

文章编号: 1004 - 0609(2004) 12 - 2043 - 06

纳米薄膜 X 射线吸收光谱的鉴定^①

唐元洪, 林良武, 朱利兵

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用 X 射线吸收光谱研究了热丝化学气相沉积(CVD)合成的纳米金刚石薄膜和脉冲激光沉积的纳米 SiC 薄膜。结果表明: 纳米金刚石薄膜的碳 K 边 X 射线吸收精细结构光谱显示的激发峰相当于微米金刚石薄膜的蓝移, 是量子效应的显著特征, 证明制备的是纳米金刚石薄膜, 与高分辨透射电镜的结果完全吻合; 纳米 SiC 薄膜的硅 K 边 X 射线吸收精细结构光谱和扩展 X 射线吸收精细结构光谱也显示了纳米薄膜短程有序的结构特征, 表明获得的是纳米 SiC 薄膜。

关键词: 纳米薄膜; X 射线吸收光谱; 纳米金刚石; 蓝移

中图分类号: O 434. 12; O 434. 19; O 722⁺. 8; N 34 文献标识码: A

Characteristics of X-ray absorption on nanoscale thin films

TANG Yuan-hong, LIN Liang-wu, ZHU Li-bing

(College of Materials Science and Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Nanodiamond films synthesized by hot-filament chemical vapor deposition method and SiC nanoscale thin film deposited by pulsed laser deposition were investigated by X-ray absorption spectroscopy. The results show that C K-edge NEXAFS of the nanodiamond film exhibits a blue-shifted exciton peak relative to that of microscale diamond film. These features are characteristics of quantum confinement behavior. The results confirm the presence of nanodiamond film as revealed by transmission electron microscopy. The Si K-edge NEXAFS and EXAFS of the SiC nanoscale thin film also exhibit a significant long-range disorder that is the character of nanoscale materials, i. e. the SiC thin film is a nanoscale thin film.

Key words: nanoscale thin film; X-ray absorption spectroscopy; nanodiamond; blue-shift

纳米材料因具有量子尺寸效应、表面界面效应、小尺寸效应、介电限域效应和宏观量子隧道效应, 因此呈现出许多奇特的性能^[1-4]。关于纳米薄膜(尺寸在纳米量级的晶粒或颗粒构成的薄膜以及每层厚度在纳米量级的多层薄膜)的制备, 近几年来国内外的报道已逐步增多。虽然纳米薄膜生长技术已经逐渐被不少研究者掌握, 但提高薄膜质量一直是个难题, 纳米薄膜的准确表征一直未有突破, 特别是对大面积纳米薄膜的鉴定目前还没有很好的

鉴定方法。纳米薄膜已得到越来越多的应用, 而通常鉴定微米量级薄膜的技术难以胜任对纳米薄膜测量的要求, 特别是对纳米薄膜具有的量子尺寸效应、表面界面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等独特的特征不能很好地表征出来。表征微米量级薄膜的传统方法主要有扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱等。目前用于表征纳米晶材料的研究方法主要有显微技术, 包括高分辨透射电镜(HRTEM)、扫描隧道显微镜(STM)

① 基金项目: 美国国家科学基金(DMR-0084402)

