

文章编号: 1004-0609(2005)11-1816-06

MEVVA 磁过滤等离子技术制备的 Fe 纳米颗粒薄膜结构^①

程国安^{1, 2}, 刘华平^{1, 2}, 赵 勇^{1, 2, 3}, 郑瑞廷^{1, 2}, 梁昌林^{1, 2}, 陈 亮^{1, 2}

(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 100875;

2. 北京师范大学 材料科学与工程系, 北京 100875;

3. 南昌大学 物理系, 南昌 330047)

摘 要: 利用 MEVVA 磁过滤等离子沉积技术制备了纳米厚度的 Fe 颗粒薄膜, 并利用原子力显微镜和场发射扫描电子显微镜对其结构进行了系统分析。分析结果表明, 由于磁过滤的作用, 所制备的 Fe 纳米薄膜结构均匀, 不存在由于电弧蒸发引起的大颗粒沉积现象。等离子体不同沉积角度直接影响纳米薄膜的微观结构, 随着沉积角度从 90°下降到 30°, 纳米薄膜的结构由起伏变化的纳米聚晶结构逐渐转变为尺度和表面分布均匀的纳米晶结构。经过高温热处理, 相比于垂直沉积的纳米薄膜, 30°倾斜沉积制备的薄膜微观结构中大晶粒的数量显著下降, 形成颗粒分布较好的纳米颗粒薄膜。

关键词: MEVVA 技术; Fe 纳米薄膜; 结构

中图分类号: O 484.1

文献标识码: A

Structures of Fe nano-particle films fabricated with MEVVA magnetically filtered plasma technique

CHENG Guo-an^{1, 2}, LIU Huaping^{1, 2}, ZHAO Yong^{1, 2, 3},

ZHENG Ruirong^{1, 2}, LIANG Changlin^{1, 2}, CHEN Liang^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education,
Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Beijing Normal University,
Beijing 100875, China;

3. Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The fabrication of Fe nano-films with MEVVA magnetically filtered plasma technique was investigated. The structures of Fe nano-films were systematically analyzed by the atomic force microscopy (AFM) and the field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results show that the particle structures of Fe nano-film are well distributed because of the action of magnetic filter. The deposition angle of ions beam affects the microstructures of the films. The films with salient features become smooth and Fe nano-clusters are well distributed with the decrease of the deposition angle from 90° to 30°. Compared with the film produced under the normal incidence, the number of the large particles for films fabricated at the deposition angle of 30° decreases greatly and the nano-particles with better distribution and more uniform particle size are formed after high temperature treatment.

Key words: MEVVA technique; Fe nano-films; structure

碳纳米管具有典型的一维结构, 尖端曲率大, 导电率高, 结构稳定, 具有优异的场发射性能^[1-3]。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10275005)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 程国安(1963-), 男, 教授

通讯作者: 程国安, 电话: 010-62205403; E-mail: gacheng@bnu.edu.cn

近年来人们尝试使用高定向碳纳米管阵列来制作高清晰度场发射平板显示器, 但只有定向性好和管径统一的碳纳米管阵列才能满足场发射平板显示器的显示要求。从理论上讲, 只要存在纳米级的过渡金属催化剂颗粒和气体碳源, 就可以实现碳纳米管的生长, 化学气相沉积法(CVD)中催化剂颗粒的形貌和密度对碳纳米管阵列的生长起关键作用^[4, 5], 只有具有良好形貌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。为了实现这一点, 人们采用多种方法获得具有相应催化功能的纳米级催化剂。利用影印法(Photolithography)或电子束印刷法(Electron-beam lithography)等制作基载催化剂^[6], 效果虽好但成本高昂, 只适合作基础研究而不能大规模工业运用; 采用模板法制备催化剂, 如阳极氧化铝模板法^[7], 虽然可以做到孔洞直径同一和分布均匀, 但模板上生长的碳纳米管的形貌并不理想。一般氨气刻蚀法(即在硅片或玻璃等基底表面镀上几纳米乃至十几纳米厚的过渡金属催化剂薄膜, 然后通过对基底进行高温氨气刻蚀, 使催化剂由薄膜转化成纳米级颗粒)虽然在生长碳纳米管的CVD方法中被广泛采用, 但催化剂薄膜制备工艺、原始显微结构等参数条件对高温使用的催化剂颗粒形貌产生的直接影响, 进而如何影响碳纳米管阵列生长的形貌, 这些方面国内外进行的研究有限^[8~15]。

