

椭偏法表征四面体非晶碳薄膜的化学键结构

李晓伟 周 毅 孙丽丽 汪爱英

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所宁波市海洋防护材料与工程技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要 采用自主研发的双弯曲磁过滤阴极真空电弧(FCVA)技术,在不同衬底负偏压下制备了四面体非晶碳(ta-C)薄膜。通过分光光度计和椭偏(SE)联用技术精确测量了薄膜厚度,重点采用椭偏法对不同偏压下制备的 ta-C 薄膜 sp^3C 键和 sp^2C 键结构进行了拟合表征,并与 X 射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱的实验结果相对比,分析了非晶碳结构的椭偏拟合新方法可靠性。结果表明,在 -100 V 偏压时薄膜厚度最小,为 33.9 nm ;随着偏压的增加,薄膜中的 sp^2C 含量增加, sp^3C 含量减小,光学带隙下降。对比结果发现,椭偏法作为一种无损、简易、快速的表征方法,可用于 ta-C 薄膜中 sp^2C 键和 sp^3C 键含量的准确测定,且在采用玻璃碳代表纯 sp^2C 的光学常数及拟合波长选取 $250\sim 1700\text{ nm}$ 时的椭偏拟合条件下,拟合数值最佳。

关键词 薄膜;化学键;椭偏法;磁过滤阴极真空弧;四面体非晶碳

中图分类号 O484.41 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.1031005

Determination of Chemical Bond of Tetrahedral Amorphous Carbon Films by Ellipsometry Approach

Li Xiaowei Zhou Yi Sun Lili Wang Aiyang

(Ningbo Key Laboratory of Marine Protection Materials, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, Zhejiang 315201, China)

Abstract Tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films under different substrate negative bias are prepared by a home developed filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technology with double bend shape. The film thickness is measured by a combined spectrophotometry and spectroscopic ellipsometry (SE) approach; the chemical bonds including sp^2C and sp^3C are gained by the fitted ellipsometry method. Furthermore, the accuracy of ellipsometry results is evaluated by comparing with those of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectra. The results indicate that the minimum thickness of ta-C film of 33.9 nm is obtained when the bias voltage is -100 V ; with the increase of bias voltage, the optical gaps and the content of sp^3C atomic bond decrease, while the sp^2C content increases correspondingly. By comparison with the results of XPS and Raman spectra, it is found that when the optical constants of sp^2C model are represented by the glassy carbon and the fitting wavelength ranges are chosen from 250 to 1700 nm , the best fitting result of atomic bonds of ta-C films can be deduced by the ellipsometry method. Therefore, it could be said that the ellipsometry method is a quite promising method to characterize the atomic bonds of ta-C films including sp^2C and sp^3C , as a new nondestructive, fast, quantitative and easy way.

Key words thin films; chemical bond; ellipsometry approach; filtered cathodic vacuum arc; tetrahedral amorphous carbon

OCIS codes 240.2130; 310.4925; 310.6860

1 引 言

类金刚石非晶碳薄膜由于其高硬度、低摩擦系

数、良好的耐蚀性及生物相容性等优异物理化学性能,在制造业、微机电、生物和航空航天等领域具有

收稿日期: 2012-04-01; 收到修改稿日期: 2012-05-28

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4100312)、宁波市重大科技专项(2011B1016)和宁波市科技项目(2010D10015, 2010A0203)资助课题。

作者简介: 李晓伟(1982—),男,博士研究生,主要从事碳膜材料的实验与理论方面的研究。E-mail: lixw@nimte.ac.cn

导师简介: 汪爱英(1975—),女,研究员,博士生导师,主要从事碳基功能薄膜材料与等离子体表面改性技术等方面的研究。E-mail: aywang@nimte.ac.cn(通信联系人)

广阔的应用前景^[1~5]。在类金刚石非晶碳薄膜材料中,四面体非晶碳(ta-C)薄膜不含氢,薄膜中具有高的 sp^3C 键态,因此薄膜具有极高的硬度和优异的光学特性,在光学薄膜材料的应用设计与制造中备受关注。然而在实际应用中,不同制备方法和参数条件下的ta-C薄膜性能差别较大,这主要是由其微观碳键态结构 $sp^2-\pi C$ 键和 $sp^3-\sigma C$ 键态含量比决定的。其中, sp^2C 键的含量主要决定薄膜的光学特性和电学性能,而薄膜的力学性能则主要由 sp^3C 键的含量所决定。因此,针对不同应用需求,如何精确地测量ta-C薄膜中的 sp^2C 和 sp^3C 含量,进而建立起薄膜内在微结构与表观物化性能之间的作用规律,已成为实现ta-C薄膜性能优化调控的关键。

