

氩离子溅射刻蚀对 Ti-Si-C 纳米复合薄膜 XPS 分析的影响

姜金龙^{1,2}, 陈 娣¹, 王 琼¹, 杨 华¹, 魏智强¹

(1. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

(2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 通过中频非平衡磁控溅射 Ti₈₀Si₂₀ 复合靶在氩气和甲烷混合气氛中沉积 Ti-Si-C 复合薄膜。采用 X 射线衍射仪、Raman 光谱和 X 射线光电子能谱分析薄膜微结构。结果显示: 制备的薄膜为非晶碳(a-C:Si:H)包裹约 10 nm TiC 晶粒的复合结构, 氩离子溅射刻蚀对 XPS 分析结果有显著影响。随氩离子刻蚀溅射刻蚀时间增加, 薄膜表面 C、O 原子含量明显降低, 而 Ti、Si 原子含量增加。氩离子溅射刻蚀导致薄膜非晶碳相发生石墨化转变, 即 sp³C-C(H)/sp²C-C 比率减小, 同时, C-Ti*/C-Ti 和 C-(Ti+Ti*)/C-C 强度比明显增加。

关键词: Ti-Si-C 纳米复合薄膜; 氩离子溅射刻蚀; X 射线光电子能谱; 键合结构

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0977-05

纳米复合薄膜是指硬质纳米晶粒(TiC、TiN、WC 等) 嵌在非晶基体(a-C、a-C:H、a-Si₃N₄、a-SiC 等) 中形成的两相或多相复合结构薄膜^[1]。碳基纳米复合薄膜具有高硬度、低摩擦、良好的耐磨性和热稳定性, 在刀具、齿轮、轴承和活塞等机械零件表面作为防护涂层有广泛的应用前景^[2,3]。近年来, 科研人员通过在二元硬质薄膜中添加不同的金属或非金属元素, 以改善薄膜的高温抗氧化性和抗磨损性能^[4]。Ti-Si-C 纳米复合薄膜具有优良的力学、摩擦学性能、高电导率和低接触电阻等特性引起科研人员的广泛关注^[5]。

研究表明, 碳基纳米复合薄膜力学、摩擦学性能与薄膜成分和微结构紧密联系。薄膜中纳米晶与非晶的相对含量, 非晶相中碳原子的杂化方式(sp³/sp²) 是影响薄膜性能的两个重要因素^[6,7]。X 射线光电子能谱(XPS) 是分析薄膜组成和微结构, 获得上述重要信息的一种常用工具^[8,9]。为获得薄膜内部结构信息, XPS 分析中常使用氩离子溅射刻蚀以移除薄膜表面氧化层。然而, 氩离子溅射刻蚀会在薄膜中产生选择性溅射、表面原子重新分布、新相形成以及化学键合破坏等影响^[10]。

最近, Lewin E 等人^[11]研究了能量在 0.15~4.0 keV 范围内的氩离子溅射刻蚀 Ti-Me-C (Me=Al, Fe, Cu, Pb) 薄膜对 XPS 分析结果的影响。研究发现, 氩离子溅射

刻蚀对薄膜微结构的破坏作用与离子能量和薄膜稳定性有关, 4 keV 氩离子对薄膜微结构破坏最大。以上研究中元素 Me 均为弱碳化物成键元素。为进一步研究氩离子溅射刻蚀对碳基薄膜 XPS 分析结果的影响, 本工作利用中频非平衡磁控溅射技术制备了 Ti-Si-C 纳米复合薄膜。在对薄膜微结构表征的基础上, 研究了氩离子溅射刻蚀对 XPS 分析薄膜组成和化学键合结果的影响。

1 实 验

采用中频非平衡磁控溅射技术在 N (100) 单晶硅上沉积厚度约为 400 nm 的 Ti-Si-C 复合薄膜。以粉末冶金制备的 Ti₈₀Si₂₀ 为靶材, 以高纯氩气为溅射气体, 甲烷为反应气体。沉积前硅基片分别用乙醇、丙酮超声清洗 15 min, 用氮气吹干放入样品台, 接着用氩离子溅射 10 min 除去表面污染物及氧化物。工艺参数为: 背景真空度 3×10⁻³ Pa, 氩气 120 cm³/min, 甲烷 10 cm³/min, 溅射电源频率 20 kHz, 电流 2.2 A, 电压 450~500 V, 工作气压 0.6 Pa, 偏压-100 V, 占空比 80%, 靶基距 10 cm。

