用 XPS 和 XAES 分析电化学沉积的 DLC 膜

阎兴斌 徐 洮 王 博 杨生荣*
(中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

采用电化学沉积方法, 以甲醇溶剂作碳源, 直流电压作用下在单晶硅表面沉积得到碳薄膜。通过研究石墨、金刚石和样品薄膜的 XPS 和 XAES 谱图特征, 证明了此方法沉积得到的是 DLC 薄膜; 利用曲线拟合技术在 C_{1s} 电子能谱图中拟合出 sp^3 峰与 sp^2 峰, 并计算出样品薄膜中 sp^3 碳的相对含量为 55%; 研究石墨、金刚石和样品薄膜的一阶微分 XAES 谱图, 用线性插入法估算出样品薄膜中 sp^3 碳的相对含量为 60%。

关键词: 类金刚石碳膜 电化学沉积 XPS XAES
分类号: O612.4

0 引 言

类金刚石碳 (diamond-like carbon, DLC) 膜具有化学、电子、光学和力学等方面的优异性能, 如极高的硬度、极好的化学惰性、较低的摩擦系数、较高的阻抗、良好的热传导性和优良的光学透过性等, 因此可以广泛用于机械刀具、生物材料、磁记忆器件、半导体激光器、热敏电阻、X 光探测窗口等领域。

目前制备类金刚石碳膜一般用化学气相沉积法和物理气相沉积法, 如微波等离子体辅助沉积、磁控溅射沉积和脉冲激光沉积等。虽然这些方法都可以得到高质量的 DLC 膜, 但气相合成实验装置的复杂性和基底的高温又导致了这些方法具有一定的局限性。Namba[1]、汪浩等[2,3]用不同的有机溶剂作碳源在液相中沉积得到了 DLC 膜, 为从事 DLC 薄膜制备研究的科研人员提供了一条崭新的道路。与传统方法相比, 在液相中电化学沉积 DLC 膜具有很多优点: (1) 基底的温度低。这拓展了基底的选择范围, 使有些不能在高温稳定存在的聚合物材料也可以作基底; (2) 可以最大限度降低热应力, 提高膜的质量; (3) 膜的添加和膜的变更容易。因此, 在液相中沉积 DLC 膜的技术有着广阔的发展和应用前景。

俄歇电子能谱 (AES) 中, C KLL 俄歇谱可以用作表面碳的形式的指纹鉴别[4~6]。然而, 在进行 AES 分析时, 电子辐射经常会损坏样品表面[7]。相反, X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品没有损坏, 可以同时给出光电子能谱和俄歇电子能谱 (X-ray excited Auger electron spectra, XAES) 的信息, C KLL XAES 光谱非常适合用于鉴别不同种类的碳的同素异形体。

本文选择甲醇有机溶剂为碳源, 单晶硅片作基底, 采用直流电压, 电化学沉积 DLC 薄膜; 用电子能谱 (XPS 和 XAES) 分析样品薄膜的结构特征并估算 sp^3 碳和 sp^2 碳的比值。金刚石粉(100% sp^3)和高纯石墨(100% sp^2)在 XPS 和 XAES 中分别作为参比样品进行分析。

1 实验部分

在本试验中, 碳源物质为色谱纯的甲醇有机溶剂, 阳极为石墨电极, 阴极上装有电阻率为 4 ~ 7Ω · cm 的单晶硅片作为基底, 面积为 400mm²。沉积前硅片用 5% HF 清洗, 然后分别用乙醇、丙酮超声洗涤 5min。正负电极距离 10mm。直流电源电压 1600V, 沉积温度 50℃, 沉积时间 10h。

用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪表征样品薄膜。采用 Al $K\alpha$($h\nu$ = 1486.6eV)激发源, 工作时真空室压强保持在 ~ 10^{-6}Pa。采集 XPS 谱图时选择的通能是 29.35eV, 步长为 0.125eV, 采集XAES

收稿日期:2002-11-20。收修改稿日期:2003-03-31。
国家自然科学基金资助项目(No. 50172052, 50175105)和中科院百人计划资助项目。
* 通讯联系人。E-mail: sryang@lsl.ac.cn
第一作者:阎兴斌, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 固体纳米薄膜材料。

