不同方法制备的类金刚石薄膜的 XPS 和 Raman 光谱的研究

杨发展1, 王世庆1, 2, 沈丽如1*, 陈庆川1

核工业西南物理研究院,四川成都 610041
成都理工大学工程技术学院,四川 乐山 614000

摘 要 分别利用金属脉冲磁过滤真空阴极弧沉积法(FCVA)、直流磁控溅射法(SP)和脉冲辉光放电等离 子体化学气相沉积法(PECVD)在硅片上沉积类金刚石膜层。并利用激光拉曼光谱法(Raman spectroscopy) 和 X 射线光电子能谱法(XPS) 对类金刚石膜层进行研究。通过研究分析发现,不同方法制备的类金刚石膜 层的 G 峰位、D 峰位、T 峰位、半高宽、I(D)/I(G)值、I(T)/I(G)值和 sp^3 键含量各不相同。其中,金属脉 冲磁过滤真空阴极弧沉积法制备的类金刚石膜层的 G 峰位波数最大、I(D)/I(G)和半高宽最小、I(T)/I(G)最大、 sp^3 键含量最高;直流磁控溅射法制备的类金刚石膜层的 G 峰位波数、I(D)/I(G)和半高宽最小、I(T)/I(G)最大、 sp^3 键含量最高;直流磁控溅射法制备的类金刚石膜层的 G 峰位波数、I(D)/I(G)、I(T)/I(G)和 sp^3 键含量处于三者之间,G 峰的半高宽是最大的;脉冲辉光放电等离子体化学气相沉积法制备的类金刚石膜 层的 G 峰位波数 sp^3 键含量最小、I(D)/I(G)最大、I(T)/I(G)最小。

关键词 类金刚石;制备方法;拉曼光谱;X射线光电子能谱 中图分类号:TG175 文献标识码:A DOI: 10 3964/; issn 1000 0593(2011) 07 1800 04

引 言

自 20 世纪 70 年代,由德国的 SOL Aisenberg 和 Chabot^[1]用离子束沉积法在室温下将单一价态的碳离子沉积 到基体上制得了 DLC 膜后,国内外就逐渐开始对类金刚石 膜层进行相关的研究。并开发出了多种类金刚石膜层工艺技 术。DLC 膜时一种含有大量的 sp³ 键的亚稳态非晶碳薄 膜^[2],碳原子间主要以 sp³和 sp²杂化键结合,sp¹键含量较 少。它具有和金刚石几乎一样的性质,如高硬度、耐磨损、 低摩擦系数、化学惰性、高弹性模量、电绝缘性、生物相容 性和光学特性等^[3:5]。因此被广泛地应用到机械、化工、电 子、声学、光学和生物医学等领域^[6,7]。随着研究的进展, DLC 膜的制备工艺也有很多种,但常见的有离子束辅助沉积 法^[8]、射频法^[9]、磁控溅射法^[10]、真空阴极弧沉积法^[1]以及 辉光放电等离子体增强化学气相沉积法^[12]等。根据工艺的 不同,所制备的 DLC 的种类也不尽相同。

对于 DLC 膜 sp^3 与 sp^2 键的含量比直接影响着膜层的 性能。膜层中的两种碳原子的比例与制备技术和工艺密切相 关。如何定性或定量的分析碳膜中的 sp^3 C 和 sp^2 C 的比例也 就成了重要的问题。现在主要的检测手段有:核磁共振 法^[13]、电子能量损失谱法^[14]、XPS^[15]、Raman spectroscor py^[16]、红外光谱法和椭偏光谱法等。一般核磁共振法一般需 要样品较大;电子能量损失谱要求薄膜从基体上剥离下来, 对样品具有破坏性,而且解谱比较麻烦和困难;椭偏光谱法 又缺少非晶碳的光学常数谱数据。因此,多采用 Raman spectroscopy和 XPS 法分析碳膜中的 sp ³C 和 sp²C 的含量。

以往的研究中,多是对单一的制备方法进行研究,且也 很少进行 Raman spectroscopy 和 XPS 同时分析。我们利用 FCVA, SP 和 PECVD 法在硅片上沉积制备类金刚石膜,并 利用 Raman Spectroscopy 和 XPS 法对碳膜进行分析。

1 实 验

本研究分别采用我院自行研制的 FCVA 装置、SP 装置 和等离子体渗注镀装置。金属脉冲磁过滤真空阴极弧沉积沉 积设备采用规格为 ϕ 50 mm × 50 mm × ϕ 70 mm, 纯度为 99 99% 的圆台形石墨作为阴极靶。实验中,先将本底真空 抽至 10⁻³ Pa, 然后通入 Ar,调节压强为4.3×10⁻² Pa,再调 解不同偏压值沉积 4 h。直流磁控溅射沉积膜层时,采用规 格为 ϕ 12 mm×2 mm,纯度为 99.99% 的圆片作为阴极溅射 靶材。实验中,先将本底真空抽至 10⁻³ Pa,通入 Ar,在压强

e mail: development11111@163 com

收稿日期: 2010 10-27, 修订日期: 2011-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(10775046)资助

