

氮化锌粉末的制备和结构性质*

宗福建 ** 马洪磊 薛成山 庄惠照
张锡建 马 瑾 计 峰 肖洪地

(① 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100; ② 山东师范大学半导体研究所,
济南 250014)

摘要 将Zn粉末置于流量为 500 mL/min的 NH_3 气流中, 在 600 °C 氮化温度下氮化 120 min的最佳条件下, 制备出高质量的 Zn_3N_2 粉末. 用X射线衍射(XRD)测量了 Zn_3N_2 粉末的结构, Zn_3N_2 粉末是具有立方结构的晶体, 其晶格常数 a 为 0.9788 nm. 用扫描电子显微镜(SEM)观察了 Zn_3N_2 粉末的表面形貌, 发现 Zn_3N_2 粉末具有非常丰富的晶粒表面形貌. 用透射电子显微镜(TEM)验证了晶粒形状的多样性. X射线光电子谱(XPS)表明 Zn_3N_2 的化学键状态与ZnO及金属Zn明显不同, 表明N—Zn键的形成. 用计算机模拟了 Zn_3N_2 晶体的立体结构, 用高分辨电子显微镜(HRTEM)观察了 Zn_3N_2 粉末的内部结构, 观察结果与Partin等提出的 Zn_3N_2 结构模型符合很好.

关键词 氮化法 Zn_3N_2 结构 X射线衍射 扫描电子显微镜 透射电子显微镜 高分辨电子显微镜 X射线光电子谱

锌化合物曾被广泛的研究. 例如, ZnO为具有 3.37 eV宽直接带隙的n型半导体材料^[1~3], 可作为低成本的透明导电薄膜材料; 由于ZnO具有 60 meV激子束缚能和很强的UV室温受激发射, 作为LEDs, LDs等短波发光器件材料具有很大的发展潜力^[4]. Zn_3P_2 为具有 1.51 eV的直接带隙的p型半导体材料^[5]是制造廉价太阳能电池的材料. 因此, 我们期望 Zn_3N_2 材料具有优异的电学和光学性质.

Juza和Hahn^[6]1940 年首次合成 Zn_3N_2 材料, 并确定 Zn_3N_2 为黑色, 具有反氧化钨结构, 此后的 50 多年对 Zn_3N_2 材料的研究一直处于停顿状态. Kuriyama等人^[7]1993 年用蒸发Zn金属薄膜在 NH_3 环境下退火, Zn薄膜与氨气直接反应制备出多晶 Zn_3N_2 薄膜, 得到 Zn_3N_2 薄膜的光学带隙为 3.2 eV. Partin等人^[8]1997 年用飞行

2004-05-14 收稿, 2004-10-21 收修改稿

* 教育部博士点基金(批准号: 20020422056)和国家自然科学基金(批准号: 90201025; 90301002)资助项目

** E-mail: fizong@sdu.edu.cn

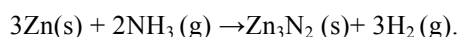
时间粉末中子衍射数据推算出 Zn_3N_2 粉末的晶体结构为反方铁锰矿结构,以N原子的立方密堆积为主框架,金属原子Zn处于以N原子为顶点的四面体内.Futsuhara等人^[9]于1998年用磁控溅射法制备出 $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 薄膜,得到该膜的光学带隙随N元素的增加从3.26 eV变化到2.30 eV.同年Futsuhara等人^[10]还研究了用磁控溅射法制备的 Zn_3N_2 薄膜的结构、电学和光学性质,得到室温下 Zn_3N_2 薄膜具有高的电子迁移率,大约为 $100\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Zn_3N_2 为直接带隙1.23 eV的n型半导体材料.

本文报道将Zn粉末在流动的 NH_3 环境中在氮化温度 600°C 、氮化时间120 min的最佳条件下,制备出高质量的 Zn_3N_2 粉末.用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测量了 Zn_3N_2 粉末的结构,用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察了 Zn_3N_2 粉末的表面形貌,X射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测量了 Zn_3N_2 的化学键状态,用透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)和高分辨电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)观察了 Zn_3N_2 粉末的内部结构,证明了Partin等提出 Zn_3N_2 结构模型的正确性.

