

等离子体增强热丝 CVD 生长碳纳米尖端的研究

王必本^{1)†} 徐幸梓²⁾ 张 兵¹⁾

1) 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

2) 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

(2005 年 4 月 6 日收到, 2005 年 5 月 20 日收到修改稿)

用 CH_4 , NH_3 和 H_2 为反应气体, 利用等离子体增强热丝化学气相沉积系统在不同偏压电流的条件下制备了碳纳米尖端, 并用扫描电子显微镜和显微 Raman 光谱仪对碳纳米尖端进行了研究. 结果表明碳纳米尖端是石墨结构, 随着偏压电流的增大, 碳纳米尖端的顶角减小, 生长速率增大. 结合有关等离子体和溅射的理论, 分析讨论了碳纳米尖端的形成和碳纳米尖端的生长随偏压电流的变化.

关键词: 碳纳米尖端, 等离子体, 化学气相沉积

PACC: 8115H, 5275R

1. 引 言

自从 1991 年 Iijima 发现了碳纳米管之后^[1], 由于碳纳米材料如纳米金刚石、碳纳米管和碳纳米尖端等独特的结构和性能^[1-4], 有关碳纳米材料的研究引起了人们的广泛关注. 碳纳米尖端是最近几年发现的一种碳纳米材料, 它在场电子发射时的开启电场为 $0.1\text{V}/\mu\text{m}$, 是目前所有的材料中场电子发射开启电场最低的材料^[5], 表明它是场电子发射源的最佳候选材料. 然而, 由于碳纳米尖端是最近几年发现的一种碳纳米材料, 有关碳纳米尖端的报道比较少. 但就我们所见到的报道, 制备碳纳米尖端时, 主要是利用等离子体化学气相沉积(CVD), 用金属催化剂在常用的半导体材料 Si 上催化生长碳纳米尖端^[3, 5, 6]或直接在金属上生长碳纳米尖端^[7]. 在生长碳纳米尖端的过程中, 金属催化剂与 Si 在界面上形成一层金属与 Si 的化合物^[5]或催化剂颗粒位于碳纳米尖端的顶端^[3], 这将阻碍电子从阴极到发射位置的运输. 有关碳纳米尖端的生长机理, 基本上是根据碳纳米管的生长机理进行讨论的^[3, 7], 很少涉及离子的轰击作用. 在这里, 我们不采用金属催化剂, 通过先在 Si 表面上沉积一层非晶碳后, 利用等离子体

增强热丝 CVD 实现了碳纳米尖端在 Si 表面上的生长, 并且发现碳纳米尖端的顶角随着偏压电流的增大而减小, 生长速率随着偏压电流的增大而增大. 由于等离子体在衬底表面附近形成很强的电场, 等离子体产生的离子在强电场的作用下对衬底表面进行强烈的轰击. 根据有关等离子体和溅射理论, 分析讨论了离子的轰击对碳纳米尖端形成的作用和碳纳米尖端顶角和生长速率随偏压电流的变化, 这对控制碳纳米尖端的生长和将来的应用有很大的意义.

2. 实验与结果

制备碳纳米尖端的 CVD 系统与文献 [8] 所采用的系统类似. 简单地讲, 灯丝是直径为 1mm 的螺旋钨丝, 其温度加热到 1600°C 左右. 灯丝与衬底之间的距离为 10mm. 衬底为 Si 片, 并依靠灯丝进行加热, 温度为 800°C 左右. 在负偏压电路中, 偏压电源为直流恒流源, 相对于灯丝的负偏压通过衬底支架加到衬底上, 用来产生辉光放电. 反应气体为 CH_4 , H_2 和 NH_3 的混合气体, 标准状况下, 它们的流量分别为 20, 40 和 $40\text{mL}/\text{min}$, 由气体质量流量计进行控制. 工作气压为 $4 \times 10^3\text{Pa}$. 生长碳纳米尖端之前, 先用标准状况下流量为 $5\text{mL}/\text{min}$ 的 CH_4 和 $95\text{mL}/\text{min}$

* 教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bibenw@bjut.edu.cn

的 H_2 在 Si 片上沉积 1h 的碳膜. 然后, 引入其他反应气体, 调节反应气体的流量使得 CH_4 , H_2 和 NH_3 的流量在标准状况下分别为 20, 40 和 40 mL/min, 并启动偏压电源产生等离子体开始生长碳纳米尖端, 生长时间为 20min.

