

LCVD 法制备 α - Si_3N_4 纳米粒子光谱研究

凤 雷 郑 韬 李道火

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 合肥 230031)

摘要 用激光化学气相沉积法制备出平均粒径为 10nm 左右的 α - Si_3N_4 纳米粒子. 红外吸收和喇曼光谱研究表明 α - Si_3N_4 纳米粒子中存在 Si—N, Si—H, N—H, Si—O—Si 键, 分析了 α - Si_3N_4 纳米粒子在不同的温度和气氛退火后的变化情况 并对 α - Si_3N_4 纳米粒子胶体溶液的紫外-可见吸收进行了测试分析

PACC: 6146, 6480, 617N, 7830

1 引言

自八十年代初纳米材料作为一门学科后, 这一领域即迅速发展起来 例如传统 Si_3N_4 是典型的共价无极性绝缘体, 但在纳米状态下却具有强极性的压电效应, 且高频电导急剧上升而倾向于导电 纳米材料这些奇妙的物理特性对凝聚态物理和材料科学的现有理论提出了挑战

激光诱导气相沉积法(Laser Induced Chemical Vapor Deposition)是利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收而产生热解或化学反应, 经成核生长形成超细粉末 LCVD 法通常用 CO_2 激光器作热源, 加热速率快, 高温驻留时间短, 冷却迅速, 因此可获得粒径小于 10nm 的均匀纳米粉末 同时, 反应中心区域与反应器之间被原料气体隔离, 反应污染小, 制得的纳米粉末纯度高 本文报道用 LCVD 法获得了粒径 10nm 左右的 α - Si_3N_4 纳米粒子, 对制备出的 α - Si_3N_4 纳米粒子粉末压块样品退火前后的红外及喇曼光谱进行了分析和研究 并对 α - Si_3N_4 纳米粒子分散后制得的胶体溶液进行了紫外-可见吸收测试和分析

2 实验

2.1 样品制备

α - Si_3N_4 粉末化学分析结果为 Si: 56.54wt%, N: 36.59wt%, O: 1.51wt%, Cl: 0.017wt%, 将 α - Si_3N_4 粉末作为 9# 样, 粉末颜色呈乳白色 在室温非真空条件 4MPa 压力下制成块体作为 10# 样, 粉末加压后块体颜色变为浅褐色, 说明块体的物性较之粉末有变化 然后将 4MPa 压力下压成的块体在 500 空气中退火 1h 作为 11# 样, 在 1000 氮气中退火

1h 作为 12[#] 样 退火后块体颜色变为灰白色

胶体的制备采用超声振荡法,按照胶体制备的理论^[1]要制得稳定的胶体溶液必须满足两个基本条件:(1)分散相在介质中的溶解度很小,(2)必须有稳定剂存在 由于 a-Si₃N₄ 几乎不溶于任何物质(水、酸、碱),我们选用无水乙醇为分散剂,醋酸丁酯为稳定剂,超声分散后制备出稳定性极好的胶体溶液,保存了一年以上依然十分稳定 取 50ml 乙醇加入 1.5ml (3%) 的醋酸丁酯在超声振荡仪(型号 CSF-1B)内超声分散 1h 后,沉淀 48h,滤出清液作为母液,分别配成浓度为 1M、0.8M、0.6M 和 0.4M 的胶体溶液,并依次编号为 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 样品

2.2 样品测试

图 1 为 L CVD 法制备的粒径 10nm 左右的 a-Si₃N₄ 纳米粒子(照片放大 10 万倍),粒子呈球形,分布均匀 X 射线衍射表明为非晶态(图 2). X 射线衍射是在 PHLLIP 公司生产的 PW-1700 型 X 射线仪上进行的,实验采用 Cu 靶 红外光谱测试仪器型号为 MAGNA-IR 750,仪器最高分辨率 0.1cm⁻¹. 激光 Raman 测试(室温下)在 SPEX-1403 喇曼光谱仪上进行,采用氩离子激光源(波长为 514.5nm),200mW,背散射配置 紫外-可见吸收光谱在岛津 UV-240 双光束分光光度计上测试,该仪器自动进行波长校正、零点校正和本底扣除,测量范围 200~700nm.

