# 氧化(100)金刚石上分子污染与sp2非晶碳的X射线光电子能谱分析

Ricardo Vidrio[1],ǂ,*, Daniel Vincent[2],ǂ, Benjamin Bachman[3], Cesar Saucedo[3], Maryam Zahedian[2],Zihong Xu[4], Junyu Lai[5], Timothy A. Grotjohn[6], Shimon Kolkowitz[7,8], Jung-Hun Seo[5], Robert J. Hamers[3], Keith G. Ray[9], Zhenqiang Ma[2], Jennifer T. Choy[1],2,*[1]1500 工程大道，麦迪逊 WI 53706，核工程与工程物理系，威斯康星大学麦迪逊分校[2]1415 工程大道，麦迪逊 WI 53706，电气与计算机工程系，威斯康星大学麦迪逊分校[3]1101 大学大道，麦迪逊 WI 53706，化学系，威斯康星大学麦迪逊分校[4]480 林肯大道，麦迪逊 WI 53706，数学系，威斯康星大学麦迪逊分校[5]135 贝尔厅，布法罗 NY 14260，材料设计与创新系，布法罗大学[6]474 S Shaw巷，东兰辛 MI 48824，电气与计算机工程，密歇根州立大学[7]1150 大学大道，麦迪逊 WI 53706，物理系，威斯康星大学麦迪逊分校[8]366 Physics North MC 7300，伯克利 CA 94720，物理系，加利福尼亚大学伯克利分校[9]7000 东大道，利弗莫尔 CA 94550，劳伦斯利弗莫尔国家实验室ǂ这些作者对本研究贡献相同。

---

摘要

氧（O）表面终止对金刚石量子传感器和电子器件的性能与稳定性具有重要影响。鉴于O终止技术种类繁多，很难判断哪种方法能够实现最高且最稳定的氧覆盖率。此外，表面形貌和纯度会使表面表征技术的解读变得复杂；如果不加以考虑，将导致对氧覆盖率的不一致判定。我们提出了一种综合方法，用于一致地制备和分析（100）单晶金刚石表面的氧终止。我们报告了对采用六种氧化方法处理的金刚石表面进行的X射线光电子能谱（XPS）表征，这些方法包括各种湿化学氧化技术、紫外光照下的光化学氧化，以及利用原子层沉积（ALD）进行的蒸汽氧化。我们的分析包含一套严格的XPS峰拟合程序，用于测量O终端金刚石的功能化程度。本文研究结果为（100）金刚石氧化表面提供了分子层面的见解，包括证明实测氧原子百分比与含氮、硅和硫的分子污染物存在之间具有明确的相关性。我们还比较了$sp^2$ 碳含量与O1s原子百分比，并发现其与采用干法氧化处理的金刚石样品存在相关性；当O1s原子百分比达到$7.09 \pm 0.40\%$的最大值时，该相关性最终趋于平缓。

*通讯作者：jennifer.choy@wisc.edu (Jennifer Choy)vidrio@wisc.edu (Ricardo Vidrio)

根据这些结果，我们得出结论：干法氧化方法产生的氧含量最高，而原子层沉积水蒸气技术被证明是本研究所探讨的所有氧化方法中最洁净的技术。

## 1. 引言

金刚石以其独特性质而闻名，例如极高的硬度 [1] [2],高热导率 [3], 化学惰性 [4], 和生物相容性 [5]。尤其是，为了利用色心进行量子传感而研究单晶金刚石（SCD）的表面功能化，如今已成为一个活跃的研究领域。例如，Xie 等人设计了一种工艺，对 SCD 样品表面进行改性，以固定生物传感靶标，从而使氮空位传感具有最佳的相干时间 [6]。然而，这一领域也延伸至其他色心，因为研究表明，氧（O）终止有利于维持硅空位（SiV）色心的负电荷态 [7]。

尽管人们已研究了金刚石上的多种表面终止，包括氮[8], 氢 [9], 氟 [10], 甚至硅 [11], ，但氧（O）终止仍是应用最广泛的类型之一。研究 SCD 样品上的氧终止与量子传感应用密切相关，因为研究表明，浅层氮空位色心上的氧终止能够延长自旋相干时间 [12] [13], ，进而提高磁力计的灵敏度。

在本工作中，我们描述并展示了用于一致地制备和解读在（100）构型下切割的单晶金刚石（SCD）表面氧化结果的实验方法。我们采用湿法化学和干法氧化方法对金刚石表面进行氧终止，并使用X射线光电子能谱解读表面功能化。 我们详细描述了用于定量分析氧终止和氢（H）终止样品表面化学的峰拟合程序，并强调，在报告某些峰参数（包括峰能量、线形和半峰全宽（FWHM）值）的同时报告残差，对于评估拟合质量以及比较不同数据集而言至关重要。我们的研究结果之一表明，金刚石表面存在分子污染物会导致测得的氧原子百分比被夸大。

我们将金刚石氧化方法分为两类：湿法化学氧化和干法化学氧化。顾名思义，湿法化学氧化（WCO）涉及使用酸溶液

在金刚石表面形成O终止，而干法氧化（DO）方法则通过气体实现O终止。迄今为止，报道中最常见的氧化方法，是在高温下将金刚石表面暴露于矿物酸水溶液中。Damle等人[14], 、Wang等人[15], 和Maier等人[16], 的研究表明，$H_2SO_4$ 和$HNO_3$ 酸的混合液是氧化（100）型单晶金刚石（SCD）表面的一种常用且通常有效的方法。据我们所知，关于使用$H_2SO_4$ 和$HNO_3$ 酸混合液氧化金刚石的作用机制，目前尚无共识；但Li等人基于对多晶金刚石及金刚石粉末在$H_2SO_4$:$HNO_3$ 酸浴中的研究，指出$NO_2^+$ 可能是氧化剂[17]。

表 *1*：*(100)*单晶金刚石所采用的实验氧化方法及其结果汇总。

| 类别 of 治疗 | 氧化法 | O1s 在 % | 参考文献 |
|---|---|---|---|
| Wet | $H_2SO_4$:$HNO_3$ （3:1），持续4小时，温度为140°C | 13.73 ± 5.42 | Damle等人（2020）[14] |
| Wet | 氢终止，$H_2SO_4$:硝酸浴，NaOH bath, 和盐酸浴 | 16 | Wang等人（2011）[15] |
| Wet | 三酸清洁/$HClO_4$:$H_2SO_4$:$HNO_3$ (1:1:1) 持续 2 小时 | 8.5 | Cui等人（2013）[59] |
| Wet | 三酸清洗/$HClO_4$:$H_2SO_4$:$HNO_3$ (1:1:1) 持续 1 小时 | 4.82 ± 0.74 | Sangtawesin 等 (2019) [12] |
| Wet | 三酸 clean/$HClO_4$:$H_2SO_4$:$HNO_3$ (1:3:4) 持续 2 小时 | 4.94 | Alba 等 (2020) [18] |
| Wet | 氢终止，磺基-铬酸，230-250°C | 6.8 | Klauser et. al (2010年) [19] |
| Dry | 氢终止，氧等离子体 | 6.64 | Klauser et. al (2010年) [19] |
| Dry | 氢终止，热学氧化 at 大气的在 700 °C 条件下持续 5 分钟 | 5.85 | Klauser et. al (2010年) [19] |
| Dry | 紫外臭氧照射与大气条件 | 5.27 | Klauser et. al (2010年) [19] |
| 湿法和干法 | 三酸清理/$HClO_4$:$H_2SO_4$:$HNO_3$ (1:1:1) 持续1小时 + 氧退火 + 食人鱼清洗 | 6.17 ± 0.99 | Sangtawesin 等 (2019) [12] |

金刚石领域常用的一种酸处理还包括高氯酸（$HClO_4$），与$H_2SO_4$ 和$HNO_3$ 酸按1:1:1 的体积比混合 [12] [18]。在这种三酸混合物中，化学反应按照

$$2H_2SO_4 + HNO_3 + HClO_4 \leftrightarrow NO_2^+ + H_2O + HSO_4^- + ClO_4^- + H_3SO_4^+ \quad (1)$$

与$H_2SO_4$:$HNO_3$, 相比，三酸混合物现在包含两种氧化剂，即$NO_2^+$ 和 $H_3SO_4^+$，二者都可能参与金刚石氧化过程。

尽管硝酸-硫酸混合液广泛用于氧化金刚石，但也有其他酸被用于使金刚石以氧封端。这些酸包括磺铬酸 [19], 王水 [20], 和 $CrO_3$:$H_2SO_4$ [21]。将金刚石表面置于这些酸中处理的结果见表 1。氧化金刚石表面的液态酸替代方法包括使其暴露于氧气中，通常在光化学条件（通过紫外线照射）或等离子体放电条件下进行，如表 1 中的 [19] 和 [22] 所示。该方法的效果依赖于氧在金刚石表面的直接吸附，Enriquez 等人已对此进行了证明 [23]。

量化SCD表面氧覆盖率最常用的方法是通过X射线光电子能谱测定表面存在的氧原子相对于碳原子的总百分比。表1汇总了以往关于(100) SCD样品氧化的代表性研究所采用的实验方法和X射线光电子能谱结果。尽管也有其他研究采用氧原子百分比以外的方式（例如兆朗缪尔（ML）[24], ）量化氧含量，我们仍选择仅将比较范围限定于提供X射线光电子能谱数据的文献。

尽管本研究聚焦于(100)单晶金刚石（SCD），但我们指出，本研究及其他研究所探索的氧化技术也适用于其他晶体取向，包括(111)单晶金刚石；这种取向有利于提高氮空位色心光学探测磁测量的对比度[25] [26]。在Klauser等人开展的一项广泛研究中（其采用的氧化技术列于表1），研究人员对化学气相沉积（CVD）生长的金刚石和天然IIb型金刚石进行了湿法和干法氧化处理，样品的取向为(100)和(111)。研究发现，采用相同的氧化方法时，(100)和(111)样品的O1s原子百分比相近，差异在0.5%以内。这两种取向的主要区别在于功能化基团的存在情况：与IIb型(111)金刚石相比，氧等离子体处理使天然IIb型(100)金刚石中的单键氧基团增加了55% [19]。

