

脉冲电弧放电离甲醇溶液制备碳膜的研究

马志斌* 万军 张文文 汪建华 王升高

(武汉化工学院材料科学与工程系, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

利用脉冲电弧放电离甲醇溶液在常压下研究了含金刚石成分的碳膜的制备。用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、激光Raman光谱和X射线衍射(XRD)研究了在确定的基片温度下甲醇浓度以及放电电压等沉积条件对薄膜的形貌和金刚石的合成的影响。研究结果表明: 在放电电压低于2kV时, 薄膜主要由无序石墨和无定形碳组成。提高放电电压有助于金刚石的合成, 在高的放电电压下, 降低甲醇溶液浓度有利于提高碳膜中金刚石成分的含量。

关键词: 脉冲电弧放电 甲醇溶液 碳膜 金刚石
分类号: O613.71

金刚石薄膜有许多优异的性能, 如高的硬度、热导率、弹性模量和光学透明性而广泛应用于机械、光、声、电、热、电子学等各个领域。通常采用化学气相沉积法制备金刚石薄膜时, 理想的沉积温度在600~800°C, 在其生长与冷却的过程中不可避免的产生较大的内应力, 这些因素导致了化学气相沉积金刚石薄膜对基体材料的特殊要求, 从而限制了金刚石薄膜在某些方面的应用, 如在玻璃、塑料等基材上的沉积应用。Namba首先研究了在液相下基于电解技术合成金刚石薄膜的可能性^[1], 这引起了人们对液相合成金刚石薄膜的广泛关注^[2~7]。Namba等在液相下利用电沉积技术制备的薄膜主要是无定形碳膜, 基本上不含金刚石成分^[1]。在化学气相沉积金刚石薄膜的研究中, 脉冲功率技术被用来提高薄膜的沉积速率和质量^[8], 基于相似的考虑, Guo D.等人^[9]利用脉冲功率研究了类金刚石薄膜的液相电沉积, 在较宽的实验条件范围内得到类金刚石薄膜。酒金婷等人^[10]系统研究了沉积碳源和沉积条件对液相合成类金刚石薄膜的影响, 并对沉积机理进行了研究。但在样品的Raman光谱的分析中还没有明显的金刚石特征峰的报道, 主要原因在于电解有机溶液时所使用的电压较低(小于2kV), 有机溶液的电离程度较低, 从而不足以产生金刚石薄膜生长所需要的高浓度的含碳活性基团和原子氢。本文针对

电沉积技术中的不足, 采用脉冲电弧放电有效电离甲醇溶液, 探讨了在常压下制备含金刚石的碳膜甚至金刚石薄膜的可能性。

1 实验部分

为了提高液体的电离度, 本研究采用脉冲电弧放电电离有机溶液。在液相沉积研究中, 甲醇的研究结果要优于乙醇、丙酮等有机溶液而被认为最适合作为电沉积碳膜的液态碳源^[4,5]。为此本实验主要研究了甲醇溶液的脉冲电弧放电沉积特性。该沉积系统通过较小的甲醇液滴(半径~1mm)诱导形成脉冲电弧放电, 从而产生较高浓度的含碳活性离子和自由基团。图1为该沉积实验装置的原理图。通过调节变压器1可在电极之间产生0~5kV的电压。当甲

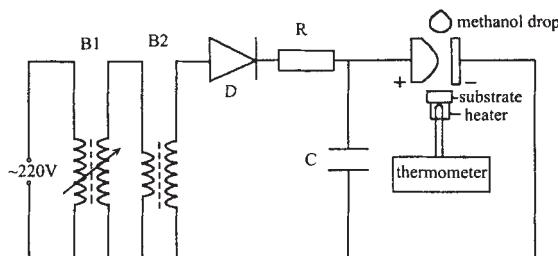


图1 脉冲电弧放电沉积装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram of pulsed arc discharge deposition apparatus

收稿日期: 2003-04-10。收修改稿日期: 2003-05-26。

湖北省科技攻关资助项目(No. 2002AA105A02)和武汉市青年晨光计划资助项目(No. 20025001014)。

*通讯联系人。E-mail: mazb@mail.whict.edu.cn

第一作者: 马志斌, 男, 35岁, 副教授, 博士; 研究方向: 等离子体技术应用及功能薄膜材料。

醇液滴依次经过电极时, 利用液滴的诱导形成脉冲电弧放电。电极距离根据放电电压的大小调节, 约2~4mm。基片为单晶硅片, 基片的前处理仅用稀硝酸溶液和丙酮溶液超声清洗。基片采用电阻丝加热, 其温度可在室温到400℃之间变化并通过热偶温度计测量。薄膜的表面形貌利用JSM-5510LV型扫描电镜观察, 薄膜的成分结构采用Nicolet-Impact 420型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、激光Raman光谱仪(LABRAM-HR)和X射线衍射(XRD)分析表征。

