

# 激光诱导化学气相沉积法制备纳米氮化硅及粉体光谱特性研究

王锐<sup>1,2</sup> 李道火<sup>1,2</sup> 黄永攀<sup>1,2</sup> 罗丽明<sup>1</sup> 浦坦<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031;

<sup>2</sup> 山东道钛纳米技术研究院, 济南 250100)

**摘要** 氮化硅是优良的陶瓷材料, 应用广泛。本文研究了激光诱导化学气相沉积法制备纳米氮化硅的工作原理, 提出了减少游离硅的措施, 利用双光束激发制备了超微的、非晶纳米氮化硅粉体。实验证明, 纳米氮化硅粉体具有一些特殊的物理性能和光谱特性。

**关键词** LICVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 双光束激发 红外吸收光谱 拉曼光谱

氮化硅陶瓷材料既是优良的高温结构材料, 又是新型的功能材料, 在陶瓷发动机、微电子学、空间科学和核动力工程等领域具有广阔的应用前景, 一直受到国内外的普遍关注<sup>[1,2]</sup>, 已有几种规模生产工艺用于合成氮化硅, 典型的有: 热管炉气相反应法、等离子体法和硅粉的氮化等<sup>[3,4]</sup>。硅粉氮化一般会在氮化硅颗粒中留下硅芯, 而且该过程是在固态下进行的, 需要研磨和分离, 这样就不可能产生窄粒径分布的无团聚纯相粉末。热管炉气相反应法或等离子体法没有理想的热分布和反应区来控制成核、生长和团聚的形成, 并且无法避免非均匀成核。

要想获得性能优良的陶瓷材料, 关键是要有理想的粉末作烧结原料, 而理想的粉末应当具备下列特征: (1) 小的颗粒尺寸; (2) 颗粒间无团聚; (3) 粒径分布窄 (以避免晶粒生长); (4) 颗粒形态需等轴型, 趋于球形; (5) 高度控制的纯度。大多数常规方法制备的粉末不具备这些特征。与常规方法相比, 在激光制粉过程中, 工艺参数可精确控制, 所以能够制备出理想的粉末。本文着重研究了激光诱导化学气相沉积法 (laser induced chemical vapour deposition) 制备纳米氮化硅粉体的工作原理, 在此基础上, 提出了双光束激发的新思路以克服游离 Si 的存在, 最后对粉体的光谱学特征进行了表征。

## 1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末合成原理

### 1.1 装置

LICVD 法已有很长时间的研究历史, 但是把它用

于纳米粉体的制备是近几年兴起的。LICVD 法具有可精确控制粒子大小、无粘连、粒度分布均匀等优点, 很容易制备几纳米至几十纳米的非晶态或晶态微粒, 其装置如图 1 所示。装置中的 Ar 气是作为保护气体<sup>[5]</sup>, 防止反应气体扩散, 污染聚焦透镜。

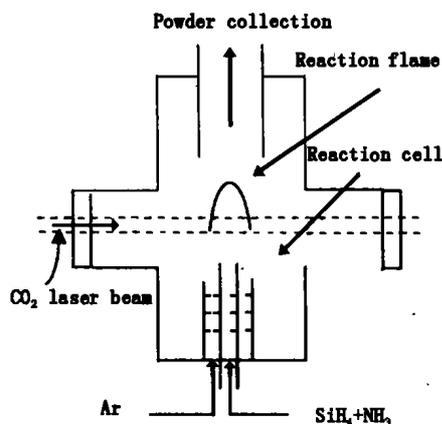
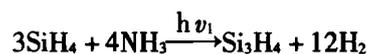


图 1 LICVD 法制备纳米粉体装置示意图

### 1.2 合成原理

激光诱导化学气相沉积 (LICVD) 法制备纳米氮化硅粉体的基本原理是: 利用 SiH<sub>4</sub> 分子对 CO<sub>2</sub> 激光的强吸收效应, 用连续 CO<sub>2</sub> 激光束辐照快速流动的混合反应气体 (SiH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub>), 诱导 SiH<sub>4</sub> 与 NH<sub>3</sub> 分子发生激光热解与合成反应<sup>[6,7]</sup>, 在 800 ~ 1000℃ 和 0.02 ~ 0.09MPa 的条件下成核生长, 获得超细、粒度分布均匀、无团聚的球形非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粉末。其化学反应方程式为:

