

# 氮气压强对脉冲激光沉积类金刚石薄膜和 红外光学特性的影响

罗乐<sup>1</sup> 汪毅<sup>1</sup> 储雅琼<sup>1</sup> 高健<sup>1</sup> 方晓东<sup>2</sup> 陶汝华<sup>2</sup>  
 $\left[ \begin{array}{l} ^1 \text{合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009} \\ ^2 \text{中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031} \end{array} \right]$

**摘要** 为了研究氮气压强对脉冲激光沉积(PLD)类金刚石(DLC)薄膜和红外光学特性的影响,在脉冲激光沉积类金刚石薄膜的实验过程中,把沉积腔抽真空到 $10^{-5}$  Pa,再在沉积腔中分别充入 $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$ 和 $10^{-1}$  Pa的氮气来沉积类金刚石薄膜。用拉曼光谱仪和X射线光电子能谱仪(XPS)对类金刚石薄膜的微结构与组成进行检测分析;用原子力显微镜(AFM)对薄膜的表面形貌进行检测分析;用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对类金刚石薄膜的红外光透射谱进行检测分析。实验结果表明,沉积腔中的氮气压强从 $10^{-3}$  Pa增加到 $10^{-1}$  Pa时,类金刚石薄膜中 $sp^3$ 键含量增加;C-O和C=O含量减少;石墨晶粒尺寸减小;薄膜表面粗糙度显著增大。与此同时,氮气压强增加还导致类金刚石薄膜对红外光的增透作用减弱、增透范围变窄。

**关键词** 薄膜;类金刚石;脉冲激光沉积法;氮气压强;微结构;傅里叶变换红外光谱

中图分类号 TN249; O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201138.0907001

## Influence of the Nitrogen Pressure on Diamond-Like Carbon Film Deposited by Pulsed Laser and Its Infrared Property

Luo Le<sup>1</sup> Wang Yi<sup>1</sup> Chu Yaqiong<sup>1</sup> Gao Jian<sup>1</sup> Fang Xiaodong<sup>2</sup> Tao Ruhua<sup>2</sup>

$\left[ \begin{array}{l} ^1 \text{Electronics and Applied Physics School, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China} \\ ^2 \text{Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China} \end{array} \right]$

**Abstract** How the nitrogen pressure in the chamber influences the diamond-like carbon (DLC) film deposited by pulsed laser deposition (PLD) and its infrared property are investigated. The DLC films are deposited on silicon substrates by pulsed laser when the nitrogen pressure in the chamber is  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  and  $10^{-1}$  Pa respectively. The microstructure and composition of the DLC films are detected by the visible Raman spectroscopy and the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The topography of the DLC films is detected by the atomic force microscopy (AFM). The infrared transmission spectra of the DLC film is detected by the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The experimental results demonstrate when the nitrogen pressure is enhanced from  $10^{-3}$  Pa to  $10^{-1}$  Pa, the fraction of  $sp^3$  bonded carbon atoms should increase in the DLC films, the fraction of C-O and C=O should decrease, the size of graphitic crystallites should decrease and the roughness of the DLC films should increase remarkably. At the same time, the infrared antireflection rate of the DLC films should decrease and the infrared antireflection range should become narrow when the nitrogen pressure is enhanced from  $10^{-3}$  Pa to  $10^{-1}$  Pa.

**Key words** thin films; diamond-like carbon; pulsed laser deposition; nitrogen pressure; microstructure; Fourier transform infrared spectra