1 实验

将10g Zn粉末置于管式恒温炉的石英舟中,在 $500\sim 750^\circ\text{C}$ 的温度范围内使Zn粉末在流量为 500 mL/min 的 NH_3 气流中氮化120 min.氮化后,将石英舟在流动的高纯 N_2 中冷却至室温.

当系统的温度超过 400°C 时, NH_3 逐步分解为 NH_2 , NH , N_2 , N , H_2 和 H ^[11,12].所以 NH_3 可以作为Zn粉末氮化过程中的氮源,使Zn粉末与 NH_3 发生化学反应,生成 Zn_3N_2 粉末,其化学反应式为



用Rigaku D/Max- γA X射线衍射仪测量了 Zn_3N_2 粉末的X射线衍射(XRD)谱,用Mg-K α 线作为X射线源测量了 Zn_3N_2 粉末的X射线光电子能谱.用Hitachi-800扫描电子显微镜(SEM)对 Zn_3N_2 粉末的表面形貌进行了观测.用Philips Tecnai 20u-TWIN高分辨电子显微镜(HRTEM)测量了 Zn_3N_2 粉末的选区电子衍射(SAED)图和高分辨率电子显微镜(HRTEM)照片.

2 结果和讨论

2.1 X射线衍射

图1分别给出了纯Zn粉末、在不同氮化温度下制备的样品以及纯ZnO粉末

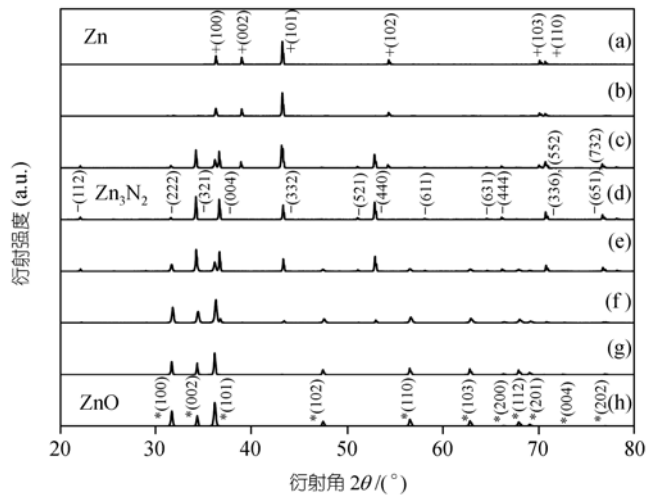
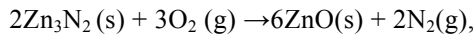


图 1 不同温度时由Zn粉末和NH₃反应制备样品的XRD谱

(a) 纯 Zn 粉末, (b) 500℃, (c) 550℃, (d) 600℃, (e) 650℃, (f) 700℃, (g) 750℃, (h) 纯 ZnO 粉末

的XRD谱. 图 1(a)为纯Zn粉末的XRD谱, 图 1(b)为在氮化温度 500℃下制备的样品的XRD谱, 比较图 1(a)和(b)可以看出, 谱图上的衍射峰全部为Zn的衍射峰, 没有发现Zn₃N₂粉末的衍射峰. 在该氮化温度下Zn粉末与NH₃没有发生反应. 当氮化温度升高到 550℃时, 约 50%的Zn粉末氮化转变为Zn₃N₂(见图 1(c)). 如图 1(d)所示, 当氮化温度升高到 600℃时, 只发现Zn₃N₂粉末的衍射峰. 这表明在氮化温度为 600℃时所有的Zn粉末都转变为Zn₃N₂. 我们从图 1(d)中还发现, 由于衍射峰与JCPDS文件中注明的Zn₃N₂的衍射峰¹⁾ 数据符合的很好, 所以Zn₃N₂粉末是具有立方结构的晶体, 其晶格常数 a 为 0.9788 nm, 与JCPDS文件中的 0.9777 nm符合很好. 由图 1(e)可以看出, 当氮化温度升高到 650℃时, 约 20%的Zn₃N₂粉末转变为ZnO. O₂可能来自NH₃或N₂中, 化学反应式为



