

岛津 XPS 技术表征石墨烯薄膜的厚度

XPS-024

摘要：石墨烯在材料学、微纳加工、能源、生物医学和药物传递等方面具有重要的应用前景。本文通过 XPS (X 射线光电子能谱) 成像对 Si 片上沉积的石墨烯进行了分析，通过选区采谱对石墨烯表面元素含量进行了分析，并对石墨烯薄片厚度进行了推测。

关键词：石墨烯 XPS 成像 选区采谱

石墨烯是一种以 sp^2 杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新材料，因其优异的光学、电学、力学特性，在材料学、微纳加工、能源、生物医学和药物传递等方面具有重要的应用前景。XPS(X 射线光电子能谱) 是分析物质表面化学性质的一项技术。可测量材料中元素组成、元素化学态和电子态，在石墨烯材料的分析上具有优势。

本文通过 XPS 技术对石墨烯薄膜的厚度进行了分析。XPS 信号随深度呈指数型衰减 (如公式 (1) 所示)，这已经被 XPS 研究者所熟知。这使得根据薄膜与基体的信号强度推算薄膜厚度成为可能。

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda) \quad (1)$$

其中 I 是表面的信号强度， I_0 是深度 d 时的信号强度， λ 是非弹性散射平均自由程。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS SUPRA⁺)



图2 岛津 AXIS SUPRA⁺ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al $K\alpha$, 1486.6 eV)

X 射线电压：15 kV

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

扫描速度：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

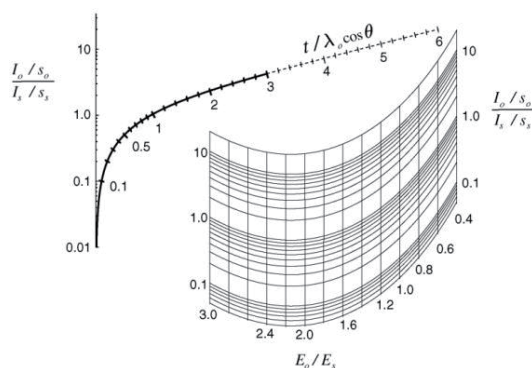


图1 用于 XPS 分析的薄膜厚度图表

P J Cumpson^[1] 等人通过此方法建立了一个测算薄膜厚度的图表，如图 1 所示。本文通过此方法计算了石墨烯薄膜的厚度，该薄膜沉积在 10 mm×10 mm 带有 100 nm 厚氧化层的硅晶片上，供读者参考。

■ 结果与讨论

首先在样品中心位置采集 XPS 全谱，通过软件的 peak-ID 功能识别到材料表面含有 C、O、Si、Na 等元素，C、O、Si 来自于石墨烯与带有氧化层的硅片，极少量的 Na 可能来自于污染。之后选定元素的结合能，进行 XPS 成像，XPS 成像的结果都减去了背景的噪音。

图 3(a) 是通过 C 1s 获得的整个 10mm × 10mm 样品的 XPS 图像。该图像是通过 625 张图像拼接而成的，每张图像视场为 400μm，整个图像像素点为 4100 万像素。岛津 XPS 成像具有出色的空间分辨率，可以获得清晰的 XPS 图像。图 3(b) 是通过进样室相机采集的光学图像，可以看见一些较大的石墨烯特征。通过这个清晰完整的 XPS 图像，我们可以自由放大缩小，并选定感兴趣的区域进行分析。

