

### 特点描述

- ◆ AIRsight 红外拉曼显微镜可以对红外显微镜无法分析的碳材料进行分析。
- ◆ 使用曲线拟合功能，可从不同角度评价膜质量，比如 DLC 膜的结晶度和氢浓度等。

### 简介

类金刚石碳 (DLC) 膜是由碳和碳氢化合物组成的非晶质 (非晶态) 硬质膜，是一种介于碳碳以  $sp^2$  键形式结合的石墨与碳碳以  $sp^3$  键结合的金金刚石中间的材料。DLC 膜具有多种优点，广泛应用于各种产品。例如，利用其优异的耐磨损性和低摩擦特性，常用于切割工具边缘和轴承表面。此外，因其具有优异气体阻隔性，还被用于易氧化饮料的容器内面。DLC 膜应用广泛，可根据用途调整碳的键合方式和膜中的氢浓度改变膜质量。在生产接收 DLC 产品时，测定和控制键合方式和氢浓度很重要，以防膜的质量发生改变。

拉曼光谱法能够以良好的灵敏度获得碳材料的键合方式和结构，因此被用作 DLC 膜质量控制的一种方法。与 X 射线光电子能谱法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 等其他 DLC 膜分析方法相比，其具有测试简单和无损检测等优点，对样品损坏的风险最小。有关使用 XPS 分析 DLC 膜的示例，请参照 Application News No. K78<sup>1)</sup>。

岛津 AIRsight 是红外显微镜和拉曼显微镜一体机，可以完成单个仪器能分析的样品，比如碳材料。AIRsight 的外观如图 1 所示。AIRsight 不仅互补了红外光谱法与拉曼光谱法的优缺点，还可以使用两种分析法测定同一样品同一位置，实现高精度定性分析<sup>2)</sup>。此外，AIRsight 为显微系统，可以精确测定外部有缺陷的零部件微小区域和其他目标位置。本文介绍使用 AIRsight 红外拉曼显微镜的显微拉曼功能分析沉积在硅晶片上 DLC 膜的示例。



图1 AIRsight™的外观

### DLC 膜的拉曼光谱评价项目

表 1 归纳总结了本实验中评价项目及相关特性。测定参数如图 2 所示。I 表示从校正基线到谱峰顶部的强度，N 表示从零强度到校正基线的强度，FWHM 表示半峰宽。

表 1 DLC 膜的拉曼光谱评价项目

项目	内容	特性	文献
$I(D)/I(G)$	D 峰 (1350 $cm^{-1}$ 附近) 和 G 峰 (1550 $cm^{-1}$ 附近) 的强度比	结晶结构乱序 ( $sp^3/sp^2$ 比)	3)
FWHM(G)	G 峰的半峰宽	结晶性 ( $sp^2$ 结合)、杨氏模量、密度	4)
$\log(N(G)/I(G))$	G 峰位置的基线与强度比	氢浓度	5)

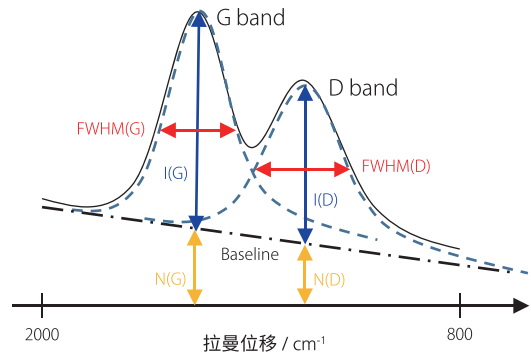


图2 DLC膜的拉曼光谱评价项目模式图

$I(D)/I(G)$  是表示结晶结构无序性。DLC 膜的拉曼光谱中，G (石墨) 峰在 1550  $cm^{-1}$  附近，D (无序) 峰在 1350  $cm^{-1}$  附近。G 峰来源于所有  $sp^2$  键的振动，包括链状和环状。而 D 峰则来源于  $sp^3$  键的振动，这是晶体结构无序化的结果。对 DLC 膜的拉曼光谱进行分峰，计算得到的 G 峰与 D 峰强度比，可定量评价结晶结构无序性。

G 峰的半峰宽 (FWHM(G)) 表示  $sp^2$  键的结晶度的指标，通常情况下非结晶程度越高，FWHM(G) 越大。因此，可以通过确认半峰宽来评价 DLC 膜的结晶度。此外，据报告 FWHM(G) 与密度、杨氏模量呈正相关，这是通过非接触方法评估膜的机械特性的有效指标。

$\log(N(G)/I(G))$  是表示氢浓度。使用拉曼光谱法测定含有氢的 DLC 膜时，受荧光的影响，N(G) 值的基线上升，见图 2。此外，除氢浓度之外，荧光强度还会受其它因素影响，例如激光强度。可以通过采用拉曼无序强度 I (G) 与荧光成分 N (G) 的强度之比消除这些影响来评估氢浓度。

## ■ 测定样品和测定条件

本文准备了两种 DLC 成膜的硅晶片作为测定样品。两种样品分别使用  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  作为原料气体，通过化学气相沉积法 (CVD) 进行了成膜。此外，为了确认膜的均匀性，分别测定了样品的中心附近 (C) 和外缘附近 (P) 两个位置。测定条件如表 2 所示。