O₂另一个可能的来源就是石英容器中SiO₂中的氧. Zn是金属元素, 而Si是具有半导体特性的元素, 所以Zn具有很强的还原性, 容易从石英容器的表面上SiO₂中获得氧而形成ZnO. 由图 1(f)可以看出, 当氮化温度进一步升高到 700℃时, 约 80%的Zn₃N₂粉末转变为ZnO. 图 1(g)为在氮化温度 750℃下制备的样品的XRD谱. 图 1(h)为纯ZnO的XRD谱, 比较图 1(g)和(h), 可以得到在 750℃下几乎全部Zn₃N₂粉末都转变为ZnO.

XRD谱表明NH₃气流量为 500 mL/min、氮化温度为 600℃和氮化时间为

1) Powder Diffraction File Compiled by the Joint Committee on Powder Diffraction, Card No. 35-0762. 1985

120 min是最佳氮化条件,可制备出高质量的 Zn_3N_2 粉末;温度低于 500°C 时不发生氮化反应,低于 550°C 时氮化不完全,高于 650°C 时部分 Zn_3N_2 粉末开始转化为 ZnO 粉末,高于 750°C 时 Zn_3N_2 粉末完全转化为 ZnO 粉末.

2.2 扫描电子显微镜

用Hitachi-800 扫描电子显微镜(SEM)对在最佳氮化条件下制备的 Zn_3N_2 粉末的表面形貌进行了观测,得到如图 2 所示的表面形貌照片. 图 2(a)为某一随机位置的表面形貌照片;图 2(b)为图 2(a)的局部放大,可以清楚地看到直径为 $7\text{ }\mu\text{m}$ 的球形晶粒和直径为 50 nm 左右的纳米线结构;图 2(c)为边长 $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 六角形薄片和直径为 100 nm 左右的纳米线结构. 除此之外,还发现有不规则形状薄片、空