目前,测量非晶碳膜中的 sp^2C 和 sp^3C 含量或 sp^3/sp^2 比例的方法主要包括拉曼光谱法^[6]、X射线光电子能谱(XPS)^[7]、电子能量损失谱(EELS)^[8]和核磁共振(NMR)^[9]。这些方法在定量和定性表征方面虽都各自具有优点,但作为精确测量 sp^2C 和 sp^3C 含量的方法都还存在不足。拉曼光谱法因 π 态能量比 σ 态能量低,使得 sp^2C 的极化散射截面通常是 sp^3C 的50~100倍,导致薄膜中即便含有较高的 sp^3C 键时也不易在光谱中表现出来,因此目前主要作为一种广泛的无损、定性表征方法在使用。EELS虽可准确测量碳膜中的 sp^2C 和 sp^3C 的含量,但测量工艺复杂,不仅需将薄膜从基底上剥落下来,对薄膜样品具有破坏性,耗时较长,且因ta-C薄膜中应力大,制样非常困难。NMR法则因对样品的体积和厚度有一定要求,对薄膜样品制备工艺要求高。XPS法虽可作为一种无损、简便的测量方法,但测得的C1s谱峰在后续分峰拟合处理方面复杂,目前还没有较完善的统一拟合标准,在定量测量方面精确度不高。

综上所述,基于 sp^2C 与 sp^3C 的光学常数在可见-近红外(VIS-NIR)光谱范围内差别很大,而ta-C薄膜主要是由 sp^2C 和 sp^3C 组合而成,采用对样品无破坏性且可精确测量薄膜厚度的椭圆(SE)光学表征方法^[10,11],对薄膜中的 sp^3C 键和 sp^2C 键进行定量分析被认为是可行的。目前,国内外少数学者在这方面已开展了初步研究^[12~15],但对椭圆法测定 sp^2C 和 sp^3C 的准确性、拟合中纯 sp^2C 材料选择及波长范围的选取还存在很大争议,尚未达成一致。

在本课题组前期研究工作的基础上^[16],本文采用自主研发的双弯曲磁过滤阴极真空电弧(FCVA)沉积技术,在不同偏压下制备了ta-C薄膜,重点研

究了椭圆法用于 sp^2C 和 sp^3C 含量的测定,比较了以玻璃碳^[17]和石墨分别为纯 sp^2C 材料代表、拟合波长分别选取250~1700 nm及380~1700 nm时椭圆拟合测量结果的变化,且结合XPS和拉曼光谱的实验测量数据,对ta-C薄膜碳键态的椭圆拟合结果可靠性进行了验证。

2 实验方法

2.1 样品制备

采用自主设计、研制的FCVA沉积设备,在不同衬底负偏压下制备了ta-C薄膜。电弧阴极为圆梯形装的固体石墨靶(纯度99.99%)。衬底分别选择1 mm厚的石英玻璃和厚度为 $(525 \pm 5) \mu m$ 的单面抛光p型(100)单晶硅片。薄膜沉积工艺为:衬底在放入真空腔体前依次在去离子水、丙酮和无水乙醇中超声波各清洗10~15 min,吹干后置于基架上放入真空室;待腔体真空度达到 2.67×10^{-3} Pa后,通入Ar(0 °C, 1个标准大气压的标准状态下20 mL/min)在-400 V偏压下对样品刻蚀4 min;随后对衬底分别施加0、-50、-100、-150 V的负偏压进行薄膜沉积,此时Ar气流量为1 mL/min,工作真空度 4.66×10^{-3} Pa,沉积时间10 min。在整个刻蚀、沉积过程中,始终保持弧流60 A,弯管偏压20 V,弧源、引出、弯转、输出处的磁过滤电流分别为6、4、4、4 A。

2.2 厚度及光学常数测试方法

为准确测定薄膜的厚度及光学常数,实验中采用了分光光度计和椭圆仪联用的方法。首先,采用分光光度计测量衬底为石英的ta-C薄膜的透射率,再结合椭圆法测量薄膜的厚度及光学常数,以求快速获得精确解析解,具体方法及步骤在文献^[16]中已有详细论述,此处不再赘述。

利用美国Perkin Elmer公司的Lambda 950型紫外/可见/近红外分光光度计,测量垂直入射时ta-C薄膜样品的透射率,测量波长250~1700 nm,扫描步长1 nm。