作者简介:杨发展,1982年生,核工业西南物理研究院研究生

为 5 0×10^{-1} Pa 下沉积 2 h。脉冲辉光放电等离子体化学气相沉积法中,分别通入乙炔 (C_2H_2) 、氩气(Ar)和氢气 (H_2) ,比例为 1:1:4,在压强为 12 Pa 下沉积 90 min。

实验基体采用大小为 40 mm× 20 mm× 0.43 mm 的长方 体抛光硅片。沉积前,分别置于丙酮和酒精中超声清洗 15 min,然后用去离子水进行清洗,烘干后放入真空室。利用 XSAM 800(Kratos, Al Kα 单一激励源) X 射线光电子能谱仪





分析 DLC 膜层的 C(1s) 能谱,测量光斑直径为 4 mm,深度 小于 10 nm。利用 Labram HR800 激光拉曼光谱仪测试 DLC 膜层的拉曼光谱,激发波长采用 325 nm 的紫外光,聚焦测 量光斑直径为 1¹¹m。

2 结果与讨论

2.1 XPS分析

拉曼光谱对类金刚石膜层的定量分析是不可靠的。因 此,通常采用 XPS 法获得膜层 sp 3C 含量。XPS 是通过确定 光电子发射时所处内层(芯态)能级的结合能来辨识样品中的 元素构成的。当原子相互靠近形成分子或晶体时,外层原子 轨道交叠形成能带、而内层原子轨道很少交叠、甚至不发生 交叠, 故来自内层的 X 射线光电子能谱具有表征元素电子结 合能的特征。每种元素都有它特定的芯层电子结合能。在能 谱中, 表征样品的这些结合能的一系列光电子谱峰即为元素 的特征峰。对于 DLC 膜来说, sp³C 的含量是 通过 XPS 得到 的 C(1s) 光谱, 进行 Shirley 方法扣除背景峰, 再对金刚石特 征峰(285 2 eV)和石墨特征峰(284 4 eV)进行 Gaussiam Lorent zian 拟合, 然后利用拟合分别得到的特征峰的面积 S_1 和 S_2 , 则 η $(sp^3) = S_1 / (S_1 + S_2)$, 其中 η (sp^3) 表示 sp^3 C 的 含量。图 1(a) --(c) 分别为 FCVA, SP 和 PECVD 方法沉积 的 DLC 膜层的 XPS 测试得到的 C(1s) 光谱。分别对 C(1s) 光 谱进行分峰拟合计算后得到: FCVA 方法制得的 DLC 膜层 的 $\Pi(sp^3)$ 为 69 13%, SP 方法制得的 DLC 膜层的 $\Pi(sp^3)$ 为 65 45%, PECVD 方法制得的 DLC 膜层的 $\eta(sp^3)$ 为 61.12%。具体描述如表1所示。

	able 1	l Fitting	results	of	XPS	spectr
--	--------	-----------	---------	----	-----	--------

Methods	<i>sp</i> ³ C peak	sp ² C peak	Ŋ(sp ³) / %
FCVA	285 628	284 628	69 13
SP	285 420	284 620	65 45
PECVD	285 410	284 610	61.12

22 Raman 光谱分析

Raman 光谱可对碳原子结合状态进行分析, 是研究金刚 石、石墨、DLC 膜等碳类材料近表面化学结构的最有效、最 直接的工具, 而且对表面几乎是没有损伤的。由于碳材料对 光的吸收系数很大, 激光只能穿透几十纳米的厚度, 所以 Raman 光谱给出的是碳材料的近表面的结构信息。

常用拉曼光谱的波长在 488~ 514 nm 范围内, 但是多波 长拉曼光谱研究却是越来越被关注。特别是紫外波长拉曼光 谱下的 *G* 峰色散、*G* 峰的半高宽都能简单而直接的表征 DLC 的相关特征。*T* 峰^{17]}的出现,也提供了一个很好的解决 C 材 料非唯一性的另一种方法。

图 2 为三种不同方法下制备的 DLC 膜层在波长为 325 nm 紫外激光激发下的拉曼光谱。金刚石 Raman 光谱仅在 1 332 cm⁻¹处有一尖锐的特征峰,它是由 sp^3 键原子震动引 起的;单晶石墨在1 560 cm⁻¹附近有一特征峰,称为G峰; 无序石墨在1 360 cm⁻¹处的特征峰被称为D峰;最初的紫外

