

文章编号: 1000- 5463(2004) 02- 0072- 05

# 纳米粉体材料氮化硅的 ICP 制备技术和红外光学特性

赵文锋, 陈俊芳, 吴先球, 熊予莹, 符斯列, 樊双莉  
(华南师范大学物理与电信工程学院, 广东广州 510631)

**摘要:** 采用 ICP 等离子体化学气相沉积技术, 用硅烷和氮气为反应气体合成氮化硅纳米粉体. 利用朗缪尔探针诊断了反应室内等离子体参数, 得到不同位置、不同功率和不同气压下等离子体密度的变化规律, 等离子体密度随着功率的增大而增大, 随着气压的升高而减小, 由于离子鞘层的存在, 提供了局部等离子体密度稳定的区域. 利用傅立叶红外光谱仪分析了氮化硅纳米粉体红外光谱和键态结构的特性. 结果表明: 氮化硅的表面特性和纳米材料的表面效应导致富氧层的存在.

**关键词:** ICP; 氮化硅; 纳米粉

中图分类号: O434. 14 文献标识码: A

## INVESTIGATION ON THE FTIR PROPERTIES OF $\text{Si}_3\text{N}_4$ NANOPOWDER PREPARED BY ICP

ZHAO Wen-feng, CHEN Jun-fang, WU Xian-qiu, XIONG Yu-ying, FU Si-lie, FAN Shuang-li  
(School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract:** The  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanopowder was prepared by means of ICPECVD and decomposing of  $\text{SiH}_4$  and  $\text{N}_2$ . The ion density in the reaction chamber was diagnosed by a Langmuir probe. The rules were obtained under different air pressure, different radio frequency power and different position which the ion density decreases as the pressure increases and increases as the power decreases. Because of the ion sheath, the area emerges where the ion density is symmetrical. Analysis by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) reveals the FTIR characteristic and bonding characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The results indicate that surface oxygen-rich layer emerges because of the surface characteristics and the surface effect of nano-materials.

**Key words:** ICP;  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; nanopowder

氮化硅陶瓷材料具有优良的高温强度、高温抗蠕变性、抗震性、耐磨和抗化学腐蚀等性能,

收稿日期: 2003 - 05 - 15

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(000675); 广东省重点攻关资助项目(ZKM01401G); 广东省高教厅基金资助项目(0123)

作者简介: 赵文锋(1979-), 男, 江西九江人, 华南师范大学2001级硕士研究生; 陈俊芳(1957-), 男, 湖北崇阳人, 博士, 华南师范大学教授

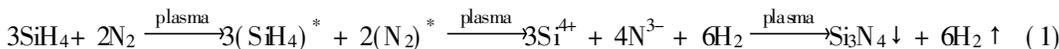
其比模量(弹性模量/密度)很高,可以替代资源紧缺的镍、铬等及其合金从而成为重要的新型高温结构陶瓷材料,制备性能优异的氮化硅陶瓷,首先必须制备出优异的氮化硅粉体<sup>[1~3]</sup>。氮化硅粉体的制备方法有硅粉氮化,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  氨解法, 硅亚胺热分解法和激光诱导化学沉积法等。硅粉氮化一般会在氮化硅颗粒中留下硅芯,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  氨解法生成的氮化硅粉体易含有氯及其他杂质, 硅亚胺热分解法需要低温条件, 工艺路线较长, 激光诱导化学沉积法成本高, 工艺复杂<sup>[4,5]</sup>。感应耦合等离子体增强气相沉积(ICPECVD)是利用高频耦合线圈, 借高频磁场在放电管内感应的高频电场通过电子的级联碰撞来电离气体产生等离子体, 其沉积基本原理是将射频放电的物理过程和化学气相沉积相结合, 利用输入射频功率源产生的等离子体裂解反应前驱物。这种 CVD 技术优点是可以降低反应温度, 对生成物无污染, 颗粒尺寸小, 因而得到了广泛的应用<sup>[6]</sup>。本文采用 ICPECVD 法制备纳米氮化硅粉体, 并得到纳米氮化硅粉体特性。

## 1 原理与过程

ICPECVD 反应装置由图 1 所示, 整个装置由真空系统、真空测量系统、配气系统、反应系统、探针测量系统、收集系统组成。真空系统由机械泵, 电磁阀组成; 真空测量系统由复合真空计和真空规管组成; 配气系统由  $\text{SiH}_4$  气源和  $\text{N}_2$  气源及双路流量计组成; 反应系统由石英玻璃管, 左右密封金属盖, 13.56 MHz 的可调射频电源组成; 粉体收集系统为反应室和收集器。探针诊断系统由可调的直流电源、朗缪尔探针组成。

图 1 中坐标为测量等离子体密度的位置坐标, 坐标原点为耦合天线的中点。等离子体反应室是一水平放置的石英玻璃管, 反应气体进入反应室, 在射频电源激活下产生等离子体。