椭圆仪采用美国J. A. Woollam公司生产的M-2000DI可变入射角光谱型椭圆仪(Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry),该椭圆仪 Ψ 和 Δ 的精度优于 0.015° ,测量使用波长范围250~1700 nm。在椭圆测量过程中,为避免玻璃衬底下表面背反射的非相干光影响,需将石英背面处理成粗糙表面。测量时,光线入射角分别为 55° 、 60° 和 65° ,数据分析采用仪器自带的WVASE32软件进行。

2.3 化学键结构表征

考虑实验中的 ta-C 薄膜制备为单层结构, 椭圆拟合时采用单层模型, ta-C 薄膜组成近似为 $f_{sp^2} + f_{sp^3} + f_{void} = 1$; 其中, 分别以玻璃碳或石墨的光学常数代表纯 sp^2C —— f_{sp^2} , 金刚石的光学常数代表纯 sp^3C —— f_{sp^3} , 空隙为 f_{void} ; 拟合波长范围分别选取 250~1700 nm 及 380~1700 nm; 在有新介质近似 (EMA) 下, 通过采用 Bruggeman 算法, 测定 ta-C 薄膜中化学键 sp^3/sp^2 的含量。

对比实验测量时, 分别采用日本岛津公司 AXIS UTLTRADLD[Al (mono) $K\alpha$ (160 eV), Ar^+ 刻蚀 5 min] 型的多功能 X 射线光子能谱仪和 JY LabRam HR800 型拉曼谱仪, 对 ta-C 薄膜微结构进行 XPS 和拉曼光谱测试。其中拉曼测试参数为: 激光波长 532.2 nm, 镜头倍数 50 \times , 积分时间 120 s。

3 结果与讨论

3.1 薄膜厚度随衬底负偏压的变化

薄膜厚度随衬底负偏压的变化如图 1 所示。在相同沉积参数及沉积时间下, 随着衬底负偏压的增大, 薄膜厚度先减小后增大; 衬底偏压在 -100 V 时, ta-C 薄膜厚度最小为 33.9 nm, 薄膜沉积速率约为 3.4 nm/min。

3.2 ta-C 薄膜光学常数及带隙随衬底负偏压的变化

图 2 为入射角为 55° 时不同衬底偏压下的 ta-C 薄膜的椭圆光谱。通过 WVASE32 软件同时对椭圆光谱和分光光度计得到的透射率结果进行拟合, 得到不同衬底负偏压下的 ta-C 薄膜光学常数结果, 如图 3 所示。可见, 随着衬底负偏压的增大, ta-C 薄膜的光学常数发生变化, 其中折射率 n 随偏压变化的变化规律不明显, 总体维持在 2.37~2.72 之间;

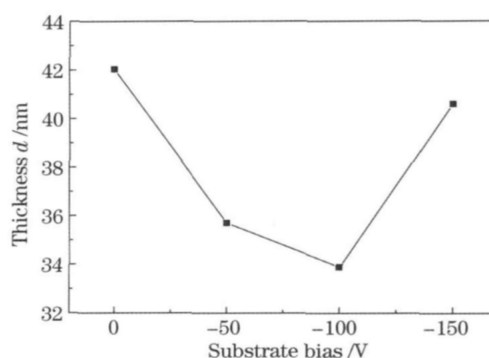


图 1 不同偏压下 ta-C 薄膜的厚度

Fig. 1 Thickness of ta-C films at different bias voltages

消光系数 k 随偏压增大而单调增大, 且在可见光区差别显著, 这表明增大衬底负偏压, 可显著增加 ta-C 薄膜对可见光的吸收。一般而言, sp^3C 结构对可见光具有很好的透过性, sp^2C 则对可见光存在较强吸收, sp^3/sp^2 含量不同, 直接导致 ta-C 薄膜的光学带隙不同, 表现为不同波段下薄膜的吸收强弱不同。由于 ta-C 薄膜的光学带隙主要取决于 sp^2C 键含量, 增加 sp^2 键含量, 光学带隙下降^[18], 因此, 从带隙的变化可推断出 sp^2C 键含量随衬底负偏压的变化趋势。

基于 ta-C 薄膜是一种弱 p 型的非晶态半导体, 根据 Tauc 公式, 非晶半导体的吸收系数 α 与光学带隙 E_{opt} 满足

$$ah\nu = A(h\nu - E_{opt})^2, \quad (1)$$

$$(ah\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_{opt}), \quad (2)$$

式中 $h\nu$ 为光子能量, A 为与材料本身相关的常数。将 $(ah\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图, 对其中直线部分进行线性拟合, 延长至与横坐标相交, 即可得到不同衬底负偏压下 ta-C 薄膜的光学带隙 E_{opt} , 如图 4 所示。可见, 增