收稿日期: 2004 - 06 - 14; 修订日期: 2004 - 08 - 27

作者简介: 唐元洪(1965 -), 男, 博士, 教授。

通讯作者: 唐元洪, 教授; 电话: 0731 - 8821778; E-mail: yhtang@hnu.cn

和场离子显微镜(FIM)^[5]等,但因他们存在获取样品的信息范围小的特点,所以只能对局部范围进行表征,而对大面积样品范围的表征缺乏准确性。为了克服这些问题,本文作者利用X射线吸收光谱来鉴定纳米薄膜。X射线吸收光谱主要包括近边X射线吸收精细结构光谱(NEXAFS,包括前吸收边几电子伏特到近吸收边上约50 eV的区域)和扩展X射线吸收精细结构光谱(EXAFS,从吸收边以上50 eV直至约1000 eV的区域)^[6-8]。虽然国内外采用X射线吸收光谱来研究薄膜的报导比较多,主要集中在研究薄膜的电子结构^[9-11]、分子取向^[12-14]、化学键合^[15, 16]、表面分析^[17, 18]以及薄膜的成核^[19-21]等,但用于鉴定纳米薄膜,特别是大面积的纳米薄膜的整体准确鉴定相对较少。本文作者利用NEXAFS和EXAFS鉴定了纳米金刚石薄膜和纳米SiC薄膜,并通过此鉴定证明了X射线吸收光谱可以用来鉴定纳米薄膜,特别是大面积纳米薄膜的整体准确鉴定。

1 实验

1.1 样品制备

类似于传统的化学气相沉积(CVD)微米金刚石薄膜,纳米金刚石薄膜的制备方法有:微波等离子增强化学气相沉积(MWCVD)法^[22]、直流辉光放电辅助化学气相沉积法^[20]、激光诱导等离子体化学气相沉积法^[23]、热丝化学气相沉积(HFCVD)法^[24]。本实验中采用了双偏压辅助HFCVD系统来制备纳米金刚石薄膜。HFCVD系统的具体构造设备在文献[25]中有报导,实验的典型参数为:1%甲烷+99%氢气的实验气体,灯丝温度2100℃,衬底温度800℃,反应气压 4×10^3 Pa,衬底偏压-150 V,电流密度0.3 mA/cm。经7 h沉积,制备出厚度约为1 μm的纳米金刚石薄膜。纳米SiC薄膜则使用脉冲激光沉积法制备^[26],采用靶能量密度约为2~3 J/cm²的KrF激发源产生的激光,频率为100 Hz。样品沉积在HF清洗过的P型Si(100)圆片上,本体气压 5×10^{-5} Pa,衬底温度250℃,沉积时间20 min。

1.2 样品测量

样品的分析测量主要采用TEM、HRTEM、AFM、NEXAFS、EXAFS等方法。NEXAFS和EXAFS的测量在加拿大同步辐射中心(SRC)进行,纳米金刚石薄膜和纳米SiC薄膜分别采用球状栅单

色器和双晶单色器。近边X射线精细结构的结果由总电子产额(TEY)光谱和荧光产额(FLY)光谱来测得,TEY通过监测样品的电流来记录,FLY则由多隧道监测器来测量,TEY和FLY分别用于对薄膜的表面和体内灵敏度的测量。HRTEM为飞利浦CM200场发射高分辨透射电镜,电压为200 kV。

2 结果与讨论

近边X射线吸收精细结构是解释说明材料化学键合的强有力工具^[27]。NEXAFS技术对材料中的局部有序非常灵敏,不受晶粒尺寸的限制,并且对样品的导电性能要求也不高,对于不同的物质可以得到完全不同的光谱^[28]。NEXAFS对化学键合的灵敏度来源于从吸收原子的核能级到高于费米能级的空电子态的偶极电子跃迁。例如碳K边NEXAFS可以很容易地鉴别石墨、金刚石和无序碳的键合方式。另外,NEXAFS的光子束斑达1 mm,可以提供面积超过1 mm²的薄膜的信息,而这些信息通过HRTEM是不能获得的,因为HRTEM的电子束集中成一小点,覆盖的薄膜面积积极小,因此获得的薄膜信息无法代表整体薄膜。因此NEXAFS能准确地鉴定大面积薄膜的整体的纳米性能特征。