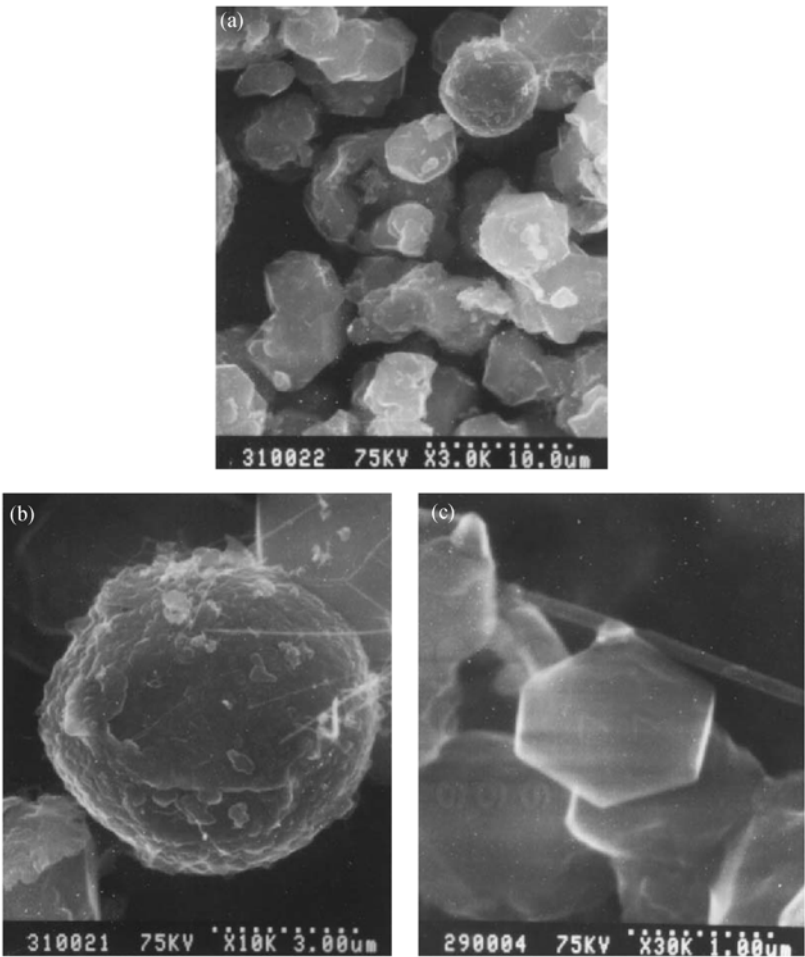


图 2 600℃,氮化时间为 120 min条件下制备的 Zn_3N_2 粉末的SEM图像
(a) 形貌照片, (b) 图(a)的局部放大, (c)薄片

心球壳及各种形状的球壳片段. 总之, Zn_3N_2 粉末具有非常丰富的晶粒表面形貌.

Zn 在常压下的熔点为 420°C 、沸点为 907°C . 600°C 已经超过了 Zn 的熔点, 但没有观察到 Zn 的熔融状态, 即此时 Zn 粉末的表面处于非稳定状态, 随时有大量 Zn 直接由表面蒸发、升华或者说是喷射出来. 若喷射出来的成纳米线状的 Zn 与 NH_3 反应, 可得到纳米线状的 Zn_3N_2 ; 若圆形球状态的 Zn 与 NH_3 反应, 则得到实心球形状的 Zn_3N_2 ; 若呈现气泡状态的 Zn 与 NH_3 反应, 可得到空心球壳状态的 Zn_3N_2 ; 总之, 可得到各种形状的 Zn_3N_2 晶粒.

2.3 透射电子显微镜

图 3 为用 Philips Tecnai 20u-TWIN 高分辨电子显微镜 (HRTEM) 测量在最佳氮化条件下制备的 Zn_3N_2 粉末的 TEM 照片. 图 3(a) 为线度 $0.3\ \mu\text{m}$ 的薄片, 图 3(b) 为直径 $1.5\ \mu\text{m}$ 的实心球, 图 3(c) 为直径 $20\sim 40\ \text{nm}$ 的纳米线. 同样证实了 Zn_3N_2 粉末结构的多样性.

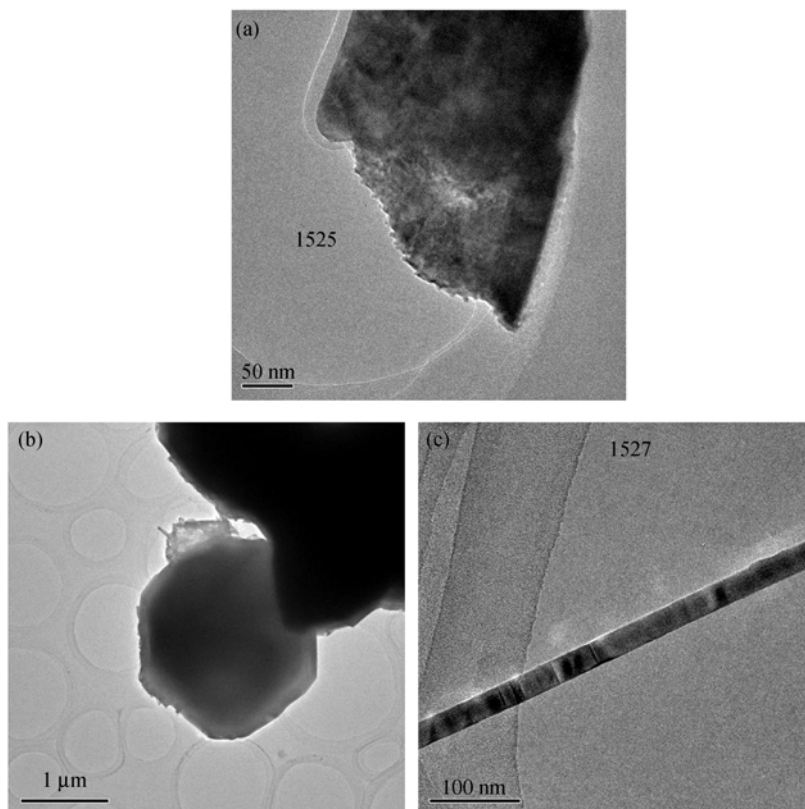


图 3 600°C , 氮化时间为 $120\ \text{min}$ 条件下制备的 Zn_3N_2 粉末的 TEM 图像
(a) 薄片, (b) 实心球, (c) 纳米线

2.4 高分辨电子显微镜

用Philips Tecnai 20u-TWIN HRTEM测量了在最佳氮化条件下制备的 Zn_3N_2 粉末的选区电子衍射(SAED)图和HRTEM照片. 图4给出了 Zn_3N_2 纳米线的HRTEM照片及SAED图.