文献中X射线光电子能谱（XPS）结果的报道不一致，反映出氧化过程受多种因素影响，同时也表明目前缺乏一套既定方案，无法始终如一地制备金刚石表面并使用XPS对其进行分析。在这项实验研究中，我们对(100)单晶金刚石（SCD）采用多种湿法和干法表面处理方法，并使用X射线光电子能谱和原子力显微镜（AFM）分析其表面。我们的方法使我们能够识别出关键化学参数，即$sp^2$ C含量和分子污染物的存在；这些参数对于解读氧原子百分比数值至关重要，也能合理解释文献中此前无法说明的结果差异。

## 2. 实验方法

### *2.1* 材料

本研究中使用的所有金刚石均为Element 6采用化学蒸气沉积（CVD）生长的IIa型（100）SCD。此处所用金刚石的类型根据原子力显微镜测得的表面粗糙度值分为两类（图1）。从供应商处收到的SCD样品通常按制造商规定抛光至Ra < 30 nm（图1a）。我们将这些样品称为“常规抛光”金刚石。所有常规抛光金刚石均按从制造商处收到的状态取用，随后施加其全部后续氧化处理。被称为“超抛光”的金刚石已机械抛光至Ra < 1 nm（图1b），并按照[12]中的程序进行了电感耦合等离子体–反应离子刻蚀（ICP-RIE）工艺，以去除抛光造成的任何机械缺陷。ICP-RIE包括400 W的ICP功率、250 W衬底偏压射频功率、25 sccm Ar、40 sccm $Cl_2$, 8 mTorr，持续30分钟，随后为700 W ICP、100 W衬底偏压、30 sccm $O_2$, 10 mTorr，持续25分钟[9]。我们估计刻蚀深度约为3微米。常规抛光金刚石呈现出制造商抛光留下的抛光痕迹，而超抛光金刚石由于ICP-RIE而不存在这些抛光痕迹。在ICP-RIE之后，超抛光样品随后进行了三酸清洗，并接受了X射线光电子能谱全谱分析，以确保表面洁净。此后，样品在800°C下真空退火，退火方案取自 [12], 随后进行三酸清洗，然后对其施加各自的氧化技术。

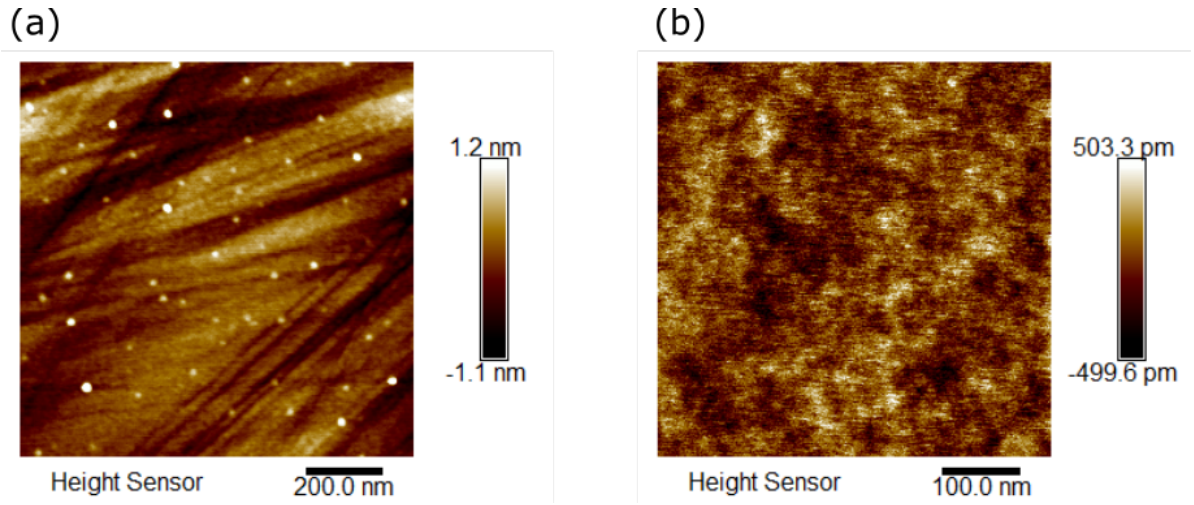



图*1*：三酸清洗后的（*a*）常规抛光（*100*）*SCD*表面和（*b*）超抛光（*100*）*SCD*表面的原子力显微镜结果。

*2.2* 湿化学氧化技术

所有收到的金刚石均先经过三酸清洗，以去除CVD生长过程产生的表面$sp^2$ 形态或任何形式的外来碳。本研究考察了三种湿法氧化方法：三酸清洗、$H_2SO_4$:$HNO_3$ 浴和食人鱼清洗。三酸清洗使用格雷厄姆冷凝器和圆底烧瓶加热器。格雷厄姆冷凝器是必要的安全措施，可防止接触沸腾酸混合物产生的蒸气；该混合物温度稳定在450℃。将三种酸$HClO_4$, $H_2SO_4$, 和$HNO_3$ 按1:1:1的体积比混合。随后将酸混合物倒入100 mL圆底烧瓶中，并将金刚石样品放入溶液。接着将圆底烧瓶放入格雷厄姆冷凝器中，使混合物静置并沸腾一小时。食人鱼清洗流程首先对收到的金刚石进行三酸清洗，以去除大部分有机污染物和CVD生长过程残留的$sp^2$碳。三酸清洗后，将金刚石浸入3:1的$H_2SO_4$:$H_2O_2$ 食人鱼清洗混合液中，在110℃下处理五小时[27]。同样，$H_2SO_4$:$HNO_3$ 清洗也首先对收到的金刚石进行三酸清洗。之后，将金刚石样品置于$H_2SO_4$:$HNO_3$ 浴中，按9:1的体积比混合，在90℃下处理9小时[28]。

*2.3* 氢终止及后续处理

在进行氢终止之前，先对收到的金刚石样品进行三酸清洗，以去除CVD工艺带来的任何污染物和多余的$sp^2$ C。SCD样品经过氢-

终止处理：将金刚石置于$H_2$ 等离子体腔室中，暴露约15分钟。随后，我们按照Wang等人[15] 的方法，对氢终止金刚石样品依次进行处理：先在90℃的$H_2SO_4$:$HNO_3$ 浴中处理，再在90℃的0.1M NaOH浴中处理2小时，最后浸入90℃的0.1M盐酸浴中处理2小时。我们将此方法称为氢终止加羧基化（HPC）法。

*2.4* 原子层沉积和紫外线/臭氧处理

原子层沉积（ALD）处理采用Ultratech/CambridgeNanotech的Savannah S200系列原子层沉积系统。该工艺使用高纯度$H_2O$前驱体，在250°C温度下对表面进行15（或30个循环）处理。每个循环包括一次持续0.015秒的$H_2O$脉冲，随后保持4秒，然后对腔室进行吹扫。紫外线/臭氧处理使用SamcoModel UV-1紫外线臭氧清洗机完成。样品置于200℃的基底加热器上，同时通入0.75L.min的氧气，对应的臭氧浓度约为11 g/$m^3$ ，持续35分钟。

*2.5* 表面表征技术

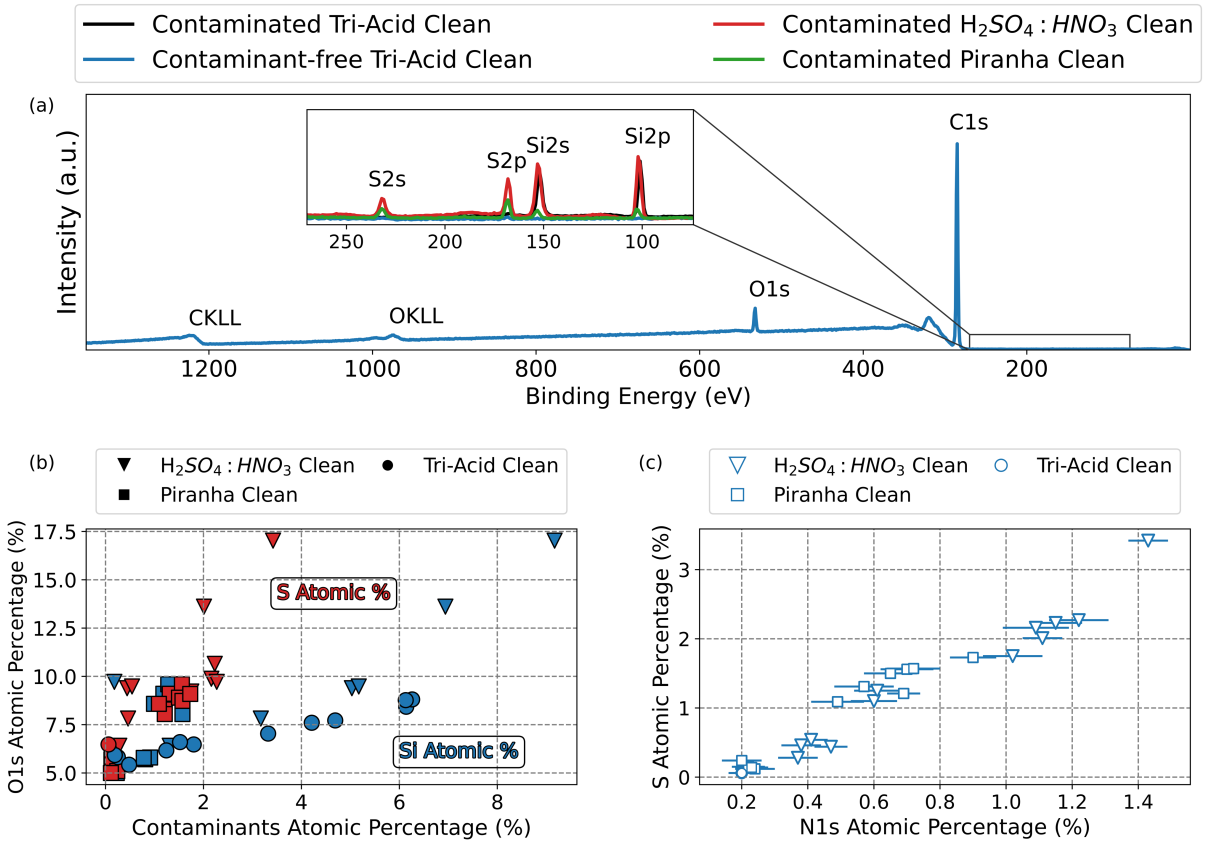
金刚石样品使用 ThermoScientificK-Alpha X射线光电子能谱仪进行了X射线光电子能谱分析。X射线光电子能谱测试方案依靠在每个样品的表面上采集三个不同位置的数据，光斑尺寸为200-μm。对于每组扫描光斑测量数据，均测量并分析了一组C1s能谱和 O1s 能谱，对应于 SCD 表面的第一个光斑。所有窄区扫描均选择了 20- eV的通能，并采用 0.1eV 的步长。使用CasaXPS分析软件[29] 对C1sX射线光电子能谱数据进行了峰拟合。为补偿X射线光电子能谱数据采集过程中的表面荷电影响，在整个测量过程中始终使用电子泛洪枪。为分析金刚石表面上的$sp^2$ C、$sp^3$ C 和氧功能化，我们仅对所有金刚石样品的窄区扫描C1s能谱进行了峰拟合。尽管采集了窄区O1s扫描数据，但未尝试对该数据集进行峰拟合，因为偶然来源的水分可能会掩盖金刚石上功能化的存在。