2.1 纳米金刚石薄膜的鉴定

图1所示为纳米金刚石薄膜的TEM形貌。由图可以清楚地看到纳米颗粒包裹在无定型碳之间。图1(a)所示为样品的TEM形貌,纳米金刚石的平

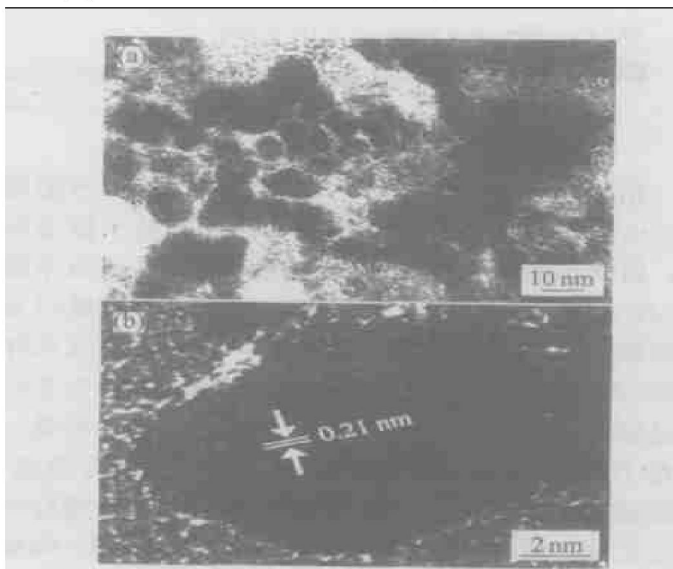


图1 纳米金刚石薄膜的TEM形貌

Fig. 1 (a) —TEM morphology of nanodiamond thin film;

(b) —TEM image of high-resolution

均颗粒尺寸约为 10 nm。无定型碳的存在对抑制纳米金刚石颗粒的增长起到非常重要的作用, 因为在热丝 CVD 沉积金刚石过程中倾向于形成微米级金刚石颗粒^[29]。图 1(b) 所示为高分辨透射电镜的显微照片。由图可见, 金刚石的{111}晶面的晶面间距为 0.21 nm, 和标准的金刚石{111}晶面的晶面间距完全吻合, 因此 TEM 形貌显示的结果表明这些纳米颗粒是金刚石颗粒。

纳米金刚石薄膜记录在总电子产额光谱中的碳 K 边 X 射线吸收光谱精细结构如图 2 所示。为了对比研究, 同时在图 2 中记录了 CVD 金刚石、类金刚石(DLC)、高取向石墨(HOPG)的总电子产额光谱。与 CVD 金刚石光谱类似^[30], 纳米金刚石薄膜同样在 289 eV 处出现一个峰值, 在 303 eV 出现峰谷, 这都是纯金刚石光谱的特征^[31]。更进一步的观察表明, 纳米金刚石薄膜结构中的激发子有一个 0.25 eV 的微小蓝移使得激发子的跃迁范围有着轻微的变宽, 这种变宽和纳米级晶粒尺寸的分布有着密切的关系, 如图 3 所示。这种微小的蓝移表明激发子半径的减小或者带隙的变宽, 这是半导体纳米

体系量子效应的一个显著特征^[30, 32]。可以明显看到: 在 285.5 eV 时, 有一个微小的峰值, 这是由于薄膜中不饱和碳形成的 π 键所造成的。在高取向石墨和类金刚石样品中, 这个峰值尤为明显。以上的结果表明, 所得的纳米金刚石薄膜, 主要由一些纳米金刚石晶粒组成, 这些晶粒中含有少量的 sp^2 杂化的 C=C 键, 并且与上述 TEM 的结果是一致的。另外, 用 X 射线吸收谱测量并确定的纳米金刚石薄膜, 其次级共振与激发特征峰之间的差距要明显大于热丝法制备的微米金刚石薄膜, 这表明纳米金刚石导致了晶格结构的收缩。在本实验中所观察到的激发峰的蓝移与 Chang^[30] 和 Gruen 等^[33] 的理论结果符合, 唯一的区别是观察到厚度约为 10 nm 的金刚石薄膜的 0.25 eV 的蓝移比以前的观察预计的大于 0.4 eV 的蓝移要小。这些微小的差异可能是由于晶粒的表面效应和形貌的不同而引起的结果。

