

等离子体增强化学气相沉积法制备含氢类金刚石膜的紫外 Raman 光谱和 X 射线光电子能谱研究*

杨发展¹⁾²⁾ 沈丽如^{1)†} 王世庆¹⁾²⁾ 唐德礼¹⁾ 金凡亚¹⁾ 刘海峰¹⁾²⁾

1) (核工业西南物理研究院, 成都 610041)

2) (成都理工大学工程技术学院, 乐山 614000)

(2012年5月23日收到; 2012年7月25日收到修改稿)

利用脉冲辉光放电的方法, 在硅片上采用不同的沉积工艺制备了含氢类金刚石膜层, 并采用 Raman 光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对膜层进行表征. 用 Raman 光谱仪在波长为 325 nm 的紫外光源的激励下观察膜层的键结构. 紫外 Raman 光谱对含氢类金刚石膜是非常有用的, 它能有效避免可见光 Raman 光谱测量时的荧光干扰, 清晰地得到膜层的 D 峰和 G 峰. 同时利用 XPS 分析得到膜层的 sp^3 键含量, 并与 Raman 光谱所得数据进行比较. 通过 Raman 光谱和 XPS 分析可以发现, 在紫外光源的激励下, 膜层的 G 峰峰位向高频移方向移动, G 峰峰位、 $I(D)/I(G)$, G 峰半高宽和 sp^3 键含量之间存在一定的关系.

关键词: 脉冲辉光放电, 类金刚石膜, Raman 光谱, X-射线光电子能谱

PACS: 78.30.-j, 81.05.U-, 82.80.Pv

DOI: 10.7498/aps.62.017802

1 引言

类金刚石膜层 (DLC) 是由含有一定数量 sp^3 键的亚稳态无定形碳组成的, 它由 sp^3 键、 sp^2 键和 sp^1 键杂化而成, 往往 sp^1 键的含量较少, 可以忽略. DLC 具有高硬度、化学惰性、耐磨损性、低摩擦系数、光学透过性和生物相容性等显著特点^[1-6], 因此被广泛应用于膜层领域, 如汽车零部件、存储硬盘、生物膜层、航空航天领域以及大规模集成电路等^[7-12]. 近些年, 像碳纳米管^[13]、金刚石^[14]以及 $C60$ ^[15] 一样, 关于 DLC 膜层的研究也越来越广泛, 越来越深入.

DLC 膜层可以根据碳原子的键合方式不同分为含氢 DLC 和无氢 DLC 两大类. Jacob 和 Moller^[16] 对各种含氢无定形碳膜利用三元相图的方式进行了表征, 如图 1 所示. 该图形象地表征了无定形碳中 sp^3 键和 sp^2 键以及和氢之间的键合方式和相互间的影响, 同时也直观地表示了各种碳

膜之间的差异.

Raman 光谱可对碳原子结合状态进行分析, 是研究金刚石、碳纳米管、石墨、富勒烯、共轭分子和材料、DLC 膜等碳类材料近表面化学结构十分有效和直接的工具, 而且对表面几乎没有损伤. 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. 通常情况下, DLC 膜的 Raman 光谱特征峰呈现典型的不对称倾斜散射峰. 金刚石的

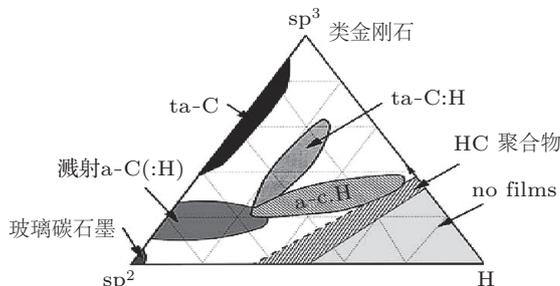


图 1 无定形碳的三元相图

* 国家自然科学基金 (批准号: 10975050) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shenlir@swip.ac.cn

