

文章编号: 1000-7032(2010)03-0400-05

# a-C:N:H 纳米尖端荧光产生的机理

王必本<sup>1</sup>, 党 纯<sup>2</sup>

(1. 重庆理工大学 光电信息学院, 重庆 400054; 2. 淮阴工学院 计算科学系, 江苏 淮安 223001)

**摘要:** 用  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  为反应气体, 利用等离子体增强热丝化学气相沉积在沉积有碳膜的 Si 衬底上制备了 a-C:N:H 纳米尖端, 并用扫描电子显微镜和微区 Raman 光谱仪对碳膜和纳米尖端进行了表征。结果表明: Raman 谱中含有与碳和氮相关的峰, 且纳米尖端的 Raman 谱比碳膜的 Raman 谱有很强的荧光背景。Raman 谱中的峰说明沉积的碳膜和纳米尖端是 a-C:N:H 薄膜和 a-C:N:H 尖端。a-C:N:H 纳米尖端的 Raman 谱中强荧光背景的产生表明其在激发光源照射的过程中发射了强荧光, 对 a-C:N:H 纳米尖端产生强荧光的机理进行了探讨。

**关键词:** a-C:N:H 纳米尖端; Raman 光谱; 荧光

**中图分类号:** O484.41; O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 7855H

**文献标识码:** A

## 1 引 言

由于纳米材料具有独特的结构和性能以及在不同领域的应用, 有关纳米材料的研究引起人们的极大关注。其中, 碳基纳米材料是近年来人们研究的热点, 这可能是由于碳具有同素异构体, 它们的纳米结构具有不同的性能, 可满足不同领域的应用<sup>[1~4]</sup>。近几年研制出的碳的同素异构体-碳纳米尖端, 由于其非常低的场电子发射开启电场<sup>[5]</sup>, 引起人们的极大兴趣, 其生长机理被广泛地研究<sup>[6,7]</sup>。Raman 光谱是表征碳材料强有力的工具, 许多文献报道在用 Raman 光谱仪对碳纳米尖端进行表征时, 发现碳纳米尖端的 Raman 谱有较强的荧光背景产生<sup>[8,9]</sup>, 但对荧光背景产生原因的研究很少见到报道。理解碳纳米尖端产生荧光的机理对碳纳米尖端在光电子领域的应用有很大的帮助。

本工作利用等离子体增强热丝化学气相沉积 (PEHFCVD) 在沉积有碳膜的 Si 衬底上制备了碳纳米尖端。用微区 Raman 光谱仪对碳膜和碳纳米尖端进行了表征。结果表明: 沉积的碳膜和纳米尖端是 a-C:N:H 薄膜和 a-C:N:H 尖端, 并且发现 a-C:N:H 纳米尖端的 Raman 谱较 a-C:N:H

薄膜的 Raman 谱有很强的荧光背景。表明: a-C:N:H 纳米尖端比 a-C:N:H 薄膜能够发射较强的荧光<sup>[10]</sup>。根据 a-C:H 薄膜荧光产生的机理, 分析了 a-C:N:H 纳米尖端产生的荧光增强原因。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

生长 a-C:N:H 纳米尖端的 PEHFCVD 系统在文献[11]进行了描述。CVD 系统中含有三根直径为 1 mm 的螺旋状钨丝, 它们被加热到 1 600 °C 左右。衬底为沉积有碳膜的 Si 片, 并依靠钨丝进行加热到 800 °C 左右。灯丝与衬底之间的距离约为 10 mm。反应气体为  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  的混合气体, 气体的总流量在标准状况下为 100 mL/min, 总压强为  $4 \times 10^3$  Pa。用于产生等离子体的偏压电源是一直流恒流源, 相对于灯丝的负偏压 Mo 支架加到衬底上。

在生长 a-C:N:H 纳米尖端之前, 先在 Si 片上沉积一层碳膜。制备碳膜时, 将 Si 片用丙酮和乙醇先后进行超声波处理各 10 min。然后放入反应腔中开始抽真空, 在反应腔中的压强低于 2 Pa 时, 通入在标准状况下流量分别为 5, 95 mL/min 的  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ 。当压强达到  $4 \times 10^3$  Pa 时, 加热钨