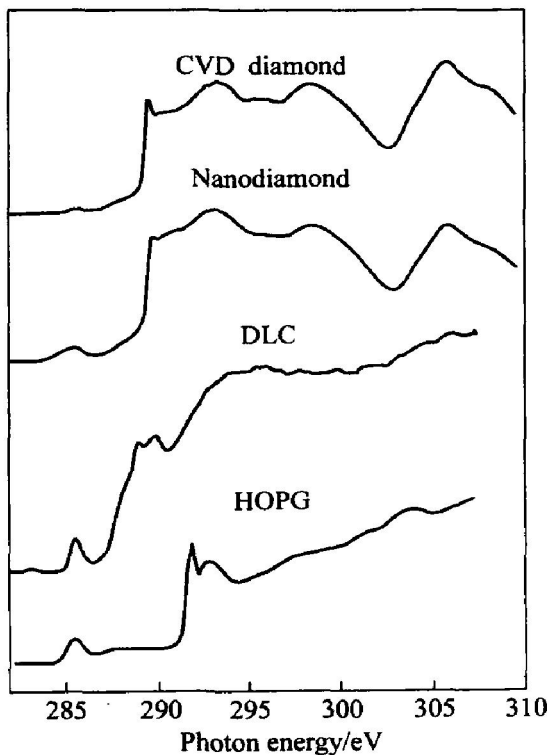


图 2 纳米金刚石、CVD 金刚石、类金刚石、高取向石墨碳 K 边 X 射线吸收谱精细结构的总电子产额光谱
Fig. 2 TEY spectra of C K-edge NEXAFS of nanodiamond, CVD diamond, diamond-like carbon (DLC) and highly ordered pyrolytic graphite (HOPG)

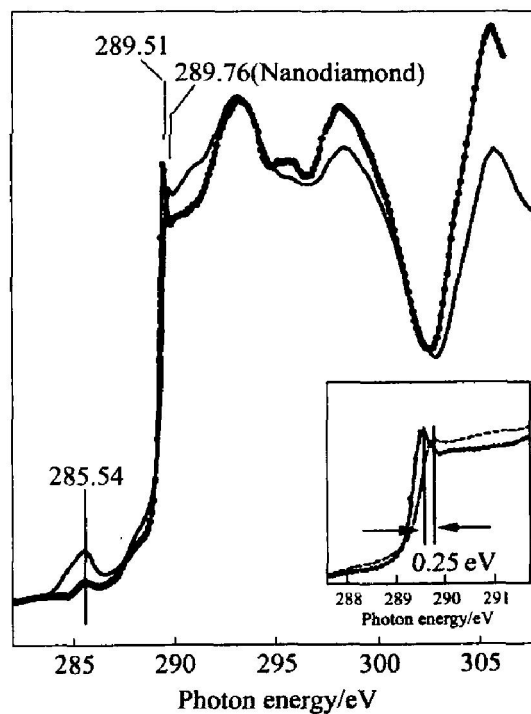


图 3 CVD 金刚石和纳米金刚石在阈值范围内碳 K 近边 X 射线吸收精细结构
Fig. 3 C K-edge NEXAFS of CVD diamond (solid circle and line) and nanodiamond (line) in threshold region (Energy positions of key features are marked, edge-jump region is expanded in inset)