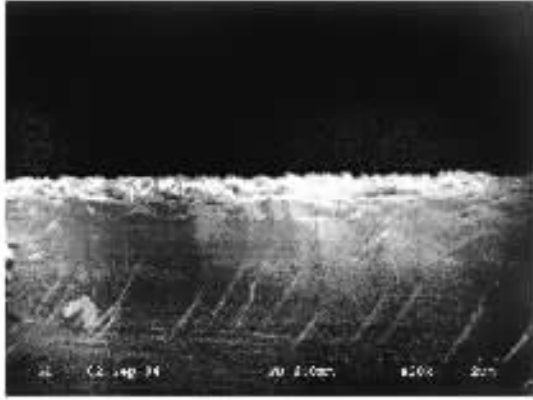


图 1 碳膜的 SEM 照片

用电子显微镜 (SEM) S-3500N (日立公司) 和

显微 Raman 光谱仪 (RM-2000, Renishaw 公司) 对沉积的碳膜和生长的碳纳米尖端进行了表征. 图 1 是在 Si 上沉积的碳膜的 SEM 照片, 它的生长速率约为 89nm/h (测量的厚度约为 89.1nm). 图 2(a)(b) 和 (c) 分别是在偏压电流分别 100, 140 和 180mA 时生长的碳纳米尖端 SEM 照片. 对图中标有字母的碳纳米尖端进行了顶角和长度测量, 并根据长度对它们的平均生长速率进行了估算, 其结果列在表 1 中. 从表 1 可以看出, 碳纳米尖端的顶角随偏压电流的增大而减小, 生长速率随偏压电流的增大而增大. 图 3(a) 和 (b) 分别是相应于图 1 和图 2(c) 样品的显微 Raman 光谱. Raman 谱中位于 1350cm^{-1} 附近的 D 峰和 1600cm^{-1} 附近的 G 峰表明沉积的碳材料中存在无序石墨结构的碳和纳米石墨结构的碳^[9]. 同时, 从 Raman 谱中也可以看出, 谱(a) 中 D 峰与 G 峰的强度相差不大, 谱(b) 中 D 峰相当宽, 并且强度也低. 根据文献 [9], 可确定沉积的碳膜是非晶碳膜, 生长的碳纳米尖端是纳米石墨结构, 纳米尖端的石墨晶化可能是由于离子的轰击所致^[10].

