

文章编号: 1000-582X(2013)01-098-05

# 反应等离子体制备碳锥及其表征

陈玉安<sup>1</sup>, 陈 轩<sup>1</sup>, 徐幸梓<sup>1</sup>, 王必本<sup>2</sup>

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆理工大学化学与化工学院, 重庆 400054)

**摘要:** 利用等离子体增强热丝化学气相沉积系统, 用  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  为反应气体, 分别在沉积有钛膜和碳膜的 Si 片衬底上制备了锥形碳结构, 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、X 射线能谱仪 (EDX) 和显微 Raman 光谱仪对其形貌和结构进行了表征。SEM 结果表明在沉积有碳膜的 Si 片衬底上易形成碳锥, EDX 谱和 Raman 谱进一步表明形成的碳锥为碳氮结构, 由  $\text{sp}^3 \text{C}-\text{N}$ 、 $\text{sp}^2 \text{C}$  和  $\text{sp}^2 \text{C}=\text{N}$  键形成。根据溅射机制和扩散机制, 分析了碳锥的形成。同时, 还对碳锥 Raman 谱的荧光背景进行了分析, 结果表明由于氮的掺杂, 使得碳锥由非极性的碳材料变成极性碳材料。

**关键词:** 反应等离子体; 碳锥; 拉曼光谱; 溅射; 扩散

中图分类号: O484.1

文献标志码: A

## Preparation and characterization of carbon cones by reaction plasma

CHEN Yu'an<sup>1</sup>, CHEN Xuan<sup>1</sup>, XU Xingzi<sup>1</sup>, WANG Biben<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

**Abstract:** Carbon cones are prepared on Si substrates film in plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition system using  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{NH}_3$  as the reaction gas, and the substrates are deposited with Ti and carbon film, respectively. Morphology and structure of the carbon cones are characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray (EDX) and micro-Raman spectroscopy. The SEM results indicate that the carbon cones are formed on the Si substrate deposited with carbon film. Furthermore, the EDX and Raman spectra indicate that the formed carbon cones are carbon nitride structure, which are composed of  $\text{sp}^3 \text{C}-\text{N}$ ,  $\text{sp}^2 \text{C}$  and  $\text{sp}^2 \text{C}=\text{N}$  bonds. According to the mechanisms of sputtering and diffusion, the formation of carbon cones is analyzed. Simultaneously, the photoluminescence background in the Raman spectrum of carbon cones is analyzed, and results indicate that the carbon cone evolves from nonpolar carbon material to polarity carbon material due to the doping of nitrogen.

**Key words:** reaction plasma; carbon cones; Raman spectrum; sputtering; diffusion

碳基纳米材料如纳米金刚石薄膜、碳纳米管和碳纳米尖端等, 由于它们独特的结构和性能, 引起了人们的关注<sup>[1-3]</sup>。尤其是碳纳米尖端及碳纳米锥, 激起了人们的极大研究兴趣, 这主要是由于它具有良好的场电子发射性能和力学性能<sup>[4-6]</sup>以及在微电子

器件和光电子器件领域具有广泛的应用前景<sup>[4, 7]</sup>。现已有报道碳纳米尖端的场电子发射开启电场低至  $0.1 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 在电场强度为  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  时可发射电流密度为  $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流<sup>[7]</sup>; 其力学性能依赖尖端顶角而发生变化, 当顶角从  $19.2^\circ$  增大到  $39.8^\circ$ , 其杨氏

收稿日期: 2012-07-05

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目 (CSTC 2009BA4027)

作者简介: 陈玉安 (1962-), 男, 重庆大学副教授, 博士, 主要从事镁基储氢材料及镁合金材料的研究; (E-mail) chenyan@cqu.edu.cn.