Raman 光谱特征峰是位于 1332 cm^{-1} 处的 t_{2g} 对称模. 单晶石墨特征峰是位于 1560 cm^{-1} 处的 e_{2g} 对称模, 通常称为 G 峰, 它代表布里渊区 Γ 点附近的声子. 无序的石墨有一个位于 1360 cm^{-1} 处的 a_{1g} 对称模, 称为 D 峰, 它大致代表来自石墨布里渊区 K 点的声子模式. Raman 效应涉及两个光子, 一个入射, 一个放出. 一个光子被晶体非弹性地散射, 伴随着产生或湮灭一个声子或磁波子. 一级 Raman 效应的选择定则是:

$$\omega = \omega' \pm \Omega, \quad k = k' \pm K,$$

其中 ω, k 为入射光子; ω', k' 为散射光子; Ω, K 为在散射过程中产生的或者湮灭的声子. 频率为 $\omega + \Omega$ 的光子称为斯托克线, 频率为 $\omega - \Omega$ 的光子称为反斯托克线. 斯托克线的强度涉及声子产生的矩阵元, 而反斯托克线涉及声子湮灭. 一般情况下, 往往只利用斯托克线来对样品进行表征.

Raman 光谱的激励源选择可见光时, 由于 sp^2 组分的散射截面比 sp^3 大得多, 因此它对 sp^2 组分配置是特别敏感的. 造成这种现象的原因是可见光不能激发更高的 σ 键. 这就需要更高的激发能量. 选用紫外光作为激励源, 可以产生更高的激发能量, 可以提供关于 σ 键中 sp^2 和 sp^3 组分配置的信息, 也可以对 sp^3 键进行直接观察^[17]. 同时, 对于含氢 DLC 膜层, 在可见光 Raman 图谱中往往会产生荧光背景, 不利于对图谱进行分析. 因此利用更高能量的 Raman 图谱分析, 可以有效地避免荧光背景峰的出现, 使膜层的结构分析更加准确可靠.

关于 DLC 膜层的结构研究已经经历了几十年的历程. 剑桥大学的 Ferrari 和 Robertson^[18] 对 DLC 膜层的紫外 Raman 光谱进行了深入的研究, 他们得出了 G 峰色散、半峰高宽以及 D 峰和 G 峰强度比值与膜层性能的关系. Chu^[19] 等对 sp^3 C 含量在 6%—75% 之间的碳膜进行了紫外 Raman 的深入研究, 他们认为 G 峰位移从 $1580\text{—}1620\text{ cm}^{-1}$ 增加的同时, sp^3 C 含量也从 6% 增加到了 75%. Cheng 等^[20] 对 ta-C 也进行了在 325 nm 紫外 Raman 光谱的研究, 他们得到了出现在 1650 cm^{-1} 附近的 G 峰. 陈明文^[21] 在对所得的 DLC 膜层进行研究时, 也发现了在紫外 Raman 光谱下 G 峰位和 sp^3 C 之间的

对应关系. 然而关于 DLC 膜层的结构研究得还不够深入. 特别是对脉冲辉光放电等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法制备的含氢 DLC 膜层的紫外 Raman 光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 的研究更是不足. 因此对 DLC 膜层进一步的深入研究是十分必要的.

本文利用脉冲辉光放电法在不同的工艺下制备含氢 DLC 膜层, 并分别利用波长为 325 nm 的紫外激光作为激励源进行 Raman 光谱分析, 用 XPS 对所得膜层的键结构进行研究.

2 实验方法

实验样品的膜层制备在核工业西南物理研究院自行设计的多功能离子渗注镀膜设备上完成. 基体采用大小为 $40\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 0.43\text{ mm}$ 的长方体抛光硅片. 沉积前, 分别将硅片置于丙酮和酒精中超声清洗 15 min , 然后用去离子水进行漂洗, 再用氩气吹干后放入真空室. 当真空室压强达到 $3.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时开始加热, 加热温度到 $300\text{ }^\circ\text{C}$. 当真空室压强再次达到 $3.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时, 通入氩气, 使压强为 3.5 Pa , 打开偏压电源进行辉光清洗 10 min . 然后再通入 C_2H_2 , 调整 Ar 流量, 在基体上沉积 TiC 过渡层, 最后再分别通入 H_2 , C_2H_2 和 Ar, 在不同的工艺下制备 DLC 膜层, 具体工艺如表 1 和表 2 所示.