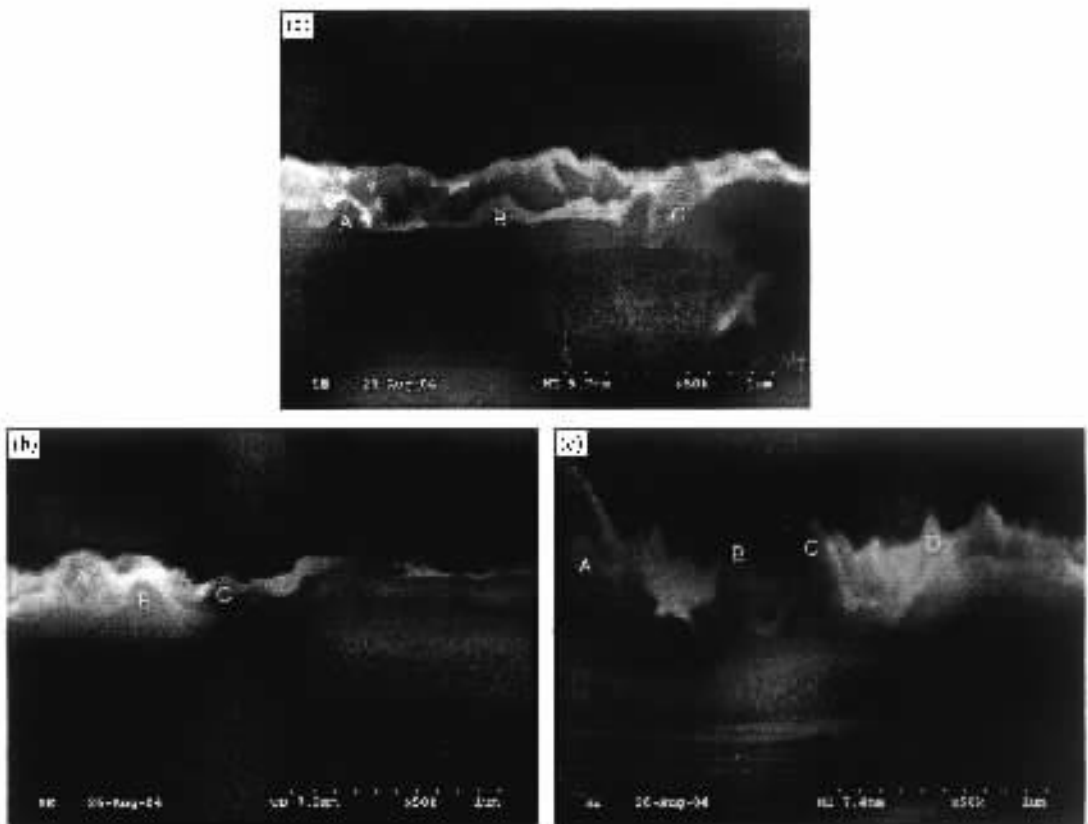


图 2 碳纳米尖端 SEM 照片 (a)100mA (b)140mA (c)180mA

表 1 碳纳米尖端的顶角和长度随偏压电流的变化

偏压电流/mA	顶角(°)	顶角的平均值(°)	长度/nm	平均长度/nm	生长速率/nm·min ⁻¹
100	73—87	82	200—215	207	10.4
140	55—85	68	184—292	225	11.3
180	41—84	57	461—492	466	23.3

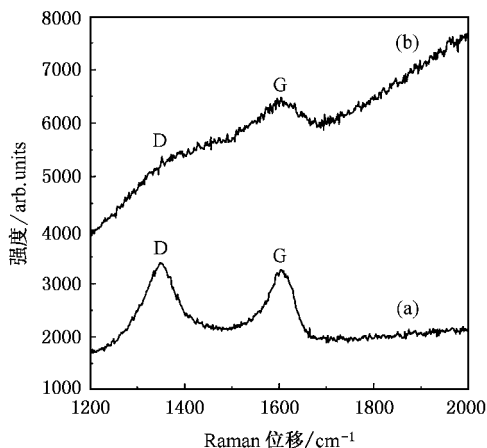


图 3 碳膜和碳纳米尖端的 Raman 谱 (a) 碳膜 (b) 碳纳米尖端

3. 分析与讨论

以上结果表明碳纳米尖端的结构和生长与离子的轰击有很大的关系. 由于离子的轰击能够诱导碳须的形成^[11], 因此在生长碳纳米尖端之前, 先在 Si 表面上沉积了一层非晶碳膜. 生长碳纳米尖端所用的气体是 CH₄, H₂ 和 NH₃ 的混合气体, 产生等离子体后所形成的离子主要是刻蚀性离子(如 NH₃⁺, NH₂⁺, H₂⁺, H⁺ 等)和含碳的离子(如 CH₃⁺, CH₂⁺, C₂H₃⁺, C₂H₂⁺ 等)^[10]. 我们在文献 [10] 已分析了不同种类离子的作用, 并提出了碳纳米尖端的形成机制, 即刻蚀性离子对非晶碳层的刻蚀溅射形成碳纳米尖端的雏形, 含碳离子沉积到碳纳米尖端的雏形表面上使得碳纳米尖端生长, 在这里着重分析离子的轰击对碳纳米尖端雏形的形成作用和碳纳米尖端的生长随偏压电流的变化.