利用日本电子场发射扫描电子显微镜 FESEM (JSM-6701F) 观察薄膜表面和断面形貌。采用 Philips X'perts X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜相结构, 工作条

收稿日期: 2013-04-11

基金项目: 国家自然科学基金资助(5110586)

作者简介: 姜金龙, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学物理系, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976040, E-mail: golden_dragon@126.com

件为: Cu α 射线, 波长 0.154 056 nm, 掠射模式, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 入射角为 1°。采用 HR800 拉曼光谱仪对薄膜进行表征, 氦离子激光器激发波长为 532 nm, 扫描范围为 400~2000 波数。利用 PHI-5702 多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析薄膜组成与化学键。工作采用 Al-K α X 射线源, 真空室压强 10⁻⁶ Pa, 选择通过能量是 29.4 eV, 电子对样品逃逸倾角 54°, 步长为-0.125 eV。分析过程采用能量为 2 keV 氦离子溅射刻蚀薄膜表面, 溅射区域为 1 mm×1 mm。在薄膜表面蒸镀 1 nm 左右 Au 膜, 用 Au 4f_{7/2} (84.0 eV)定标; 对溅射刻蚀的样品用 Ar 2p_{3/2} (241.9 eV)定标, 校正荷电效应造成的误差。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 1 是薄膜表面和断面的 FESEM 形貌。从图中可以看出, 薄膜表面呈颗粒状, 较为平整。断面显示沿生长方向呈锥形柱状颗粒结构, 颗粒间较为疏松。从断面观察薄膜厚度约为 400 nm, 膜基体界面清晰可见。

图 2 为 Ti-Si-C 薄膜的 XRD 图谱。由图 2 可见, 在 35.4°、41.3°、59.9°、71.6°出现强衍射峰, 对应立方 TiC 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。TiC 呈(111)晶面择优生长, 原因可能是(111)晶面具有低的表面能^[12]。根据 Scherrer 公式, 由(111)晶面衍射数据计算 TiC 晶粒尺寸约为 10 nm。

图 3 所示为薄膜可见光 Raman 光谱。从图中可以看出, 光谱分为两个区域。根据文献[13,14], 位于约 605 cm⁻¹的峰源于薄膜中 TiC 相, 而位于 1000~2000 cm⁻¹之间的不对称峰是典型的非晶态碳特征峰。利用 Origin 软件将拉曼光谱非晶态碳特征峰拟合为 2 个 Gaussian 峰, 分别对应于约 1334 cm⁻¹处 D 峰和 1549 cm⁻¹处的 G 峰。D 峰源于六元碳环上的呼吸振动模式, 其强度正比于非晶碳中六元环的数量和尺寸; 而 G 峰是碳环或碳链上 sp² 碳原子对称伸缩振动产生的, 其

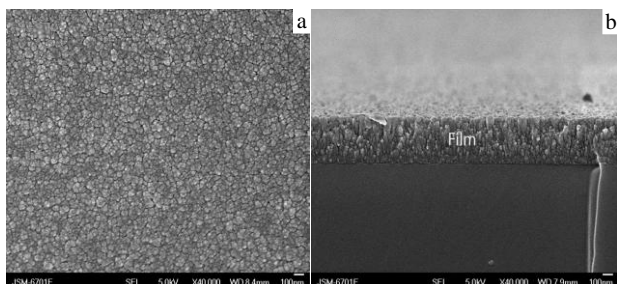


图 1 Ti-Si-C 薄膜表面与断面 FESEM 形貌

Fig.1 FESEM images of the surface (a) and cross-section (b) of the Ti-Si-C film

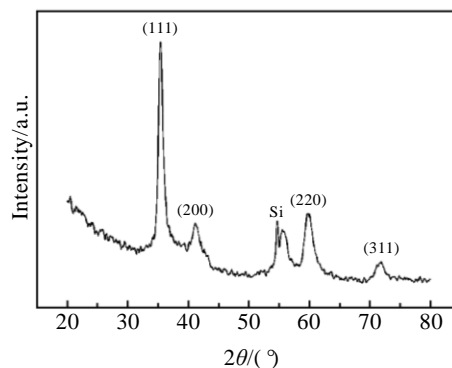


图 2 Ti-Si-C 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the Ti-Si-C film

