

高温氨刻蚀对硅基纳米铁薄膜显微形态的影响

赵 勇^{1,2}, 程国安¹, 郑瑞廷¹, 刘华平¹, 梁昌林¹

(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 100875;
2. 南昌大学物理系, 南昌 330047)

摘要:本文研究了 750 °C 高温氨刻蚀对硅基纳米铁薄膜显微形态变化的影响。找到了纳米铁颗粒平均直径和平均分布密度随刻蚀时间、薄膜厚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探讨。研究发现: 5~10nm 的薄膜原始厚度和 8~12min 的刻蚀时间是硅基纳米铁薄膜催化高定向碳纳米管阵列化学气相沉积生长的较理想条件。

关键词:铁纳米薄膜; 氨刻蚀; 显微形态

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2006)03-0451-05

Influence of Thermal Ammonia Etching on the Nano-structure of Iron Films on Si Substrate

ZHAO Yong^{1,2}, CHENG Guo-an¹, ZHENG Rui-ting¹, LIU Hua-ping¹, LIANG Chang-lin¹

(1. Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, Department of Materials Science and Engineering, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;
2. Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

(Received 23 October 2005)

Abstract: Ammonia etching effects on the micro-structure of iron catalyst films on Si substrate at 750 °C were investigated. The principles for the average diameter and density of Fe islands varied with the different etching time and initial film thickness during the etching process were found out. The ammonia functional mechanism was primarily discussed and the optimum synthesis conditions for the well-aligned carbon nanotube arrays are as follows: initial film thickness about 5-10nm and the etching duration about 8-12min.

Key words: iron nano-film; ammonia etching; microstructure

1 引 言

碳纳米管是典型的准一维结构, 其尖端曲率半径小、导电率高、结构稳定, 具有优异的场发射性能^[1-3], 近年来人们尝试采用定向碳纳米管阵列制作高清晰度场发射平板显示器^[3]。但只有定向性好和管径均匀的碳纳米管阵列才能满足高分辨场发射平板显示器的要求。碳纳米管阵列在其他方面的应用, 例如作为超大容量磁存储介质时^[4], 也有类似的要求。在化学气相沉积法 (CVD) 制备碳纳米管阵列的过程中, 催化剂颗

收稿日期: 2005-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 1057011)

作者简介: 赵勇 (1976-), 男, 江西省人, 硕士研究生。E-mail: claude_zhao@163.com

通讯作者: 程国安, E-mail: gacheng@bnu.edu.cn

粒的形态和密度对碳纳米管阵列的生长起决定性的作用^[5],只有具有良好形态的催化剂颗粒才可以催化生长出高定向性和管径均匀的碳纳米管阵列,故而人们采用多种方法寻求具有合适形态和密度的催化剂基体。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^[5];模板法制备催化剂,如阳极氧化铝模板法^[6,7],虽然可以做到孔洞直径分布的均匀,但是工艺比较复杂;高温氨气刻蚀法^[5]虽然在生长碳纳米管的 CVD 方法中被广泛采用,但人们对刻蚀时间以及催化剂薄膜原始厚度等参数条件对催化剂颗粒形态,进而对碳纳米管阵列生长的影响,并没有进行系统研究。本文通过研究高温氨处理过程中刻蚀工艺对催化剂薄膜形态的影响,探讨了刻蚀时间和催化剂薄膜厚度等诸多参数的作用,找到了铁催化剂薄膜的刻蚀规律,获得了具有良好形态的催化剂基底和碳纳米管阵列。

2 实验

采用金属蒸汽真空弧等离子沉积系统 (MEVVA)^[8],以纯铁为电极,在 N 型单晶硅抛光表面分别沉积不同厚度 (2nm、5nm、10nm 和 15nm) 的铁纳米薄膜。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。刻蚀前铁纳米薄膜预先在 580 的氢气氛中还原 30min,然后将炉温升至 750,通入氨气对铁纳米薄膜进行刻蚀处理。高温氨刻蚀的时间分别为 6、8、10、12、20min,然后通入氢气迅速排空氨气,待样品冷却后将其取出。利用场发射扫描电镜 (FESEM) XL30S-FEG 对铁纳米薄膜的形态进行观测。

定向碳纳米管阵列的制备也是在同样的 CVD 设备中完成的,与前述工艺基本相同。只不过在排空石英管内的氨气后并不降温,而是直接通入 400 sccm 氢气和 150 sccm 乙炔的混合气体,在 750 下生长 1h。碳纳米管的形貌和结构使用扫描电镜 (SEM) S 3500N 进行观察。