采用 Bruker Icon 原子力显微镜表征金刚石样品的表面粗糙度和形貌。使用原子力显微镜确定常规抛光与超精细抛光金刚石样品之间的差异。

## 3. 结果与讨论

*3.1* 分子污染物对表面测得氧浓度的影响图 2a 显示了 SCD 表面经 WCO 处理后获得的代表性 X射线光电子能谱全谱结果。可见的峰包括 C1s 和 O1s 区域，以及相应的俄歇峰，分别标记为 CKLL 和 OKLL。子图中展示了光谱中观察到的一些最常见污染物类型，包括 Si2s、Si2p、S2s 和 S2p 峰。子图中未显示 N1s 峰，但在部分测量中也发现了该峰。随后通过 CasaXPS 根据这些 X射线光电子能谱全谱数据计算出全谱中识别出的所有元素的原子百分比。图 2a 纳入了标记为“受污染</style”的数据，并与“无污染物的三酸清洗</style”数据进行了比较。“受污染”数据指含有明显分子污染物的金刚石样品，而“无污染物”光谱则未发现任何此类杂质来源。正如后文将要讨论的，受污染样品采用了不理想的样品制备和储存方法处理，包括使用非最优等级的酸和洁净室等级的容器。

尤其值得关注的是，O1s原子百分比与样品中存在的污染物含量之间具有很强的相关性。图2b显示了在各种WCO处理的初始尝试中，硅和硫的2s与2p原子百分比之和与O1s原子百分比之间的关系。硅和硫的总贡献量相对于O1s原子百分比呈现正线性相关。我们得出结论：污染物的存在夸大了金刚石表面上的O含量。换句话说，O1s信号并非来自SCD上以O终止的碳，而是包含了污染物和功能化表面的贡献。




*[{"id":0,"output":"*图*2*：分子污染对金刚石表面的影响：*(a)* 采用三种不同*WCO*方法对洁净和受污染金刚石进行测量所得的代表性全谱图。*(b)* 将*O1s*与研究中确定的最显著污染物——硅和硫——进行对比。每种*WCO*方法的结果均作了相应标注。*(c)* 将*S2s*和*S2p*贡献之和与*N1s*进行对比。*"}]*

Si2s 和 Si2p 信号的来源很可能是日常环境中普遍存在的 $SiO_2$, a 污染物。[30] 和 [31] 先前的工作表明，硫酸清洗会导致硫酸铵的形成，因为硅表面上残留的硫酸很容易与大气中的氮发生反应。随后，硫酸铵附着在与其化学结合的金刚石表面上，即使反复用水冲洗也难以去除 [30]。在此，我们发现了这些硫酸铵基团存在的证据，如图 2b 和图 2c 所示。在图 2b 中，我们观察到硫贡献的数据比硅数据更陡。我们得出结论，这是由于硫的分子来源比硅信号的分子形式更富含 O。此外，在图 2c 中，总硫原子百分比（S2s 和 S2p 信号之和）相对于 N1s 原子

百分比，从而产生正相关。这表明金刚石表面上任何硫的存在通常都伴随着氮。我们发现，图2b和图2c所示的结果均证实了硫酸铵基团的身份。

为减轻污染物的影响，我们提高了处理所用酸的纯度（由实验室级改为Optima级酸），将金刚石样品存放于聚丙烯基洁净室级容器中（避免使用Gel-Pak），并在干燥表面之前，用去离子水和Optima级异丙醇多次冲洗，对金刚石表面进行彻底清洗。由于采取了这些措施，此后所有WCO结果的污染水平均低于此前。平均而言，改进后的三酸清洗在金刚石表面上可观察到的污染为0.10%，而硝酸-硫酸清洗和食人鱼清洗分别为0.67%和0.32%。进而，通过降低三酸清洗带来的污染水平，我们得以从随后所有O终止方法中获得一组一致的氧化数据。

*3.2* 分析*SCD*表面功能化的*XPS*峰拟合程序图3a显示了三酸清洗的常规抛光金刚石样品的C1s 能谱及峰拟合结果。使用CasaXPS对C1s窄扫描能谱进行所有峰拟合。所有C1s峰拟合均采用通用Tougaard基线作为背景。所有拟合均采用以高斯-洛伦兹乘积形式表示的Voigt函数。尽管一些研究团队提到，应将所有C1s峰分解的半峰全宽值约束在1 eV [19] [32] [33], ，但我们发现，只有当$sp^3$ 峰的半峰全宽值约为0.6 eV，并约束在0.6至0.7 eV范围内时，残余标准偏差（STD）才会达到最小。所有其他化学物种的半峰全宽值均被约束在1.30至1.6 eV范围内。我们确定，$sp^3$ C峰较低的半峰全宽值源于块体晶体结构，并不对应于金刚石最浅表层，而后者仅含有$sp^2$ C和氧的贡献[18]。此外，已知$sp^3$ C金刚石组分的半峰全宽值小于浅表最上层无定形$sp^2$ C区域的半峰全宽值[34]。

理想情况下，源自X射线光电子能谱的天然线形应为洛伦兹型，但由于样品中存在非均匀性，会引入高斯特征[35] [36]。在本例中，我们发现金刚石的非均匀性质，即浅层非晶$sp^2$ C组分，其后最终是体相$sp^3$ C金刚石[18], ，引入了混合的线形

高斯与洛伦兹特征。这些线形采用高斯–洛伦兹乘积函数的形式，在图3中标记为GL。鉴于官能团仅局限于金刚石的最上层部分，我们对所有官能团和$sp^2$ C施加了相同的半峰全宽约束和高斯品质，同时为$sp^3$ C峰赋予其自身的一组半峰全宽约束和高斯特征。

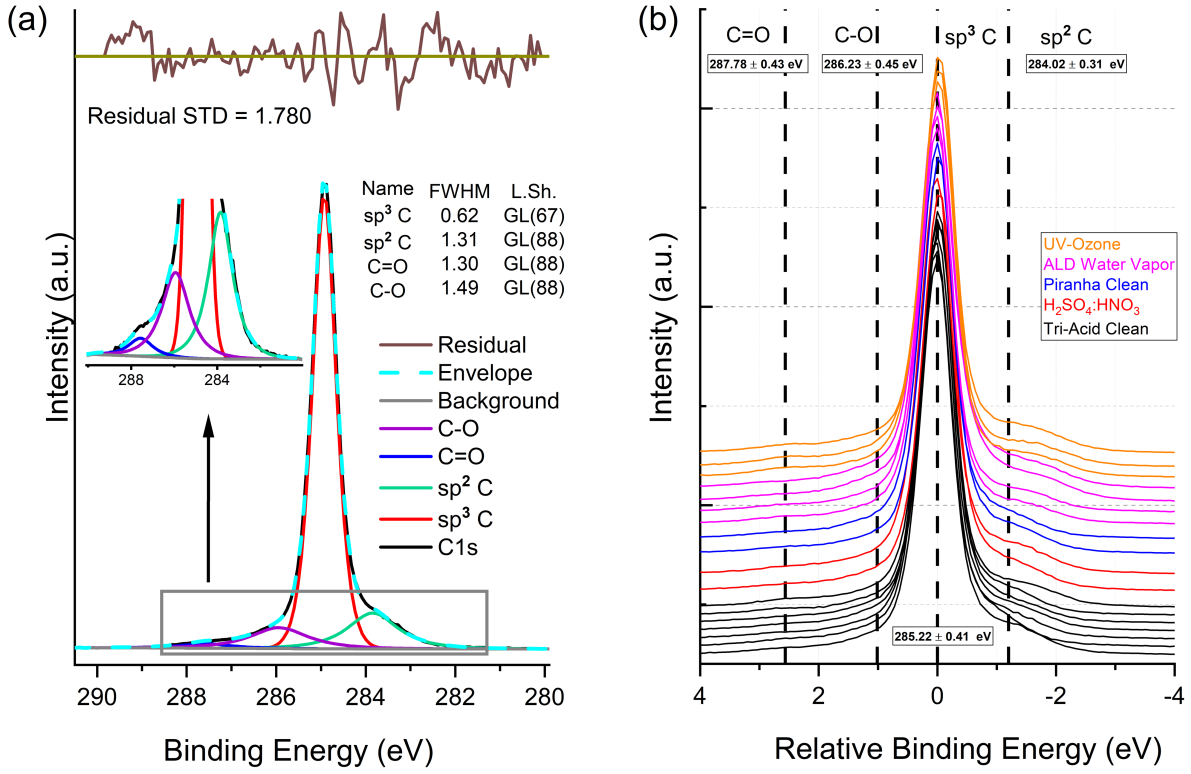



图*3*：*(a) CasaXPS* 的 *C1s* 峰拟合结果，显示三酸清洗的常规抛光金刚石样品的各项化学贡献、半峰全宽值和线形。*(b)* 所有 *C1s* 峰的叠加图，及其对应的键类型和结合能峰位。横轴以相对结合能表示，并根据体相 $sp^3$ *C* 峰进行校准。文本框中显示的是所有峰位的绝对值。

