: 915