收稿日期: 2009-07-11; 修订日期: 2009-09-08

基金项目: 重庆理工大学科研启动基金(2008ZD06)资助项目

作者简介: 王必本(1963-), 男, 河南新乡人, 博士, 教授, 主要从事碳基纳米材料的制备和性能的研究。

E-mail: bibenw@cqut.edu.cn, Tel: (023)62563057

丝,使钨丝和 Si 片的温度分别达到 1 600 °C 和 800 °C 左右,开启偏压电源产生等离子体。Si 片在  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  等离子体中进一步处理 3 ~ 5 min 后。关闭偏压电源,将  $\text{NH}_3$  换为  $\text{CH}_4$ ,沉积 60 min 的碳膜。

制备 a-C: N: H 纳米尖端时,将沉积有碳膜的 Si 片放入反应腔中开始抽真空,在反应腔中的压强低于 2 Pa 时,通入总流量在标准状况下为 100 mL/min 的  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2$ 。当压强达到  $4 \times 10^3$  Pa 时,加热钨丝,使钨丝和 Si 片的温度分别达到 1 600 °C 和 800 °C 左右,再通入  $\text{CH}_4$ ,并调节  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  的流量在标准状况下分别为 20, 40, 40 mL/min。然后开启偏压电源产生等离子体,偏压电流为 180 mA,开始生长 a-C: N: H 纳米尖端,生长时间为 20 min。

## 2.2 样品测试

用 Hatachi-S3500N 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 Renishaw-RM2000 型显微 Raman 光谱仪(激发光源波长为 514.5 nm 的氩离子激光器)对沉积的碳膜和纳米尖端分别进行了表征。图 1 和 2 分别是沉积的碳膜和纳米尖端的 SEM 照片。图 1 显示出碳膜的厚度约为 90 nm,图 2 中典型的纳米尖端的高度约为 500 nm,表明沉积纳米尖端的过程是一生长过程。

图 3(a) 和 (b) 分别是碳膜和纳米尖端的 Raman 谱,它们均含有中心位于 970, 1 360, 1 600, 2 120  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,中心位于 970  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰起源于 Si<sup>[12]</sup>,位于 1 360, 1 600  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰,即通常所讲的 D 和 G 峰,分别起源于  $\text{sp}^2$  杂化碳的呼吸振动和伸缩振动<sup>[10]</sup>,位于 2 120  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰起源于 C=N 键的振动<sup>[13]</sup>,表明沉积的碳膜和纳米尖端分别是 a-C: N: H 薄膜和 a-C: N: H 尖端。尽管在沉积碳膜时未采用  $\text{NH}_3$ ,但 Si 表面是在  $\text{H}_2\text{-NH}_3$  等离子体环境下处理的,残余的含氮离子进入了碳膜形成 a-C: N: H 薄膜。比较图 3(a) 和 (b),可以看出二者主要的差别在于以下三个方面:(1) Raman 谱(b)在 2 160  $\text{cm}^{-1}$ 附近还有一个峰;(2) Raman 谱(b)在 1 360  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰相对 Raman 谱(a),强度低且峰宽较宽;(3) Raman 谱(b)的基线在高频侧比 Raman 谱(a)升的高。2 160  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰起源于 C=N 键的振动<sup>[14]</sup>,这可能是由于等离子体轰击导致 C=N 的形成。Raman 谱(b)在 1 360  $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰相对

Raman 谱(a)发生的变化与材料的结构变化有关。Raman 谱基线在高频侧升起是由于荧光背景的产生,并且 Raman 谱(b)的基线在高频侧较 Raman 谱(a)有较高的升起表明 a-C: N: H 纳米尖端产生的荧光比碳膜强<sup>[10]</sup>。

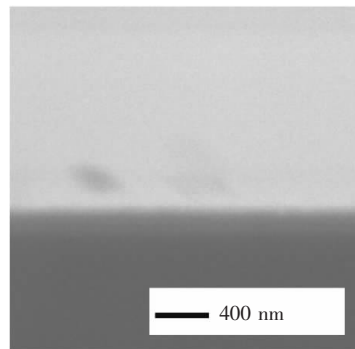


图 1 碳膜的 SEM 照片

Fig. 1 The SEM image of carbon film

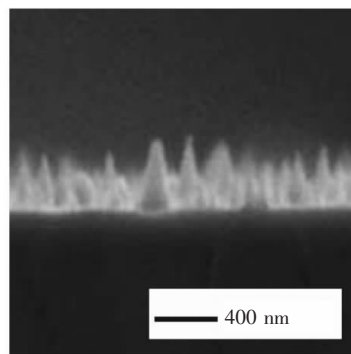


图 2 碳纳米尖端的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM image of carbon nanotips

