

## 摘要

本文采用直流磁控溅射方法，以普通光学玻璃和单晶硅为基底，Ar 为工作气体和石墨以及硅片为靶材，制备无氢类金刚石薄膜和掺硅类金刚石薄膜。采用紫外-可见光光谱仪和荧光光谱仪对薄膜的光学性质进行了分析；薄膜的成分、结构和表面形貌分别通过 X 射线光电子能谱 (XPS)，X 射线衍射 (XRD)，拉曼光谱仪，原子力显微镜 (AFM) 分析。并测量了薄膜的透过率，光学带隙和表面的粗糙度等性能，研究了不同基底及不同工艺条件对薄膜结构和性能的影响，找出最佳的沉积条件，重点分析了不同硅含量对薄膜的结构性能的影响。

研究表明，采用直流磁控溅射方法，以石墨和硅片为靶材，Ar 为工作气体可成功制备无氢类金刚石薄膜和掺硅类金刚石薄膜。随着硅含量的增加，薄膜的光学透过率提高，膜的光学带隙也先变宽后有所下降；光致发光光谱分析表明发光中心随着硅的增加发光中光蓝移并且强度增强。XRD 和 AFM 测量结果表明薄膜为硅、碳原子层状交织的非晶态共价网络结构。XPS 光谱分析表明随着硅片占靶的面积增大，薄膜中含硅量从 6.35at.% 增加到 24.55at.%，从薄膜中的价键所占的比例推断出膜中  $sp^3/sp^2$  随着硅量的增多而增加。薄膜的拉曼光谱中 D 峰和 G 峰都移向高频方向。

最后，文章详细探讨了制备参数对无氢类金刚石薄膜的表面形貌，沉积速率，紫外-可见光透射光谱及光学带隙的影响和机理分析。

**关键词** 掺硅类金刚石薄膜，直流磁控溅射，X 射线光电子能谱，光学带隙，非晶态

## ABSTRACT

Hydrogen-free diamond-like films and silicon incorporated diamond-like carbon films were deposited by direct current magnetron sputtering with Ar gas, graphite and silicon chips on the single-crystal silicon and optical glass substrates. Influence of different silicon concentration on optical properties, surface morphology, microstructure and electronic structure of DLC films were investigated by UV/VIS transmittance spectrometer, atomic force microscope(AFM), atomic fluorescence spectrometer(AFS), X-ray photoelectron spectroscopic (XPS), X-ray diffraction, raman microscope respectively, and inspected the transmittance, the optical band gap, the roughness of surface. We studied that how the different substrates and various conditions influenced the properties of films in order to deposit the best films on the better conditions. We found more details on influence of different silicon concentration on films.

The results show that hydrogen-free diamond-like films and silicon incorporated diamond-like carbon films were deposited by direct current magnetron sputtering with Ar gas graphite and silicon chips. The transmittance ratio in visible and infrared distracts increases quickly when the silicon contained DLC films. The optical band gap of films firstly increased then decreased with silicon content increasing. The photoluminescence measurement reveals that the light emission centre “blue” shift and the intensity enhanced. XRD and AFM show that the films are amorphous with the atom of carbon and silicon interacting. XPS analyses reveal that the silicon concentration increased from 6.35at.% to 24.55at.% with the silicon area enhancing. We concluded that addition of silicon into the films leads to an increase in the  $sp^3/sp^2$  ratio from different bond. The D and G modes of their Raman spectroscopy of the silicon incorporated diamond-like carbon move to higher energy.

At last we discussed details that deposition parameters influenced on the deposition rate, the surface morphology, the transmittance ratio in

visible and infrared spectra and the optical band gap, meanwhile the theories of the DLC growth were investigated.

**KEY WORD** silicon incorporated diamond-like carbon, direct current magnetron sputtering, X-ray photoelectron spectroscopic, optical band gap, amorphous

## 原创性声明

本人声明，所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：颜建奎 日期：2008 年 5 月 28 日

## 学位论文授权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：颜建奎 导师签名：杨兴平 日期：2008 年 5 月 28 日

## 第一章 绪论

### 1.1 类金刚石薄膜

金刚石, 英文名 Diamond, 源自希腊文 Adamas, 寓意“无敌”, 主要是由于金刚石的许多性质属材料之最, 如: 金刚石在所有已知物质中具有最高的硬度, 室温下有最高的热导率, 从远红外区到深紫外区是透明的, 有很好绝缘性, 有最低的可压缩性, 极佳的化学惰性, 其生物兼容性超过了钛合金等等。

然而由于天然金刚石数量稀少、价格昂贵、尺寸有限等因素, 人们很难在更多的领域利用金刚石的上述优异的性能。

1796 年, S.Tennant 将金刚石燃烧成  $\text{CO}_2$ , 证明了金刚石是由碳组成的。随着研究的不断深入, 除了金刚石和石墨以外, 人们又发现了碳的其他存在, 如无定型非晶碳、碳氢化合物、白碳(由  $\text{sp}^1$  键构成)及像  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{265}$  等碳的高度聚合体等。碳之所以能形成诸多种类的晶体或无定形碳, 主要是它能以  $\text{sp}^1$ ,  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}^3$  三种杂化态存在<sup>[1-2]</sup>, 如图 1-1 所示。金刚石晶体中碳原子的四个价电子形成的是四面体状的  $\text{sp}^3$  键, 相邻碳原子是通过强的  $\sigma$  键相连的;  $\text{sp}^2$  杂化态中碳原子的三个价电子产生了  $\text{sp}^2$  轨道形成  $\sigma$  键, 第四个  $\text{p}\pi$  轨道的价电子和邻近的  $\pi$  轨道形成  $\pi$  键, 石墨晶体即如此。在  $\text{sp}^1$  杂化态中, 碳原子有两个价电子沿  $\pm x$  轴方向形成  $\sigma$  键, 另两个价电子则位于  $y, z$  方向形成  $\text{p}\pi$  键。图 1-1 碳原子的三种杂化键结构。

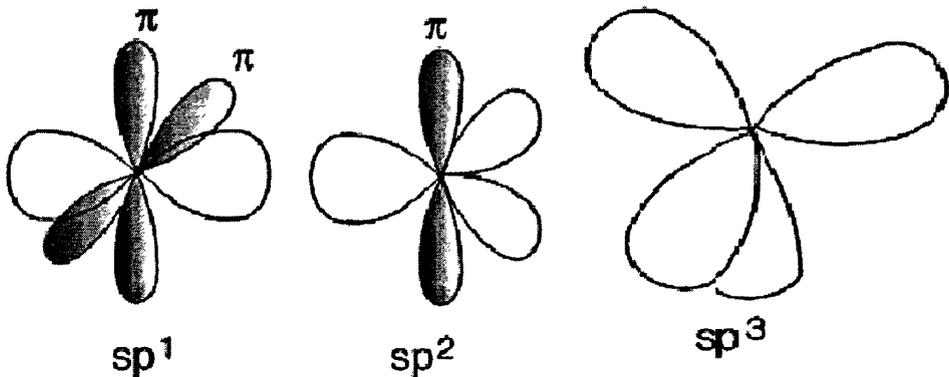


图 1-1  $\text{sp}^1$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^3$

类金刚石薄膜(Diamond-like Carbon Film 简称 DLC Film)是碳的一种非晶亚稳态结构, 它主要由一定比例的  $\text{sp}^3$  键和  $\text{sp}^2$  键混合组成。由于类金刚石薄膜

的性能与金刚石薄膜比较相似，因而称为类金刚石薄膜。不同比例的  $sp^3$  键和  $sp^2$  键组合可以得到不同性能的一类金刚石薄膜。

Anderson 和 Mori 等人对不同方法制备的 DLC 进行透射电子衍射(TED)研究，证明了这种膜是一种非晶材料，其中存在金刚石相( $sp^3$ )。通过不同样品的 Raman 光谱可以看到，DLC 具有下移的 G 峰，是一展宽的“馒头”峰，但 D 峰不明显或只呈现一个微弱的肩峰。这表明 DLC 是一种包含  $sp^3$  键和  $sp^2$  键的结构<sup>[3]</sup>，膜的属性主要是由两种键的比率决定的，一般认为  $sp^3$  键含量越高，膜层越坚硬致密，电阻率越高，宏观性质上更接近金刚石。世界上第一片 DLC 薄膜由 Asienberg 和 Chaboty 用离子束沉积法(Ion beam deposition)制得<sup>[4]</sup>。根据薄膜结构是否含有氢可分为：氢化非晶态碳膜(a:C-H film)或类金刚石膜(Diamond-like carbon film)；无氢非晶碳膜(a-C film)，四面体碳膜(ta-C film)或非晶金刚石膜(a-D film)。一般来说前一类类金刚石膜可由化学气相沉积(CVD)制得，而后一类则可通过物理气相沉积(PVD)制得。

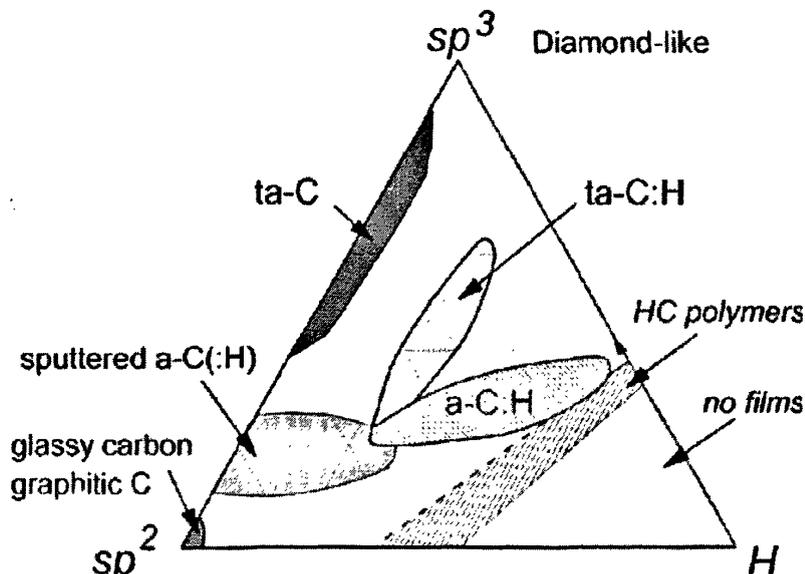


图 1-2 类金刚石材料的三维相图<sup>[1]</sup>

Jacob 和 Moller 首先用由  $sp^3$ 、 $sp^2$  和 H 组成的三元相图(如图 1-2 所示)来描述了 C, H 所能形成的膜<sup>[5]</sup>。图中数据经过归一化处理使三相的原子分数加起来为 100%，该相图十分直观地表示出类金刚石膜结构的  $sp^2$  和  $sp^3$  键混杂特征。不同的类金刚石薄膜制备方法决定了材料的基本性质和在相图中的位置，膜沉积过程中各种粒子的种类和轰击能量是关键因素。图 1-2 显示 H 相对比例较高时(即右下角的阴影区域)将不能形成稳定的类金刚石膜，而只能获得碳氢聚合物。用核磁共振(NMR)和电子能量损失谱(EELS)精确测量各组态的百分含量后可以发现类金刚石膜主要由  $sp^2$  和  $sp^3$  键组成， $sp^1$  键含量很少。弹性碰撞法

(ERD)和核磁共振(NMR)以及傅里叶红外光谱 (FTIR) 都可检测到类金刚石膜中氢的存在。

## 1.2 类金刚石薄膜的性能

类金刚石薄膜有诸多与金刚石薄膜相似的性能,但是类金刚石薄膜的沉积温度较低 (IBM 公司在 77K 沉积了 DLC 薄膜<sup>[6]</sup>), 沉积面积大, 膜面平整光滑, 工艺比较成熟, 因此已经在很多领域得到应用, 如光学保护膜、抗磨润滑层、场发射平面显示、医学方面的应用。

### 1.2.1 力学方面的性能

影响类金刚石薄膜硬度最基本的因素是具有金刚石化学结构特征 $sp^3$ 键与具有石墨特征 $sp^2$ 键的比例, 即 $sp^3 / sp^2$ 比率, 其值越大硬度越高, 因此, 类金刚石膜具有可调节的高硬度, 其硬度值上限接近金刚石(金刚石的硬度为100GP)的硬度, 达到95GPa, 而硬度下限值并不严格。而作为硬质薄膜, 由于高的内应力将大大影响它的性能, 为减小其内应力, 研究人员通过在膜中掺杂N、Si、F<sup>[7-9]</sup>或金属Ti、Cu、Ag、W<sup>[10-13]</sup>等元素, 以降低其内应力, 近年来也有人通过梯度膜来改善类金刚石薄膜的内应力, 另外膜层越均匀其内应力越小。

### 1.2.2 摩擦性能

类金刚石膜具有良好的减摩特性和耐磨特性, 是一种优异的表面抗磨损改性膜。DLC膜中氢的存在和含量的增加将增大磨损率<sup>[14]</sup>, 但有助于减弱温度对摩擦性能的影响<sup>[15]</sup>; 当DLC膜中Si含量小于5%摩尔分数时, 起始磨损瞬间的摩擦系数较大, 然后摩擦系数随着时间的延长而下降到稳定值; 掺金属的DLC膜也可以明显改善其耐磨性<sup>[16]</sup>; 同时有人研究环境对DLC膜的摩擦性能影响很大<sup>[17]</sup>。

### 1.2.3 电学性能

DLC 膜的电阻率在  $10^5 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  之间。不同沉积方法制备的 DLC 膜的电阻率有很大差异; 不同元素的掺杂也能改善其电阻率, 掺 N 能使 DLC 膜的电阻率下降<sup>[18]</sup>; 沉积工艺对 DLC 膜的电阻率也有较大的影响。DLC 膜的介电强度一般在  $10^5 \sim 10^7 \text{V/cm}$  之间, 沉积方法和工艺参数对其有一定的影响, 介电常数在 5~11 之间<sup>[19]</sup>。同时 DLC 膜具有较低电子亲和势, 是一种优异的场发射材料。类金刚石薄膜的电子发射具有阈值电场低、发射电流稳定、电子发射面密度均匀等优点, 掺杂后的 DLC 膜的电流密度能达到  $2500 \mu\text{A/cm}^2$ <sup>[20]</sup>。

### 1.2.4 光学性能

DLC 膜在可见及近红外区具有很高的透过率,以玻璃为基底可以达到 90%。DLC 膜的光学带隙随掺杂和沉积方法不同而有所变化,一般在 2.72 eV 以下,掺入不同量的硅可以调节其光学带隙<sup>[21]</sup>。DLC 膜的折射率一般在 1.5~2.4 之间,磁控溅射制备 DLC 膜时,折射率随溅射功率的增加而缓慢增加<sup>[22]</sup>。

## 1.3 类金刚石薄膜的应用

自上世纪八十年代以来,基于类金刚石膜的沉积速度快、沉积温度低、易实现工业化的特点,一直是各国镀膜领域研究的热点之一。目前的应用范围已经很广,包括机械、电子、航空航天、电磁学、声学、光学、医学等领域,其工业应用已走到金刚石膜的前面,具有巨大的市场潜力。

### 1.3.1 机械行业的应用

DLC 膜具有低摩擦系数、高硬度及良好的抗磨损性能,因此非常适合用于工具涂层。Lettington 等在工具上镀 DLC 膜,可以大大提高刀具的寿命;在汽车发动机部件、板材、转轴等易磨损机械沉积 DLC 膜获得成功,摩擦系数为 0.14<sup>[23]</sup>。

### 1.3.2 电学上的应用

采用 DLC 作为绝缘层的 MIS 结构可用于电子领域的许多方面。如可用于光敏元件,在发光二极管区或作为反应速度快的传感器,或作为极敏感的电容传感器;DLC 膜作为场发射平面显示器的冷阴极材料<sup>[24-25]</sup>。

### 1.3.3 磁学方面的应用

用 RF-PCVD 在硬盘上沉积了 40nm 的 DLC 膜,发现有 Si 过渡层的膜层与基体结合强度高,具有良好的保护效果,且对硬盘的电磁特性没有影响<sup>[26]</sup>,三谷力等在录像带上沉积了一层 DLC 膜也收到了良好的保护效果<sup>[27]</sup>。

### 1.3.4 声学上的应用

电声领域是金刚石和 DLC 膜最早应用的行业,重点是扬声器振膜。广州有色金属研究院用真空阴极电弧法在高音球顶的钛振膜上沉积了 DLC 膜,组装的扬声器高频响应达到 30kHz 以上<sup>[28]</sup>。

### 1.3.5 光学上的应用

DLC 膜在光学上可用作增透保护膜。Ge 是在 8~13 $\mu\text{m}$  范围内通用的窗口和透镜材料,但容易被砂粒划伤和被海水侵蚀。在 Ge 表面镀一层 DLC 膜,可提高其

红外透过率和耐蚀性<sup>[29]</sup>。由于类金刚石膜具有优越光学性能,在其红外范围内完全透明。同时具备高硬度、耐磨损等性能,因此,类金刚石薄膜可作为红外区的增透和保护膜。

在铝基底表面分别沉积不同厚度的单层类金刚石膜、硅及锆涂层后,通过比较各自的性能发现单层类金刚石膜的光热转换效率最高。由于类金刚石膜具有良好的光学透过性和适合在低温沉积的特点,因此可作为由塑料和碳酸脂等低熔点材料组成的光学透镜表面的抗磨损保护层。

类金刚石膜可作硅太阳能电池表面的减反膜。单晶硅太阳能电池表面无减反膜时,约三分之一的光被反射。而采用类金刚石膜作硅太阳能电池表面的减反膜后,使太阳能电池的光电转换效率大大提高<sup>[30]</sup>。可见,将DLC膜应用于恶劣环境或空间飞行器使用的太阳能电池,具有诱人的应用前景。

此外,类金刚石膜光学带隙范围宽,室温下光致发光和电致发光率高,有可能在整个可见光范围发光,这些特点都使它成为性能极佳的发光材料之一。

### 1.3.6 医学上的应用

作为一种种植材料,类金刚石膜具有广泛的应用前景。目前,越来越多的人将目光投向了类金刚石膜在生物医学领域的应用,在不锈钢和钛上沉积10um左右的DLC膜,可以进一步改善膜与基体结合强度,更好地满足人工机械心脏瓣膜的要求<sup>[31]</sup>。同时DLC膜可用于高频手术刀和人工关节。

## 1.4 类金刚石薄膜的制备方法

DLC薄膜的制备一般采用各种物理气相沉积(PVD)法和化学气相沉积(CVD)法。其中最近被广泛采用而引人注目的是PVD法中的非平衡磁控溅射法和离子束沉积法等以及CVD法中的电子激发等离子体CVD法;其它方法则有激光剥离沉积法和等离子体离子注入法等等。