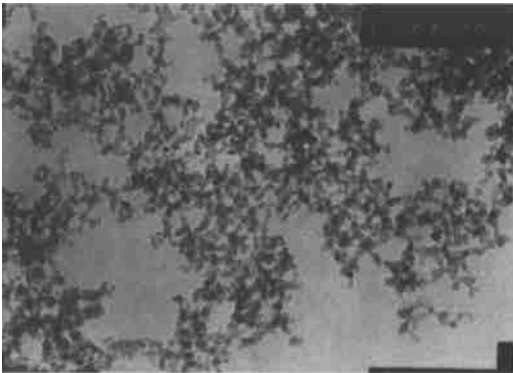


图 1 非晶 Si₃N₄ 的 TEM 形貌

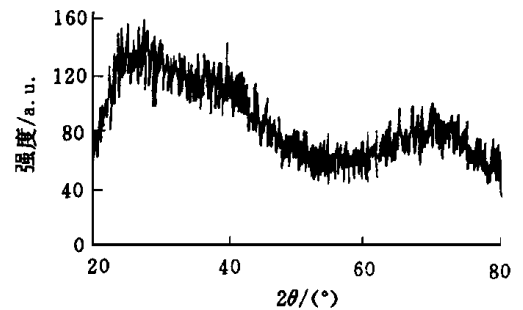


图 2 a-Si₃N₄ X 射线衍射图

3 结果和讨论

非晶纳米氮化硅红外吸收谱(见图 3)在 474cm⁻¹左右为 Si—N 键弯曲振动和 955cm⁻¹左右为 Si—N 键的伸缩振动 1064cm⁻¹左右为 Si—O—Si 键伸缩振动,1630cm⁻¹左右为 Si—H 键伸缩振动,3423cm⁻¹左右主要是 N—H 键伸缩振动引起 测试结果与文献[2]基本一致 而传统大尺寸氮化硅的红外吸收谱^[3]在 950cm⁻¹附近有一个很强的吸收峰,此峰对应 Si—N 键的振动 纳米粉末和块体较之传统大尺寸氮化硅 Si—N 键皆向高波数方向移动,即蓝移现象 这主要因为吸收系数同原子间距有较强烈的依赖关系^[4]. 说明小粒子大的表面自由能导致粒子内部应力变化,从而使得原子的键长、键角改变,发生蓝移现象 这符合 NicoIson^[5]和 Chen^[6]的计算结果 当高温退火处理时,块体与粉末的吸收峰的谱形几乎不变,也未出现其它新峰,只是吸收强度增大(Si—N, Si—O—Si 键),说明在高温下材料结构发生弛