以  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{N}_2$  作为反应气源, 制备纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体的主要反应过程为



在反应室和粉体收集器中得到纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 反应室轴向等离子分布参数

用静电探针(也称为朗缪尔探针)研究反应室中等离子体特性。测量探针的电流  $I_p$  和加到探针上的偏压  $U_p$  之间的关系, 即探针特性, 然后按实验测得的探针特性做半对数曲线  $\ln(I_p + I_{i0}) - U_p$ , 并求出直线部分的斜率, 由(2)式计算出等离子体电子温度和(3)式计算出等离子体密度, 公式如下<sup>[6]</sup>:

$$kT_e = \left| \frac{d(U_p)}{d \ln(I_p + I_{i0})} \right|, \quad (2)$$

$$N_{i0} = 4I_{eo} \sqrt{\frac{eA_e}{N} \frac{8kT_e}{\pi m_e}}. \quad (3)$$

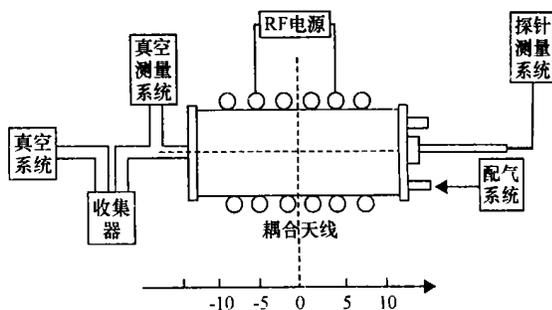


图1 实验装置原理图

其中:  $N_{i0}$  为等离子体密度,  $I_{e0}$  为饱和电子流,  $A_e$  为探针面积,  $T_e$  为电子温度. 在不同气压和不同功率下, 对反应室中轴向位置分布为  $z = -5.5, -3.5, -1.5, 0, 3, 5.5, 10$  cm 处的等离子体密度进行了测量, 得到了等离子体密度随轴向位置变化的曲线. 为了便于分析讨论, 将反应室分为 3 个区域, 以  $z = 0 \sim 10$  cm 为 I 区,  $z = -6 \sim -1.5$  cm 为 II 区,  $z = -1.5 \sim 0$  cm 为 II 区, II 区为过渡区.

图 2 是运行气压  $p = 9$  Pa, 射频功率分别为 200、160、130、100、50 W 时, 等离子体密度随着位置的分布. 由图 2 可知, 等离子体密度在功率  $P = 200$  W, 位置  $z = 0$  时最大, 为  $5.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .  $P = 50$  W,  $z = -5.5$  cm 时候等离子体密度最小, 为  $2.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . 从曲线形状看, I 区曲线变化很剧烈, 有一个明显的峰, III 区曲线较平缓, 如功率为 200 W 时, I 区等离子体密度从  $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  至  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , III 区等离子体密度在  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  以下.

图 3 是运行气压  $p = 13$  Pa, 射频功率分别为 200、160、130、100、50 W 时, 等离子体密度随着位置的分布. 由图 3 可知, 等离子体密度在功率  $P = 200$  W, 位置  $z = 0$  时最大, 为  $3.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .  $P = 50$  W,  $z = -5.5$  cm 时候等离子体密度最小, 为  $1.44 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . 从曲线形状看, I 区和 II 区曲线变化比较剧烈, 都有一个明显的峰, 如功率为 200 W 时, I 区等离子体密度从  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  至  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , III 区等离子体密度在  $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  以下.

图 4 是气压为  $p = 27$  Pa 时, 射频功率分别为 200、160、130、100、50 W 时, 等离子体密度随着位置的分布. 由图 4 可知, 等离子体密度在功率  $P = 200$  W, 位置  $z = 5.5$  时最大, 为  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .  $P = 50$  W,  $z = -5.5$  cm 时候最小, 为  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . 从曲线形状看, III 区曲线存在峰值, 但是已比较缓和, I 区曲线很平缓, 等离子体密度变化很小, 如功率为 200 W 时, I 区等离子体密度从  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  至  $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , II 区等离子体密度在  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  以下.

图 5 是气压为  $p = 53$  Pa 时, 射频功率分别为 200、160、130、100、50 W 时, 等离子体密度随着位置的分布. 由图 5 可知, 等离子体密度在功率  $P = 200$  W, 位置  $z = 5.5$  时最大, 为  $2.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .  $P = 50$  W,  $z = -5.5$  cm 时候最小, 为  $0.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . 从曲线形状看, II 区曲线很平缓, I 区曲线比较平缓, 如功率为 200 W 时, I 区等离子体密度从  $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  至  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , III 区等离子体密度在  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  以下.