**OCIS codes** 350.3390; 160.2750; 310.1210; 310.3840; 310.6860

## 1 引言

类金刚石(DLC)薄膜具有很高的硬度和化学稳

定性、很小的摩擦系数、良好的生物相容性和红外透射性,被广泛用于人造器官的表面改性、红外探测器

收稿日期: 2011-03-28; 收到修改稿日期: 2011-05-05

基金项目: 中国科学院“百人计划”资助课题。

作者简介: 罗乐(1963—),男,博士,副教授,主要从事激光技术及其应用等方面的研究。E-mail: luolehfu@sohu.com

件和红外光学元件的保护膜与增透膜以及摩擦学领域等<sup>[1-5]</sup>。脉冲激光沉积法(PLD)是用脉冲激光照射靶材产生等离子体羽辉,当等离子体羽辉中的各种离子撞击到衬底表面时在衬底表面沉积成膜。脉冲激光沉积法具有许多独特的优点,被广泛用于各种微结构与功能的类金刚石薄膜的制备与研究<sup>[6-12]</sup>。在脉冲激光沉积法制备类金刚石薄膜的过程中,沉积腔中气体的种类和压强都对薄膜的微结构与组成、 $sp^3$ 键的含量、薄膜的表面形貌和红外光学特性产生影响。在沉积腔中充入氢气可以提高薄膜中 $sp^3$ 键的含量、改变薄膜的特性<sup>[13]</sup>。和真空相比,在氮气中用脉冲激光沉积法制备类金刚石薄膜的过程虽然变得更加复杂,但却可以改变薄膜的微结构与功能。因此开展在氮气环境中脉冲激光沉积法制备类金刚石薄膜的研究具有重要意义。

## 2 实验与方法

实验采用 PLD-301 型脉冲激光沉积装置(日本)在 Si(100) 晶片上沉积类金刚石薄膜。沉积之前先对 Si 衬底进行 HF 酸超声清洗(HF 和  $H_2O$  的体积比为 1...10) 1min, 丙酮超声清洗 5 min, 去离子水超声清洗 2 min, 再用  $N_2$  气吹干。沉积时采用质量分数为 99.99% 的石墨圆片(直径 20 mm、厚 2 mm)做靶, 石墨靶和衬底之间的距离取 25.0 mm, 衬底温度保持室温, 沉积时间控制在 40 min, 选择波长  $\lambda = 248$  nm 的 KrF 准分子激光照射石墨靶, 激光的输出频率 5 Hz, 输出脉冲能量 150 mJ。在沉积过程中保持上述实验参数不变, 先把沉积腔抽真空至  $10^{-5}$  Pa, 再向沉积腔中充入氮气, 分别在  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 的氮气环境中沉积类金刚石薄膜。采用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo-VG Scientific Company, 美国)和 LABRAM-HR 型拉曼光谱仪(J. Y. Company, 法国)检测薄膜的微结构与组成。采用原

子力显微镜(AFM)(NanoScope IIIa 型原子力显微镜, 美国。OM CL-TR800PSA-1 型探针, 日本)检测薄膜的表面形貌和粗糙度, 扫描范围分别为  $1 \mu m \times 1 \mu m$ 、 $2 \mu m \times 2 \mu m$  和  $4 \mu m \times 4 \mu m$ 。采用 Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(Thermo Scientific Instrument Company, 美国)对 Si 衬底和类金刚石薄膜的红外透射光谱进行检测分析。

## 3 实验结果

X 射线光电子能谱(XPS)是常用的薄膜检测分析技术, 不仅能测定薄膜表面的组成元素, 而且能确定其所处的化学状态。在类金刚石薄膜的 XPS 中, 把 C1s 电子能谱分解成 284.4 eV 附近的  $sp^2$  峰和 285.2 eV 附近的  $sp^3$  峰, 则可以计算出薄膜中  $sp^3$  键和  $sp^2$  键的含量<sup>[14,15]</sup>。用 X 射线光电子能谱仪对  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 氮气环境中脉冲激光沉积的类金刚石薄膜进行检测的结果如图 1、图 2 和表 1 所示。对 XPS 的全谱图数据进行分析可知: 在  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 氮气环境中沉积出的类金刚石薄膜都在 284.5 eV 附近出现一个非常强的 C1s 峰; 在 532 eV 附近出现一个小的 O1s 峰; 在 399 eV 附近出现一个非常微弱的 N1s 峰。在  $10^{-1}$  Pa 氮气环境中沉积出的类金刚石薄膜在 1071 eV 附近还出现一个弱的 Na1s 峰。XPS 全谱图数据分析结果表明 3 种薄膜的组成元素基本相同, 绝大多数是碳元素, 含有少量氧元素和微量氮元素。 $10^{-1}$  Pa 的薄膜中还含有微量的钠元素。从图 2 和表 1 中可以看出, 随着沉积腔中的氮气压强从  $10^{-3}$  Pa 增加到  $10^{-1}$  Pa, 薄膜中  $sp^3$  键含量增加, C-O 和 C=O 含量分别减少。导致这一现象的原因是: 在脉冲激光沉积类金刚石薄膜的过程中, 激光从石墨靶中溅射出的高能碳离子在向衬底传输的过程中和沉积腔中的氮气分子发生激烈的碰撞, 使一些氮气分子分解