## 3 结果与讨论

### 3.1 a-C: N: H 薄膜产生的荧光增强机理

图 3(a) 中基线在高频侧的升高表明沉积的 a-C: N: H 薄膜被  $\lambda = 514.5$  nm 的激光照射时有荧光产生。Mutsukura 等发现 a-C: N: H 薄膜产生的荧光随薄膜内含氮量的增大而增强,但对增强的原因未给出明确的解释<sup>[15]</sup>,表明 a-C: N: H 薄膜产生荧光的机理还不是十分清楚,需进一步探讨。对于 a-C: H 薄膜,其荧光的产生是由于光的激发,薄膜内  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇产生的电子-空穴对发生了辐射复合<sup>[16]</sup>。当 a-C: H 薄膜内含有氮形成 a-C: N: H 薄膜时,产生的荧光发生增强是由于氮使得薄膜的结构发生了变化。

对于  $\text{sp}^2$  杂化碳,有链式和芳香族的环形两种构形,它们的振动模式在 Raman 谱上分别表现

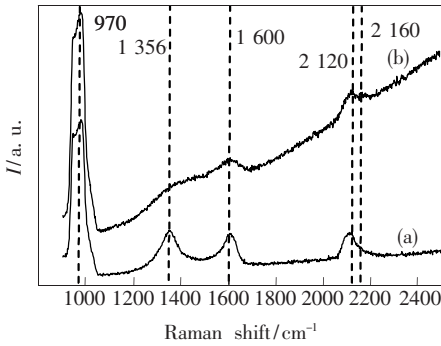


图 3 碳膜(a)和碳纳米尖端(b)的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectra of carbon film (a) and carbon nanotips (b)

为  $1\ 600, 1\ 580\ \text{cm}^{-1}$  对应的峰<sup>[17]</sup>。同时, Raman 谱上  $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$  对应的 D 峰与芳香族环形  $\text{sp}^2$  杂化碳有关<sup>[18]</sup>, 也与  $\text{sp}^3$  杂化碳引起的无序性有关<sup>[19]</sup>。从  $1\ 580 \sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  的频移比较小, 两个峰叠加后将引起峰的宽化和非对称性。根据图 3 (b), 可知薄膜内含有链式和芳香族环形  $\text{sp}^2$  杂化碳以及  $\text{sp}^3$  杂化碳。氮进入 a-C: H 薄膜形成 a-C: N: H 后, 氮能够促进具有悬挂键的  $\text{sp}^3$  杂化碳向环形  $\text{sp}^2$  杂化碳的转化以及将  $\text{sp}^2$  杂化碳从环形变为短链式, 即促进  $\text{sp}^2$  杂化碳的团簇化<sup>[20]</sup>。随着含氮量的增多, 形成的  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇数越多, 也即形成电子-空穴对辐射复合的  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇数越多, 因此 a-C: N: H 薄膜产生的荧光随含氮量的增多而增强。当然, 如果 a-C: N: H 薄膜内含氮量过多, 根据碳氮键的构型<sup>[21]</sup>, 将引起键结构的畸变和孤对电子的产生而成为非辐射复合中心<sup>[22]</sup>, 此时 a-C: N: H 薄膜产生的荧光随含氮量的增多而减弱。

### 3.2 a-C: N: H 纳米尖端产生强荧光的原因分析

a-C: N: H 纳米尖端之所以能够产生强的荧光, 与纳米尖端的生长过程导致表面和内部结构的不同有关, 下面从碳纳米尖端的表面和内部两个方面分别讨论。

从图 3 可以看出, Raman 谱(b)相对于(a), 出现了  $\text{C}\equiv\text{N}$  峰, 表明碳氮在 a-C: N: H 纳米尖端形成过程中的作用比 a-C: N: H 碳膜的形成过程中复杂。在纳米尖端形成的过程中, 由于等离子体的采用, 反应气体  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  被等离子体电离形成种类众多的碳离子、氮离子、含碳离子和含氮离子等<sup>[11]</sup>, 某些能量较大的氮离子可能注入到尖端的表层而形成了  $\text{C}\equiv\text{N}$  键, 而在非晶碳膜

