

高温氨气氛下镍纳米催化剂的结构研究*

赵勇^{1,2)} 程国安^{1)†} 郑瑞廷¹⁾ 刘华平¹⁾ 梁昌林¹⁾ 张萌³⁾

(1)北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室,北京师范大学材料科学与工程系,
北京市辐射中心:100875,北京;2)南昌大学物理学系,330047,南昌;
3)南昌大学材料科学与工程系,330047,南昌)

摘要 研究了高温氨处理过程对 SiO₂/Si 基底表面镍纳米薄膜显微结构变化的影响,探讨了镍纳米薄膜显微结构随氨气介入时间、薄膜厚度以及氨气刻蚀温度等参数变化的规律,并对氨在其变化过程中的作用机制进行了初步分析.结果表明:SiO₂/Si 基底表面镍纳米薄膜转变成高密度、小直径、均匀镍纳米颗粒的关键是恰当的氨气介入时间和刻蚀温度;硅表面的二氧化硅层有效地隔离了镍原子和硅原子的扩散,这种隔离层对镍纳米薄膜的显微结构有很大的影响,起到了阻碍硅和镍发生化合反应的作用,维持了镍在基底表面物质的量的恒定.

关键词 纳米薄膜;氨刻蚀;显微结构

分类号 TB 383

0 引言

自从1991年碳纳米管被 Iijima^[1]发现以来,碳纳米管就以其优异的物理和化学性能引起了广泛的关注.近年来,碳纳米管在制作场发射平板显示器方面的运用,促使人们不断发展出新的方法来制备管径均匀的高定向碳纳米管阵列^[2].在人们已经开发出来的各种碳纳米管制备方法中,化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)及其衍生法由于设备简单,成本低,可控性好而被广泛采用^[3].一般认为,CVD方法制备出来的碳纳米管阵列,其定向性源于碳纳米管的高密度,即碳纳米管之间的相互挤压作用而致^[4],定向性的强弱,最终可归结为基底催化剂的结构形态.拥有均匀、细小、高密度过渡金属催化剂颗粒的基底,有利于高密度碳纳米管阵列的定向.目前,人们已采用电子束刻蚀或光刻蚀^[5]、多孔模板^[6-7]、等离子体轰击^[8]、准分子激光处理^[9]以及高温氨气刻蚀^[5]等方法来制备生长定向碳纳米管阵列所需的催化剂基底.光刻法或电子束刻蚀法等制作催化剂基体,效果虽好但成本高昂,只能用于基础研究而不适合于大规模工业应用;多孔模板的制备过程相对复杂,且模板的制备和碳纳米管阵列的生长不在同一个过程中完成;等离子体轰击法是在碳纳米管生长之前,启动等离子体轰击催化剂基底,使催化剂由连续薄膜转变成纳米颗粒,比较适用于等离子体辅助化学气相沉积法(PECVD)生长碳纳米管阵列;准分子激光法处理催化

剂基底最近才被人们提出,尚未被人们广泛采用.高温氨气刻蚀法是CVD生长碳纳米管阵列过程中处理催化剂基底最直接、最经济简便的方法,虽然被广泛采用,但文献中一般只提及高温下将氨气通入反应室几分钟后直接进行碳纳米管阵列的生长,没有对高温氨气氛下过渡金属催化剂显微结构的变化进行系统研究.

本文探讨了高温下镍催化剂由薄膜转变成纳米颗粒的过程,并系统研究了氨气介入对纳米颗粒参数的调整作用,得到了高温氨气刻蚀硅基镍催化剂的工艺规律,为CVD法生长高定向碳纳米管阵列提供了科学依据.

1 实验过程

采用金属蒸汽真空弧等离子沉积系统(MEVVA)^[10],以纯镍为电极,在SiO₂/Si表面和Si表面分别沉积2, 5, 10和15 nm等不同厚度的镍纳米薄膜.二氧化硅隔离层为30 nm,采用CVD方法制备.沉积前采用离子束轰击以清洁硅片表面.