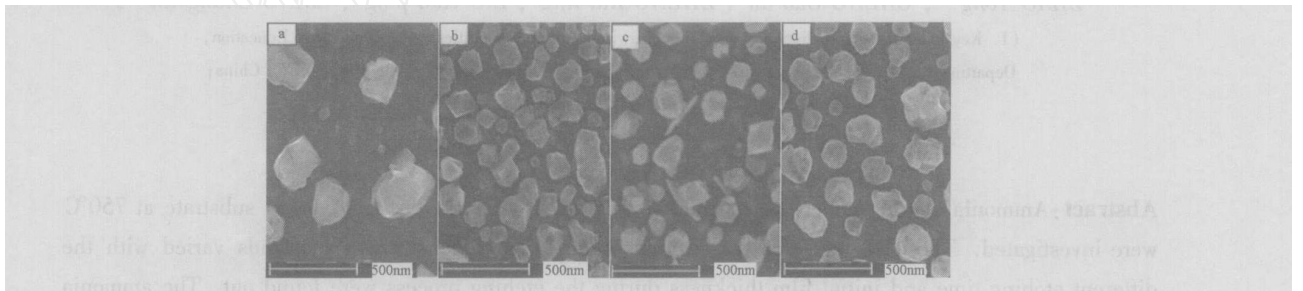


图 1 经过 750 氨气刻蚀后 5nm 铁膜显微形态的比较

Fig 1 SEM images of the Fe films with a thickness of 5nm processed by ammonia for different time at 750 :
(a) 6min; (b) 10min; (c) 16min; (d) 20min

3 结果与讨论

3.1 刻蚀时间对铁纳米薄膜形态的影响

经过不同时间的高温氨气处理后铁纳米薄膜将会形成大小、外形不一的颗粒。图 1 是厚度为 5nm 的铁纳米薄膜在 750 下分别经 6min、10min、16min 和 20min 氨气处理后的场发射扫描电镜照片。通过统计计算,得到铁纳米薄膜的颗粒平均直径分别是 179nm、125nm、123nm、166nm,即颗粒的尺寸随刻蚀时间的推移经历了由大变小,再由小逐渐增大的过程。为了探究铁纳米颗粒的直径随刻蚀时间的变化,我们对不同厚度的催化剂薄膜进行了同样的处理,并对他们的颗粒的平均直径和颗粒的平均分布密度进行了统计计算。图 2 所示分别为颗粒的平均直径和颗粒的平均分布密度随刻蚀时间变化的曲线。图 2 (a) 中的曲线表明,不论催化剂薄膜的原始厚度是多少,随着氨气刻蚀时间的推移,颗粒的平均尺寸大体上都经历了由大变小,到达某一极值后再由小逐渐变大的过程。我们对其采用多项式拟合,得到颗粒直径达到最小值的刻蚀时间大约在 8~12min 之间。通常文献中一般只提及用氨气刻蚀基载催化剂几分钟后再进行碳纳米管的生长,未报道

这种颗粒直径随刻蚀时间变化的关系。纳米级金属薄膜的熔点比块状金属的熔点低很多,有得甚至低至 40%^[9],这使纳米铁膜在 750 时于硅片表面熔化。在未通入氨气的初始阶段,由于表面张力的作用以及因 Fe 和 Si 热膨胀系数的不匹配,铁原子以镀膜过程中形成的凝结核为中心,逐渐形成岛状小颗粒^[10]。如果只是煅烧而没有其他因素的干扰,这些小颗粒会逐渐凝结成更大的颗粒以缩小表面势能。氨气的介入促成了这些纳米铁颗粒的细化。我们认为其作用可能主要有两个方面:(1)铁原子的扩散很可能被氨等离子体阻碍了,小直径的颗粒更难凝结成大直径的颗粒;(2)铁膜表面氨吸附量的增加可能改变了气(氨等离子体)、液(铁)、固(硅)三者之间的表面张力平衡,使铁在硅片表面的展布系数增大了,展布开来的铁更容易形成小直径的颗粒。但若进一步延长氨气通入的时间,即意味着加热时间的延长,铁原子有足够的时间进行扩散,颗粒直径又会逐渐缓慢地变大。图 2(b)描绘的是颗粒平均分布密度随氨气刻蚀时间变化的统计结果,与图 2(a)相比较,变化趋势是相反的。多项式拟合的结果显示,颗粒密度达到最大值的时间与颗粒直径达到最小值的时间是恰好对应的。如果总体积相同的铁聚集于单位面积上,单个颗粒的直径变小则意味着颗粒密度增大。因此,这种对应关系是合理的。