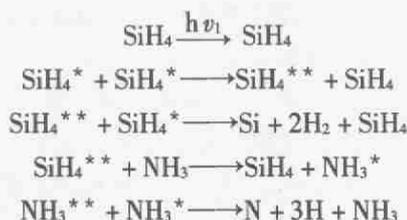


作者简介: 王锐 (1976 ~), 男, 博士研究生, 主要从事纳米材料和固体激光的研究。

实验采用激光束与反应气流正交的方式, CO<sub>2</sub> 激光的波长为 10.6 μm, 最大功率为 150W, 加热速率为 10<sup>5</sup>~8°C/s, 加热时间约为 10<sup>-4</sup>s, 冷却速率为 105°C/s, 成核率为 10<sup>11</sup>/cm<sup>3</sup>。特别要注意的是:混合气体在进入激光束之前,部分 SiH<sub>4</sub> 已分解,产生 Si 的粒子云,应该保证这些 Si 粒子直接进入激光高温区与 NH<sub>3</sub> 反应,否则 Si 很容易游离出来。另外, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的生长过程与生成粒子通过高温区的时间无关,粉末的最终粒径主要由 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 单体浓度决定。因此,激光加热速率和反应气体的初始浓度是影响粒子最终尺寸的关键因素。由此证明, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的生长是通过 Si, N 原子向核表面输送凝聚并在核表面反应而进行的,耗尽生成核周围一定体积内的 Si, N 原子之后,生长终结<sup>[8]</sup>。

### 1.3 双光束激发(double beam optical stimulation)

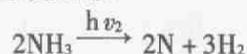
SiH<sub>4</sub> 分子对 CO<sub>2</sub> 激光的吸收系数 (43cm<sup>-1</sup>) 比 NH<sub>3</sub> 分子的 (0.78cm<sup>-1</sup>) 高得多, CO<sub>2</sub> 激光的能量主要通过受激 SiH<sub>4</sub> 分子逐步转移给 NH<sub>3</sub> 分子,其主要过程大致为:



由于 SiH<sub>4</sub> 在较低的温度下 (约 300°C) 就开始分解,因此在达到合成反应温度 (约 1000°C) 前,反应体系中将出现 N 原子严重不足而 Si 原子过剩的情况,导致合成产物中含有较多的游离 Si,造成粉末的纯度和质量下降,解决这一问题的关键在于对工艺过程的合理选择,主要方法有:

- (1) 提高反应气体的配比: NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> > 8;
- (2) 提高输入的激光功率密度: I ≥ 6000W/cm<sup>2</sup>;
- (3) 使用双光束激发。

其中方法(1)和(2)都有一定的局限性。原因在于:反应气体的配比不可能太高,太高了会降低反应气体对激光能量的吸收,使反应温度降低,影响产率,甚至可能导致反应不能正常地连续进行,而且也会降低原料的利用效率。激光功率密度的提高也因技术条件和资金、设备而受到限制。相比之下,方法(3)比较可取,在原有的实验装置中增加一束与 CO<sub>2</sub> 激光束正交的紫外(Ultraviolet)光束来激励 NH<sub>3</sub> 分子,使 NH<sub>3</sub> 分子在较低温度 (~300K) 直接光解:



以增大反应体系中 N 原子浓度,提高 N 与 Si 之

比,达到改善 CO<sub>2</sub> 激光诱导热化反应的平衡常数,加快反应速率的目的。这里紫外光束起着光催化的作用,表 1 给出了加紫外光对粉末样品化学成分影响,实验结果表明,采用双光束激发制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粉末,可以提高粉末中 N 与 Si 之比,氧含量也明显减少,并提高了光子有效利用度和原料的利用度。

表 1 加紫外光束对粉体成分影响的比较

样品编号	w(Si)/%	w(N)/%	w(O)/%	N/Si	紫外光束
1	57.44	37.44	1.73	1.304	
2	57.59	36.93	1.78	1.283	
3	58.48	37.73	1.49	1.290	无
4	57.84	36.54	1.47	1.263	
5	59.74	39.53	0.71	1.323	
6	59.85	39.47	0.67	1.319	有
7	59.82	39.48	0.69	1.320	

### 1.4 粉体的收集

反应生成的纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 微粒由氩气携带进入微粒收集装置。由于纳米微粒比表面积大、表面活性高、表面吸附强,在大气环境下,微粒对氧有严重的吸附 (约 1%~3%),粉体的收集和取拿要在惰性气体环境中进行,对吸附的氧可在高温下 (大于 1273K) 通过 HF 或 H<sub>2</sub> 处理。