2.2 脉冲激光沉积 SiC 薄膜的鉴别

采用原子力显微镜(AFM, Digital Instruments, Nanoscope III)研究了 SiC 薄膜的表面形貌, 如图 4

所示,从图中可以看出在 250 °C 沉积的薄膜表面非常光滑,其平均均方根粗糙度为(0.18 ± 0.05) nm。

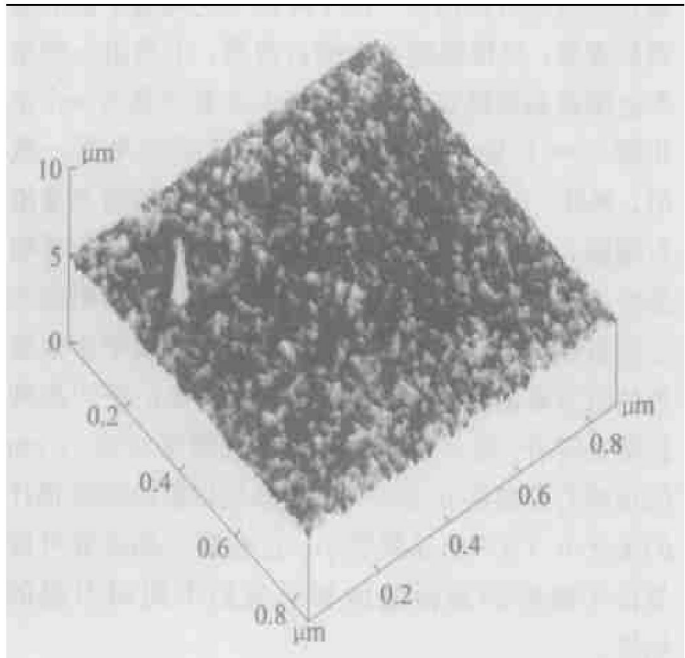


图 4 衬底温度为 250 °C 时, SiC 薄膜的 AFM 形貌
Fig. 4 AFM morphology of SiC film at 250 °C

SiC 和 SiC 晶体粉末标样在总电子产额(TEY)光谱和 X 射线荧光产额(FLY)光谱中的硅近边 X 吸收精细结构如图 5 所示。TEY 和 FLY 的探测深度分别为 10 nm 和 10³ nm, 因而对样品的近表面和体内都非常灵敏。图 5(a) 为 SiC 薄膜的 TEY 结果, 可以看到 SiC 样品薄膜在 1 841 eV 处的光谱特征类似于标准的 SiC 晶体粉末, 有一个跃迁边并有类似的近边光谱, 只不过特征峰变得非常宽和模糊, 这表明样品只含有 SiC 相, 在第一壳层 Si 原子和 C 原子相化合形成 SiC 相, 但晶体的长程有序被破坏。图 5(b) 为 SiC 薄膜和 SiC 标样及单质硅的 FLY 光谱, 从图中可以看出在样品体内, 类似于 SiC 标样和单质硅同样在 1 841 eV 处出现跃迁边和近边光谱, 只不过特征峰变得更加宽和模糊。这表明在样品体内晶体的长程有序被破坏, 但存在短程有序。从图 5(a) 和 (b) 的对比可看出 SiC 薄膜表面比体内的纳米特征更明显。

图 6 所示为 SiC 晶体粉末标样和脉冲激光沉积的 SiC 薄膜的硅 K 边扩展 X 射线吸收精细结构光谱的归一化总电子产额光谱, 从图中可以看到 SiC 样品的扩展精细结构光谱不能展现出如同 SiC 标样的扩展精细结构光谱, 通过此光谱, 可得到图 7 所示的 K 空间。