采用英国 BEDE 公司生产制造的 D1 型多功能高分辨率 X 射线衍射仪对碳化钛过渡层的表面成分和结构进行分析, 工作条件为: Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 管压 40 kV , 管流 $40\text{—}80\text{ mA}$, 步宽 0.04 , 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, $\lambda = 1.54056\text{ nm}$, 2θ 角扫描范围为 $30^\circ\text{—}90^\circ$. 利用英国 Kratos 公司生产的 XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪对所得涂层的 C 1s 键结构进行分析. 在 Al $K\alpha$ 为单一激励源、能量为 1486.6 eV 、测量光斑约为 4 mm 、穿透深度小于 10 nm 、步长为 0.2 eV 下扫描 DLC 膜层的 C 1s 能谱. 利用法国 Jobin Yvon 公司生产的 Labram HR800 激光 Raman 光谱仪在激发波长分别为 514 和 325 nm 的可见光

表 1 TiC 过渡层沉积工艺参数

编号	靶材	弧流/A	Ar 流量/sccm	C_2H_2 流量/sccm	脉冲偏压/V	工作压力/ 10^{-1} Pa	沉积时间/min
1#—5#	Ti	50	50	150	500	3.0	10

注: $1\text{ sccm} = 1\text{ mL/min}$

表 2 DLC 膜沉积工艺参数

试样编号	H ₂ :C ₂ H ₂ :Ar	脉冲偏压/kV	工作压强/Pa	沉积温度/°C	沉积时间/min
1#	1:1:1	1.6	5	100	80
2#	4:1:1	1.6	15	300	40
3#	8:1:1	3.2	25	100	40
4#	1:4:1	0.4	5	25	40
5#	1:1:1	0.4	25	300	120

和紫外光激发源、Raman 波数为 800—2000 cm⁻¹ 下测试 DLC 膜层的 Raman 光谱, 聚焦测量光斑的直径为 1 μm, 步长为 2 cm⁻¹.

3 结果与讨论

3.1 X-射线衍射 (XRD) 分析

图 2 是沉积在 Si 片表面 TiC 过渡层的 XRD 图谱. 通过分析可知, 图中存在峰强较大的晶面指数为 (400) 的基体 Si 峰位. 另外两个特征峰分别为沿 (111) 面和 (220) 面生长的 TiC 峰位. 从图谱中可以发现, (111) 面的峰强约为 (220) 面峰强的两倍. 因此, 膜层具有沿 (111) 面择优生长的取向. 一般认为, 只要膜表面的原子迁移速度足够大, 膜层将朝着具有更低表面能的面生长^[22]. 对于单原子组成的面心立方结构材料, (111) 面往往具有最小的生长表面能, 因而膜层具有 (111) 择优取向.

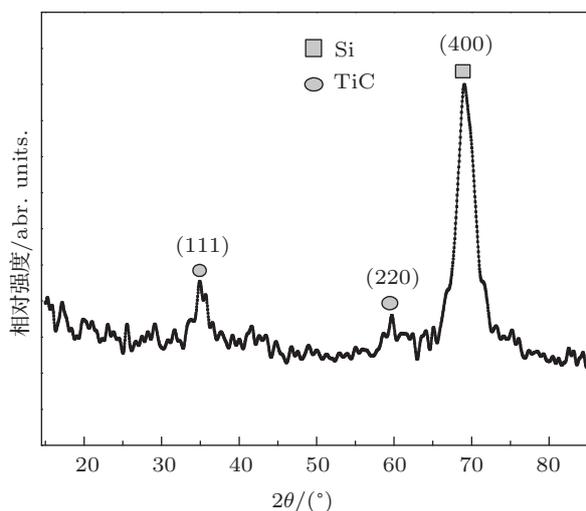


图 2 TiC 过渡层的 XRD 图谱

3.2 XPS 分析

Raman 光谱对 DLC 膜的定量分析是不可靠的. 为了定量地获得膜层的键结构信息, XPS 能谱是十

分有效的手段. XPS 所得的原始能谱中, 核心谱图存在背景峰, 这个背景峰信号会导致图谱失真. 因此分析过程中采用 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 Gaussian-Lorentzian 拟合, 通过拟合后所得特征峰的面积来计算膜层的 sp³ C 的含量.

图 3 分别为 1#—5# 试样沉积 DLC 膜层后的 XPS 拟合图谱. 由图可以发现, 膜层的电子结合能峰位中心都位于 284.8 eV 附近, 都处在金刚石特征峰和石墨特征峰峰位之间, 是 C 1s 键的杂化结构. 通过对膜层进行 Gaussian-Lorentzian 拟合后, 可得到膜层 sp³ C 的含量在 57% 到 66% 范围内, 且以 H₂:C₂H₂:Ar 比值为 4:1:1, 脉冲电压为 1600 V, 工作压强为 15 Pa 和温度为 300 °C 时所沉积的膜层的 sp³ C 的含量最大, 为 65.7%.