### 1.4.1 弧光放电及磁过滤阴极电弧沉积法

弧光放电(Arc discharge)沉积<sup>[32]</sup>是通过在碳阴极和阳极之间放电产生高纯碳离子体沉积膜的方法。弧光放电产生很高的碳等离子体流量( $10^{17}$ - $10^{18}$ /cm<sup>2</sup>.s),薄膜的沉积速率可达100nm/min。磁过滤阴极电弧沉积是近年发展起来的一种沉积DLC的方法,具有设备简单、操作方便、沉积速率快、沉积温度低、膜/基结合强度高、易于过渡到工业化生长等优点。

### 1.4.2 离子束沉积法

离子束沉积(Ion Beam)<sup>[33]</sup>是一种把碳粒子以离子的形式输送到基板表面进

行沉积的方法。碳离子束可以由碳氢气体离化产生，也可通过溅射石墨靶获得。这种方法能在较低基板温度下可以合成出亚稳态的薄膜，沉积薄膜表面平滑、内应力小、附着力强，沉积速率低。

#### 1.4.3 脉冲激光沉积方法

脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition) [34] 是利用激光束的高能量来熔化和溅射蒸发碳靶，汽化产生等离子体，其中含有大量的带电的碳离子、原子、原子团和石墨颗粒，等离子体定向发射到位于靶对面的基底上，在基底上沉积出 DLC 膜。这种沉积方法具有沉积速率快、杂质含量低、膜生长质量高、设备易于操控等优点。

#### 1.4.4 磁控溅射沉积方法

磁控溅射法是利用受磁场控制的电子使 Ar 原子离化成 Ar 离子，Ar 离子轰击石墨靶面，溅射出的碳原子在基底成膜 [35]。它的优点是工艺重复性好，膜厚可控制，同时可以在大面积基底上获得厚度均匀的薄膜。具体的原理和工艺过程将在第二章重点介绍。

#### 1.4.5 直流辉光放电等离子体化学气相沉积

直流辉光放电等离子体化学气相沉积 [36] 是通过直流辉光放电分解碳氢气体，从而激发形成等离子体，等离子体与基底相互作用并沉积成膜的一类金刚石薄膜制备技术。该法设备简单、操作方便、沉积面积大、便于推广工业化生产，是一种比较有前途的 DLC 制备方法。

#### 1.4.6 射频辉光放电等离子体化学气相沉积 (RF-PCVD)

直流辉光放电等离子体化学气相沉积不利于制备不导电的绝缘薄膜，而射频辉光放电等离子体化学气相沉积 [37] 可以克服表面电荷积累效应，提高沉积速率。这种方法具有沉积温度低、膜层质量好、适于在介质基底上沉积优点，是目前最常用的 DLC 膜制备方法之一。

### 1.5 DLC 膜的生长机理

DLC 薄膜的形成过程极其繁杂，至今为止，人们仍没完全弄清其生长机理。目前普遍接受的是浅注入 (subimplantation) 模型。在类金刚石碳膜的物理气相沉积方法中，粒子的能量是一个重要的条件。考虑到荷能粒子在沉积过程中会产生注入效应，Lifshitz 等人 [38] 提出了浅注入模型，图 1-3 是浅注入模型的示意图。该模型认为，在一定的能量下，荷能粒子注入到基底表面层以下，占据靶的位置

或镶嵌在靶内成为间隙原子，引起内压力，导致薄膜的密度增加，促使  $sp^3$  成分的生成。当荷能粒子的能量低于某一值，离子无法注入到基底表面底下只能停留在表面，因而不能在薄膜中形成应力，形成一种平衡态，产生石墨成分。当粒子的能量超过某一值时，注入原子由于能量太高反而会脱离原来的位置，使得局部的应力下降，抑制  $sp^3$  成分的生长。当离子能量达到 20KeV 时，靶局部加热就会非常严重，使得薄膜完全成为石墨纳米晶。在常温下，注入离子的热迁移几乎可以忽略，但是当基底温度升高到某一临界值，注入离子会因为热迁移而逃逸到薄膜的表面，形成一种表面生长，促进石墨的形成。

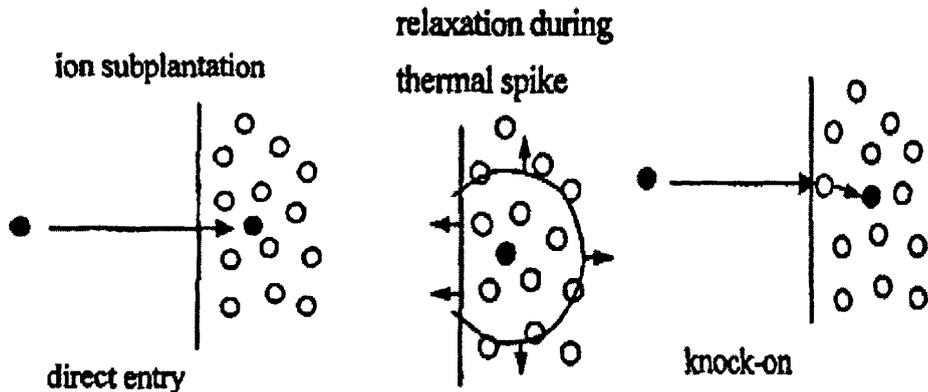


图 1-3 浅注入模型示意图<sup>[38]</sup>

## 1.6 类金刚石薄膜的研究现状

随着现代沉积技术的发展，人们已经成功地开发出多种制备类金刚石碳膜的新技术和新方法，这使研究者有可能实现对类金刚石碳膜细微结构的控制，并不断改善薄膜的性能。但DLC在理论解释和实际应用中尚有一些重要的课题未解决，主要表现在：

1. 成膜机理还不是很清楚以及表征结果不统一。简单的分析不能对薄膜生长过程作出解释，只能通过Monte Carlo 方法或分子动力学模拟帮助理解。尽管有许多光谱技术可以表征DLC膜，但是对于光谱的峰值和强度与膜中键的结构及比例之间的关系的理解还需要一个标准统一的认识，a-C中晶体结构的金刚石和石墨的无序结构很难表征。
2. DLC膜的成功制备一直受其内部压应力的阻碍。DLC膜的内应力高达到(0.4-0.7)GPa 以上，降低了薄膜与基体的结合度，造成使用过程中产生早期失效；例如厚度大于500nm的DLC膜中的压应力过大常使薄膜与基体剥离<sup>[39]</sup>。

3. DLC制备中还存在热稳定性不够等一些缺点。DLC膜在低于400℃的情况下是稳定的<sup>[40]</sup>，但对它加热至超过300℃时，将会逐渐发生相变，由此导致部分力学性能失效。如文献<sup>[41]</sup>研究发现，DLC膜在高于300℃的温度下，开始出现石墨化相变及明显的氧化现象。

综上所述，成膜机理不清、膜层间的较高残余应力及热稳定性不够是目前DLC膜应用的主要问题。因此，目前对DLC膜的研究已主要集中于降低薄膜应力和改性等方面，进一步挖掘并发现新的性能<sup>[42]</sup>。为此，科研工作者们已经做了大量的工作，人们尝试从制备技术及工艺参数调整来提高DLC膜性能，也有研究者希望从改变DLC膜的结构或通过掺杂等方法，来改善其热稳定性；其中包括对形成高应力的机理探讨、尝试新的镀膜方法和改进工艺参数，如掺入Si、Ti、W、N、F<sup>[7,43-47]</sup>等元素或采用过渡层等措施<sup>[48]</sup>。但这方面的开发与应用研究有待进一步的深入。

## 1.7 本文研究的目的和意义及研究内容

本文研究的目的是通过磁控溅射制备无氢DLC膜及掺硅DLC膜，研究改性后薄膜的微观结构和光学性能以及相应的成膜机理。如果我们使掺硅后的DLC薄膜的光学性能有较大的改善，则类金刚石薄膜在光学方面的应用将有非常重要的意义。具体研究内容是以高纯石墨和硅片作为靶材，Ar气为工作气体，选用光学玻璃和单晶硅两种材料为基底，采用直流磁控溅射法在不同工艺条件下制备无氢DLC和掺硅DLC膜。研究在不同掺硅量条件下，组成薄膜的化学键结构的转变及由此引起的光学性能的改变原因，同时也对薄膜的生长机理、硅在DLC膜中可能成键方式以及掺硅后DLC膜的表面形貌的影响等方面的理论分析，并对不同工艺条件对无氢DLC膜性能的影响讨论分析，找到合适的工艺条件生长出能够应用于实践的DLC，以期对进一步开发具有更加优良性能的DLC膜功能材料打好坚实的理论和实践基础。

## 第二章 磁控溅射技术及薄膜的表征方法

目前已研究、开发了多种 DLC 膜的制备方法,这些方法大体上可以分为两类:物理气相沉积和化学气相沉积法。本实验用的是直流磁控溅射方法,磁控溅射是制备薄膜材料的一种重要的技术手段,目前已经应用于生产实践中。磁控溅射方法制备薄膜有许多优点:1) 沉积获得的薄膜厚度比较均匀;2) 薄膜与基底结合情况较好;3) 薄膜沉积率较高;4) 沉积的薄膜可以较好地保持靶材的理想化学配比;5) 容易控制薄膜厚度等。本论文采用 JZCK-450SF 高真空磁控溅射镀膜设备制备无氢 DLC 膜及掺硅 DLC 膜。

### 2.1 磁控溅射原理

溅射镀膜是利用气体放电产生的荷能离子在电场作用下高速轰击作为阴极的靶,使靶材中的原子或分子逸出而沉积到被镀基底或基底的表面,形成所需要的薄膜<sup>[49]</sup>。若在溅射系统中加装磁控装置,经由其所建立的磁场可将电子限制在靶材附近作螺旋运动,从而大大增加电子与气体分子碰撞而离化的几率。当工作气体的离化率增加时,就有更多的离子轰击靶材而溅射出更多的原子沉积在基底上,因此磁控装置可有效地提高溅射镀膜的沉积速率。

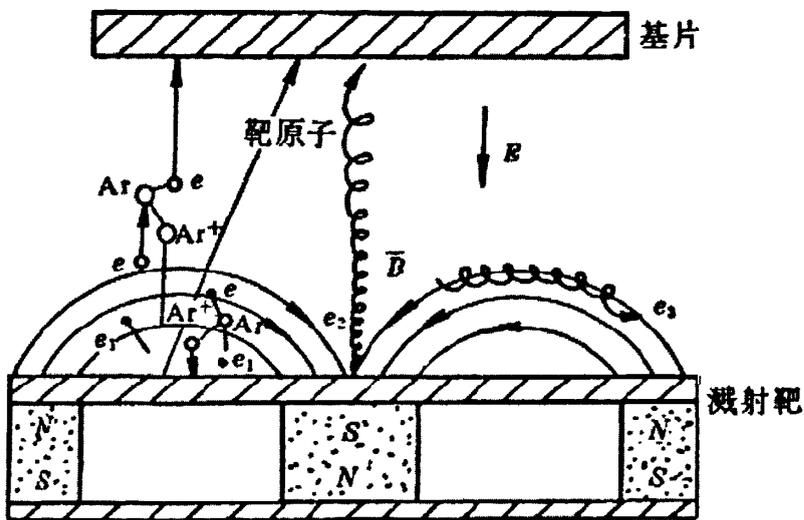


图 2-1 磁控溅射工作的原理<sup>[50]</sup>

磁控溅射的工作原理如图 2-1 所示。电子  $e$  在电场的作用下,在飞向基底过

程中与氩原子发生碰撞，使其电离出  $\text{Ar}^+$  和一个新的电子  $e$ 。电子  $e$  飞向基底， $\text{Ar}^+$  在电场作用下加速飞向阴极靶，并以高能量轰击靶表面，使靶材发生溅射。在溅射粒子中，中性的靶原子或分子则沉积在基底上形成薄膜。二次电子一旦离开靶面，就同时受到电场和磁场的作用。为了更好地说明电子的运动情况，可以近似认为二次电子在阴极暗区时，只受电场作用，一旦进入负辉区就只受磁场作用。从靶面发出的二次电子，首先在阴极暗区受到电场加速，飞向负辉区。进入负辉区的电子具有一定速度，并且垂直于磁力线运动。由于受到磁场洛伦兹力的作用，电子绕磁力线旋转，旋转半周之后，重新进入阴极暗区，受到电场减速。当电子接近靶面时，速度可降到零，此后电子又在电场的作用下，再次飞离靶面，开始一个新的运动周期。电子就这样周而复始，跳跃式地朝  $E$ （电场） $\times B$ （磁场）所指的方向漂移（见图 2-2），简称  $E \times B$  漂移。二次电子在环状磁场的控制下，运动路径不仅很长，而且被束缚在靠近靶表面的等离子体区域内，在该区中电离出大量的  $\text{Ar}^+$  离子用来轰击阴极靶，从而实现了磁控溅射高速沉积的特点。随着碰撞次数的增加，电子的能量逐渐降低，同时逐步远离靶面。低能电子将沿着磁力线，在电场作用下最终到达基底。由于该电子的能量很低，传给基底的能量很小，致使基底温升较低。另外，对于类电子来说，由于磁极轴线处的电场与磁场平行，电子将直接飞向基底。但是在磁极轴线处离子密度很低，所以电子很少，对基底温升作用极微。因而，磁控溅射又具有“低温”的特点。

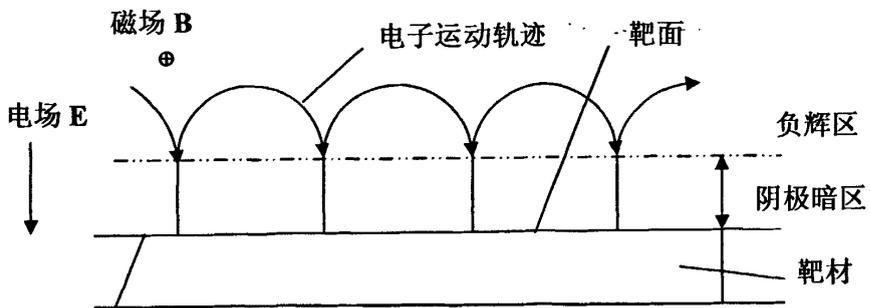


图 2-2 电子在正交电磁场  $E \times B$  作用下的漂移

综上所述，磁控溅射的基本原理，就是以磁场来改变电子运动方向，束缚和延长电子的运动轨迹，从而提高了电子对工作气体的电离几率，有效地利用了电子的能量。因此，在形成高密度等离子体的异常辉光放电中，正离子对靶材轰击所引起的溅射更加有效，同时受正交电磁场束缚的电子只能在其能量将要耗尽时才能沉积在基底上，这就是磁控溅射具有“低温”、“高速”两大特点的原理<sup>[50]</sup>。

## 2.2 实验设备

实验所使用的设备是由沈阳聚智科技有限公司按照实验室的要求制造的,设备的外形如图 2-3 所示。该设备是一种多功能磁控溅射镀膜设备,可以采用单靶独立、双靶或三靶任意轮流或组合(配有三个溅射电源)共溅射工作模式,射频直流兼容,溅射方向由下向上,向心溅射,其溅射真空室结构如图 2-4 所示,适用于各种单层膜、多层膜和掺杂膜的制备。

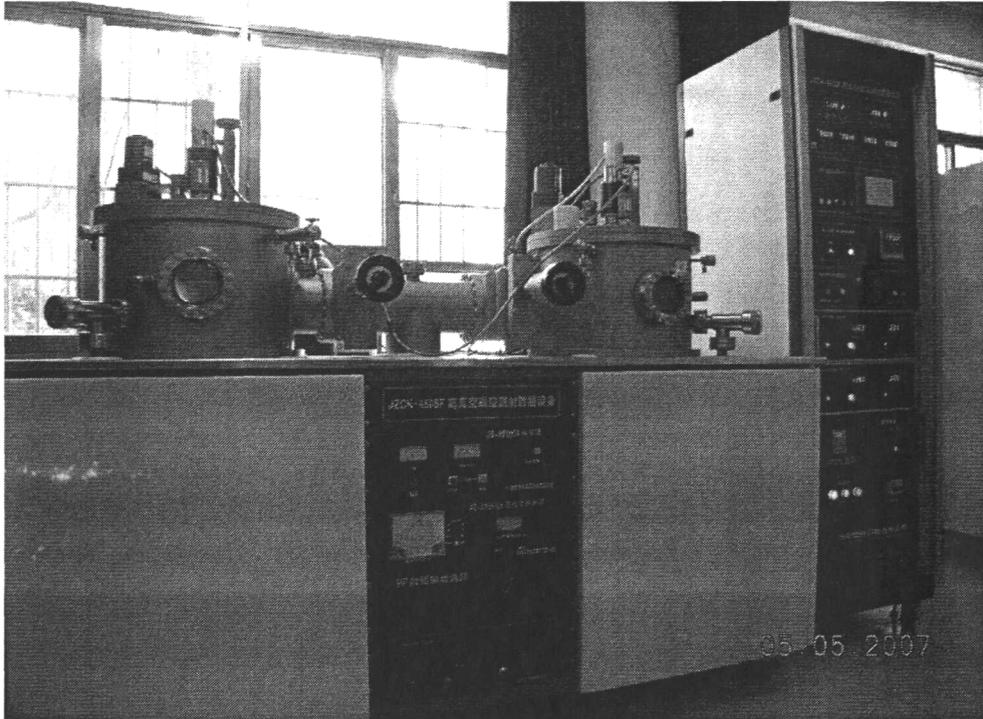


图 2-3 JZCK-450SF 型高真空磁控溅射仪

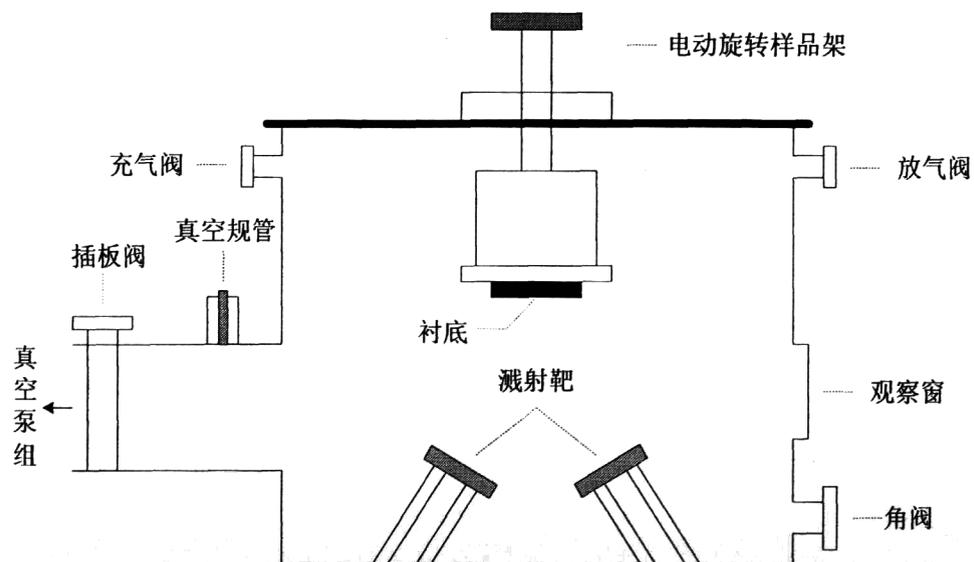


图 2-4 真空室示意图

具体工作参数:

极限真空： $7.0 \times 10^{-5}$  Pa  
本底真空： $5.0 \times 10^{-4}$  Pa  
靶材尺寸：直径 50 mm/76.2 mm  
靶基距：2 cm-20 cm 可调  
基底尺寸：25 mm × 76 mm  
基底温度：室温-600 °C  
直流溅射功率：0-1000 W  
射频溅射功率：0-500 W  
基底样品转台转速范围：5-80 r/min 连续可调。

### 2.3 样品的制备

本论文采用磁控溅射方法，分别在光学玻璃和 Si (100) 单晶片两种基底上溅射无氢 DLC 薄膜和掺硅 DLC 薄膜样品。基底放入真空室之前，必须对其进行清洁处理，玻璃片和单晶 Si (100) 基底先后经丙酮、酒精、蒸馏水分别超声处理 10 分钟，吹干露出清洁的表面后，放入真空室。在高真空状态下烘烤 1/2 h，烘烤温度约为 200°C，其主要目的是使基底有一个清洁并具有活性的表面，以增强薄膜与基底的附着力。在光学玻璃片上沉积的薄膜主要用来制备光学透过和吸收样品，以研究薄膜的光学性质，如光学带隙和光学透过率等。

为维护真空系统的状态和薄膜的质量，每次实验前都要对真空室进行彻底清理之后放入基底。首先用机械泵将真空室内压强抽到低于 20Pa 时，启动分子泵，待分子泵正常工作后，打开插板阀。当本底真空度小于  $10^{-4}$  Pa 时，调节质量流量计，关闭真空计，再充入氩气，通过改变插板阀的开启大小来控制抽出气体的速率实现溅射压强的控制，准备溅射。为了除去靶材表面的污染，要预溅射靶材数分钟。当溅射电流稳定后，将基底移出挡板，镀膜正式开始，通过溅射时间和溅射功率来控制薄膜厚度。

利用 JZCK-450SF 型高真空磁控溅射镀膜设备沉积无氢 DLC 薄膜和掺硅 DLC 薄膜具体的实验条件为：固定励磁功率为 45W ( $I = 2.5A$ ,  $U = 18V$ )，溅射功率为 75W ( $I = 0.175A$ ,  $U = 430V$ )，真空室本底真空压强为  $9 \times 10^{-4}$  Pa，溅射压强为 1~3Pa。采用高纯石墨 (99.99%) 和硅单晶片作为靶材，溅射时采用的放电气体为 Ar (99.999%) 气体。基底的温度控制在室温。实验中，固定氩气流量为 5~25sccm。基底在溅射时还可加直流偏压，基底所加的偏压范围：0V~-250 V。

我们利用 JZCK-450SF 高真空磁控溅射镀膜设备，在 Si (100) 单晶片和光学玻璃基底上溅射无氢 DLC 薄膜和掺硅 DLC 薄膜样品。研究了溅射功率、溅射

压强、基底温度、Ar 气流量、不同的掺硅量等实验条件对薄膜样品的结构、晶粒尺寸、形貌、粗糙度和光学性能的影响。

## 2.4 DLC 薄膜的表征方法

利用 X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、UV-VIS 透射光谱仪、荧光光谱仪、拉曼光谱仪 (Raman)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和台阶仪等测试手段详细分析了基底温度、溅射功率、溅射气体流量、溅射压强和不同掺硅量等实验参数对 DLC 薄膜的结构、形貌及光学性能的影响和机理分析。

### 2.4.1 XRD 表征分析

利用 X 射线衍射可以检测薄膜的结构及非晶性,其工作原理图如图 2-5 所示。X 射线是一种电磁波,波长约为 0.001~10nm 或更短,通常用于晶体衍射的 X 射线波长约为 0.05~0.02nm。X 射线是通过阴极通电加热后发射电子,加速后打在阳极(一般用 Cu 靶),产生 Cu 的  $K_{\alpha}$  射线。这种特定波长的射线入射到试样中,与晶体学平面发生相互作用时会发生 X 射线衍射。晶体 X 射线射的现象是由散射现象引起的。在散射过程中,X 射线被原子内电子散射,但波长不变。只有在满足一定的几何条件时,才能由这样的散射产生衍射。X 射线衍射现象发生的条件即是布拉格公式:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-1)$$

式中,  $\lambda$  为入射的 X 射线的波长;  $d$  为相应晶体学面的面间距;  $\theta$  为入射射线与晶面的夹角,而  $n$  为任意自然数。上式表明,当晶面与射线之间满足上述几何关系时,X 射线的衍射强度将相互加强。X 射线衍射所得到的包括衍射位置和强度的晶体衍射花样的信息反映了物质结构的基本性质。因此,采取收集入射和衍射 X 射线的角度信息及强度分布的方法,可以获得晶体点阵类型、点阵常数、缺陷和应力等一系列有关材料结构信息,对衍射线位置的分析还能直接导出有关晶胞大小、形状和取向的知识。

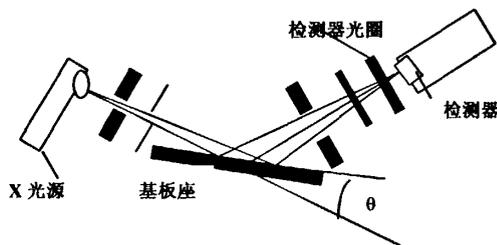


图 2-5 X 射线衍射的简略图

薄膜结构一般应由 X 射线和电子衍射来确定, 在本论文的工作中, 我们主要采用 X 射线衍射实验对薄膜的晶体结构进行了分析。我们使用的 X 射线衍射仪是 SIEMENS 生产的 D-500 型全自动 X 射线衍射仪, 实验条件为: Cu K $\alpha$  线, 波长为 0.15418nm, 管流 150 mA, 管电压为 40 kV。

#### 2.4.2 AFM 表征分析

Binnin 等人于 1986 年发明了原子力显微镜(Atomic Force Microscopy-AFM), 其结构示意图如图 2-6 所示。原子力显微分析是一种测量样品表面形貌结构的技术。利用 XY 压电移动平台, 使细微的探针在样品表面来回扫描侦测, 并利用探针悬臂作为激光反射界面。在扫描过程中, 探针与样品表面的作用力引起探针悬臂的弯曲偏折, 进而造成激光束反射角度的偏移, 并将此偏移讯号转换为电流回馈控制探针在 Z 轴的位置, 使作用力的讯号保持一定, 最后 XYZ 轴的讯号经处理后, 即可得样品微小区域的表面形貌。由于此交互作用力属于原子级力场范围, 故称之为原子力显微镜。与扫描式电子显微镜比较而言, 不会受到样品表面导电好坏的限制, 适用于各种材料表面的研究。

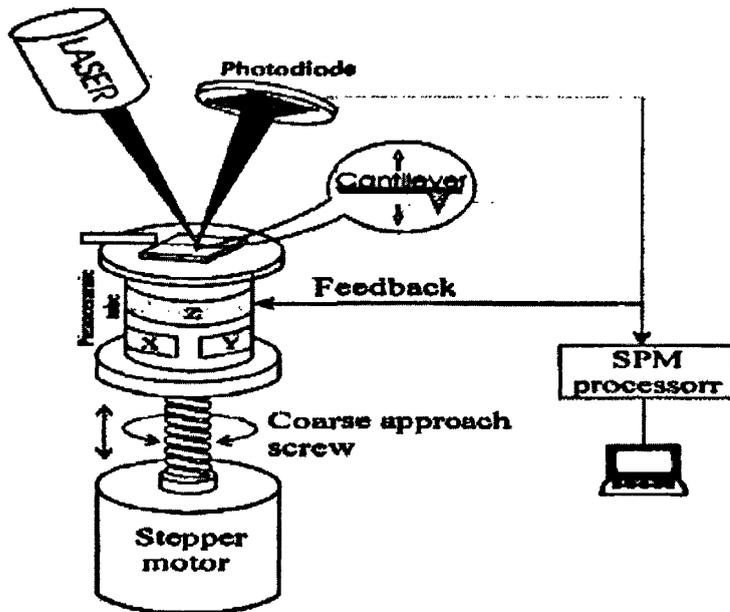


图 2-6 原子力显微镜结构示意图

作为一种表面成像技术, AFM 是扫描隧道显微镜 (STM) 的主要拓展, 解决了不能观测非导电样品的缺点, 使导电和非导电材料均能成像, 也就是说样品的导电性已不再重要。AFM 的纵向分辨率可达到原子数量级, 其分辨率要比电子显微镜高 1000 倍, 因此特别适合非晶薄膜表面形貌的表征。此外, 还可以通过 AFM 对薄膜的微观平均表面粗糙度进行定量分析和测量, 而薄膜的表面粗糙度

与薄膜生长过程中离子对其表面的轰击程度有关,所以表面粗糙度的分析对理解各种工艺制备类金刚石膜是有帮助的。

操作原子力显微镜的方式大致上又可分为三种:接触式(contact mode)、非接触式(non-contact mode)与敲击式(tapping mode)。所谓接触式,其所选择的探针悬臂较软,在扫描时探针总是与表面接触,但是易在XY面拖曳造成样品表面永久性破坏或探针损耗较快的缺点。非接触式,则是探针与样品表面总是保持一定距离,利用微弱的范德华力来对探针振幅做回馈,但会受到探针振幅不可太大扫描速度不能太快等限制,且当样品置于大气时容易因湿气太大造成水分子覆盖于样品表面,造成回馈不易或回馈错误发生,操作较为困难。而敲击式,探针会定时与样品表面做跳动接触,探针下压力介于两者之间,可视为一种弹性接触,不会对轴方向造成永久性破坏,而其精确度几乎和接触式相同,可视为最佳的操作模式。

本实验中的图像即利用敲击式的方法所得到,所用仪器型号为俄罗斯 VerP47 型原子力显微镜。

### 2.4.3 膜厚的测量

磁控溅射时薄膜的沉积速率是薄膜的基本参数之一,因为它影响着薄膜的结构和性质,是工艺设计时的必须考虑的一个重要参量。实际应用的薄膜的厚度常在几个纳米到几个微米之间。在这种情况下,膜厚的测量成了一项特殊的技术。

目前有很多方法可精确测量薄膜的厚度,如台阶仪、椭圆偏振仪、干涉显微镜等仪器可测膜厚,还可采用称量法来测膜厚。本实验采用台阶仪(AI-pha-step IQ profilers)来测膜厚,它的基本原理为一差动或磁感应传感器,将探针在薄膜表面移动的上下位置的变化转换成电压的变化,再在计算机屏幕上显示出表面轮廓。

为了测量膜厚,在薄膜的沉积之前就要在基底上放一小块掩膜片,溅射结束后移开掩膜片,样品上就露出了一个从基底表面到膜表面的台阶,掩膜片越平整,形成的台阶将越陡峭,测出的膜厚将越准确。由台阶仪测得的膜厚除以沉积时间,便得到薄膜的(平均)沉积速率。为了保证精度,要求膜面应尽量平整光滑,否则表面起伏引起的图线波动会淹没真实测量值。

为了保证探针与膜密切接触,测量时探针上都加有一定的负载。因此被测量的膜不能太软,否则膜面上容易被划出痕迹,从而影响测量精度。实际测量时探针的压力控制在 3nN 左右。

### 2.4.4 紫外-可见光光谱(UV-VIS) [51-52]

物质分子内部三种运动形式:(1)电子相对于原子核的运动;(2)原子核在

其平衡位置附近的相对振动；(3) 分子本身绕其重心的转动。分子具有三种不同能级：电子能级、振动能级和转动能级，三种能级都是量子化的，且各自具有相应的能量。分子的内能：电子能量  $E_e$ 、振动能量  $E_v$ 、转动能量  $E_r$ 。即

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2-2)$$

$$\text{且有 } \Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r \quad (2-3)$$

(1) 转动能级间的能量差  $\Delta E_r$ ：0.005~0.050 eV，跃迁产生吸收光谱位于远红外区；

(2) 振动能级的能量差  $\Delta E_v$  约为：0.05~1 eV，跃迁产生的吸收光谱位于红外区；

(3) 电子能级的能量差  $\Delta E_e$  较大 1~20 eV。电子跃迁产生的吸收光谱在紫外—可见光区，即紫外-可见光谱属于电子跃迁光谱。

当光经过均匀而透明的介质时，部分在介质表面反射，部分被介质吸收，部分透过介质射出。在实际测量时，首先让光从空白石英片中通过，测得其光强为  $I_0$ ，然后将同样厚度且上面镀有薄膜的石英片插入光路，使光从样品上通过，测得其光强为  $I$ ，两次结果的比值就是透过率。本研究中采用以被吸收光的波长为横坐标，用光通过样品后的百分透光率作为纵坐标来表示样品的紫外-可见光谱。均匀介质对光的吸收额和吸收介质厚度的关系遵从朗伯-比耳定律：

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)d} \quad (2-4)$$

该定律是分光光度法的理论基础。在上式中， $I(\nu)$  和  $I_0(\nu)$  分别是透射光和入射光的强度， $d$  为光束透过介质的长度，本研究中即为薄膜的厚度。从薄膜的透射光谱可得出薄膜的吸收系数。

当光线入射到平行的透明薄板时，在薄板内部将产生多次反射，对某些波长会出现相长或相消干涉。如果进行透射光谱测量，就会得到一系列条纹，由此可以较准确地求得折射率，这称之为沟槽光谱。如果薄层中有吸收存在，条纹的反衬就会减低甚至消失，这时光谱透射比可表示为：

$$T = (1 - R)^2 (1 + k^2 / n^2) \exp(-\alpha(\nu)d) / [1 - R^2 \exp(-2\alpha(\nu)d)] \quad (2-5)$$

式 (2.5) 中  $d$  为薄板厚度， $R$  为光谱反射比。若  $k^2 = n^2$ ，而且满足条件  $\exp 2(\alpha d) \gg R^2$ ，因而光谱透射比可简化为：

$$T = (1 - R^2) \exp(-\alpha(\nu)d) \quad (2-6)$$

在这种近似的情况下，我们可以通过测量不同厚度的薄膜样品的透射比，来获得薄膜的吸收系数。利用吸收系数的频率关系，可以决定  $E_g$  的准确值。这里，我们把  $E_g$  称为禁带宽度，或者称为光学带隙。它的大小和跃迁性质对电学输运

过程具有决定性的作用，对光学和电性质也是至关重要的作用。

J. Tauc 等假设在导带和价带带边附近，隙态密度与能量的关系是抛物线形状，并假设与光子能量有关的跃迁矩阵元对所有的跃迁过程都是相等的，则这时

$$\alpha(\nu)h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (2-7)$$

$(\alpha h\nu)^{1/2}$  和  $h\nu$  的关系曲线基本上是一条直线.把这个直线外推到  $h\nu$  轴上，其截距就是光学带隙  $E_g$ 。

这个方程与大多数非晶材料的吸收光谱相吻合，因此只要将吸收光谱按  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  对  $h\nu$  作图，曲线线性部分的延长线在  $h\nu$  轴上的截距即决定了光学带隙  $E_g$  (吸收边)的大小。确定薄膜的光学带隙另外一种更简便的方法是直接测试样品在  $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$  或  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$  时的光子能量定为样品材料的光吸收边，分别用  $E_{03}$  或  $E_{04}$  表示。

图 2-6 是本实验制备的典型的掺硅 DLC 薄膜的紫外-可见光透射光谱，图 2-7 是根据图 2-6 得出的掺硅 DLC 薄膜的吸收系数曲线图。

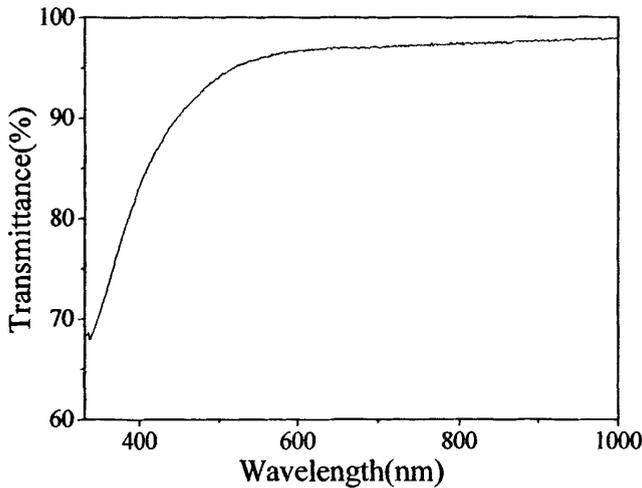


图 2-6 典型掺硅 DLC 薄膜透射光谱

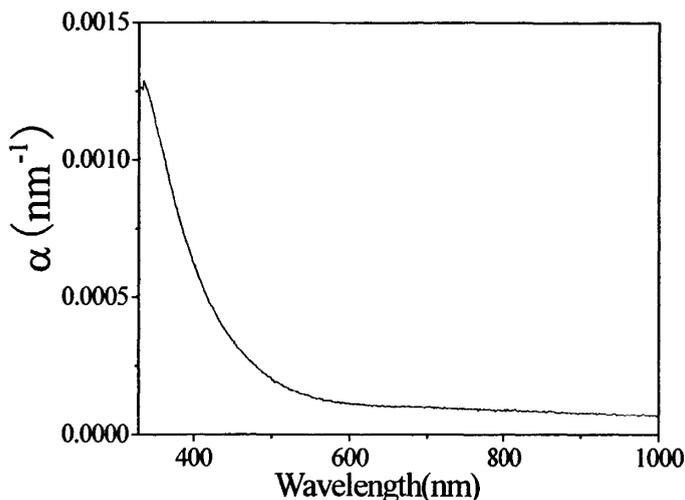
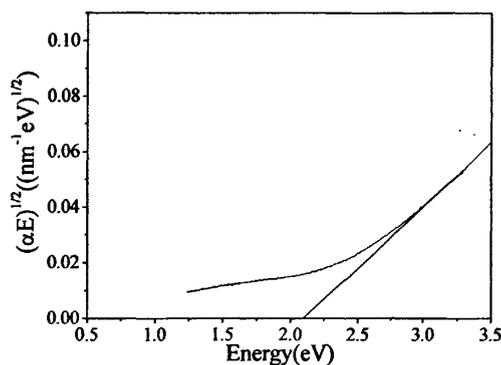


图 2-7 掺硅 DLC 薄膜的吸收曲线图

根据图 2-6 和 2-7 采用外推法可以得到的掺硅为 13.60at.% 的类金刚石薄膜的光学带隙  $E_g$  为 2.14 eV, 如图 2-8 所示。制备该薄膜的工艺条件是 75 W 的直流输入功率, 工作气体 Ar 流量为 25 sccm, 基底未加热, 沉积气压是 1 Pa, 相应的膜厚沉积速率为 6.53nm/min。