本文作者利用 MEVVA 磁过滤等离子体沉积技术, 研究了制备工艺、高温氨气氛热处理等因素对 Fe 纳米薄膜的显微结构的影响, 探讨了具有纳米颗粒分布的 Fe 纳米薄膜与相关工艺的关系。

1 实验

以纯度为 99.99% 的高纯 Fe 作为 MEVVA 离子源的阴极, 在脉冲电场作用下在阴极表面产生电弧, 阴极 Fe 蒸发形成 Fe 等离子体。通过外加引出电场并经过具有 90° 偏转的磁场作用, 过滤掉电弧蒸发物中的大颗粒, 通过偏转后的金属离子在衬底上沉积形成金属薄膜。图 1 所示为 MEVVA 磁过滤等离子沉积设备的结构示意图。

在背底真空度大于 1 mPa 的真空室中利用 Fe 离子沉积制备厚度为 5 nm 的 Fe 纳米薄膜, 离子的入射角分别是 90°、60° 和 30°。所用的衬底材料是电阻率为 4.0~4.8 Ω·cm 的 N 型(111)单晶硅片。

Fe 纳米薄膜的高温热处理是在以直径为 110

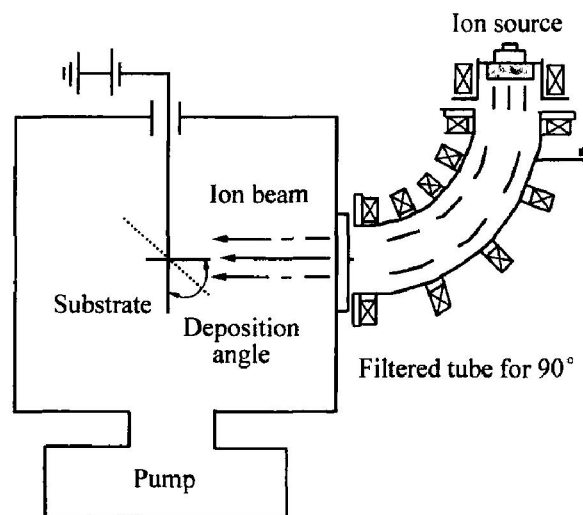


图 1 磁过滤等离子沉积设备结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of magnetically filtered plasma deposition system

mm 的石英管为内衬且水平放置的高温扩散炉中进行的。升温过程中通入一定流量的 H_2 , 以保障 Fe 纳米薄膜不被氧化。当炉温达到 580 °C 时恒温 60 min, 利用 H_2 对 Fe 纳米薄膜进行还原处理。在温度达到 750 °C 时用 NH_3 代替 H_2 对样品进行 10 min 的高温氨热处理。热处理后迅速将石英管退出炉管并冷却到室温。

样品的结构分析是在原子力显微镜和场发射扫描电镜上进行的。原子力显微镜主要用于分析热处理前不同制备条件下 Fe 纳米薄膜的微观结构, 场发射扫描电镜用于分析热处理后 Fe 纳米薄膜的微观结构。

2 结果与讨论

在纳米薄膜的制备过程中, 原子(离子)的沉积角度直接影响薄膜的颗粒大小、形状和分布状态等相关的微观结构。因此本文作者对不同角度沉积的 Fe 纳米薄膜的微观结构进行了原子力显微分析。图 2 所示为不同沉积角度下获得的厚度为 5 nm 的 Fe 纳米薄膜的结构。从图 2 中可看出, 当离子沉积角为 90° 时, 纳米铁薄膜为高低起伏的较大颗粒团簇, 每个团簇约为 100~200 nm, 在团簇内部是由许多尺寸为十几纳米的颗粒组成; 当离子沉积角下降到 60° 时, 所制备薄膜的微观结构仍保留为纳米颗粒组成的团簇结构形态, 但是比较图 2(a) 和(b) 可以明显看出, 由于离子沉积角度的降低使得颗粒

