

## 应用技术

## 拉曼光谱表征无氢类金刚石薄膜的新方法

张玲, 赖起邦, 崔万国, 王辅明  
(厦门大学 物理系, 厦门 361005)

**[摘要]** DLC 薄膜的拉曼光谱表征主要依靠 D 峰和 G 峰的强度比值( $I_D/I_G$ )来定性判断  $sp^3$  含量, 但当  $sp^3$  所占百分比高于 20% 时,  $I_D/I_G$  值对  $sp^3$  含量的变化不敏感, 判断的误差很大。采用直流磁控溅射和多弧离子镀制备了一系列无氢 DLC 薄膜样品, 并测量了样品的拉曼光谱和维氏硬度。通过数据分析, 发现薄膜硬度和拉曼光谱中的 G 峰半峰宽具有很好的相关性, 因而提出通过 G 峰半峰宽来定量判断 DLC 薄膜中  $sp^3$  含量的拉曼光谱表征新方法。

**[关键词]** 类金刚石薄膜; 拉曼光谱;  $sp^3$  含量; G 峰

**[中图分类号]** TB43

**[文献标识码]** B

**[文章编号]** 1001-3660(2010)04-0103-03

## New Method for Analyzing Raman Spectra of Hydrogen-free Diamond-like Carbon Films

ZHANG Ling, LAI Qi-bang, CUI Wan-guo, WANG Fu-ming

(Physics Department of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**[Abstract]** The ratio between intensities of the D peak and the G peak ( $I_D/I_G$ ) is used to estimate  $sp^3$  content of the DLC films. However, this method has limitations. When  $sp^3$  content exceeds 20%,  $I_D/I_G$  has very low correlations with the content of  $sp^3$ , therefore, estimation of  $sp^3$  content using this method could lead to significant error. DC-magnetron sputtering and multiple-arc ion plating are used to deposit a series of hydrogen-free diamond-like carbon samples. Raman spectra and Vickers hardness of samples were measured and analyzed. A strong correlation between the hardness and G-peak's full width at half maximum (FWHM) was discovered. The results show that it's feasible to measure the content of  $sp^3$  by using the G-peak's FWHM in Raman spectra.

**[Key words]** DLC; Raman spectra;  $sp^3$  content; G peak

类金刚石薄膜(DLC)是一系列含有  $sp^3$  和  $sp^2$  键的非晶碳膜, 它有着和金刚石膜非常接近的性质——高硬度、耐磨损、低摩擦因数、高电阻率、高透光率和高化学稳定性等<sup>[1-2]</sup>, 因此被广泛应用于机械、电子、光学和医学等各个领域, 其在半导体光电领域的应用也引起了广泛关注<sup>[3-5]</sup>。类金刚石膜主要分为 2 种: 含氢 DLC( $a-C:H$ ) 和无氢 DLC( $t-a-C$ ), 文中仅研究无氢类金刚石膜的拉曼表征。

无氢类金刚石薄膜主要由金刚石键组态( $sp^3$ ) 和石墨键组态( $sp^2$ ) 组成,  $sp^2$  和  $sp^3$  键比例的多少, 将决

定 DLC 膜的成膜质量、硬度、禁带宽度等多项性质。对于无氢 DLC 膜, C—C  $sp^3$  键比例越高, DLC 膜与金刚石膜的性质就越接近。因此, 在 DLC 薄膜的研究工作中,  $sp^3$  含量的测量或者定性判断是一项最基本的表征工作。 $sp^3$  含量的测量方法有多种, 其中拉曼光谱测量由于具有测试简易、花费时间短、对样品无损伤等优点而被广泛采用<sup>[6-7]</sup>。目前 DLC 薄膜的拉曼表征主要依靠 D 峰和 G 峰的强度比值( $I_D/I_G$ )来判断  $sp^3$  的含量, 较低的比值意味着较高的  $sp^3$  含量, 但在  $sp^3$  所占百分比高于 20% 的区域,  $I_D/I_G$  值和  $sp^3$  含量的相

[收稿日期] 2010-04-05; [修回日期] 2010-06-10

[基金项目] 福建省半导体照明工程技术研究中心资助项目(2006H0092)

