

α - Si_3N_4 纳米粒子的激光法制备及 能级结构研究*

王 善 忠

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031

李 道 火

中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026

1993 年 5 月 31 日收到

给出激光化学汽相沉积法制备 α - Si_3N_4 纳米粒子的原理和经验公式, 在特定工艺参数下获得平均粒径为 6.5nm 的优质 α - Si_3N_4 纳米粒子, 用紫外光谱研究其能级结构, 发现与小粒子有关的峰状光谱结构和能带分裂现象, 描述了 α - Si_3N_4 纳米粒子的物理结构图象, 确认硅错键 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, 硅悬挂键 $\equiv\text{Si}\cdot$ 在富硅 α - Si_3N_4 纳米粒子光谱性质中的主导作用。

PACC: 7125M; 7855; 7850

一、引 言

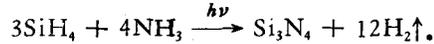
自 1984 年 Gleiter 及其同事首先用真空冷凝法获得表面洁净的纳米粒子并连续发表了几篇关于纳米尺寸固体材料的论文后^[1], 这一新领域即迅速发展起来, 人们希望这一既不同于晶态又不同于非晶态的第三类型材料^[2]能提供优异的物理性能. 事实上, 这方面的研究结果已使科学家们受到鼓舞, 例如传统 Si_3N_4 是典型的共价无级性绝缘体; 但在纳米状态下却具有强极性的压电效应, 且高频电导急剧上升而倾向于导电^[3]. 纳米材料这些奇妙的物理特性对凝聚态物理和材料科学的现有理论提出了严峻挑战.

纳米材料是由纳米粒子组成的, 因此对纳米粒子的制备和物性研究是理解纳米材料奇异性能的基础. 本文用激光化学汽相沉积 (CVD) 法制备获得了平均粒径为 6.5nm 的 α - Si_3N_4 纳米粒子, 给出了激光 CVD 法制备 α - Si_3N_4 纳米粒子的原理和经验公式, 指出严格的工艺参数是制备优质纳米粒子的关键, 用紫外光谱对其能级结构进行研究, 发现了区别于传统 Si_3N_4 材料的峰状光谱结构和能带分裂现象, 描述了 α - Si_3N_4 纳米粒子的物理结构图象, 确认 $\equiv\text{Si}\cdot$, $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ 缺陷在激光 CVD 法富硅 α - Si_3N_4 纳米粒子光谱性质中的主导作用.

* 国家高技术研究发展计划和中国科学院七五计划、八五计划重点攻关项目资助的课题。

二、实验与样品

实验采用 CWCO₂ 激光和紫外光交叉激励 SiH₄/NH₃/Ar 体系制备 a-Si₃N₄ 纳米粒子,其基本原理是利用反应气体分子对 CO₂ 激光 P₂₀ 支的共振吸收,引起 SiH₄ + NH₃ 体系激光光解(紫外光解、红外多光子光解)、激光热解、激光光敏化,诱导合成化学反应的进行,方程式如下:



我们发现,氮化硅的成核速率和生长速率与反应体系的温度 T 、压强 P 、流速 ν 、激光功率密度 I 及物种配比密切相关,因此严格的工艺参数是制备优质 a-Si₃N₄ 纳米粒子的关键。根据实验总结出的经验公式为

$$T = T_0 \left(1 + \frac{I}{\nu} A\right) / \left(1 - \frac{I}{\nu} A\right),$$

$$T = T_0 \left(1 + \frac{1}{\nu P} B\right) / \left(1 - \frac{1}{\nu P} B\right),$$