模量从 0.29 TPa 增大到 0.73 TPa<sup>[6]</sup>。正是由于碳纳米尖端这些独特的性能,它可用于制备场电子发射器、扫描探针的针尖等<sup>[4]</sup>。目前主要采用离子刻蚀技术和等离子体增强化学气相沉积制备碳纳米锥,依据不同的制备方法和条件,制备出的碳纳米锥结构差异较大<sup>[8-10]</sup>。由于碳纳米锥的性能和应用与顶角有很大的关系,为了开拓有关锥形碳结构材料的应用领域,笔者尝试用等离子体增强化学气相沉积来制备碳锥,并通过氮掺杂来改变其结构。

反应等离子体广泛用于制备碳纳米锥<sup>[8,10,11]</sup>。其利用等离子体增强热丝化学气相沉积系统(PEHFCVD),通过调节偏压使反应气体辉光放电产生等离子体,并能在衬底表面附近产生一个很强的电场,电离产生的含碳离子比高温分解产生的 CH<sub>4</sub> 更容易吸附到衬底表面沉积形成碳锥<sup>[11]</sup>,在碳锥的整个制备过程中,等离子体在衬底表面激活、增强表面扩散以及其他一些制备过程中扮演着重要的角色;当先驱反应气体的电离度很低时,等离子体对碳锥制备的影响远超过了中性基团的影响。采用 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 为反应气体来实现氮在碳锥的掺杂。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线能谱仪(EDX)和显微 Raman 光谱仪来研究它的形貌和结构,发现在沉积有碳膜的 Si 片衬底上易形成含氮的碳锥,它由 sp<sup>3</sup> C-N、sp<sup>2</sup> C 和 sp<sup>2</sup> C=N 键形成。同时,还发现碳锥的 Raman 谱有很强的荧光背景产生。根据溅射和扩散机制以及碳膜的发光机制,对碳锥的形成和 Raman 谱荧光背景的产生进行了分析。

## 1 实验材料与方法

生长碳锥的 PEHFCVD 系统见文献<sup>[10]</sup>。该系统中加热系统由 3 根直径为 1 mm 的螺旋状钨丝组成,它们被加热到 1 800 °C 左右。等离子体由偏压系统产生,相对于灯丝的负偏压金属支架加到衬底上。衬底分别为沉积有碳膜和钛的 Si 片,并依靠钨丝进行加热到 850 °C 左右。灯丝与衬底之间的距离约为 8 mm。反应气体为 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的混合气体,气体的总流量为 100 sccm,总压强为 3 kPa。

本实验制备了两个样品,其衬底分别是沉积有钛膜和非晶碳膜的 Si 片。钛膜和非晶碳膜分别利用溅射和化学气相沉积在 Si 片上,它们分别衬底 1 和 2。实验时,将衬底放入反应腔中开始抽真空,在反应腔中的压强低于 2 Pa 时,通入反应气体。当压强达到 3 kPa 时,加热钨丝,使钨丝和 Si 片的温度

分别达到 1 800 °C 和 850 °C 左右,开启偏压电源产生等离子体,开始生长,具体的生长条件见表 1。

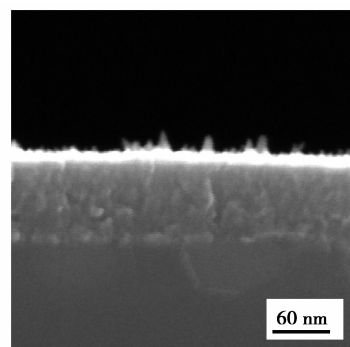
表 1 实验条件

No.	CH <sub>4</sub> / sccm	NH <sub>3</sub> / sccm	H <sub>2</sub> / sccm	I <sub>b</sub> / mA	t/ min
1	25	15	60	200	30
2	20	10	70	200	30

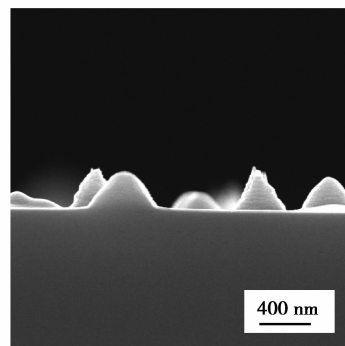
用 Hitachi-S4800 型 FESEM 对制备的样品形貌进行表征,并用耦合在 FESEM 的 EX-350 EDX 谱仪对样品所含的元素进行分析。利用 Renishaw 显微 Raman 光谱仪(激发光源是波长为 514 nm 的氩离子激光器)对样品结构进行表征。