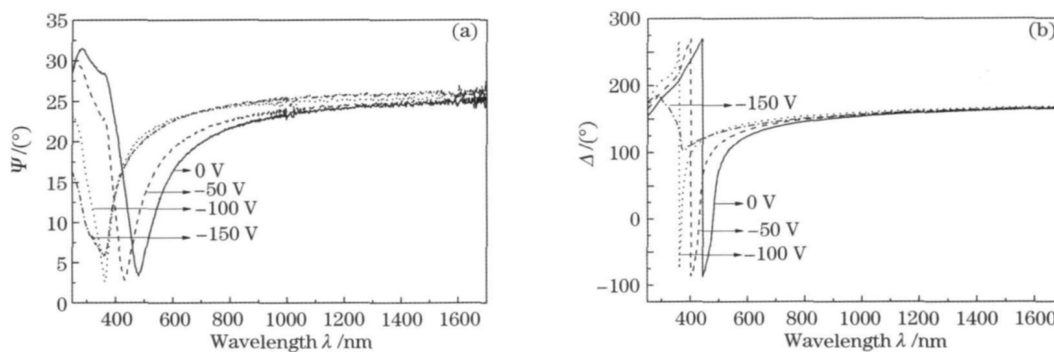


图 2 入射角 55° 时不同偏压下的 ta-C 薄膜的椭圆光谱。(a) Ψ ; (b) Δ

Fig. 2 Ellipsometry spectra of ta-C films with the incident angle of 55° at different bias voltages. (a) Ψ ; (b) Δ

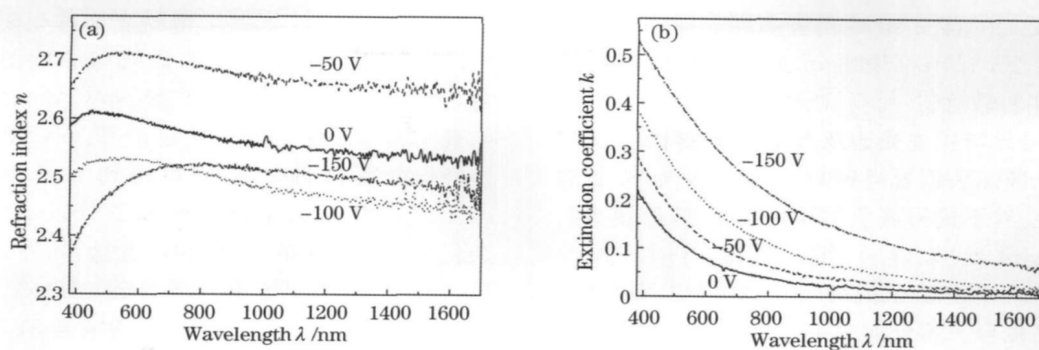


图 3 不同偏压下的 ta-C 膜的折射率 n 及消光系数 k 。(a) n ; (b) k

Fig. 3 Refraction index n and extinction coefficient k of ta-C films at different bias voltages. (a) n ; (b) k

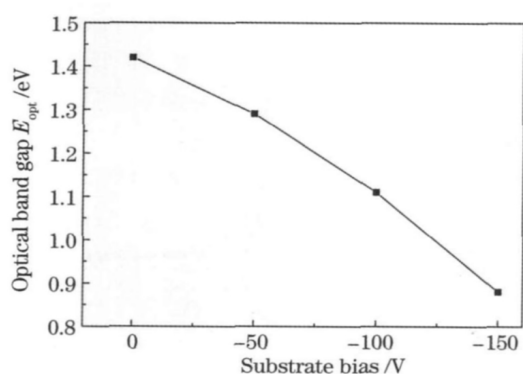


图 4 不同偏压下 ta-C 薄膜的光学带隙

Fig. 4 Optical band gap of ta-C films at different bias voltages

加衬底负偏压由 0 至 -150 V 时, ta-C 薄膜的光学带隙由 1.42 eV 单调下降至 0.88 eV, 这表明薄膜中的 sp^2C 键含量随衬底负偏压的增加而增加。

3.3 sp^3/sp^2 质量分数的椭偏表征

为准确测定 ta-C 薄膜中的 sp^3C 键及 sp^2C 键含量, 椭偏模拟过程中, 分别选择了以玻璃碳和石墨为纯 sp^2C 组成的不同代表进行拟合, 同时拟合波长