图 7 所示为 SiC 薄膜和标样的扩展 X 射线吸收精细结构 k 空间曲线(图中的插图)及其相应

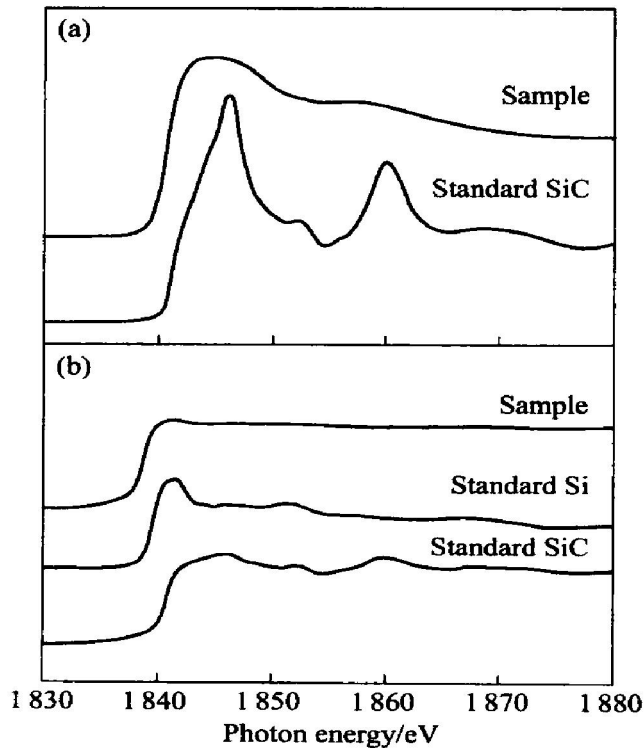


图 5 SiC 薄膜样品和 SiC 标样在总电子产额光谱(a), 荧光光谱(b)中的硅 K 近边 X 射线吸收精细结构

Fig. 5 Si K-edge of NEXAFS of SiC film and conference SiC powder in both TEY (a) and FLY (b)

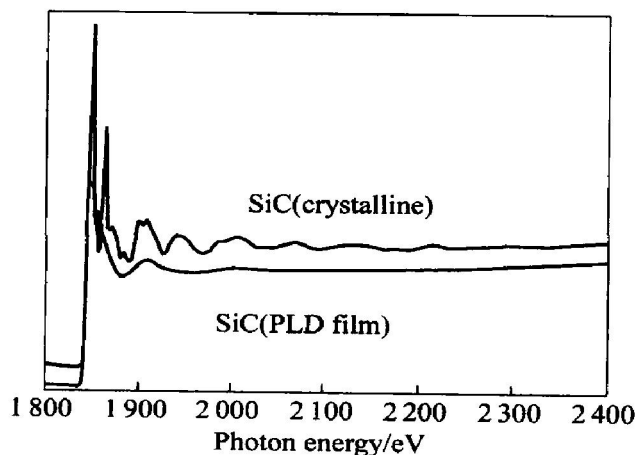


图 6 SiC 晶体和脉冲激光沉积的 SiC 的硅 K 边 X 吸收精细结构光谱

Fig. 6 Si K-edge XAFS of SiC (crystalline) and SiC(PLD thin film)

的 k² 权重傅立叶变换径向分布函数图。傅立叶变换分析分为振幅和扩展 X 射线精细结构光谱的相, 由傅立叶变换分析可得到径向分布函数最近邻的三壳层。从图中可以看到标样很好地展现了径向分布函数中相对应的前几个壳层的完整峰位, 而 SiC 薄膜只出现一个壳层峰位且强度比标样的低, 这表明

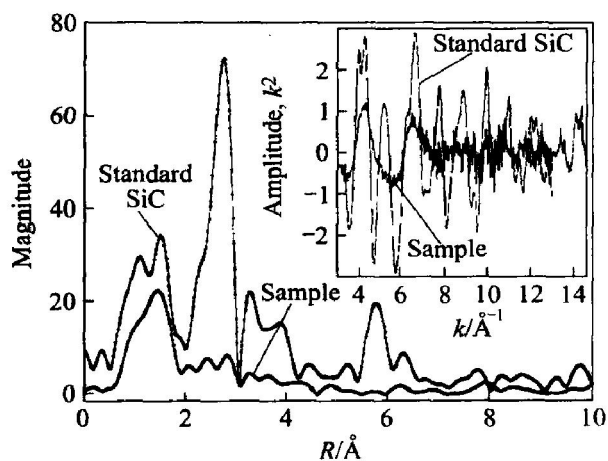


图 7 SiC 薄膜和 SiC 标样粉末的扩展 X 射线吸收精细结构(插入图)和相应的傅立叶变换图

Fig. 7 Corresponding FT of EXAFS of SiC film and reference SiC powder (EXAFS are shown in inset)

