

$\text{Si}_x\text{N}_y^\pm$ 团簇离子的形成和稳定性研究*

巨 新^{1,2} 魏 坤¹ 施朝淑¹ 唐孝威²

(1 中国科学技术大学, 合肥 230026; 2 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

张 南 高 振 孔繁敖 朱起鹤

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

提要 结合 DV-X α 方法的理论计算结果, 对激光蒸发方法产生的 $\text{Si}_x\text{N}_y^\pm$ 团簇离子的形成和稳定性进行了细致的研究。发现上述团簇离子可能以 SiN_3 或 SiN_4 作为初始单元, 较大的团簇离子可由某种单元与另一质谱上较稳定的复合分子组成。质谱强度变化的规律表明: 若团簇离子质量是 Si 原子量的倍数时, 呈现极大值, 此时, 团簇离子包含偶数个 N 原子。其奇偶性是由初始单元强度差异引起的。

关键词 团簇, 激光蒸发, 构型

1 引 言

对于氮化硅(Si_3N_4)材料, 无论作为固体还是纳米材料, 国内外的研究报道较多, 从制备、结构和应用都得到了细致的研究^[1,2]。例如 Lucovsky 等人^[1]对 $\alpha\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 体系中 $x/y = 3/4$ 时的振动光谱进行研究时, 引入了 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的短程有序单元 Si_3N 模型, 给出了物理图像清晰而简单的振动模式和键结构; 李道火等人^[3]用激光气相沉积法制备了粉末粒度约为 7 nm 的 $\alpha\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 并对它进行了光谱和键结构研究; 张立德等人^[4]用上述样品制备了性能良好的纳米固体, 发现了一系列独特的电学性质, 还用 X 射线径向分布函数、XPS 等方法对材料结构和键特性进行了有效的研究。本文则是在对固体 Si_3N_4 材料进行激光蒸发产生正负团簇离子的实验基础上, 对等离子状态下, 团簇离子的形成机制和稳定性研究的总结。

2 实 验

本实验的样品是上海硅酸盐研究所提供的 Si_3N_4 陶瓷样品, 除化合物本身之外, 还有大约 2% 的氧结。实验是在国家分子反应动力学重点实验室的串联飞行时间质谱仪 (Tandem TOFMS)^[5] 上完成的。实验方法简单介绍如下: 将固体样品置于真空度为 $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的样品室中, 用于蒸发产生团簇离子的激光系统是 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 两级放大脉冲激光器 (532 nm, ~ 500

* 本工作得到国家自然科学基金资助。

收稿日期: 1994 年 1 月 17 日; 收到修改稿日期: 1994 年 4 月 19 日

mJ/cm^2), 重复频率为 10 Hz, 激光束直接聚焦在固体靶上, 所产生的团簇离子由 1.2 kV 的脉冲电压加速进入长 3.5 m 的自由飞行区, 然后由串接的双微通道板获取离子信号, 经瞬态记录仪输入计算机累积至 1000 个以上激光脉冲数获得一级质谱。通过改变加速极板的极性, 可分别获得正负团簇离子质谱。

3 结果与讨论

3.1 团簇离子的形成

图 1 显示了 Si_xN_y^- 团簇离子典型的一级质谱图, 在正负团簇离子质谱中均出现了形如 Si_xN_y^- 和 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z^-$ 的团簇离子。后一种团簇离子源于固体 Si_3N_4 样品中的氧结, 图 1(b) 中未标出含氧团簇离子种类, 事实上, 各个 Si_xN_y^- 团簇离子峰后跟随的小峰即为含氧的团簇离子峰。由于在激光诱导等离子体中游离 Si 的出现, 还可能生成 Si—Si, Si—H 和 Si—O—Si。Lucovsky G. 等人^[1]采用红外吸收光谱对辉光放电沉积的 $\alpha\text{-Si:H}$ 膜中 N 键环境进行了研究, 比较了 Si—N 和 Si—O 的键结构和振动模式, 定性地认为两者与 Si 结合的行为是相似的, 与理想配比化合物 Si_3N_4 和 SiO_2 比较, 有较高的振动能量, 键相对容易被破坏。而较大的团簇离子的键合过程通常更弱一些, 因此, 形成 Si—N—O 的三元团簇离子是可能的, 有时甚至还可以吸附一个 H 原子。