## 2 实验结果

图 1(a)、(b)分别为在样品 1 和 2 的 FESEM 照片。由图 1 可以看出,在沉积有钛膜的 Si 片上形成的是高度为十几个纳米的微小突起,没有明显的碳锥形成。



(a) 沉积有钛膜的衬底



(b) 沉积有非晶碳膜的衬底

图 1 样品 1 和 2 的 FESEM 照片

而在沉积有非晶碳膜的 Si 片上则形成了碳锥,其高度和底部宽度分别为 145~290 nm 和 364~

510 nm。

图 2 为样品 2 的 EDX 谱, 显示出碳、氮和氧的峰, 表明制备的碳锥中含有氮。EDX 谱中氧峰的出现可能是样品表面吸附的氧所致。

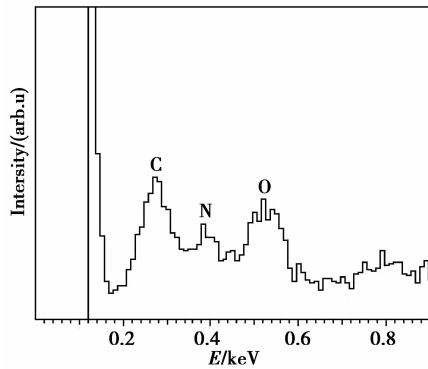


图 2 样品 2 的 EDX 谱

图 3(a)、(b) 分别为在样品 1 和 2 的 Raman 谱, 它们都显示出两个主要的峰, 分别位于  $1\ 361\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ , 即通常所讲的 D 和 G 峰。 $1\ 361\ \text{cm}^{-1}$  的 D 峰与无序石墨有关<sup>[12-13]</sup>, 也与  $\text{sp}^3$  碳和杂质有关<sup>[14]</sup>; 而  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  的 G 峰标志着有纳米石墨或  $\text{sp}^2$  碳颗粒的形成<sup>[15]</sup>。比较 Raman 谱(a)和(b), Raman 谱(b)还显示两个弱峰, 分别位于  $1\ 153$ ,  $1\ 647\ \text{cm}^{-1}$ , 它们分别归因于  $\text{sp}^3\ \text{C-N}$  和  $\text{sp}^2\ \text{C=N}$  键的振动<sup>[16]</sup>。另外, 从图中还可看到, Raman 谱(b)的基线在高频一侧升高, 表明有碳锥在激光的照射下有荧光产生<sup>[17]</sup>。

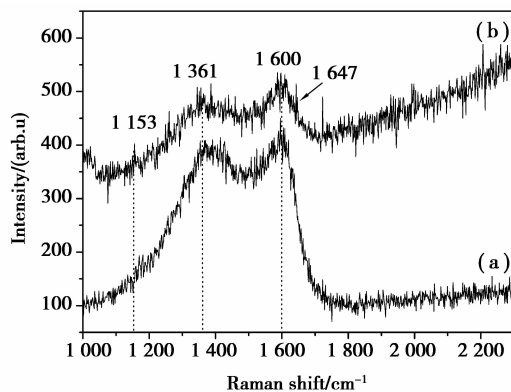


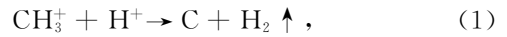
图 3 样品 1 和 2 的 Raman 谱

### 3 讨论

#### 3.1 碳锥的形成

在制备碳锥时, 当偏压增大到一定值时, 气体放电产生等离子体, 形成种类众多的含碳离子、含氮离

子和氢离子如  $\text{CH}_3^+$ 、 $\text{NH}_3^+$  和  $\text{H}^+$  等<sup>[18]</sup>。由于 Si 片上先沉积了一层非晶碳膜, 含碳离子到达衬底表面上时, 很容易与碳膜作用, 并结合到碳膜上。结合在衬底表面上的含碳离子与其他离子可能发生如下系列反应:



反应过程中形成的  $\text{C}_2$ 、CN 原子团和 C 原子在衬底表面上通过扩散彼此相遇时形成原子团簇。然而, 含氮离子和氢离子具有一定的能量, 一些具有高能量的含氮离子和氢离子对形成的碳膜轰击产生溅射<sup>[18]</sup>。因此, 在衬底表面上发生的有碳原子的聚集、扩散和溅射等过程, 即碳锥的形成与碳原子的扩散和溅射有关。

