

X 射线光电子能谱辅助 Raman 光谱分析类 金刚石碳膜的结构细节^{*}

李刘合[†] 张海泉 崔旭明 张彦华

(北京航空航天大学机械学院, 北京 100083)

夏立芳 马欣新 孙 跃

(哈尔滨工业大学材料学院, 哈尔滨 150001)

(2000 年 11 月 24 日收到, 2001 年 3 月 12 日收到修改稿)

分别采用具有和不具有弯曲弧磁过滤器的两种真空阴极弧离子镀方法, 在不同工艺参量下制备了类金刚石碳膜. 采用 Raman 光谱和 X 射线光电子能谱(XPS), 分析了不同工艺参量下的类金刚石碳膜的键结构. 通过对 Raman 光谱的 D 峰、 G 峰和 $C1s$ 电子结合能峰位、强度的对比, 详细讨论了沉积工艺参量对类金刚石碳膜结构的影响. 研究发现, 不同工艺下具有高强度 D 峰 Raman 光谱的类金刚石碳膜, 其 $C1s$ 电子结合能却分别位于 284.15、285.50 eV, 表明高度石墨化和高度金刚石化两种状态类金刚石碳膜, 都可以形成具有高强度 D 峰 Raman 光谱曲线.

关键词: 类金刚石碳膜, Raman 光谱, X 射线光电子能谱

PACC: 6855, 6115J, 6170T

1 引 言

由于类金刚石碳膜(diamond-like carbon films 缩写为 DLC 膜)具有类似金刚石的高硬度、化学稳定、高热传导率, 以及其特有的、比金刚石更好的极低真空摩擦系数等特性, 近年来, 关于它的研究越来越广泛. 类金刚石碳膜是一系列具 sp^2 、 sp^3 碳碳杂化键的非晶碳膜的总称, 对于它的键结构鉴定, 多种分析方法被采用. 在这些方法中, 常被使用的是 Raman 光谱, 因为它对键类型、团簇尺寸、膜内的应力等都具有良好的分辨能力^[1, 2]. 通常认为典型的 DLC 膜的 Raman 光谱结构表现为两个宽峰, 类似于对多晶石墨 Raman 光谱在高波数端 G 峰、 D 峰的称谓, 也分别被称为 G 峰(位于 1550 cm^{-1} 处)、 D 峰(位于 1350 cm^{-1} 处). 石墨的 G 峰是由石墨晶粒中 sp^2 对激光的 Raman 散射引起, D 峰是晶粒边界的无序碳键 Raman 散射产生的^[3]. 但是在对 DLC 膜 Raman 光谱的研究中, sp^3 、 sp^2 与 Raman 光谱的 D 、 G 峰的关系, 特别是 sp^3 杂化键与 D 峰的关系, 目前在理解上还很混乱. 有人认为 G 、 D 峰峰位的移动与 sp^3 杂

化键含量有关^[4-9]. 而 Robertson 等^[3]认为这可能不妥, 因为 G 峰的移动与键的激发振荡频率有关, 且在等离子体沉积的类金刚石碳膜中发现 G 峰移动位移为零, 而采用核磁共振(NMR)方法测试结果却表明有 20% 的 sp^3 杂化键. 另外有人认为 Raman 光谱中 D 、 G 峰的强度之比 I_D/I_G 与 DLC 膜中石墨畴尺寸有关^[3, 4], 且 I_D/I_G 已经被用来分析 DLC 膜的热稳定性和摩擦学行为^[8-12]. 一般认为 D 峰随着 DLC 膜升到 300°C 以上或者经过长时间摩擦之后强度会增大, 这是 sp^3 杂化键向 sp^2 杂化键转化以及失氢促进了石墨团簇长大结果^[10]. 但是直接沉积的 DLC 膜有时也会有一个明显突起的 D 峰, 此时 DLC 膜结构是否与被加热或长时间摩擦后的 DLC 膜结构类似? 换言之, 具有类似形状 Raman 光谱的 DLC 膜, 其键结构是否一定类似?