谱图时选择的通能是58.70eV，步长为0.25eV。金刚石粉、高纯石墨和样品薄膜表面用真空蒸镀的方法镀一层1nm左右的Au膜，用Au(84.00eV)定标，校正荷电效应造成的误差。

2 结果与讨论

2.1 XPS分析

图1是电化学法制备的薄膜样品的XPS全图，薄膜除了C、O和Au的信号外，没有其他元素信号，可见样品薄膜主要是由碳原子和部分氧原子组成，O_{1s}峰的出现估计是由于物理吸附在样品表面的氧所造成的，结合能范围在960～1030eV的峰是碳的KLL俄歇转移峰。

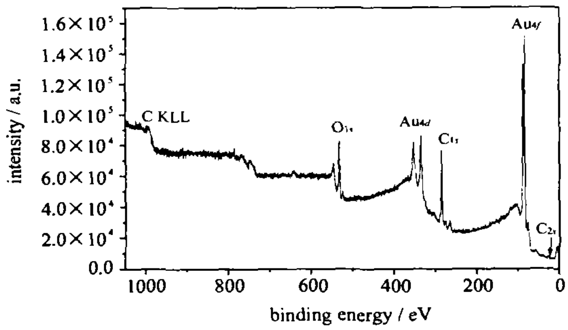

图1 电化学法制备的薄膜样品的XPS全图

Fig. 1 XPS spectrum of the sample film prepared by electrochemical deposition

图2(a)～(c)显示的是金刚石粉、高纯石墨和样品薄膜的XPS谱图中的C_{1s}主峰。由(a)可见，金刚石的C_{1s}主峰位于285.6eV，半峰宽(FWHM)大约为1.45eV；由(b)可见，高纯石墨的C_{1s}主峰位于284.4eV，半峰宽大约为1.35eV。金刚石和石墨C_{1s}主峰之间的电子结合能差值是1.2eV。金刚石C_{1s}主峰相对于石墨的位移是其电荷效应和化学位移的综合结果，造成这种化学位移的根本原因是金刚石和石墨中碳原子化学环境的不同[8]。由(c)可见，样品薄膜的C_{1s}主峰位于285.1eV，半峰宽大约为1.65eV，分别大于金刚石和石墨的半峰宽，这些都与文献[9]报道的基本一致。

图3给出了样品薄膜的C_{1s}精细谱，并根据谱峰的形状特征将其拟合成3个不同的峰（见图3a)：结合能在285.1eV的强峰归属于样品薄膜中的C-C键；高结合能带的287.1eV的峰归属于C-O键，而288.9eV的峰与C＝O或O-C＝O有关[10,11]。为了深

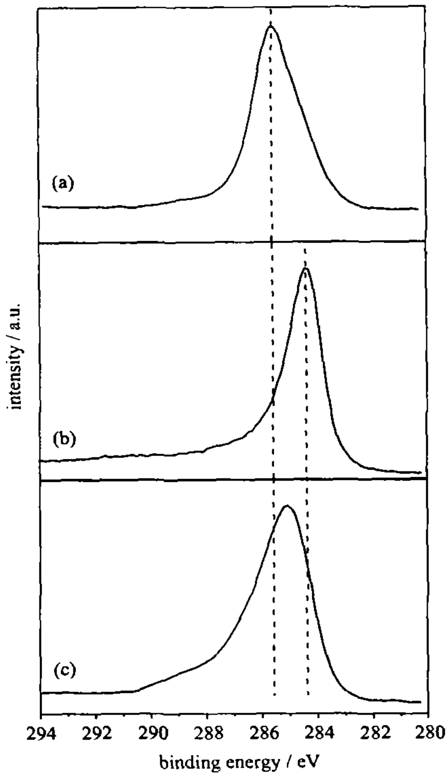

图2 金刚石、石墨和样品薄膜的C_{1s}电子能谱

Fig. 2 C_{1s} XPS spectra for (a) diamond powder, (b) graphite and (c) the sample film