[作者简介] 张玲(1985-), 女, 福建人, 硕士生, 主攻 DLC 薄膜的半导体光电性质。

[通讯作者] 王辅明(1966-), 男, 福建人, 副教授, 主要研究方向为半导体材料与器件。

度很低,所以  $I_D/I_G$  值只能用来定性判断  $sp^3$  的含量<sup>[8]</sup>。文中采用直流磁控溅射和多弧离子镀制备一系列无氢 DLC 薄膜样品,测量 DLC 薄膜的拉曼光谱和硬度,发现 G 峰半峰宽与硬度之间存在很好的线性关系。基于 DLC 薄膜的硬度与  $sp^3$  含量的线性关系<sup>[1]</sup>,笔者提出采用 G 峰半峰宽来定量估算无氢 DLC 薄膜  $sp^3$  含量的拉曼表征方法。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

分别采用直流磁控溅射和多弧离子镀沉积了一系列样品。磁控溅射设备为北京创威纳科技有限公司生产的 JS2S-80D 型溅射台,工作电源为 2 000 W 直流电源。溅射时施加直流功率 400~800 W,部分样品的衬底在 120 °C 温度下烘烤 10 min 后再开始沉积。离子镀设备为 CAP-4 多弧离子镀膜机,工作电源为 30 kW 脉冲电源,可承载最高电压 1 100 V,最高电流 30 A。镀膜时施加脉冲偏压 90~200 V,脉冲占空比为 74%。溅射靶材都采用高纯石墨靶,通氩气作为辅助溅射气体。样品均生长在 n 型硅基片上,基片经标准清洗后镀膜,膜厚为 300~400 nm。

### 1.2 样品的测试

拉曼光谱测试采用英国 RENSISHAW 公司的 R1000 型共显焦拉曼谱仪,激发光源为 Innova 200 型氩离子激光器,激发波长为 514.5 nm。激光功率为 6 mW,到达样品的功率约为 20 mW,测试范围为 1 000~1 800  $cm^{-1}$ 。

硬度测试采用华银 HV-1000 型显微硬度计,施加 10 g 载荷值,将顶角为 136° 的金刚石方形锥压入器压入薄膜表面,悬停 10 s,测得样品压痕凹坑的表面积,将载荷值除以该表面积即得维氏硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高斯方法拟合拉曼光谱

DLC 薄膜的拉曼光谱由 1 350  $cm^{-1}$  附近的 D 峰和 1 580  $cm^{-1}$  附近的 G 峰组成。图 1a 和图 1b 分别给出了低  $sp^3$  含量和高  $sp^3$  含量样品的拉曼光谱,图 1b 中的 D 峰几乎完全消失,只剩下明显的 G 峰。高斯拟合方法采用 2 个高斯曲线分别拟合拉曼光谱中的 D 峰和 G 峰,图 1a 展示了拟合 D 峰和 G 峰的高斯曲线以及二者的叠加。通过高斯拟合,可以得到 D 峰、G 峰的覆盖面积及 G 峰的半峰宽等信息。

### 2.2 $I_D/I_G$ 值与硬度的关系

根据高斯拟合结果,得出样品的 D 峰和 G 峰所覆

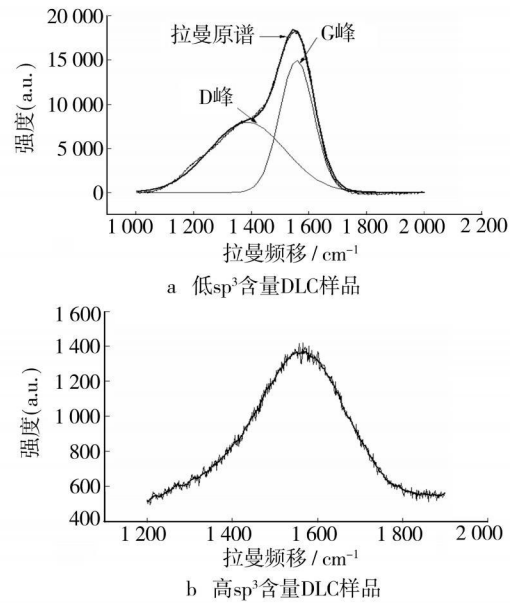


图 1 DLC 样品的拉曼光谱及高斯拟合

Fig. 1 Raman spectra of DLC sample and its Gaussian fit 盖的面积,从而计算出 D 峰和 G 峰的强度比值  $I_D/I_G$ 。图 2 为硬度与  $I_D/I_G$  值的关系图。