从图4(a)和(b)中, 可以清晰地看到 Zn_3N_2 纳米线内部的原子排列, 图中亮点为晶体内的空隙, 暗线为晶体内原子的阴影. 从图4(a)中可以测量到对应(321)晶面的晶面间距为0.261 nm. 在图4(b)中可以精确地测量到对应(222)晶面的晶面间距为0.282 nm, 对应(004)晶面的晶面间距为0.244 nm. 图4(c)为图4(b)的选区电子衍射图, 可以看出 Zn_3N_2 晶体的结构均匀性很好.

2.5 X射线光电子能谱

图5(a)给出了最佳氮化条件下制备的 Zn_3N_2 粉末的XPS的典型全谱. XPS图谱中存在Zn, N, O和C峰. 其中O和C峰来自于 Zn_3N_2 粉末在潮湿的空气中吸附 CO_2 和 O_2 . 图5(b)~(d)分别给出了锌粉末、氧化锌粉末和氮化锌粉末样品的

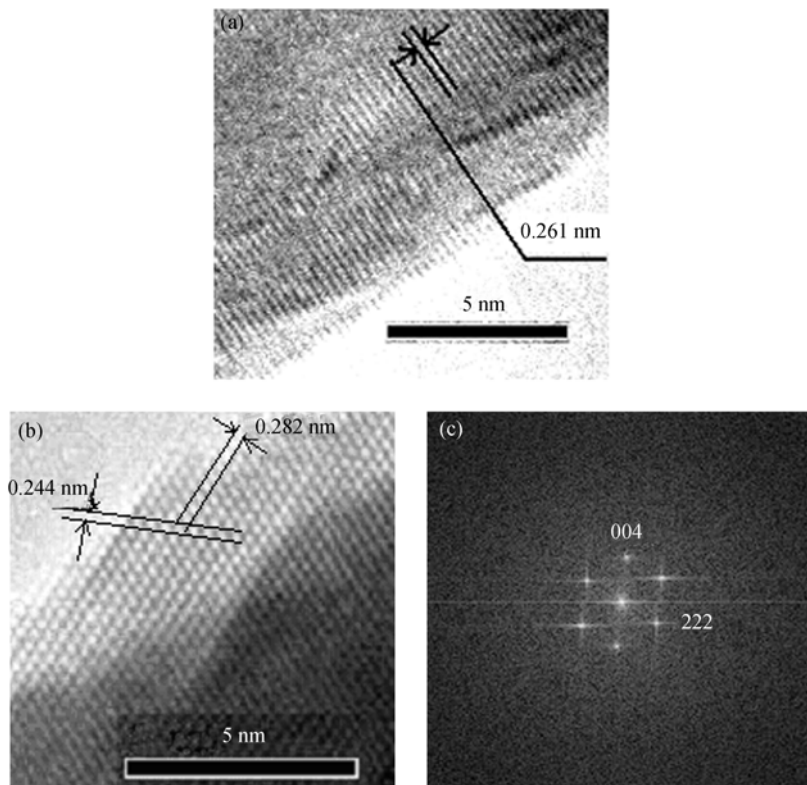


图4 Zn_3N_2 纳米线的HRTEM图像(a, b)及SAED图(c)