团簇的尺度减小, 团簇分布开始趋于均匀化; 当离子沉积角进一步降低到 30° 时, 纳米颗粒组成的团

簇型结构消失, 整个纳米薄膜表面变成均匀分布的纳米颗粒结构, 颗粒的大小约为 20 nm 。

为了进一步分析 Fe 纳米薄膜在不同沉积角度下的结构特点, 本文作者利用统计计算软件对所获得的原子力显微图像进行了分析。表 1 所列为沉积角度分别是 90° 、 60° 和 30° 时 Fe 纳米薄膜的统计分析结果。从表 1 的数据可知, 随着离子沉积角度的降低, 颗粒的平均高度差从 5.231 nm 下降为 3.109 nm , 薄膜的均方粗糙度从 0.752 nm 减小为 0.304 nm , 薄膜的平均粗糙度从 0.577 nm 减小为 0.242 nm 。

表 1 不同离子沉积角度时 Fe 纳米薄膜
微观结构中颗粒的统计分析结果

Table 1 Particles statistical analysis results of
Fe nano-films deposited by different angles

Deposition angle/ $^\circ$	Mean height/ nm	Roughness mean square/ nm	Mean roughness/ nm
90	5.231	0.752	0.577
60	3.596	0.559	0.466
30	3.109	0.304	0.242

由此可见, 在 MEVVA 磁过滤等离子沉积制备金属铁纳米薄膜的过程中, 不同离子束沉积角度对厚度仅为几个纳米的薄膜结构具有很大的影响。这种对微观结构的影响主要源于不同沉积角度引起的原子扩散活性的不同, 当离子沉积角较大时, 吸附并沉积在衬底上的原子具有的可迁移性较低, 扩散活性差, 由扩散引起的迁移距离较小, 因而在衬底上形成尺度为十几纳米的细小纳米颗粒, 这些纳米颗粒的堆积形成高低起伏的颗粒团簇。随着离子沉积角度的下降, 吸附并沉积在衬底上的原子扩散活性增加, 原子相应迁移的距离增加, 使得晶核易于长大。同时由于离子是倾斜入射和沉积, 早期形成的颗粒在入射方向的投影位置能够形成沉积屏蔽区, 这样有利于晶核的均匀分布, 并提供了原子的均匀扩散核颗粒的均匀长大空间。沉积角越小, 相应的晶核分布就越均匀, 形成颗粒堆积团簇的可能性就越小。这些结果在原子力显微分析中得到证实。如果沉积角太小, 离子沉积过程中能够形成离散分布的晶核, 但相应的纳米颗粒的分布密度大幅度下降, 颗粒尺度会增大, 不利于 Fe 纳米薄膜用于高密度碳纳米管定向阵列的制备。

在催化化学气相沉积合成碳纳米管定向阵列的过程中, 反应通常是在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。而作为催化剂使用的纳米 Fe 薄膜也必须经历同样的反应