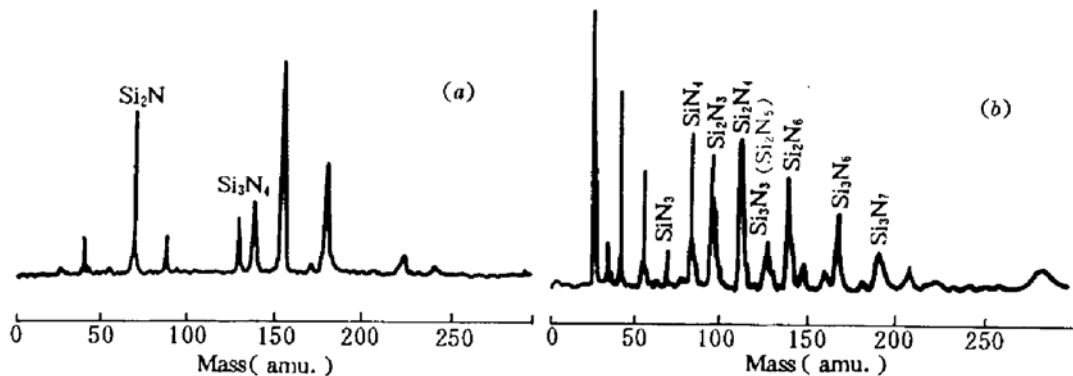


Fig. 1 The mass spectra of Si_xN_y^- cluster ions
(a) positive ion spectrum; (b) negative ion spectrum

进一步考察正负团簇离子质谱, 可发现下列实验规律: 1) 正负离子质谱的互补性明显。正离子质谱在质量数 (m/z) 为 90~130 的区间基本空白, 而负离子质谱在该区间有丰富的团簇离子种类; 2) 对于同时存在于正负团簇离子质谱中的质量数为 70 和 140 的峰, 它们所表征的团簇离子种类具有组成或构型上的不同; 3) 从质谱的峰形上分析, Si 的三种同位素 ($m = 28, 29$ 和 30) 清晰可见, 在质量分辨率允许的情况下, 质谱中凡是含有 Si 原子的团簇离子均有三个峰出现。因此, 可能根据 Si 同位素峰规律简化计算。例如对负离子质谱中 $m/z = 42$ 的峰, 由于存在同位素峰, 显然它是 SiN^- , 以此为起点, 每增加一个 Si, 倾向于加强同位素峰的相对强度; 每增加一个 N, 则同位素峰的相对强度不变或减弱。据此, 我们初步判断在负离子质谱中, $m/z = 70$ 的峰是 SiN_3^- , $m/z = 98$ 的峰是 Si_2N_3^- 。其它的峰由于含氧团簇离子的干扰, 无法准确认定。

我们将负离子质谱强度归纳为图 2, 可以发现当团簇离子质量数为 Si 原子量的倍数时, 质

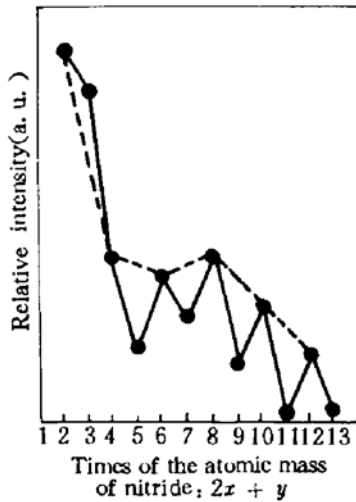


Fig. 2 The size dependent intensity of negative cluster ions

谱强度出现极大。此时,团簇离子包含偶数个 N 原子,若以 Si 原子量为单位归一团簇离子尺寸,即图 2 的虚线,可发现与 Si_n^- 有着共同的奇偶变化规律^[6]。