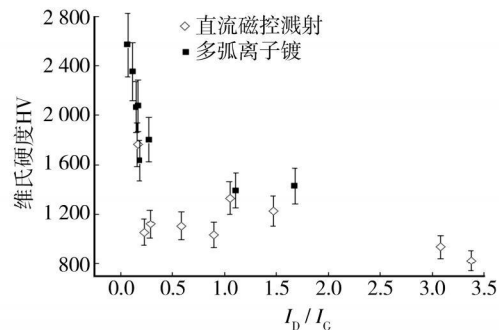


图 2 维氏硬度与  $I_D/I_G$  的关系

Fig. 2 Vickers hardness versus  $I_D/I_G$  ratio

图 2 显示,硬度值超过 1 700 HV,  $I_D/I_G$  值低于 0.25 时,  $I_D/I_G$  值不再随硬度值发生显著变化,这一结果与其他相关文献的研究结果一致<sup>[8]</sup>。无氢 DLC 膜的硬度越高,薄膜中 C—C  $sp^3$  键比例越高,二者之间存在线性关系<sup>[1]</sup>。因此,可以通过研究拉曼光谱与硬度的相关性,来研究拉曼光谱与  $sp^3$  含量的关系。根据文献[1]和[8],  $I_D/I_G$  值达到 0.25 时, DLC 膜的  $sp^3$  所占百分比约为 20%; 所以,  $I_D/I_G$  值只能在  $sp^3$  百分比小于 20% 的范围内对  $sp^3$  含量作出较为准确的判断,而在大的范围内,  $I_D/I_G$  值只能对  $sp^3$  含量作出定性判断。文中的实验数据以及笔者前期研究结果<sup>[8]</sup>证明,在高  $sp^3$  含量的 DLC 薄膜中,单纯利用  $I_D/I_G$  值来判断  $sp^3$  含量存在很大问题。

### 2.3 半峰宽与硬度的关系

根据高斯拟合结果,得出样品 G 峰的半峰宽,图 3 给出了硬度与 G 峰半峰宽的关系。

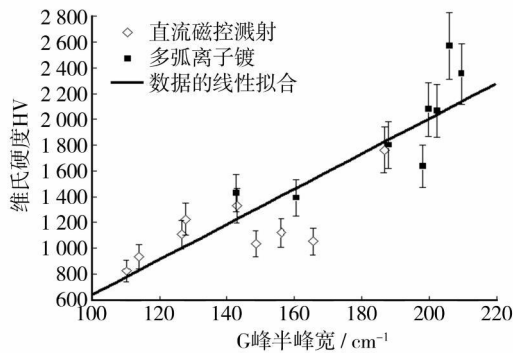


图 3 维氏硬度与 G 峰半峰宽的关系

Fig. 3 Vicker hardness versus FWHM of G peak

可以看出,硬度与 G 峰半峰宽相关度良好,较大的 G 峰半峰宽对应较高的硬度值。对图中的相关数据进行线性拟合,拟合结果表明,硬度与 G 峰半峰宽具有近似的线性关系。在 DLC 薄膜的拉曼谱中, G 峰半峰宽总是随着薄膜无序度的增加而增加<sup>[9]</sup>。无氢 DLC 膜中的  $sp^2$  键总体上是无序连接的,随着  $sp^3$  组分的增加,  $sp^2$  组分降低,使得  $sp^2$  团簇尺寸减小,膜内应力增加,键角混乱度增加,从而 G 峰不断宽化<sup>[10]</sup>。因此, G 峰半峰宽与  $sp^3$  含量,进而与 DLC 膜硬度有可能存在较强的相关度。笔者的实验结果证明, G 峰半峰宽与 DLC 膜硬度之间的相关度很高,因而可以通过测量 G 峰半峰宽来定量测量无氢 DLC 膜中  $sp^3$  的含量。

但该方法仅适用于无氢 DLC 薄膜。对于含氢的 DLC 薄膜( $\alpha\text{-C:H}$ ),由于 C-H 键的存在,使得 DLC 薄膜的内应力大大下降<sup>[11]</sup>,  $sp^2$  团簇受应力影响而发生的键角无序效应得到缓解,因此,  $sp^2$  的无序度和 G 峰的半峰宽受 DLC 薄膜中氢含量的影响严重。所以,在含氢的 DLC 薄膜中, G 峰的半峰宽与  $sp^3$  含量的相关性无法得到保证,故此方法不适用。