### 1.5 粉末特性

粉末特性见表 2。

表 2 LICVD 合成粉体的特性

表面积 /m <sup>2</sup> ·g	粒径 /nm	粒径比	颜色	形态	w(Si) /%	w(N) /%	w(O) /%	Cl / × 10 <sup>-6</sup>
> 100	7~15	≤ 2.4	浅白色	非晶质	58	38	< 0.7	≤ 30

## 2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末结构及光谱特性

### 2.1 透射电镜观察

采用超声分散法,将纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体制成悬浮液,并滴在带有碳膜的电镜用 Cu 网上,待悬浮液中的载液 (乙醇) 挥发后,放入电镜样品台,尽量拍摄有代表性的电镜像,然后由 TEM (transmission electron microscope) 照片来测量粒径。图 2 是纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末的 TEM 照片,可以看出粒子为球形并且粒度分布均匀,平均粒径为

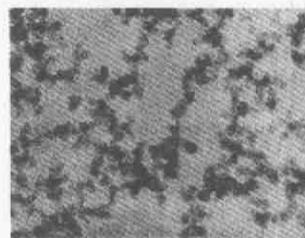


图 2 粉体的透射电镜照片 (× 100000)

7nm。

## 2.2 光谱特性

由于纳米粒子的粒径与超导相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当,其量子尺寸效应十分显著。与此同时,大的比表面积使处于表面态的原子、电子与处于小颗粒内部的原子、电子的行为有很大的差别,这种表面效应和量子尺寸效应对纳米微粒的光学性能影响很大,甚至会出现很特殊的光学特性。

### 2.2.1 红外吸收光谱(infrared absorption spectra)

图3中,上方曲线是纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体的红外吸收光谱,从图中可以看出,在 $950\text{cm}^{-1}$ 处有一个吸收峰,对应Si-N键的振动吸收<sup>[9]</sup>;下方曲线是纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄片(该薄片是在 $2 \times 10^7\text{Pa}$ 的压强下压制而成)的红外吸收光谱,可以看出, $950\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失了,但是在 $3400\text{cm}^{-1}$ 处出现了一个更宽的吸收带,此处的吸收率接近90%。

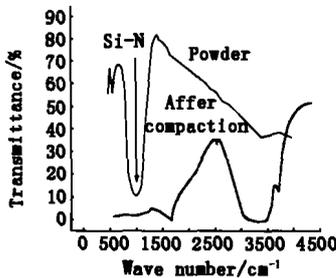


图3 纳米氮化硅的红外吸收光谱

图4是纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体在放置了一段时间后的红外吸收光谱,在吸收峰的底部有一个尖峰,放置的时间越长,此尖峰越为尖锐。我们认为这是由于粉体吸附了空气中的氧气并形成了Si-O键造成的。由于比表面积大(大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ),表面活性高,纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体暴露在空气中会剧烈的吸附氧气,吸附的氧的重量甚至可以达到粉体总质量的4%。通过化学分析(chemical analysis),我们发现大部分吸附的氧都以化合态的形式存在,并且80%吸附的氧都结合成Si-O键。

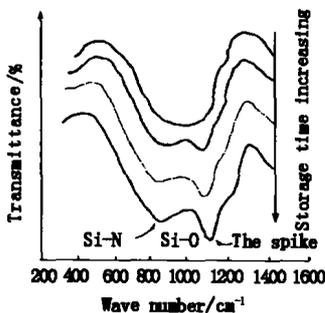


图4 放置时间对红外吸收光谱的影响

图5是在不同的退火温度下得到的纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄片的红外吸收光谱。我们发现,当退火温度低于 $860^\circ\text{C}$ 时,红外吸收光谱没有明显变化,但是当退火温度达到 $1000^\circ\text{C}$ 时,红外吸收光谱发生了显著的变化。通过对样品进行光电能谱(photo electron energy spectra)分析,我们发现当退火温度达到 $1000^\circ\text{C}$ 时,样品表面的N-H键被Si-O键所取代,这种取代的临界温度恰恰为 $1000^\circ\text{C}$ 。

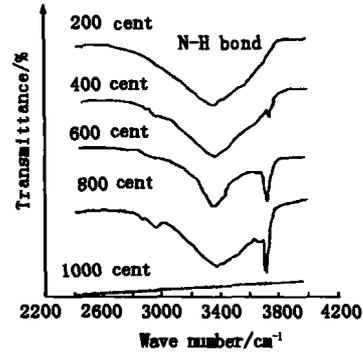


图5 退火温度对红外吸收光谱的影响

### 2.2.2 拉曼光谱(raman spectra)特性

图6是纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末及薄片的拉曼光谱。从图中看出,薄片的拉曼光谱相对于粉末有蓝移,拉曼峰从 $465\text{cm}^{-1}$ 处变到 $510\text{cm}^{-1}$ 处。使用传统方法合成的普通 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 则正好完全相反,图7是普通 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末及其薄片的拉曼光谱,从图中可以看出,薄片的拉曼光谱相对粉末有红移,拉曼峰从粉末的 $520\text{cm}^{-1}$ 处变到薄片的 $514\text{cm}^{-1}$ 处。