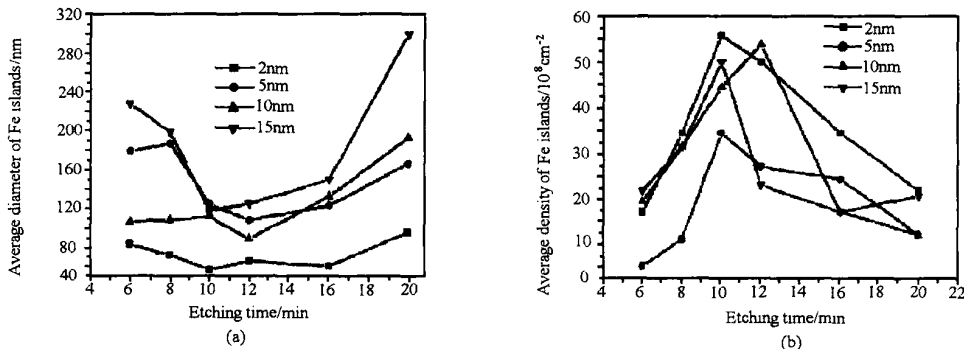


图 2 铁纳米薄膜的颗粒平均参数对刻蚀时间的依赖关系

Fig 2 Dependence of parameters of the Fe nano-films on the processing time of ammonia:

(a) mean diameter of Fe particles; (b) average density of Fe particles

3.2 铁薄膜原始厚度对其刻蚀后形态的影响

图 3 所示厚度分别为 2nm、10nm、15nm 的铁纳米薄膜经过 10min 氨气刻蚀后形成小颗粒的 SEM 照片。从图 3 中可以明显观察到平均颗粒直径随着原始厚度的增大而上升。Bower 等人通过对硅基 Ni 催化剂薄膜经煅烧后形成的颗粒进行尺度测量,得到了颗粒直径依赖于薄膜原始厚度的结论^[10]。Chhowalla 等人通过在真空下煅烧载有 Ni 催化剂的硅片,也得到了颗粒直径与催化剂薄膜原始厚度成比例的结论^[11]。图 4 所示为不同厚度铁纳米薄膜经过高温氨气刻蚀后颗粒平均直径、颗粒平均分布密度的变化曲线。图 4(a)表明,我们得到了与之几乎相似的结果:不论刻蚀时间如何变化,铁颗粒的平均直径都随薄膜原始厚度的增加而增大,但并不像文献[11]叙述的那样成较严格的线性关系,这可能也是氨气介入的结果。我们对经不同刻蚀时间所形成的颗粒平均分布密度对铁膜原始厚度的依赖关系也进行了统计,结果发现颗粒密度随薄膜原始厚度的分布没有同我们想象的那样单调增加,而是呈现非常有趣的规律。如图 4(b)所示,原始厚度 2nm 的铁膜经刻蚀后的小颗粒密度最高,5nm 的最低,之后随着铁膜原始厚度的增大,铁颗粒的密度又逐渐增大。厚度为 2nm 的金属薄膜,处于薄膜表面的原子数一般占金属物质总数的 80%,随着薄膜厚度的增加,表面原子所占百分比急速下降。因此实验中不同厚度的铁膜接触氨等离子体同样长的时间后,吸附含氮基团的相对量是不同的,越薄的铁膜吸附比例越大,如前所述,氨对其颗粒细化作用也就更显著了。但是,随着薄膜厚度的继续增加(物质的量的增加),镀膜过程中形成的成核点明显增多,铁颗粒的密度必然又会逐渐增加。图 4(b)与图 4(a)的变化趋势不对应,说明随刻蚀时间和铁膜原始厚度变化的不仅仅是铁颗粒的平均直径和分布密度,还有铁颗粒的平均高度(厚度),这种变化关系有待作进一步的研究。

