

纳米非晶氮化硅键态结构的 X 射线径向分布函数研究

蔡树芝 牟季美

中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026

张立德 程本培

中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031

1991 年 10 月 17 日收到

本文用 X 射线径向分布函数法研究了室温到 1000℃ 不同退火条件下的纳米非晶氮化硅样品的微结构和键合特征。观察到占庞大体积百分数界面不是“gas-like”结构,而是与非晶纳米粒子不同的新的短程序结构。Si—N 键长和最近邻原子配位数(CN)均比传统 Si_3N_4 小,并存在大量的 Si 悬键和不饱和键。纳米氮化硅与传统 Si_3N_4 饱和共价键不同,是含有大量非饱和键和悬键的非典型共价键结构。由于键配位的不饱和特征,纳米非晶氮化硅的分子式应写作 $\text{Si}_{3-x}\text{N}_{4-y}$ 。纳米非晶氮化硅出现强极性与非饱和键和悬键有密切的关系。

PACC: 6110; 6160

一、引 言

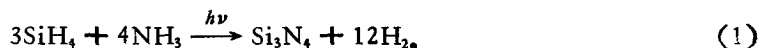
纳米氮化硅超细粉压制、烧结而成的纳米非晶氮化硅固体(粒径约为 10nm)具有许多奇异的物理特性^[1]。传统晶态 Si_3N_4 为典型无极性共价键结构,而纳米氮化硅却表现出与强极性相联系的强压电效应,高电导频率响应和介电常数急剧升高(当频率约为 104 Hz 时)。纳米氮化硅的键结构与传统 Si_3N_4 有何区别? 纳米态键合有何特征? 这些问题急待深入研究。Gleiter 指出,金属纳米固体占庞大比例的界面内原子排列状态无序的“gas-like”结构是决定纳米尺寸材料优良性质的重要因素^[2]。最近, Ishida 等人^[3]对纳米金属界面结构进行了电子显微镜观察后指出,界面不是“gas-like”结构,而是短程有序的。对于非金属纳米材料的界面结构尚未见报道。纳米非晶氮化硅庞大比例界面的键结构是否存在“gas-like”? 为了搞清上述问题,本文用 X 射线径向分布函数(RDF)法研究了纳米非晶氮化硅的配位数(CN), Si—N, Si—Si 键长及作为纳米固体重要构成的界面组元内键合特征,并在此基础上进一步讨论纳米态氮化硅强极性产生的原因。

二、实 验

1. 样品制备

本实验用的纳米非晶氮化硅粉末(约为 10nm)由中国科学院安徽光学精密机械研究

所提供。粉末采用激光诱导化学汽相沉积 (LICVD) 法制取, 基本原理是用反应气体分子对特定波长激光束的吸收, 引起反应气体分子激光光解, 激光热解, 激光光敏化和激光诱导化学合成反应, 在一定工艺条件下获得纳米氮化硅粒子, 反应方程如下:



将制得的氮化硅纳米粉末在 150MPa 的压力下压成直径为 13mm, 厚度约为 0.6nm 的小圆片。压时保压 1min, 压后样品的密度约为 1.215g/cm³。然后部分样品在真空中 (约为 10⁻²torr) 分别经 200℃、600℃、800℃、1000℃、6h 烧结。

2. X 射线衍射实验

X 射线衍射是在飞利浦公司生产的 PW 1700 自动衍射仪上进行。用 Mo 靶 K_α 作入射光, 光管电压为 40kV, 电流为 40mA, 利用对称反射方式照射样品, 在出射光路上加滤波片滤去额外的辐射, 如白噪声和 K_β 辐射。用闪烁计数管计数, 步进扫描, 步长为 0.04°, 每步计数时间为 30s, 扫描总角度范围为 3°—140°。第一次扫描为有样品时, 第二次扫描去掉样品, 仅有样品架。两次扫描曲线相减, 扣除了样品架等寄生散射, 得到样品的实际衍射曲线。

3. 衍射强度分析

对于多元非晶态材料, 干涉函数 $I(s)$ 可表示如下:

$$I(s) = \frac{I_a(s) - [\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2]}{\langle f \rangle^2} \quad (2)$$