2 结果与讨论

2.1 形貌观察

采用脉冲电弧放电电离甲醇溶液得到的薄膜样品的形貌受基片温度、溶液浓度和放电电压的影响均较大。在基片温度为室温时, 因薄膜中含有较多的有机化合物, 薄膜样品呈深色粘稠状。显微观察薄膜的表面为连续光滑的玻璃态。提高基片温度有利于在沉积过程中在基片表面反应生成的有机物的快速挥发, 形成表面粗糙的颗粒状结构的薄膜。但过高的基片温度(高于300℃)会导致甲醇的燃烧而

无法形成电弧放电。在本实验研究中采用的基片温度均为200℃。表1为1#~4#样品的制备条件。

表1 样品的制备条件

Table 1 Deposition Conditions of the Specimens

specimens	discharge voltage/kV	methanol concentration/%	deposition time/h
1#	1.5	20	2.5
2#	3	99.7	2.5
3#	4	20	2.5
4#	4	12	2.5

图2为1#~4#样品的SEM图。在放电电压较低(1#)时, 薄膜主要由光滑的连续状的结构构成。提高放电电压会导致薄膜样品中分离的、颗粒状结构的产生。这种颗粒结构在高甲醇浓度时其表面光滑, 颗粒粒径较大(2#)。随着甲醇浓度的降低, 薄膜样品表面的颗粒粒径减小(3#); 并在甲醇浓度进一步降低时, 颗粒的表面由光滑变为粗糙, 颗粒大小约0.5μm, 形成高低不平的样品表面(4#)。薄膜样品的结构变化主要与不同的放电电压和甲醇浓度下甲醇溶液的电离程度的不同和有机物在基片表面的挥发快慢有关。提高放电电压有利于甲醇溶液的充分电离而得到高浓度的含碳活性基团, 而过大的甲醇浓