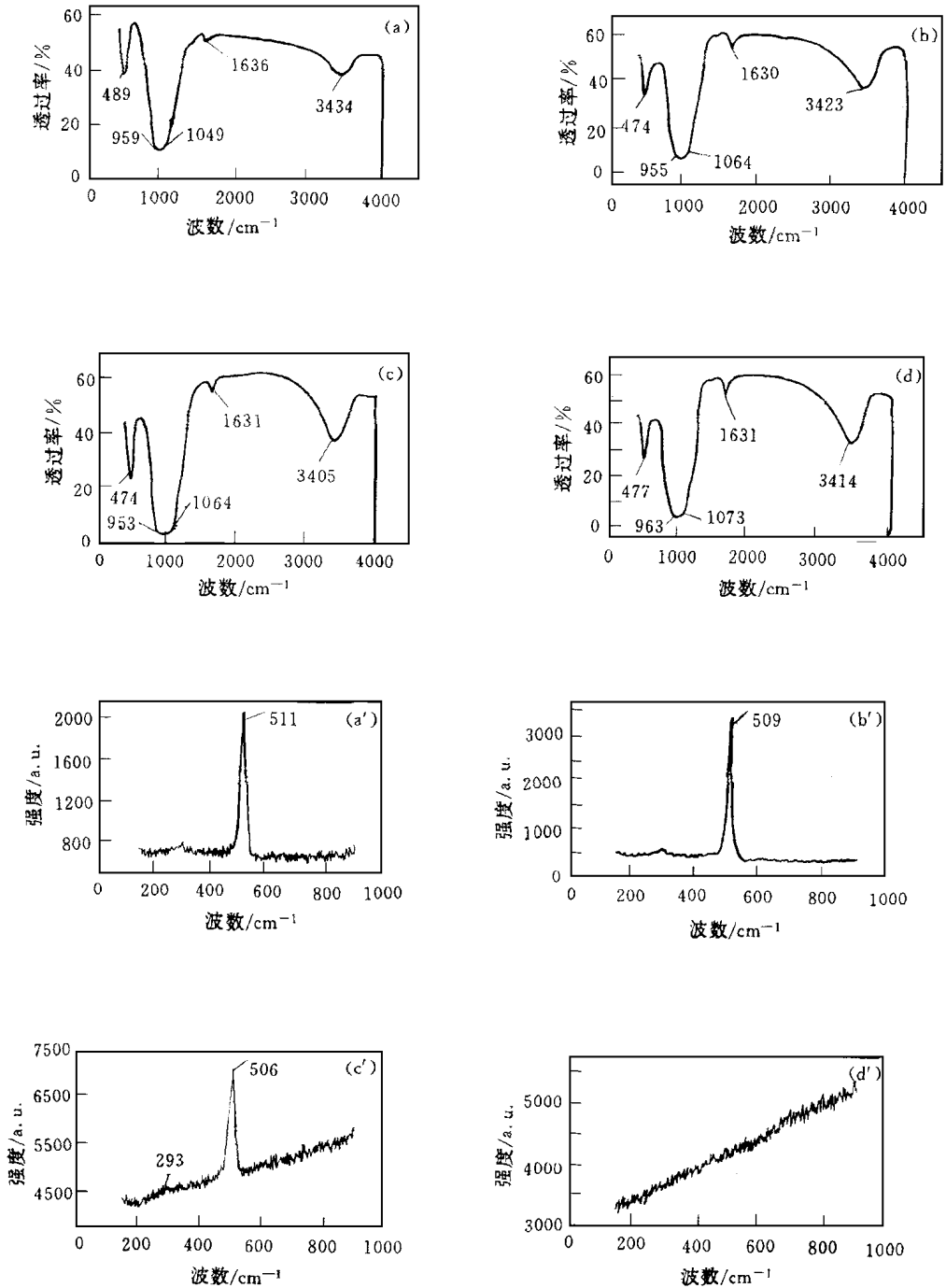


图 3 a-Si₃N₄ 的红外吸收和喇曼光谱

(a) 9[#] (powder), (b) 10[#] (4MPa), (c) 11[#] (500 °C, O₂), (d) 12[#] (1000 °C, N₂),
 (a) 9[#] (powder), (b) 10[#] (4MPa), (c) 11[#] (500 °C, O₂), (d) 12[#] (1000 °C, N₂).

豫现象, 原子间距发生了变化, 振子强度增大

从图 3 非晶纳米氮化硅的喇曼光谱中,发现 510cm^{-1} 左右的位移峰,这可能是 Si-H 键的振动模式引起. 当在 1000 °C 氮气中退火后,峰值消失,这可能是当温度达 1000 °C 时 Si-H 键内 H 完全被释放. 这一结果目前尚未见文献报道. 我们还有待于进一步从理论上对其进行分析. Wada 曾报道^[7]在 590cm^{-1} 处有一位移峰但原因不明.

由图 4 可看出 a-Si₃N₄ 纳米粒子分散于胶体中的吸收光谱曲线,并不是单调上升,而是形成一个吸收峰,这样的吸收曲线与普通半导体材料的吸收存在差异,是 a-Si₃N₄ 纳米粒子的新性质. 左都罗^[8]把它归结为量子尺寸效应并在理论上直接计算得出 a-Si₃N₄ 纳米粒子的“价带”和“导带”为一系列分立能级. Robertson^[9]曾对氮化硅的能隙态进行计算得出, a-Si₃N₄ 纳米粒子能隙为 $E_g = 5.3\text{eV}$, 价带尾由 Si-Si 键和 =N 键组成,宽度为 1.5eV. 导