范围分别选择了 250~1700 nm 和 380~1700 nm, 拟合计算结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 在不同拟合参数条件下, 椭偏拟合的均方误差(MSE)均远小于 10, 在误差允许的范围之内; sp^3C 含量随着衬底负偏压的增加而单调减小, 这与上述 ta-C 薄膜光学带隙随偏压增加时 sp^2C 含量增加的结果相一致。例如, 若拟合波长为 250~1700 nm 和选择玻璃碳代表纯 sp^2C 材料, 当偏压由 0 增加至 -150 V 时, ta-C 薄膜中的 sp^3C 由 62.6% 减小至 28.6%。对于同一拟合波长, 由于石墨和玻璃碳的光学常数不同, 选取玻璃碳为代表 sp^2C 的光学常数时, 拟合的 sp^3/sp^2 和 sp^3C 含量均小于选择石墨为 sp^2C 代表的结果情况, 且特别注意的是, 同一衬底负偏压下, 分别在不同 sp^2C 代表条件下得到的 sp^3C 含量之间的差值随衬底负偏压的增加而增大, 如当偏压由 0 增加至 -150 V 时, sp^3C 质量分数的差值由 26% 增加至 44.1%。结合椭偏测试结果, 这主要是由于 ta-C 薄膜中的 sp^2C 含量增加时, 使得薄膜中 sp^2C 对代表其光学常数元素的敏感性大

表 1 sp^3C 键及 sp^2C 键含量的椭偏拟合结果

Table 1 Contents of sp^3C and sp^2C in ta-C films by ellipsometry approach

Wavelength /nm	Substrate bias /V	Glass carbon for sp^2C			Graphite for sp^2C		
		sp^3/sp^2	$sp^3/\%$	MSE	sp^3/sp^2	$sp^3/\%$	MSE
250~1700	0	1.68	62.6	2.37	7.78	88.6	2.37
	-50	1.34	57.3	1.096	6.57	86.8	1.096
	-100	0.71	41.5	1.305	4	80	1.305
	-150	0.4	28.6	1.209	2.66	72.7	1.214
Wavelength /nm	Substrate bias /V	Glass carbon for sp^2C			Graphite for sp^2C		
		sp^3/sp^2	$sp^3/\%$	MSE	sp^3/sp^2	$sp^3/\%$	MSE
380~1700	0	6.29	86.3	0.4603	15.09	93.8	0.4603
	-50	4.33	81.2	3.599	10.2	91.1	4.416
	-100	1.98	66.4	2.113	5.6	84.4	1.991
	-150	1.14	53.3	2	3.16	76	1.948

幅增加所致。在同一 sp^2C 代表和同一衬底负偏压的拟合条件下, 380~1700 nm 拟合波长所获得的 sp^3C 含量相对较大。

3.4 椭圆结果与拉曼光谱及 XPS 结果对比

为验证椭圆法拟合得到的 sp^3C 键及 sp^2C 键含量的准确性, 对不同衬底负偏压下的 ta-C 薄膜进行了 XPS 及拉曼光谱分析。首先, 利用 XPS-PEAK41 软件对测量获得的 ta-C 薄膜的 XPS-C1s 谱进行分峰拟合。拟合前采用 Shirley 法扣除本底; 固定 sp^2C 与 sp^3C 的峰位差值为 0.8 eV 后^[19], 进行高斯拟合。图 5 给出了拟合为 sp^2C 峰、 sp^3C 峰

和 C-O 峰(主要来源于薄膜表面的吸附)的结果, 可以看出三个峰叠加后的谱线与原始图谱非常吻合, 这表明拟合得到的 sp^2C 峰、 sp^3C 峰的强弱和位置与真实实验结果相符。通过计算 sp^2C 谱峰与 sp^3C 谱峰积分面积的大小, 就可得到 ta-C 薄膜中碳的 sp^3/sp^2 比值及假定薄膜碳原子只以 sp^3 、 sp^2 两种杂化形式存在时的 sp^3C 相对含量, 如表 2 所示。可见, 随着衬底负偏压由 0 增加至 -150 V, ta-C 薄膜中的 sp^3C 含量由 64.6% 单调递减至 31.2%。这与椭圆法拟合结果趋势相一致。