◎ 1994-2011 chenta Academic Journal Electronic Publishing House, All Electronic Publishing House,

按照惯例称为 T 峰。通过图 2 可以发现, 三条 Raman 光谱均 呈现出典型的不对称倾斜散射峰, 通常被认为是 DLC 膜的 特征峰型。在 1 580 cm⁻¹附近有 G 峰的特征峰谱线; 在1 400 cm⁻¹附近出现了 D 峰的特征峰; 在 1 060 cm⁻¹附近有 T 峰 的特征峰出现。



图 3 为 G 峰、D 峰和 T 峰的峰位位置图。由图可知, FCVA 方法所制备 DLC 膜层的 G 峰峰位在 1 599 cm⁻¹处, D 峰峰位在1389 cm⁻¹处, T 峰峰位在1052 cm⁻¹处; SP 方法 制备的 DLC 膜层的 G 峰峰 位在 1 589 cm^{-1} 处, D 峰峰 位在 1 401 cm⁻¹处, T 峰峰位在 1 062 cm⁻¹处; PECVD 方法制备 DLC 膜层的 G 峰峰位在 1 587 cm⁻¹ 处, D 峰峰位在 1 412 cm⁻¹处, T 峰峰位在1075 cm⁻¹处。根据图3可以得出, FC-VA 方法所制备 DLC 膜层的 G 峰向高波数移动最大, SP 方 法次之, PECVD 方法最小。但无论哪种方法制备的 DLC 膜 层, G 峰峰位都出现了不同程度的向高波数偏移移动的现 象。根据Ferrari & Robertson 对 DLC 膜的研究发现, G 峰的 位置随着从红外到紫外的激发波长降低而增加。且定义 G 峰 位的变化速率作为激发波长的函数为 G 峰色散。此色散会随 着无序度的增加而增加。在石墨、纳米多晶石墨或玻璃碳中 G 峰不发生色散。G 峰仅在更无序的碳材料中具有色散,此 色散与无序度成正比。而且, G 峰的色散还和 sp^2 键的团簇 有关。一般在紫外 R aman 光谱下, 团簇的出现导致 G 峰色散 减小。对于 D 峰, 也出现了不同程度的向高波数移动的现 象。而 T 峰出现在 1.060 cm^{-1} 附近, 波数移动较小。 图 4.5G峰的半高宽(GFWHM)、D峰和G峰的积分强度比I(D)/I(G) 以及 T 峰和 G 峰的积分强度比 I(T)/I(G)。由图 可知, FCVA 方法得到的 DLC 膜层的 G-FWHM 和 I(D)/I(G)都 较小, 而 I(T)/I(G) 值最大。其 I(D)/I(G) 为 0 43, G FWHM为 111.1 cm⁻¹, *I*(*T*)/*I*(*G*)为0 61。SP 方法得到的 DLC 膜层的 GFWHM、I(D)/I(G)和 I(T)/I(G)为分别为 140.8 cm⁻¹, 0 76 和 0 32。PECVD 方法得到的 DLC 膜层的 GFWHM、I(D)/I(G)和I(T)/I(G)分别为 116 9 cm⁻¹, 0.86 和 0.25。一般认为, DLC 膜的 sp 3 键的含量随着 I(D)/ I(G)的减小而增加。由此可以判断、FCVA/P(sp)

 (sp^3)]> PECV D[$\Pi(sp^3)$],这和 XPS 所分析的数据是完全 符合的。然而,对于 T 峰, I(T)/I(G)越大,说明膜层所含 的 C—Csp³ 键的含量越多。由此可以看出,对于 FCVA 方法 制备的膜层和其他两种方法制备的膜层相比,I(T)/I(G)最 大,由此可以判定该膜层所含的 C—Csp³ 键最多。其次依次 为 SP 和 PECVD 沉积所得的 DLC 膜层。由于 sp² 成分团簇 的出现,导致 I(T)/I(G)很难精确的确定。但 I(T)/I(G)的 比值仍是定性研究 DLC 膜的一种有效方式,它提供了解决 非唯一性的另一种方法。对于 G FWHM 的趋势,FCVA 方 法制备的膜层的 G-FWHM 最小,PECVD 方法沉积的膜层 次之,最大的为 SP 方法沉积的膜层。因为G-FWHM 总是随 着无序度的增加而减小的。G FWHM 的绝对数值随着激发 能量的增加而下降。



Fig 3 Dispersion of G peak, D peak and T peak of DLC films by various deposition technique



Fig 4 Dependence of G FWHM and intensity ratio I(D)/I(G) and I(T)/I(G) of DLC films by various deposition technique