入研究薄膜中碳原子的杂化方式，利用"曲线拟合技术"(curve-fitting technique)[12]将C-C键结合能的强峰进一步高斯拟合成两个峰(sp^3峰和sp^2峰)，通过峰面积比来估算sp^3和sp^2的比值。利用曲线拟合技术时必须遵循两个依据[9]：(1)纯金刚石和纯石墨的FWHM(1.45eV，1.35eV)分别对应于拟合出的sp^3峰和sp^2峰的FWHM，即在拟合过程中他们的大小不变；(2)在拟合过程中sp^3峰与sp^2峰之间的电子结合能差保持不变。Cuomo[13]研究认为sp^3峰与sp^2峰之间的能量差是0.5eV。图3b给出了C-C强峰拟合为sp^3峰与sp^2峰的结果，可以看出sp^3峰与sp^2峰的叠加（虚线表示）与原始图谱非常吻合，这也就说明sp^3峰与sp^2峰的强弱和位置基本与真实实验结果相符合。通过比较sp^3峰与sp^2峰面积的大小，我们得出样品薄膜中碳的sp^3和sp^2的比值为1.22。假定薄膜中的碳原子只以sp^3和sp^2两种杂化形式存在，我们可以估算出薄膜中sp^3杂化碳的相对含量为55%。

图4为薄膜O_{1s}的精细谱，由图可见，O_{1s}的主

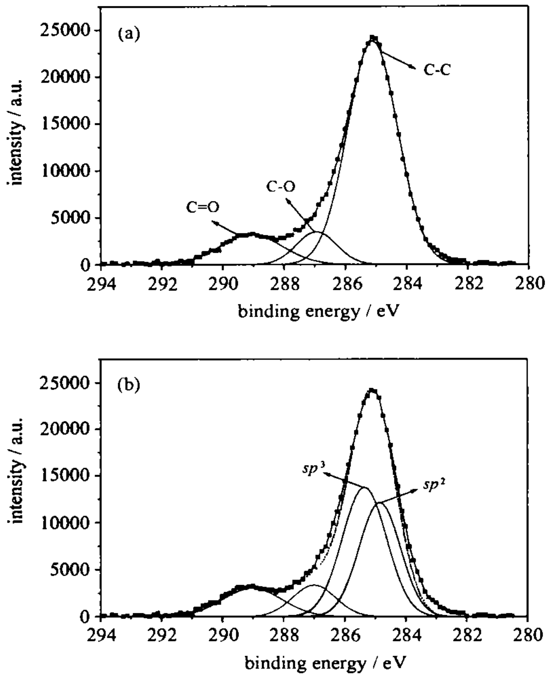

图 3　样品薄膜的 C_{1s} 电子结合能谱

Fig. 3　C_{1s} XPS spectra of the sample film

The fitted curves: C-C peak (sp^3 and sp^2 peak), C-O peak and C = O peak (solid line); C-C + C-O + C = O overlaid peak (dotted line); the measured C_{1s} peak (solid square).

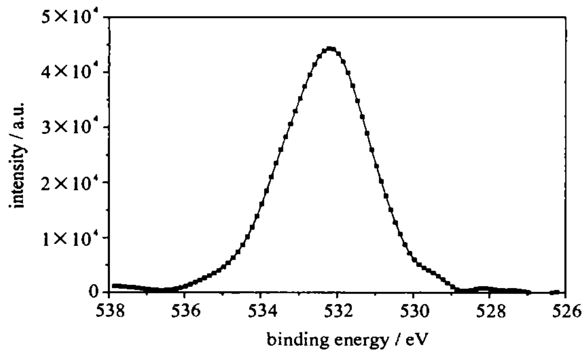

图 4　样品薄膜的 O_{1s} 电子结合能谱

Fig. 4　O_{1s} XPS spectra of the sample film

峰位于 532. 1eV, 而且峰型基本上是对称的, 这与文献[14]报道的 CVD 合成的金刚石碳膜表面吸附氧的结合能位置 (≈532eV) 基本一致。薄膜表面有氧存在, 可能是因为电化学沉积是在大气环境下进行, 空气中的氧物理吸附在沉积的薄膜表面, 而且甲醇溶剂分子中的氧也可能吸附在沉积薄膜的表面。

2. 2　XAES 分析

对样品薄膜中碳元素的存在形式更深入的研究是通过 XAES 来实现的。图 5 是石墨、金刚石和样品薄膜 C KLL 的 N(E)-XAES 谱图。由图可以看出, 石墨碳的主峰位置在 268eV, 金刚石碳的主峰位置在 262eV, 样品薄膜碳的主峰位置也在 262eV, 这些得到的信息完全和文献吻合[15], 由此就可以判断: 电化学沉积得到的薄膜具有金刚石的结构特征。