图 2-8 掺硅量为 13.60at.% 薄膜的  $(\alpha E)^{1/2}$ -E 关系

在本研究中, 所有薄膜样品的紫外-可见光透射谱是通过型号为 TU1800UT/VIS 型光谱仪来测量的。为消除石英基底所带来的影响, 在进行测试时, 用一片未镀薄膜的石英基底作为校准。光波扫描的范围在 200-1000nm。

#### 2.4.5 拉曼光谱 (Raman)

光照射到物质上时会发生非弹性散射, 散射光中除了有与激发光波长相同的弹性成分 (瑞利散射) 外, 还有比激发光波长长的和短的成分, 后一现象统称为拉曼效应。由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为拉曼散射 (Raman scattering), 一般把瑞利散射和拉曼散射合起来所

形成的光谱称为拉曼光谱。拉曼效应起源于分子振动(和点阵振动)与转动,因此从拉曼光谱中可以得到分子振动能级(点阵振动能级)与转动能级结构的知识[53-56]。

拉曼效应的机制和荧光现象不同,并不吸收激发光,因此不能用实际的上能级来解释,玻恩和黄昆用虚的上能级概念说明了拉曼效应<sup>[57]</sup>。图 2-9 是说明拉曼效应的一个简化的能级图。

设散射物分子原来处于基电子态,振动能级如图 2-9 所示。当受到入射光照射时,激发光与此分子的作用引起的极化可以看作为虚的吸收,表述为电子跃迁到虚态(Virtual state),虚能级上的电子立即跃迁到下能级而发光,即为散射光。设仍回到初始的电子态,则有如图所示的三种情况。因而散射光中既有与入射光频率相同的谱线,也有与入射光频率不同的谱线,前者称为瑞利线,后者称为拉曼线。在拉曼线中,又把频率小于入射光频率的谱线称为斯托克斯线,而把频率大于入射光频率的谱线称为反斯托克斯线。

瑞利线与拉曼线的波数差称为拉曼位移,因此拉曼位移是分子振动能级的直接量度。注意示意图中斯托克斯线和反斯托克斯线对称地分布于瑞利线的两侧,这是由于在上述两种情况下分别对应于得到一个振动量子的能量。

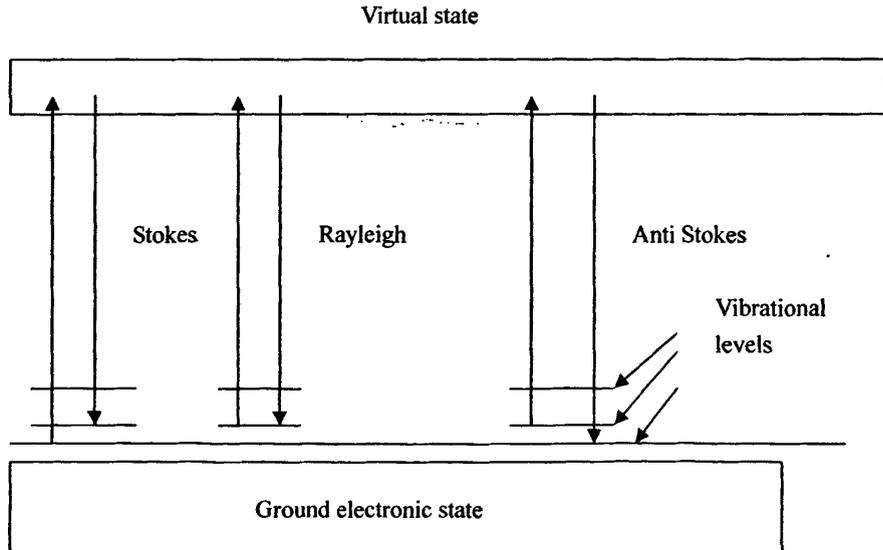


图 2-9 拉曼效应产生的机制

拉曼散射是由于分子极化率的改变而产生的。拉曼位移取决于分子振动能级的变化,不同化学键或基团有特征的分子振动, $\Delta E$ 反映了指定能级的变化,因此与之对应的拉曼位移也是特定的。这是拉曼光谱可以作为分子结构定性分析的

依据。拉曼光谱的选择定律是分子具有各向异性极化率，如当化学电子云在电场作用下沿键轴方向的变形大于垂直方向时，就会出现诱导偶极矩变化，出现拉曼光谱活性。拉曼位移的大小、强度及拉曼峰形状是鉴定化学键、官能团的重要依据。利用偏振特性，拉曼光谱还可以作为分子异构体判断的依据。拉曼光谱和 FTIR 光谱可以起到互相补充的作用，可以鉴别特殊的结构特征或特征基团。对于像  $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$  和  $-N=N-$  这类基团，如果分子中这些基团的环境接近对称，它的振动在红外光谱中极为微弱，仅仅是拉曼活性的<sup>[58-59]</sup>。

拉曼光谱是表征碳的  $sp^2$  和  $sp^3$  键态的最有效的手段之一，本论文薄膜的拉曼光谱是用法国产的，型号是 LABORAM-010，激光波长是 514.5nm，光斑直径 5-10 微米，功率 1.5mW。

#### 2.4.6 X 射线光电子能谱 (XPS)

X 射线光电子能谱是探测样品在入射粒子作用下发射出来的电子，分析这些电子所带有的信息（例如能量、强度、角分布等），从而了解样品的组成及原子和分子结构的一门科学。用光束激发样品的过程可以表示为：



式中  $M$  为中性分子或原子， $M^+$  为处于激发态的离子， $h\nu$  为入射光子， $e^-$  为出射的光电子。在实验中，测量的基本过程是：由光源（X 射线管、真空紫外或同步辐射源）产生的光束（ $h\nu$ ）照射样品，使原子或分子（ $M$ ）中的电子（ $e^-$ ）受激发射出来，再用能量分析器测量这些电子的能量分布，得到以被测电子的动能（或结合能）为横坐标，以电子记数率为纵坐标的电子能谱图。分析谱图，就能得到样品中原子或分子的有关信息<sup>[60]</sup>。

XPS 作为一种现代分析方法，具有如下特点：可以分析除 H 和 He 以外的所有元素，对所有元素的灵敏度具有相同的数量级；相邻元素的同种能级的谱线相隔较远，相互干扰少，元素定性的标志性强；能够观测化学位移。化学位移同原子氧化态、原子电荷和官能团有关。化学位移信息使 XPS 用作结构分析和化学键研究的基础；可作定量分析，既可测定元素的相对浓度，又可测定相同元素的不同氧化态的相对浓度；XPS 是一种高灵敏超微量表面分析技术。样品分析的深度约 2~5nm，信号来自表面几个原子层，样品量可少至  $10^{-8}g$ ，绝对灵敏度高达  $10^{-8}g$ <sup>[61]</sup>。

XPS 揭示的化学变化是价层电子发生变化，而价层电子的变化也影响内层电子的结合能。从能量范围来看，如果把红外光谱提供的信息称之为“分子指纹”，那么，XPS 提供的信息可称为“原子指纹”。原子或分子相互结合成固体后，外层电子轨道相互重叠形成能带，但内层电子能级仍基本保持原子的特性，这是

XPS 定性分析的依据。因此可以利用每个元素的特征电子结合能来标志元素，见表 2-1。

表 2-1 掺硅 DLC 薄膜相关的几种元素的 K 层电子结合能

元素	C	O	Si
结合能 (eV)	285	532	102

原子灵敏度因子 (ASF) 法是一种实用的定量分析方法，对于均匀样品，当厚度大于电子平均自由程 5 倍时，所测 XPS 谱峰的信号强度可表示为： $I = nf\sigma\theta y\lambda AT$ ，式中  $I$  为光电子峰强度(CPS)； $n$  为原子浓度(原子数/cm<sup>3</sup>)， $f$  为 X 射线光通量(光子数/cm<sup>2</sup>.s)； $\sigma$  为光电截面； $\theta$  为角度校正因子(亦称角效率因子)； $y$  为光电过程效率(即光电子产率)； $\lambda$  为光电子平均自由程(即逸出深度)(Å)； $A$  为样品有效面积(cm<sup>2</sup>)； $T$  为检测效率。令  $f\sigma\theta y\lambda AT = S$ ，定义  $S$  值为原子灵敏度因子，则可以确定样品中各组分的相对浓度：

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i \times S_j}{I_j \times S_i} \quad (2-9)$$

根据求和规则，由式(2-9)可得样品中任一组分  $x$  的相对原子浓度  $C_x$  的表示式为：

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_x/S_x} \quad (2-10)$$

式(2-10)中的注脚  $x$  代表被测原子， $i$  代表被测样品中所有组成原子谱线强度<sup>[60-61]</sup>。

本论文所涉及的 XPS 光谱均是通过一台英国 SIMS—800 型全自动 X 射线光谱仪得到的，其 X 射线源采用的是 Cu 靶， $K\alpha$  辐射波长为 0.15418nm。各样品的硅含量和碳含量是根据各薄膜归一化后的 C 1s、Si 2s、Si 2p 和 O 1s 谱峰的面积计算得出的，相应的灵敏度因子分别取 0.25, 0.27, 0.26 和 0.66<sup>[62]</sup>。

图 2-9 显示的是典型的硅化类金刚石薄膜的 XPS 全谱图，由图可以清楚地看出薄膜中已含有相当比例的硅含量，表明采用磁控反应溅射法可以实现类金刚石薄膜的硅掺杂。全谱图也显示出薄膜吸附了少量的氧原子，这是来自于大气污染和真空中微量的氧，经估算本实验制备的掺硅类金刚石薄膜中氧原子的原子百分比比较大。

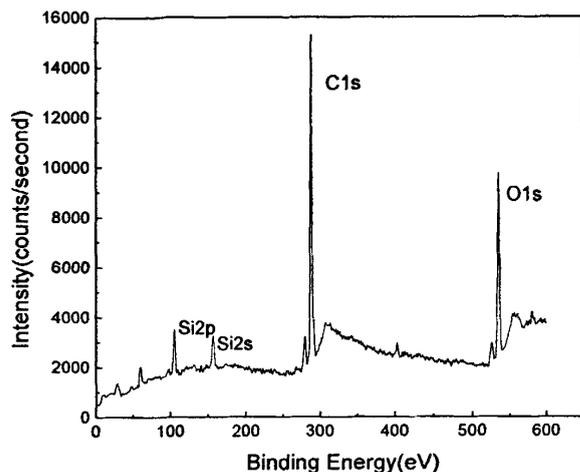


图 2-9 掺硅类金刚石薄膜的 XPS 全谱图

图 2-10 是本实验制备的硅化类金刚石薄膜典型的 C1s XPS 图谱，图中各种谱（C=C，C-C，C=O 和 C-Si）峰明显。应用原子灵敏度因子（ASF）法可算出该薄膜中碳、硅以及氧元素各自所占的原子百分比。

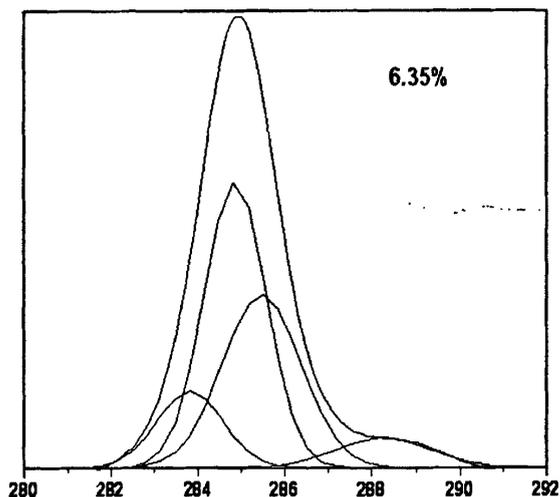


图 2-10 掺硅量 6.35at.%DLC 中 C1s 光谱的高斯拟合

XPS 定量分析具有如下优点：可进行多元素的同时测定；对样品的辐照损伤很小，表面灵敏度高；能够分析固体有机物和高分子材料，除测定样品表面元素的含量外，还能给出分子结构信息；结合溅射技术，可作深度剖析。

#### 2.4.7 光致发光分析

光致发光（Photoluminescence-PL）是指在一定的波长的激发光作用下，物体将吸收的能量以电磁波形式再发射而产生的发光现象。如果再发射是即刻产生

的,称这种发光为荧光(Fluorescence),而磷光(Phosphorescence)是滞后发射产生的发光。光致发光的微观过程是在一定波长光照下,被激发到高能级激发态的电子重新跃入低能级而发射出光子。电子的退激跃迁可分为辐射复合跃迁和非辐射复合跃迁两种,而有辐射跃迁过程才发射光子,产生发光现象<sup>[63]</sup>。半导体的发光主要是指辐射复合发射,可以说是光吸收过程的逆效应。发光是一种非平衡辐射过程,其特点是辐射时间较长,即外界激发停止后,发光可延续较长时间( $10^{-11}$ s以上),而反射、散射和韧致辐射时间在 $10^{-11}$ s以下。发光光谱是研究固体中电子状态、电子跃迁过程和电子-晶格相互作用等物理问题的一种常用方法。

半导体光致发光光谱的研究实际上还可分为发光光谱(发射光谱)和激发光谱两种。发光光谱是指一固定频率(或频域)入射光激发下半导体发光能量(或强度)按波长或频率的分布;许多发光材料的发光光谱是连续的谱带。一组谱带可以包括一个至数个基本谱带,每一个基本谱带往往像一个倒钟型,其形状可以用高斯函数来表示。发光中心的结构决定了发光光谱的形式。由于不同的发光光谱来源于不同的发光中心,因此,也就有了不同的性质。有一些发光材料的发光光谱带比较窄,在低温下有时显示出某些结构,即分解成若干谱线;还有一些发光材料在室温下以发光光谱就是谱线。而激发光谱是指发光光谱某一谱线或谱带强度(或积分发光强度)随激发光频率的改变。由此可见,发光光谱显示一定频率光激发下半导体发光的光谱特征,对研究与激发及辐射复合过程有关的半导体电子态,揭示辐射复合发光的物理过程有重要意义;而激发光谱则表示对某一频率发光起作用的激发光的频率特征,因而对分析发光的激发过程、激发机制和提高发光效率有更重要的意义<sup>[63]</sup>。

作为研究电子态的一种手段,光致发光的优点在于它的灵敏度,尤其是在光吸收差的频段内有较高的灵敏度,因而使得发光和光吸收实验互为补充而在半导体电子态研究中起着重要作用。另外的优点是在于实验数据采集和样品制备的方便。

我们实验用 HitachiF-2500 型荧光光谱仪测量薄膜的光致发光谱,其分辨率为 0.1 nm,激发光源为 150W 的 Xe 灯,激发波长可在 200-800nm 范畴内变化,我们实验中使用的波长 375~480 nm,探测器接受到的荧光波长范围为 300-800 nm,通过计数器对探测到的不同波长的数量统计,即可给出所对应波长的强弱峰值,不能通过是 PL 值。

## 2.5 本章小结

1. 对直流磁控溅射的基本原理、JZCK-450SF 高真空磁控溅射镀膜设备及实验内容做了全面概括。
2. 考虑主要工艺参数对薄膜性能的影响, 根据实验条件, 确定了一些工艺参数变化的范围。
3. 介绍了薄膜结构、光学性能与表面形貌等测试表征方法。

### 第三章 掺硅 DLC 薄膜结构及光学性能

#### 3.1 掺硅 DLC 薄膜的 X 射线衍射光谱分析

晶体物质具有周期性的点阵结构，其原子间的距离与 X 射线的波长在同一个数量级范围，晶体物质能够衍射 X 射线，X 射线单晶结构分析就是利用 X 射线作用于单晶物质产生的现象。通过实验测得衍射方向和衍射强度，依据布拉格（Bragg）方程或劳埃方程，以及强度分布的结构因素等，得出晶胞的参数和晶胞内原子的种类和位置，从而确定晶体的结构。

由于原子在空间呈周期性排列，因而这些散射只能在某些方向叠加而产生干涉现象，造成衍射峰。而对于非晶态固体，原子在空间是无规则排列的，所以，没有明显的衍射峰。

图 3-1 是功率为 75W，工作气压为 1Pa，Si 含量为 6.35at.%，溅射时间为 60min 时制备薄膜的 XRD 谱图。从谱图中未发现明显的衍射峰，只有在 15-40 度范围内存在一个宽的衍射包，表明薄膜中的原子排列是无序的，属于非晶结构。其它工艺条件不变，随着硅含量的增加得到类似的谱图。说明在本实验条件下制备的掺硅 DLC 薄膜是非晶态薄膜。这与[64]得到的结果是一致的。

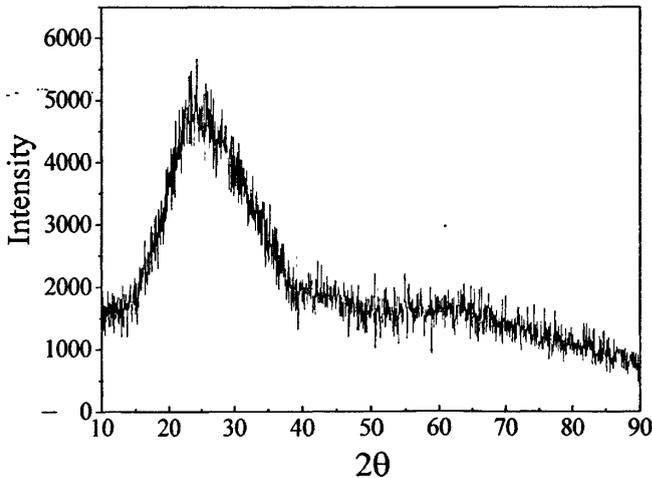


图 3-1 掺硅类金刚石薄膜的 X 射线衍射图

#### 3.2 掺硅 DLC 薄膜的表面形貌分析

原子力显微镜 (AFM) 是目前材料表面形貌研究的多种手段之一。图 3-2 为以玻璃为基底，掺硅量分别为 0%、6.35at.%、13.60at.%、24.55at.% 时获得薄膜样品的 AFM 三维照片。由图可见，掺硅后的表面较没有掺硅的表面要平整致密，

所有薄膜都没有明显的晶粒特征,表明所得薄膜是一种短程有序长程无序的非晶结构。并且随着硅含量的增加(6.35at.%变化到24.55at.%),膜的粗糙度(roughness, Ra)由1.546 nm变为 0.710nm,均方粗糙度(root mean roughness, Rms) 由1.937 nm减小到0.922 nm,如图3-3所示,这可能是由于没有掺硅时,薄膜中的 $sp^2$ 颗粒所占比例较多,当硅加入后,薄膜中的 $sp^2$ 增多,颗粒变大,随着硅含量的增加使 $sp^2$ 颗粒变小,数目增多<sup>[65]</sup>,粗糙度和均方粗糙度变小。