在反应气体形成的离子中, 相同的条件下, 氢离子的能量较大<sup>[19]</sup>。由于基质量非常小, 能够很快到达衬底表面对碳膜进行轰击产生溅射。由于碳膜的粗糙性, 碳膜是凹凸不平的表面<sup>[18]</sup>, 这样在碳膜不同部位将有不同的溅射, 这是由于溅射产额与离子的入射角有关, 之间的关系为

$$S = \frac{3}{4\pi^2} \frac{4\alpha m_i m_p}{(m_i + m_p)^2} \frac{E}{E_B} (\cos\theta)^{-f}. \quad (4)$$

式中:  $\alpha$  为与能量有关的常数;  $m_i$  和  $m_p$  分别为离子和材料原子的质量;  $E$  和  $E_B$  分别为离子的能量和材料表面原子的结合能;  $f$  为取决于  $m_i/m_p$  的常数(当  $m_i \ll m_p$ ,  $f = 1$ ;  $m_i \approx m_p$ ,  $f > 1$ )<sup>[20]</sup>。根据式(4), 由于入射角的关系, 碳膜表面的凸起部位的顶端溅射非常弱, 凸起两侧的溅射较强, 这样凸起就形成了锥形结构的锥形。在溅射的同时, 沉积到凸起上含碳离子形成的碳原子促进锥形结构锥形的长大。由于在凸起两侧离子反应过程较多, 在某些部位形成碳原子的聚集, 使得不同部位的曲率有所差异。由于化学势  $\mu$  与曲率半径  $R$  有如下关系:

$$\mu = \mu_0 + \frac{\gamma}{R} \Omega, \quad (5)$$

式中:  $\mu_0$  为平面的化学势;  $\gamma$  为表面能;  $\Omega$  为原子的体积<sup>[21]</sup>。根据式(5), 由于凸起侧面不同部位的曲率半径差, 沿凸起侧面产生了化学势梯度, 它是原子沿侧面扩散的动力。由于碳原子聚集的部位化学势高, 则碳原子由聚集部位向其两侧进行扩散, 使得锥形结构不断长大而形成碳锥。由于含氮离子和氢离子的质量差异, 它们轰击碳膜产生的溅射也将产生差异, 会导致凸起侧面不同部位的曲率差产生。同样, 也沿凸起侧面产生化学势梯度引起碳原子的扩

散。因此,笔者认为碳锥的形成由碳原子的扩散和溅射过程所控制。

将式(4)应用于钛膜和非晶碳膜,可得钛膜的溅射产额  $S_{Ti}$  与非晶碳膜的溅射产额  $S_C$  之比为

$$\frac{S_{Ti}}{S_C} \approx \frac{m_{Ti}}{m_C} \frac{E_B^C}{E_B^{Ti}} \frac{(m_i + m_C)^2}{(m_i + m_{Ti})^2}, \quad (6)$$

式中:  $E_B^C$  和  $E_B^{Ti}$  分别为碳膜和钛膜的表面原子结合能。对于钛,其升华热为 425.2 kJ/mol,原子量为 48<sup>[22]</sup>。根据升华热,钛的表面原子结合能约为 4.4 eV。对于非晶碳膜,碳原子的结合能为 4.5 eV<sup>[23]</sup>。对于氢离子,  $m_H \leq m_C, m_{Ti}$ 。将有关数据代入式(6)可得  $S_{Ti}/S_C \approx 1/4$ ,即氢离子对钛膜的轰击产生的溅射比较弱,很难形成锥形结构的锥形。由图 1(a)可以明显地看出,钛膜中钛颗粒的大小为十几个纳米,其熔点将降低。在衬底加热过程中,钛膜表面的钛颗粒可能发生微熔。含碳离子和含氮离子到达钛膜表面上形成的碳原子和氮原子则溶解在微熔的钛颗粒中,并向其内部扩散,即碳原子需要较长的时间才能够在钛膜表面发生聚集。由于含碳离子和含氮离子很容易与衬底上得钛颗粒结合反应,影响碳锥的形成,故在实验室时有意增大  $CH_4$ 、 $NH_3$  的流量,以减小对碳锥形成的影响;增加  $NH_3$  的流量,也增大了刻蚀性离子的含量,从而增强了对钛膜的刻蚀作用,但在这种条件下,还是很难制备出碳锥。因此,在沉积有钛膜的 Si 片上,碳锥没有明显地形成,主要形成碳膜,不适合碳锥的制备。