3.1. 离子的轰击对碳纳米尖端雏形的形成作用

离子对材料表面的轰击结果之一是依赖离子的能量引起材料表面的溅射. 直流辉光放电形成的等离子体在衬底表面形成阴极鞘层, 离子在阴极鞘层的平均能量 \bar{W} 为

$$\bar{W} = eU_c \left[\frac{2\lambda}{l} - \left(\frac{\lambda}{l} \right)^2 \right], \quad (1)$$

式中 e 为离子所带的电荷, U_c 为所加的负偏压, λ 和 l 分别为离子的平均自由程和阴极鞘层的厚度^[12]. 由于离子的平均自由程仅与压强和温度有关, 本实验中所用的压强和温度与文献 [13] 基本相同, 根据文献 [13] 离子平均自由程的数量级为 10^{-4} m. 阴极鞘层的厚度与辉光电流有如下的关系^[14]:

$$\frac{j_g}{j_L} \approx \frac{L}{l} \left(1 + \ln \left(\frac{L}{l} \right) \right)^2, \quad (2)$$

(2) 式中 j_g 和 j_L 分别为辉光电流和辉光未产生时(已启动偏压电源)的电流, L 为灯丝与衬底之间的距离. 实验时测量的辉光电流和相对应的负偏压数据如表 2 所示. 辉光未产生时的电流为几个 mA, 利用公式 (2) 和表 2 中的数据得到阴极鞘层厚度的量级为 10^{-3} m. 根据公式 (1), 离子的能量为 60—80 eV, 与文献 [15] 测得的离子能量非常接近. 由于离子的轰击使得非晶碳膜中碳原子发生位移的最低能量为 25 eV^[16], 因此制备碳纳米尖端时, 刻蚀性离子对非晶碳膜的轰击能够引起非晶碳膜的溅射. 而离子的溅射率 $S(\theta)$ 与离子的入射角 α (离子的入射方向与材料表面法线的夹角) 有关, 其关系为^[17]

$$S(\theta) \propto \sec \theta. \quad (3)$$

表 2 生长碳纳米尖端时的辉光电流和相对应的负偏压数据

辉光电流/mA	负偏压/V
100	310—380
140	329—387
180	333—413

从图 1 可以看出, 生长的非晶碳膜是凹凸不平的膜. 因此, 非晶碳膜的粗糙性导致了刻蚀性离子入射角的差异, 以致于刻蚀性离子对非晶碳膜的轰击在不同的部位有不同的溅射. 如图 4 所示, 刻蚀性离子在凸起部位附近的入射角 θ_1 小于凹部位附近的入射角 θ_2 . 根据公式 (3), 刻蚀性离子在凸起部位附近的溅射率小于凹部位附近的溅射率, 以致于刻蚀性离子对凹部位附近的溅射比在凸起部位附近的溅

射强,结果使得凸起部位变得比较尖锐.由于刻蚀性离子在凸起侧面的不同部位有不同的溅射,随着溅射的进行,刻蚀性离子的入射角在不断地发生变化,最后趋于一致,使得凸起为锥形,即形成尖端.如果凸起两侧的凹部有很大曲率半径差以致于一个凹部底与凸起部位的顶接近时,此时对凸起两侧的溅射将有很大的差异,在这种情况下将形成类似于半锥形的结构.离子在某一位置的溅射不仅与其在该位置的入射角有关,也与该位置附近离子的轰击有很大的关系. Sigmund 的研究表明^[18],离子在某一位置的溅射由其相邻的上方一点附近离子的轰击所控制,即如图 4 中 B 点的溅射由离子在 A 点附近的轰击所控制,这样导致凹部最低点的溅射比凸起最高点的溅射强,这也是形成尖端的一个重要原因.

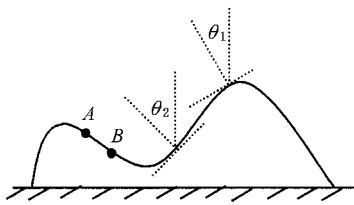


图 4 离子的入射角在粗糙表面上的变化

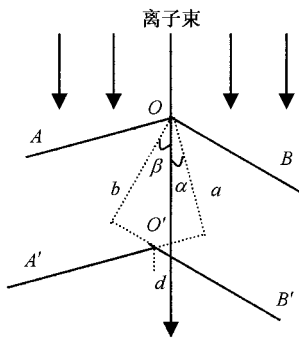


图 5 溅射过程中两表面的移动

尖端形成后,随着溅射的进行,由于溅射的差异,尖端的表面会发生移动. Stewart 等^[17]给出了如图 5 所示的表面移动模型和表面移动与溅射率 S 的关系:

$$\frac{d}{a} = \frac{S(\beta) - S(\alpha)}{S(\alpha) \cos \alpha (\tan \alpha + \tan \beta)} \quad (4)$$