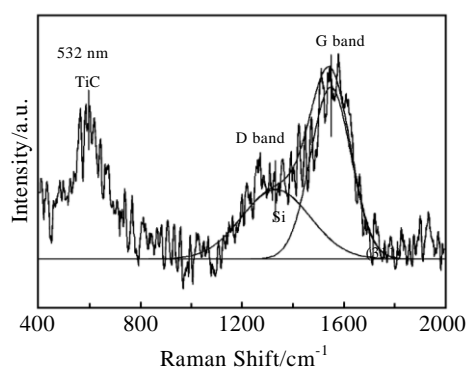


图 3 Ti-Si-C 薄膜的可见光 Raman 光谱

Fig.3 Visible Raman spectrum of the Ti-Si-C film

半高宽与薄膜的结构无序性相关, 对一定的团簇, 键长和键角的无序性越大, 半高宽越大^[15-17]。结合 XRD 和 Raman 光谱结果我们认为, 制备的薄膜为纳米晶 TiC 和非晶碳相复合结构。

2.2 XPS 分析

图 4 为 2 keV 氦离子溅射刻蚀 1 min 后薄膜的 XPS 全谱。可以看出除了 Ti 和 C 元素外, Si 被成功沉积到薄膜中; O 来源于腔室内残余 O₂ 气和靶材污染。从 XPS 谱上扣除 Shirley 背底后根据 Ti 2p, Si 2p, C 1s 和 O 1s 峰的强度面积和元素灵敏因子计算氦离子溅射刻蚀 0、1、3、5 min 后薄膜组成, 结果如图 5 所示。氦离子溅射刻蚀薄膜表面 1 min 后, 薄膜中 C 和 O 原子浓度从 69.32 at%和 25.72 at%减小为 55.05 at%和 16.32 at%;相应的 Ti 和 Si 原子浓度从 2.64 at%和 2.32 at%增加至 24.09 at%和 4.55 at%。其后, 随溅射刻蚀时间增加, C 和 O 原子浓度缓慢减小, Ti 和 Si 原子含量略微增加。由此可以看出, 氦离子溅射刻蚀有效去除了薄膜表面吸附的含 C、O 污染物和氧化层。利用 XPS 定量确定碳基薄膜内部组成时应对表面进行适当溅射刻蚀。

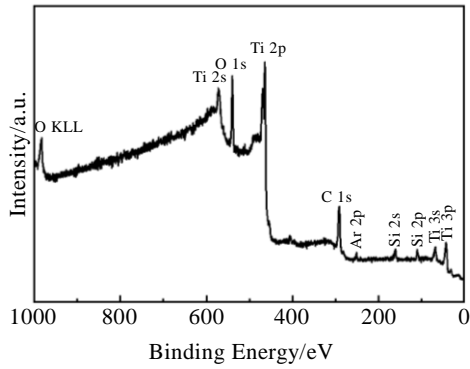


图 4 氩离子溅射刻蚀 1 min 薄膜 XPS 全谱

Fig.4 XPS full spectra of the film after sputter-etching for 1 min

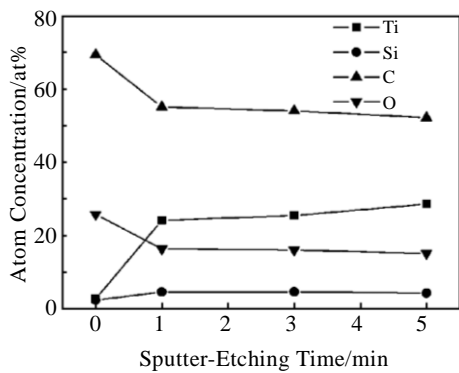


图 5 氩离子溅射刻蚀对薄膜组成的影响

Fig.5 Effect of sputtering-etching time on atom concentration

未经氩离子溅射刻蚀的薄膜表面 XPS 的 C 1s, Ti 2p, Si 2p 精细谱拟合结果如图 6 所示。XPS C 1s 谱中峰的结合能、半高宽及面积被列在表 1 中。在图 6a 中, 结合能位于 284.2 eV 的峰源于 sp^2 杂化的 C=C 键, 而位于 285.2 eV 的峰对应于 sp^3 杂化的 C-C 或 C-H 键; 另外 2 个位于 286.6 和 288.4 eV 的峰分别源于 C-O 和 C=O 键, 与文献报道的结果一致^[18,19]。从表 1 可以看出, C-O 和 C=O 键的相对含量较高, 表明薄膜表面吸