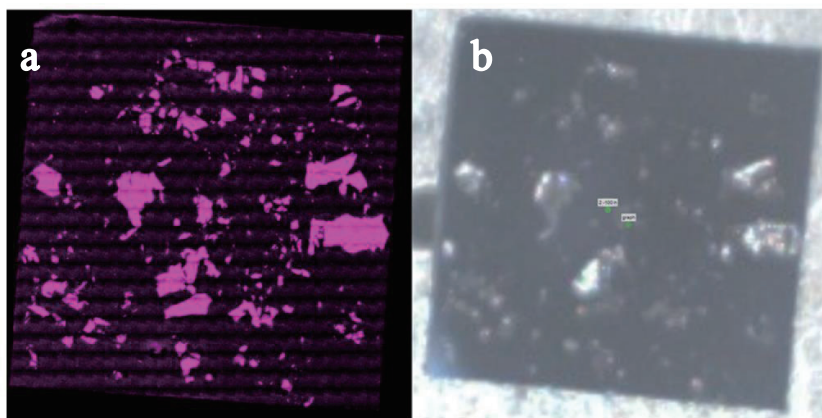


图 3 (a) 石墨烯样品的 XPS 成像；(b) 进样室相机采集的石墨烯光学图像

选定相应区域后，通过分析室内的光学相机进行精密对焦。图 4(d) 是通过分析室相机得到的清晰光学图像。从图中可看出灰色的硅片及沉积的不同衬度的石墨烯。有研究者曾提出根据光学图像辨别硅片上石墨烯厚度的方法^[2,3]，但仍存在图片对比度失真的问题，图像识别的方法本质上是非定量的。图 4(a)、(b)、(c) 是通过 C 1s、O 1s、Si 2p 采集到的高分辨 XPS 图像（采集区域为 d 图的红框区域），每个图像的采集时间为 1min。可以从 XPS 图像及光学像中看到，深蓝色区域与深灰色区域给出了不同的元素衬度与光学衬度。根据文献^[3]的结果，深蓝色与深灰色区域大约分别存在 9 和 3~4 层石墨烯。

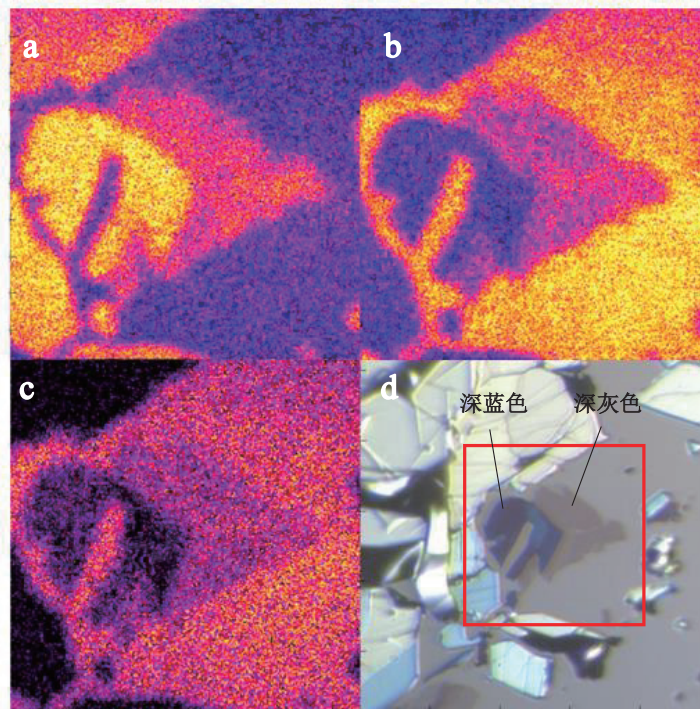


图4 (a)C 1s 的 XPS 成像; (b)O 1s 的 XPS 成像; (c)Si 2p 的 XPS 成像; (d) 分析室相机采集的光学图像;

在 4 个石墨烯区域进行了选区采谱, 图 5 是采集到的 XPS 全谱及相应的位置, 分析范围为 27 μm 。可以看出, 各元素的强度在不同区域有明显不同。绿点所在区域主要为 C 元素, 此区域石墨烯可能较厚, 已经完全掩盖了 Si 层的信号; 红点所在区域主要为 C 元素, 有少量 Si、O 信号, 此区域石墨烯较薄; 黄点区域主要为 C 元素, Si、O 信号较红点区域更强, 此区域石墨烯更薄; 蓝点所在区域是 Si 片的裸露面, 但仍存在一些碳信号, 这部分碳可能来自于硅片表面的污染。