3.3 Raman 光谱分析

Raman 光谱是 DLC 膜层结构表征十分有效、直接和方便快捷且不具破坏性的重要手段. 含氢 DLC 样品在可见光 Raman 光谱中往往会产生增强的荧光背景, Ferrari 和 Robertson^[18] 对含氢 DLC 的可见光 Raman 进行了阐述. Hatada 和 Baba^[23] 利用 C₆H₆ 为气源在等离子体注入条件下对所制备的膜层进行可见光 Raman 测试, 结果也得到了较强的荧光背景. 爱尔兰的 Donnelly 等^[24] 利用射频放电法, 以 C₂H₂ 和 He 为气体源在 Si 基体制备含氢 DLC, 结果发现在低功率下所制备的膜层的可见光 Raman 光谱具有较强的荧光背景. 本文前期分析测试中, 也采用了可见光 Raman 光谱仪分别对 3#, 4# 和 5# 试样进行了测试, 所得 Raman 光谱图如图 4 所示. 由图 4 可以发现, 4# 和 5# 试样的 Raman 光谱中产生了较强的荧光背景, 这对 Raman 光谱的进一步深入分析是十分不利的. 因此在后来的实验中利用紫外光 Raman 光谱时就不会出现这样的问题, 可

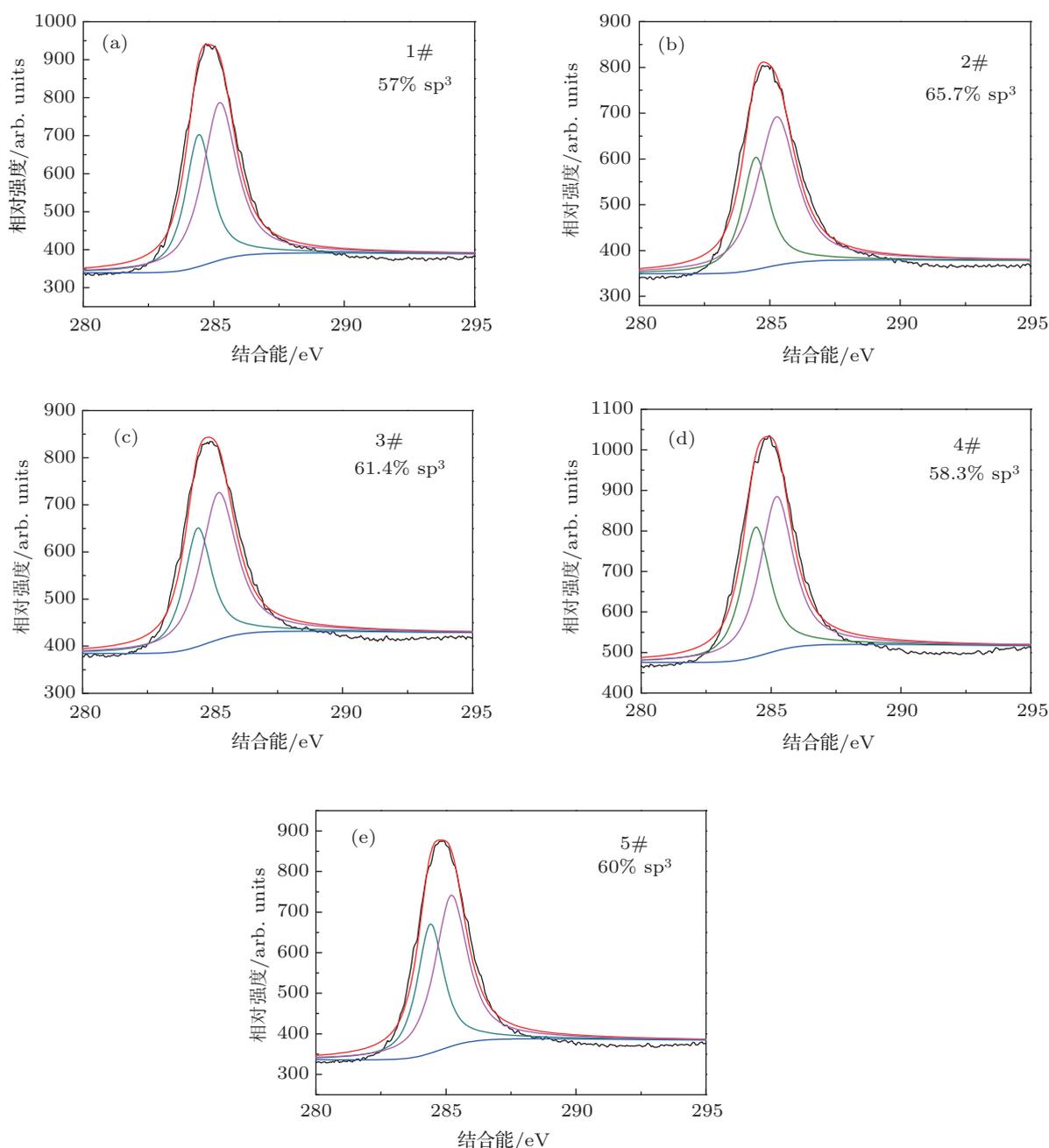


图3 1#—5#试样沉积 DLC 后的 XPS 能谱图 (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#; (e) 5#