3 结 论

(1)利用 X PS 和 Raman 方法分别对金属脉冲磁过滤真 空阴极弧沉积法、直流磁控溅射法和脉冲辉光放电等离子体 化学气相沉积法在硅片上沉积制备的类金刚石膜进行了表征 s分析•House. All rights reserved. http://www.cnki.net (T)/I(G)值最大。

高波数偏移的现象, FCVA 制备的膜层的 G 峰位位移最大,

而 D 峰位位移最小; DLC 膜的 sp^3 键的含量随着 I(D)/I(G)

的减小而增加, FCVA 法制备膜层的 I(D)/I(G) 最小, 而 I

(2) XPS 分析定量地得出了不同方法下所制备的 DLC 膜层的 *sp*³ 含量,其中以 FCVA 制备的膜层的 *sp*³ 含量最大,为 69 13%, SP 次之,PECVD 最小。

(3) Raman 光谱法定性的对不同方法下所制备的 DLC 膜 层进行了分析。通过分析得知,峰位都出现了不同程度的向

References

- [1] Aisenberg S, Chabot R J. Appl. Phys., 1971, 42(7): 2953.
- [2] Carapeto A P, Serro A P, Nunes B M F, et al. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 3451.
- [3] Huang Tsuihsien, Guo Jiauei, Kao Chiatze. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 1917.
- [4] Nutthanun Moolsradoo, Shuichi Watanabe. Diamond and Related Materials, 2010, 19: 525.
- [5] Akihito Suzuki, Yusuke Aiyama, Maiko Tokoro, et al. Wear, 2010, 269: 118.
- [6] Marciano F R, Lim & Oliveira D A, Da Silva N S, et al. Surface and Coating S Technology, 2010, 204: 2986.
- [7] Ferrari A C. Surf Coatings Techn, 2004, 180-181: 190.
- [8] Hironari Okada, Yoshihiko Uematsu, Keiro Tokaji. Procedia Engineering, 2010, 2: 283.
- [9] Smietana M, Bock W J, Szmidt J. Diamond and Related Materials, 2010, 19: 1461.
- [10] Puchi Cabrera E S, Staia M H, Ochoa Pérez E A, et al. Materials Science and Engineering, 2010, 527: 498.
- [11] Wang Guigen, Zhang Huayu, Zhou Hongfei, et al. Applied Surface Science, 2010, 256: 3024.
- [12] Gerke L, Stella J, Schauer J C, et al. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 3418.
- [13] Jelínek M, Smetana K, Kocourek T. Materials Science and Engineering, 2010, 169: 89.
- [14] Silva S R P, Stolojan V. Thin Solid Films, 2005, 488: 283.
- [15] Jackson Stuart T, Nuzzo Ralph G. Appl. Sur. Sci., 1995, 90: 195.
- [16] Ferrari A C, Robertson J. Phys. Rev. B, 2001, 64: 075414.
- [17] Ferrari A C Robertson. J. Phys. Rev. B, 2001, 63: R121405.

XPS and Raman Studies of Diamond Like Carbon Films Prepared by Various Deposition Techniques

YANG Far zhan1, WANG Shi qing1, 2, SHEN Lir ru1*, CHEN Qing chuan1

1. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China

2. The Engineering and Technical College, Chengdu University of Technology, Leshan 614000, China

Abstract Diamond like carbon(DLC) films were deposited on a silicon chip substrate by a metal pulsed magnetic filtered cathodic vacuum arc deposition technique, a direct current magnet ron sputtering technique and a pulsed glow discharge plasma enhanced chemical vapor deposition technique. And the characteristics of DLC films were investigated using laser Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The spectra of diamond like carbon were collected using Raman spectrometers with 325 nm flters. It was found that DLC films prepared by various deposition technique have different G peak, D peak, T-peak, the full width at half maximum(FWHM) of G peak, D peak and T-peak, the intensity ratio I(D)/I(G) and I(T)/I(G) and the sp^3 corr tent. Among them, the films grown by metal pulsed magnetic filtered cathodic vacuum arc deposition technique have the largest G peak wave number and the intensity ratio I(T)/I(G), the minimum of the intensity ratio I(D)/I(G), G-FWHM and the maximum sp^3 content; those grown by the direct current magnetron sputtering technique have the largest G-peak wave number, the intensity ratio I(D)/I(G) and I(T)/I(G) and sp^3 content, however, they have the largest G-FWHM, while those grown by the pulsed glow discharge plasma enhanced chemical vapor deposition technique have the minimum G peak wave number and the intensity ratio I(T)/I(G) and sp^3 content, and the maximum intensity ratio I(D)/I(G).

Keywords DLC; Deposition technique; Raman Spectroscopy; XPS

* Corresponding author

(Received Oct. 27, 2010; accepted Jan. 22, 2011)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net