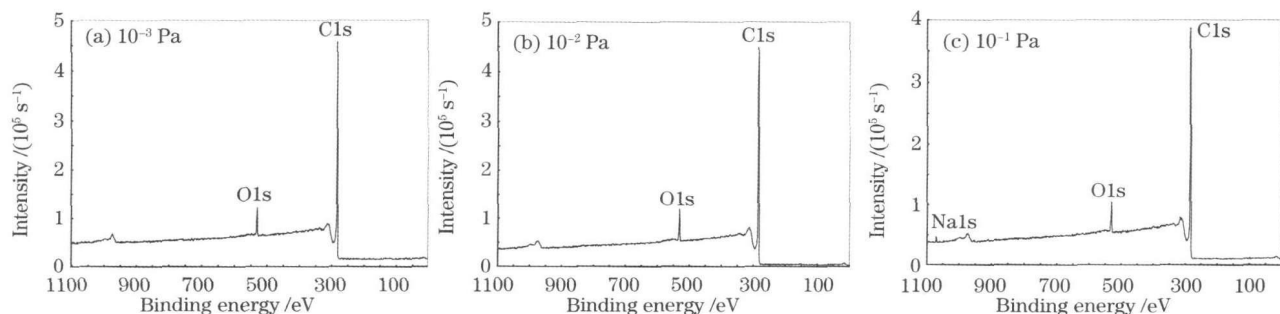


图 1 脉冲激光沉积类金刚石薄膜的 XPS 全谱图

Fig. 1 XPS spectra of DLC films deposited by pulsed laser

成氮原子并和各种碳离子一起沉积成膜。沉积腔中的氮气分子越多,则在薄膜中掺杂的氮原子也越多。薄膜中的氮原子可以和碳原子形成 C-N、C=N 或 C≡N 键。并且掺杂一定量的氮原子可以对  $sp^3$  杂

化的碳原子起到稳定的作用,有利于  $sp^3$  键的形成。同时,沉积腔中存在一定量的氮气分子可以阻止沉积腔中残留的氧气和碳发生反应生成氧化碳。

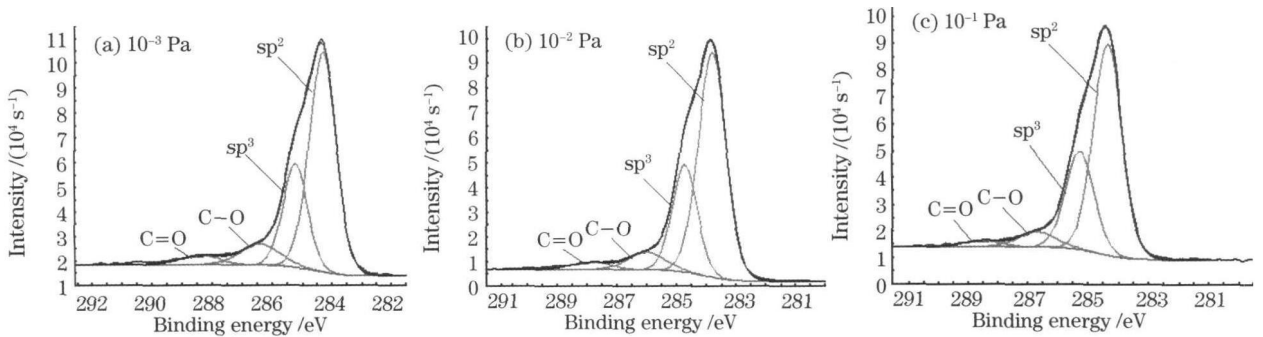


图 2 类金刚石薄膜的 C1s 电子能谱分解图

Fig. 2 Decomposition of C1s binding energy spectra of DLC films

表 1 不同氮气压强下脉冲激光沉积类金刚石薄膜的 C1s 电子能谱计算结果

Table 1 Decomposition result of C1s binding energy spectra of the diamond-like carbon films deposited by pulsed laser at different nitrogen pressures