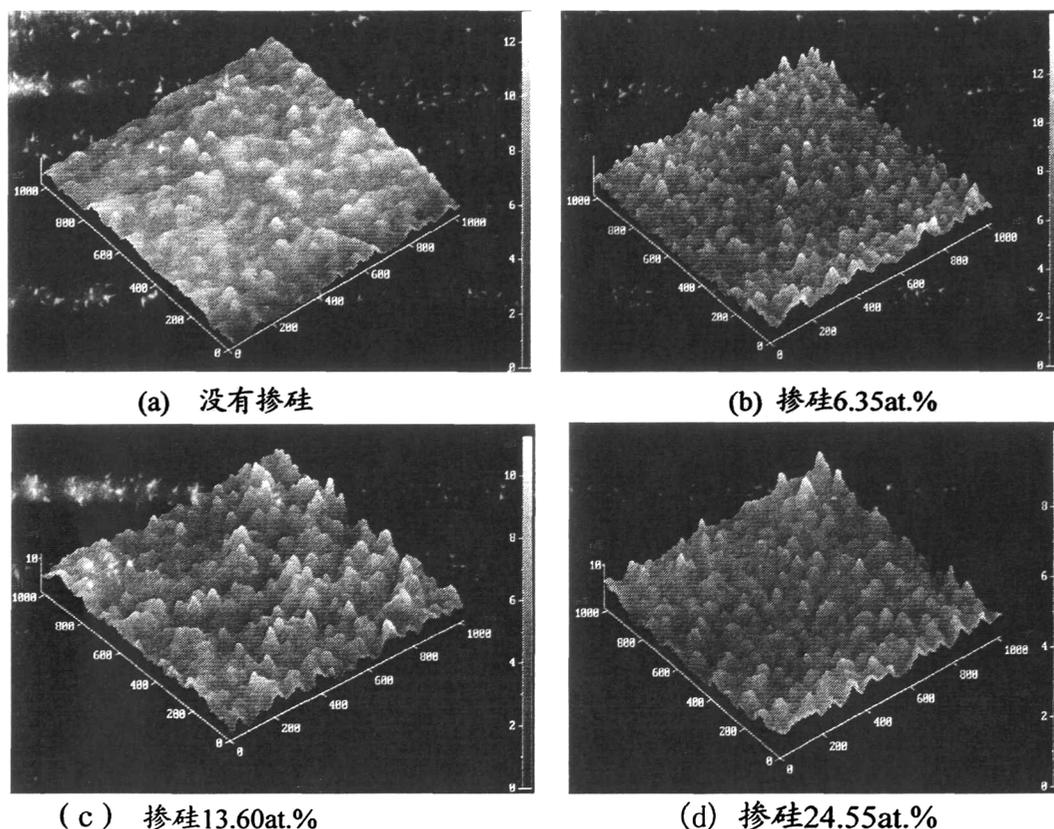


图3-2无氢类金刚石薄膜和掺硅类金刚石薄膜的AFM三维图

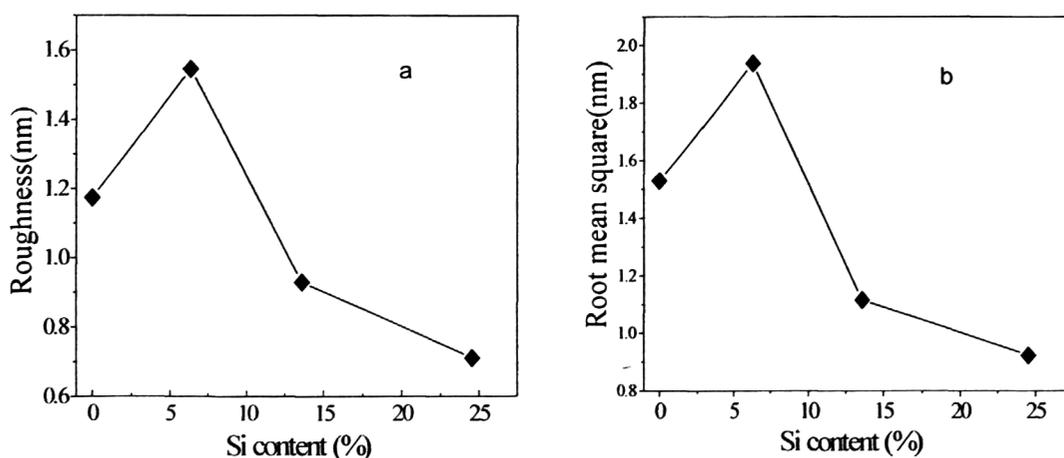


图 3-3 薄膜的粗糙度及均方粗糙度随硅的浓度变化

### 3.3 掺硅 DLC 薄膜光学透过率及光学带隙分析

不同硅含量的 DLC 薄膜的紫外-可见光透射光谱如图 3-4 所示，相应的溅射功率为 75 W，工作气体流量为 25 sccm。

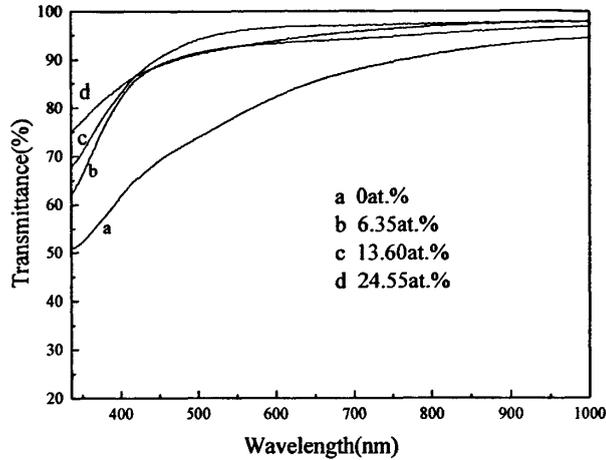


图 3-4 不同掺硅量类金刚石薄膜的紫外-可见光透射谱

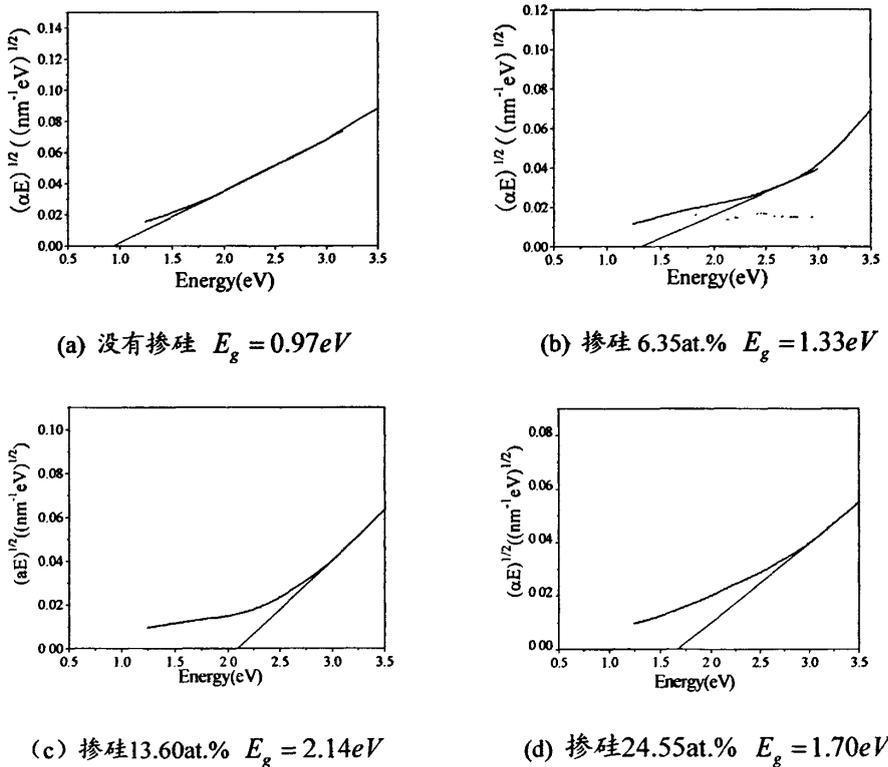


图 3-5 含硅量不同类金刚石薄膜的 $(\alpha E)^{1/2}$ -E 的关系

从图 3-4 可以看出，溅射功率维持在 75W，工作气体流量为 25sccm 时，薄

膜的透过率在红外到近红外都有很高的透过率,都达到了85%以上,掺硅后在近红外几乎是完全透过。掺硅后的薄膜的透过率较没有掺硅薄膜的高得多,同时随着硅的掺入量增加薄膜的透过率先升高后下降。这可以从以下两方面解释:一方面是硅的加入引起 $sp^2$ 组态成份减小,薄膜的能隙加宽,从而减少了对光的吸收;另一方面是由于形成了新的Si-C键代替了C-C键<sup>[66]</sup>。

图3-5是对应于图3-4中不同掺硅量薄膜的紫外-可见光透射谱,根据Tauc方程求得各种薄膜的光学带隙,这里假设了在导带和价带边附近,隙态密度与能量的关系是抛物线形状。

从图中可以看出,硅的掺入对薄膜的光学带隙的影响是显著的。没有掺硅前薄膜的光学带隙只有0.97 eV,薄膜中的 $sp^2$ 键的百分含量较多,石墨化程度很高。由于硅的掺入薄膜的光学带隙变宽,当硅含量为13.60 at.%时,光学带隙达到2.14 eV,当硅到一定量时,光学带隙反而会下降。这可能是当少量硅掺杂到薄膜中后,有助于 $sp^3$ 杂化键的形成,薄膜的金刚石特性强些,光学带隙变宽,当硅的掺入量太多时,薄膜中形成了一些Si-Si键,替代了一部分碳键,从而减小了 $sp^3$ 键的含量。这和Lee S [67]得到的结果是一致的。

### 3.4 掺硅 DLC 薄膜 XPS 光谱分析

图3-6、图3-7和图3-8分别为不同硅含量薄膜的表面XPS全扫描测量谱,纵坐标为相对强度,横坐标为电子结合能。XPS测量厚度主要范围是3-5nm的表面元素,从图中可以看出,薄膜受到了污染,导致薄膜中的氧含量偏高,一方面是在溅射过程中有少量氧元素给带入到薄膜中,另一方面由于样品放置在空气中使表面吸附了一定的 $O_2$ ,并且随着硅含量的增加有增多的趋势。根据峰的面积,利用灵敏度因子可计算各种元素的含量,如表3-1所示,W为质量分数。C1s, O1s, Si2p, Si2s的灵敏度因子分别为0.25, 0.66, 0.27, 0.26。

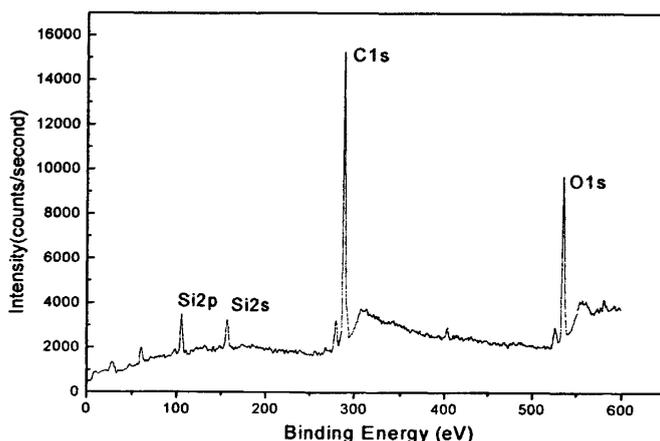


图3-6 硅含量为6.35%薄膜的XPS全谱图

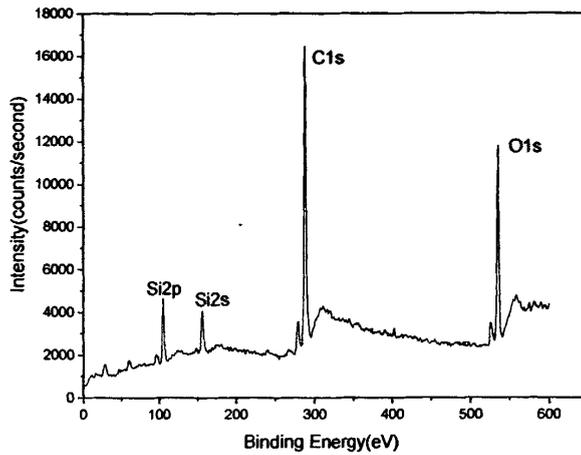


图3-7 硅含量为13.60%薄膜的XPS全谱图

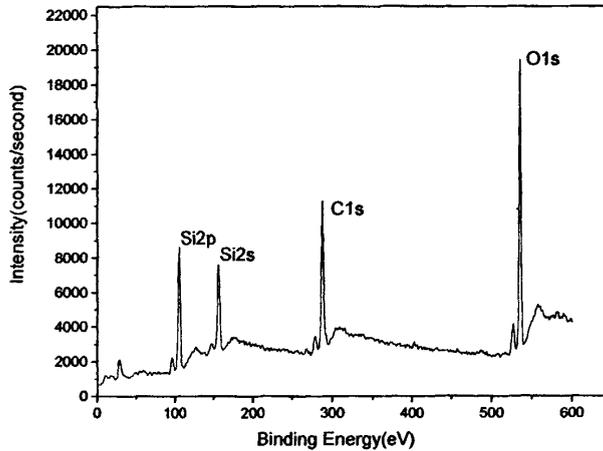


图3-8 硅含量为24.55%薄膜的XPS全谱图

为了定量地测定不同掺硅量类金刚石薄膜中 $sp^3/sp^2$ 比率的变化,分别对不同含硅量的薄膜中C1s峰进行了C1s精细扫描,以得到各种状态的变化情况,并对薄膜中的C1s进行Gaussian分峰。图3-9给出了掺硅量分别为6.35 at.%, 13.60 at.%和24.55 at.%薄膜的C1s谱线分峰结果,由图3-9中可见,薄膜的C1s谱可分为4个峰。其中,电子结合能位于 $284.8\pm 0.1$  eV峰与 $sp^2C(C=C)$ 相对应,电子结合能位于 $284.0\pm 0.2$  eV(Si-C)的峰和 $285.6\pm 0.1$  eV(C-C)的峰与 $sp^3$ 相对应<sup>[68]</sup>。另外一个强度较弱峰的电子结合能位于 $288.0\pm 0.2$  eV对应于C=O的电子结合能,这可能是由于薄膜膜暴露在空气中,吸附空气中的 $O_2$ 所引起的。根据各个峰的面积比,就可以定量地估算 $sp^3/sp^2$ 比率<sup>[69-70]</sup>。计算结果得出随着硅含量的增加 $sp^3/sp^2$ 比率也随着增加,见表3-1。由些可见,薄膜中的 $sp^3$ 键的增多使薄膜的光学带隙变宽,进一步

说明类金刚石薄膜的光学带隙与薄膜中的 $sp^3$ 键成正比。

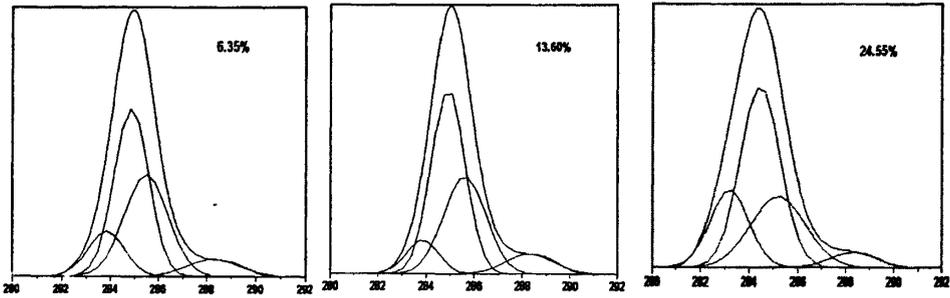


图3-9.不同掺硅量DLC中C1s光谱的高斯拟合

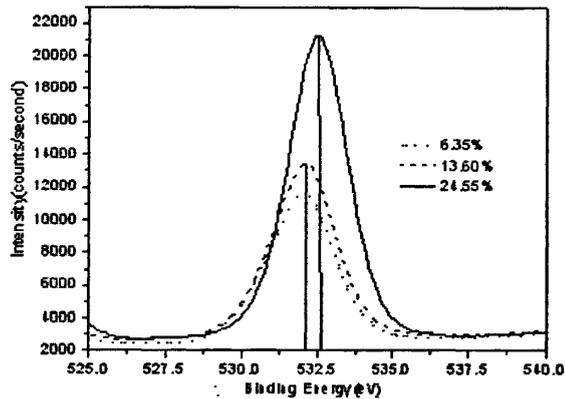


图 3-10 不同硅含量薄膜中氧的电子结合能

为了更好地了解薄膜中元素的价键结构,我们还对薄膜中各元素进行了精细扫描,图 3-10 分别是三个样品中氧元素的电子结合能。随着硅含量的增加氧元素的电子结合能有稍微的偏高,这可能是氧少量时薄膜中的 O 与 C 形成 C=O 键和一定的 Si-O 键,随着薄膜中的氧含量的增加,形成了一部分 C-O-Si 键网络结构,使薄膜中氧的电子结合能有所偏高,从而影响了薄膜中的氧的含量和价态。

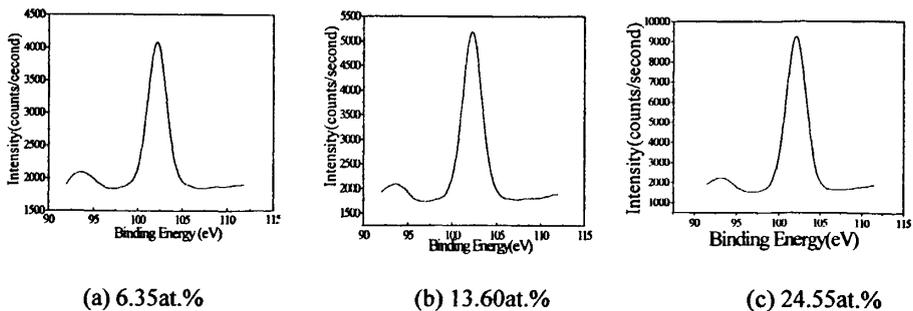


图 3-11 不同硅含量薄膜的硅的电子结合能

图 3-11 是含硅量不同薄膜中硅的 Si 2p 电子结合能和强度关系图,从图中可以看出硅的电子结合能不随薄膜的组分不同而变化,但是强度随着硅含量的增加

而加强,这说明薄膜中硅主要是以 2p 电子态存在。

表 3-1 掺硅后类金刚石薄膜的表面各元素质量分数

试样	元素质量分数 (W) at. %			sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup>
	C	Si	O	
试样#1	80.89	6.35	12.76	0.48
试样#2	67.06	13.60	19.34	0.53
试样#3	54.77	24.55	20.68	0.72