为对所有氧化金刚石数据生成化学上准确的C1s峰拟合，图3a中标记的四种化学物种的近似峰位和归属均取自已发表的文献值 [17] [18] [37]。尽管分析了大量C1s图，但图3a取自三酸清洗样品，能够代表本研究中分析的所有SCD氧终止峰拟合。在所有氧化SCD样品中，占比最大的组分是$sp^3$ C峰

，其结合能值为284.93 eV。在$sp^3$ C峰的右侧，283.84 eV处确定了$sp^2$ C峰。近期一项研究指出，SCD表面存在厚度约为0.24 nm的天然$sp^2$ C层 [18]。紧邻$sp^3$ C峰左侧、位于285.94 eV处的是单键碳峰，在图3a中标记为C-O。该峰由所有单键碳基团的贡献构成，即醚基和羟基。计算和实验研究均支持这样一种观点：氧终止SCD表面至少由两种官能团组成，即醚基和酮基 [38] [39]。另一项计算研究考察了完全氢终止的表面，并随后引入醚基、酮基和羟基；研究发现，若要使100%的醚基终止或羟基终止在能量上优于完全H-termination，则酮基必须至少占表面覆盖率的17% [40]。最左侧、位于287.56 eV处的峰是以C=O表示的双键碳峰，代表样品中的酮基。

由于 $sp^3$ C 峰是所有氧封端样品中最显著且最具体相特征的峰，因此其他所有峰均以此体相峰为参照，在相对结合能（RBE）标尺上定义；如图3b所示，$sp^3$ C 峰的 RBE 为 0 eV。图3b展示了对 SCD样品进行的所有氧化处理所得到的 C1s 能谱原始数据，并以 RBE 表示。图中文字给出了峰位结合能的平均值和标准差（STD）。竖直虚线表示从 C1s 能谱中解卷积得到的化学物种的大致 RBE 位置。

鉴于观察到体相 $sp^3$ C 峰的位移幅度极小（小于 0.5eV），我们发现这表明泛滥枪成功减弱了表面充电影响。所有氧终端金刚石中各化学基团对应的单独峰面积贡献可在本文的补充部分找到。

需要强调的是，我们指出，要获得既能反映物理意义又具有化学准确性、并能代表金刚石表面功能化的C1s峰拟合，首先必须约束适当的拟合参数，例如FWHM、峰位置和线形。只有将这些约束应用于模型之后，才适合尝试拟合数据，使拟合优度指标（此处为残差STD）达到全局最小值[36]。有关C1s峰拟合过程的更深入分析，读者可参阅其他文献 [41] [42] [36] [43] [44]。

### *3.3 O1s*计数与$sp^2$ 含量之间的关系

图4显示了$sp^2$ C峰面积百分比与O1s原子百分比之间的关系。图中展示了所有氧化方法（HPC方法除外）及其相应的抛光处理。所有常规抛光的WCO样品都趋向于聚集在同一区域，这表明这些处理产生的O1s和$sp^2$ C含量大致相近。相比之下，常规抛光的DO方法显示出较低的$sp^2$ C含量，而其O1s原子百分比则等于或高于WCO处理。该结果与先前对PCD样品的研究一致，因为研究表明，采用WCO方法处理的PCD样品的$sp^2$ C含量高于采用DO方法处理的样品[17]。

对于常规抛光的DO样品，我们同样观察到$sp^2$ C含量与O1s原子百分比之间存在相关性，并最终在超抛光DO样品处趋于平稳。鉴于超抛光样品均表现出更高的$sp^2$ C含量，我们注意到抛光过程导致金刚石表面最浅层形成了更多的$sp^2$ C，这一效应已在先前的计算工作中得到研究[45]。尽管如此，O1s原子百分比似乎并未增加，并保持在与常规抛光紫外线/臭氧数据相当的水平。

鉴于这些结果，我们得出结论，WCO处理的$sp^2$C含量差异很大，但所有这些处理产生的O1s原子百分比相近。相比之下，DO方法的$sp^2$ C含量较低，O1s原子百分比则较高。然而，后续的超精抛光处理似乎提高了$sp^2$ C含量，而O1s原子百分比仅略有增加；其数值似乎已趋于平稳，大致等于效果最佳的常规抛光DO处理。此前对SCD表面层状结构的研究表明，金刚石最表层含有丰富的O层，其下方为非晶$sp^2$ C [18]。图4中的结果表明，O在$sp^2$ C层最上部的容纳量可能存在一定的堆积效率限制，因为将$sp^2$ C提高至13%以上并未影响O1s含量。

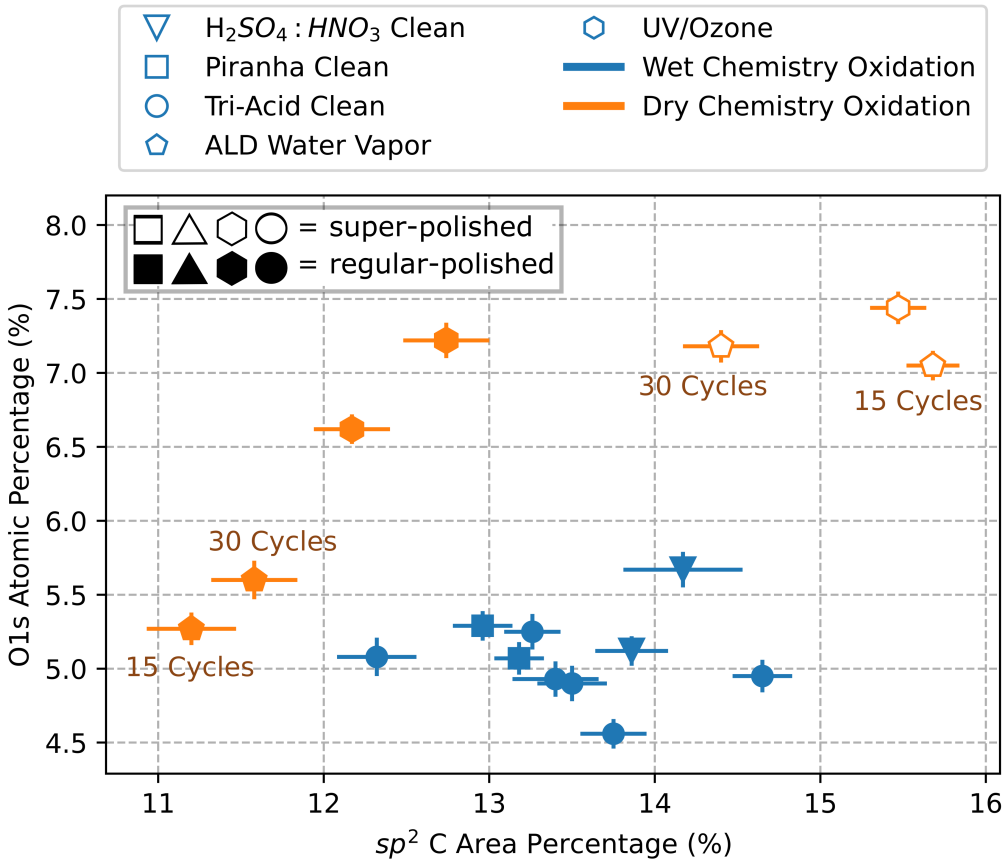



图*4*：针对所有湿法化学和干法氧化方法测得的$sp^2$ 面积相对于*O1s*面积作图。

所有氧化金刚石样品中$sp^2$ C的持续存在已在SCD样品 [12], 多晶金刚石（PCD） [17], 和微晶金刚石（MCD）[46]中有充分记录。在Cobb等人的研究中，通过扫描透射电子显微镜（STEM）[46]证实，尽管对经激光微加工处理的MCD进行了$H_2SO_4$:$KNO_3$ 清洗，表面仍残留一层无定形C。类似地，Li等人表明，对$H_2SO_4$:$HNO_3$ 清洗液和食人鱼清洗采用不同的体积混合比例后，通过X射线光电子能谱C1s峰分解证实，PCD表面出现了可见的$sp^2$ C含量，其中食人鱼清洗和王水溶液产生了最高的$sp^2$ C [17]。

为改善样品上 $sp^2$ C 含量的持久性，我们通过等离子体处理采用了氢终止技术，因为已有研究表明，此类处理可形成化学均匀的表面 [47]。随后，对金刚石样品应用 HPC 方法。图 5 展示了 HPC 样品的 C1s 能谱及 C1s 峰的分峰结果。HPC 样品中所识别化学物种的峰归属及大致位置参考了 Ghodbane 等人 [48] [49] 和 Hoffman 等人 [50] 的研究。HPC 数据显示，样品中存在 $sp^3$ C、$sp^2$ C、C-H、C-O 和 C=O 键类型，其中 $sp^3$ C 和 C-H 键占主导。