以有效地避免荧光现象, 从而得到更真实有效的图谱. 图 5 为利用紫外光 Raman 光谱仪分别对 1#—5# 试样测试后所得的光谱图. 由图可知, 所得光谱在 950 和 2000 cm^{-1} Raman 频移范围内均呈现一典型的不对称倾斜宽散射峰, 通常认为这是 DLC 膜的特征峰型, 且 1#—5# 试样的 Raman 光谱在 1300 — 1800 cm^{-1} 范围内只有一个强度较高的宽峰谱图, 这个宽峰光谱是由两个峰位中心分别位于 1580 cm^{-1} 附近的 G 峰和 1360 cm^{-1} 附近的 D

峰组成的. 将图 4 中的 3#—5# 和图 5 中的 3#—5# 试样进行对比还可以发现, 无论是可见光 Raman 光谱还是紫外光 Raman 光谱, G 峰总是存在的, 且 G 峰峰位都不同程度地发生了向高频移方向移动的现象. 一般定义 G 峰位置的变化速率作为激发波长的函数即为 G 峰色散. 实际上 G 峰是由碳环或 $\text{C}=\text{C}$ 链中的所有 sp^2 原子对的纵向震动产生的, 而不仅仅意味着石墨结构. G 峰是由所有的 sp^2 键决定的, 这个 G 峰的强度也说明 sp^2 杂化形成的 π 键比 σ

键有着更大的有效截面, 即使是对于紫外光激发. 更高的声子能量不仅仅能激发 π 键和 σ 键, 而且所有类型的 π 键都能被激发^[17]. G 峰的色散是由于不同大小的 sp^2 键 (sp^2 键的大小即有效的链共轭长度) 在不同激发能量下的共振选择不同而造成的, 它主要是对拓扑结构的一种度量. 在紫外 Raman 光谱下, sp^2 键的团簇度越高, G 峰的色散越小, 一般 G 峰的色散总是随着无序度的增加而增加^[18].