式中 $I_a(s)$ 为平均一个原子的相干散射强度, s 为波矢的模, 其值为 $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, λ 为

Mo 靶 K_α 波长, 2θ 为衍射角, $\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^j c_i f_i^2$, $\langle f \rangle^2 = \sum_{i=1}^j (c_i f_i)^2$, c_i 和 f_i 分别为第 i 种组元的原子浓度和原子散射因子, $[\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2]$ 为不同种类原子无规则分布引起的漫散射, 称劳厄单调漫散射, 与结构无关。

另一方面, 对氮化硅的干涉函数 $I(s)$ 又能表示成如下形式:

$$I(s) = 1 + \sum_{i,j} \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \frac{c_i c_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2} [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(sr)}{sr} dr \quad (3)$$

式中 ρ_0 为平均原子密度, $g_{ij}(r)$ 为部分双体分布函数, 它表示单位体积中在 i 种参考原子相距 r 处找到 j 种原子的几率密度。

总的双体分布函数可表示如下:

$$g(r) = \sum_{i,j} \frac{c_i c_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2} g_{ij}(r) \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式, (3)式可改写成

$$I(s) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] \frac{\sin(sr)}{sr} dr \quad (5)$$

(5)式通过傅里叶变换, 可得到 RDF $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ 。

$$4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s[I(s) - 1] \sin(sr) ds. \quad (6)$$

实际计算中 s 的上限仅能达到一个有限值 $s_{\max}$, 若直接用 $s_{\max}$ 作积分上限, 则将带来截止效应, 使积分变换之后的原子分布函数上叠加许多鬼峰. 为了减弱截止效应, 在(6)式中乘以一个衰减因子 $\exp(-\alpha^2 s^2)$, 这样可将积分上限改为 $s_{\max}$, 有

$$4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{s_{\max}} s[I(s) - 1] e^{-\alpha^2 s^2} \sin(sr) ds. \quad (7)$$

对 Mo K_α 辐射, 本实验取 $s_{\max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$, $\alpha^2 = 0.015$. 式中全干涉函数可由实验测得的衍射曲线 $I_0(s)-s$ 经偏振, 吸收修正, 并进行标准化处理和扣除非相干散射强度得到的 $I_e(s)$ 及(2)式得到.

积分采用等步长辛卜生近似求积分式, 等步长 Δs 取值为 $0.05 \text{ \AA}^{-1}$, 计算在 IBM 微机上进行.

三、实验结果

图 1 为不同温度热处理 6h 样品的 Mo 靶 X 射线衍射图. 图 1 中每条曲线出现两个明显的峰 (p_1, p_2) 和一些零碎的小峰. 第一个峰较低, 第二个峰较尖且高. 对不同热处理的样品, 曲线较类似.

图 2 为经过各种修正的全干涉函数. 图 2 中附有 Aiyama 等人^[4]用 CVD 法制备的块状非晶氮化硅样品的全干涉函数. 很明显, 纳米非晶氮化硅样品的第一个峰比块状非晶氮化硅的低得多, 第二个峰类似, 其它小峰要高些.

由图 2 中 $I(s)$ 计算得到的全双体函数 $g(r)$ 示于图 3. 图 4 为不同温度热处理后的 RDF $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$. 由图 4 中第一峰的峰位和峰的面积计算出 Si-N 键长(第一峰的峰位)和最近邻原子配位数 CN, 连同第二个峰的峰位列于表 1.