### 3.2 碳锥的结构分析

图 3(b)表明碳锥中含有  $sp^3 C-N$ 、 $sp^3 C-C$ 、 $sp^2 C=C$  和  $sp^2 C=N$  键。另外,从 Raman 谱(b)可以得到  $D$  峰与  $G$  峰的强度之比  $I_D/I_G$  为  $\sim 0.73$ 。因此,形成的碳锥为非晶结构材料<sup>[15]</sup>。Raman 谱(b)中  $1600\text{ cm}^{-1}$  的  $G$  峰标志着有纳米石墨或  $sp^2$  碳颗粒的形成<sup>[15]</sup>,根据  $D$  和  $G$  峰的强度比  $I_D/I_G$ ,可以估算  $sp^2$  碳原子组成颗粒的大小  $l$ ,它们之间的关系<sup>[12]</sup>为

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{-126 + 0.033\lambda}{l}, \quad (7)$$

式中, $\lambda$  为激发波长。根据式(7), $sp^2$  碳颗粒的大小约为 6 nm。由此可见,碳锥是由大小约为 6 nm 的  $sp^2$  碳颗粒形成的锥形非晶结构材料,非晶相是  $sp^3 C-N$  和  $sp^3 C-C$ 。 $sp^3 C-N$  和  $sp^2 C=N$  在 Raman 谱(b)中的出现说明了在碳锥形成过程中,氮原子取代了  $sp^3 C-C$  和  $sp^2 C=C$  中碳原子,这将对它的光学和电学性能有一定的影响<sup>[24-25]</sup>。

### 3.3 碳锥 Raman 谱中出现荧光背景的分析

比较 Raman 谱(a)和(b),可以看出 Raman 谱

(b)出现了与  $sp^3 C-N$  和  $sp^2 C=N$  有关的峰,而 Raman 谱(a)则没有出现与氮有关的峰,这可能是由于钛与氮易结合的缘故。由于氮在碳锥中的掺杂,使得原来非极性的碳颗粒成为极性材料<sup>[26-27]</sup>,它与激发光源的电场相互作用能够产生比非极化的碳颗粒较强的荧光<sup>[27]</sup>,因此 Raman 谱(b)出现了强的荧光背景。

## 4 结 论

1)利用 PEHFCVD 系统,用  $CH_4$ 、 $H_2$  和  $NH_3$  为反应气体,在沉积有碳膜的 Si 衬底上比在沉积有钛膜的 Si 片衬底上更容易制备出含氮的碳锥。

2)用 SEM、EDX 和显微 Raman 光谱仪对制备的碳锥进行了表征,结果表明:制备的碳锥是由  $sp^2$  碳颗粒形成的锥形非晶结构材料,非晶相是  $sp^3 C-N$  和  $sp^3 C-C$ , $sp^3 C-N$  和  $sp^2 C=N$ 。