### 3.5 掺硅 DLC 薄膜光致发光分析

a-C 材料中的碳原子主要以 sp<sup>2</sup> 和 sp<sup>3</sup> 形式存在, C 的 sp<sup>3</sup> 结构形成的  $\sigma$  和  $\sigma^*$  键态之间的带隙达 6eV, 而 sp<sup>2</sup> 结构形成  $\pi$  和  $\pi^*$  键态的带隙则随着  $\pi$  键体系中 C 原子数目的变化而变化, 其极端的情况 (原子数趋近于无穷) 是石墨晶体的零带隙<sup>[71]</sup>。因此, DLC 膜的光学带隙由 sp<sup>2</sup> 碳原子团簇的界域来决定, sp<sup>3</sup> 碳原子键合形成的网络结构主要决定材料的力学和热学性质。由于 sp<sup>2</sup> 碳原子团簇和 sp<sup>3</sup> 结构之间很大的带隙差异, 导致局域空间内强烈的带边波动<sup>[72]</sup>。

人们详细研究了 a-C:H 材料的发光机理<sup>[73-76]</sup>, 由于带边波动的存在, 使具有很大带隙的 sp<sup>3</sup> 碳原子键态成为载流子隧穿的势垒, 光生电子-空穴对被限制在 sp<sup>2</sup> 团簇中, 其复合发光过程可以认为在 sp<sup>2</sup> 团簇中进行的。a-C:H 材料具有很短的 PL 发光时间<sup>[74]</sup>, 在外加电场下没有观察到发光淬灭的现象和光致发光的激化记忆现象<sup>[75]</sup>。这些结果都证明了光生电子-空穴对没有由于散射或隧穿分离, 而是被较强的库仑相互作用束缚在同一个碳原子团簇中直至复合。sp<sup>2</sup> 团簇是 a-C:H 材料的主要发光中心, 不同界域的团簇形成不同高低的能级构成了 a-C:H 的带尾, 因此其发光峰位与光学带隙具有稳定的对应关系<sup>[73]</sup>。掺硅类金刚石薄膜也可以认为其发光机理与其类似, 但是 Si 的掺入增加了一个新的缺陷能级, 但是不参于发光, 只是改变 sp<sup>2</sup> 团簇, 从而影响薄膜的光学带隙和发光中心。

图3-12给出了不同掺硅量的无氢DLC膜的光致激发光谱, 激发光波长均为 375 nm, 测量在室温下进行。由图中可知, 无氢DLC薄膜的发光中心在可见光范围, 这与Heitz报道的a-C:H发光特性相近<sup>[77]</sup>。样品的发光峰和半高宽(FWHM)与薄膜的内部结构有关。当薄膜中掺入少量硅后发光中心没有变化, 强度有所下降, 此时成分的变化只改变了电子-空穴的浓度以及其复合几率, 没有改变其所处的能级。当硅加入量进一步增加后, 发光峰产生了“蓝移”, 强度也变强, 半高宽变宽。a-C:H的发光主要是通过sp<sup>2</sup>原子团簇中电子-空穴对的辐射复合<sup>[78]</sup>, 掺硅DLC薄膜的发光也主要是由sp<sup>2</sup>原子团簇决定。在没有掺硅或掺硅量较少时,

薄膜中的 $sp^2$ 原子团簇较大,电子-空穴对的非辐射中心较多,发光中心能量低,当硅量增加后,使 $sp^2$ 原子团簇变小,导致发光中心“蓝移”且强度增加。同时还可能是由于硅的加入,形成了较强的C—Si键也会加强发光强度。这与XPS分析结果一致。

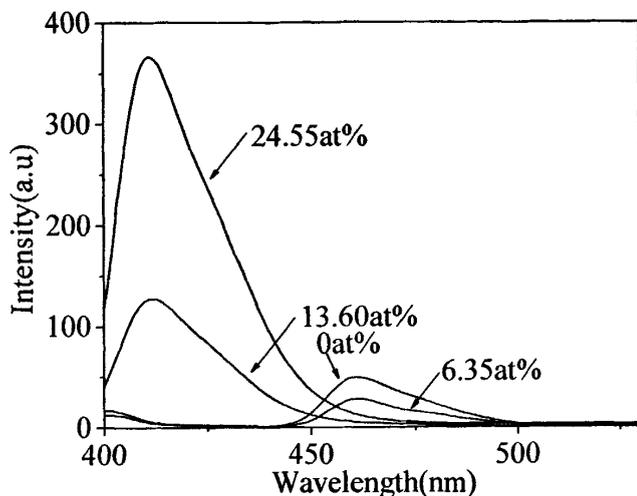


图 3-12 不同掺硅量的 DLC 薄膜的光致激发光谱

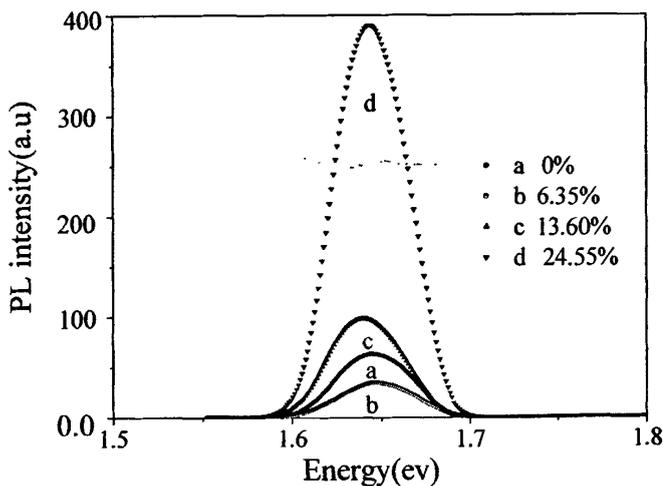


图 3-13 不同掺硅量的 DLC 薄膜的光致发射光谱

图 3-13 是不同掺硅量薄膜在 375nm 波长激发时产生的发射光谱,从图中可以看出发光中心没有随着硅的含量增加而偏移,但是发光强度随着硅含量的增加先有所降低再加强。这说明硅的加入没有改变薄膜的 $sp^2$ 碳原子团的界域,光生电子-空穴不能跳跃具有很大带隙的 $sp^3$ 碳原子键态的势垒,可以认为电子-空穴复合发光过程是在 $sp^2$ 团簇中进行的。

### 3.6 掺硅 DLC 薄膜的拉曼光谱分析

Raman 光谱是分析 DLC 膜结构的最直接最简便的方法,通过对 Raman 光谱的分析,可以获得有关  $sp^2$  键角混乱度以及  $sp^2$  团簇尺寸等信息,并可以定性地得出  $sp^3/sp^2$  比率关系。

金刚石和石墨晶体都有明显的 Raman 特征峰<sup>[79]</sup>,金刚石晶体的 Raman 谱在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一锐峰,石墨分别在  $1280\text{cm}^{-1}$  和  $1580\text{cm}^{-1}$  处有峰。常见的类金刚石膜 Raman 谱在  $1300\sim 1600\text{cm}^{-1}$  间有一宽峰。该宽峰经高斯拟合后可得到两个峰形,其中频率在  $1360\text{cm}^{-1}$  附近的称为 D 峰,在  $1580\text{cm}^{-1}$  附近的称为 G 峰,研究表明这两个峰的位置和相对强度反映着类金刚石膜中不同的成键结构,G 峰向低频方向移动对应变形的  $sp^2$  键和  $sp^3$  键含量的增加,如果随 D 峰向低频方向移动则对应  $sp^3$  键含量的增加<sup>[80]</sup>。已有实验证明 Raman 谱的这些分析与其他测量方法得到的结果在定性上是一致的。另外,还有根据 D 峰和 G 峰的积分强度来确定  $sp^2$  键和  $sp^3$  键含量的报道<sup>[81]</sup>,Dillon 等人同时还认为  $I_D/I_G$  增大意味着石墨晶体数量增多或体积增大<sup>[82]</sup>。

图 3-13 是掺硅类金刚石薄膜的 Raman 光谱,从图中可以看出 D 峰和 G 峰都向高频方向移动,这说明薄膜中的  $sp^2$  键和  $sp^3$  键含量有所减少,硅的成功掺入明显影响薄膜的结构以及  $sp^2$  键和  $sp^3$  键比率。

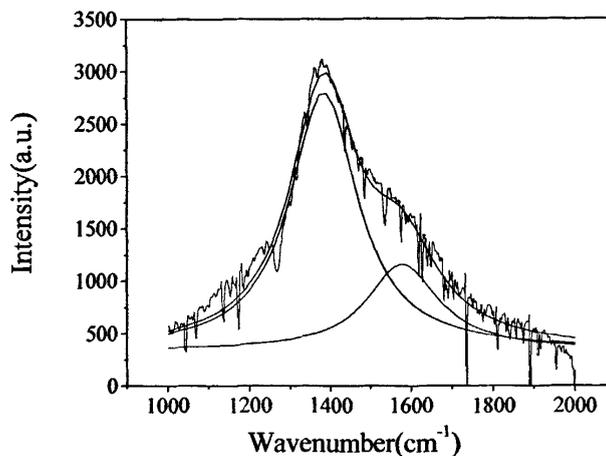


图 3-14 掺硅量为 6.35at.%薄膜的 Raman 光谱

### 3.7 本章小结

采用紫外-可见光谱仪、原子力显微镜、X-射线光电子能谱 (XPS)、荧光光谱以及拉曼光谱仪考察了不同硅含量对薄膜的光学透过、表面形貌、电子结构和光学带隙的影响。结果表明, 掺硅后的 DLC 薄膜的表面粗糙度先变大后变小, 光学带隙变宽, 但当掺硅达到一定量时, 光学带隙有所降低。随着硅掺入量的增加, 薄膜的红外透过率显著提高; 光的发射中心“蓝移”并且强度增加。XPS 的结果表明薄膜的  $sp^3/sp^2$  的比率随着硅含量的增加而变大。掺硅后薄膜的 D 峰和 G 峰向高频方向移动。从检测结果可知, 掺硅后的薄膜中的  $sp^3$  键增多, 光学带隙加宽, 达到了实验的目的。

## 第四章 工艺条件对成膜的影响

工艺条件是成膜质量的关键因素,在本章中我们概述各种工艺条件对成膜的影响。主要讨论溅射功率、基底温度、工作气压和溅射气体流量分别对薄膜的沉积速率、透射率及光学带隙、表面形貌的影响。

### 4.1 制备参数对无氢 DLC 薄膜的沉积速率影响

通过改变样品沉积过程中的参数,溅射功率  $P$ , 工作气压  $P_w$ 、基底温度  $T_s$  和工作气体流量  $S$  了解制备参数对薄膜沉积速率的影响。其数据如表 4-1, 4-2, 4-3 和 4-4 所示:

(1) 随着溅射功率  $P$  的增大,薄膜的沉积速率上升。从表中可以看出,随溅射功率的增大沉积速率明显增加。这主要由于在溅射镀膜过程中,当溅射功率增大时,靶面电流密度和自偏压都会升高,自偏压的升高会使入射离子的能量增大,从而使溅射产额增加。因此,当溅射功率增加时,薄膜的沉积速率增大。

(2) 随着工作气压  $P_w$  的上升,薄膜的沉积速率下降。在溅射功率一定的情况下,存在一个最佳溅射气压值。当溅射气压较低时,随着工作气压的增大,使得电子充分地交换它们的能量。另一方面,工作气压的升高使得电离度增大,等离子体阻抗下降,初始电子穿过阴极暗区被加速所得到的能量减少,阴极对电子捕集效率就随压强增大而增大,放电增强,离子流增大,所以沉积速率增大。

在高的溅射气压下,沉积速率反而减少,这是因为辉光放电中,原子、离子的平均自由程随工作气压的升高而下降,溅射靶材原子被反射和气体原子散射的几率增大,造成粒子能量的降低,经过多次碰撞后逃离沉积区域,减少了基底对溅射原子的收集效率,导致了沉积速率的降低。因此从沉积速率的角度出发,反应溅射存在最佳的工作气压值<sup>[83]</sup>。本实验有最佳溅射压强为 1Pa。

(3) 基底温度  $T_s$  对薄膜的沉积速率影响更加显著。当基底温度不断升高时,薄膜的沉积速率迅速上升。可能是薄膜的成核和生长都是以沉积粒子的表面迁移为基础的,当基底加热时,落到基底上的分子表面迁移动能增大,成核的几率也变大,此时的核将成为后续分子成膜的核心,从而使得沉积上升。但是也有人认为低温下沉积的薄膜再经高温处理后,薄膜中的缺陷态密度会降低,致密性增强,会得到较好质量的薄膜<sup>[84]</sup>。

(4) 工作气体流量  $S$  则对沉积速率没有多大的影响。可能是溅射室里的压强定了,气体的密度是一个定值,分子之间碰撞的几率不影响,故对沉积速率影响不大。

综上所述,我们认为功率为 75W,溅射压强为 1Pa,基底不加热和气体流量为 20sccm 时可以得到较好的沉积速率。

表 4-1 改变溅射功率 P (工作气压和基底温度恒定,分别为 1Pa 和未加热)对薄膜的沉积速率的影响

参数	P (W)			
	30	45	60	75
沉积速率 (nm/min)	4.10	5.21	5.93	6.67

表 4-2 改变工作气压  $P_v$  (溅射功率和基底温度恒定,分别为 75W 和未加热)对薄膜沉积速率的影响

参数	$P_v$ (Pa)			
	1.0	2.0	3.0	4.0
沉积速率 (nm/min)	6.69	5.47	4.22	3.33

表 4-3 改变基底温度  $T_s$  (溅射功率、工作气压和气体流量恒定,分别为 75W、1Pa 和 25sccm)对薄膜沉积速率的影响

参数	$T_s$ (°C)				
	未加热	100	200	300	400
沉积速率 (nm/min)	6.70	7.82	8.67	9.56	10.30

表 4-4 改变气体流量 S (溅射功率、工作气压和基底温度恒定,分别为 75W、1Pa 和未加热)

参数	S (sccm)			
	10	15	20	25
沉积速率 (nm/min)	6.49	6.56	6.58	6.72

## 4.2 制备参数对无氢 DLC 表面形貌的影响

### 4.2.1 溅射功率对 DLC 薄膜表面形貌影响

图 4-1 和图 4-2 分别是 45W 和 75W 下制备的 DLC 膜的 AFM 三维图像，其它工艺参数相同：基底未加热，溅射气压 1Pa，气流量 20ccm，沉积时间 45min。样品的扫描范围都是  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 。图中不同的颜色代表不同的深浅，颜色亮是峰，颜色暗的是谷。从图中可见，薄膜由微粒组成，这些颗粒是组成非晶膜的纳米相结构单元，也就是薄膜生长时形成的胚核。这些颗粒大小不均，堆砌形成薄膜，这说明了非晶膜的生长机制是大量非晶纳米相结构的聚集<sup>[85]</sup>。样品的粗糙度较好，均方根表面粗糙度为  $5.57\text{\AA}$ ，平均粗糙度为  $7.28\text{\AA}$ ，较为光滑平整。

从图 4-2 中可以看到，薄膜表面有很多大的颗粒存在，表面较粗糙。该样品的均方根表面粗糙度为  $14.71\text{\AA}$ ，平均粗糙度为  $19.16\text{\AA}$ 。

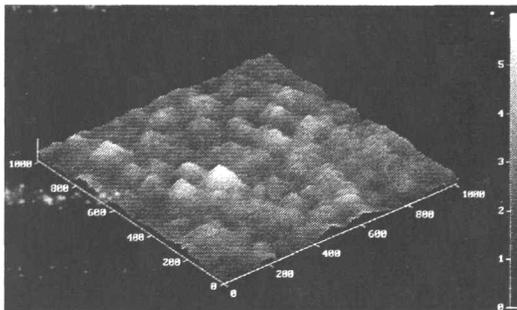


图 4-1 45W 下的 AFM 三维图

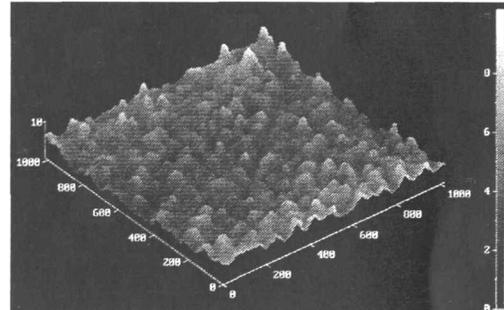


图 4-2 75W 下的 AFM 三维图

比较图 4-1 与图 4-2 可看出，随着功率的增大，薄膜表面粗糙度明显增大，这主要是由于功率的增大，导致溅射粒子能量增大，高能粒子注入基体过程中与基体表面的膜产生了强烈的碰撞，对膜进行溅射，即对膜进行了刻蚀，这就给岛状生长模式向二维生长模式的转变造成困难<sup>[86]</sup>，也导致薄膜缺陷增多，从而使得薄膜粗糙度增加，品质变差。此外，功率过大可能导致高能  $\text{Ar}^+$  从石墨靶中溅射出的碳微粒直接沉积在薄膜中，也会使得薄膜的粗糙度增大。

### 4.2.2 基底温度对 DLC 薄膜表面形貌的影响

图 4-3 是在不同基底温度下沉积的 DLC 薄膜 AFM 三维图，其它工艺参数不变。样品的扫描范围是  $1.5\mu\text{m}\times 1.5\mu\text{m}$ 。从图中可以看出，所有的薄膜都是非晶的，随着基底温度的升高，薄膜表面粗糙度明显减弱，这可能是由于基底温度升高后，增加了分子的迁移动能，成核机率变大，缺陷态密度也随着降低，致密性增强，成膜质量变好。

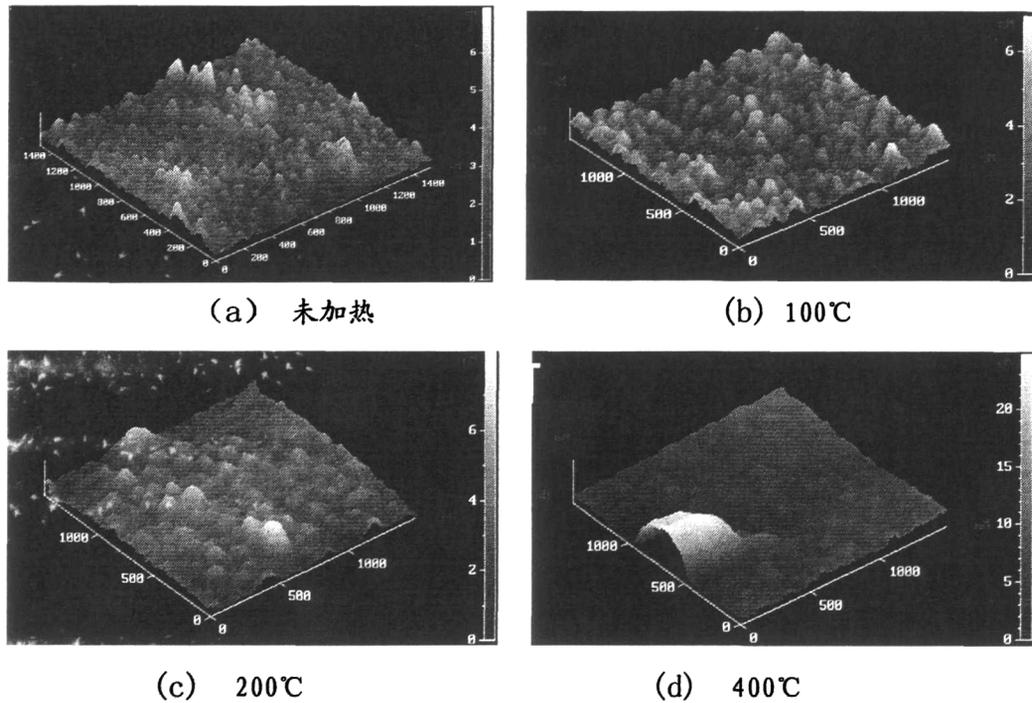


图 4-3 不同基底温度沉积薄膜的 AFM 三维图

### 4.3 制备参数对无氢 DLC 薄膜透射及光学带隙的影响

#### 4.3.1 溅射功率对 DLC 薄膜的透射及光学带隙的影响

图 4-4 是溅射气压为 1Pa, 气体流量为 20sccm 和基底未加热功率分别为 30W、45W、60W、75W 时制备无氢 DLC 薄膜的紫外-可见光透射光谱。