另外, 石墨 G 峰(1350 cm^{-1})引起的 Raman 散射强度是金刚石 Raman 散射峰(1332 cm^{-1})强度的 30—60 倍^[3, 13]. 而 1332 cm^{-1} 与 1350 cm^{-1} 峰位十分接近, 在 DLC 膜的 Raman 谱线中, sp^3 杂化键的 Raman 散射真的被完全淹没在 1350 cm^{-1} 之中了吗?

为了研究 DLC 膜 Raman 散射与其结构的具体

^{*} 国防预研究基金(批准号: 18.5.1)及国防科技预研跨行业基金(批准号: 00J18.4.1.1hk0136)资助的课题.

[†] E-mail: jiliuhe@263.net

关系,本文采用了另外一种化学键分析方法,X射线光电子能谱(XPS)作为对比,以得出上述问题的答案.XPS谱峰的峰位(电子结合能)可以给出组成物体的原子点阵中原子的化学态信息.峰位的移动反映原子的化学位移,而原子的化学位移与原子在点阵中的分布有关^[14,15],XPS同样是一种有效的键结构分析方法.

本文中采用真空阴极弧的方法制备DLC膜.用离化率极高的石墨电弧作为等离子体源.为了改变膜的结构,采用了不同的沉积工艺参量.在一些试样制备中,还采用了无辅助阳极弯曲弧磁过滤器.

2 实验方法

试样基片采用LY12铝合金.

试验采用的无辅助阳极90度弯曲弧磁过滤器,如图1所示.水冷阴极等离子体枪由直径为60 mm的高纯石墨阴极8,引弧电极11,引弧元件2构成.聚焦线圈3可以产生一个0—75 mT的磁场.弯曲弧线圈4产生一个最大为20 mT的弯曲磁场.主电源7可以负载0—300 A的电弧电流,弧压在30—50 V.空载电压为70 V.

去掉弯曲弧部分4和10,可以得到未经磁过滤的DLC膜,膜沉积设备细节见文献[16].

各种DLC膜的沉积参量列在表1中.气体流量

变化是保证沉积过程平稳.铝基片所加起始偏压为-300—-1000 V.由于在引弧后,电弧弧柱区为良导体,偏压会下降到一个很低的值.所以没有采用偏压作为主要的工艺参量,而是采用了对基片温度影响较大的偏流作为主要工艺参量.

为讨论方便,DLC膜试样根据不同的沉积工艺分别被命名为试样1[#]—7[#].在进行Raman光谱和XPS分析之前,已经对试样进行了扫描电子显微镜(SEM),俄歇电子能谱(AFM),纳米探头硬度,透射电子显微镜(TEM)等测试,试样硬度值在10—100 GPa之间,表现出类金刚石特性.详细情况可以见文献[17],这里不再赘述.

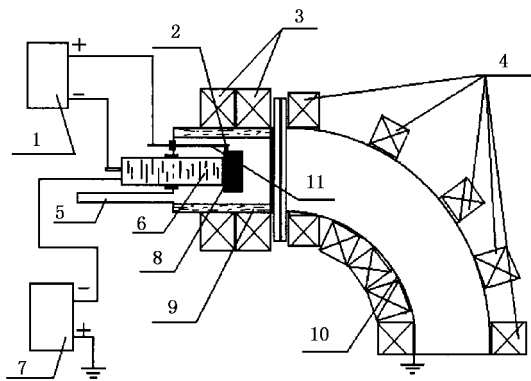


图1 真空阴极弧离子镀弯曲弧磁过滤器 1为引弧系统,2为引弧元件,3为聚焦线圈,4为弯曲弧线圈,5为观察窗,6为冷却水,7为主电源,8为阴极,9为水冷管,10为弯头,11为引弧电极