附及氧化现象严重。另外, C 1s 谱中 281.6~282.5 eV 和 283.4 eV 附近没有观察到预期的 C-Ti、C-Ti* 和 C-Si 键, 这是因为薄膜表面碳氧吸附及表面氧化使 C-Ti、C-Si 键含量较低, 相应峰的强度较弱而被其它峰遮盖, 这也能从 Ti 2p 和 Si 2p 谱上得到证实 (图 6b-6c)。位于 Ti 2p_{3/2} 谱 455.2 eV 的峰归属于 TiO₂ 的 Ti-O 键^[20], 而位于 458.6 eV 的 Ti-C 峰强度非常弱, 说明薄膜表面 Ti 原子主要以 TiO₂ 形式存在。与之相似, Si 原子主要以 Si-O 及 C-Si-O 键合而不是 Si-C 键的形式存在。

图 7 为氩离子溅射刻蚀不同时间后薄膜 XPS C1s 谱。比较图 7a 和图 6a 可以看出, 氩离子溅射刻蚀后 1 min 后, XPS C 1s 谱在 280~282 eV 范围内出现 1 个明显的肩峰。拟合后发现, 在 281.6、282.5、283.4 eV 出现 3 个峰。其中, 位于 281.6、282.5 eV 的峰被认为是 C-Ti 和 C-Ti* 键。根据文献, C-Ti 键来源于复合薄膜中化学计量比 TiC 纳米晶相。Li 和 Lewin 等人^[20,21] 在 TiC_x 薄膜和 nc-TiC/a-C 纳米复合薄膜中观察到 C-Ti* 峰, 并认为它源于 TiC 纳米晶和非晶体碳基体之间的界面碳原子产生的化学位移。Lewin 进一步推断 C-Ti* 键也可能存在于 Ti-Si-C 和 Ti-Al-C 三元碳纳米复合薄膜中, 这一推断在本研究中被证实。另外, 位于 283.4 eV 的峰被归于 C-Si 键。从 XRD 图谱上可以看出, 薄膜中没有 SiC 晶相形成, 这表明制备的 Ti-Si-C 薄膜为 nc-TiC/a-C:Si:H 纳米复合结构。另外, 经过氩离子溅射刻蚀, XPS C 1s 谱中拟合的 C-O、C=O 峰的强度明显降低。

表 2 列出了氩离子溅射刻蚀不同时间后薄膜 XPS 的 C 1s 谱拟合结果。可以看出, 随氩离子溅射刻蚀时间增加, $sp^3C-C(H)/sp^2C-C$ 比率逐渐降低, 即氩离子溅射刻蚀诱导薄膜发生石墨化转变。从薄膜表面吸附层、生长模型以及氩离子对薄膜刻蚀作用角度, 认为引起这种变化的原因是: 首先, 在薄膜生长过程中, CH₄ 作为碳先驱气体会产生大量含 CH_n⁺ 和 H⁺ 等离子

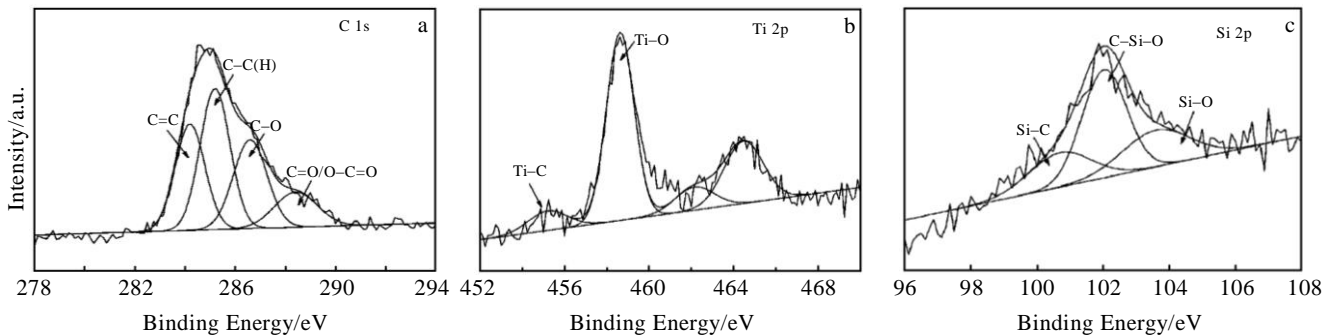


图 6 未溅射刻蚀薄膜表面 XPS C 1s, Ti 2p, Si 2p 谱

Fig.6 XPS spectra of the surface of the film without sputter-etching: (a) C 1s, (b) Ti 2p, and (c) Si 2p