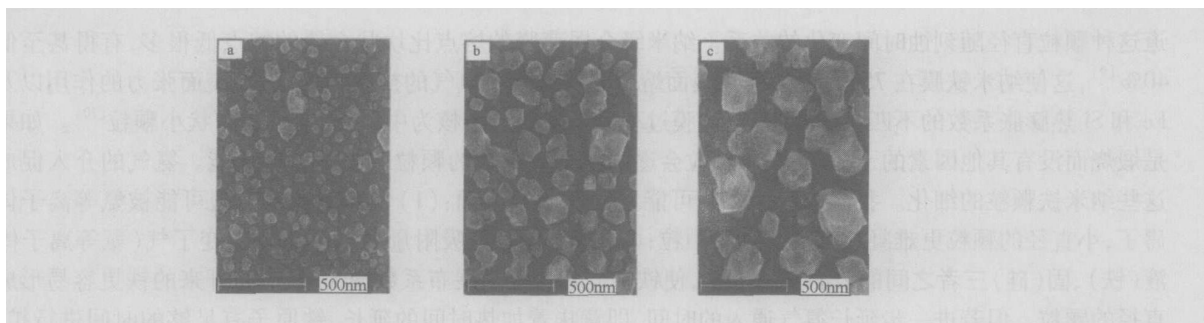


图 3 不同原始厚度的铁膜经氨气刻蚀 10min 后的形貌比较

Fig 3 SEM images of the Fe films with different thicknesses processed by ammonia for 10min:

(a) 2nm; (b) 10nm; (c) 15nm

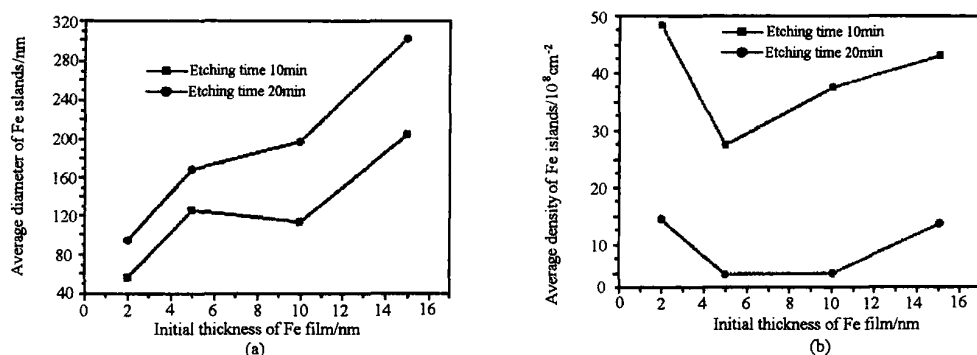


图 4 铁纳米薄膜的颗粒平均参数对薄膜原始厚度的依赖关系

Fig 4 Dependence of parameters of the Fe particles on the thickness of Fe nano-films

(a) mean diameter of Fe particles; (b) average density of Fe particles

3.3 碳纳米管的定向生长

在刻蚀后的催化剂基底上生长碳纳米管一个小时后发现: (1)原始厚度为 2nm 的铁膜,生长出来的碳纳米管细(直径 40nm 左右)而稀疏,卷曲倒伏在硅片表面,无定向性可言;原始厚度为 15nm 的铁膜,由于刻蚀后颗粒尺寸较大,基本上不能实现碳纳米管的定向生长。不同刻蚀时间的结果都类似; (2)原始厚度为 5nm、10nm 的铁膜,在经过氨气刻蚀 8~12min 后,颗粒直径都在 100nm 左右,都可以实现高定向碳纳米管阵列的生长。这与文献 [5, 12] 认为的直径 100nm 左右的过渡金属催化剂颗粒最有可能在 CVD 方法中实现碳纳米管生长的观点相符合; (3)原始厚度为 5nm、10nm 的铁膜,如果氨气刻蚀时间过短,则催化剂的活性较弱,生长的结果为少量的碳纳米管夹杂在大量块状板结的无定形碳中;如果刻蚀时间过长,则由于氨气裂解后,氮原子溶解于金属颗粒,阻碍了碳原子在其中的扩散^[13],碳纳米管也基本上不能生长。

图 5(a)显示了原始厚度为 5nm 的铁膜经氨气刻蚀 10min 后,进行 1h 生长的碳纳米管阵列形貌。碳纳米管长度达到 75 μ m,垂直定向性显而易见,管的排列非常紧密,可见其定向为碳纳米管之间的范德瓦尔斯力作用所致^[14]。从碳纳米管阵列的局部放大图 5(b)还可以看出单根碳纳米管的直径约为 80nm,略小于催化剂颗粒的平均直径,这可能是由于催化剂颗粒在碳纳米管的生长过程中变形所致;管间距约为 100~200nm 之间,与催化剂颗粒之间的距离相当。对碳纳米管阵列的 HREM 观测^[15]表明,除少量的碳纳米管顶端开口外,大部分的碳纳米管顶端都是封闭的,其内没有包裹催化剂颗粒,定向碳纳米管遵循“base growth mechanism”的方式^[3]生长。