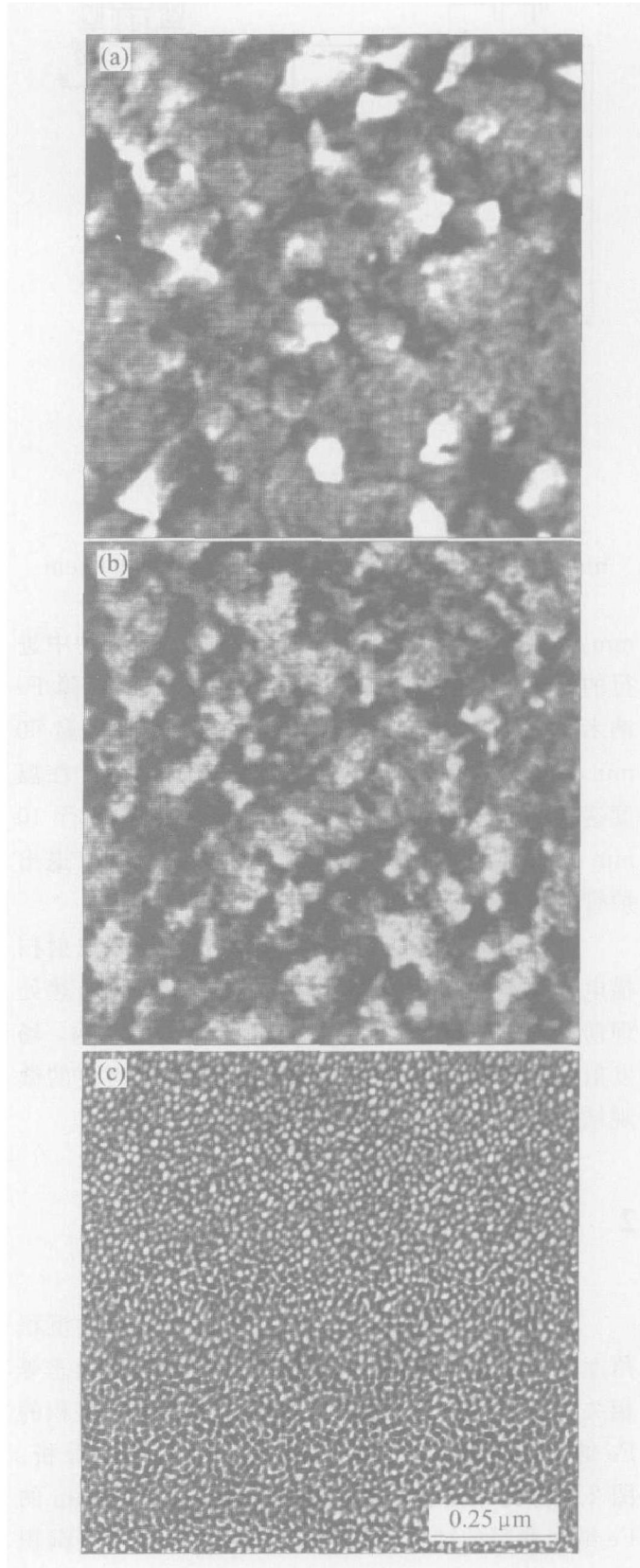


图 2 不同沉积角度下 5 nm 厚度
Fe 纳米薄膜结构的 AFM 分析

Fig. 2 AFM images of 5 nm -thick Fe
nano-films deposited with different angles
(a) -90° ; (b) -60° ; (c) -30°

条件。为进一步了解在高温氨气氛下 Fe 纳米薄膜微观结构的变化, 将不同沉积角度下制备的 Fe 纳米薄膜在 750 °C 和氨气氛中进行了 10 min 的高温热处理。图 3 所示为沉积角分别为 90°、60° 和 30° 时 Fe 纳米薄膜经过高温热处理后显微结构的场发射电子显微镜照片。从图 3 中可看出, 同样经历 750 °C 和氨气氛的高温热处理, 离子沉积角的不同对 Fe 纳米薄膜的显微结构影响很大。在离子沉积角为 90° 时, 由于薄膜原始结构中分布着大量的由十几纳米晶粒组成的颗粒团簇, 在 750 °C 热处理过程