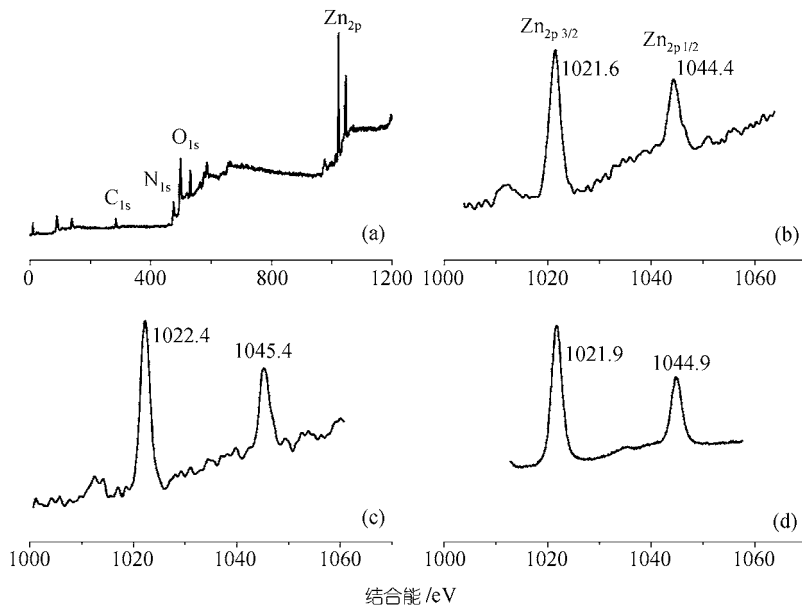
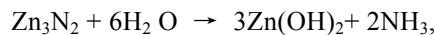


图 5 X 射线光电子能谱

(a) 氮化锌的全谱, (b) 锌粉末的 Zn_{2p} 峰, (c) 氧化锌粉末的 Zn_{2p} 峰, (d) 氮化锌粉末的 Zn_{2p} 峰

Zn_{2p} 峰的X射线光电子能谱. 从图 5(d)可以看出氮化锌粉末样品的 Zn_{2p} 峰结合能为 1021.9 eV, 与Futsuhara等^[10]给出的 1022.0 eV基本相同.

图 6(a)为氮化锌样品的 N_{1s} 峰, 可以看出该峰为 395.9 eV和 398.6 eV两个峰的叠加, 主 N_{1s} 峰为 395.9 eV, 次 N_{1s} 峰为 398.6 eV. 主 N_{1s} 峰与自由胺的 N_{1s} 峰(398.8 eV)相比较, 有大的化学移动, 显示出有N—Zn键形成^[12]. 由于价电子密度的增加, 将导致结合能的降低. 所以, 大的结合能化学移动表示N—Zn键具有大的电离度. 次 N_{1s} 峰指出该材料中有N—H键的存在. 图 6(b)为纯锌粉末样品的 O_{1s} 峰, 其结合能为 531.5 eV. 图 6(c)为纯 ZnO 粉末的 O_{1s} 峰, 其结合能为 530.0 eV. 图 6(d)为 Zn_3N_2 样品的 O_{1s} 峰, 其结合能为 531.0 eV. 比较图 6(c)和(d)可以看出 Zn_3N_2 样品和 ZnO 样品的 O_{1s} 峰之间的不同, Zn_3N_2 样品的 O_{1s} 峰的结合能为 531.0 eV, 而 ZnO 样品的 O_{1s} 峰的结合能为 530.0 eV. 由于 ZnO 样品中 530.0 eV的峰最强, 所以该峰是O—Zn峰. Zn_3N_2 样品的 O_{1s} 峰(531.0 eV)及 Zn 样品的 O_{1s} 峰(531.5 eV)均来自表面吸附氧. Zn_3N_2 样品暴露在空气中吸附 H_2O 水解形成 N—H键和O—Zn键. 此反应可表示为



所以 Zn_3N_2 样品中的O—Zn键来自于氢氧化锌($\text{Zn}(\text{OH})_2$). N—H键可能来自于铵盐, NH_3 和 H_2O 反应生成的 NH_4OH .