形成过程中氮是吸附在非晶碳的网格上的<sup>[23]</sup>。从 Raman 谱(b)可以看出, 中心在  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处的峰较强, 表明 a-C: N: H 纳米尖端主要由链式  $\text{sp}^2$  杂化碳构成。由于含氮离子的轰击, 使得  $\text{sp}^2$  杂化碳链变短而团簇化。尤其是在纳米尖端的表层, 氮离子的轰击能够形成较多的  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇, 导致辐射复合中心增多。然而, 由于碳纳米尖端的形成, 其侧面的悬挂键也增多, 即非辐射复合中心也增多<sup>[22]</sup>。但生长碳纳米尖端过程的反应气体中, 氢气被等离子体电离形成的氢离子终止到尖端的侧面<sup>[24]</sup>, 饱和了这些悬挂键, 减少了非辐射复合中心<sup>[12]</sup>。由于碳纳米尖端在形成过程中是一生长过程, 其表面积随着纳米尖端的生长不断增大, 因此形成电子-空穴对辐射复合的  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇数也再增多, 即辐射复合中心增多。

在 Raman 谱(b)中,  $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处的峰较宽, 表明碳纳米尖端中含有一定数量的环形  $\text{sp}^2$  杂化碳, 这是由于纳米尖端生长过程中,  $\text{sp}^2$  杂化碳的增多伴随着有序度的提高而形成的较大的  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇<sup>[25]</sup>, 而大的  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇使  $\pi$  和  $\pi^*$  态将成为扩展态, 此时光激发产生的电子-空穴对是非辐射复合, 该复合不产生荧光<sup>[26]</sup>。由于  $\text{C}\equiv\text{N}$  键易与芳香族环形碳和碳氢分子键合<sup>[14]</sup>, 环形  $\text{sp}^2$  杂化碳很难形成大的并苯结构的团簇, 即形成小并苯结构的团簇。对于小并苯结构团簇, 它的带隙宽度较大<sup>[14]</sup>, 在可见光范围内, 很难产生荧光。 $\text{C}\equiv\text{N}$  键可能分布不均匀或很少, 使得纳米尖端的某些区域会有大的环形  $\text{sp}^2$  杂化碳团簇形成导致纳米尖端的有序度提高, Raman 谱(b)中  $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$  的峰强变弱和峰宽变大也说明了这一点。但这种些现象应该产生在纳米尖端的深层中, 因为在纳米尖端生长的过程中, 纳米尖端的深层受离子轰击的作用比较小。在用 Raman 光谱仪对纳米尖端的表征时, 激发光源与纳米尖端的表层碳原子作用比较强烈, 与纳米尖端深层中碳原子的作用次之, 因此 a-C: N: H 纳米尖端发射荧光的区域应在纳米尖端的表层。

由于上述两方面的原因, a-C: N: H 纳米尖端产生了较强的荧光。

## 4 结 论

利用 PEHFCVD 在沉积有碳膜的 Si 衬底上制备了 a-C: N: H 纳米尖端, 并用 SEM 和微区

Raman光谱仪对碳膜和纳米尖端进行了表征。发现碳膜和 a-C: N: H 纳米尖端都能够产生荧光, 并且 a-C: N: H 纳米尖端能够产生更强的荧光。根据 a-C: H 薄膜产生荧光的机理, 分析了