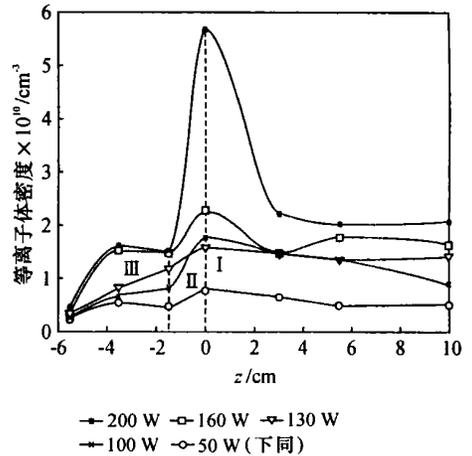


图 2 气压为 9 Pa, 功率分别为 200、160、130、100、50 W 时, 反应室轴向等离子体密度分布

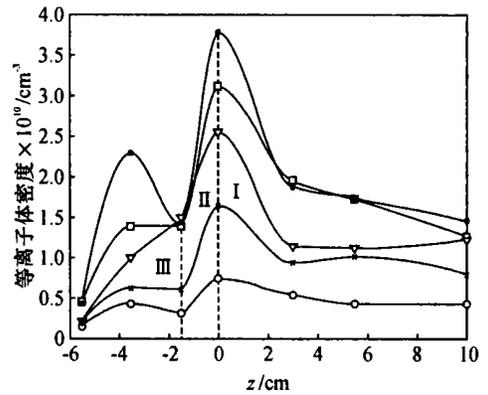


图 3 气压为 13 Pa, 功率分别为 200、160、130、100、50 W 时, 反应室轴向等离子体密度分布

从图2至图5中可以看出,随着功率的增大,电子的运动速度加快,碰撞电离截面变大,激发更多的分子电离,因此等离子体密度增大<sup>[7]</sup>。而随着气压的升高,气体分子增加,分子平均自由程是和气压成反比的<sup>[8]</sup>,气体粒子碰撞更加频繁,能量很快耗散<sup>[9]</sup>,而电子碰撞电离截面会变小,导致等离子体密度变化缓和,同时等离子体密度也变小了。在气压较高(如27和53 Pa)时,I区等离子体密度变化较小,这样就提供了在一定条件下局部等离子体密度稳定的区域。这个产生的原因可能是右侧金属盖接地,形成离子鞘,在I区有了指向正向的电场梯度,引导等离子体向正向运动。在气压比较高(如27、53 Pa)时,这种运动效果更明显。而在低气压(如9、13 Pa)时,这个作用不明显,在线圈中心的感应场强度最大,因此等离子体密度在线圈中心最大。

## 2.2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体的 FT-IR 分析

用傅立叶红外光谱仪对 ICP 技术在不同工艺下制备的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粉体进行分析。得到 a 号、b 号氮化硅纳米粉体样品的红外光谱,如图6所示,a号样品反应条件为功率  $P = 200$  W,反应气压为  $p = 53$  Pa。b号样品反应条件为功率  $P = 150$  W,反应气压为  $p = 27$  Pa。

如图6所示,样品在波数  $890\text{ cm}^{-1}$  附近出现一吸收峰,这主要是 Si-N 键伸缩振动产生的<sup>[10]</sup>,在波数  $3360\text{ cm}^{-1}$  附近出现一吸收峰,这主要是 N-H 键伸缩振动产生的<sup>[11]</sup>,在波数  $660\text{ cm}^{-1}$  附近出现一吸收峰,这主要是 Si-Si 键伸缩振动产生的<sup>[12]</sup>,在波数  $1050\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  附近出现一强吸收带,这主要是氮化硅颗粒表面富氧层中的 Si-O 键和 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 键伸缩振动产生。由于氮化硅表面呈胺类结构,该结构在空气中不稳定容易氧化<sup>[13]</sup>,而且纳米微粒尺寸小,比表面积大,表面能高,产生了表面效应,表面原子很容易与空气中的氧结合<sup>[14]</sup>,这都会使颗粒表面含有大量的氧,形成了富氧薄层,在最外层是类二氧化硅,次外层是类氧氮化硅,氧化层中的氧元素随距表面距离的增大而逐步降低,从而使氮化硅颗粒表面氮化物的化学组成呈梯度变化<sup>[15]</sup>,这样就在波数  $1050\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  附近形成吸收带。由于表面富氧层的存在,在波数  $1050\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰太