由于 Si 和 N 原子质量呈倍数关系,我们无法从质谱上判断团簇离子的组成。有关二元或三元团簇离子构成需要进行系统总能量的计算。因此,我们采用了 DV-X α 方法,选择了一些团簇离子对其可能的组成和构型进行了计算。

$m/z = 70$ 时,计算获得的稳定构型如图 3(a)、(b),作为负离子, C_{3v} 对称性的 SiN_3^- 具有最低的系统总能量,原子平均结合能也高于其他构型,其电荷平均分布于三个 Si-N 之间;而 Si_2N^+ 则作为正离子有

可能出现,其中,图 3(b) 显示的具有 C_{2v} 对称性的构型比较稳定,而负离子不能形成,计算中其组分原子间的结合能呈负值。

$m/z = 84$ 时,这种团簇离子仅在负离子质谱中出现,计算中所获得的稳定构型如图 3(c)。无论是从系统总能量还是从结合能的角度来看,均有利于 SiN_4^- 的出现,其稳定构型具有 D_{4h} 对称性。

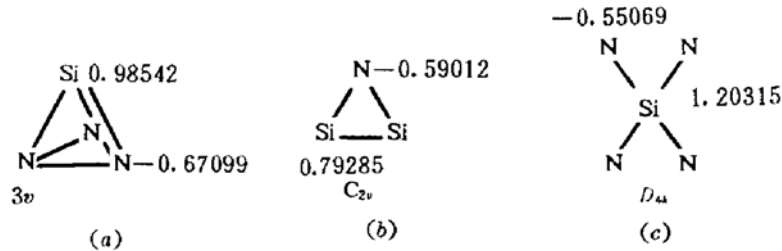


Fig. 3 The geometry and charge distribution of SiN_3^- , Si_2N^+ and SiN_4^- clusters (in units of electron charge e)

从上述实验和理论计算的结果来看,我们可以有一些定性的结论: 1) SiN_3^- 和 SiN_4^- 有利于成为负离子。也是唯一稳定的组分构成。可能成为不同系列团簇负离子形成过程中的初始单元; 2) 正负团簇离子质谱中相同质量数的种类具有不同的组分构成,如 $m/z = 70$, 在正离子质谱中是 Si_2N^+ ,而在负离子质谱中是 SiN_3^- ; 3) 由于上述两种单元中的 Si 键是饱和或基本饱和的,因此,进一步形成较大的团簇离子时,倾向于连接另外一个具有稳定结构的复合分子,并且可能形成 Si-N 和 Si-Si 键。

基于上述结论,可对大质量数的团簇负离子构成进行分析判断:

$m/z = 98$ 时,从团簇组分间成键的角度分析, SiN_5^- 是不可能出现的,至于 Si_3N_3^- ,虽可以 N 为中心形成三个 Si-N 键,但是,不能形成负离子,因此, Si_2N_3^- 是唯一的选择,乃是两个稳定分子(SiN_3^- 和 Si)之间在 Si-Si 处共价,电荷定域在 Si-N 之间。

$m/z = 112$ 时,较为可能的团簇组分构成是 Si_2N_4^- ,此时,团簇离子是由 SiN_4^- 和 Si 形成了 Si-N 键。

$m/z = 126$ 时,在一级质谱中与相邻的种类相比,该种团簇负离子有较高的丰度。其构成有两种可能的选择,即 Si_2N_5^- 和 Si_3N_3^- 。根据以 SiN_3^- 为初始单元系列团簇离子形成规律,两者均可能出现,其共同点是均含有初始单元 SiN_3^- ,并与质谱上另一个稳定存在的分子结合成团簇