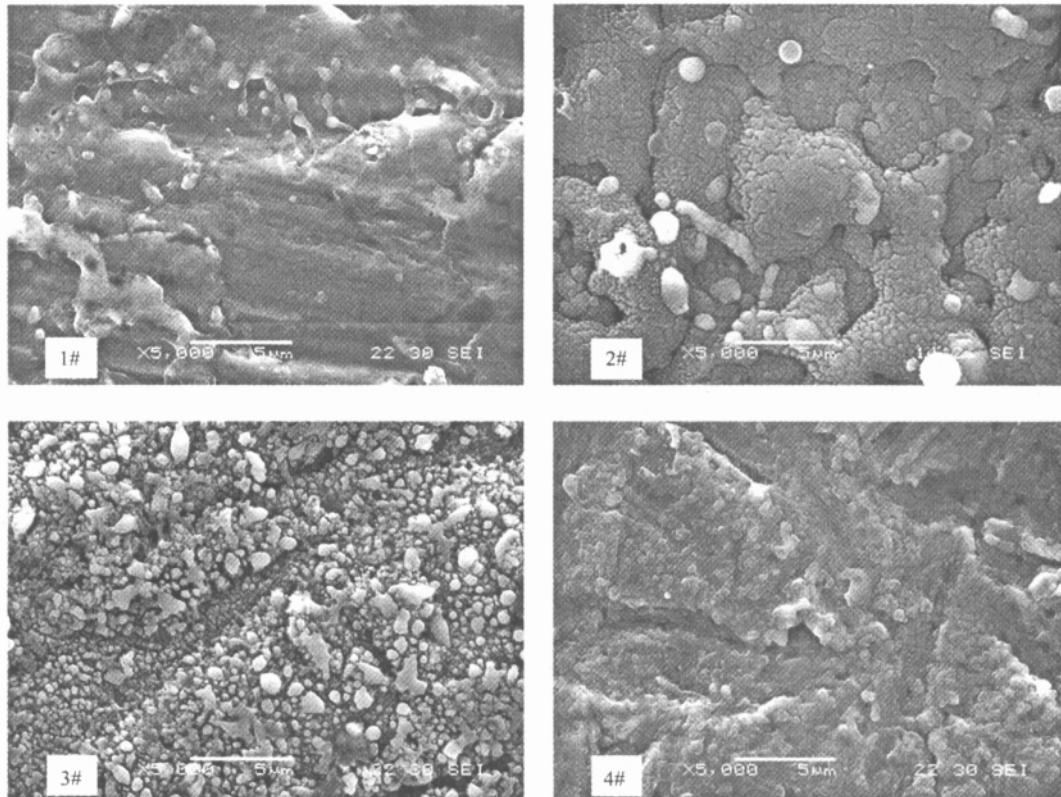


图2 1#~4#样品的SEM图

Fig. 2 SEM images of specimens of 1#~4#

度会导致有机物在基片表面的快速沉积，从而得到表面光滑的沉积物。另外在样品表面存在着无规则的凹痕，是由于脉冲电弧的冲击引起的。

2.2 Raman 光谱分析

图 3 为 1#、2# 样品的 Raman 光谱。在 1# 样品的 Raman 光谱中， 1355 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近出现两个展宽的特征峰，其中 1355 cm^{-1} 特征峰对应于无序石墨的 Raman 散射，而 1600 cm^{-1} 特征峰是由单晶石墨在 1580 cm^{-1} 的特征峰向高波数方向移动并展宽得到的，而该峰的移动与展宽和石墨晶体的细化程度有关。由于 1355 cm^{-1} 特征峰在单晶石墨的 Raman 谱中不会出现，其强度随石墨晶体的无序度的增加和晶粒大小的减小而增加^[11, 12]，而在 1# 样品的 Raman 谱中 1355 cm^{-1} 特征峰明显，这说明 1# 样品中含有无序的微晶石墨和无定形碳^[13]，基本上无金刚石成分。结合 SEM 观察的结果（见图 2），可以认为 1# 样品是由石墨微晶镶嵌在有机化合物中构成的。提高放电电压到 3kV 后得到的 2# 样品的 Raman 谱中，在 1331 cm^{-1} 附近出现了与金刚石相关的展宽峰，同时在 1120 cm^{-1} 附近出现与金刚石的前驱物相对应的展宽带，特征峰的展宽与金刚石晶粒细微有关^[14]。这一结果说明提高放电电压后，即使利用纯的甲醇溶液，在放电过程中也能合成金刚石。Raman 光谱分析表明提高放电电压有利于 sp^3 碳的形成，在放电电压较低时，通过降低甲醇溶液浓度无助于金刚石的合成。

在较高的放电电压下降低甲醇浓度可提高薄膜的质量。图 4 为在提高放电电压、同时降低甲醇浓度后制得的 3#、4# 样品的 Raman 谱。在两样品的 Raman 谱中，均出现了较尖锐的 1333 cm^{-1} 的金刚石

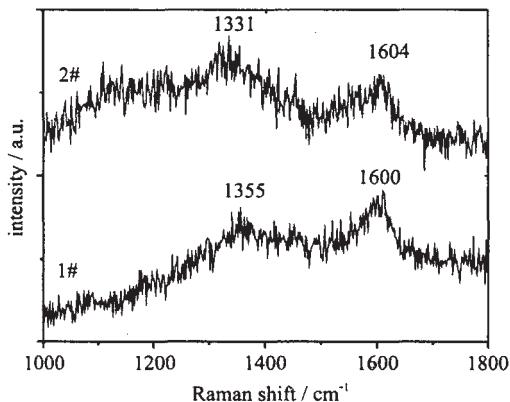


图 3 1#、2# 样品的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of specimens of 1# and 2#

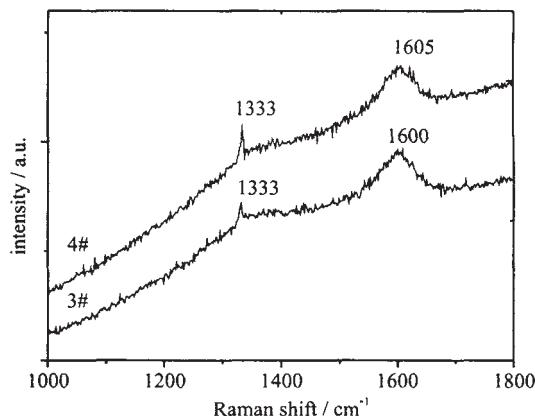


图 4 3#、4# 样品的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of specimens of 3# and 4#