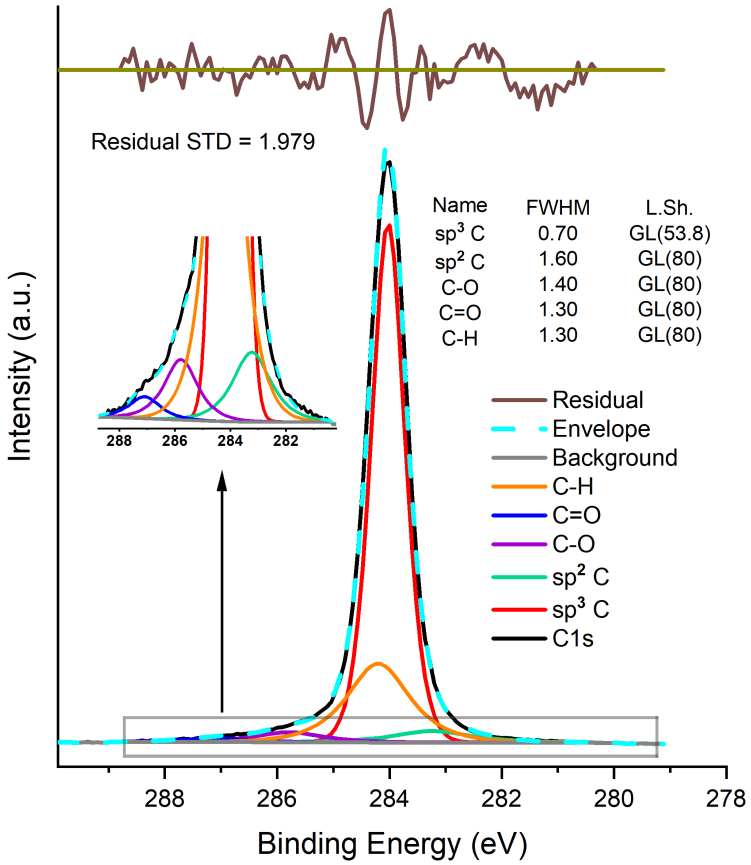



图*5*： （*a*）*C1s*峰的峰拟合结果，以及氢终止加羧基化所得的信息。

我们还注意到HPC样品中存在峰位偏移，这可以由金刚石表面上的C-H键来解释。H键促成了向上的能带弯曲，而这种弯曲是由表面费米能级钉扎引起的，进而降低了所需的势垒

来自$sp^3$ C 峰的电子发射 [51] [52]。因此，我们看到 $sp^3$ C 峰的结合能值较低，因为图 5 中的数据显示 $sp^3$ C 峰位置为 284.19 ± 0.16 eV。

数据来自 HPC 样品，表明对氢终止样品进行后续酸处理，成功生成了与非氢终止样品表面上可发现的相同官能团。然而，与其他峰相比，C-H 峰仍占主导地位，占解卷积峰面积的 21.39 ± 0.67%。尽管酸处理产生了 O 官能团，但未能成功去除表面的所有 C-H 键。这使我们认为，HPC 方法形成的是部分官能化表面；与非氢终止样品相比，其 O1s原子百分比较低也证明了这一点，因为这些样品的 O1s原子百分比均高于 4.84%，而 HPC 样品仅为 3.47 ± 0.30%。最后，我们发现，HPC 方法得到的 $sp^2$ C 峰面积百分比最低，为 3.83 ± 0.50%；我们将其归因于氢终止过程中氢等离子体对 $sp^2$ C 的刻蚀，以及随后金刚石表面 C-H 键的形成。如需了解本研究中从所有 C1s 能谱拟合得到的所有化学基团的确切峰面积百分比和数量，请参阅本文的补充材料。

*3.4*单晶金刚石所有表面处理的氧含量汇总最后，图6汇总了十种处理条件下的O1s原子百分比结果。为便于理解O1s原子百分比，利用NIST有效电子衰减长度数据库 [53]，，并假设金刚石上存在一层$sp^3$ C终端层，我们确定，对于原始样品，（100）金刚石上的表面碳原子贡献了CXPS计数的6.4%。在金刚石（100）表面上，醚基和酮基均可与表面碳原子以1:1的氧碳比形成。因此，如果XPS计数仅来自与（100）金刚石表面结合的O1s 氧（以表面酮基和醚基的形式）以及来自$sp^3$金刚石的C-C，那么氧的单层覆盖将对应于C=O和C-O之和

计数，或者等价地说，O1s计数占X射线光电子能谱总信号的6.0%。尽管单层的概念有助于直观理解氧如何与由$sp^3$ C组成的表面成键，但近期研究表明，氧化金刚石是多层结构，最表层由大部分氧含量组成，下面是非晶$sp^2$ C区域，随后最终过渡到构成材料主体的$sp^3$ C金刚石[18] [46]。我们在所有氧化金刚石样品的X射线光电子能谱信号中观察到持续存在的sp2碳，这与该模型一致。

为了更好地解释O1s原子百分比数值，我们在图6中纳入了污染物原子百分比以及$sp^2$ C峰面积计数，这些数据取自窄扫描C1s 能谱的峰拟合结果。图6最右侧还包含每种处理所用的样品数量，记为“N”。O1s原子百分比的最终值是通过对每种处理所包含的全部样品的全谱值取平均计算得到的

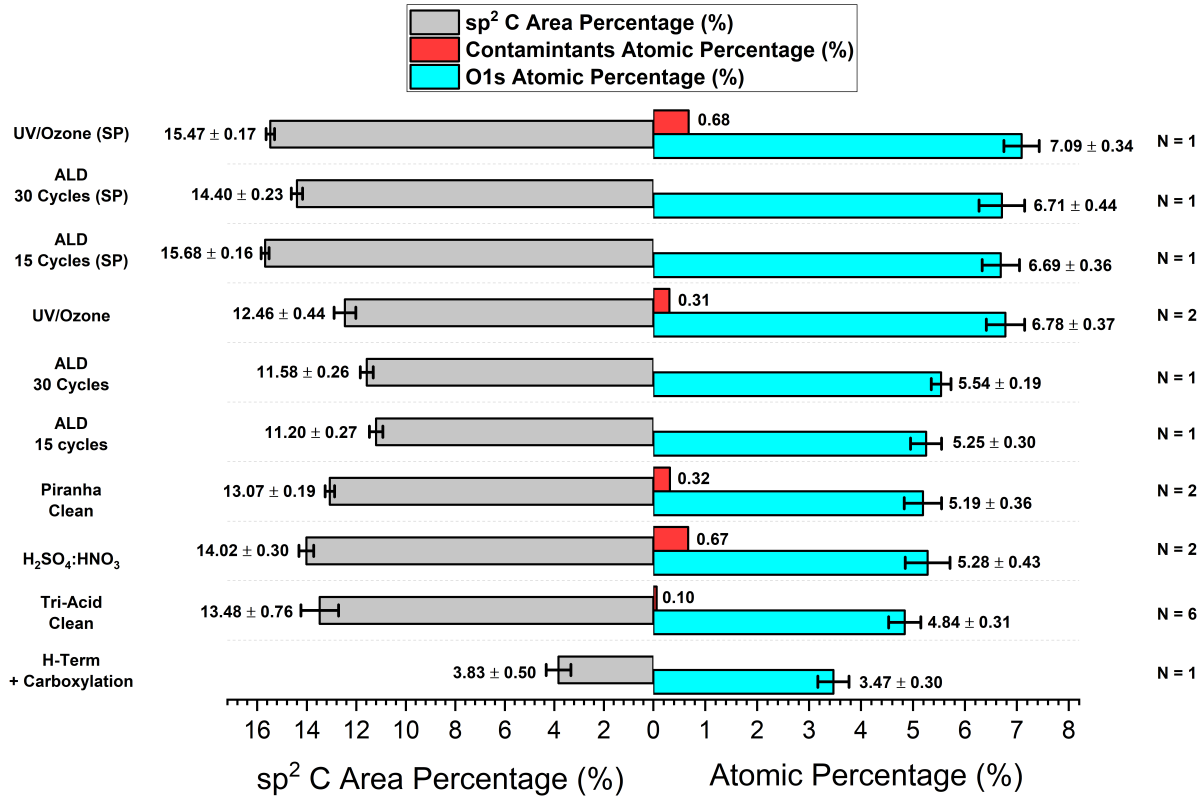



图*6*：所有金刚石处理方法的柱状图，展示了通过*X*射线光电子能谱测量得到的金刚石样品上的*O1s*原子百分比、污染物原子百分比和$sp^2$碳含量。右侧的*N*值表示每种处理所使用的样品数量。

方法。O1s原子百分比的误差条表示相对于均值的标准差误差以及全谱噪声的不确定度。同样，在柱状图左侧，与N>1 对应的$sp^2$ C面积百分比值是通过对所有样品的$sp^2$ C值取平均计算得到的，误差条以类似方式计算。污染物原子百分比取为Si2s、Si2p、S2s、S2p和N1s各自原子百分比贡献的总和。

我们认为，三酸清洗是对金刚石进行O终止最洁净的WCO技术，因为与其他方法相比，它的污染物含量最低，且O1s原子百分比值的重复性最好，这一点可从其误差条的大小看出。正如上一节所述，与常规抛光样品相比，超抛光样品的$sp^2$ C含量较高，但其O1s含量与常规抛光的紫外线/臭氧样品相近。我们观察到，进一步机械抛光金刚石表面会使其拓扑结构更加均匀，但往往会提高整体$sp^2$ C含量[45]。在制备用于浅层氮空位色心金刚石量子器件的氧化表面时，这一效应可能是一个重要考量因素，因为$sp^2$ C可能成为表面电子陷阱的载体，且已有研究表明，当其含量较高时，会损害氮空位色心的自旋性能[54]。

## 4. 结论

总之，我们对(100) SCD进行了WCO和DO处理，并记录了氧化方法对$sp^2$ C含量、O1s原子百分比以及分子污染物水平的影响。为此，我们建立了一套最佳实践流程，以确保样品制备过程中O终止处理造成的污染较低。此外，我们还提出了一种全面的方法，可可靠地对C1s 能谱进行XPS峰拟合。尽管一些最常用的金刚石氧化方法采用湿法化学（表1），但已报道的(100) SCD样品O原子百分比值存在较大差异，这表明还有其他因素会影响氧化效果和测得的O含量。本研究揭示了对XPS结果的解读，以及样品制备方法和XPS测量方式，如何解释已报道结果中的差异。