$$\nu P = \alpha^{-1} I \log \frac{I_0}{I}.$$

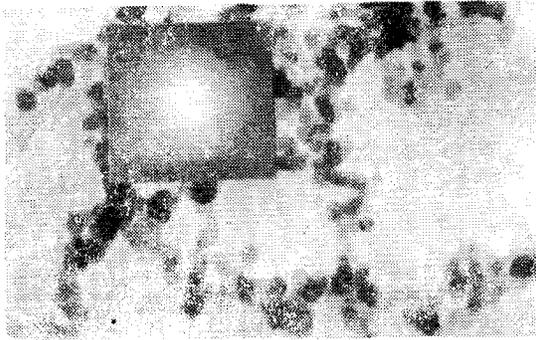


图 1 a-Si₃N₄ 纳米粒子扫描电子显微镜形貌及电子衍射

取 $I = 5000\text{W}/\text{cm}^2$, $\nu = 100\text{cm}/\text{s}$, $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 3.43$, $T = 808^\circ\text{C}$, $P = 0.467 \times 10^4\text{Pa}$ (A , B , α 是与反应体系及设备有关的常数) 这组参数,结果获得了平均粒径为 6.5nm 的 a-Si₃N₄ 纳米粒子,电子衍射(图 1)和 X 射线衍射均表明是非晶态。粒子在自然堆积状态是白色絮状粉体,具有极好的游动性。

由于粒子具有空前大的比表面积 ($>100\text{m}^2/\text{g}$)、表面能和表面吸附能,因此吸附和氧化严重。为了防止粒子的氧化和粘结,并获得独立的 a-Si₃N₄ 纳米粒子行为,用超声分散法将粒子分散悬浮保存于有机溶剂中(见表 1)。分散剂、稳定剂要求相互间无化学作用、均匀混溶、紫外通光、不与 a-Si₃N₄ 化学反应。用扫描电子显微镜 (SEM) 对悬浮体系进行观察,发现 a-Si₃N₄ 纳米粒子呈球形,粒度分布均匀,粒子与粒子间形成链条状或网络状结构(图 1)。

紫外吸收光谱在可见紫外分光光度计 (HITACHI-850 型) 上扫描获得,荧光光谱在荧光光谱仪 (HITACHI-2000 型) 上得到。

表 1 a-Si₃N₄ 纳米粒子分散体系配制表

编 号	WSZ1 [#]	WSZ2 [#]	WSZ7 [#]	NT01 [#]	NT03 [#]	NT05 [#]
分散剂	CH ₃ CH ₂ OH					
稳定剂	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOC ₂ H ₅		CH ₃ COOH	HCl

三、结果与讨论

实验中制备的样品,其成分分析结果 $\text{Si} \sim 58, 58\text{wt}\%$, $\text{N} \sim 37.73\text{wt}\%$, 此外还有一定量的 O 和微量 H . 考虑 Si, N 两组分,样品写成 $a\text{-SiN}_{1.29}$, 接近标准化学计量比 $\text{SiN}_{1.33}$. 根据 Sala, Herak 和 Yin 关于 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 体系的微结构模型^[3], 当 $y/x = 1.29$ 时, 形成 SiN_4 四面体短程有序结构的概率 $P = 0.9$, 形成 Si-SiN_3 短程有序结构的概率 $P = 0.1$. 因此样品主要形成了 SiN_4 短程有序结构, 与 Si_3N_4 短程有序结构单元相同, 故仍可写成 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$.