表1 类金刚石碳膜制备参量

试样编号	聚焦线圈 电流 <i>i</i> /A	弯曲弧线圈 电流 <i>i</i> /mA	电弧电 流 <i>i</i> /A	电弧电 压 <i>V</i> /V	气体及流量 (<i>K</i> cm ³ /min)	工作真空度 /Pa	偏流 <i>i</i> /mA	沉积时间 <i>t</i> /min
1 [#]	6/2	—	78	40—52	Ar:130	(3—4)×10 ⁻²	0	4
2 [#]	7/3	—	100	25—30	Ar:40	6×10 ⁻²	100	3
3 [#]	7/3	—	66	20—30	Ar:60	(6.4—7)×10 ⁻²	150	1
4 [#]	7/2.5	—	82	20—30	Ar:70 C ₂ H ₂ :40	7×10 ⁻²	1000	5
5 [#]	7/2.5	—	82	28—32	Ar:70	7×10 ⁻²	1000	10
6 [#]	5/2	220	50	30—32	Ar:40	8×10 ⁻²	150	20
7 [#]	5/2	220	50	30—32	Ar:126	5×10 ⁻²	600	20

采用SPEX 1403型Raman光谱仪进行Raman光谱测试.激光波长为488nm,光斑尺寸为2_μm,能量为30 mW.光谱测量范围在1100—2000 cm⁻¹,步长为2 cm⁻¹.

XPS光谱是在PHI5700型谱仪上进行,Mg靶的非单色K_α线(*hν*=1253.6 eV)为射线源.实验分辨

率(采样步长)为0.125 eV,分析器背底真空为3×10⁻¹⁰ Pa.分析区域直径为φ0.4 mm.根据我们的经验,在XPS测试前,过量的氩离子表面轰击清洗会使DLC膜表面的C1s结合能升高,所以在本实验中没有进行表面的氩离子清洗,而是通过试样在真空中腔体中较长时间保持将吸附气体解释.

3 结果与讨论

所得试样的 Raman 光谱如图 2 所示.已有多种方法和理论被用来分析 DLC 膜的 Raman 光谱曲线.一般认为 ,Raman 光谱曲线可以被分解为两个峰 :位于 1585 cm^{-1} 的 G 峰 ,对应于膜内的层片 sp^2 团簇结构 ,位于 1360 cm^{-1} 的 D 峰对应于无序石墨畴边界结构 ,但也有其他的分峰方法^[11,18,19]. Funada 等^[11]发现 ,聚合物经过离子轰击后的 Raman 光谱类似于类金刚石碳膜 ,提出采用 $1150,1360,1500$ 和 1585 cm^{-1} 四处进行高斯分峰 ,并认为另外的两个高斯峰 1150 和 1500 cm^{-1} 分别对应于有氢和无氢的 $\text{C}=\text{C}$.基于其他理由的四峰分峰法也常常被采用^[19].但是 ,在对 Raman 光谱的分峰过程中 ,另外的两个峰峰位的加入从数学上会导致拟合过程因为多个变量的引入而过于简单 ,且使得峰位在同一拟合度下可变.因此在本文中仍然只采用 G 和 D 两个峰来分析 DLC 膜的结构.

具有一个突起的、宽的 G 峰 ,位于 1560 cm^{-1} 左右 ,在 1370 cm^{-1} 附近有一个不太明显的伴峰 D .但采用 1000 mA 偏流的试样 ($4^\#$ 、 $5^\#$) 在 1384 cm^{-1} 处表现出一个高强度 D 峰. $4^\#$ 试样是在 Ar 氩气和 C_2H_2 的混合气体中沉积 , $5^\#$ 试样在纯氩气中沉积.图 2 中 $6^\#$ 和 $7^\#$ 试样的沉积中采用了弯曲弧磁过滤器 , 600 mA 偏流的 $7^\#$ 试样的 D 峰明显高于 150 mA 偏流试样 ($6^\#$) 的 D 峰.