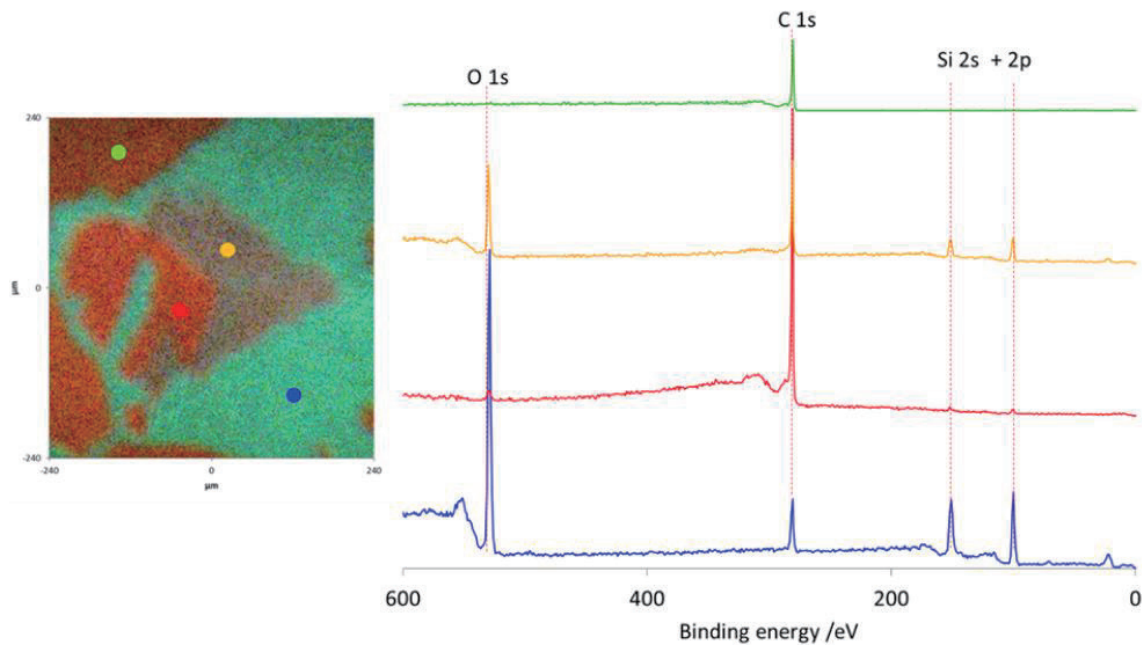


图5 在 4 个石墨烯区域采集的 XPS 选区采谱, 分析范围 27 μm

每个区域的元素定量结果如表 1 所示。使用参考文献^[1]中描述的量化结果和方程，可以确定每个区域的石墨烯厚度（或层数），计算过程参考了 NIST 提供的非弹性散射平均自由程^[4]，经过计算，硅片上碳污染的厚度太约为 0.6 nm，黄点所在的区域（深灰色区域）的石墨烯厚度大约为 1.5 nm，约 4 层石墨烯，这与之前的推测一致。

表 1 在 4 个石墨烯区域得到的元素定量结果 (at.%)

	Location blue	Location red	Location yellow	Location green
Na	0.8	0.2	0.2	0.3
C	23.3	96.6	60.8	99.0
O	51.9	2.0	24.9	0.5
Si	23.9	1.2	14.0	0.3

■ 结论

通过仪器自带的拼接成像技术得到了 10mm×10mm 石墨烯样品的完整 XPS 图像，通过高分辨 XPS 成像及高清相机得到了不同衬度的石墨烯图像，代表不同厚度的石墨烯薄片，通过选区采谱得到了各个区域的定量结果，并对石墨烯厚度进行了推测。

< 参考文献 >

[1] P. Cumpson et al., DOI: 10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8.

[2] Yuan-Fu, Chen., dx.doi.org/10.1021/jp1121596, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 6690–6693.

[3] Z. X. Shen., Nano Let., Vol. 7, No. 9, 2007.

[4] A. Jablonski, Physica Scripta 39, 363-366 (1989).

岛津应用云