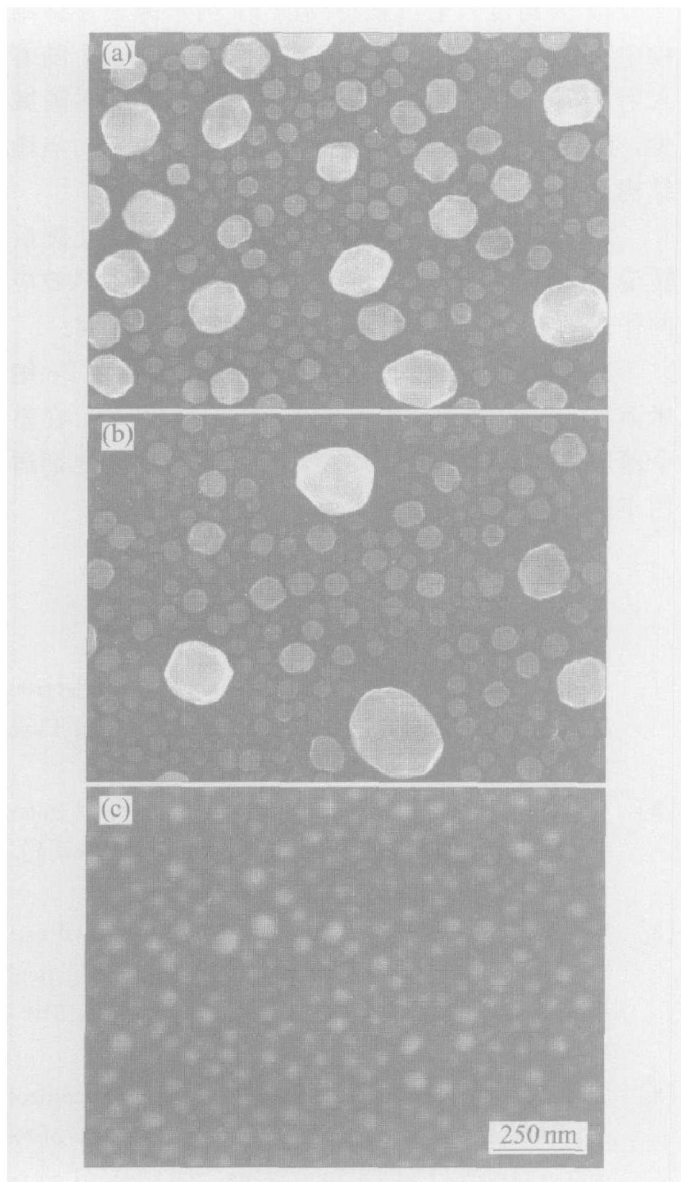


图 3 在氨气氛中经过 750 °C 热处理 10 min 后不同沉积角度下制备的 Fe 纳米薄膜显微结构的 FETSEM 照片

Fig. 3 FETSEM images of Fe nano-films deposited by different angles after annealed under NH₃ at 750 °C for 10 min
(a) -90°; (b) -60°; (c) -30°

中以团簇为中心, 发生大量的原子扩散和集结, 形成数百纳米级的 Fe 颗粒。在整个视线范围内大尺度颗粒较多, 且大尺度 Fe 颗粒附近的纳米颗粒数量减少, 只有距离相对较远的位置弥散分布着一些几十纳米的小颗粒。在离子沉积角为 60° 时, 得到与离子垂直入射相似的结构。但相比垂直入射制备的样品经过热处理后的结果而言, 大尺度颗粒的数量和分布密度都有较大幅度的下降。当离子沉积角进一步降低到 30° 时, 高温热处理后 Fe 纳米薄膜显微结构中大尺度颗粒完全消失, 整个膜层中基本上都是尺度相差不大的纳米颗粒, 且这些纳米颗粒均匀分布。