高温氨刻蚀是在石英管扩散炉中进行的.刻蚀前镍纳米薄膜预先在580 °C的氢气中还原文30 min,然后将炉温升至氨气刻蚀所需的温度,通入氨气对镍纳米薄膜进行刻蚀处理.刻蚀完成后通入氢气迅速排空氨气,待样品冷却后将其取出.若只进行煅烧处理,则在炉温上升到额定数值后不必用氨气替换氢气.利用场发射扫描电镜(FESEM) Hitachi S-4300 FEG对处

* 国家自然科学基金资助项目(10575011)

† 通讯作者

收稿日期:2005-05-16

理后的镍纳米薄膜形态进行观测. 观测的结果是采用商业软件 Image-pro plus 进行分析的.

2 结果与讨论

2.1 硅基镍纳米颗粒的形成 经过氢气氛下的煅烧处理后, 硅片表面的催化剂薄膜由连续状转变成颗粒状. 图 1-a 是 SiO_2/Si 基底表面, 厚度为 5 nm 的镍催化剂薄膜在氢气氛中经过 750 °C 煅烧 1 min 后的形貌照片, 图 1-b 是其相应的颗粒尺寸分布柱方图. 从图 1-a 可以观察到: 大直径的镍颗粒数量较少, 在每个大颗粒的周围, 都簇拥着数量不等的小颗粒, 邻近的颗粒

可以连成直线从而整个薄膜呈网络状结构. Image-pro plus 的统计结果 1-b 表明, 镍催化剂颗粒的直径分布是单峰分布. 其他厚度的催化剂薄膜经过氢气氛下煅烧后, 颗粒直径也以单峰形式分布. 这些结果反映了镍纳米颗粒的形成过程. 纳米金属的熔点比大块金属的熔点低很多^[11]. 在炉温不断上升的过程中, 镍膜在某个温度点开始熔化. 由于表面张力的作用以及因镍和基底热膨胀系数的不匹配^[12], 熔融的镍逐渐收缩, 在完整连续的镍膜表面留下许多空洞. 随着温度的升高, 空洞之间的镍还会逐渐收缩成细丝, 使整个催化剂薄膜变

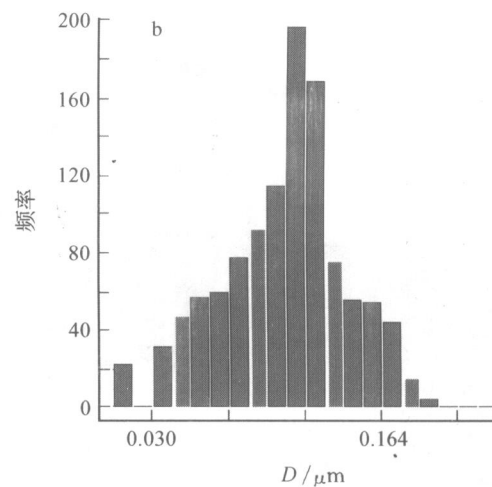
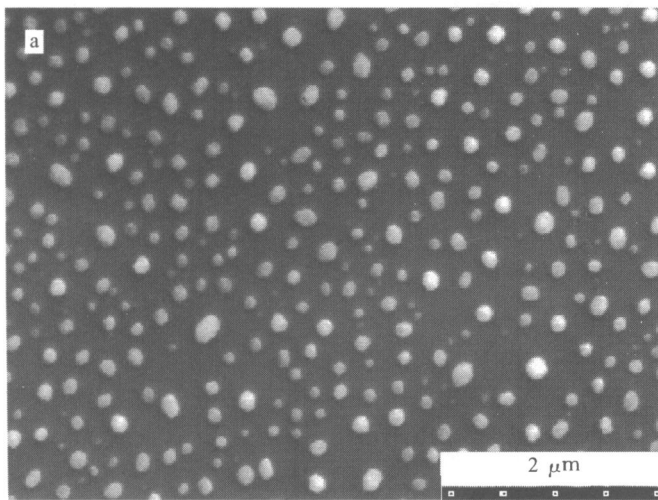


图 1 SiO_2/Si 基底上 5 nm 镍纳米薄膜在氢气氛下经 750 °C 煅烧 1 min 的 SEM 照片(a)及其颗粒直径 D 分布(b)的增加而单调增加, 这归因于单位面积上镍物质量的增加. 图 2-b 则给出了煅烧温度为 750 °C 时, 二氧化硅隔离层表面镍催化剂颗粒的平均直径随煅烧时间的变化趋势, 近似于线性增长. 增长速率平均为 $1.18 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 比较缓慢. 随煅烧时间的延长, 大颗粒吸纳其临近的微小颗粒导致了颗粒尺寸的缓慢增大.