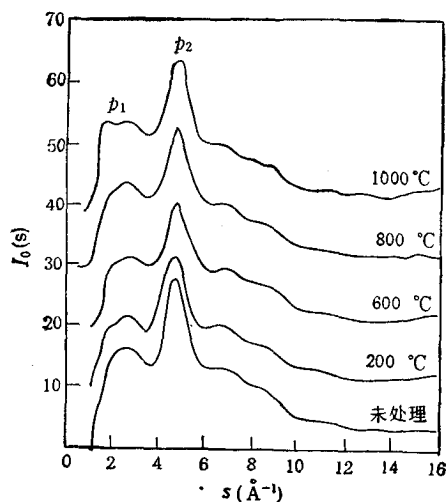


图 1 不同热处理温度下纳米非晶氮化硅块状样品的 Mo 靶 X 射线衍射图

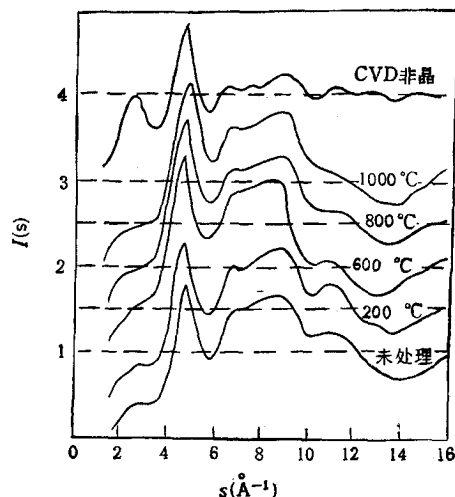


图 2 经修正后的不同温度热处理的纳米非晶氮化硅块状样品的全干涉函数

由表 1 可以看出: 1) 各种热处理纳米非晶氮化硅样品的 Si—N 键长相同; 2) 传统晶态和非晶态氮化硅试样的最近邻配位数 $n(\text{N}; \text{Si})$ (每个 N 原子周围的 Si 原子数) 和 $n(\text{Si}; \text{N})$ (每个 Si 原子周围的 N 原子数) 如下: 对晶态 $n(\text{N}; \text{Si}) = 3$, $n(\text{Si}; \text{N}) = 4$, 对非晶态 $n(\text{N}; \text{Si}) = 2.91$, $n(\text{Si}; \text{N}) = 3.87$ (当 $\rho_0 = 2.87 \text{ g/cm}^3$ 时)。本实验得到的纳米非晶氮化硅块状样品的 Si—N 配位数 (CN) 为未考虑中心原子为 Si 或 N 的平均配位数。表 1 中的 CN 很明显小于晶态和非晶

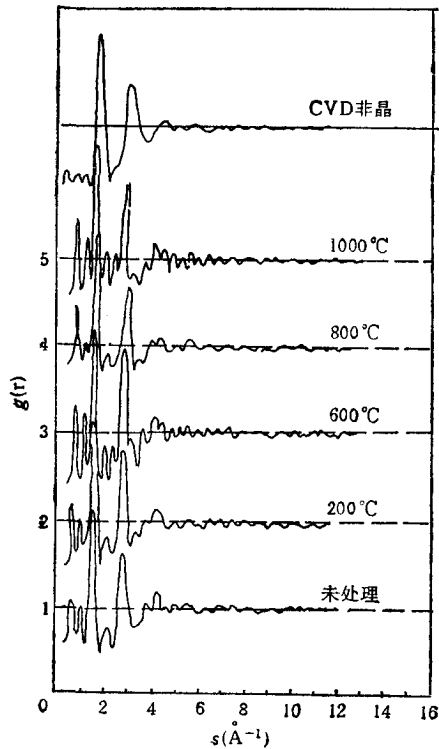


图 3 不同热处理温度下纳米非晶氮化硅块状样品的全双体函数

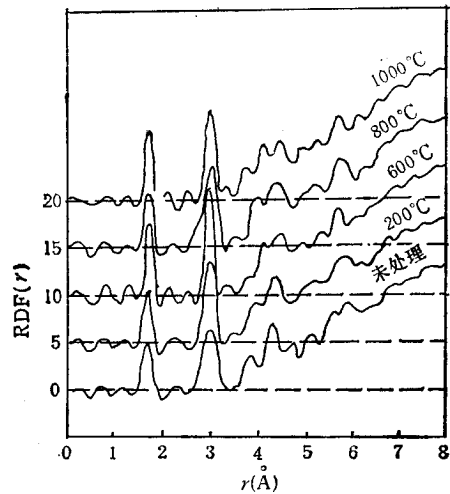


图 4 不同热处理温度下纳米非晶氮化硅块状样品的 RDF(r) 密度 $\rho_0 = 1.215 \text{ g/cm}^3$

态的; 3) X 射线衍射测得的第二峰的峰位主要代表最近邻 Si—Si 键长^[5]。本实验结果表明 Si—Si 键长基本相同(除 800°C 热处理的偏高外)。