特征峰，这些特征峰直接证实了利用脉冲电弧放电电离甲醇溶液在常温常压下可合成金刚石；同时在 $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处出现与石墨及无定形碳相关的特征峰。其中在 12% 的甲醇浓度下制得的 4# 样品的金刚石 Raman 特征峰的强度高于 20% 的甲醇浓度下制得的 3# 样品的金刚石特征峰。Raman 光谱分析说明在相对较低的甲醇浓度下利用较高的放电电压能得到含金刚石成分的碳膜，而进一步降低甲醇浓度有利于提高薄膜内金刚石的含量。

Raman 分析表明，决定沉积的薄膜中是否含有金刚石成分的主要因素是放电电压。利用纯的甲醇溶液在高的放电电压下也能观察到金刚石的合成。而当放电电压较低时（小于 2kV），即使用浓度较低的甲醇溶液，也只能观察到无序石墨和非晶碳的合成。在高放电电压下，降低甲醇浓度有利于提高薄膜中金刚石的含量。

利用较高的放电电压制备的碳膜中含有金刚石也可从 XRD 分析中得到证实。图 5 为 4# 样品的 XRD 图。除硅基体产生的很强的衍射峰外，出现了展宽的金刚石衍射峰，证实了样品中含有金刚石成分。衍射峰的显著展宽表明金刚石颗粒比较细微。

2.3 IR 光谱分析

从样品的 SEM 观察可见，特别是甲醇浓度较高时得到的样品中，存在着连续状的沉积物。文献^[15]指出电解有机溶液能够制备出含类金刚石成分的聚合物薄膜。图 6 为利用 20% 的甲醇溶液在 4kV 的放电电压下制得的 3# 样品的 FT-IR 图。在 IR 谱中， $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2874\text{ cm}^{-1}$ 出现较小的伸缩振动吸收峰，这些峰在采用化学气相沉积法制备的（类）金刚

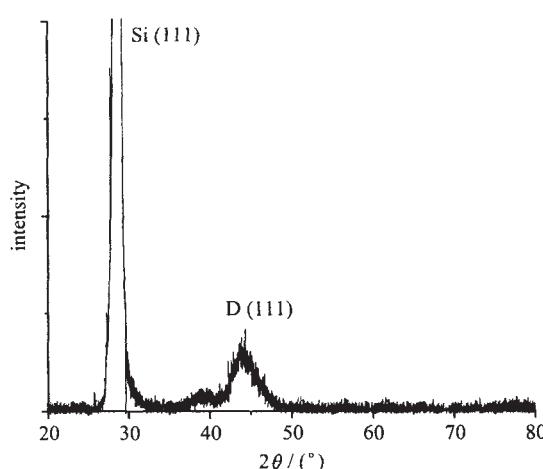


图 5 4#样品的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD pattern of 4# specimen

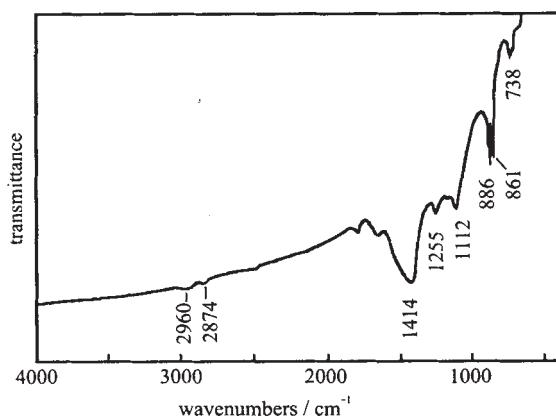


图 6 3#样品的 IR 光谱

Fig. 6 IR spectrum of 3# specimen

石薄膜的红外谱中一般也能观察到, 对应于 C-H 伸缩振动吸收峰, 表明薄膜中含有氢且主要形成碳氢 sp^3 杂化键^[16]。在甲醇溶液制备的样品的 IR 谱中, 没有出现与 -OH 基对应的伸缩振动峰, 这说明在放电过程中, 有机溶液发生了电离, -OH 基与含碳基团间的化学键首先发生断裂生成 CH_3^+ 等活性基团, 这些含碳的活性基团在脉冲电弧的作用下喷射到基片上形成碳膜。由于单碳的活性粒子如 CH_3 、 CH_3^+ 、 CH_2^+ 等是形成金刚石的前驱粒子^[17, 18], 因此在放电过程中有金刚石合成的关键在于甲醇分子中的 CH₃ 基团与 -OH 极性基团发生断裂而生成 CH₃ 等活性粒子。这也正是在 Raman 分析中放电电压是合成金刚石的决定性因素的原因。在 700 ~ 1500cm⁻¹ 间还有许多吸收峰, 对应于放电过程中活性基团发生的不同程度的反应生成的有机物, 其特性有待进一步