从图 2 的 Raman 光谱曲线可以发现 ,试样 $6^\#$ 的谱线和试样 $1^\#$ 、 $2^\#$ 、 $3^\#$ 的峰位和强度都很相似.而试样 $7^\#$ 的光谱形状和试样 $4^\#$ 、 $5^\#$ 的形状也几乎一样 ,都具有很高的 D 峰.而且它们的 Raman 谱线的形状与经过加热^[10,20]、离子轰击^[11]、摩擦^[21]后的 DLC 膜的 Raman 光谱曲线非常相似.而在这些情况下 ,低波数处的高 D 峰都被认为是 sp^3 向 sp^2 转变以及析出氢引起的^[10].在 Liu 等^[21]对 DLC 膜的摩擦机理研究中 ,采用 TEM 分析证实了具有高 D 峰的 DLC 膜的磨屑呈现纳米晶的石墨结构.本实验中具有上述类似形状的 DLC 膜结构是同样的原因引起的吗? Raman 光谱形状类似的 DLC 膜 ,其结构也相同吗?

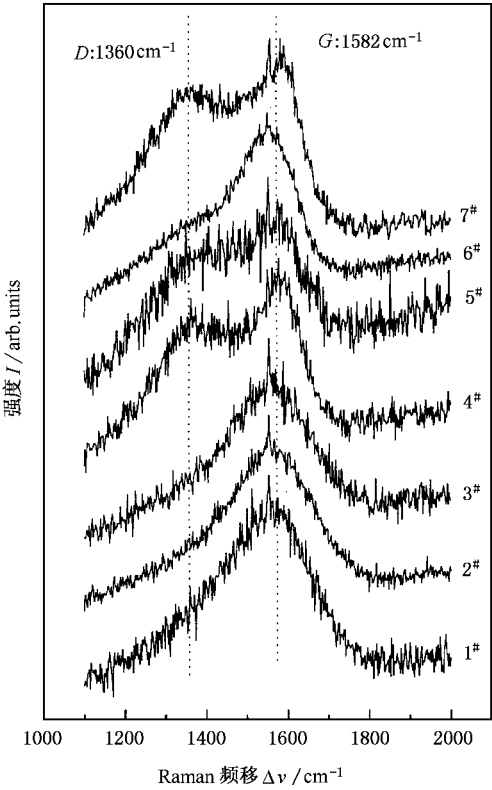


图 2 不同工艺下 DLC 膜的 Raman 光谱

图 2 给出沉积工艺参量列入表 1 的 DLC 膜的 Raman 光谱.采用低偏压(小偏流)获得的 DLC 膜 ,它们的 Raman 光谱曲线(试样 $1^\#$ 、 $2^\#$ 、 $3^\#$)非常相似 :

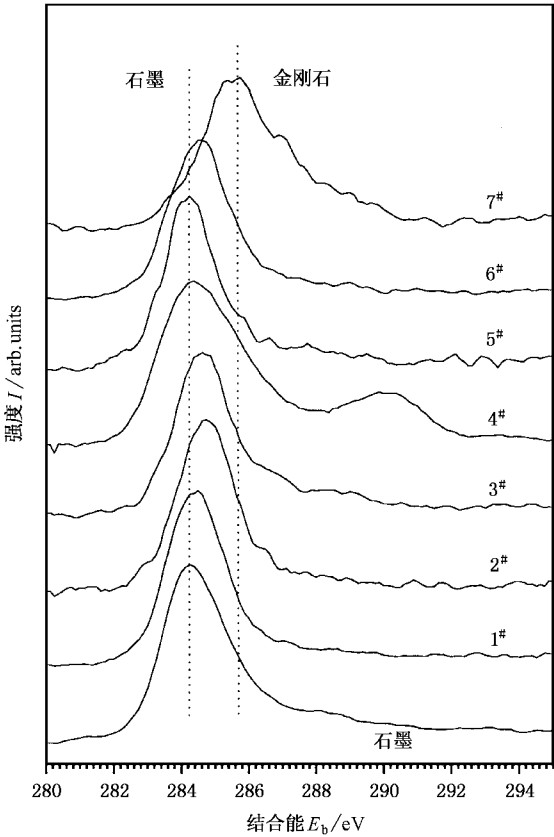


图 3 DLC 膜的 X 射线光电子能谱

为了测量试样中碳原子具体的键结构式样,对试样进行了 XPS 分析,如果如图 3 所示.作为对比,还测得了高纯石墨的 C1s 的电子结合能,位于 284.15 eV 处.金刚石的 C1s 电子结合能是 285.50 eV,比石墨的 C1s 电子结合能高 1.35 eV^[22].