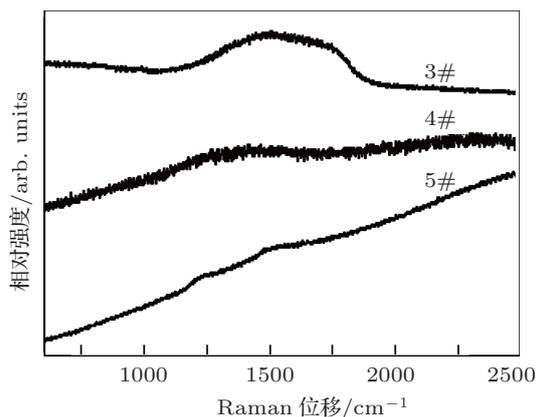


图 4 3#—5#试样沉积 DLC 膜层后的可见光 Raman 图谱

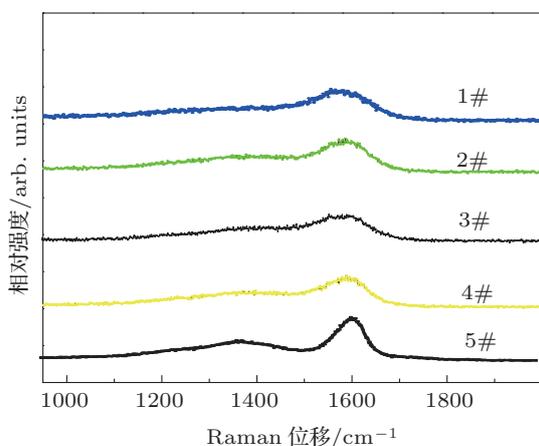


图 5 1#—5#试样沉积 DLC 膜层后的紫外光 Raman 图谱

图 6 为 1#—5#试样的 D 峰和 G 峰位置图. 所得数据都是通过对 G 峰进行 Gaussian 拟合和对 D 峰进行 Lorentzian 拟合后得到的. 通过图 5 可以发现, 所得的膜层的 D 峰和 G 峰峰位都发生了向高频移动的现象. 通常研究较多的是 G 峰. G 峰色散主要是对拓扑无序的敏感性引起的. 拓扑无序是由 sp^2 键数量和 sp^2 团簇的分布状态产生的^[17]. G 峰的位置随着从红外到紫外的激发波长降低而增加. G 峰的色散随着无序度的增加而增加. G 峰色散仅出现在更无序的碳材料中. 而且 G 峰的色

散还和 sp^2 键的团簇有关. 一般在紫外 Raman 光谱下团簇的出现导致 G 峰色散减小. 从图 6 可知, 在 5#试样上沉积的 DLC 膜层的 G 峰位置偏移最大, 峰位出现在 1605 cm^{-1} 处, 而 1#样品的 G 峰位置偏移最小, 峰位出现在 1576 cm^{-1} 处.

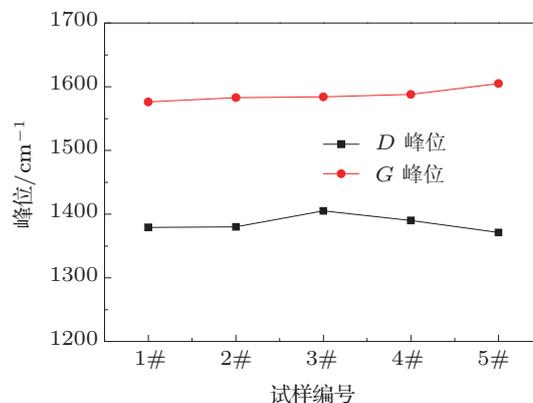


图 6 1#—5#试样 Raman 图谱的 D 峰和 G 峰峰位图

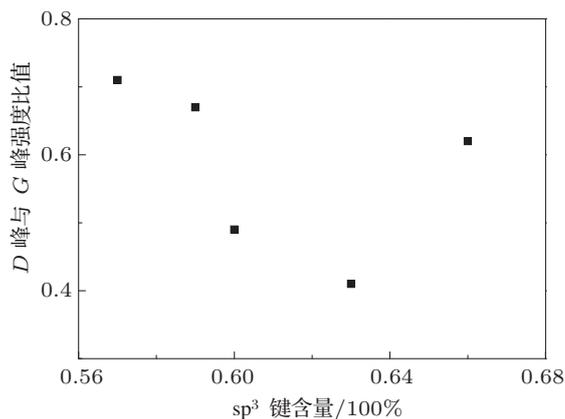


图 7 sp^3 键含量和 $I(D)/I(G)$ 之间的关系

D 峰强度和 G 峰强度的比值 ($I(D)/I(G)$) 也是分析 DLC 膜层的一个重要数据. 一般认为 D 峰强度和 G 峰强度的比值越小, 所得膜层的 sp^3 键越多. 文中将所得图谱的 G 峰和 D 峰分别进行 Gaussian 和 Lorentzian 拟合, 并用拟合后的 D 峰和 G 峰的峰高比值表征 D 峰强度和 G 峰强度的比值 $I(D)/I(G)$. 图 7 显示了膜层的 sp^3 键含量和 $I(D)/I(G)$ 的关系. 由图可知, 所得膜层的 $I(D)/I(G)$ 比值在 0.72—0.40 范围内, sp^3 键的含量在 56%—67% 范围内. 在 sp^3 键的含量在 56%—64% 的范围内, $I(D)/I(G)$ 比值随着 sp^3 键含量的增加而减少, 而在 sp^3 键含量 66% 时, $I(D)/I(G)$ 比值又略有升高. 因此, 可以发现利用 $I(D)/I(G)$ 比值来衡量 sp^3 键的含量在一定的范围内是有效的, 二者具有一定

的比例关系,但是并不能作为完全的定量表征.