表 2 测定条件

设备	: RTracer™-100、AIRsight
<b>拉曼光谱测定</b>	
扫描次数	: 100
曝光时间	: 1.0 sec
物镜	: 50 倍
激发波长	: 532 nm
检测器	: CCD

## ■ 使用曲线拟合功能分析数据

AMsolution 是控制 AIRsight 的软件，标配曲线拟合功能，可在软件上分离红外光谱与拉曼光谱重叠的谱峰。本文使用的曲线拟合设置条件如表 3 所示。设置条件后软件即可进行自动计算，并在允许的在最大误差范围内得出最佳分峰结果。此外，还可计算分离出的谱峰位置和强度、半峰宽、谱峰面积，可以进行强度比较等分析。如图 3 所示为使用曲线拟合功能得到的 DLC 膜拉曼光。该图显示了使用  $\text{CH}_4$  气体沉积成膜的硅晶片样品，测试中心附近拉曼光谱后进行数据分析的结果。从图 3 可知，使用此功能可以轻松地分离 DLC 膜的 D 峰和 G 峰。

此外，由于篇幅限制，这里省略以同样方法测定样品外缘附近拉曼光谱、以及测定使用  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体沉积成膜的硅晶片中心及外缘附近拉曼光谱。

表 3 曲线拟合的设置条件

谱峰位置	: 1350、1551 $\text{cm}^{-1}$
半峰宽	: 100 $\text{cm}^{-1}$
参数固定	: 不固定
函数	: Gaussian
曲线次数	: 1 次
波数范围	: 900~1800 $\text{cm}^{-1}$
最大误差	: 0.01

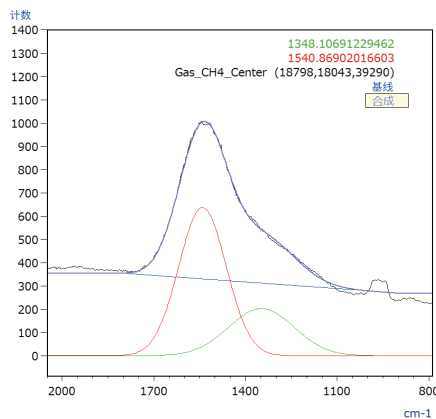


图3 曲线拟合的结果

## ■ 膜质量的评价结果

使用曲线拟合功能，从测定的拉曼光谱中分离拉曼谱峰，根据强度、半峰宽及其它数值评价 DLC 膜的膜质量，结果如表 4 所示。根据结果可知，本文测定的同一气体成膜样品的两个位置点评价指标均一致。可以认为形成了均质的膜，没有因位置不同而有差异。比较不同原料气体成膜样品结果可知，FWHM(G) 与  $\log(N(G)/I(G))$  存在较大差异；由此可推测，不同气体成膜质量有差异，使用  $\text{CH}_4$  气体成膜的硅晶片比  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体成膜的硅晶片的结晶度更优，氢浓度更高。

表 4 膜质量评价的结果

	I(D)/I(G)	FWHM(G)	$\log(N(G)/I(G))$
$\text{CH}_4$ (中心)	0.32	182.17	-0.29
$\text{CH}_4$ (外缘)	0.32	181.40	-0.28
$\text{C}_2\text{H}_2$ (中心)	0.34	190.85	-0.44
$\text{C}_2\text{H}_2$ (外缘)	0.34	190.25	-0.44

## ■ 结论

本文以拉曼光谱法擅长的碳材料评价为例，介绍了 DLC 膜的膜质量评价。DLC 膜的性质受结晶结构无序性和氢浓度影响，使用岛津公司红外拉曼显微镜 AIRsight 的显微拉曼功能，成功对膜质量进行了评价。与其他分析方法相比，无损检测，无需进行复杂的样品前处理，即可获得有关键合和氢浓度的信息。分析时，利用 AMsolution 的曲线拟合功能，轻松地分离了 DLC 膜 D 峰与 G 峰。

本文介绍了拉曼光谱法擅长的 DLC 膜分析示例，AIRsight 红外拉曼显微镜仅需一台设备即可实现红外和拉曼光谱分析，可用于各种材料的质量评价。

### < 参考文献 >

- 1) Application News No.K78: 使用 XPS 分析 DLC (Diamond Like Carbon)
- 2) Application News No.01-00394-JP: 使用红外拉曼显微镜分析医药品片剂上的杂质
- 3) G. ADAMOPOULOS, J. ROBERTSON, N. A. MORRISON & C.GODET : Hydrogen Content Estimation of Hydrogenated Amorphous Carbon by Visible Raman Spectroscopy, J. Appl. Phys., 96 (2004) 6348.
- 4) C. CASIRAGHI, A. C. FERRARI & J. ROBERTSON : Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbon, Phys. Rev. B, 72 (2005) 085401.
- 5) 三浦健一 · 中村守正: 使用拉曼光谱法分析 DLC 膜中氢浓度, 表面技术, 59 (2008) 203.

AIRsight、IRTracer 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

岛津应用云



第一版发行日: 2022 年 11 月