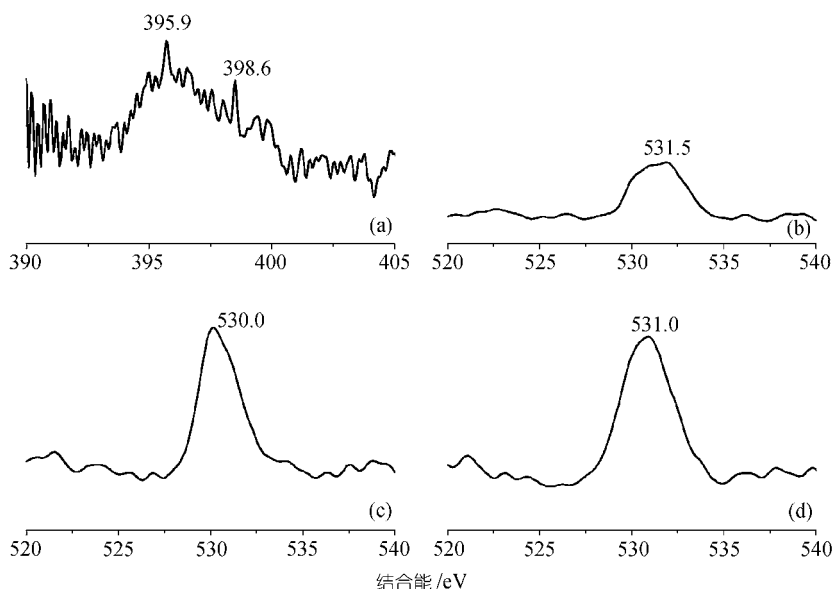


图 6 X 射线光电子能谱

(a) 氮化锌粉末的 N_{1s} 峰, (b) 锌粉末的 O_{1s} 峰, (c) 氧化锌粉末的 O_{1s} 峰, (d) 氮化锌粉末的 O_{1s} 峰

2.6 Partin 模型

Partin等人^[8]于 1997 年用飞行时间粉末中子衍射数据推算出 Zn_3N_2 粉末的晶体结构为反方铁锰矿结构, 以N原子的立方密堆积为主框架, 金属原子Zn处于以N原子为顶点的四面体内, 属于立方晶系, 具有 $Ia\bar{3}$ 对称结构, 晶格常数为 0.9769 nm. 每个晶胞含有 48 个Zn原子、32 个N原子, 合计 80 个原子(16 个 Zn_3N_2 分子). 给出了N原子及Zn原子在晶胞内的可能位置.

按 Partin 模型, Zn 的坐标为(0.3975, 0.1489, 0.3759)有 48 个等价点; N 原子分为两类, N1 位于(0.25, 0.25, 0.25)有 8 个等价点, N2 位于(0.9784, 0, 0.25)有 24 个等价点. 我们推算出了 Zn_3N_2 晶体内的每个原子的确切位置, 图 7(a)为用计算机模拟的 Zn_3N_2 晶体的立体结构. 从x轴正方向沿着x轴观察yoz平面, 当观察点不变, 晶体绕z轴逆时针方向转动 45° 可得到如图 7(b)所示的沿(1, -1, 0)方向观察的原子排列投影图案. 比较图 7(b)与图 4(b), 两者基本一致. 这就从实验上证实了Partin模型的正确性.

3 结论

将Zn粉末置于流量为 500 mL/min的 NH_3 气流中, 在 $600^\circ C$ 氮化温度下氮化 120 min的最佳条件下, 可制备出高质量的 Zn_3N_2 粉末. 研究表明, 氮化温度低于 $500^\circ C$ 时不发生氮化反应, 低于 $550^\circ C$ 时氮化不完全, 高于 $650^\circ C$ 时 Zn_3N_2 粉末开