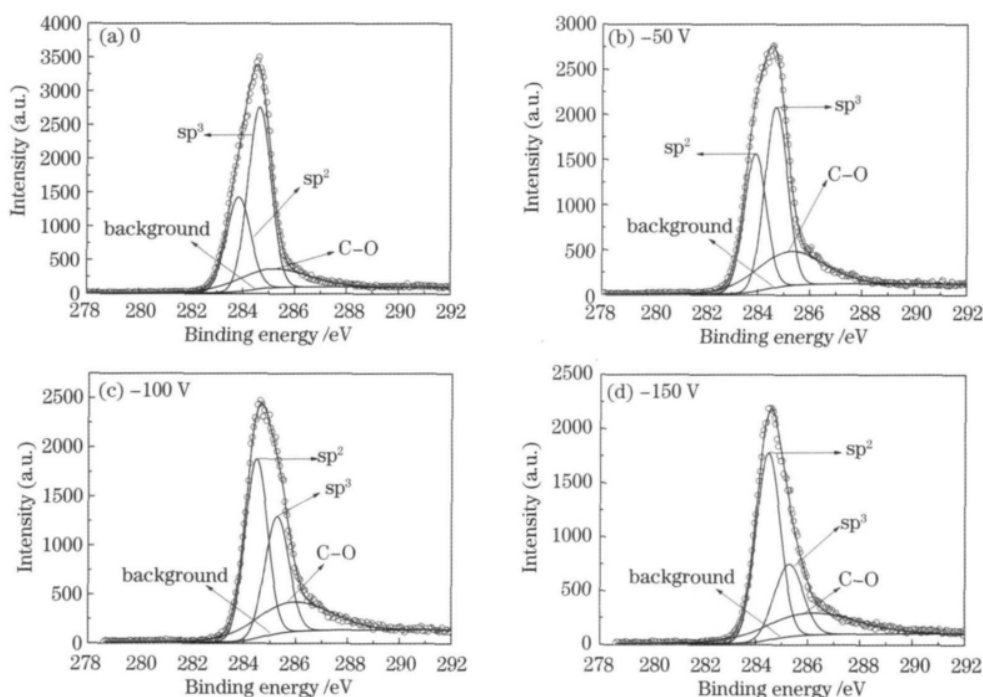


图 5 不同衬底负偏压下 ta-C 薄膜 XPS-C1s 能谱

Fig. 5 XPS-C1s spectra of ta-C films at different substrate negative bias voltages

表 2 不同衬底负偏压下 ta-C 薄膜的 XPS 拟合结果

Table 2 XPS fitting results of ta-C films at different substrate negative bias voltages

Substrate bias /V	sp^2C peak position /eV	sp^3C peak position /eV	C-O peak position /eV	sp^3/sp^2	$sp^3/\%$
0	283.825	284.625	285.115	1.826	64.6
-50	283.890	284.690	285.227	1.327	57.0
-100	284.463	285.263	285.850	0.699	41.1
-150	284.470	285.270	286.079	0.454	31.2

为了进一步深入分析 ta-C 薄膜中的 sp^3/sp^2 含量比, 实验中又采用拉曼光谱对不同衬底负偏压下的 ta-C 薄膜进行了表征, 如图 6 所示。可以看到, 在 900~1000 cm^{-1} 之间, 所有薄膜谱线上都存在一个由单晶硅衬底引起的二阶谱峰, 在 1200~1700 cm^{-1} 之间则都呈现出一个典型的非晶碳光谱谱线, 即在

1590 cm^{-1} 附近出现一 sp^2 杂化键态信息的非对称宽峰, 该峰由链状 π 键伸缩振动引起的 G 峰^[20]和环状 π 键呼吸振动引起的 D 峰组合而成^[21,22]。为获得 sp^3/sp^2 的含量变化, 利用 fityk 软件对所得的拉曼谱峰进行位于 1332 cm^{-1} 处的“D”峰和位于 1558 cm^{-1} 处的“G”峰的高斯双峰拟合, 得到的 I_d/I_g 值和 G 峰位置

结果如图 7 所示。增加衬底负偏压由 0 增加至 -150 V, ta-C 薄膜中的 I_d/I_g 值由 0.23 逐渐单调增大至 0.68, G 峰位置则由 1558.5 cm^{-1} 向低波数方向移动至 1553.7 cm^{-1} , 这表明 ta-C 薄膜中 sp^3C 的含量随着衬底负偏压的增大而减小, 与上述椭圆拟合和 XPS 实验测试结果相一致。

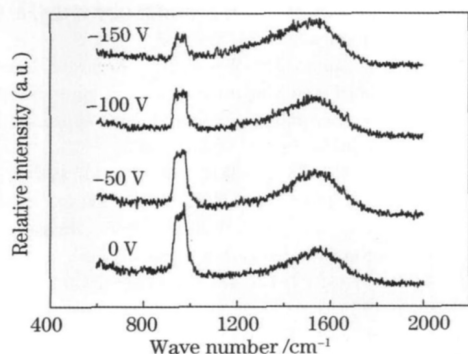


图 6 不同衬底负偏压下 ta-C 薄膜的拉曼光谱图
Fig. 6 Raman spectra of ta-C films at different substrate negative bias voltages