表 1 纳米非晶氮化硅块状样品的配位数和键长

参数 \ 热处理	未经热处理	200°C 6h	600°C 6h	800°C 6h	1000°C 6h
第一峰的峰位(Å) (Si—N 键长)	1.71	1.71	1.72	1.72	1.71
最近邻 Si—N 配 位数 CN	2.66	2.20	2.94	2.79	2.86
第二峰的峰位(Å) (Si—Si 键长)	2.98	2.98	2.97	3.01	2.98

四、讨 论

1. 配位数与键合特征

晶态 Si_3N_4 (α 和 β 型) 配位比 N/Si 为 4/3, Smith 等人^[6] 指出非晶氮化硅 N/Si 配

位比约为 1.29,并具有四面体短程序结构。RDF 实验给出纳米非晶氮化硅的 Si—N 键平均配位数远低于晶态,也低于非晶态。联系 X 射线光电子能谱实验结果,纳米非晶氮化硅的 N 含量随加热温度的增加逐渐下降。这就导致高温下热处理的纳米氮化硅 N/Si 配位比远小于 1.29,这表明纳米氮化硅含有许多未饱和配位的 Si—N 键和 Si 悬键。更主要的是纳米态下的这种键合特征与纳米固体的基本构成——纳米粒子与庞大体积百分数界面有密切关系。由于纳米微粒表面占相当大比例,表面处存在大量不饱和键和悬键。当压制成块体时,严重不饱和键和悬键残留在界面中,加之界面中存在大量空洞使键的不饱和性更加严重。这就丧失了共价键的饱和特性。这是纳米态出现与极性相关的物理特性的重要原因。因此纳米氮化硅与传统 Si_3N_4 的键结构不同,不是典型共价键结构,而是包含大量不饱和和配位键和悬键的非典型共价键结构。纳米态氮化硅的分子式应写作 $\text{Si}_{3-x}\text{N}_{4-y}$, x, y 分别小于 3 和 4。

2. 短程序结构

Yin 和 Smith^[6] 在考虑非晶 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 系统微结构模型时,指出当 $y/x = 1.29$ 时,

形成 Si—N₄ 四面体短程序结构的几率为 90%,形成 Si—SiN₃ 短程序结构的几率为 10%。本实验所用的纳米氮化硅固体的 Si—N 键长基本一样, Si—Si 键长也基本相同,并不存在一个分布。这表明纳米氮化硅占体积百分数很大的界面内 Si—N 键的键长基本无差别。这就没有理由认为纳米氮化硅界面为“gas-like”结构,很可能为一种短程序结构。纳米非晶颗粒可以看成四面体短程序结构,因此 N/Si 配位比应为 1.29,而纳米固体由于热处理引起的 Si 悬键多, N/Si 配位比远小于 1.29,这表明占庞大体积分数的界面不是四面体短程序结构。可以推测, Si—SiN₃ 短程序结构形成的几率随热处理温度增加而增加。