从各试样的 C1s XPS 谱线来看,试样 4[#] 和 5[#] 的电子结合能接近于石墨的电子结合能,而它们的 Raman 光谱的 D 峰也比较明显,说明两个试样内部的碳原子确实具备更多的 sp² 杂化键结构.石墨化的原因可能是由于 1000 mA 高偏流使得试样温度在一个很短的时间内升到较高的温度,发生了 sp³ 向 sp² 的转化.从 4[#] 试样的结合能曲线上还可以看到,在大约 290 eV 处有一个明显的突起,这是因为在沉积过程中使用了 C₂H₂.而 C₂H₂ 极易吸附水分,其纯度很难保证,氧原子参与了 DLC 膜的沉积,290 eV 应该归结为在沉积的 DLC 膜中存在有 C—O 或者 C=O 组分.这点从对它的 0—800 eV XPS 全谱扫

描中得到了证实(如图 4 所示).根据全谱扫描的强度计算,在表面氧的原子百分含量在(4—7)%之间.

7[#] 试样的 Raman 光谱曲线形状与 4[#] 及 5[#] 非常类似,具有一个宽且高的 D 峰.而它们的 C1s 电子结合能却表现出明显的差异.7[#] 试样的 C1s 谱峰在 285.5 eV 附近,与金刚石非常接近,表明碳原子的化学位移十分接近 sp³ 结构.而 4[#] 和 5[#] 试样的确接近或等于石墨的电子结合能,分别为 284.17,284.15 eV.虽然在 7[#] 试样 XPS 谱线的获得过程中,电子逸出后,周围电子不能够及时复合可能导致谱峰向高处移动^[23],但 4[#] 和 5[#] 也应该表现出相同情况,因为三试样的电阻率经过测量基本相同.也就是说谱峰峰位的不同的确反映了 DLC 膜 C1s 电子结合能的差异.在试样 7[#] 的内部,含有更多以 sp³ 杂化键存在的碳原子.平均键长更短的碳键使原子核对 C1s 电子的约束力更大.