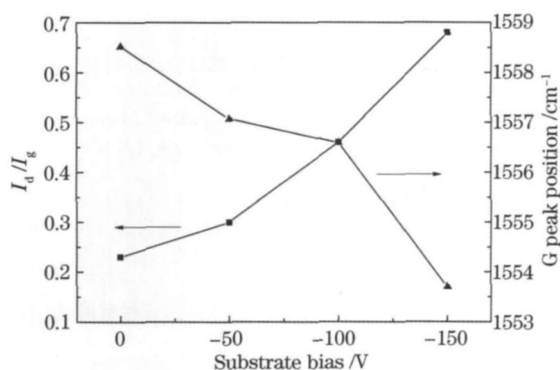


图 7 拉曼测试的 I_d/I_g 和 G 峰位置
Fig. 7 Intensity ratio I_d/I_g and G peak position of Raman test

通过对比椭圆拟合结果与 XPS、拉曼光谱的实验测试结果(如图 7 和图 8 所示)可以看到,随着衬底负偏压的增大,在不同的椭圆拟合参数下得到的 sp^3C 键含量的变化趋势与 XPS 及拉曼实验结果相同,即 sp^3C 含量随着偏压的增大而单调减小。此外,当玻璃碳的光学常数代表纯 sp^2C 材料及拟合波长选取 $250 \sim 1700 \text{ nm}$ 时,椭圆法的拟合结果与 XPS 结果达到最佳的吻合,而石墨代表 sp^2C 材料光学常数时,由于其微结构存在的各向异性导致实验结果与椭圆法拟合数据之间出现了较大误差。

4 结 论

采用自主研发的双弯曲 FCVA 技术,在不同衬

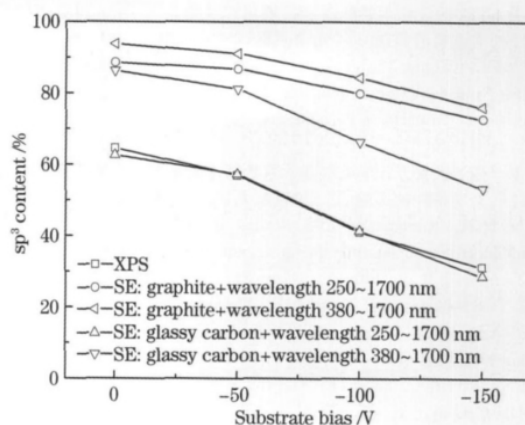


图 8 XPS 与椭圆法测得的 ta-C 薄膜中 sp^3 含量结果对比

Fig. 8 Results comparison of sp^3 content obtained by ellipsometry SE and XPS approaches

底负偏压下制备了 ta-C 薄膜,通过椭圆光谱方法的拟合分析,研究了衬底负偏压对 ta-C 薄膜厚度、光学常数的影响,重点研究了不同 ta-C 薄膜中的 sp^3C 和 sp^2C 含量,并比较了椭圆法拟合结果与拉曼光谱、XPS 实验结果比较。结果表明,在衬底负偏压为 -100 V 时,薄膜厚度最小,为 33.9 nm,沉积速率约为 3.4 nm/min;随着负偏压增大,薄膜的消光系数增加,光学带隙下降, sp^2C 含量逐渐增加;在衬底偏压为 0 时, sp^3C 含量达到最高,为 63% 左右。椭圆拟合结果与 XPS 及拉曼光谱的结果对比表明:不同椭圆法拟合参数下, sp^3C 含量的拟合结果具有与 XPS 及拉曼实验结果相同的变化趋势,且当玻璃碳作为纯 sp^2C 材料的光学常数代表,拟合波长范围选取 $250 \sim 1700 \text{ nm}$ 或者更大范围波长时,椭圆方法具有最佳的拟合准确性和可靠性。这为方便、准确、快速地测量无定形碳薄膜中的 sp^3C 和 sp^2C 含量提供了一种全新的测试方法。

参 考 文 献

- 1 J. Brand, R. Gadow, A. Killinger. Application of diamond-like carbon coatings on steel tools in the production of precision glass components [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **180-181**: 213~217
- 2 P. R. Goglia, J. Berkowitz, J. Hoehn *et al.*. Diamond-like carbon applications in high density hard disc recording heads [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2001, **10**(2): 271~277
- 3 W. Tillmann, E. Vogli, F. Hoffmann. Wear-resistant and low-friction diamond-like-carbon (DLC)-layers for industrial tribological application under humid conditions [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **204**(6-7): 1040~1045
- 4 Pan Yongqiang, Hang Lingxia, Liang Haifeng *et al.*. Ultrabroad band and hard infrared antireflection coatings on ZnSe for $2 \sim 16 \mu\text{m}$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1201~1204