a-C: N: H 纳米尖端产生的荧光增强原因。a-C: N: H 纳米尖端产生的荧光增强是由于离子的轰击产生了更多的辐射复合中心和氢离子饱和了非辐射复合中心的缘故。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Liu S P, Zhou F, Jin A Z, *et al.* Fabrication of graphite nano-structures [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2005, **54**(9):4251-4255 (in Chinese).
- [ 2 ] Yang W, Wang R Z, Yan H. Strain-induced Raman-mode shift in single-wall carbon nanotubes: Calculation of force constants from molecular-dynamics simulations [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(19):195440-1-5.
- [ 3 ] Wang B B, Zhang B, Zheng K, *et al.* Study on the growth of aligned carbon nanotubes controlled by ion bombardment [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2004, **53**(4):1255-1259 (in Chinese).
- [ 4 ] Dang C, Wang B B, Wang F Y. Study on effect of oxygen adsorption on characteristics of field electron emission from aligned carbon nanotubes grown by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition [J]. *Vacuum*, 2009, **83**(12):1414-1418.
- [ 5 ] Jang J, Chung S J, Kim H S, *et al.* Self-organized carbon nanotips [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(11):1682-1684.
- [ 6 ] Ostrikov K. Colloquium: Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2005, **77**(2):489-511.
- [ 7 ] Wang B B, Ostrikov K. Tailoring carbon nanotips in the plasma-assisted chemical vapor deposition: Effect of the process parameters [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(8):083303-1-9.
- [ 8 ] Huang C J, Chih Y K, Hwang J, *et al.* Field emission from amorphous-carbon nanotips on copper [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(10):6796-6799.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] Casiraghi C, Piazza F, Ferrari A C, *et al.* Bonding in hydrogen diamond-like carbon by Raman spectroscopy [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2005, **14**(3-7):1098-1102.
- [ 11 ] Dang C, Wang B B. Effects of etchant gas on the formation of carbon nanotip arrays grown by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **514**(1-2):76-80.
- [ 12 ] Zhang S L, Wang X, Ho K S, *et al.* Raman spectra in broad frequency region of p-type porous silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(5):3016-3019.
- [ 13 ] Vlasov I I, Ralchenko V G, Goovaerts E, *et al.* Bulk and surface-enhanced Raman spectroscopy of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2006, **203**(12):3028-3035.
- [ 14 ] Mutsukura N, Akiita K. Photoluminescence and infra-red absorption of hydrogen amorphous CN<sub>x</sub> films [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2000, **9**(3-6):761-764.
- [ 15 ] Mutsukura N, Aktia K. Deposition of hydrogenated amorphous CN<sub>x</sub> film in CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> RF discharge [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 1999, **8**(8-9):1720-1723.
- [ 16 ] Chakrabarti K, Baus M, Chaudhuri S, *et al.* Photoluminescence studies of DC plasma CVD grown a-C: H: M films [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, **59**(1):69-74.
- [ 17 ] Koós M, Veres M, Füle M, *et al.* Ultraviolet photoluminescence and its relation to atomic bonding properties of hydrogenated amorphous carbon [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2002, **11**(1):53-58.
- [ 18 ] Rodil S E, Muhl S, Maca S, *et al.* Optical gap in carbon nitride films [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **433**(1-2):119-125.
- [ 19 ] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(8):085401-1-14.
- [ 20 ] Konchits A A, Valakh M Y, Shanina B D, *et al.* Effects of ion implantation on electron centers in hydrogenated amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(10):5905-5910.

- [21] Silva S R P, Robertson J, Amaratunga G A J, *et al.* Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(6):2626-2634.
- [22] Fanchini F, Ray S C, Tagliaferro A. photoluminescence investigation of carbon nitride-based films deposited by reactive sputtering [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2003, **12**(3-7):1084-1087.
- [23] Anguita J V, Silva S R P, Yong W. Photoluminescence from polymer-like hydrogenated and nitrogenated amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(9):5175-5179.
- [24] Ostrikov K, Long J D, Rutkevych P P, *et al.* Synthesis of functional nanoassemblies in reactive plasmas [J]. *Vacuum*, 2006, **80**(11-12):1126-1131.
- [25] Henley S J, Carrey J D, Silva S R P. Room temperature photoluminescence from nanostructured amorphous carbon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(25):6236-6238.
- [26] Füle M, Budai J, Tóth S, *et al.* Size of spatial confinement at luminescence centers determined from resonant excitation bands of a-C:H photoluminescence [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**(9-20):1340-1343.

## Mechanism of Photoluminescence from a-C:N:H Nanotips

WANG Bi-ben<sup>1</sup>, DANG Chun<sup>2</sup>

(1. College of Optoelectronic Information, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Department of Computational Science, Huaiyin Industry College, Huai'an 223001, China)

**Abstract:** a-C:N:H nanotips were fabricated on the Si substrate deposited with carbon film by plasma-enhanced chemical vapor deposition using methane, hydrogen and ammonia as the reaction gases. The carbon film and the nanotips were characterized by scanning electron microscopy and micro-Raman spectroscopy and the results indicated that the Raman spectra have the peaks related to carbon and nitrogen and the photoluminescence background in the Raman spectrum of the carbon nanotips is stronger than that of the carbon film. The peaks in the Raman spectra illustrates that the deposited carbon film and the nanotips are a-C:N:H film and a-C:N:H nanotips, respectively. The strong photoluminescence background in the Raman spectrum of the a-C:N:H nanotips indicates that the a-C:N:H nanotips produce the strong photoluminescence when the a-C:N:H nanotips are irradiated by the excitation of 514.5 nm Ar laser. The mechanism which the a-C:N:H nanotips produce strong photoluminescence was analyzed.

**Key words:** a-C:N:H nanotips; Raman spectrum; photoluminescence

**CLC number:** O484.41; O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 7855H

**Document code:** A