图 2-a 显示, 经过 750 °C 高温煅烧后, 二氧化硅隔离层表面镍颗粒的平均直径随着薄膜原始沉积厚度

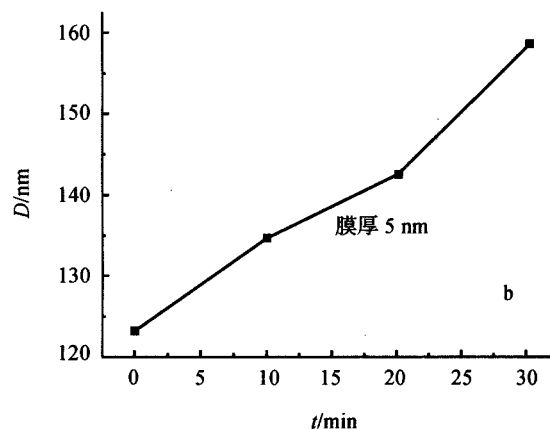
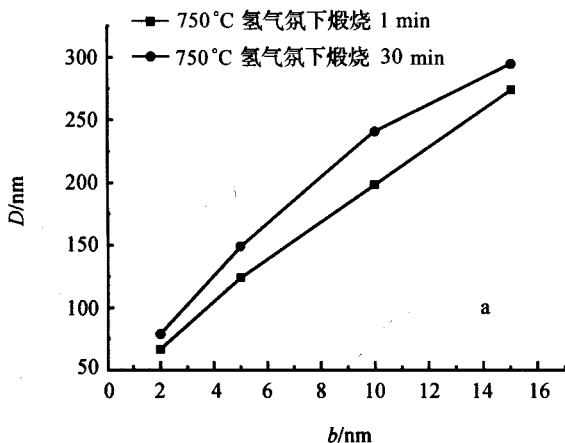


图 2 氢气氛下煅烧温度为 750 °C 时 SiO_2/Si 表面镍颗粒平均直径 D 与镍纳米薄膜厚度 b (a) 及与煅烧时间 t 的关系 (b)

2.2 高温氨气刻蚀对颗粒直径的调节

2.2.1 镍颗粒尺寸随氨气刻蚀时间的变化规律 图 3-a, b, c, d, e, f 是二氧化硅隔离层表面原始沉积厚度为 5 nm 的镍膜在 750 °C 下, 通入氨气分别为 4, 6, 8, 10, 12, 20 min 后的显微照片. 照片中镍颗粒随氨气刻蚀时间的推移, 明显经历了一系列的尺寸变化. 其变化规律经过 Image-pro plus 统计后, 绘制成图 4 中的曲线. 根据曲线的起伏, 可以把镍颗粒在高温氨气介入下尺寸的变化分为如图所示的 4 个阶段. 1) 初始阶段(A—B), 氨气刚刚通入石英管中, 氨气在氨氮混合气体中所占的比例很小, 对镍颗粒尺寸的影响甚

微, 随着温度保持时间的推移, 大颗粒缓慢吸纳其临近的小颗粒, 使颗粒尺寸稍有增大. 2) 颗粒细化阶段(B—C). 此时石英管中氨气的浓度已经提高到了能够细化镍催化剂颗粒尺寸的程度. 我们认为其作用可能主要有两个方面: 高温下氨基团阻碍了二氧化硅隔离层表面镍的扩散, 微小颗粒难以被其临近的大颗粒吸纳; 获得较高动能的氨基团从镍颗粒的晶界等缺陷处开始不断刻蚀, 使颗粒直径不断变小^[13], 所以图 3-d 中细小的颗粒的数量明显多于图 3-c 中的. 这个阶段持续