表 1 XPS C 1s 谱拟合峰的结合能、半高宽及面积值

C 1s	E_b /eV	FWHM/eV	Area
C=C	284.2	1.4	26.9
C-C, C-H	285.2	1.4	35.7
C-O	286.6	1.6	25.0
C=O	288.4	2.0	12.3

表 2 氩离子溅射刻蚀不同时间 XPS C1s 谱拟合结果

Table 2 Fitting results of XPS C 1s of the film for different sputter-etching time			
Time/min	$sp^3C-C(H)/sp^2C-C$	$C-Ti^*/C-Ti$	$C-(Ti+Ti^*)/C-C$
0	1.33	—	0
1	0.64	0.31	0.61
3	0.53	0.47	0.62
5	0.30	0.54	0.97

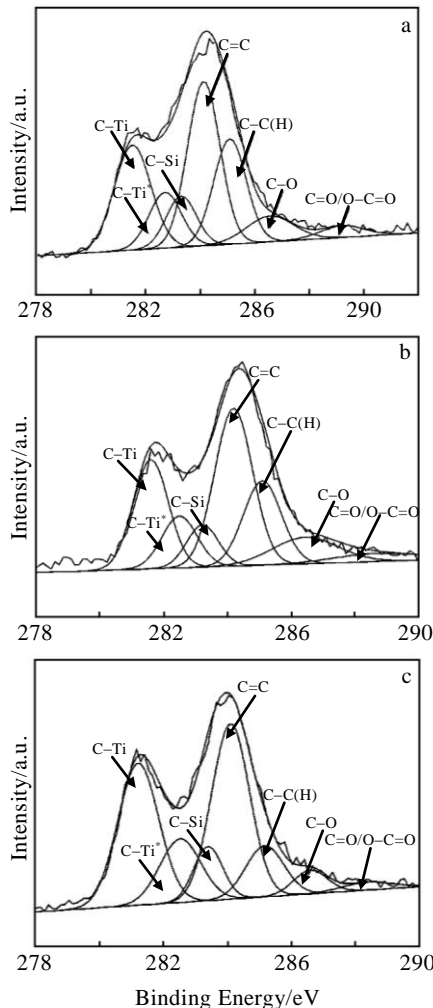


图 7 氩离子溅射刻蚀薄膜 XPS C 1s 谱

Fig.7 XPS C 1s spectra of the film after sputter-etching:

(a) 1 min, (b) 3 min, and (c) 5 min

体, 根据 Von Keudll 模型^[22], 含氢非晶碳膜表面约 2 nm 为化学控制区域, 等离子体中 H^+ 入射到薄膜生长表面产生大量悬键而生成 $-CH_3$ 基团, 因而薄膜表面比内部有更高的 sp^3 键含量。Jacqueline 等人^[23]也证实从薄膜表面至内部约 2 nm 深度 sp^3 键含量线性减小。其次, 薄膜停止沉积后, 薄膜表面会吸附大量 CH_4 分子。由于 XPS 无法区分 sp^3C-C 键与 sp^3C-H 键结合能, 所以 XPS 拟合谱显示薄膜表面含有大量 sp^3 键。所以氩离子对薄膜表面溅射刻蚀 1 min 后, $sp^3C-C(H)/sp^2C-C$

比率由 1.33 快速减小为 0.64。再次, 高能氩离子轰击在薄膜表面局域会产生热效应和氩离子注入。一方面, 热诱导使碳原子发生局域密度弛豫, 促使部分 sp^3 键转变为 sp^2 键; 另一方面, 氩离子轰击使薄膜 C-H 键中的 H 原子以 H_2 方式从非晶碳网络中放出, 降低了 C-H 键含量, 薄膜 sp^3 键含量减小^[24]。

从表 2 可以看出, 随氩离子溅射刻蚀时间增加, $C-Ti^*/C-Ti$ 和 $C-(Ti+Ti^*)/C-C$ 比率逐渐增加。这表明氩离子刻蚀溅射不仅使薄膜非晶碳相发生石墨化转变, 而且对纳米晶相微结构产生破坏, 使 $C-Ti^*$ 键比例增加。这与 Luthin 等人观察的结果一致^[25]。纳米复合薄膜结构为非晶碳相包裹纳米晶碳化钛相, 氩离子在轰击薄膜表面时会优先溅射刻蚀非晶碳相, 使薄膜中碳原子相对含量减小(图 5), 而 $C-(Ti+Ti^*)/C-C$ 比率增加。另外, $C-Ti^*$ 键也被认为与薄膜微观结构无序度相联系^[21]。本研究中氩离子溅射刻蚀增加了薄膜界面原子无序性, 这也是 $C-Ti^*/C-Ti$ 比率增加的原因。