图 6 是 C KLL 的一阶微分 dN/dE XAES 谱图。从图中我们发现, 样品薄膜的微分最大值位于 255eV, 这是典型的无定形碳膜和含氢碳膜的位置[16,17]。240eV 位置的峰一般认为是能量损失峰[15], 247eV 位置的较弱峰是因为碳膜表面有氧存在[16]。

从图 6 中还可以看出, 石墨从最大正向迁移到最小负向迁移的能量位移 (D) 是 20eV, 金刚石从最

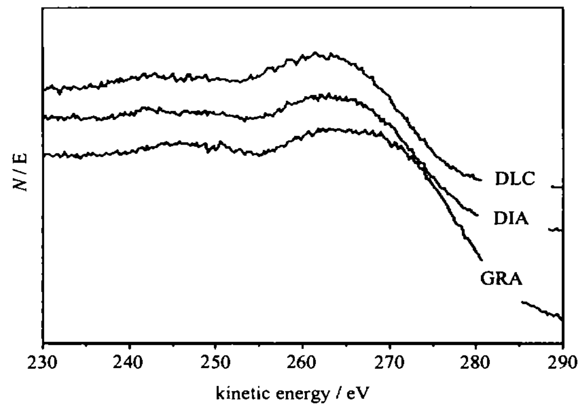

图 5　高纯石墨、金刚石粉和 DLC 薄膜的 C KLL N(E) XAES 谱

Fig. 5　C KLL N(E) XAES spectra for graphite(GRA), diamond powder(DIA) and the sample DLC film

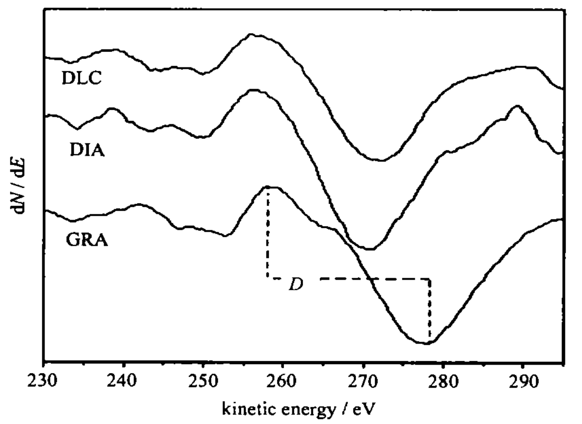

图 6　高纯石墨、金刚石粉和 DLC 薄膜的 C KLL- 阶微分 dN/dE XAES 谱

Fig. 6　C KLL first-derivative dN/dE XAES spectra for graphite (GRA), diamond powder(DIA) and the sample DLC film

大正向迁移到最小负向迁移的能量位移是 14.5eV，这非常接近文献报道的数值[16] (graphite: 22.5eV, diamond: 14.2eV)，样品薄膜从最大正向迁移到最小负向迁移的能量位移是 16.7eV。图 7 是通过在金刚石和石墨的 D 值之间线性插入样品薄膜 D 值的方法[15]估算出样品薄膜中 sp^3 碳的相对含量为 60%，sp^3 和 sp^2 的比值为 1.50。

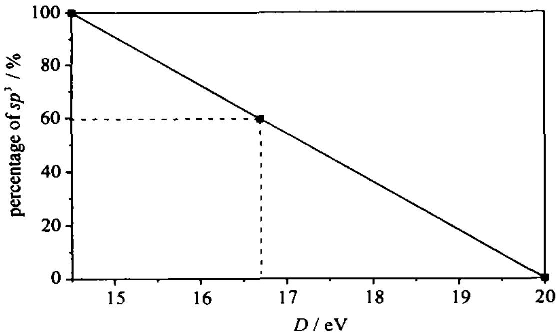

图 7 在 XAES 谱中线性插入 D 值估算 DLC 薄膜中 sp^3 的相对含量

Fig. 7 Percentage of sp^3 of the sample DLC film by linear interpolation of D in XAES spectra