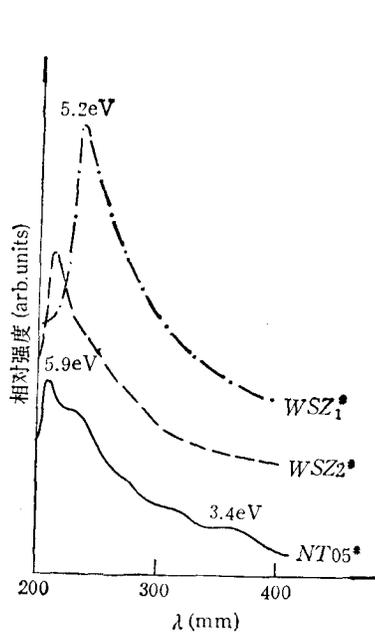


图 2 粒子紫外吸收谱

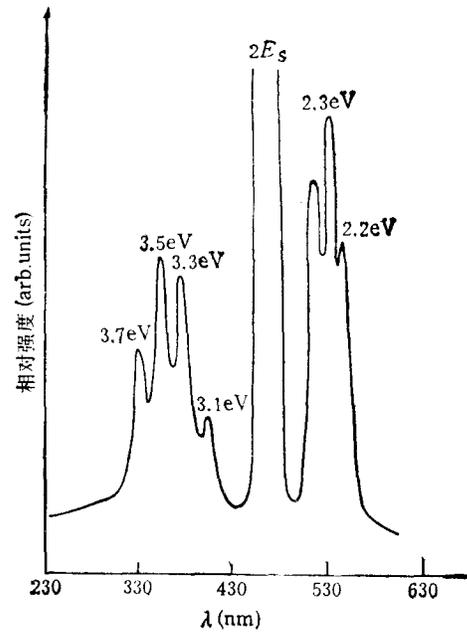


图 3 粒子荧光发射谱

紫外吸收光谱实验表明, $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米粒子的紫外吸收光谱呈现吸收峰结构(见图 2), 这是完全不同于传统 Si_3N_4 材料的新特征, 难以用连续的价带到连续的导带跃迁模式来解释. 一般地, 纳米量子点的特性既不同于原子、分子, 又不同于块体材料, 而是介于两者之间, 能带结构随粒度的减小倾向于分裂^[2]. 因此可以认为, $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米粒子处于价带顶的 N_{p_x} 态 (A 峰) 与邻近的 N_{p_y} 态 (B 峰) 间有间隙, 使价带顶形成一个孤立的 A 峰; 而处于导带底的 Si_p 态和邻近的 Si_s 态间也存在间隙, 使导带底形成一个孤立的峰^[4]. 从紫外光谱的吸收峰结构, 可以认为是由这些峰状结构态密度间的吸收跃迁所致. 峰状光谱结构也被荧光发射光谱证实(见图 3, 表 3), 在宽荧光带背景上出现了多个尖锐荧光发射峰.

我们注意到, 绝大部分分散体系的吸收峰位置要么在 5.9eV 处要么在 5.3eV 处.

表 2 a-Si₃N₄ 纳米粒子紫外吸收峰位置 (eV⁻¹)

编 号	WSZ1#	WSZ2#	WSZ7#	NT01#	NT03#	NT05#
主吸收峰	5.2	5.9	5.3	5.9	5.3	5.9
其它吸收峰			4.1			5.2,4.6,4.0,3.4

表 3 a-Si₃N₄ 纳米粒子荧光发射峰位置 (eV⁻¹)

编 号	WSZ1#	WSZ2#	NT03#
激发能量	5.1	5.2	4.9
荧光能量	4.2,4.1 3.7,3.6	4.2,4.1 3.7,3.6	3.7,3.5,3.3,3.1 2.3,2.2,2.2

Robertson^[4] 采用经验紧束缚近似方法曾计算得到 $E_c = 5.3\text{eV}$ (令 $E_v = 0$); 同时—SiH (5.6eV) 和≡Si—Si≡反键态 (5.9eV) 在导带底与 Si_p 态共同形成峰状态密度结构; 而 $\text{Si}\sigma$ 和≡ N_2 在价带顶构成宽度为 1.5eV 的价带尾定域态; ≡ Si_3^0 (3.1eV) 构成能隙态。因此, 5.3eV 吸收峰是价带顶电子吸收光子跃迁到导带底产生, 而 5.9eV 吸收峰则是价带顶电子到导带 $\text{Si}\sigma^*$ 跃迁吸收所致。5.3, 5.9eV 吸收峰的出现, 以及与≡ Si_3^0 有关的 2.2, 2.3, 3.1eV 荧光发射峰的出现, 均说明 Si 缺陷态在激光 CVD 法 a-Si₃N₄ 纳米粒子性质上有着举足轻重的作用, 原因在于样品是富 Si 粒子, 且红外光谱显示粒子中还含有一定量的—NH, ≡ $\text{N}_2^{0/51}$, 故样品必存在大量的≡Si—Si≡, ≡ Si_3^0 缺陷。又根据上述四面体结构模型以及 a-Si₃N₄ 纳米粒子在空气中随存放时间 Si—O—Si 键大幅度增多的现象^[2], 可以判定粒子表面主要是由 Si 原子网络组成的包覆球面, 形成以 a-Si₃N₄ 为核心 Si 包覆层为表面的物理结构图象。除 5.9, 5.3eV 吸收峰外, 实验还观察到 4.6, 4.1, 4.0 和 3.4eV 等四个吸收峰(见图 2, 表 2), 这是迄今为止发现的激光 CVD 法 a-Si₃N₄ 纳米粒子最多的吸收峰, 其中 4.6, 4.1 和 4.0eV 峰均为电子由价带定域态到导带的吸收跃迁, 而 3.4eV 峰是价带电子吸收能量跃迁到≡ Si_3 受主带产生。