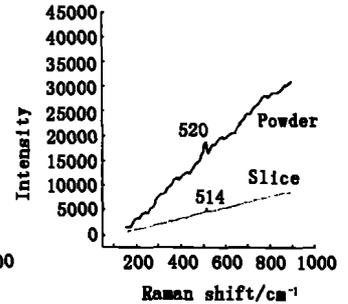
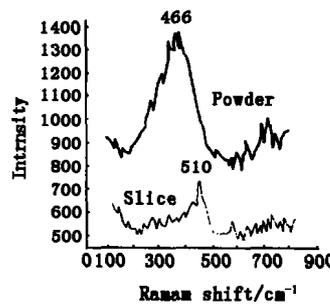


图6 纳米氮化硅的拉曼光谱 图7 普通氮化硅的拉曼光谱

## 3 总结

使用双光束激发合成得到了非晶态的纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体。粉体具有如下特点:高纯度、超微、粒径分布窄,并且形状接近球形。所制得的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体处于亚稳态,具有很强的表面吸附能力、红外吸收光谱的频移和宽化、拉曼光谱的反常蓝移等。

## 参考文献

- 1 李道火, 仲志英. 激光合成非晶态  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末. 激光技术, 1991, 15(4): 220 ~ 224
- 2 栾松岩, 秦汝虎. 用激光驱动气相反应制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  超细粉. 无机材料学报, 1990, 5(3): 245 ~ 250
- 3 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001
- 4 黄政仁, 江东亮.  $\text{SiC}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米陶瓷粉体制备技术. 硅酸盐学报, 1996, 24(5): 570 ~ 576
- 5 王颖, 朱震刚, 蔡树芝. LICVD 制备纳米固体块材装置的研制. 仪器仪表学报, 1997, 18(2): 221 ~ 224
- 6 Shi J L, Gao J H, Lin Z X. Formation of monosized spherical aluminum hydroxide particles by urea method. Solid State Ionics, 1989, 32(1): 537 ~ 543
- 7 Blendell J E, Bowen H K, Coble R L. Controlled precipitation of high purity alumina precursors. Am Ceram Soc Bull, 1984, 63(6): 797 ~ 799
- 8 Guo Xiangyun, Wang Jiangguo. Molecular dynamics studies of growth process of nanometer particles. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(z1): 255 ~ 258
- 9 Dai Jianqing, Huang Yong, Xie Zhipeng. FTIR study of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2001, 18(1): 78 ~ 83

## Study on Preparation of Silicon Nitride Nano - Powder with LICVD Technique and the Optical Characteristics of the Powder

Wang Rui<sup>1,2</sup> Li Daohuo<sup>1,2</sup> Huang Yongpan<sup>1,2</sup> Luo Liming<sup>1</sup> Pu Tan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031;

<sup>2</sup> Shandong Daohuo Nano Technology Academy, Jinan 250100)

**Abstract** Silicon nitride is a kind of excellent ceramic material. It is used in many areas. In this paper, the general principles of LICVD (laser induced chemical vapor deposition) were investigated and the measures to reduce dissociated Si were put forward. By applying double beam optical stimulation, the ultrafine and amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nano powder which possesses many peculiar physical characteristics as well as optical features was obtained.

**Keywords** LICVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  double beam optical stimulation infrared absorption spectra Raman spectrum

· 信息 ·

### “水泥细度和水泥比表面积标准物质研制”项目通过专家评审

由中国建筑材料科学研究院水泥新材所国家水泥质检中心承担的“水泥细度和水泥比表面积标准物质研制”项目成果,日前在京通过专家评审。评审会上,专家们认为项目组提供的技术资料齐全,提出了评审意见,并一致认为,该项目达到了国内先进水平。

标准物质在建筑材料领域的应用越来越广泛,标准物质是贯彻实施国家标准、检验人员测试技能水平、验证分析方法和分析仪器、进行分析数据对比及量值传递的重要手段。随着我国“水泥胶砂强度检验方法”与国际标准(ISO)的接轨,水泥细度和水泥比表面积标准物质的研制对保证水泥产品质量、完善企业质量体系和增进技术交流俱有重要意义。

(摘自《中国建材报》2004-06-21)