的研究。

3 结 论

采用脉冲电弧放电在大气压条件下电离甲醇溶液制备了含金刚石成分的碳膜。在放电电压为 1.5kV 时, 碳膜主要由无序石墨和无定形碳组成。提高放电电压后有利于金刚石的合成, 从而得到含金刚石的碳膜。利用高放电电压, 降低甲醇溶液的浓度可提高碳膜中金刚石的含量。

参 考 文 献

- [1] Namba Y. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1992**, *10*(5), 3368.
- [2] Suzuki T., Manita Y., Yamzaki T., Wada S., Noma T. *J. Mater. Sci.*, **1995**, *30*, 2067.
- [3] Suzuki T., Noma T., Wada S., Yamzaki T., Manita Y., Yanai T. *J. Mater. Sci.*, **1996**, *31*, 3743.
- [4] WANG Hao, SHEN Ming-Rong, NING Zhao-Yuan, YE Chao, ZHU He-Sun *J. Mater. Res.*, **1997**, *12*(11), 3102.
- [5] WANG Hao, SHEN Ming-Rong, NING Zhao-Yuan, YE Chao, CAO Chuan-Bao, DANG Hai-Yan, ZHU He-Sun *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *69*(8), 1074.
- [6] Kwiatek S. E., Desal V. *J. Mater. Sci.*, **1997**, *32*, 3123.
- [7] CAI Kai, GUO Dong, HUANG Yong, ZHU He-Sun *Surf. Coat. Technol.*, **2000**, *130*, 266.
- [8] Laimer J., Matsumoto S. *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*, **1996**, *14*, 179.
- [9] Guo Dong, Cai Kai, Li Long-Tu, Zhu He-Sun *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *325*, 499.
- [10] JIU Jin-Ting(酒金婷), FU Qiang(付 强), WANG Hao(汪 浩), ZHU He-Sun(朱鹤孙) *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2002**, *17*, 571.
- [11] Tuinstra F., Koenig J. L. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*(3), 1126.
- [12] Shroder R. E., Nemanich R. J., Glass J. T. *Phys. Rev. B*, **1990**, *41*(6), 3738.
- [13] Knight D. S., White W. B. *J. Mater. Res.*, **1989**, *4*(2), 385.
- [14] Nemanich R. J., Glass J. T., Lncovsk G., Shroder R. E. *J. Vac. Sci. Tech. A*, **1988**, *6*, 1183.
- [15] Suwa T., Jikei M., Kakimoto M., Imai Y., Tanaka A., Yoneda K. *Thin Solid Films*, **1996**, *273*, 258.
- [16] Ponizil P., Ohlidal I., Janca J. *Thin Solid Films*, **1990**, *190*, 65.
- [17] Ando S., Shinohara M., Takayama K. *Vaccum*, **1998**, *49*,

113.

Diamond Related. Mater., **1998**, *7*, 845.

[18] Chakrabarti K., Chakrabarti R., Chattopadhyay K. K.

Investigation on the Preparation of Carbon Films from Methanol Solutions by Pulsed Arc Discharge

MA Zhi-Bin* WAN Jun ZHANG Wen-Wen WANG Jian-Hua WANG Sheng-Gao

(Department of Material Science and Technology, Wuhan Institute of Chemical Technology,

Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430073)

Carbon films containing diamond have been prepared from methanol solution by pulsed arc discharge at atmospheric pressure. The effects of methanol concentration and discharge voltage on the morphology and the quality of the films have been investigated using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. The films are composed of grains or clusters with different size and shape under different discharge voltage and methanol concentration. Raman analysis shows that the film is mainly composed of disorder graphite and amorphous carbon when the discharge voltage is less than 2kV. Increasing the discharge voltage is helpful for the formation of diamond. Under higher discharge voltage, decreasing the methanol concentration may improve the content of diamond in the deposited films. IR spectra indicate that organic compounds may be incorporated in the films.

Keywords: pulsed arc discharge methanol solution carbon film diamond