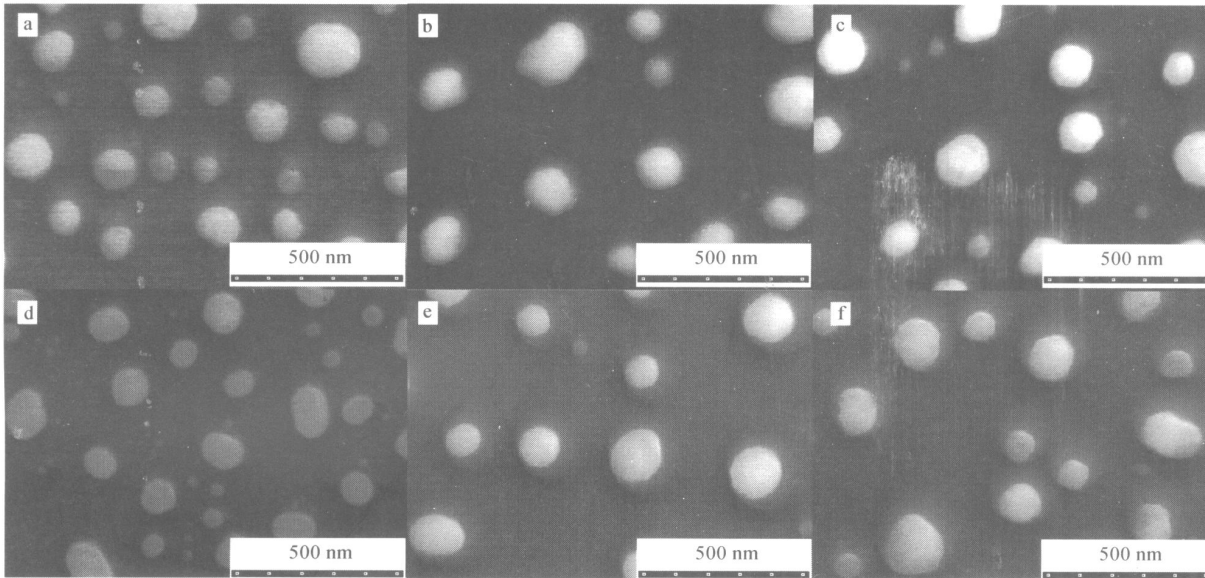


图 3 SiO₂ 隔离层表面厚度为 5 nm 的镍薄膜在 750 °C 下通入氨气后的显微照片

a. 4 min, b. 6 min, c. 8 min, d. 10 min, e. 12 min, f. 20 min.

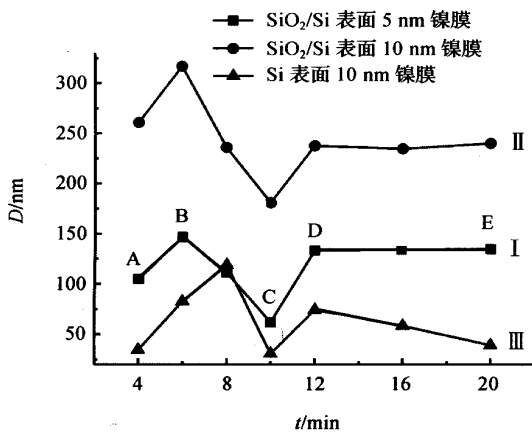


图 4 750 °C 下 D 与 SiO₂/Si 表面 5 nm (□), 10 nm (●) 和 Si 表面 10 nm (▲) 镍薄膜颗粒平均直径 D 与氨气通入时间 t 的关系

到氨气通入后的 10 min 左右, 此时镍颗粒的平均直径有一个最小值, 颗粒的密度最高. 3) 颗粒尺寸的恢复阶段(C—D). 进一步延长氨气通入的时间, 即意味着

加热时间的延长, 镍原子有足够的时间进行扩散, 大颗粒会重新吸纳其附近被氨气刻蚀出来的微小颗粒, 使颗粒尺寸得以逐渐缓慢地变大. 4) 颗粒平均直径趋于稳定的阶段(D—E). 随着时间的增加, 氨气对镍颗粒的刻蚀作用和镍颗粒之间的相互吸收在这个阶段可能达到了一个动态平衡.

图 5 所示为经过 750 °C 氨气处理后, SiO₂/Si 表面镍纳米颗粒的平均直径仍随镍薄膜厚度的增加而增加. 这说明在氨气刻蚀工艺中通过增加薄膜厚度来达到提高催化剂颗粒密度的方法似乎是不可取的.