制备的 SiC 薄膜只存在短程有序, 这是纳米材料的显著特征。综合 NEXAFS 和 EXAFS 的结果可以表明得到的是整体纳米薄膜, 与 HRTEM 和 AFM 观察的结果相吻合, 是对 HRTEM 与 AFM 的信息的重要补充。

3 结论

1) 用 X 射线吸收谱测量热丝 CVD 制备的纳米金刚石薄膜能够显现其在量子效应下的各种光谱特性, 同时也可以用于鉴定 SiC 薄膜为纳米薄膜。

2) NEXAFS 可以辨认纳米金刚石薄膜和纳米 SiC 薄膜, 这对于大面积的纳米薄膜的准确鉴定具有重要的指导意义。

致谢

本文的完成得到沈俊江教授的支持和帮助, 作者在此表示感谢。

REFERENCES

- [1] Takagahara T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots[J]. *Phys Rev B*, 1993, 47(8): 4569 - 4584.
- [2] Rossetti R, Nakahara S, Brus L E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of Cds crystallites in aqueous solution [J]. *J Chem Phys*, 1983, 79(2): 1086 - 1088.
- [3] Awschalom D D, McCord M A, Grinstein G. Observation of macroscopic spin phenomena in nanometer-scale magnets[J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 65(6): 783 - 786.
- [4] 李泉, 曾广赋, 席时权. 纳米粒子[J]. *化学通报*, 1995(6): 29 - 34.
LI Quan, ZENG Guang-fu, XI Shi-quan. Nano particle [J]. *Chemistry*, 1995(6): 29 - 34.
- [5] 韩顺昌. 纳米材料的结构特性及其表征[J]. *材料开发与应用*, 1998, 13(1): 36 - 40.
HAN Shun-chang. Structure, behavior and characterization of nanostructured materials[J]. *Materials Research and Development*, 1998, 13(1): 36 - 40.
- [6] 彭明生, 李迪恩, 林冰, 等. 同步辐射 X 射线吸收谱及其在矿物学、地球化学中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1999, 18(1): 33 - 37.
PENG Ming-sheng, LI Di-en, LIN Bing, et al. Application of synchrotron radiation X-Ray absorption in Mineralogy and Geochemistry [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 1999, 18(1): 33 - 37.
- [7] Waychunas G A, Brown G E. X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals model compounds (II)-EXAFS [J]. *Phys Chem Minerals*, 1986, 13: 31 - 47.
- [8] Hedgson K O, Hedman B, Penner-Hahn J E. EXAFS and Near-Edge Structure (III) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [9] Gurevich A B, Bent B E, Teplyakov A V, et al. A NEXAFS investigation of the formation and decomposition of CuO and Cu₂O thin films on Cu(100) [J]. *Surface Science*, 1999, 442: L971 - L976.
- [10] Ramm M, Ata M, Brzezinka K W, et al. Studies of amorphous carbon using X-ray photoelectron spectroscopy, near-edge X-ray-absorption fine structure and Raman spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 354: 106 - 110.
- [11] Sandi G, Song K, Kathleen A, et al. A NEXAFS determination of the electronic structure of carbons for lithium-ion cells[J]. *Carbon*, 1998, 36(12): 1755 - 1758.
- [12] Sardar S A, Syed J A, Yagi S, et al. Orientation of ethyl mercaptan on Cu(111) surface[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 450: 265 - 271.
- [13] Moggridge G D, Parent P, Tourillon G. A NEXAFS study of the orientation of benzoate intercalated into a layer double hydroxide[J]. *Physica B*, 1995, 208 - 209: 269 - 270.
- [14] Ogasawara H, Ichihara S, Okuyama H, et al. Orientation of unsaturated hydrocarbons on Pd(110) [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*,