荧光光谱出现 4.2, 4.1, 3.7, 3.6, 3.5, 3.3, 3.1, 2.3 和 2.2eV 等发射峰, 这与上述紫外光谱是一致的, 进一步说明能级分裂结论的正确性。用不同的能量激发样品, 发现 a-Si₃N₄ 纳米粒子的上述发射峰分属 4.0, 3.3 和 2.2eV 三个发射带。Robertson 认为对于 CVD 法 Si₃N₄, 在富 Si 情况下, 相互作用势 $U < 0$, 使得硅悬挂键的下述反应得以成立:



在热平衡条件下, a-Si₃N₄ 纳米粒子中 Si_3^0 , Si_3^+ 和 Si_3^- 并存, 其中 Si_3^+ 在 Si_3^0 上面形成施主带, Si_3^- 在 Si_3^0 下面形成受主带^[4]。被激发到导带的电子与价带尾定域态中空穴复合产生 4.0eV 宽荧光带, 而导带电子与受主带 Si_3^- 的复合跃迁, 产生 2.2eV 宽荧光带, 施主带 Si_3^+ 中电子与价带空穴复合产生 3.3eV 荧光带。至此, 我们的实验结果与 Robertson 的理论计算^[4] 基本符合。

纳米量子点的能级分裂理论上早有分析^[2], 本文在实验上再一次直接得到证实。在荧光发射谱 3.3, 2.2eV 宽带出现了明显的尖峰结构(见图 3)。这表明 a-Si₃N₄ 纳米粒子当粒径 $d \leq 6.5\text{nm}$ 时能级已经分裂, 与吸收光谱峰状结构互为证明。

四、结 论

本文给出了制备 a-Si₃N₄ 纳米粒子的原理和经验公式,在特定工艺参数下获得了直径为 6.5nm 的 a-Si₃N₄ 优质纳米粒子,用紫外光谱对其进行研究,发现与小粒子有关的光谱峰裂结构和能带分裂现象,描述了富硅 a-Si₃N₄ 纳米粒子的物理结构图象,确认了≡Si—Si≡错键和≡Si⁰悬挂键在富硅 a-Si₃N₄ 纳米粒子光谱性质中的主导作用。

中国科学技术大学结构分析开放实验室电子显微镜室陆斌老师和光谱室宋子台老师对样品进行了测试,在此深表感谢。

- [1] R. Birringer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **102A**(1984), 365; X. Zhu, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 9085.
 [2] 张立德等,全国第二届纳米固体学术讨论会论文集(合肥,1991),88页;95页;科学,45(1991),13.
 [3] D. D. Sala *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **77-78** (1985), 936; T. V. Herak *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **69**(1984), 39; Z. Yin *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **114**(1989), 489.
 [4] J. Robertson, *Phil. Mag.*, **B63**(1991), 47; *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 415.
 [5] 李道火等,物理学报,42(1993),453.

A STUDY ON LASER-PREPARATION AND ENERGY-LEVEL STRUCTURE OF NANOMETER SIZED a-Si₃N₄ PARTICLES

WANG SHAN-ZHONG

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei, 230031

LI DAO-HUO

Laboratory of structural Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 31 May 1993)

ABSTRACT

In this paper, we give the principle and the empirical formulas of the preparation for nanometer sized a-Si₃N₄ particles by laser induced chemical vapor deposition (LICVD). Under certain technological parameters, our experiments have obtained high quality nanometer a-Si₃N₄ particles whose average diameter is 6.5nm. We disperse these particles in organic solvent so as to study its energy level structure with ultraviolet-visible spectrum. The photoluminescent experiments show its peak-like spectrum structure and the splitting of energy band, which relate to super micro-particles. We also describe the picture of the physical structure of nanometer a-Si₃N₄ particles and demonstrate that silicon "wrong bond"≡Si—Si≡ and silicon dangling bond≡Si⁰ play a dominant role in the spectrum character for Si-riched nanometer a-Si₃N₄ particle.

PACC: 7125M; 7855; 7850