Nitrogen pressure / Pa	$10^{-3}$		$10^{-2}$		$10^{-1}$	
	Peak binding energy	Atomic fraction / %	Peak binding energy	Atomic fraction / %	Peak binding energy	Atomic fraction / %
$sp^2$	284.32	56.81	284.3	58.83	284.34	57.73
$sp^3$	285.23	24.38	285.22	25.21	285.25	26.99
C-O	286.41	8.15	286.5	6.18	286.67	5.58
C=O	288.39	3.51	288.35	2.67	288.48	2.08

拉曼光谱是无损检测类金刚石薄膜微结构最常用的方法之一,用 LABRAM-HR 型拉曼光谱仪对  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 氮气环境中脉冲激光沉积出的类金刚石薄膜进行检测的结果如图 3 和表 2 所示。从图 3 可以看出,不同氮气压强下脉冲激光沉积出的薄膜样品的拉曼光谱都在  $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  之间呈现出一个宽峰结构,是典型的类金刚石拉曼谱。把  $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  之间的拉曼光谱的宽峰分解成 D 峰和 G 峰,如图 3 所示。D 峰和 G 峰的中心位置、半峰全宽和相对强度比  $I_D/I_G$  可以给出薄膜微结构的信息。从表 2 可以看出,当沉积腔中的氮

气压强从  $10^{-3}$  Pa 增加到  $10^{-1}$  Pa 时,拉曼光谱分解出的 D 峰和 G 峰的中心位置同时向低频方向移动,表明类金刚石薄膜中  $sp^3$  键的含量增加,和 XPS 的检测结果一致。与此同时,相对强度比  $I_D/I_G$  从 1.301 减少到 1.251,表明薄膜中石墨晶粒的尺寸变小<sup>[16-18]</sup>。导致这一现象的原因是,在脉冲激光沉积类金刚石薄膜的过程中,高能碳离子和氮气分子发生剧烈的碰撞可以使薄膜中掺杂微量的氮原子,沉积腔中的氮气分子越多,则薄膜中掺杂的氮原子也越多。薄膜中掺杂的氮原子可以阻止非晶态的  $sp^2$  键向石墨相转化。

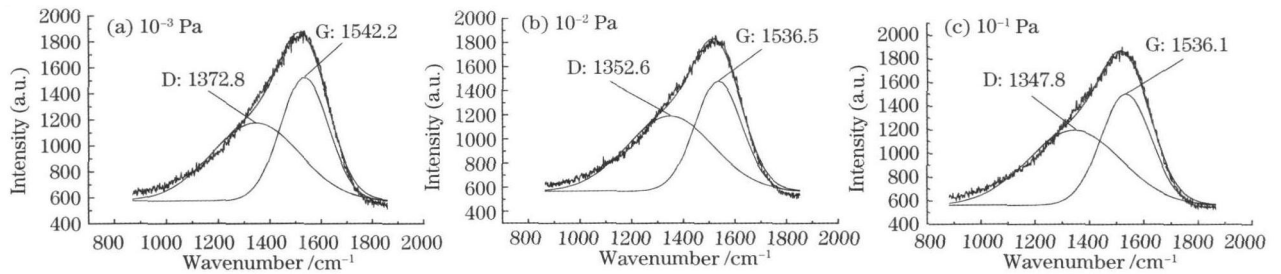


图 3 类金刚石薄膜的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of DLC films

表 2 不同氮气压强下脉冲激光沉积类金刚石薄膜的拉曼光谱分析结果

Table 2 Raman spectra analysis of the DLC films deposited by pulsed laser at different nitrogen pressures

Nitrogen pressure / Pa	D center / $\text{cm}^{-1}$	G center / $\text{cm}^{-1}$	D width / $\text{cm}^{-1}$	G width / $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$
$10^{-3}$	1372.8	1542.2	322.91	181.70	1.301
$10^{-2}$	1352.6	1536.5	327.06	178.03	1.283
$10^{-1}$	1347.8	1536.1	335.33	181.53	1.251