- 2001, 114 - 116: 339 - 343.
- [15] Diaz J, Anders S, Zhou X, et al. Combined near edge X-ray absorption fine structure and X-ray photoemission spectroscopies for the study of amorphous carbon thin films[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, 101 - 103: 545 - 550.
- [16] Zhang D, Davalle D M, O'Brien W L, et al. The chemical composition of as-grown and surface treated amorphous boron carbon thin films by means of NEXAFS and XPS[J]. *Surface Science*, 2000, 461: 16 - 22.
- [17] Kikuma J, Yoneyama K, Nomura M, et al. Surface analysis of CVD carbon using NEXAFS, XPS and TEM [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, 88 - 91: 919 - 925.
- [18] Lippitz A, Koprinatov I, Friedrich J F, et al. Surface analysis of metallized poly(bisphenol a carbonate) films by X-ray absorption spectroscopy(NEXAFS)[J]. *Polymer*, 1996, 37(14): 3157 - 3160.
- [19] Gouzman I, Shim Edelstein R, Comtet G, et al. Influence of substrate nature on the d. c.-glow discharge induced nucleation of diamond[J]. *Diam Relat Mater*, 1999, 8(2 - 5): 132 - 138.
- [20] Heiman A, Gouzman I, Christiansen S H, et al. Evolution and properties of nanodiamond films deposited by direct current glow discharge[J]. *J Appl Phys*, 2001, 89(5): 2622 - 2630.
- [21] Hoffman A, Heiman A, Christiansen S H. Mechanism of nanodiamond film formation by stress relaxation on a preferentially oriented vertical basal plane graphitic precursor[J]. *J Appl Phys*, 2001, 89(10): 5769 - 5773.
- [22] Gruen D M. Nucleation, growth, and microstructure of nanocrystalline diamond films[J]. *MRS Bull*, 1998, 23: 32 - 35.
- [23] Konov V I, Prokhorov A M, Uglov S A, et al. CO₂ laser-induced plasma CVD synthesis of diamond[J]. *Appl Phys A*, 1998, 66: 575 - 578.
- [24] Zhang Y F, Zhang F, Gao Q J, et al. The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system[J]. *Diam Relat Mater*, 2001, 10(8): 1523 - 1527.
- [25] Zhou X T, Lai H L, Peng H Y, et al. Heteroepitaxial nucleation of diamond on Si(100) via double bias-assisted hot filament chemical vapor deposition[J]. *Diam Relat Mater*, 2000, 9(2): 134 - 139.
- [26] Boughaba S, Sroule G I, McCaffrey J P, et al. Synthesis of tantalum pentoxide films by pulsed laser deposition: material characterization and scale-up[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 358: 104 - 113.
- [27] St 9 hr J. NEXAFS Spectroscopy[M]. New York: Springer, 1996.
- [28] Garcia M M, Jimenez I, Vazquez L, et al. X-ray absorption spectroscopy and atomic force microscopy study of bias-enhanced nucleation of diamond films[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(17): 2105 - 2107.
- [29] Chakrabarti K, Chakrabati R, Chattopadhyay K K, et al. Nano-diamond films produced from CVD of camphor [J]. *Diam Relat Mater*, 1998, 7(6): 845 - 852.
- [30] Chang Y K, Hsieh H H, Pong W F, et al. Quantum confinement effect in diamond nanocrystals studied by X-ray-absorption spectroscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(26): 5377 - 5380.
- [31] Morar J F, Himpel F J, Hollinger G, et al. Observation of a C-1s core exciton in diamond[J]. *Phys Rev Lett*, 1985, 54(17): 1960 - 1963.
- [32] Sham T K, Jiang D T, Coulthard I, et al. Synchrotron light induced luminescence of porous silicon and siloxene [J]. *Nature*, 1993, 363: 331 - 334.
- [33] Gruen D M, Krauss A R, Zuiker C D, et al. Characterization of nanocrystalline diamond films by core-level photoabsorption[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(12): 1640 - 1642.

(编辑 李向群)