3)对碳锥的 Raman 谱中产生的强荧光背景进行了分析,结果表明:由于氮的掺杂,使得碳锥由非极性的碳材料变成为极性碳材料。

### 参考文献:

- [1] Gouzman I, Fuchs O, Lifshitz Y, et al. Nanodiamond growth on diamond by energetic plasma bombardment[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(4/5/6/7): 762-766.
- [2] Tsakadze Z L, Ostrikov K, Sow C H, et al. Effect of gas pressure on electron field emission from carbon nanotube forests [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(10): 6575-6579.
- [3] Solá F, Biaggi-Labiosa A, Fonseca L F, et al. Field emission and radial distribution function studies of fractal-like amorphous carbon nanotips[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009, 4(5): 431-436.
- [4] Yeong K S, Boothroyd C B, Thong J T L. The growth mechanism and field-emission properties of single carbon nanotips[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(15): 3655-3661.
- [5] Xu L, Li S K, Wu Z G, et al. Growth and field emission properties of nanotip arrays of amorphous carbon with embedded hexagonal diamond nanoparticles[J]. *Applied Physics A*, 2011, 103(1): 59-65.
- [6] Wei J X, Liew K M, He X Q. Mechanical properties of carbon nanocones[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(26): 261906-261906-3.
- [7] Jang J, Chung S J, Kim H S, et al. Self-organized carbon nanotips[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(11): 1682-1684.

- [8] Levchenko I, Ostrikov K, Long J D, et al. Plasma-assisted self-sharpening of platelet-structured single-crystalline carbon nanocones [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(11): 113115-113115-3.
- [9] Park H, Choi S, Lee S, et al. Formation of graphite nanocones using metal nanoparticles as plasma etching masks[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2004, 22(3): 1290-1293.
- [10] Wang B B, Ostrikov K. Tailoring carbon nanotips in the plasma-assisted chemical vapor deposition: effect of the process parameters[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(8): 083303-083303-9.
- [11] Tsakadze Z L, Levchenko I, Ostrikov K, et al. Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays[J]. *Carbon*, 2007, 45(10): 2022-2030.
- [12] Papadimitriou D, Roupakas G, Dimitriadis C A, et al. Raman scattering and photoluminescence of nitrogenated amorphous carbon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(2): 870-875.
- [13] Makarova T, Riccò M, Pontriroli D, et al. Ageing effects in nanographite monitored by Raman spectroscopy[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2008, 245(10): 2082-2085.
- [14] Chen C L, Oqino A, Wang X K, et al. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H<sub>2</sub>O plasma treatment [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20: 153-156.
- [15] Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society Lond A*, 2004, 362(1824): 2477-2512.
- [16] Ren Z M, Lu Y F, Ho D H K, et al. Raman spectroscopy studies of the influence of substrate temperature and ion beam energy on CN<sub>x</sub> thin films deposited by nitrogen-ion-assisted pulsed laser deposition[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(8): 4859-4862.
- [17] Wang B B, Ostrikov K, Tsakadze Z L. Analysis of photoluminescence background of Raman spectra of carbon nanotips grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(1): 013315-013315-7.
- [18] Wang B B, Zhang B. Effects of carbon film roughness on growth of carbon nanotip arrays by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition [J]. *Carbon*, 2006, 44(10): 1949-1953.
- [19] Wang B B, Wang W L, Liao K J, et al. Experimental and theoretical studies of diamond nucleation on silicon by biased hot filament chemical vapor deposition [J]. *Physical Review B*, 2001, 63(8): 085412.
- [20] Sigmund P. Theory of sputtering. I. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets [J]. *Physical Review*, 1969, 184(2): 383-416.
- [21] Carter G. The influence of surface diffusion on topography development of an amorphous solid during sputtering [J]. *Journal of Materials Science*, 1976, 11(6): 1091-1098.
- [22] Howe J M. *Interfaces in materials*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1979:493.
- [23] Möller W. Modelling and computer simulation of ion-beam-and plasma-assisted film growth[J]. *Thin Solid Films*, 1993, 228(1/2): 319-325.
- [24] Li J J, Zheng W T, Gu C Z, et al. Field emission enhancement of amorphous carbon films by nitrogen-implantation[J]. *Carbon*, 2004, 42(11): 2309-2314.
- [25] Fanchini G, Tagliaferro A, Conway N M, et al. Role of lone-pair interactions and local disorder in determining the interdependency of optical constants of a-CN:H thin films [J]. *Physical Review B*, 2002, 66(19): 195415.
- [26] Zhang W T, Li J J, Wang X, et al. Electron emission of carbon nitride films and mechanism for the nitrogen-lowered threshold in cold cathode [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(4): 2741-2745.
- [27] Anguita J V, Silva S R P, Young W. Photoluminescence from polymer-like hydrogenated and nitrogenated amorphous carbon films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(9): 5175-5179.

(编辑 王维朗)