离子。其中, Si_3N_3 可分解为 SiN_3 和 Si_2 ; Si_2N_5 可分解为 SiN_3 和 SiN_2 , 并产生 Si—Si 共价键合。计算结果也表明: 两者的系统总能量相差仅为几个 eV。

我们知道, 在一般情况下, 团簇离子处于键缺乏状态, 对 Si_iN_j^- 来说, 存在的 Si 和 N 的悬挂键。在团簇负离子形成过程中, 复合物离子处于高激发态下, 而且 Si 悬挂键具有极强的俘获电荷能力。这样, 团簇离子退激时发生的 Si 悬键与 N 悬键之间的电荷转移过程可能使复合分子失去了一个 Si 原子。相对于理想配比化合物, 团簇离子应倾向于 Si 缺乏状态。实验获得的质谱标定证明了这一规律。

$m/z = 140$ 时, 根据计算结果, 可认为正离子是具有理想化学配比的 Si_3N_4 ; 而负离子是 Si_2N_6 。对于质量数更大的团簇离子, 我们未进行有关计算, 原因是难以选择十分恰当的构型。以后我们将在稳定性的讨论中, 根据初始单元规律给出定性的结果。

关于含 O 的团簇负离子, 基于 Si—N 和 Si—O 键的相似性, 倾向于在簇内原子数保持不变的情况下, 氧原子对氮原子的取代。由于氧的电负性大于氮, 形成的 Si—O 键强于 Si—N 键, 因此, 这一类团簇离子很可能是由两个相对稳定的部分构成的, 即一部分是 Si—O 或 Si—O₂; 另一部分是稳定的 Si_iN_j , 例如 $\text{Si}_2\text{N}_4\text{O}_2$ 可分解为 SiO_2 和 SiN_4 ; $\text{Si}_3\text{N}_6\text{O}$ 可分解为 SiO 和 Si_2N_6 , 而且两者之间的结合是较弱的。

3.2 团簇离子的稳定性

在本节我们仅讨论 Si_iN_j^- 的行为。

Lucovsky G. 等人^[1]在研究 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$: H 的红外吸收光谱时, 采用 Si_3N 作为短程有序单元, 成功地解释了其振动光谱的特征和键结构。据此, 可尝试分析团簇离子的稳定性。例如对 $m/z = 98$ 的质谱峰来说, 其中一种可能的组成就是 Si_3N , 但是, DV-X α 方法计算获得的系统总能量和结合能数据指出, 当 Si_3N 作为负离子时, 所有可能构型的原子平均结合能是负值, 不能作为独立分子存在。我们还注意到了 Jug K. 等人^[2]对 Si 团簇掺杂的计算。其中, 对 Si_iN 的几何结构、电离势、原子平均结合能和平均价态数进行了半经验的分子轨道计算。本工作计算获得的结合能数据值与之十分接近, 但是, 对于 $m/z = 126$ 质谱峰, 如此构型的团簇离子表面具有大量的 Si 悬键, 在等离子状态下极易和 N 重新形成键合, 作为分子存在的几率很小。再者, 同 Si_3N 一样, 计算获得的原子平均结合能为负值, 不能作为独立分子存在。李道火等人^[3]还提出在非晶纳米 Si_3N_4 中, 其短程有序单元是 SiN_4 。根据图 2(c) 所示, 有利于作为负离子存在。在较大的团簇负离子中, 当质量数为 N 原子的偶数倍时, 可能包含该单元。但是, 从整个质谱行为来看, 当质量数为 N 原子的奇数倍时, 团簇离子中应不包含 SiN_4 。