图 5 中, a 和 b 分别为离子溅射后表面 A 和 B 移动的距离, A' , B' 分别为 A , B 移动后的表面, d 为溅射后表面 A 和 B 的交点移动的距离, α 和 β 分别为离子相对于表面 A 和 B 的入射角. (4) 式表明如果离子

对两表面的溅射速率不同,导致非对称的尖端形成. 由于溅射率随入射角的变化有一最大值,溅射率达到最大值的入射角 θ_c 与离子的能量 W 有 $(\frac{\pi}{2} - \theta_c) \propto W^{-\frac{1}{2}}$ 的关系^[17],即该角随着离子能量的增大而减小. 换言之,随着离子能量的增大,将会导致 $S(\alpha) = S(\beta)$,而形成对称的尖端. 当溅射率达到最大后,尖端的形状不再因溅射的进行而变化. 因此,从图 5 可知,尖端的顶角应为 $\phi_c = (\pi - 2\theta_c)$,它与离子能量的关系则为 $\phi_c \propto W^{-\frac{1}{2}}$,即尖端的顶角随着离子能量的增大而减小. 由于非晶碳膜的粗糙性使得刻蚀性离子 NH_3^+ , NH_2^+ , H_2^+ , H^+ 等的入射角不同,刻蚀性离子对非晶碳膜的轰击能够形成碳纳米尖端的锥形. 从表 2 中的数据可以看出,负偏压随着偏压电流的增大而增大. 根据 (1) 式和文献 15,离子的能量随偏压电流的增大而增大. 因此,图 2 显示出随偏压电流的增大,碳纳米尖端逐渐规则,并且顶角逐渐变小,与 Witcomb 的理论研究结果相一致,即离子轰击形成的表面锥顶角随离子能量的增大而减小^[19].

3.2. 碳纳米尖端的生长随偏压电流的变化

等离子体形成的含碳离子沉积到碳纳米尖端锥形的表面上一般要发生吸附和解吸,碳纳米尖端是否生长取决于含碳离子在碳纳米尖端锥形表面上的吸附. Hopf 等^[20]的研究结果表明含碳离子在碳膜表面上的吸附与含碳离子的质量有很大的关系,即随着含碳离子质量的增大,吸附增强. Kátai 等^[15]的研究表明随着负偏压的增大,由 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 产生的等离子体所形成的 C_2H_y^+ 和 C_3H_y^+ ($0 \leq y \leq 3$) 离子增多,并且它们的流量也随着负偏压的增大而增大^[15]. 在生长碳纳米尖端时,由于负偏压随着偏压电流的增大而增大,导致形成大质量的含碳离子数量随着偏压电流的增大而增大,这些大质量的含碳离子沉积到碳纳米尖端的锥形表面上不容易解吸,而促进碳纳米尖端的生长,因此碳纳米尖端的生长速率随着偏压电流的增大而增大,即图 2 中显示出碳纳米尖端的长度随着偏压电流的增大而增大. 由于气体电离的非完全性,系统中存在有非离子型的含碳化学基团. 在向衬底扩散的过程中,它们彼此之间发生碰撞或与离子发生碰撞分别形成质量较大的含碳化学基团或离子^[21],沉积到碳纳米尖端上,促进碳纳米尖端的生长.

在生长碳纳米尖端的生长过程中, 溅射和沉积是一同时进行的过程. 我们认为在碳纳米尖端形成的初期溅射速率大于沉积速率以形成碳纳米尖端的锥形. 之后, 溅射与沉积达到平衡, 碳纳米尖端稳定生长. 等离子体产生之后, 由于刻蚀性离子先到达衬底表面^[10], 刻蚀性离子先对非晶碳膜轰击产生溅射, 溅射出来的碳原子离开非晶碳膜表面后与刻蚀性离子发生碰撞, 降低刻蚀性离子的能量, 减小它的刻蚀作用. 同时溅射出来的碳原子能量也降低, 当其能量为 0 时, 再向衬底沉积, 或与其他含碳化学基团发生碰撞结合起来再向衬底表面沉积, 导致沉积速率的增大. 因此, 随着溅射过程的进行, 溅射出来的碳原子增多, 溅射速率逐渐减小, 沉积速率逐渐增大. 当碳纳米尖端锥形形成之后, 溅射达到稳定, 溅射速率与沉积速率达到平衡, 碳纳米尖端稳定生长.