为了进一步了解高温热处理后不同离子沉积角对 Fe 纳米薄膜结构的影响, 本文作者利用图像分析软件对不同沉积角度下获得的 Fe 纳米薄膜经过高温热处理后的场发射电镜照片进行了统计分析。图 4 所示即为热处理后 Fe 纳米薄膜结构的图像分析结果。从图 4(a) 的柱状统计分布图中可见, 离子垂直入射沉积的 Fe 纳米薄膜, 高温热处理后颗粒的尺度为 0~280 nm, 显微结构中的颗粒尺度分布不均匀, 呈现 3 个分布峰; 大量颗粒尺度为几纳米到 70 nm 的纳米颗粒, 占颗粒总数的 90%; 在 90 nm 附近存在第二个分布峰; 在 160 nm 附近有第 3 个颗粒尺度分布峰。经过统计计算, 垂直入射沉积样品的平均颗粒尺度为 61 nm。随着离子沉积角度降低到 60°, 颗粒尺度分布峰只有两个, 纳米颗粒的尺度分布峰位整体向左移动, 第二个颗粒尺度分布峰在 110 nm 左右。当离子沉积角度进一步降低到 30° 时, 样品中的颗粒尺度为 0~90 nm, 尺度分布只剩下一个惟一近似高斯分布的纳米颗粒分布峰, 峰位在 40 nm 左右, 没有观察到大尺度颗粒的分布峰。统计分析表明, 大倾角入射沉积制备的 Fe 纳米薄膜经过高温热处理后, 其颗粒平均尺度为 42 nm。

比较高温热处理前后不同离子沉积角制备的 Fe 纳米薄膜的显微结构原子力显微分析和场发射电子显微分析的结果, 发现在离子垂直入射沉积过程中, 由于 Fe 原子相应具有较小的扩散活性, 因此形成大量由纳米晶粒组成的大尺度团簇结构, 在随后的高温热处理过程中, 高温热效应促使原子进一步扩散, 并发生重结晶现象。在重结晶时, 近邻晶粒互相吞噬逐渐成为一个晶粒, 这样在团簇内及其附近的纳米晶粒成为大尺度的晶粒。但随着沉积角度的逐渐下降, Fe 纳米薄膜中由纳米晶粒组成的大尺度团簇数量逐渐减少; 当离子沉积角下降到