从图中可以看出, 其它条件不变时溅射功率对无氢 DLC 薄膜透光率有明显的影响。随着溅射功率的增大, 在近紫外部分透射率下降较快, 从 30W 到 75W, 下降了近一半; 在可见光到近红外, 在 30W 时透射率高到 90%以上, 当功率升高到 45W 时, 透射率就降到了 90%以下, 随着功率的进一步增加, 透射率继续下降, 当功率为 75W 时下降最快。

DLC 膜的光学带隙宽度  $E_g$  可以通过 Tauc 关系式由  $(\alpha E)^{1/2}$  对光子能量  $E = h\nu$  作图求出。图 4-5 给出了 1Pa 的沉积气压和未加热条件下薄膜的光学带隙随溅射功率的变化情况。图中直线部分的延长线与横坐标的交点就是薄膜的带隙宽度  $E_g$ 。从图中可以看出, 薄膜的光学带隙随着溅射功率的增加而单调下降, 从 30W 时的 1.72 eV 降到 75W 时的 0.97 eV, 值得注意的是功率刚开始从 30W 变大时下降较快, 而当功率达到 60W 以上时光学带隙趋于稳定, 这说明溅射出的分子会达到一个稳定的能量值。由此可知, 无氢类金刚石薄膜的性能与膜的结构有密切关系, 尤其是膜的光学性能对结构非常敏感。  $E_g$  的大小实际上反映了薄膜的金刚石性质的强弱<sup>[87]</sup>, 因此可以说随着溅射功率的提高, 溅射作用将增强, 大的石墨颗粒或液滴不可避免地会被喷溅出来, 落到基底上, 在基底表面以石

墨形式沉积下来，影响成膜的质量，则膜中结构中的金刚石成分逐渐减弱。

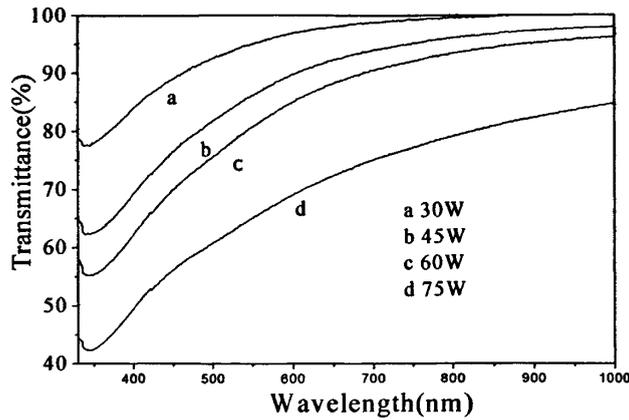


图 4-4 不同溅射功率下制备的 DLC 薄膜的紫外-可见光透射光谱

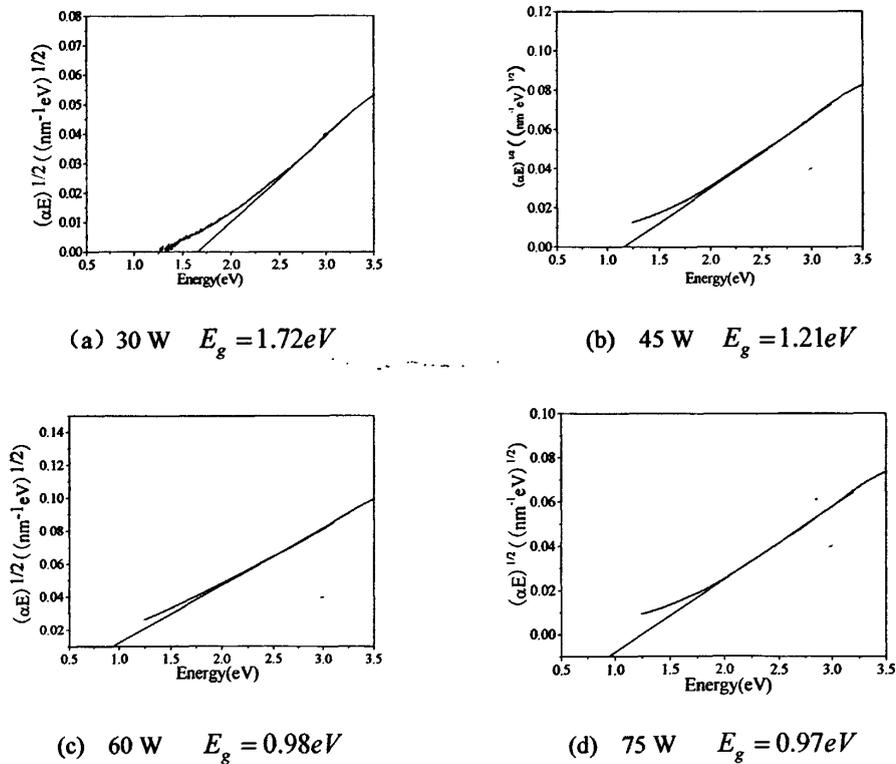


图 4-5 DLC 薄膜光学带隙随溅射功率的变化

### 4.3.2 基底温度对 DLC 薄膜的透射光谱及光学带隙的影响

图 4-6 是不同的基底温度下制备薄膜的光学透射谱。从图中可以看出，在近紫外区变化不大，在可见光区有较小的变化，在近红外基底温度对其透射率几乎没有影响。

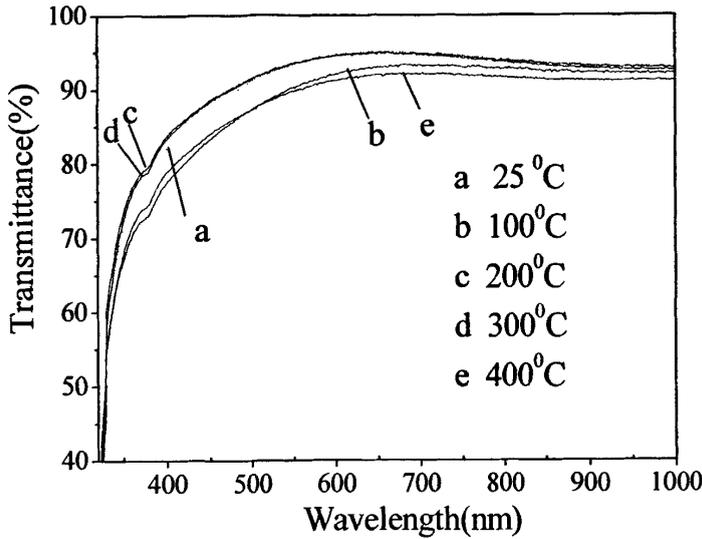
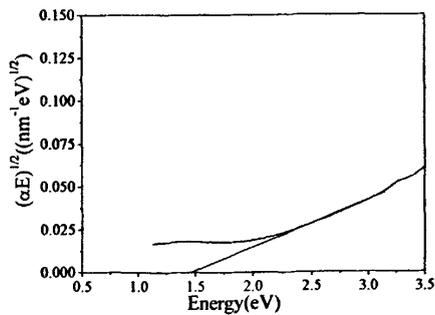
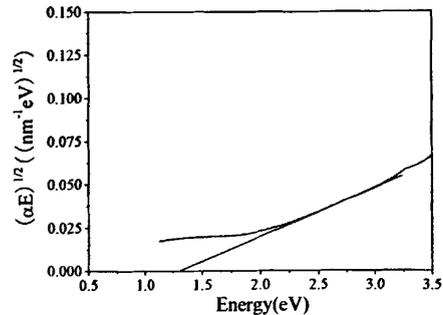


图 4-6 不同基底温度下制备的 DLC 薄膜的透射光谱

图 4-7 是在其它条件下不变时薄膜的光学带隙随基底温度的变化图,从图中可以看出随着基底温度的升高,薄膜的光学带隙变化不大,在未加热和 300°C 时光学带隙大些,可以达到 1.48 eV 左右,其它温度时光学带隙都在 1.3 eV 左右。这可能是由于基底温度较低时,有利于  $sp^3$  键的形成,  $sp^2$  键所占的比例较小,且可以认为  $sp^2$  键主要以 C=C 原子链的形式聚集成原子团簇镶嵌在  $sp^3$  无序网络中,因此,光学带隙较宽。当温度升高时,基底原子振动较剧烈,碳离子与基底原子碰撞很强烈,由于热效应使薄膜中  $sp^2$  键数量增加并且  $sp^2$  团簇界域扩大, C=C 原子链逐步向 C 原子环形式转化,最终形成主要以 C 原子环构成的类石墨结构,薄膜的光学带隙有所降低。这和 Chhowlla<sup>[88]</sup>和 Sattel<sup>[89]</sup>曾经报道过 DLC 薄膜生长和退火过程中这种基底温度对  $sp^2$  团簇生长和 C 原子有序的作用是一致的。



(a) 未加热  $E_g = 1.48eV$



(b) 100°C  $E_g = 1.34eV$

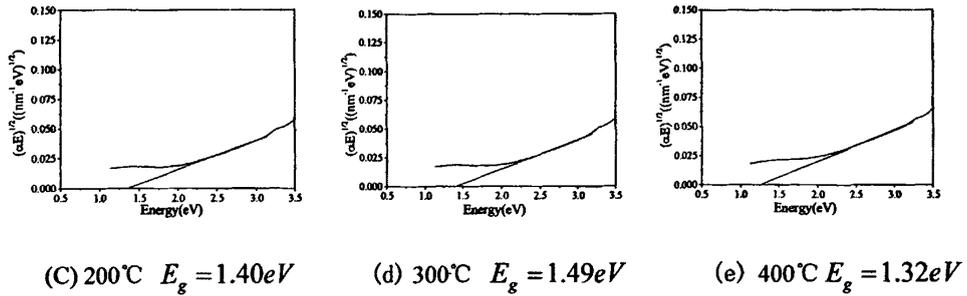


图 4-7 不同温度下制备薄膜的  $(\alpha E)^{1/2}$ -E 的关系

### 4.3.3 溅射压强对 DLC 薄膜的透射光谱及光学带隙的影响

图 4-8 是在不同工作压强下薄膜的透射光谱图。从图中看出，随着压强的增加，薄膜的透过率先变大后趋于稳定，从 1Pa 时低于 80% 到 2Pa 时高于 90%，当压强达到 3Pa 时薄膜的透过率较 2Pa 时变化不大。图 4-9 是薄膜在不同压强下的光学带隙。随着溅射压强的增大薄膜的光学带隙也随着变宽，从 1Pa 时的 1.04eV 升到 3Pa 时的 1.89eV。这可能是当沉积气压增大时，提高了真空室内氩气的离化几率及氩粒子浓度。由于氩离子轰击基底有助于  $sp^3$  键的形成<sup>[1]</sup>，溅射气压增加氩离子轰击基底的几率增加，薄膜中的  $sp^3$  键的比例增多，所以薄膜的光学带隙变大。

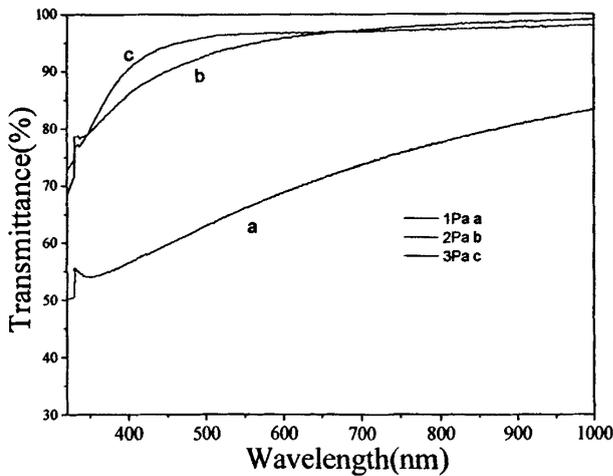


图 4-8 不同压强下制备的薄膜紫外-可见光透射光谱

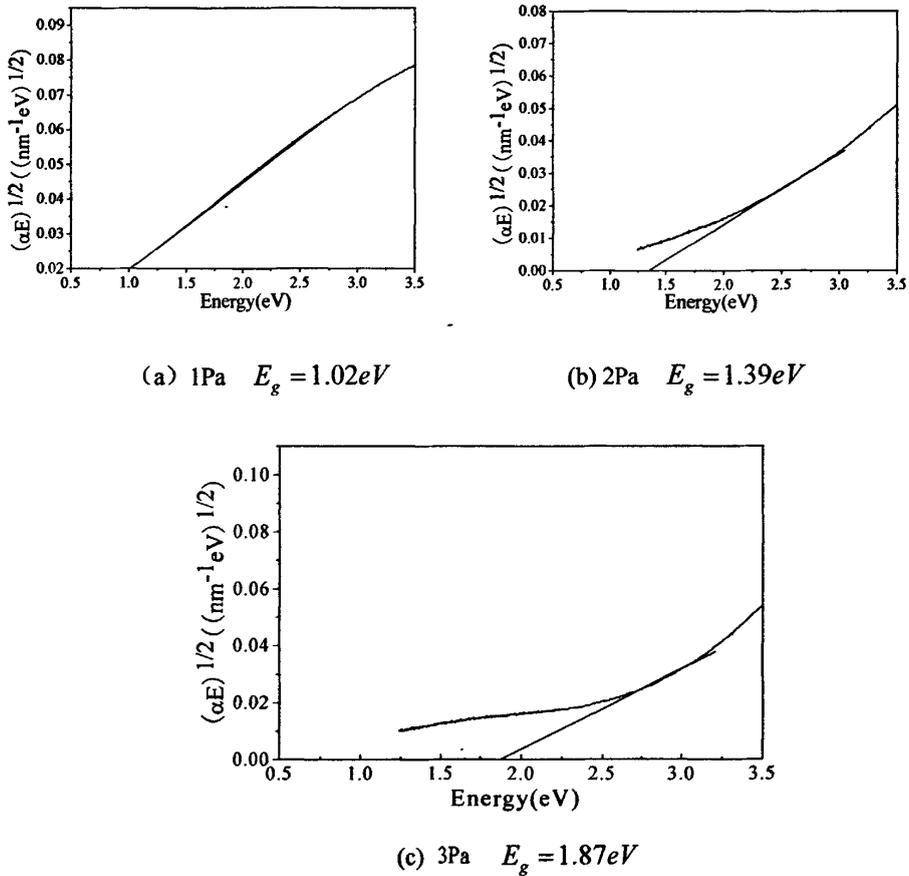


图 4-9 不同压强下制备薄膜的光学带隙

碳的两种同素异构键石墨中的 C 具有  $sp^2$  杂化键, 而金刚石具有  $sp^3$  杂化键。除红外区(1 800~2 500nm)的一小带区域, 从紫外区到红外区的 25 $\mu m$  波长范围内, 金刚石的透光性能优良, 石墨透光性较差<sup>[90]</sup>。而类金刚石碳膜具有许多与金刚石类似的性质, 结合 AFM 和 XRD 的结果可以看到, 所制备的薄膜为非晶结构。这种薄膜可以认为是簇状分布的  $sp^2$  碳键和网状分布的  $sp^3$  碳键互相随机交织在一起以共价键结合形成的非晶结构。在这种非晶结构中, 石墨的  $sp^2$  杂化键和金刚石的  $sp^3$  杂化键的相对密度的变化对薄膜的性能产生很大的影响。薄膜中的  $sp^3$  杂化键越多, 金刚石的特性越明显, 薄膜的光学透射率增高, 光学带隙也随着变宽。在本实验范围内随着基底温度的升高, 透光率有所降低, 这可能是由于温度的升高, 使薄膜中的  $sp^2$  杂化键的含量升高, 石墨相增多, 而金刚石相减少的原因。而在本实验条件下随着溅射功率的增加, 透光率降低, 这可能是由于到达基底的沉积粒子的能量以及这些粒子在基底表面迁移率的提高, 使生成石墨稳定相的几率提高, 从而使  $sp^2$  杂化键的含量升高, 透光率降低。但是溅射压强的增大

时薄膜的光学透射率升高，光学带隙变宽，这是由于薄膜中的  $sp^3$  杂化键增多所致。因此，选择合适的沉积工艺，可使在紫外及可见光区获得透光性良好的薄膜。

#### 4.4 本章小结

1. 在不同工艺条件下制备出无氢 DLC 膜，揭示了主要工艺参数溅射功率、溅射气压、气体流量及沉积温度分别对薄膜沉积速率的影响规律。结果表明沉积速率随着溅射功率的增加而加大；随着工作气压的增加而减少；随着基底温度的升高而增大；工作气体流量则对其没有影响。

2. 利用 AFM 对不同工艺条件下制备的 DLC 膜的表面形貌进行分析，说明了溅射功率和沉积温度对薄膜表面形貌的影响及其原因。结果表明在溅射功率为 45W，基底温度为 400℃ 时制备表面形貌较好的薄膜。

3. 对不同工艺条件下制备的 DLC 膜的透射光谱以及光学带隙进行分析讨论，分析结果表明薄膜的透射率和光学带隙随着功率的增加而减小，压强的增大而增加，并进一步对其机理进行了分析。

## 第五章 结论与展望

### 5.1 结论

本文采用直流磁控溅射法,以石墨和硅片为靶材,Ar 为工作气体,制备无氢类金刚石薄膜和掺硅类金刚石薄膜,采用 UV-VIS 光谱仪、XPS、XRD、AFM、拉曼光谱仪、荧光光谱仪等对其进行成分和结构分析,重点研究了硅的掺入对薄膜的结构和光学性质的影响,并研究了不同工艺条件对薄膜的结构和性能的影响。

综合各种测试结果,本文可以得出以下结论:

1. 采用直流磁控溅射方法可成功制备无氢类金刚石薄膜和掺硅类金刚石薄膜,XPS 光谱证明硅被成功掺入薄膜中;XRD 衍射结果显示薄膜为非晶态结构。AFM 三维照片分析发现随着硅含量的增加,硅原子深入薄膜内部,与非晶态的碳颗粒层状交织形成共价网络结构,结构致密,表面光滑平整。

2. 研究了宏观参量如溅射功率、工作气压、工作气流量和基底温度对薄膜沉积速率的影响。薄膜的沉积的速率随着功率的增大而增大,多次试验结果表明,75W 是一个较佳的溅射功率;工作气压对沉积速率的影响是随着工作气压的增加,沉积速率随之下降但考虑薄膜表面均匀性及薄膜性能等因素,本文将最佳工作气压确定为 1Pa;沉积速率随着基底温度的升高而加大,而工作气流量对沉积速率影响不大。

3. 分析了不同掺硅情况下薄膜的 Si 及 C 元素百分比及价键比例变化。XPS 光谱分析表明薄膜中含硅量从 6.35at.% 增加到 24.55at.%, C 原子被 Si 有效地取代;通过对曲线进行高斯拟合和分峰计算  $sp^2$  C 键和  $sp^3$  C 键的含量,发现随着硅含量的增加, $sp^2$  键减少, $sp^3$  键增加,说明硅的掺入进一步稳定了  $sp^3$  键态的杂化。

4. 测定了不同掺硅类金刚石薄膜的透射光谱及光学带隙的变化。UV-VIS 透射光谱分析表明薄膜的透过率随着硅含量的增加而透过性加强,在红外区更显著。根据 Tauc 方程外推法得薄膜光学带隙随着硅含量的增加而先升高后有所降低,在含硅量为 13.60at.% 达到 2.14 eV。

5. 检测了不同含硅量薄膜的光致发光光谱和拉曼光谱的变化。结果显示随着硅含量的增加薄膜的发光中心发生“蓝移”,且强度增加,这可能是由于薄膜中的  $sp^3/sp^2$  比率增大所致,这与 XPS 分析一致。拉曼光谱分析表明膜中的 D 峰和 G 峰都移向高频方向。

## 5.2 展望

本文对直流磁控溅射制备无氢类金刚石薄膜与掺硅类金刚石薄膜结构及其光学性质研究取得一些初步的成果,但由于客观条件和本人水平的限制,研究内容难免挂一漏万,讨论也很肤浅。对直流磁控溅射沉积环境中薄膜的生长动态过程仍然不十分清楚,膜中的主要成分的分析需要进一步精确,此外,薄膜的摩擦性能及应力分析等都有待于研究。具体从以下几个方面来说明:

1. 建立实时光谱检测系统工程,以无扰动的方式对薄膜的生长进行在线分析,通过检测沉积过程中等离子体的电子密度、电子温度,从微观角度解释薄膜的生长过程及结构对性能的影响,加深对成膜理论的认识。

2. 提高检测手段,采用电子能量损失谱(EELS)对薄膜进行小区域分析,深层分析薄膜组分变化及原子间的化学键。采用椭偏仪等光学仪器对薄膜的折射率进行分析,为薄膜在光学的应用上建立理论基础。

3. 研究薄膜的硬度的变化,拓展类金刚石薄膜在超硬材料上应用;研究掺硅后薄膜的低摩擦系数和阻湿性,使薄膜在高湿度条件下机械润滑应用打下基础。

## 参考文献

- [1] Robertson J.. Amorphous carbon thin films [J]. Mater. Sci. Eng., R 2002, 37: 129-281
- [2] Robertson J.. Amorphous carbon [J]. Adv. Phys., 1986, 35: 317
- [3] Hark S. A. et al, [J]. AIP conf .Proc., 1984,120: 465
- [4] Aisenberg S., R. Chabot., Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films [J].Appl .Phys., 1971, 42: 2953
- [5] W. Jacob, W. Moller et al.. On the structure of thin hydrocarbonfilms [J] Appl. Phys. Lett. 1993, 63(13): 1771
- [6] Lisa Kempfer. [J] Mater. Eng., 1990, 5: 26
- [7] M. Ishihara, T. Kosaka, et al. Antibacterial activity of fluorine incorporated DLC films [J]. Diamond and Related Materials, 2006,15 (4-8): 1011-1014
- [8] T. Iseki, H. Mori, et al. Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(6): 1004-1010
- [9] Sunil K. Pal, Jiechao Jiang, et al. Effects of N-doping on the microstructure, mechanical and tribological behavior of Cr-DLC films [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(6): 7917-7923
- [10]D. Caschiera, F. Federici, et al. Deposition of Ti-containing diamond-like carbon films by PECVD technique[J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27(5-8): 1328-1330
- [11] Heon Woong Choi, Jung-Hae Choi, et al. Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system [J]. Thin Solid Films, 2007, 516(2-4): 248-25
- [12] W.S. Jung, H.Y. Lee, et al. The synthesis of W-Ti-C films with a control of element composition by hybrid system [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(10): 721-725
- [13] S. Hussain, et al. Synthesis of composite films of mixed Ag-Cu nanocrystallites embedded in DLC matrix and associated surface plasmon properties [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(1): 3649-3657
- [14] Hsiao-chu Tsai et al. Characterization of diamond-like carbon films and their application as on thin-films for magnetic recording [J]. Vac. Sci. Technol., 1987, 5(8): 3287-3310

- [15] Erdemir A et al.. A tribological investigation of the graphite-to-diamond-like behavior of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates [J]. Surf. Coat. Technol., 1991, 50(11): 17-23
- [16] Wei O et al., [J]. Mater. Sci. Eng., 1998, B53(3): 262
- [17] J. Stallard, D. Mercs, et al. A study of the tribological behaviour of three carbon-based coatings, tested in air, water and oil environments at high loads [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178(1): 545-551
- [18] Dimigen H et al.. Preparation, properties and structure of metal containing amorphous hydrogenated carbon films [J]. Materials and manufacturing processes.1993, (8): 407-417
- [19] Natarajin V., et al. Diamondlike Carbon films:Optical absorption,dielectric properties,and hardness dependence on deposition parameters [J]. Vac. Sci. Technol. 1985, A3(3): 681
- [20]S.C. Trippe, L. Pereira. Electrical and photocurrent analysis of Si-fluorine doped DLC films hetero-junctions [J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(4-7): 1349-1352.
- [21] Lee S. Kim D. et al.. Structure and optical properties of Si incorporated diamond-like carbon films deposited by r.f. plasma-assisted chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 1999, 341: 68-72
- [22] 吕反修等. 薄膜科学与技术[M], 1991, 4 (4): 18
- [23] Alan H Lettington. Application of Diamond Films and Related Materials [M]. Tzeng Y et al. ed. Elsevier Science Publishers B. V., 1991, 699
- [24] T.K. Yong, S.S. Yap, et al. Pulsed Nd:YAG laser depositions of ITO and DLC films for OLED applications [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 4955-4959
- [25] J.J. Li, C.Z. Gu, et al. Field emission properties of diamond-like carbon films annealed at different temperatures [J]. Applied Surface Science, 2005, 251(1-4): 236-241
- [26] 周坤粼等. [J]. 功能材料, 1995, 26(1): 58
- [27] 三谷力等. [J]. 微细加工技术, 1990, (2~3): 102
- [28] 戴达煌, 周克崧等. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- [29] 张贵锋等. [J]. 光电子技术, 1996, 16(2): 113
- [30] V. Buršíková, P. Sládek. Improvement of the efficiency of the silicon solar cells by silicon incorporated diamond-like carbon antireflective coatings [J]. Journal of

- Non-Crystalline Solids, 2002, 299-302(2): 1147-1151
- [31] 尹光福等。见：94 秋季中国材料研讨会论文集，1-I 分册：356
- [32] Hirofumi Takikawa et al. Graphite cathode spot produces carbon nanotubes in arc discharge [J]. Phys. D: Appl. Phys. 1999, 32: 2433-2437
- [33] John Robertson: Hard Amorphous(Diamond-like) Carbons, Prog. Solid St. Chem. 1991, 21: 205
- [34] Peng Hongyan, Shen Jiajing et al. Study of Nanocrystalline Diamond Film Deposited Rapidly by 500W Excimer Laser [J]. Chinese. J. Lasers. 2000, B9(3): 201
- [35] Hartmut Frey, editor. Band 1, Plasmaphysik – Plasmadiagnostik –Analytik.Vakuumbeschichtung.VDI-Verlag, D`usseldorf,1995, ISBN3-18-401313-6.
- [36] 李红轩.直流射频等离子体增强化学气相沉积类金刚石碳薄膜的结构及摩擦性能研究. 摩擦学报[J]. 2004, 24(1): 1-5
- [37] 彭鸿雁等. 类金刚石膜的制备、性能与应用[M], 科学出版社: 13-15
- [38] Lifshitz Y, Kasi S R, et al. Mater Sci Forum. 1989, 52-35: 237
- [39] Y. Oka, M. Tao, Properties of thick DLC films prepared by plasma-based ion implantation and deposition using combined RF and H.V. pulses [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003, 206(5): 700-703
- [40] V. Buršíková, V. Navrátil et al. Temperature dependence of mechanical properties of DLC/Si protective coatings prepared by PECVD [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 324(2): 251-254
- [41] Flavien Bremond, Pierre Fournier et al. Test temperature effect on the tribological behavior of DLC -coated 100C6-steel couples in dry friction [J]. Wear, 2003, 254(4): 774-783
- [42] Koumei Baba, Ruriko Hatada. Deposition and characterization of Ti- and W-containing diamond-like carbon films by plasma source ion implantation [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169-170(6): 287-290,
- [43] G. Q. Yu, B. K. et al. Fluorinated amorphous diamond-like carbon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191(2): 236-241
- [44] M. Ikeyama, S. Nakao, et al. Effects of Si content in DLC films on their friction and wear properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191(2) : 38-42
- [45] V. Anita, T. Butuda, et al. Effect of N doping on properties of diamond-like carbon thin films produced by RF capacitively coupled chemical vapor deposition

- from different precursors [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(12): 1993-1996
- [46] Xingbin Yan, Tao Xu, et al. Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 236(9): 328-335
- [47] N. Yao, A. G. Evans, et al. Wear mechanism operating in W-DLC coatings in contact with machined steel surfaces [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 179(2): 306-313
- [48] F. Piazza, D. Grambole, et al. Protective diamond-like carbon coatings for future optical storage disks [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14 (3-7): 994-999
- [49] 王力衡, 黄运添, 郑海涛. 薄膜技术[M], 清华大学出版社, 北京, 1991
- [50] 严一心, 林鸿海. 薄膜技术[M], 国防工业出版社, 1994
- [51] 黄君礼, 鲍治宇. 紫外吸收光谱法及其应用[M], 中国科学技术出版社, 1992.
- [52] 陈国珍, 黄贤智, 刘文远等. 紫外-可见分光光度法[M], 原子能出版社, 1983
- [53] 程光煦, 拉曼布里渊散射—原理及应用[M], 科学出版社, 2001.
- [54] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹, 拉曼光谱在化学中的应用[M], 东北大学出版社, 1998.
- [55] (日)中本一雄著, 黄德如, 汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M], 化学工业出版社, 1991.
- [56] 潘家来, 激光拉曼光谱在有机化学上的应用[M], 化学工业出版社, 1986.
- [57] 方容川, 固体光谱学[M], 中国科学技术大学出版社, 2001
- [58] 吴刚, 材料结构表征及应用[M], 化学工业出版社, 2002
- [59] (美)多林希等著, 朱自莹译, 有机化合物的特征拉曼频率[M], 中国化学会, 1980.
- [60] 刘世宏, 王当愁, 潘承璜, X 射线光电子能谱分析[M], 科学出版社(北京) 1988.
- [61] 王建祺, 吴文辉, 冯大明, 电子能谱学引论[M], 国防工业出版社, 1992.
- [62] J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, and K.D.Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M], Edited by J.Chastain (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992: 221.
- [63] 严凤霞, 王筱敏, 现代光学仪器分析选论[M], 华东师范大学出版社, 1992
- [64] K. Nakanishi, H. Mori, et al. Investigation of DLC-Si coatings in large-scale production using DC-PACVD equipment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006,

200(4): 4277-4281

[65] M. Pandey, D. Bhattacharyya, et al. Diamond-like carbon coatings: AFM and ellipsometric studies [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182(4): 24-34

[66] X. M. He, K. C. Walter, et al. Optical and tribological properties of diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion processing [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 335-336(11): 167-173

[67] Soonil Lee, Dong-Sup Kim, et al. Structure and optical properties of Si incorporated diamond-like carbon films deposited by r.f. plasma-assisted chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 341(3): 68-72

[68] F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*[M]. Perkin-Elmer Co., Eden Prairie, MN, 1992.

[69] J.F. Zhao, P. Lemoine, Z.H. Liu, et al. A study of microstructure and nanomechanical properties of silicon incorporated DLC films deposited on silicon substrates [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001,10(3): 1070-1075.

[70] Sk.F. Ahmed, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay. Low-macroscopic field emission from silicon-incorporated diamond-like carbon film synthesized by dc PECVD [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253 (8): 5480-5484.

[71] J. Robertson. Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(24): 16302-16305.

[72] D. Vouagner, B. Champagnon, et al. Photoemission properties and hydrogen surface coverage of CVD diamond films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(4-8): 969-974

[73] J. Robertson. Photoluminescence mechanism in amorphous hydrogenated carbon [J]. *Diamond And Related Materials*, 1996, 5(3-5): 457-460.

[74] Y. D. Glinka, K W Lin, et al. Power laser light-induced photoluminescence from detonation-synthesized 5nm-sized diamonds, in *Defects And Diffusion In Ceramics*. 2000, Scitec Publications Ltd: Uetikon-Zuerich. P.37-44

[75] K. Lakoubovskii, G. J. Adriaenssens. Luminescence excitation spectra in diamond [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(15): 10174-10182

[76] V. N. Strekalov. Graphitization of diamond stimulated by electron-hole recombination [J]. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2005, 80(5): 1061-1066.

[77] Heitz T, Godet C, Bouree J E, et al. Radiative and nonradiative recombination in polymelike a-C:H films [J]. *Phys. Review B*, 1999, 60(8): 6045-6052.

- [78] Liao Meiyong, Feng Zhihong, Chai Chunlin. Violet blue emission from hydrogenated amorphous carbon films de-positd from energetic CH<sub>3</sub>ions and ion bombardment [J]. Appl. Phys., 2002, 91(4): 1891-1897.
- [79] R. O. Dillon, J.A. Woollam et al. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed films [J]. Phys. Rev., 1984, B29: 3484
- [80] D.Beeman, R.Lynds et al.. Modeling studies of amorphous carbon [J]. Phys. Rev., 1984, B30: 870
- [81] V.Palshin, E.I. Meletis et al.. Characterization of ion-beam-deposited diamond-like carbon films [J].Thin Solid Films. 1995, 270: 165
- [82] J. Bulř, M.Jelínek,et al. Study of nitrogen pressure effect on the laser-deposited amorphous carbon films [J].Thin Solid Films, 1997, 292: 318-323
- [83] 刘正堂, 朱景芝, 宋健全等.反应溅射 Ge<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>薄膜的沉积速率.材料工程 [J].1998, 2: 6-8
- [84] H. Nakazawa, T. Kawabata, et al. Structural changes of diamond-like carbon films due toatomic hydrogen exposure during annealing [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 4188–4196
- [85] Yasuhiko Hayashi, Tetsuo Soga. Structural, optical and mechanical properties of nanostructure diamond synthesized by chemical vapor deposition [J]. Tribology International , 2004, 37: 965–974
- [86] 吴志猛. 类金刚石膜的制备与特性研究. 辽宁工程技术大学硕士论文, 2002.12
- [87] B. Lleinsorge, S. E. Rodil, et al. Diamond and Related Materials. 2001, 10: 965
- [88] Y. Lifshitz. Hydrogen-free amorphous carbon films: Correlation between growth conditions and properties[J]. Dia-mond and Related Material,1996, 5(4): 388-394
- [89] Sattel S, Robertson J, et al.. Effects of deposition temperature on the properties of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon [J]. J. Appl. Phys., 1997, 82(9): 4566-4576
- [90] 薛增泉,吴金德等. 薄膜物理[M].北京:电子工业出版社,1991

## 致 谢

本论文是在导师杨兵初教授的悉心指导和热心关怀下完成的。本人在完成论文研究中所取得的每一分收获都凝聚着老师的心血。杨老师渊博的学识、严谨的治学态度、丰富的教学和科研经验、踏实的工作作风、活跃的科研思想和对工作的奉献精神，使我受益匪浅，将对我以后的工作和学习都有莫大的帮助。在论文即将完成之际，谨对杨老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

同时感谢李宏建教授在三年学习和科研中对我的指导，对我整个论文的完成给予的极大帮助！

感谢物理学院黄迪辉高工和罗成林老师在实验样品的测试等方面给予的支持和帮助，以及许多有益的讨论。

在此，对物理楼 108 实验室的马学龙、张丽、赵峥、张海燕、卓敬清、刘晓艳师姐、高飞师兄、李雪勇师兄、陈海平师弟、曾礼丽师妹、李伯勋师弟、舒畅师弟，闫书焕师妹等在整个实验、撰写论文过程中遇到的困难时给予的帮助和支持表示真挚的感谢，感谢他们平时在学习和生活时给我带来的快乐。

最后，我要特别感谢我的父母、妹妹，感谢他们在背后默默地付出关心，不断地鼓励、支持和帮助，才让我得以顺利地完成学业。

衷心感谢为评阅本论文而付出辛勤劳动的各位专家！

感谢帮助过我的每一个人！

颜建堂

二零零八年五月于长沙

## 攻读学位期间主要的研究成果

### 发表的论文及参与的项目

- [1] 杨兵初, 颜建堂, 张丽, 马学龙. 掺硅类金刚石薄膜的制备及其光学性质的研究. <<功能材料>> (已录用)
- [2] Yang Bing-chu, Yan Jian-tang, Zhang Li, Ma Xue-long. Electronic structure and optical properties study of hydrogen-free silicon incorporated diamond-like carbon films. *International Journal of Modern Physics B* (Accepted)
- [3] Yang Bing-chu, Zhang Li, Ma Xue-long, Yan Jian-tang. The Structural and Optical Properties of Mn-doped ZnO Thin Film. *Chinese Journal of Luminescence*. Dec. , 2007
- [4] 杨兵初, 马学龙, 张丽, 颜建堂. 直流共溅射法制备P型透明导电Cu-Al-O薄膜. 半导体光电 (已录用)
- [5] 杨兵初, 张丽, 马学龙, 颜建堂. 氧分压对锰掺杂氧化锌结构及吸收性能的影响. 半导体技术 (已录用)
- [6] 参与湖南省自然科学基金资助项目 (07JJ3010)