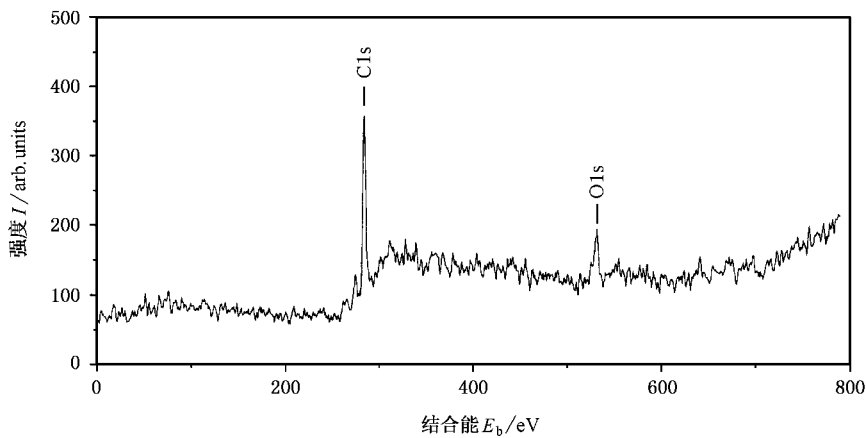


图 4 4[#] 试样的 XPS 全谱

所以,7[#] 试样具有比 4[#] 试样和 5[#] 试样更加类似金刚石的结构.这可以通过表 1 中列出的各试样的工艺参量可以看出.在试样 7[#]、4[#] 和 5[#] DLC 膜沉积中,都采用了较高的偏流,高于 600 mA.4[#] 和 5[#] 试样的偏流为 1000 mA,使基片很快加热到退火温度.另外,由于没有采用弯曲弧磁过滤器,从阴极靶材蒸发出来的具有 sp² 杂化键结构的中性原子团没有得到充分的过滤,所以在沉积过程中,一些 sp² 杂化键直接参与 DLC 膜的形成,这也是 C1s 电子结合能接近于石墨的一个原因.7[#] 试样采用了弯曲弧磁过滤器,不但没有“宏观粒子(macroparticles)”的污染,而且使碳离子的能量更加“纯净”,所以 7[#] 试样

比 4[#]、5[#] 具有更高的 sp³ 杂化键含量.同样采用了弯曲弧磁过滤器的 6[#] 试样 DLC 膜也表现出较高电子结合能,其 Raman 光谱的 D 峰同样较试样 1[#]、2[#] 和 3[#] 为高,其 sp³ 杂化键含量也较高.

4 结 论

1. 较低偏流下沉积的 DLC 膜的 Raman 光谱表现为一个位于 1560 cm⁻¹ 处的宽非对称 G 峰,在其低波数端,有一位于 1370 cm⁻¹ 的 D 峰.偏流增大(试样 4[#]、5[#]),Raman 光谱曲线中 D 峰就更明显.

2. 与 XPS 的对比分析表明,沉积工艺不同,可

以获得具有相似高强度 D 峰外形的 Raman 光谱的 DLC 膜 ,但其内部结构差异很大 ,高 D 峰既可以是由 sp_3 向 sp_2 转变以及析出氢引起的石墨畴边界的碳键的 Raman 散射引起 ,又可能是内部 sp_3 杂化键的反映 .

3. 90 度弯曲弧磁过滤器的加入 ,可以有效地帮助 sp_3 杂化键在 DLC 膜中的形成 ,且在高偏流作用下沉积的 DLC 膜的 $C1s$ 电子结合能接近于金刚石的 285.5 eV .

[1] G. Z. Wang , F. Ye , C. Chang , Y. H. Zhang , R. C. Fang , *Acta Phys. Sin.* , **48**(1999) , 2382 (in Chinese) [王冠中、叶 峰、常超、章应辉、方容川 , *物理学报* **48**(1999) , 2382].

[2] Y. Fang , Q. Li , *Chin. Phys.* , **6**(1997) , 183 .

[3] J. Roberston , *Surf. Coat. Technol.* , **50**(1992) , 185 .

[4] Melissa J. Paterson , Kevin G. Orman-Rossiter , *Diamond Relat. Mater.* , **2**(1993) , 1439 .

[5] N. H. Cho , K. M. Kriahnan , D. K. Vries , M. D. Rubin , C. B. Happer , B. Brusham , D. B. Bogy , *J. Mater Sci.* , **5**(1990) , 2543 .

[6] A. Richter , H. J. Scheibe , W. Pompe , K. W. Brzezinka , I. Mubling , *J. Non-Cryst. Solids* , **88**(1990) , 131 .

[7] K. Tay , X. Shi , H. S. Tan , H. S. Yang , Z. Sun , *Surf. Coat. Technol.* , **105**(1998) , 155 .

[8] Masaya Iwaki , Katsuo Takahashi , Atsushi Sekiguchi , *Diamond and Relat. Mater.* , **3**(1993) , 47 .

[9] Chung-Jen Lu , D. B. Bogy , Stephen S. Rosenblum , Glenn J. Tessmer , *Thin Solid Films* , **268**(1995) , 83 .

[10] D. R. Tallant , J. E. Parmeter , M. P. Siegal , R. L. Simpson , *Diamond Relat. Mater.* , **4**(1995) , 191 .

[11] Y. Funada , K. Awazu , K. Shimamura , M. Iwaki , *Surf. Coat. Technol.* , **103-104**(1998) , 389 .