以上的分析表明: 团簇离子的结构有其自身的特点, 如果它们在形成过程中是有序的话, 也应该有别于上述过程。据此, 结合 DV-X α 方法获得的团簇负离子的稳定组成, 从中发现 SiN_3 和 SiN_4 均可能作为激光蒸发方法产生团簇离子过程中的初始单元。分别对应于两个不同系列的团簇负离子。根据实验质谱图标定的团簇离子也确实成为两个系列, 如: 基于 SiN_3 的 Si_2N_3 ; 基于 SiN_4 的 Si_2N_4 等等。因此, 对于较大尺寸的团簇离子, 可据此大致判断其组成和相对稳定性。例如对于 $m/z = 168$ 的峰, 其构成可能是 Si_3N_6 , $m/z = 182$ 的质谱峰可能是 Si_3N_7 , 团簇离子电荷可能定域在 Si—N 悬键上。

另外, 如图 2 所示, 以 SiN_4 为初始单元的团簇离子的质谱强度均大于以 SiN_3 为初始单元的种类。理论计算表明: SiN_4 的系统总能量和平均结合能远比 SiN_3 要高的多。因此, 在等离子状态下, 应比较容易复合产生且具有较好的稳定性, 体现在质谱上, 其强度也较高, 导致以

SiN_4 为初始单元的团簇离子在质谱强度上出现极大。再者,两类团簇离子的组成仅相差一个 N 原子,该现象也可以看作关于 N 原子数的奇偶性。

4 结 论

综上所述,我们可以获得以下结论:在对激光蒸发产生的 $\text{Si}_x\text{N}_y^{\pm}$ 团簇离子的研究中,我们发现上述团簇离子可能以 SiN_3 或 SiN_4 作为初始单元。较大的团簇离子是某种单元与另一质谱上较稳定的复合分子组成;质谱强度变化的规律表明:当团簇质量是 Si 原子量的倍数时,出现极大值,此时,团簇离子包含偶数个 N 原子,其奇偶性是由各自的初始单元强度差异引起的。

参 考 文 献

- 1 Lucovsky G., Yang J., Chao S. S. *et al.*. Nitrogen-bonding Environments in Glow-discharge-deposited α -Si:H Films. *Phys. Rev.*, 1983, **B28**: 3234
- 2 Wada N., Solin S. A.. Raman and IR Absorption Spectroscopic Studies on α , β , and Amorphous Si_3N_4 . *J. Non-cryst.*, 1981, **43**: 7
- 3 李道火,魏 雄. 激光法制备纳米 α - Si_3N_4 : H 的光谱及键结构研究. *物理学报*, 1993, **42**: 453
- 4 张立德,牟季美,王 涛等. 纳米非晶 Si_3N_4 固体结构和键合特征. *材料科学进展*, 1992, **6**: 523
- 5 高 振,孔繁敖,武小军等. 分子团簇串级飞行时间质谱仪. *化学物理学报*, 1993, **5**: 343
- 6 Leleyter M., Joyes P.. Etude expérimentale et théorique de l'émission secondaire moléculaires d'ions cas des éléments du groupe IV-B. *J. Physique*, 1975, **36**: 343
- 7 Jug K., Kraok M., Nottle H. J.. Doping of Silicon Clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **184**: 209

Study of the Formation and Stability of $\text{Si}_x\text{N}_y^{\pm}$ Cluster Ions

Ju Xin^{1,2} Wei Kun¹ Shi Chaoshu¹ Tang Xiaowei²

(1 University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

2 Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039)

Zhang Nan Gao Zhen Kong Fanao Zhu Qihe

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Combined with a DV-X α calculation, the formation and stability of $\text{Si}_x\text{N}_y^{\pm}$ cluster ions produced by laser ablation technique were investigated. It was observed in the mass spectrum that larger cluster ions were composed of one of the basic units, SiN_3 or SiN_4 , and other stable cluster ions. The mass spectrum shows that the maxima correspond to these cluster ions whose masses are times of the atomic mass of Si. The odd-even variation related to the number of N atom is believed to be caused by the differences of intensity of the intensity of the basic units.

Key words cluster, laser ablation, morphology