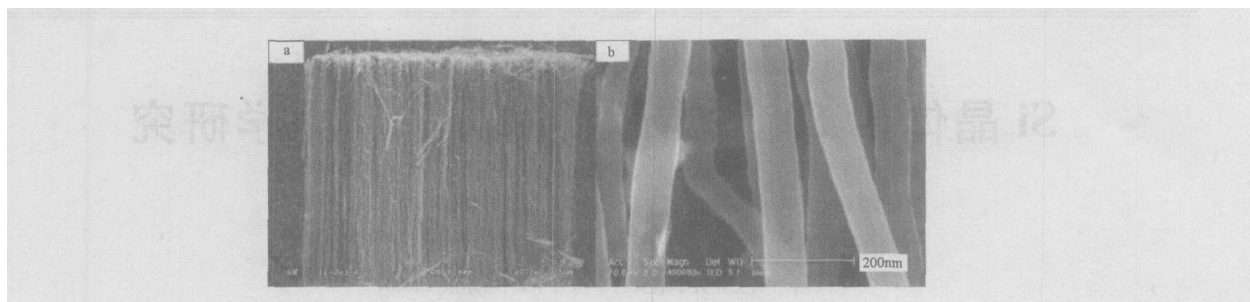


图 5 5nm 铁膜经氨气刻蚀 10min 后生长出来的碳纳米管阵列形貌

Fig 5 Representative SEM images of carbon nanotubes arrays catalyzed by Fe film with a thickness of 5 μ m and processed by ammonia for 10min: (a) magnification of 1.2k; (b) magnification of 40k

4 结 论

(1) 随着氨气刻蚀时间的推移,纳米铁颗粒的平均直径经历了由大变小,达到一极小值后又逐渐缓慢增大的变化过程,与之对应的颗粒平均密度经历的变化过程刚好相反;

(2) 高温氨刻蚀后,纳米铁颗粒的平均直径依赖于薄膜的原始厚度,但不呈严格的线性关系;颗粒密度的增加也依赖于薄膜原始厚度的增加,但由于氨气的介入,厚度为 2nm 的铁膜有很高的颗粒密度;

(3) 薄膜原始厚度 5~10nm、氨刻蚀时间 8~12min 是催化高定向碳纳米管阵列化学气相沉积生长的较理想条件。

参 考 文 献

- [1] Collins P G, Zettl A. A Simple and Robust Electron Beam Source from Carbon Nanotubes[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, **69**: 1969-1971.
- [2] Wang Q H, Corrigan T D, Dai J Y, et al. Field Emission from Nanotube Bundle Emitters at Low fields[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**: 3308-3310.
- [3] Fan S S, Chapline M G, Franklin N R, Tomblor T W, Cassell A M, Dai H J. Self-oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties[J]. *Science*, 1999, **283**: 512-514.
- [4] Kuo C T, Lin C H, Lo A Y. Feasibility Studies of Magnetic Particle-embedded Carbon Nanotubes for Perpendicular Recording Media [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**: 799-805.
- [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**: 318-323.
- [6] Wang X Z, Hu Z, Wu Q, Chen X, Chen Y. Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes by Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2001, **390**: 130-133.
- [7] Kim M J, Choi J H, Park J B, Kim S K, Yoo J B, Park C Y. Growth Characteristics of Carbon Nanotubes via Aluminum Nanopore Template on Si Substrate Using PECVD[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **435**: 312-317.
- [8] Wang G F, Zhang H X, Zhang X J, Wu Y G, Tian R H. A Modified, Filtered, Pulsed Cathodic Vacuum Arc Implantation and Deposition Apparatus with the Filtering Duct Working as a Second Anode[J]. *Surface Coating and Coatings Technology*, 2000, **128-129**: 470-473.
- [9] Kuang M H, Wang Z L, Bai X D, Guo J D, Wang E G. Catalytically Active Nickel {110} Surfaces in Growth of Carbon Tubular Structures[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**: 1255-1257.
- [10] Bower C, Zhou O, Zhu W, Werder D J, Jin S. Nucleation and Growth of Carbon Nanotubes by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77**: 2767-2769.
- [11] 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**: 5308-5317.
- [12] Teo K B K, Lee S B, Chhowalla M, et al. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Carbon Nanotubes/nanofibers-how Uniform Do They Grow? [J]. *Nanotechnology*, 2003, **14**: 204-211.