图 8 显示了 sp^3 键含量和 G 峰峰位之间的关系. 由图可以看出, sp^3 键的含量在 56%—60% 范围内, G 峰峰位呈现缓慢增加的趋势, 当 sp^3 键含量达到 60% 附近时, G 峰位也达到 1605 cm^{-1} 的最大值, 而后随着 sp^3 键含量增加到 67% 而缓慢地降低. 将图 8 和图 7 进行对比发现, G 峰峰位和 $I(D)/I(G)$ 比值之间在所得的数据范围内, 具有相反的趋势, 即在一定的范围内随着 $I(D)/I(G)$ 比值的减小, G 峰位增大.

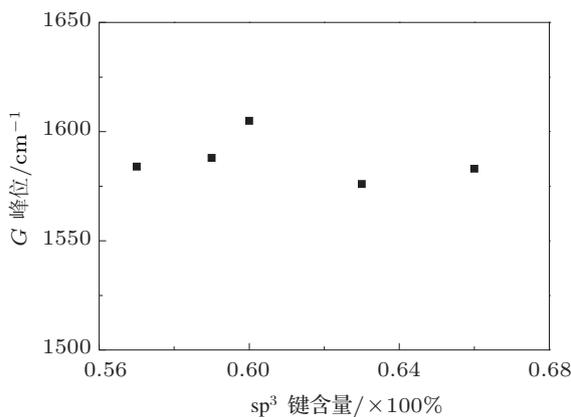


图 8 sp^3 键含量和 G 峰峰位之间的关系

图 9 显示了 sp^3 键含量和 G 峰半高宽 (G -FWHM) 之间的关系. G -FWHM 和 G 峰色散不同的是 G -FWHM 对结构的无序是敏感的. 结构无序主要是键角和键长的无序. 如果这个膜层没有团簇缺陷、非应变或者是分子结构的, 那么它的 G -FWHM 也将是小的. 对于给定团簇的大小, 键长和键角的无序度越高, G -FWHM 也越大. 在图 8 中, 当 sp^3 键的含量在 56%—60% 范围内, G -FWHM 逐渐下降, 而后随着 sp^3 键含量增加到 67% 而又上升

的趋势. 将图 7、图 8 和图 9 进行对比可以发现, $I(D)/I(G)$ 比值和 G -FWHM 几乎具有相同的趋势, 而二者又和 G 峰峰位具有相反的趋势.

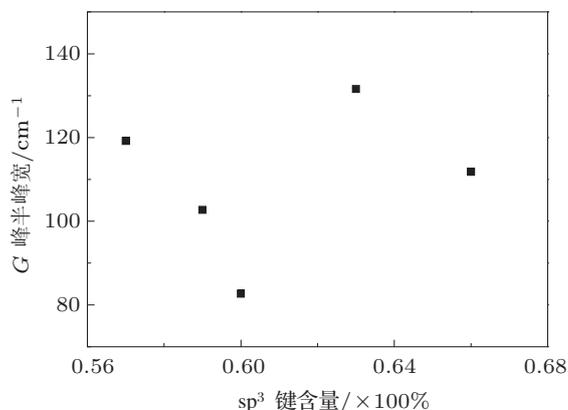


图 9 sp^3 键含量和 G 峰 FWHM 之间的关系

4 结论

1) 氢化样品的可见光 Raman 光谱在膜层中氢含量达到一定的数值时, 会产生较强的荧光背景, 从而掩盖了 a-C:H 的 Raman 信号. 利用紫外光 Raman 技术可以有效地避免这样的问题.

2) 利用不同的工艺参数沉积 DLC 膜层, 通过 XPS 分析可知, 所得膜层的 sp^3 键含量在 56%—67% 范围内, 最高值为 66.7%.

3) 对不同工艺所得的膜层的 Raman 分析可知, G 峰峰位都发生了向高频移方向移动过的现象. $I(D)/I(G)$ 比值都小于 0.72, 最小值为 0.41.

4) 通过 G 峰峰位、 $I(D)/I(G)$ 比值和 G -FWHM 来表征 DLC 膜层的信息是有效的. 通过和 XPS 进行对比进一步证明了这点.