通过对（100）SCD表面采用多种WCO和DO方法，并使用X射线光电子能谱测量分析其表面成分，我们鉴定出了含硫和含硅的分子污染物

夸大从调查数据中获取的O1s原子百分比。因此，我们鼓励今后所有关于单晶金刚石氧化的研究都对其样品的污染物水平进行说明。通过比较所有样品的$sp^2$ C和O1s含量，我们发现，与常规抛光对照样品相比，超抛光样品含有更多的$sp^2$ C。此外，我们观察到，随着$sp^2$ C增加，O1s原子百分比保持在7.0%以上不变。

在本研究所采用的WCO方法中，三酸清洗产生了最一致且可重复的氧含量，对应于氧原子百分比的最小离散度和最洁净的表面。DO方法，例如通过紫外辐照进行的光化学氧化，以及使用原子层沉积进行的蒸汽氧化，是很有前景的技术，能够产生本研究测得的最高氧原子百分比。尽管与原子层沉积水蒸气法相比，紫外线/臭氧法在两组普通抛光和超抛光样品上均产生了相对较高的O1s原子百分比，但我们注意到，紫外线/臭氧法也容易受到分子污染影响，超抛光样品和普通抛光样品中的分子污染分别为0.68%和0.31%。因此，我们得出结论：总体而言，原子层沉积水蒸气法是最有前景的氧化技术，因为该方法产生了最洁净的表面以及最高的O1s原子百分比。尽管在刻蚀晶体金刚石表面之前已经使用过氧气和水蒸气，而这反过来可能会损伤距离表面数纳米范围内最浅层的色心，但我们的原子层沉积水蒸气技术可能在过低的温度（250 ℃）下进行，不会对近表面NV色心造成任何实质性损伤，因为只有当温度超过 600℃时，氧气和水蒸气才会有效刻蚀金刚石 [55] [56] [57] [58]。此外，先前关于在445-450℃温度范围内使用氧气对SCD进行氧终止的研究（表1中将其列为DO方法）表明，与三酸清洗表面相比，浅至4 nm的NV的$T_2$ 性能有了明显改善 [12]。最后，尽管此处研究的每种WCO方法和DO方法的O1s原子百分比对包括氧化持续时间在内的某些工艺参数并不高度敏感，但本研究并不着眼于工艺优化，因此有必要在未来的研究中结合评估其对近表面色心量子性质的影响。

~~致谢~~

本研究由美国能源部科学办公室基础能源科学项目资助，资助编号为 #DE-SC0020313。本研究的部分工作是在……的主持下完成的

美国能源部在劳伦斯利弗莫尔国家实验室的合同 DE- AC52-07NA27344 项目下提供资助。Robert J. Hamers、Cesar Saucedo 和 Benjamin Bachman 的贡献由 NSF CHE-1839174 项目支持。作者衷心感谢使用由 NSF 通过威斯康星大学材料研究科学与工程中心（DMR-1720415）支持的设施和仪器。RV 和 JTC 衷心感谢 Nathalie de Leon 和 Adrien Couet 提供的有益讨论。

数据可用性声明 支持本研究结果的数据可向作者索取。

~~参考文献~~

[1] N. Novikov 和 S. Dub，《CVD 金刚石薄膜的硬度和断裂韧性》，《金刚石与相关材料》，第 5 卷，第 9 期，第 1026-1030 页，1996 年。[2] C. Brookes 和 E. Brookes，《透视金刚石：天然金刚石力学性能综述》，《透视金刚石：天然金刚石力学性能综述》，第 1 卷，第 1 期，第 13-17 页，1991 年。[3] D. Twitchen、C. Pickles、S. Coe、R. Sussmann 和 C. Hall，《CVD 金刚石的热导率测量》，《金刚石与相关材料》，第 10 卷，第 3-7 期，第 731-735 页，2001 年。[4] A. Grill，《类金刚石碳涂层作为生物相容性材料——概述》，《金刚石与相关材料》，第 12 卷，第 2 期，第 166-170 页，2003 年。[5] L. Tang、C. Tsai、W. Gerberich、L. Kruckeberg 和 D. Kania，《化学气相沉积金刚石的生物相容性》，《生物材料》，第 16 卷，第 6 期，第 483-188 页，1995 年。[6] M. Xie、X. Yu、L. V. Rodgers、D. Xu、I. Chi-Duran、A. Toros、N. Quack、N. P. de Leon 和 P. C. Maurer，《用于金刚石量子传感器的生物相容性表面功能化结构》，《美国国家科学院院刊》，第 119 卷，第 8 期，文章编号 e2114186119，2022 年。[7] Z.-H. Zhang、J. A. Zuber、L. V. Rodgers、X. Gui、P. Stevenson、M. Li、M. Batzer、M. Grimau Puigibert、B. J. Shields、A. M. Edmonds、N. Palmer、M. L. Markham、R. J. Cava、P. Maletinsky 和 N. P. de Leon，《通过表面控制实现未掺杂金刚石中的中性硅空位色心》，《物理评论快报》，第 130 卷，第 16 期，文章编号 166902，2023 年。[8] M. Attrash、M. K. Kuntumalla、S. Michaelson 和 A. Hoffman，《射频（$N_2$）等离子体处理的氮终止金刚石（111）：化学态、热稳定性和结构性质》，《表面科学》，第 703 卷，文章编号 121741，2021 年。

[9] B. D. Thoms、M. S. Owens、J. E. Butler 和 C. Spiro, 《平滑氢终止金刚石 C(100) 的制备与表征》, 《应用物理快报》, 第 65 卷, 第 23 期, 页 .
1994, 《应用物理快报》。[10] K. Rietwyk、S. Wong、L. Cao、K. O'Donnell、L. Ley、A. Wee 和 C. Pakes, 《氟终止(100)金刚石表面的功函数 n
和电子亲和能》, 《应用物理快报》, 第102卷, 第9期, 页码091604, 2013年。[11] A. Schenk、A. Tadich、M. Sear、K. M. O'Donnell、L. Ley、A. Stacey 和 C. Pakes, 《硅终止(100)金刚石表面的形成》, 《应用物理快报》, 第106卷, 第19期, 页码191603, 2015年。[12] S. Sangtawesin、B. L. Dwyer、S. Srinivasan、J. J. Allred、L. V. Rodgers、K. De Greve、A. Stacey、N. Dontschuk、K. M. O'Donnell、D. Hu、D. A. Evans、C. Jaye、D. A. Fischer、M. L. Markham、D. J. Twitchen、H. Park、M. D. Lukin 和 N. P. de Leon, 《通过关联单自旋测量与表面光谱分析探究金刚石表面噪声的起源》, 《物理评论*X*》, 第9卷, 第3期, 页码031052, 2019年。[13] F. F. de Oliveira、S. A. Momenzadeh、Y. Wang、M. Konuma、M. Markham、A. M. Edmonds、A. Denisenko 和 J. Wrachtrup, 《低损伤电感耦合等离子体对金刚石中浅层氮-空位中心的影响》, 《应用物理快报》, 第107卷, 第7期, 页码073107, 2015年。[14] V. Damle、K. Wu、O. De Luca、N. Orti-Casan、N. Norouzi、A. Morita、J. de Vries、H. Kaper、I. S. Zuhorn、U. Eisel、D. E. Vanpoucke、P. Rudolf 和 R. Schirhagl, 《金刚石晶体取向对其与生物物质相互作用的影响》, 《碳》, 第162卷, 页码1-12, 2020年。[15] X. Wang、A. R. Ruslinda、Y. Ishiyama、Y. Ishii 和 H. Kawarada, 《氧化单晶金刚石(001)表面上羧酸基团的更高覆盖率》, 《金刚石及相关材料》, 第20卷, 第10期, 页码1319-1324, 2011年。[16] F. Maier、J. Ristein 和 L. Ley, 《等离子体氢化和化学氧化金刚石(100)表面的电子亲和能》, 《物理评论*B*》, 第61卷, 编号165411, 页码64, 2001年。[17] C. Li、X. Zhang、E. F. Oliveira、A. B. Puthirath、M. R. Neupane、J. D. Weil、A. Glen Birdwell、T. G. Ivanov、S. Kong、T. Gray、H. Kannan、A. Biswas、R. Vajtai、D. S. Galvao 和 P. M. Ajayan, 《金刚石表面各种氧化处理的系统比较》, 《碳》, 第182卷, 页码725-734, 2021年。[18] G. Alba、M. Pilar Villar、R. Alcantara、J. Navas 和 D. Araujo, 《(100)氧终止金刚石的表面态：迈向其他1x1:O重构模型》, 《纳米材料》, 第 .
10, 第6期, 第1193页, 2020.[19] F. Klauser, S. Ghodbane, R. Boukherroub, S. Szunerits, D. Steinmüller-Nethl, E. Bertel和N. Memmel, "单晶和纳米晶金刚石表面不同氧化技术的比较," 金刚石及相关材料, 第19卷, 第5-6期, 第474-478页, 2010年.