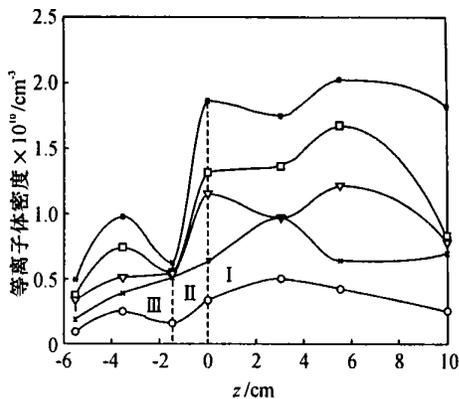


图4 气压为27 Pa,功率分别为200、160、130、100、50 W时,反应室轴向等离子体密度分布

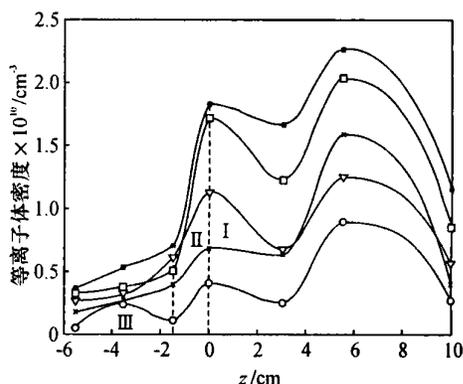


图5 气压为53 Pa,功率分别为200、160、130、100、50 W时,反应室轴向等离子体密度分布

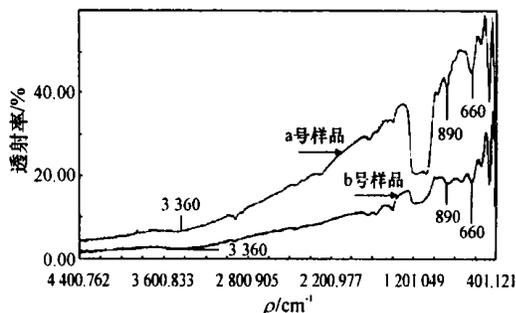


图6 纳米氮化硅粉体的傅立叶红外光谱

强,使 Si-N 键的吸收峰在图中不明显.

### 3 结论

用朗缪尔探针测量反应室中轴向位置的等离子体分布参数,等离子体密度随着功率的增加而明显增加,随着气压的升高而降低,通过控制反应参数,该等离子体装置能够产生局部空间分布比较均匀等离子体,这有利于氮化硅纳米粉体的合成.傅立叶红外测试分析研究了氮化硅粉体的红外光谱和键态结构,氮化硅的表面特性和纳米材料的表面效应导致富氧层的出现.

#### 参考文献:

- [1] 陈俊芳,吴先球,任兆杏,等. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜的表面微观特性[J]. 功能材料,2001,32(2):298-300.
- [2] 吴先球,陈俊芳,蒋珍美,等. 等离子体离子能量自动分析器的设计和实现[J]. 电子学报,2003,2:186.
- [3] 刘光华. 现代材料化学[M]. 上海:上海科学技术出版社,2000:486-487.
- [4] 王卫乡,刘颂豪. 理想化学计量纳米氮化硅的制备[J]. 无机材料学报,1996,11(3):448-452.
- [5] GERALD Z, ULRICH B, EILA E, et al. Synthesis of  $\alpha$ -silicon nitride powder by gas-phase ammonolysis of CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001,21:947-958.
- [6] 钱振型. 固体电子学中的等离子体技术[M]. 北京:电子工业出版社,1987:70-71.
- [7] MARWAN H K, LAWRENCE J O. Stabilizing inductively coupled plasma source impedance and plasma uniformity using a Farady shield[J]. J Vac Sci Technol, 2001,19(3):785-791.
- [8] HARUO S, TAKUYA U, TAKASHI F. Electron energy control in an inductively coupled plasma at low pressure[J]. Appl Phys Lett, 2000,76(10):1246-1248.
- [9] WU B, LIN L, ZHANG X J, et al. Numerical investigation on the flow and temperature fields in an inductively coupled plasma reactor[J]. Plasma & Technology, 2000,2(6):565-571.
- [10] CHEN J F, REN Z X, DING Z F, et al. Study on the optical properties and hydrogen content of the silicon nitride thin film[J]. Acta Phys Sin (Overseas Edition), 1995,4(9):699-701.
- [11] VIERA G, ANDUJAR J L, SHARMA S N, et al. Nanopowder of silicon nitride produced in radio frequency modulated glow discharges from SiH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>[J]. Surface and Coatings Technology, 1998,100-101:55-58.
- [12] LUIS S Z, RONALDO D M, ROGERIO F, et al. Silicon nitride deposited by inductively coupled plasma using silane and nitrogen[J]. Vacuum, 2002,65:213-220.
- [13] 代建清,黄勇,谢志鹏,等. 氮化硅粉末的傅立叶红外变换光谱研究[J]. 光谱实验室,2001,18(1):78-83.
- [14] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001:62-63.
- [15] 黄勇,代建清,许兴利,等. 氮化硅粉体的表面化学性质和水中的胶体特性[J]. 硅酸盐通报,2000,2:35-42.

【责任编辑 黄玉萍】