2.2.2 刻蚀温度的影响 图 6 是 SiO₂/Si 表面厚度为 10 nm 的镍膜, 分别经过 650, 750, 850, 950 °C 氨气刻蚀后的 SEM 照片. 图 7 是其颗粒平均直径随氨气刻蚀温度变化的曲线. 对图 6 中前 3 张照片进行比较可知, 镍颗粒尺寸随着刻蚀温度升高而变小, 颗粒的密度也明显增加, 这归因于温度的升高使氨获得了更大的动能, 即氨对金属颗粒的刻蚀能力随温度的升高

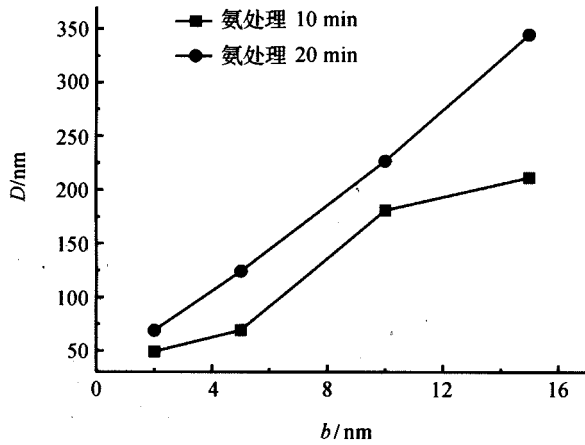


图5 经750 °C氨气处理后, SiO₂/Si表面镍颗粒平均直径D与薄膜厚度b的关系

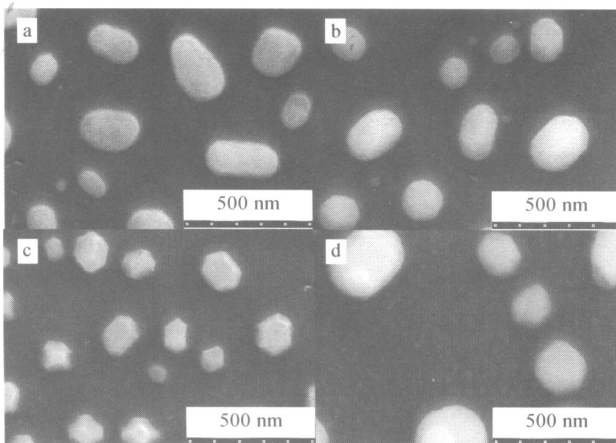


图6 SiO₂/Si表面厚度10 nm的镍纳米薄膜分别经过刻蚀10 min后的SEM照片
a. 650 °C ; b. 750 °C ; c. 850 °C ; d. 950 °C

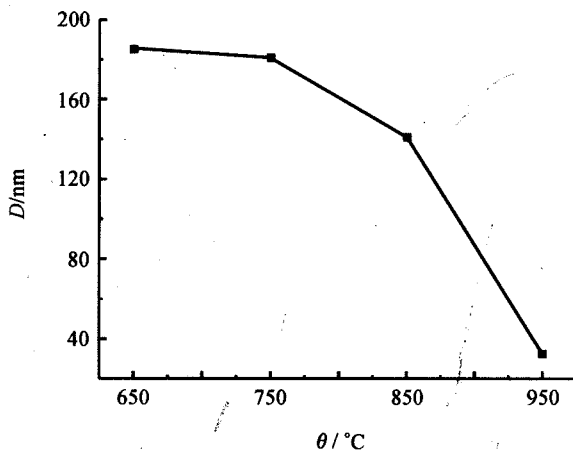


图7 SiO₂/Si表面厚度10 nm的镍纳米薄膜经高温氨气处理后颗粒平均直径D与处理温度theta的关系

而增强了。但温度的升高也同时使镍原子获得了更多的动能,镍颗粒凝结成大颗粒的能力也增强了,所以

图6-d中虽然有大量被氨刻蚀出来的细微颗粒存在,但其中大颗粒的直径与图6其他图片中大颗粒的尺寸相比较并没有变小。图6-d所示的少数大颗粒间夹杂着大量细微颗粒的显微形貌表明,过高的刻蚀温度虽然可以降低镍催化剂颗粒的平均直径,提高颗粒的密度,但极大地降低了颗粒的均匀性。恰当的刻蚀温度才能保证镍催化剂颗粒的细小,均匀,高密度。

2.2.3 二氧化硅隔离层的作用 沉积于硅(111)面的镍,在煅烧温度高于740 °C时会和硅化合形成NiSi,若煅烧温度高于800 °C, NiSi还会进一步转化成NiSi₂^[13]。