4. 总 结

利用等离子体增强热丝 CVD 系统在无金属催化剂的情况下制备了不同结构的碳纳米尖端. 根据有关等离子体和溅射理论分析了碳纳米尖端的形成和生长. 等离子体形成的刻蚀性离子对粗糙的非晶碳膜产生的非均匀性溅射导致不同结构碳纳米尖端的形成, 等离子体中的含碳化学基团(离子和非离子型的含碳化学基团)促进了碳纳米尖端的生长. 由于随着偏压电流的增大, 等离子体形成的大质量离子数量增多和离子的能量增大, 导致了随着偏压电流的增大, 碳纳米尖端的形状变得规则以及它的生长速率增大. 同时, 溅射出来的碳原子也起到了增大生长速率的作用.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Jiang X, Jia C L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2269
- [3] Merkulov V I, Guillorn M A, Lowndes D H, Simpson M L, Voelkl E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1178
- [4] Wang B B, Gu C Z, Dou Y, Wang G J, Li H J, Zhu M K 2003 *Chin. Phys.* **12** 1459
- [5] Jang J, Chung S J, Kim H S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1682
- [6] Tsai C L, Chen C F, Wu L K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 721
- [7] Zhang G, Jiang X, Wang E 2003 *Science* **300** 472
- [8] Wang B B, Zhang B, Zheng K, Hao W, Wang W L, Liao K J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1255 (in Chinese)[王必本、张兵、郑坤、郝伟、王万录、廖克俊 2004 物理学报 **53** 1255]
- [9] Ferrai A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [10] Wang B B, Lee Soonil, Yan H, Gu C Z, Wang B 2005 *Appl. Sur. Sci.* **245** 21
- [11] Floro J A, Rossnagel S M, Robinson R S 1983 *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** 1398
- [12] Davis W D, Vanderslice T A 1963 *Phys. Rev.* **131** 219
- [13] Wang B B, Wang W L, Liao K J 2001 *Thin Solid Films* **401** 77
- [14] Raizer Y P 1991 *Glow Discharge Physics* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p 183
- [15] Kátai S, Tass Z, Hárs G, Deák P 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5549
- [16] Keudell A V, Meier M, Hopf C 2002 *Diamond Related Materials* **11** 969
- [17] Stewart A D G, Thompson M W 1969 *J. Mat. Sci.* **4** 56
- [18] Sigmund P 1973 *J. Mat. Sci.* **8** 1545
- [19] Witcomb M J 1974 *J. Mat. Sci.* **9** 1227
- [20] Hopf C, Schwarz-Selinger T, Jacob W, Keudell A. 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2719
- [21] Denysenko I B, Xu S, Long J D, Rutkevych P P, Azarenkov N A, Ostrikov K 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2713

Growth of carbon nanotips by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition

Wang Bi-Ben¹⁾ Xu Xing-Zi²⁾ Zhang Bing¹⁾

1 *College of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*

2 *College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

(Received 6 April 2005 ; revised manuscript received 20 May 2005)

Abstract

Carbon nanotips were prepared by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition under different bias current using CH_4 , NH_3 and H_2 as the reaction gases, and investigated by scanning electron microscopy and micro-Raman spectrometer. The results indicate that the carbon nanotips have graphite structure. With increasing of the bias current, the tip angles of the carbon nanotips are reduced and their growth rate are increased. Combined with theory related to plasma and sputtering, the formation of the carbon nanotips and the change of their growth rate with the bias current are discussed.

Keywords : carbon nanotips, plasma, chemical vapor deposition

PACC : 8115H, 5275R

* Project supported by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China.

† Corresponding author. E-mail : bibenw@bjut.edu.cn