### 3 结论

对于  $sp^3$  所占百分比高于 20% 的 DLC 薄膜, D 峰

和 G 峰的强度比值( $I_D/I_G$ )对  $sp^3$  含量的变化不敏感,因此采用  $I_D/I_G$  表征方法测量  $sp^3$  含量会失去准确性。文中证实 G 峰半峰宽与 DLC 的硬度具有良好的线性关系,进而推断出 G 峰半峰宽与  $sp^3$  含量具有良好的线性关系。因此,可以通过 G 峰半峰宽在大范围内测量  $sp^3$  的含量。该方法只适用于无氢 DLC 薄膜。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [ 1 ] Robertson J. Diamond-like Amorphous Carbon[ J ]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37: 129- 281.
- [ 2 ] 邓新绿, 马国佳. 类金刚石膜的应用及制备[ J ]. 真空, 2002(5): 27- 31.
- [ 3 ] Wang F M, Chen M W, Lai Q B. Metallic Contacts to Nitrogen and Boron Doped Diamond-like Carbon Films [ J ]. Thin Solid Films, 2010, 518(12): 3332- 3336.
- [ 4 ] 程翔. 类金刚石薄膜光电性质研究与 MSM 光电器件探索[ D ]. 厦门: 厦门大学, 2004.
- [ 5 ] Kawai S, Shinagawa T, Noda M, et al. Photoconductivity of DLC Film Deposited by Pulsed Discharge Plasma CVD [ J ]. Diamond & Related Materials, 2008, 17: 676- 679.
- [ 6 ] 齐海成, 冯克成, 杨思泽. 射频输入功率对类金刚石薄膜性能的影响[ J ]. 表面技术, 2009, 38(3): 41- 43.
- [ 7 ] 陈莲华, 车晓舟, 王平, 等. FCVA 法沉积的超薄类金刚石薄膜的结构与热稳定性[ J ]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(3): 318- 323.
- [ 8 ] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon [ J ]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095- 14107.
- [ 9 ] Ferrari A C, Rodil S E, Robertson J. Interpretation of Infrared and Raman Spectra of Amorphous Carbon Nitrides[ J ]. Physical Review B, 2003, 67: 1- 20.
- [ 10 ] Schwan J, Ulrich S, Batori V, et al. Raman Spectroscopy on Amorphous Carbon Films [ J ]. Appl Phys, 1996, 80: 440- 447.
- [ 11 ] Ferrari A C, Robertson J. 碳材料的拉曼光谱——从纳米管到金刚石[ M ]. 谭平恒, 李峰, 成会明译. 北京: 化学工业出版社, 2007: 194.

(上接第 93 页)

- [ 3 ] 费振义, 刘如伟, 王东江, 等. 船舶与集装箱用钢板预处理过程中所用磨料的对比[ J ]. 材料开发与应用, 1996, 11(6): 13- 14.
- [ 4 ] 舒型武. 钢渣特性及其综合利用技术[ J ]. 钢铁技术, 2007(6): 48- 49.
- [ 5 ] 赵俊学. 冶金原理[ M ]. 西安: 西北工业大学出版社, 2002.
- [ 6 ] 欧阳东, 谢宇平, 何俊元. 转炉钢渣的组成、矿物形貌及胶凝特性[ J ]. 硅酸盐学报, 1991, 19(6): 489- 494.
- [ 7 ] 欧阳东. 转炉钢渣粉磨性能的实验研究[ J ]. 水泥工程,

1997(2): 36- 38.

- [ 8 ] 胡长春. 船体除锈高效磨料[ J ]. 华中科技大学学报(自然科学版), 1983(S1): 159- 170.
- [ 9 ] 都昌林, 易春龙. 钢桥面无尘喷砂除锈设备及施工工艺[ J ]. 表面技术, 2004, 33(2): 46- 49.
- [ 10 ] 王志升. 矿渣除锈在车辆检修中的应用[ J ]. 铁道车辆, 1995, 33(9): 58- 59.
- [ 11 ] 胡东风, 件增瑞. 转炉钢渣风碎技术在石钢 30t 转炉的应用[ J ]. 河北冶金, 1997, 9(33): 35- 39.