图4中的曲线I和曲线II,分别是SiO₂/Si表面和Si表面厚度为10 nm的镍膜,其颗粒平均直径在刻蚀温度为750 °C时随氨气介入时间的变化曲线。后者曲线的整体高度大大低于前者,说明镍由于硅表面硅和镍之间的化合反应被消耗了,致使颗粒尺寸偏小。比较图4中的曲线I和曲线II还可以发现,在前述颗粒尺寸变化的4个阶段,曲线III的斜率都小于曲线II的斜率,这说明镍不仅和硅化合了,而且化合量随刻蚀(保温)时间的延长而缓慢增大。

3 结论

硅基表面镍纳米薄膜由连续转变成颗粒状态是热作用的结果,颗粒尺寸随煅烧时间的延长和薄膜厚度的增大而变大;高温氨刻蚀可以调整硅基表面镍颗粒的尺寸、密度和均匀性,恰当的氨气介入时间、氨气刻蚀温度才可以在硅基表面获得高密度,直径均匀细小的镍催化剂颗粒;二氧化硅隔离层阻碍了硅和镍的化合,使硅基表面镍物质的量维持恒定。

4 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354:56
- [2] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties [J]. Science, 1999, 283:512
- [3] Liu R M, Ting J M. Growth of carbon nanotubes using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition process [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 571
- [4] Wang E G, Guo Z G, Ma J, et al. Optical emission spectroscopy study of the influence of nitrogen on carbon nanotube growth [J]. Carbon, 2003, 41:1827
- [5] Choi J H, Lee T Y, Choi S H, et al. Density control of carbon nanotubes using NH₃ plasma treatment of Ni catalyst layer [J]. Thin Solid Films, 2003, 435:318

- [6] Wang X Z, Hu Z, Wu Q, et al. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 390:130
- [7] Kim M J, Choi J H, Park J B, et al. Growth characteristics of carbon nanotubes via aluminum nanopore template on Si substrate using PECVD [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435:312
- [8] Yuji Fujiwara, Hitoshi Takegawa, Hideki Sato, et al. Magnetic properties of carbon nanotubes grown on Fe catalyst layer by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95:7118
- [9] Henley S J, Poa C H P, Adikaari A A D T, et al. Excimer laser nanostructuring of nickel thin films for the catalytic growth of carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:4035
- [10] Wang G F, Zhang H X, Zhang X J, et al. A modified, filtered, pulsed cathodic vacuum arc implantation and deposition apparatus with the filtering duct working as a second anode [J]. *Surface Coating & Coatings Technology*, 2000, 128-129:470
- [11] Kuang M H, Wang Z L, Bai X D, et al. Catalytically active nickel {110} surfaces in growth of carbon tubular structures[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76:1255
- [12] Chhowalla M, Teo K B K, Ducati C, et al. Growth process conditions of aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *J Appl Phys*, 2001, 90:5308
- [13] Liu J F, Chen H B, Feng J Y. Enhanced thermal stability of NiSi films on Si(111) substrates by a thin Pt interlayer[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 220:488

INFLUENCE OF AMMONIA ON THE NANOSTRUCTURES OF Ni NANO-FILMS

Zhao Yong^{1,2)} Cheng Guoan¹⁾ Zheng Ruiting¹⁾
Liu Huaping¹⁾ Liang Changlin¹⁾ Zhang Meng³⁾

(1) Key laboratory of Radiation Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, Department of Materials Science and Engineering, Beijing Normal University: 100875, Beijing, China;

2) Department of physics, 3) Department of Materials Science and Engineering, Nanchang University: 330047, Nanchang, China)

Abstract The influence of ammonia treatment on the nanostructures of nickel catalyst films is studied. The nickel films are prepared by metal vapor vacuum arc (MEVVA) plasma deposition system on SiO₂/ Si or Si substrate. It is found that the nanostructures of nickel particles are depended on the factors such as the processing time of ammonia, film thickness and the processing temperature. The appropriate processing time of ammonia and the processing temperature are the key factors to obtain highly dense, small and uniform Ni nanoparticles. SiO₂ layer has the effects of preventing the chemical combination between nickel and silicon during the processing period. The influence of ammonia on Ni nano-films is briefly discussed.

Key words nickel nano-film; ammonia etching; nanostructure