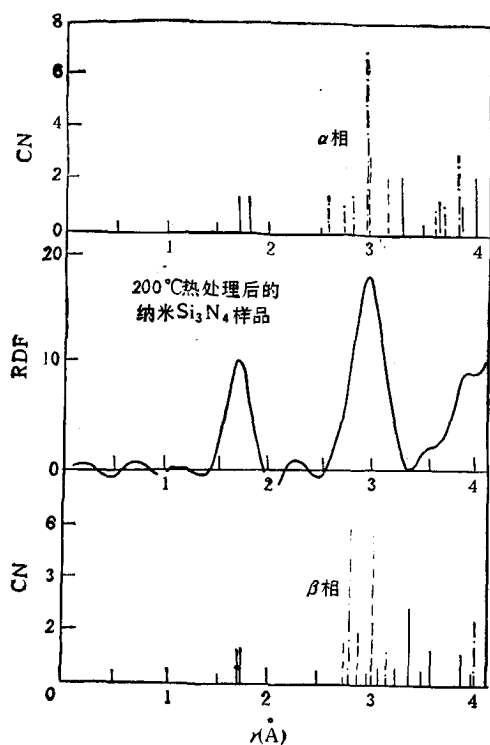


图5 晶态 (α 和 β 相) 和纳米非晶氮化硅样品 (200℃ 热处理后) 的配位数和原子间距之间的关系 —— 为 $n(\text{N}; \text{Si})$; ---- 为 $n(\text{Si}; \text{Si})$; 为 $n(\text{N}; \text{N})$

3. 与晶态、非晶氮化硅块状样品结构的比较

晶态 α 和 β - Si_3N_4 的配位数和原子间距与 200℃ 热处理的纳米非晶氮化硅样品的 RDF 一并示于图 5。由图 5 看出, 纳

米氮化硅第一个峰和第二个峰的峰位与传统晶态 α - Si_3N_4 有差异, 且第二个峰的低 r 侧无晶态 α 相的驼峰。这就说明, 纳米氮化硅短程序结构偏离 α - Si_3N_4 很远, 而非晶态

Si_3N_4 第二个峰也无驼峰^[4], 因此, 纳米氮化硅短程结构与非晶态较接近, 是一种类“amorphous-like”结构, 它与传统非晶氮化硅的主要差别在于界面内空洞多, 键密度比传统非晶态少。我们的实验结果表明, 纳米态平均配位数低于非晶态, 这就进一步支持了上述分析。

由上述分析可得出以下结论:

1) 纳米氮化硅界面包含大量配位不全的非饱和键和悬键。N/Si 配位比小于晶态 Si_3N_4 和非晶氮化硅。

2) 纳米氮化硅界面 Si—N 键和 Si—Si 键的键长基本相同, 界面不是“gas-like”结构, 是具有与非晶四面体短程结构不同的新的短程序特征。

[1] 张立德、牟季美、王涛, 纳米非晶氮化硅的物理特性, 全国第二届纳米学术会议论文集, 合肥, 1991 年 11 月。

[2] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt, *Phys. Lett.*, **102A** (1984), 365.

[3] W. Wunderlich, Y. Ishida, R. Maurer, *Scripta Metall. et Mater.*, **24**(1990), 403.

[4] T. Aiyama, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids*, **33**(1979), 131.

[5] M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids*, **33**(1979), 313.

[6] Z. Yin and F. W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**(1989), 489.

A STUDY ON BOND STRUCTURE OF NANOMETER-SIZED AMORPHOUS SILICON NITRIDE SOLIDS IN TERMS OF X-RAY RADIAL DISTRIBUTION FUNCTIONS

CAI SHU-ZHI MU JI-MEI

Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

ZHANG LI-DE CHENG BEN-PEI

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031

(Received 17 October 1991)

ABSTRACT

The microstructure and bond character of the nanometer-sized amorphous silicon nitride solid (NANO-SNS), heat-treated in the temperature range of 25°—1000°C, were studied in terms of X-ray radial distribution functions. It was observed that the interfaces with a large volume fraction were not the "gas-like" structure but the short-range order structure, which is different from that inside the amorphous nanoparticle. Both Si-N bond length and coordination numbers of the first nearest neighbours(CN) in interfaces are less than that in traditional Si_3N_4 , and there exist a large number of Si dangling and unsaturated bonds. NANO-SNS has an nontypical covalent structure that contains lots of unsaturated and dangling bonds. This bond structure is different from the saturated covalent bond structure of traditional Si_3N_4 . Due to the unsaturated character of the bond coordination numbers, the molecular form of NANO-SNS should be written as $\text{Si}_{3-x}\text{N}_{4-y}$. The appearance of strong polarity of NANO-SNS is closely related to unsaturated and dangling bonds.

PACC: 6110; 6160