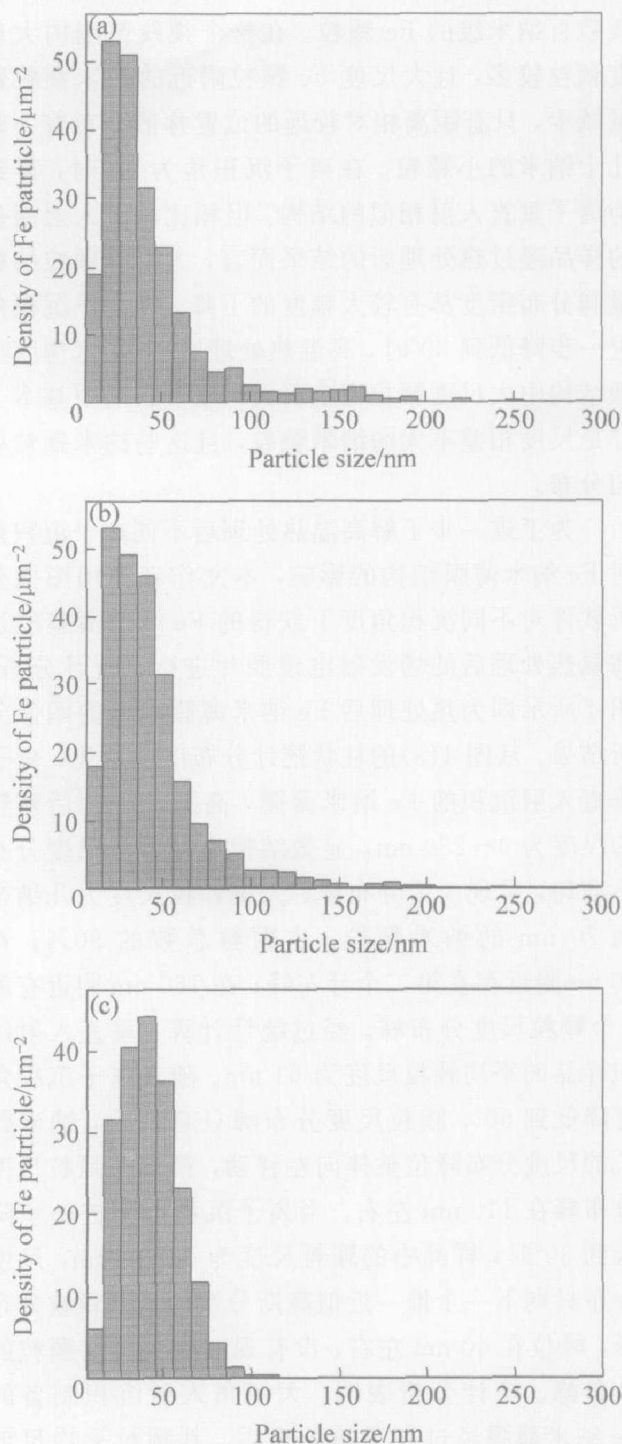


图 4 高温氨气氛热处理后不同沉积角下制备的 Fe 纳米薄膜显微结构中颗粒统计分析结果

Fig. 4 Particles size statistical analysis results of 5 nm-thickness Fe nanofilms deposited by different angles after annealed under NH_3 at high temperature
(a) -90° ; (b) -60° ; (c) -30°

30° 时, 大尺度团簇完全消失, 且整个纳米薄膜表面结构变成均匀分布的纳米颗粒。由于这种均匀分布的纳米颗粒存在一定的距离, 在高温热处理过程中, 热原子运动作用使得晶粒结构重整, 距离较小

的纳米晶粒才出现相互吞噬, 而距离较大的晶粒仍能独立存在。这样经历高温热处理后, 小角度沉积纳米薄膜的显微结构仍由纳米颗粒均匀分布组成, 只不过由于温度引起的重结晶作用, 使纳米颗粒的尺度由原来的 20 nm 增加到处理后的 42 nm。这种颗粒均匀分布的 Fe 纳米薄膜是制备高密度碳纳米管定向阵列所必须的催化剂薄膜。

3 结论

1) 大角度入射沉积得到的 Fe 纳米薄膜显微结构中存在大量由纳米晶粒组成的大尺度团簇, 随着入射沉积角度的降低, 大尺度团簇的数量逐渐减少, 直到全部消失, 形成纳米颗粒均匀分布的显微结构。

2) 原始薄膜中存在的大尺度团簇在热处理后转变为大尺度晶粒, 纳米颗粒的尺度也由于热效应的作用而进一步增大, 但是仍保持为纳米尺度。

3) 当离子沉积角为 30° 时, 热处理前后 Fe 纳米薄膜的结构都是纳米晶粒组成的颗粒结构, 在整个薄膜内颗粒大小分布均匀, 可作为薄膜催化剂适用于高密度大面积碳纳米管定向阵列的制备。

REFERENCES

- [1] Collins P G, Zettl A. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(12): 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(24): 3308 - 3310.
- [3] 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(1): 512 - 514.
- [4] Choi J H, Lee T Y, Choi S H, et al. Density control of carbon nanotubes using NH_3 plasma treatment of Ni catalyst layer [J]. Thin Solid Films, 2003, 435(1-2): 318 - 323.
- [5] 程国安, 郑瑞廷, 赵勇, 等. 高密度碳纳米管阵列制备研究 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S3): 201 - 205.
- [6] CHENG Guo-an, ZHENG Ruiting, ZHAO Yong, et al. The synthesis investigation of high density carbon nanotubes array [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S3): 201 - 205.
- [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(1-2): 130-133.
- [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(1-2): 312-317.
- [8] 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(10): 1255-1257.
- [9] Bower C, Zhou O, Zhu W, et al. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(17): 2767-2769.
- [10] 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(10): 5308-5317.
- [11] 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(2): 204-211.
- [12] 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(3-7): 878-883.
- [13] 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(9): 1827-1831.
- [14] Zheng R T, Cheng G A, Peng Y B, et al. Synthesis of vertically aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates[J]. *Science in China (Series E): Engineering and Materials Science*, 2004, 47(9): 616-624.
- [15] Tian Y J, Zhang Y L, Yu Q, et al. Effect of catalysis on coal to nanotube in thermal plasma[J]. *Catalysis Today*, 2004, 89(1-2): 233-236.
- (编辑 李艳红)