- 潘永强, 杭凌侠, 梁海锋等. 硒化锌基底 2~16 μm 超宽带硬质红外增透膜的研制[J]. 光学学报, 2010, **30**(4): 1201~1204
- 5 Luo Le, Zhang Junfang, Fang Xiaodong *et al.*. Influence of the laser pulsed energy upon the diamond-like carbon film and its infrared property [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37** (12): 3121~3126
- 罗 乐, 张君芳, 方晓东等. 激光脉冲能量对类金刚石薄膜及其红外光学特性的影响[J]. 中国激光, 2010, **37**(12): 3121~3126
- 6 N. Paik. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**(7): 2170~2174
- 7 G. Speranza, N. Laidani. Measurement of the relative abundance of sp^2 and sp^3 hybridised atoms in carbon-based materials by XPS: a critical approach. Part II [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2004, **13**(3): 451~458
- 8 D. Galvan, Y. T. Pei, J. Th. M. De Hosson *et al.*. Determination of the sp^3C content of a-C films through EELS analysis in the TEM [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**(1-4): 739~743
- 9 A. Dörner-Reisel, L. Kübler, G. Irmer *et al.*. Characterisation of nitrogen modified diamond-like carbon films deposited by radio-frequency plasma enhanced chemical vapour deposition [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2005, **14**(3-7): 1073~1077
- 10 Zhou Yi, Wang Aiyang. Determination of optical constant and thickness of diamond-like carbon films by a multiple sample method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2468~2472
- 周 毅, 汪爱英. 多样品法确定类金刚石薄膜的光学常数与厚度[J]. 光学学报, 2010, **30**(8): 2468~2472
- 11 Yang Kun, Wang Xiangzhao, Bu Yang. Research progress of ellipsometer [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, **44**(3): 43~49
- 杨 坤, 王向朝, 步 扬. 椭圆仪的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2007, **44**(3): 43~49
- 12 W. S. Guo, S. P. Wong, Y. H. Yu. Spectroscopic ellipsometry characterization of diamond-like carbon films formed by filtered arc deposition [J]. *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B*, 2000, **169**(1-4): 54~58
- 13 J. Lee, R. W. Collins, V. S. Veerasamy *et al.*. Analysis of the ellipsometric spectra of amorphous carbon thin films for evaluation of the sp^3 -bonded carbon content [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 1998, **7**(7): 999~1009
- 14 S. S. Mahajan, H. C. Barshilia, B. R. Mehta *et al.*. On the determination of the sp^3 to sp^2 ratio in diamond-like carbon thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **302**(1-2): 250~255
- 15 Mo Dang, Li Fang, Chen Dihui *et al.*. Spectroscopic ellipsometry study of the chemical bonds of carbon films [J]. *J. Functional Materials*, 2003, **34**(5): 582~584
- 莫 党, 李 芳, 陈第虎等. 功能碳薄膜化学键成分的椭圆光谱研究[J]. 功能材料, 2003, **34**(5): 582~584
- 16 Zhou Yi, Wu Guosong, Dai Wei *et al.*. Accurate determination of optical constants and thickness of absorbing thin films by a combined ellipsometry and spectrophotometry approach [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(4): 2356~2363
- 周 毅, 吴国松, 代 伟等. 椭圆与光度法联用精确测定吸收薄膜的光学常数与厚度[J]. 物理学报, 2010, **59**(4): 2356~2363
- 17 E. T. Arakawa, M. W. Williams, T. Inagaki. Optical properties of arc-evaporated carbon films between 0.6 and 3.8 eV [J]. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**(7): 3176~3177
- 18 J. Robertson. Electronic and atomic structure of diamond-like carbon [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, **18**(3): S12~S19
- 19 J. Díaz, G. Paolicelli, S. Ferrer *et al.*. Separation of the sp^3 and sp^2 components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(11): 8064~8069
- 20 Zhu Jiaqi, Han Jiecai, Gao Wei *et al.*. Raman characteristics and intrinsic stress of tetrahedral amorphous carbon films with different film thickness [J]. *New Carbon Materials*, 2006, **21**(1): 59~63
- 朱嘉琦, 韩杰才, 高 巍等. 不同厚度四面体非晶碳薄膜的拉曼表征和内应力[J]. 新型碳材料, 2006, **21**(1): 59~63
- 21 M. A. Tamor, W. C. Vassell. Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(6): 3823~3830
- 22 J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori *et al.*. Raman spectroscopy on amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(1): 440~447

栏目编辑: 韩 峰