[12] C. Venkatraman , C. Brodbeck , R. Lei , *Surf. Coat. Technol.* , **115**(1999) , 215 .

[13] N. Wada , S. A. Solin , *Physica* , **B105**(1981) , 353 .

[14] M. V. Kuznetsov M. V. Zhuravlev E. V. Shalayeva V. A. Gubanov , *Thin Solid Films* , **215**(1992) , 1 .

[15] Y. H. Cheng , Y. P. Wu , J. G. Chen , X. H. Qiao , C. S. Xie , *Acta Phys. Sin.* , **47**(1998) , 83 (in Chinese) [程宇航、吴一平、陈建国、乔学量、谢长生 , *物理学报* **47**(1998) , 83].

[16] L. H. Li , L. F. Xia , X. X. Ma , Y. Sun , *J. Harbin Institute of Technology* , **31**(1999) , 97 (in Chinese) [李刘合、夏立芳、马欣新、孙 跃 , *哈尔滨工业大学学报* **31**(1999) , 97].

[17] L. H. Li , Ph. D. Thesis (Harbin Institute of Technology , Harbin , 1999) (in Chinese) [李刘合 , *工学博士学位论文* (哈尔滨工业大学 哈尔滨 , 1999)].

[18] P. R. Chalker , Characterisation of Diamond and Diamond-like Films 《Diamond and Diamond-like Films and Coatings》, Eds. by R. E. Clausing *et al.* (Plenum Press , New York , 1991) , p. 127 .

[19] U. Muller , R. Hauer , R. Hauert , B. Oral , M. Tobler , *Surf. Coat. Technol.* , **76-77**(1995) , 367 .

[20] X. L. Peng , T. W. Clyne. , *Thin Solid Films* , **312**(1998) , 207 .

[21] Y. Liu , A. Erdemir , E. I. Meletis , *Surf. Coat. Technol.* , **82**(1996) , 48 .

[22] Yusuke Taki Osamu Takai , *Thin Solid Films* , **316**(1998) , 45 .

[23] A. D. Glew , R. Saha , J. S. Kim , M. A. Cappelli , *Surf. Coat. Technol.* , **114**(1999) , 224 .

COMPARATIVE ANALYSIS OF DLC FLIM FINE STRUCTURE BY RAMAN SPECTRA AND X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY^{*}

LI LIU-HE[†] ZHANG HAI-QUAN CUI XU-MING ZHANG YAN-HUA

(*School of Mechanical and Automatic , Beijing University of Aeronautics and Astronautic , Beijing 100083 ,China*)

XIA LI-FANG MA XIN-XIN SUN YUE

(*Material Science and Engineering School , Harbin Institute of Technology ,Harbin 150001 ,China*)

(Received 24 November 2000 ; revised manuscript received 12 March 2001)

ABSTRACT

The diamond-like carbon (DLC) films were deposited under different deposition parameters by using arc technology. The detailed relationship of sp³ structure with the *D* peak of the DLC films ' Raman spectra is discussed. In aid of the discussion , X-ray photoelectron spectroscopy was used to determine the DLC films ' C1s binding energy. By comparing the binding energy with the Raman shift of the films , it can be found that the intensity of *D* peak decomposed from the Raman shift can be increased not only by the graphite cluster , but also by higher content of sp³ bonds. Higher sp³ content of DLC films can be obtained by using 90 degree magnetic filter. The study shows that the C1s binding energy of DLC films , whose Raman spectra have higher intensity of *D* peak , can be 284.15 or 285.50 eV , which reveals that the DLC films may have higher graphite-like or diamond-like structure , respectively .

Keywords : DLC films , Raman spectra , X-ray photoelectron spectroscopy

PACC : 6855 , 6115J , 6170T

^{*} Project supported by National Defence Pre-Research Foundation of China (Grant No.18.5.1) and by the National Defence Multi-Technology Pre-Research Foundation of China (Grant No.00J18.4.1.HK0136).

[†] Li Liu-he :corresponding author. Tel 010-82317753 ;E-mail liluie@263.net