由实验结果可知，利用“曲线拟合技术”和线性插入 D 值的方法得到的 sp^3 和 sp^2 的比值并不相同。Leung T. Y. 等[10]研究认为：俄歇光谱分析时，由于二次电子的发散效应，导致基底可能会影响薄膜碳原子真实的动能，进而影响一阶微分 XAES 谱图的峰形，造成与 XPS 结果的误差。同时，用 XPS 和 XAES 来分析薄膜中 sp^3 和 sp^2 杂化碳比值的方法只能是半定量的，如果要得到精确结果，需要利用电子能量损失谱(EELS)来进行分析。

3 结 论

(1) 样品薄膜的 XPS 分析结果表明薄膜的组成元素是 C 和 O。C_{1s} 主峰位置在 285.1eV，半峰宽大约为 1.65eV，具有 DLC 膜的电子结合能谱特征，O 峰的存在主要是由于薄膜表面吸附氧造成的。通过相称曲线技术可以在薄膜 C_{1s} 谱图中拟合出 sp^3 峰与 sp^2 峰并计算出薄膜中 sp^3 碳的相对含量为 55%。

(2) XAES 分析为研究表面碳的形式提供了良好的指纹。电化学沉积法制备的薄膜通过用 XAES 分析证明具有类金刚石薄膜的特征，是典型的 DLC 薄膜。通过分析 DLC 薄膜一阶微分的 XAES 谱图，在金刚石和石墨的 D 值之间采用线性插入样品薄膜 D 值的方法可以估算出薄膜中 sp^3 碳的相对含量为 60%。

参 考 文 献

[1] Namba Y. J. *Vac Sci Technol A*, **1992**, **10**, 3368.

[2] WANG Hao, SHEN Ming-Rong, NING Zhao-Yuan et al *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **69**, 1074.

[3] WANG Hao, SHEN Ming-Rong, NING Zhao-Yuan et al *The Solid Films*, **1997**, **293**, 87.

[4] Hass T. W., Grant J. T., Dooley G. J. *J. Appl. Phys.*, **1972**, **42**, 1853.

[5] Lurie P. G., J. M. Wilson J. M. *Surf. Sci.*, **1977**, **65**, 476.

[6] Green A. K., V. Rehn V. J. *Vacuum Sci. Technol.*, **1983**, **A1**, 1877.

[7] Czanderna A. W. *Methods of Surface Analysis*, Elsevier: New York, **1975**, p33.

[8] Briggs D., Riviere J. C. *In Practical Surface Analysis*, *Vol.* 1, Briggs D., Seah M. P. Ed., Wiley: Great Britain, **1990**, ch. 3.

[9] Leung T. Y., Man W. F., Lim P. K. et al *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1999**, **254**, 156.

[10] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. *Handbook of X-ray Photoeletron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, **1992**, p225.

[11] Arezzo F., Severini E., Zhu W. *J. Appl. Phys.*, **1994**, **75**, 5375.

[12] Diaz J., Paolicelli G., Ferrer S. et al *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**, 8064.

[13] Cuomo J. J., Doyle J. P., Bruley J. et al *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, **58**, 466.

[14] Benndorf C., Hadenfeldt S., Luithardt W. et al *Diamond and Related Maaterials*, **1996**, **5**, 784.

[15] Mizokawa Y., Miyasato T., Nakamura S. et al *Surf. Sci.*, **1987**, **182**, 431.

[16] Lascovich J. C., Giorgi R., Scaglione S. *Appl. Surf. Sci.*, **1991**, **47**, 17.

[17] Ohmura K., Kijima M., H. Shirakawa H. *Synth. Met.*, **1997**, **84**, 417.

By XPS and XAES Study Diamond-like Carbon Films from Electrochemical Deposition

YAN Xing-Bin　XU Tao　WANG Bo　YANG Sheng-Rong*

(*State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou* 730000)

The carbon film was deposited on silicon substrates by the electrolysis of methanol. XPS and XAES spectra show that the sample film is a diamond-like carbon (DLC) film. A curve-fitting technique was applied to separate C_{1s} peak in the XPS spectra of the sample film into sp^3 peak and sp^2 peak, for which the percentage of sp^3 is 55%. The first-derivative XAES spectra also show that the percentage of sp^3 is approximate to 60% by the means of linear interpolation of D.

Keyword:　**DLC film**　**electrochemical deposition**　**XPS**　**XAES**