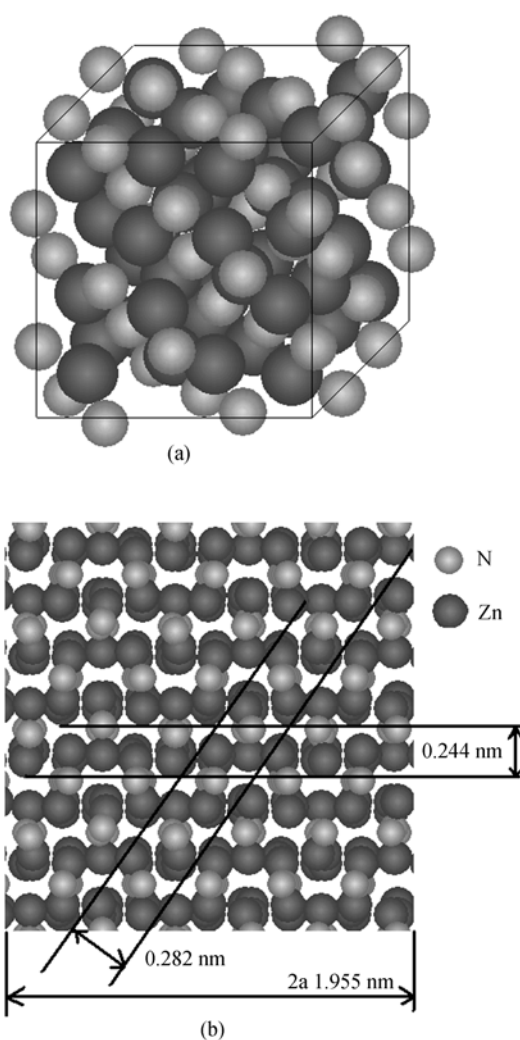


图 7 计算机模拟的 Zn_3N_2 晶体的立体结构(a)和HRTEM图像(b)

始转化为 ZnO 粉末, 高于 750°C 时 Zn_3N_2 粉末完全转化为 ZnO 粉末. 用XRD测量了 Zn_3N_2 粉末的结构, Zn_3N_2 粉末是具有立方结构的晶体, 其晶格常数 a 为 0.9788 nm . 用SEM观察了 Zn_3N_2 粉末的表面形貌, 发现 Zn_3N_2 粉末具有非常丰富的晶粒表面形貌. 用TEM观察 Zn_3N_2 粉末再次验证了晶粒表面形貌的多样性. X射线光电子谱表明 Zn_3N_2 的化学键状态与 ZnO 及金属 Zn 明显不同, 表明 N-Zn 键的形成. 用计算机模拟了 Zn_3N_2 晶体的立体结构, 用HRTEM观察了 Zn_3N_2 粉末的内部结构, 精确地测量出对应(222)晶面的晶面间距为 0.282 nm , 对应(004)晶面的晶面间距为 0.244 nm , 从实验上证明了Partin结构模型的正确性.

参 考 文 献

- 1 Minami T, Nanto H, Takata S, Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field. *Appl Phys Lett*, 1982, 41: 958~960[DOI]
- 2 Ma J, Ji F, Ma H L, et al. Preparation and properties of transparent conducting zinc oxide and aluminium-doped zinc oxide films prepared by evaporating method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 60: 341~348[DOI]
- 3 Ma H L, Hao X T, Ma J, et al. Bias voltage dependence of properties for ZnO:Al films deposited on flexible substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 161: 58~61[DOI]
- 4 Tang Z K, Wong G K L, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystalline thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3270~3272[DOI]
- 5 Pawlikowski J M. Band structure and properties of Zn_3P_2 - promising new infrared material. *Infrared Phys*, 1981, 21: 181~187[DOI]
- 6 Juza R, Hahn H. Z. *Anorg Allg Chem*, 1940, 224: 125
- 7 Kuriyama K, Takahashi Y, Sunohara F. Optical band gap of Zn_3N_2 films. *Physical Review B*, 1993, 48: 2781~2782[DOI]
- 8 Partin D E, Williams D J, O'Keeffe M. The Crystal Structures of Mg_3N_2 and Zn_3N_2 . *J Solid State Chemistry*, 1997, 132:56~59[DOI]
- 9 Futsuhara M, Yoshioka K, Takai O. Optical properties of zinc oxynitride thin films. *Thin Solid Films*, 1998, 317: 322~325[DOI]
- 10 Futsuhara M, Yoshioka K, Takai O. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, 322: 274~281[DOI]
- 11 He M Q, Minus I, Zhou P Z, et al. Growth of large-scale GaN nanowires and tubes by direct reaction of Ga with NH_3 . *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3731~3733[DOI]
- 12 Larkins F P, Lubenfeld A. The auger spectrum of solid ammonia. *J Electron Spectrosc Rel Phen*, 1979, 15: 137~144