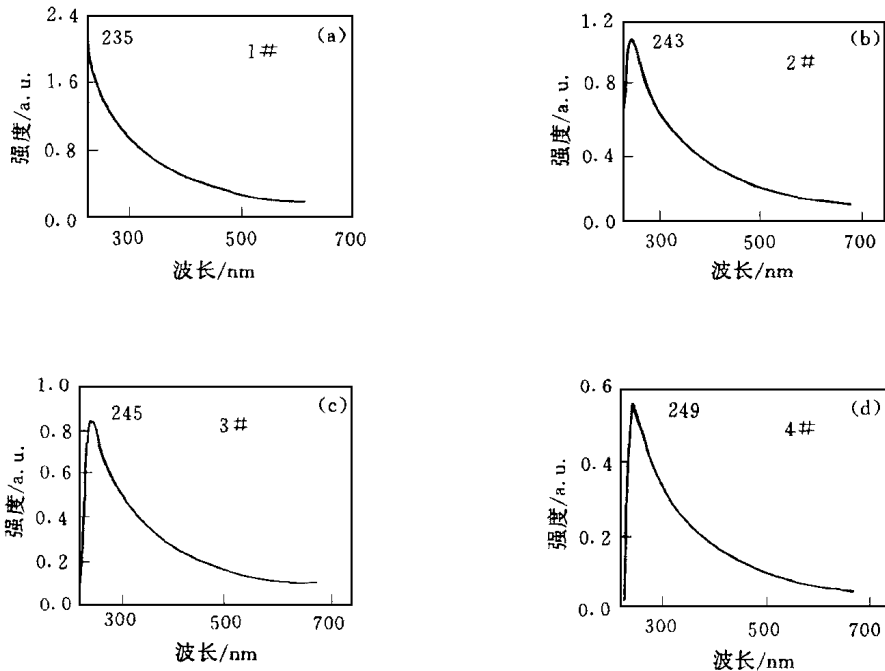


图 4 a-Si₃N₄ 胶体吸收光谱

(a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#.

带尾宽度为 1.15eV, 价带顶由 N 原子的 $2p^2p\pi$ 孤对电子态构成, 导带底由 Si 原子的 p 电子态构成^[9]. 图 4 中样品 1#、2#、3# 和 4# 的峰值分别为 235nm (5.28eV)、243nm (5.12eV)、245nm (5.07eV) 和 249nm (5.0eV). 我们的实验结果符合 Robertson 理论计算, 所有这些吸收峰的位置 E_{opt} 均位于 a-Si₃N₄ 纳米粒子的能隙 E_g 内, 即 $E_{opt} < E_g$ (5.3eV), 因此, 这些吸收峰是 a-Si₃N₄ 纳米粒子尾态间(价带尾到导带尾)吸收跃迁. 随着浓度的降低, 峰值发生红移. 这说明随着粒子间距的减小, 粒子间的耦合效应减弱, 从而导致峰值发生红移.

4 结论

通过红外吸收光谱和喇曼实验研究发现激光气相沉积法制备的纳米 a-Si₃N₄ 中除了 Si

_N 键外,同时还存在 Si-H, N-H, Si-O-Si 键 红外吸收系数与原子间距、表面自由能、应力等有关, 纳米材料的红外吸收峰较之传统大尺寸材料发生蓝移 当块体在 1000 氮气中退火时, 发生了 Si-H 中 H 的完全释放 α -Si₃N₄ 纳米粒子胶体溶液吸收峰是尾态间(价带尾到导带尾)吸收跃迁所致 随着浓度的降低峰的强度也降低, 峰值发生红移

参 考 文 献

- [1] 周祖康, 等, 胶体化学基础, 北京: 北京大学出版社, 1989, P1.
- [2] S. S. Chao *et al* , J. Non-Crystalline Solids , 1985, **77**: 929~ 932
- [3] R. A. Nyquist *et al* , " Infrared Spectra of Inorganic Compounds ", Academic Press, New York (1971).
- [4] 方俊鑫, 陆栋, 固体物理学, 下册, 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [5] M. M. Nicolson, Proceedings of the Royal Society, 1955, **228**: 490~ 510
- [6] L. Chen *et al* , J. Mater. Sci , 1990, **25**: 4273~ 4278
- [7] N. Wada *et al* , J. Non-Cryst. Sol , 1984, **43**: 7~ 15
- [8] 左都罗, 理学博士学位论文(1993), 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 35
- [9] J. Robertson, The Electronic and Atomic Structure of Hydrogenated Amorphous Si-N Alloys, Philosophical Magazine, 1991, **B63**: 47.

Spectroscopic Study of Nanometer Sized α -Si₃N₄ Particles Made by LICVD

Feng Lei, Zheng Tao, Li Daohuo

(Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Received 2 February 1999, revised manuscript received 9 June 1999

Abstract In this paper we obtained nanometer sized α -Si₃N₄ particles by laser induced chemical vapor deposition (LICVD). The average diameter of the particles is about 10nm. The studies of IR and Raman spectra show that there are Si-N, Si-H, N-H, Si-O-Si bonds in the particles. An analysis of Raman spectra of α -Si₃N₄ for thermal treatment in various temperature and atmosphere is made. Experiments on ultraviolet-visible absorption of α -Si₃N₄ colloid are studied.

PACC: 6146, 6480, 6170N, 7830