[20] S.Petrick 和 C. Benndorf, 《氢终止和氧终止金刚石 (100 525, 2001 10, 37,519 ) 表面上的钾吸附》，金刚石及相关材料，第 - 卷，第 - 页。[21] P.Baumann 和R. Nemanich, 《金刚石 (100335, 1998 111110 409,2, 320 )、( ) 和 ( )表面的清洁、电子态与电子亲和能》，表面科学，第 - 卷，第 - 页。[22] M.Riedel、J.Ristein 和 L. Ley, 《臭氧对单晶金刚石表面电导率的影响》，金刚石及相关材料，第 13卷，750，2004 4 8，746第- 期，第 - 页。[23] J. I. Enriquez、F. Muttaquien、M.Michiuchi、K. Inagaki、M.Geshi、I. Hamada和 Y.Morikawa, 《金刚石 (100) 表面的氧化刻蚀机制》，碳，第 174 卷，第 36-51 页，2021。[24] P.E. Pehrsson和 T. W. Mercer, 《氢化金刚石 (100) 表面的氧化》，表面科学，第 20卷，第 1-3期，第 49-66页，2000。[25] J. Michl、T. Teraji、S. Zaiser、I. Jakobi、G. Waldherr、F.Dolde、P. Neumann、M. W. Doherty、N. B. Manson、J.Isoya 和 J. Wrachtrup, 《在(111)表面上通过化学 Vapor 沉积金刚石生长过程中氮-空位中心的完美排列与优先取向》，应用物理快报，第 104卷，第 10 期，第102407 页，2014。[26] H.Ishiwata、M. Nakajima、K. Tahara、H. Ozawa、T.Iwasaki 和M. Hatano, 《(111) 金刚石中完美排列的浅层集合氮-空位中心》，应用物理快报，第 111 卷，第 4期，2017。[27] S.Torrego, 《用于传感应用的金刚石薄膜表面功能化与表征》，特伦托大学，特伦托，2010年。[28] V. Loktev、V. Makal'skii、I. Stoyanova、A.Kalinkin 和 V. Likholobov, 《超分散金刚石的表面改性》，碳，第 29卷，第 7 期，第817-819 页，1991。[29] N. Fairley、V. Fernandez、M. Richard-Plouet、C. Guillot-Deudon、J. Walton、E. Smith、D.Flahaut、M. Greiner、M. Biesinger、S. Tougaard、D. Morgan 和 J. Baltrusaitis, 《系统ati

c

以及利用 X射线光电子能谱协作解决问题的方法，”*Applied Surface Science Advances*，第 5 卷，第 100112 页，2021 年。[30] P. Clews、G. Nelson、C. Matlock、P. Resnick 和 C. Adkins，“通过进行化学碱性冲洗，尽量减少硫酸/过氧化氢清洗后所需的硫污染和冲洗水量”，桑迪亚国家实验室，阿尔伯克基，1997 年。[31] P. Clews、G. Nelson、C. Matlock、P. Resnick、C. Adkins 和 N. Korbe，“硫酸/过氧化氢冲洗研究”，桑迪亚国家实验室，阿尔伯克基，1995 年。

[32] J. Liang, S. Masuya, M. Kasu 和 N. Shigekawa, "单晶金刚石与Si衬底直接键合的实现," 应用物理快报, 卷 110, 111603, 2017 11, 期 页 .[33] A. Dychalska, W. Koczorowski, M. Trzcinski, L. Mosinska 和 M. Szybowicz, "拉曼光谱研究表面处理对不同晶粒尺寸CVD金刚石层结构性质的影响," 材料, 卷 14, 1301, 2021 5, 期 页 .[34] K. Paprocki, A. Dittmar-Witsuki, M. Trzciński, M. Szybowicz, K. Fabisiak 和 A. Dychalska, "利用拉曼光谱与X射线光电子能谱对HF CVD金刚石薄膜的比较研究," 光学材料, 卷 95, 页 109251, 2019.[35] V. Jain, M. C. Biesinger 和 M. R. Linford, "峰拟合X射线光电子能谱（X射线光电子能谱）窄扫描背景下的高斯-洛伦兹求和、乘积与卷积（Voigt）函数," 应用表面科学, 卷 447, 页 548-553, 2018.[36] G. H. Major, V. Fernandez, N. Fairley, E. F. Smith 和 M. R. Linford, "X射线光电子能谱数据分析指南：在X射线光电子能谱峰拟合中对合成峰施加适当约束," 真空科学与技术学报*A*, 卷 40, 期 6, 页 063201, 2022.[37] S. Kono, T. Kageura, Y. Hayashi, S.-G. Ri, T. Teraji, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Kodama, A. Sawabe, M. Inaba, A. Hiraiwa 和 H. Kawarada, "氢终止与氧终止CVD金刚石(111)和(001)真实样品的碳1s X射线光电子谱," 金刚石及相关材料, 卷 93, 页 105-130, 2019.[38] S. Skokov, B. Weiner 和 M. Frenklach, "含氧(100) 金刚石表面的分子动力学研究," 物理评论*B*, 卷 49, 期 16, 页 11374, 1994.[39] J. Zheng, X. Xie, A. Wee 和 K. P. Loh, "金刚石(100)上的氧诱导表面态, " 金刚石及相关材料, 卷 10, 期 3-7, 页 500-505, 2001.[40] D. Petrini 和 K. Larsson, "氢终止与氧终止金刚石(100)表面能量稳定性及几何结构的理论研究," 物理化学期刊*C*, 卷 111, 期 2, 页 795-801, 2007.[41] T. R. Gengenbach, G. H. Major, M. R. Linford 和 C. D. Easton, "X射线光电子能谱（X射线光电子能谱）实用指南：碳1s谱的解读," 真空科学与技术学报*A*, 卷 39, 期 1, 页 013204, 2021.[42] G. H. Major, T. G. Avval, B. Moeini, G. Pinto, D. Shah, V. Jain, V. Carver, W. Skinner, T. R. Gengenbach, C. D. Easton, A. Herrera-Gomez, T. S. Nunney, D. R. Baer 和 M. R. Linford, "科学文献中错误X射线光电子能谱分析的频率与性质评估," 真空科学与技术学报*A*, 卷 38, 期 6, 页 061204, 2020.

[43] P.M.Sherwood, 《核心 X 射线光电子能谱数据分析中曲线拟合的使用与误用》，表面与界面分析，第51卷，第 6 期，第589- 610 页，2019。[44] D. R. Baer、G. E. McGuire、K. Artyushkova、C. D. Easton、M. H.Engelhard和 A.G.Shard, 《专题合集简介：以 X射线光电子能谱分析指南为重点的可重复性挑战与解决方案》，真空科学与技术杂志 *A*：真空、表面与薄膜，第39 卷，第2期，第 021601页，2021。[45] W. Zong、X.Cheng 和J. Zhang, 《金刚石晶体机械抛光中材料去除率各向异性的原子起源》，碳，第99 卷，第186-194 页，2016。[46] S.J. Cobb、F.H. Laidlaw、G. West、G. Wood、M. E. Newton、R.Beanland 和J.V.Macpherson, 《去除硼掺杂金刚石表面 sp2 键合碳的酸处理和热氧化处理评估》，碳，第 167 卷，第 10 期，2020年第 1 页-。[47] D. B. Thoms、S. M.Owens、E. J. Butler和C. Spiro, 《光滑、氢终止金刚石 C(100) 的制备与表征》，应用物理学快报，第65 卷，第 23 期，第 2957-2959 页，1994。[48] S. Ghodbane、D. Ballutaud、A.Deneuville 和C.Baron, 《硼浓度对同质外延硼掺杂金刚石薄膜 (100)表面X射线光电子能谱的影响》，固体物理学现状，第203 卷，第 12 期，第 3147-3151 页，2006。[49] S. Ghodbane、D.Ballutaud、F. Omnes和C.Agnes, 《同质外延{111}、{100} 和多晶硼掺杂金刚石薄膜X射线光电子能谱的比较》，金刚石与相关材料，第19 卷，第 5-6 期，第630-636 页，2010年。[50] R. Hoffman、A. Kriele、H. Obloh、J. Hees、M. Wolfer、W.Smirnov、N.Yang 和 C. E. Nebel, 《硼掺杂金刚石的电化学氢终止》，应用物理学快报，第 97卷，第 5 期，第052103 页，2010年。[51] V. Seshan、D. Ullien、A.Castellanos-Gomez、S.Sachdeva、D. Murthy、T. Savenije、H. Ahmad、T. Nunney、S.Janssens、K. Haenen、M. Nesladek、H. van der Zant、E.Sudholter 和L.deSmet, 《通过大气压下高温退火实现CVD金刚石薄膜的氢终止》，化学物理学杂志，第 138卷，第 23 期，第 234707 页，2013。[52] D. Ballutaud、N. Simon、H. Girard、E.Rzepka 和 B.Bouchet-Fabre, 《多晶金刚石表面氢的光电子能谱》，金刚石与相关材料，第15卷，第 4-8 期，第 716-719 页，2006。[53] C. Powell 和A.Jablonski, 《NIST电子有效衰减长度数据库第1.3版》，美国国家标准与技术研究院，加瑟斯堡，2011。[54] A.Stacey、N. Dontschuk、J.-P. Chou、D. A. Broadway、A. K. Schenk、M. J.Sear、J.-P.Tetienne、A.Hoffman、S. Prawer、C. I.Pakes、A. Tadich、N. P. de Leon、A. Gali 和 L. C.

Hollenberg, 《金刚石表面原初 sp2缺陷的证据：电子俘获和噪声源的候选者》，《高级材料界面》，第6卷，第 3期，第 1801449 页，2019 年。[55] C. Chu、C.Pan、J.Margrave和 R. Hauge, 《金刚石的 F2、H2O 和O2刻蚀速率以及F2、HF 和 H2O 对(110)金刚石分子 O2 刻蚀的影响》，《金刚石及相关材料》，第4卷，第12 期，第 1317-1324 页，1995年。[56] F. de Theije、M. Reedijk、W.vanEnckevort 和 E.Vlieg, 《在氧气水蒸气中刻蚀的金刚石{111} 表面的原子结构》，《物理评论 *B*》，第64卷，第 8 期，第 085403 页，2001 年。[57] F. de Theije、O. Roy、N. vanderLaag 和 W. van Enckevort, 《金刚石的氧化刻蚀》，《金刚石及相关材料》，第9 卷，第3-6 期，第 929-934页，2000 年。[58] F.de Theije、E. v. vanVeenendaal、W.van Enckevort 和E. Vlieg, 《解理合成金刚石 {111 105, 2001 492, 12,91 } 表面的氧化刻蚀》，《表面科学》，第 卷，第 - 期，第-页。[59] S. Cui 和 E. L. Hu, 《氟化金刚石中带负电荷的氮-空位中心的增加》，《应用物理学快报》，第 103 卷，第 5 期，第 051603 页，2013 年。