原子力显微镜是无损检测分析各种薄膜表面形貌和粗糙度最常用的方法之一,用 NanoScope IIIa 型原子力显微镜对  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 氮气环境中脉冲激光沉积出的类金刚石薄膜进行检测的结果如图 4 和表 3 所示。图 4 是薄膜样品的原子力显微镜三维图像,扫描范围分别为  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  和  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 。表 3 是原子力显微镜检测的分析数据,扫描范围分别为  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  和  $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ 。从图 4 可以看出,随着沉积腔中氮气压强的增加,脉冲激光沉积类金刚石薄膜表面的大颗粒数量增多、横向尺寸增大。从表 3 可以看出,扫描范围为  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  和  $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$

时,随着沉积腔中氮气压强的增加,类金刚石薄膜表面的平均粗糙度  $R_a$  和均方根粗糙度  $R_q$  都变大。原子力显微镜的检测结果表明,随着沉积腔中氮气压强的增加,脉冲激光沉积出的类金刚石薄膜表面的粗糙度增大。导致这一现象的原因是:一方面由于氮原子核外层有 5 个电子,它取代六边环中的碳原子,将产生 1 个额外的悬挂键缺陷,从而增加薄膜的缺陷浓度。另一方面,在真空腔中引入氮气后则在衬底表面附近必然存在一些氮气分子。在薄膜的沉积过程中,这些氮气分子可能嵌入薄膜的表面及内部,导致薄膜表面形成许多空穴,从而导致类金刚石薄膜表面的粗糙度增大。

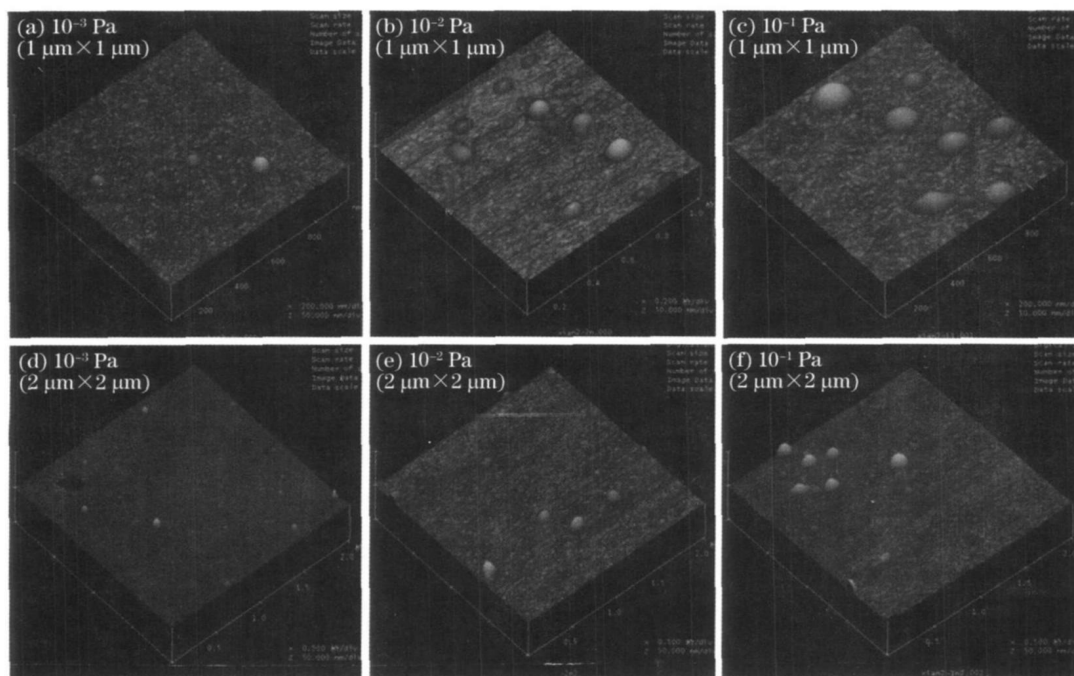


图 4 类金刚石薄膜的原子力显微镜图像

Fig. 4 AFM image of DLC films

表 3 不同氮气压强下脉冲激光沉积类金刚石薄膜的原子力显微镜检测数据

Table 3 AFM result of the diamond-like carbon films deposited by pulsed laser at different nitrogen pressures

Scan range	$1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$			$2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$			$4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$		
	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
Roughness average $R_a/\text{nm}$	0.285	0.515	1.321	0.243	0.361	0.515	0.322	0.578	0.787
Root mean square $R_q/\text{nm}$	0.732	1.163	2.420	0.473	0.979	1.207	1.034	1.815	2.113
Z range / nm	14.056	12.869	21.020	12.273	17.034	15.824	44.803	37.923	35.708