(下转第 460 页)

- [3] Fitzgerald E A, Xie Y H, Green M L, et al Totally Relaxed $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ Layers with Low Threading Dislocation Densities Grown on Si Substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, **59**: 811.
- [4] Chen H, Guo L W, Cui Q, et al Low-temperature Buffer Layer for Growth of a Low-dislocation-density SiGe Layer on Si by Molecular-beam Epitaxy[J]. *J. Appl Phys* 1996, **79**: 1167.
- [5] LeGoues F K, Powell A R, Iyer S S Relaxation of SiGe Thin Films Grown on Si/SiO₂ Substrates[J]. *J. Appl Phys*, 1994, **75**: 7240.
- [6] George A, Champier G Velocities of Screw and 60 Degree Dislocations in *n*- and *p*-type Silicon[J]. *Phys Stat Solidi A*, 1979, **53**: 529.
- [7] Ghyselen B, Hartmann J M, Ernst T, et al Engineering Strained Silicon on Insulator Wafers with the Smart CutTM Technology[J]. *Solid State Electronics*, 2004, **48**: 285.
- [8] Wei Cai, Vasily V Bulatov, Jimpeng chang, Ju Li, Sidney Yip. Dislocation Core Effects on Mobility: Dislocation in Solid[M]. Vol12, Edited by F. R. N. North-Holland: Nabarro, 2004: 57.
- [9] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method[J]. *J. Appl Phys*, 1981, **52**(12): 7182.
- [10] Marzegalli A, Montalenti F, Bollani M, LedMilio, et al Relaxed SiGe Heteroepitaxy on Si with Very Thin Buffer Layers: Experimental LEPECVD Indications and an Interpretation Based on Strain-dependent Dislocation Nature[J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, **76**: 290.
- [11] Blumenau A T, Jones R, Frauenheim T. The 60 °D isobc in Diamond and Its Dissociation[J]. *J. Phys: Condens Matter*, 2003, **15**: S2951.
- [12] Chang Jimpeng, Vasily V Bulatov, Sidney Yip. Molecular Dynamics Study of Edge Dislocation Motion in a bcc Metal[J]. *Journal of Computer-aided Materials Design*, 1999, **6**: 165.
- [13] Stillinger F H, Weber T A. Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon[J]. *Phys Rev B*, 1985, **31**: 5262.

(上接第 446 页)

- [6] Huang L X, Qin L J, Shen H Y, et al Measurement of Refractive Indices and Thermal Refractive Index Coefficients of Nd_{0.007}Gd_{0.993}VO₄ Crystal [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2003, **32**(2): 139-142.
- [7] Shen H Y, Zheng D Y, Liu W, et al Measurement of Refractive Indices and Thermal Refractive Index Coefficients for Nb: KTiPO₄ Crystal[J]. *Appl Opt*, 1999, **38**(6): 987-990.
- [8] Shi H S, Zhang G, Shen H Y. Measurement of Principal Refractive Indices and the Thermal Refractive Index Coefficients of Yttrium Vanadate [J]. *J. of Synthetic Crystals (in Chinese)* 2001, **30**(1): 85-88.

(上接第 450 页)

- [12] Guo Rui, Wu Yicheng, Fu Peizhen, Jing Fangli Growth and Spectroscopic Properties of Ytterbium-doped Lanthanum Calcium Borate (Yb³⁺: La₂CaB₁₀O₁₉) Crystal[J]. *Opt Commun*, 2005, **244**(1-6): 321-325.
- [13] Guo Rui, Wu Yicheng, Fu Peizhen, Jing Fangli Optical Transition Properties of Er³⁺ Ions in Er:LCB Crystal[J]. *Chem. Phys Lett*, 2005.
- [14] 吴以成, 等. 一种 R₂CaB₁₀O₁₉单晶的助熔剂生长方法 [P]. 中国专利, No. 200410098441. 6.
- [15] Kaminskii A A. Laser Crystal[M]. Springer, Berlin, 1981: 154-159.
- [16] Dieke G H, Crosswhite H M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earth[J]. *Appl Opt*, 1963, **2**(7): 675-686.

(上接第 455 页)

- [13] Han J H, Choi S H, Lee T Y, et al Growth Characteristics of Carbon Nanotubes Using Platinum Catalyst by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, **12**: 878-883.
- [14] 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**: 1827-1831.
- [15] Zheng R T, Cheng G A, Peng Y B, Zhao Y, Liu H P, Liang C L. Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays on Silicon Substrates [J]. *Science in China (Ser E)*, 2004, **47**: 616-624.