补充材料

关于“氧化(100)金刚石上分子污染和sp2非晶碳的X射线光电子能谱分析”的补充信息

**S1:** 以下部分详细说明了氧化样品和氢终止样品中每个 C1s 拟合的峰面积百分比，以及官能团的结合能。处理前经过进一步抛光的样品标记为（SP）。

表*1*：所有氧终端金刚石样品*C1s*峰分解中所有已鉴定官能团的峰面积和计数

| 治疗 | sp3 C Area (%) | sp³碳 Area （计数） | sp2碳 Area (%) | sp2碳 Area （计数） | C-O Area (%) | C-O Area （计数） | C=O Area (%) | C=O Area （计数） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 三酸清洁 #1 | 74.02 ± 0.29 | 20375.88 ± 79.83 | 14.65 ± 0.21 | 4030.16 ± 57.77 | 8.46 ± 0.29 | 2328.03 ± 79.80 | 2.88 ± 0.21 | 791.93 ± 57.74 |
| 三酸清洗 #2 | 77.33 ± 0.28 | 21196.86 ± 76.75 | 13.26 ± 0.20 | 3635.45 ± 54.83 | 7.27 ± 0.30 | 1993.94 ± 82.28 | 2.14 ± 0.18 | 586.23 ± 49.31 |
| 三酸清洁 #3 | 75.44 ± 0.29 | 21638.30 ± 83.18 | 13.75 ± 0.17 | 3944.0 ± 48.76 | 9.12 ± 0.29 | 2617.40 ± 83.23 | 1.68 ± 0.29 | 483.20 ± 83.41 |
| 三酸清理 #4 | 74.94 ± 0.32 | 21547.90 ± 92.01 | 13.40 ± 0.24 | 3851.86 ± 68.99 | 9.58 ± 0.25 | 2755.53 ± 71.91 | 2.08 ± 0.19 | 597.64 ± 54.59 |
| 三酸Clean #5 | 74.66 ± 0.26 | 20328.81 ± 70.79 | 12.32 ± 0.31 | 3353.72 ± 84.39 | 11.14 ± 0.39 | 3034.21 ± 106.22 | 1.88 ± 0.19 | 511.10 ± 51.65 |
| 三酸Clean #6 | 76.01 ± 0.28 | 19512.40 ± 71.88 | 13.50 ± 0.24 | 3466.35 ± 61.62 | 8.43 ± 0.27 | 2164.67 ± 69.33 | 2.06 ± 0.16 | 528.78 ± 41.07 |
| 硫酸:HNO3 #1 | 75.68 ± 0.24 | 21670.18 ± 68.72 | 13.86 ± 0.19 | 3968.72 ± 54.41 | 8.18 ± 0.34 | 2344.20 ± 97.44 | 2.27 ± 0.19 | 651.76 ± 54.55 |
| 硫酸:HNO3 #2 | 75.19 ± 0.30 | 21125.45 ± 84.29 | 14.17 ± 0.24 | 3980.10 ± 67.41 | 8.76 ± 0.39 | 2461.00 ± 109.57 | 1.89 ± 0.19 | 530.66 ± 53.35 |
| 食人鱼清洗 #1 | 76.01 ± 0.24 | 22336.89 ± 70.53 | 13.18 ± 0.22 | 3870.95 ± 64.61 | 8.98 ± 0.32 | 2638.98 ± 94.04 | 1.84 ± 0.14 | 540.83 ± 41.15 |
| 食人鱼清洗 #2 | 74.05 ± 0.31 | 21422.25 ± 89.68 | 12.96 ± 0.17 | 3747.62 ± 49.16 | 10.95 ± 0.37 | 3168.50 ± 107.06 | 2.04 ± 0.19 | 590.91 ± 55.04 |
| 原子层沉积水蒸气 15 循环 | 76.84 ± 0.31 | 22852.99 ± 92.20 | 11.20 ± 0.22 | 3329.59 ± 65.40 | 9.89 ± 0.27 | 2942.52 ± 80.33 | 2.07 ± 0.16 | 614.72 ± 47.51 |

补充材料

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 原子层沉积水蒸气 30 循环 | 76.36 ± 0.32 | 20615.81 ± 86.39 | 11.58 ± 0.28 | 3125.07 ± 75.56 | 9.72 ± 0.36 | 2623.35 ± 97.16 | 2.35 ± 0.25 | 634.75 ± 67.53 |
| 紫外线/臭氧 #1 | 74.44 ± 0.36 | 19582.24 ± 94.70 | 12.74 ± 0.30 | 3350.17 ± 78.89 | 9.77 ± 0.35 | 2570.03 ± 92.07 | 3.05 ± 0.18 | 803.36 ± 47.41 |
| 紫外线/臭氧 #2 | 75.59 ± 0.35 | 21545.03 ± 99.76 | 12.17 ± 0.25 | 3467.77 ± 71.24 | 9.38 ± 0.29 | 2673.43 ± 82.65 | 2.86 ± 0.19 | 814.94 ± 54.14 |
| 原子层沉积用水蒸气 15 循环（SP） | 75.44 ± 0.29 | 30923.71 ± 118.87 | 15.68 ± 0.19 | 6426.02 ± 77.87 | 6.74 ± 0.16 | 2762.18 ± 65.57 | 2.14 ± 0.18 | 877.73 ± 73.83 |
| 原子层沉积用水蒸气 30 循环 (SP) | 77.35 ± 0.29 | 30303.69 ± 113.61 | 14.40 ± 0.22 | 5642.02 ± 86.20 | 6.13 ± 0.18 | 2403.24 ± 70.57 | 2.11 ± 0.19 | 827.22 ± 74.49 |
| 紫外线/臭氧 (SP) | 74.32 ± 0.25 | 29510.70 ± 99.27 | 15.47 ± 0.19 | 6140.36 ± 75.41 | 6.54 ± 0.24 | 2595.44 ± 95.24 | 3.68 ± 0.17 | 1460.26 ± 67.46 |

表 *2*：所有氧终端金刚石样品中所有已识别官能团的结合能峰位置

| 化学键 | 峰位置平均值 (eV) | 峰位误差（eV） |
|---|---|---|
| $sp^3$碳 | 285.22 | 0.41 |
| sp2碳 | 284.02 | 0.31 |
| C=O | 287.78 | 0.43 |
| C-O | 286.23 | 0.45 |

表*3*：根据*Wang* 等人 *[1]*的程序，对 *H* 终止及氧化处理的金刚石样品进行所有 *C1s* 峰解卷积的峰面积信息

| 键合 Type | HC |
|---|---|
| Sp3面积 (%) | 70.91 ± 0.98 |
| Sp3面积（计数） | 19257.12 ± 266.14 |
| Sp2面积 (%) | 3.83 ± 0.48 |
| Sp2面积（计数） | 1038.84 ± 130.19 |
| C-H面积 (%) | 21.39 ± 0.67 |
| C-H面积（计数） | 5808.39 ± 181.94 |

| | |
|---|---|
| C-O 面积 (%) | 2.90 ± 0.32 |
| C-O 面积（计数） | 788.52 ± 87.01 |
| C=O 面积 (%) | 0.98 ± 0.16 |
| C=O Area（计数） | 265.85 ± 43.40 |

表*4*：氢终止加氧化金刚石样品中所有已识别官能团的结合能峰位置

| 化学键 | 峰位（eV） |
|---|---|
| $sp^3$碳 | 284.03 |
| sp2碳 | 283.23 |
| C-H | 284.20 |
| C-O | 285.78 |
| C=O | 287.09 |

**S2：**下图为经常规抛光并经过 15 和 30 个循环原子层沉积水蒸气处理的金刚石样品的原子力显微镜图像。

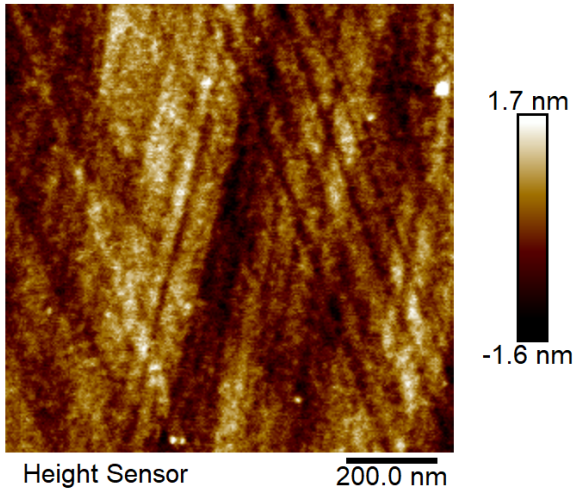



图*1*：经过常规抛光的*ALD*水蒸气样品（*15*个循环）的原子力显微镜图像。

补充材料

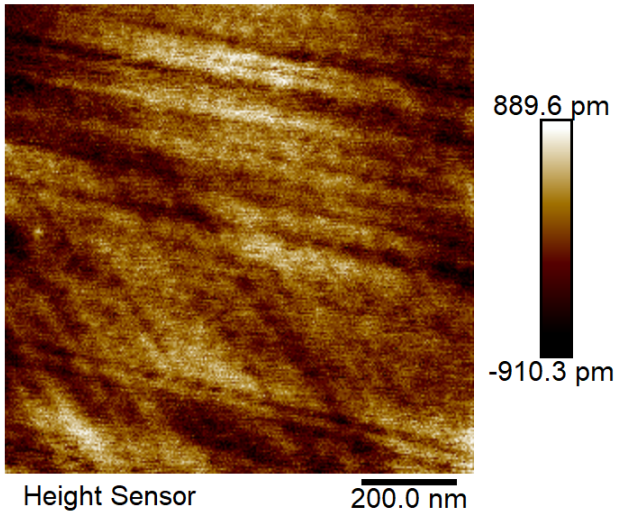



图 *2*：经过 *30* 次循环的水蒸气原子层沉积样品的常规抛光表面原子力显微镜图像。

补充材料部分的参考文献

[1] X. Wang、A. Rahim Ruslinda、Y. Ishiyama、Y. Ishii 和 H. Kawarada，《氧化单晶金刚石（001）表面羧酸基团的较高覆盖率》，《金刚石与相关材料》，第 20 卷，第 10 期，第 1319-1324 页，2011 年。