3 结论

1) 利用中频磁控溅射技术制备的 Ti-Si-C 薄膜为 nc-TiC/a-C:Si:H 纳米晶/非晶复合结构, TiC 纳米晶尺寸约为 10 nm。

2) 氩离子溅射刻蚀诱导 Ti-Si-C 薄膜非晶碳相发生石墨化转变, 随溅射刻蚀时间增加, $sp^3C-C(H)/sp^2C-C$ 比率降低, $C-Ti^*$ 键强度增加。

参考文献 References

[1] Veprek S, Niederhofer A, Moto K *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 133-134: 152

[2] Pei Y T, Galvan D, De Hosson J T M. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 4505

[3] Wang Y H, Zhang X, Wu X Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2008, 254: 5085

[4] Wilhelmsson O, Rasander M, Carlsson M *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2007, 17: 1611

[5] Lauridsen J, Eklund P, Joelsson T *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205: 299

[6] S á nchez-L ó pez J C, Mart í nez-Mart í nez D, L ó pez-Cartes C *et*

- al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202: 4011
- [7] Pei Y T, Galvan D, De Hosson J Th M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2006, 26: 565
- [8] Li Haixia(李海霞), Tang Wu(唐武), Weng Xiaolong(翁小龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1213
- [9] Zehnder T, Matthey J, Schwaller P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 163-164: 238
- [10] Oswald W, Reiche R. *Applied Surface Science*[J], 2001, 179: 307
- [11] Lewin E, Gorgoi M, Schäfers F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 204: 455
- [12] Hultman L, Münz W D, Musil J *et al. Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 1991, 9: 434
- [13] Lohse B H, Calka A, Wexler D. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97: 114 912
- [14] Jiang J L, Hao J Y, Pang X J *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2010, 19: 1172
- [15] Wang Yongjun(王永军), Li Hongxuan(李红轩), Ji Li(吉利) *et al. Acta Physics Sinica*(物理学报)[J], 2012(5): 56 103
- [16] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. *Physics Review B*[J], 2005, 72: 85 401
- [17] Irmer G, Dorner-Reise A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2005, 7: 694
- [18] Jiang J L, Hao J Y, Wang P *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2010, 108: 33 510
- [19] Zhang G A, Yan P X, Wang P *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2007, 40: 6748
- [20] Li G, Xia L F. *Thin Solid Films*[J], 2001, 396: 16
- [21] Lewin E, Persson P O A, Lattemann M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202: 3563
- [22] Von Keudell A, Meier M, Hopf C. *Diamond and Related Materials*[J], 2002, 11: 969
- [23] Johnson J A, Holland D, Woodford J B *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2007, 16: 209
- [24] Donnet C, Erdemir A. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*[M]. New York: Springer, 2008
- [25] Luthin J, Planck H, Roth J *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section B*[J], 2001, 182: 218

Influence of Ar Ion Sputter-Etching on XPS Analysis of Ti-Si-C Nanocomposite Film

Jiang Jinlong^{1,2}, Chen Di¹, Wang Qiong¹, Yang Hua¹, Wei Zhiqiang¹

(1. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

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

Abstract: The Ti-Si-C nanocomposite film was deposited in gas mixtures of Ar and CH₄ by middle frequency unbalanced magnetron sputtering Ti₈₀Si₂₀ composite targets. The microstructure of the film was investigated by X-ray diffraction, Raman spectrum and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the film exhibits nc-TiC/a-C:Si:H nanocomposite structure with about 10 nm nanocrystallites TiC embedded in hydrocarbon (a-C:Si:H) matrix. The results of XPS analysis strongly depend on Ar⁺ sputter-etching. The C and O content on the film surface distinctly decreases, while the Ti and Si content gradually increase with the increasing of Ar⁺ sputter-etching time. It is found that Ar⁺ sputter-etching results in the graphitization of the amorphous carbon phase in the nanocomposite film. In other words, the sp³C-C(H)/sp²C-C ratio decreases with the increasing of Ar⁺ sputter-etching time. In addition, the C-Ti*/C-Ti and C-(Ti+Ti*)/C-C ratios obviously increase.

Key words: Ti-Si-C nanocomposite films; Ar⁺ sputter-etching; XPS; bonding configurations

Corresponding author: Jiang Jinlong, Ph. D., Associate Professor, Department of Physics, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976040, E-mail: golden_dragon@126.com