- [1] Wang Y J, Li H X, Ji L, Liu X H, Wu Y X, Zhou H D, Chen J M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 056103 (in Chinese) [王永军, 李红轩, 吉利, 刘晓红, 吴艳霞, 周惠娣, 陈建敏 2012 物理学报 **61** 056103]
- [2] Lifshitz Y 1999 *Diamond Rel. Mater.* **8** 1659
- [3] Morshed M M, Cameron D C, McNamara B P, Hashmi M S J 2005 *J. Mater. Process. Technol.* **169** 222
- [4] Hauert R 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 589
- [5] Casiraghi C, Robertson J, Ferrari A C 2006 *Materials Today* **1–2** 10
- [6] Zhao D C, Ren N, Ma Z J, Qiu J W, Xiao G J, Wu S H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1935 (in Chinese) [赵栋才, 任妮, 马占吉, 邱家稳, 肖更竭, 武生虎 2008 物理学报 **57** 1935]
- [7] Zhou B, Wang L, Mehta N 2006 *J. Micromech. Microeng.* **16** 7
- [8] Dearnaley G, Arps J H 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 7
- [9] Tomcik B 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1409
- [10] Vercammen K, Meneve J, Dekempeneer E 1999 *Surf. Coat. Technol.* **121–121** 11
- [11] Staryga E, Bak G W, Dluzniewski M 2004 *Vacuum* **74** 2
- [12] Dai Y F, Jiang M F, Yang Y S, Zhou Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 118101 (in Chinese) [戴永丰, 江美福, 杨亦赏, 周杨 2011 物理学报 **60** 118101]
- [13] Small J P, Shi L, Kim P 2003 *Solid State Commun.* **127** 181
- [14] Occelli F, Loubeyre P, Letoullec R 2003 *Nat. Mater.* **2** 151
- [15] Pichler T, Kuzmany H, Katura H, Achiba Y 2001 *Phys. Rev.* **B63** 140301
- [16] Jacob W, Moller W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1771
- [17] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng.* **R37** 129

- [18] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
[19] Chu P K, Li L H 2006 *Mater. Chem. Phys.* **96** 253
[20] Cheng Y H, Tay B K, Lau S P, Shi X, Qiao X L, Chen J G, Wu Y P, Xie C S 2001 *Appl. Phys. A* **73** 341
[21] Chen M W 2008 *M. S. Dissertation* (Xiamen: Xiamen University) (in Chinese) [刘明文 2008 硕士学位论文 (厦门: 厦门大学)]
[22] Quaeys C, Knuyt G 1995 *Thin Solid Films* **258** 170
[23] Hatada R, Baba K 1999 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **148** 655
[24] Donnelly K, Dowling D P, McConnell M L, Flood R V 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 538

UV Raman and XPS studies of hydrogenous diamond-like carbon films prepared by PECVD *

Yang Fa-Zhan¹⁾²⁾ Shen Li-Ru^{1)†} Wang Shi-Qing¹⁾²⁾ Tang De-Li¹⁾
Jin Fa-Ya²⁾ Liu Hai-Feng¹⁾²⁾

1) (Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China)

2) (The Engineering and Technical College of University, Leshan 614000, China)

(Received 23 May 2012; revised manuscript received 25 July 2012)

Abstract

The hydrogenous diamond-like carbon (DLC) films deposited on Si substrates using pulsed glow discharge method are investigated using Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy method. The UV Raman spectrum for excitation wavelength is 325 nm. UV Raman is particularly useful for hydrogenous DLC, as it gives clear measurements in the *D* and *G* peak spectral region even for highly hydrogenated samples, for which the visible Raman spectra are overshadowed by photoluminescence. The sp^3 bonding of hydrogenous DLC film can be effectively studied by X-ray photoelectron spectroscopy method, and the data from the X-ray photoelectron spectroscopy method are compared with Raman results. It is found that *G* peak shows a shift to ward a higher wave under UV excitation. For the *G* peak, $I(D)/I(G)$, *G*-FWHM and sp^3 , there exists a relationship among them.

Keywords: pulsed glow discharge, DLC, Raman spectrum, X-ray photoelectron spectroscopy

PACS: 78.30.-j, 81.05.U-, 82.80.Pv

DOI: 10.7498/aps.62.017802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10975050).

† Corresponding author. E-mail: shenlir@swip.ac.cn