采用 Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪对  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 氮气压强下脉冲激光沉积的类金刚石薄膜以及硅衬底的红外光透射谱进行检测分析的结果如图 5 和表 4 所示。从图 5 和表 4 可以看出: 在  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 氮气压强下脉冲激光沉积在硅衬底上的类金刚石薄膜都对特定范围的红外光具有增透作用。  $10^{-3}$  Pa 的类金刚石薄膜对红外光的增透作用最强, 对红外光谱的增透范围最宽。  $10^{-1}$  Pa 的类金刚石薄膜对红外光的增透作用最弱, 对红外光谱的增透范围最窄。从薄膜增透的原理来看, 单层膜的理想增透条件是: 1) 薄膜的光学厚度是入射光波长的  $1/4$ , 即:  $n_F d = \lambda/4$  ( $n_F$  是薄膜的折射率,  $d$  是薄膜的厚度); 2) 薄膜的折射率等于空气折射率  $n_0$  和衬底折射率  $n_s$  乘积的平方根, 即:  $n_F = \sqrt{n_0 n_s}$ 。硅衬底的折射率  $n_s = 3.5$ , 空气的折射率  $n_0 = 1$ , 则有  $\sqrt{n_0 n_s} = 1.87$ 。由于类金刚石薄膜的折射率一般在  $1.9 \sim 2.3$  之间, 因此沉积在硅衬底上的类金刚石薄膜对红外光都具有减少反射光的作用。但是由于类金刚石薄膜本身对不同波长的红外光具有选择性的吸收作用, 当薄膜减少的反射光强度小

于薄膜本身的吸收光强度时, 则薄膜就没有增透作用。所以  $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  Pa 氮气压强下脉冲激光沉积的类金刚石薄膜只对特定范围的红外光具有增透作用, 并且增透范围也不相同。由于氮气压强的增加导致类金刚石薄膜中  $sp^3$  键的含量增大, 从而导致薄膜的折射率增大 ( $n_{10^{-1}} > n_{10^{-2}} > n_{10^{-3}}$ ), 于是有  $n_{10^{-1}} - \sqrt{n_0 n_s} > n_{10^{-2}} - \sqrt{n_0 n_s} > n_{10^{-3}} - \sqrt{n_0 n_s}$ , 所以随着沉积腔中氮气压强的增加, 脉冲激光沉积出的类金刚石薄膜对红外光的增透作用减弱, 对红外光谱的增透范围变窄。

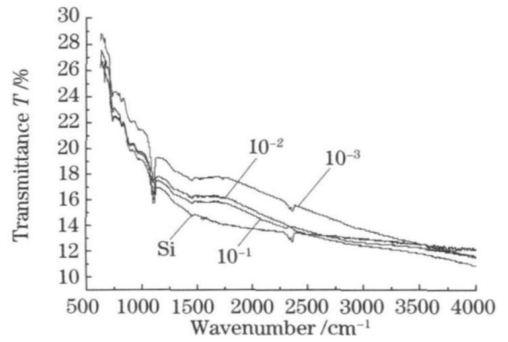


图 5 类金刚石薄膜和 Si 衬底的红外光透射谱  
Fig.5 FTIR spectra of DLC films and Si substrate

表 4 不同氮气压下脉冲激光沉积类金刚石薄膜的红外光透射谱的分析结果

Table 4 FTIR spectra analysis of the diamond-like carbon films deposited by laser at different nitrogen pressures

Nitrogen pressure / Pa	Range of the infrared antireflection / $\mu\text{m}$	Center of the infrared antireflection / $\mu\text{m}$	Maximum of the infrared antireflection / %
$10^{-3}$	2.786~ 16.667	5.649	3.6
$10^{-2}$	3.802~ 12.195	5.747	2.1
$10^{-1}$	4.115~ 12.150	5.882	1.6

## 4 结 论

用 K<sub>r</sub>F 准分子脉冲激光沉积类金刚石薄膜的实验中, 沉积腔内的氮气压强对薄膜的微结构、表面形貌和红外光学特性存在一定的影响。在其他实验参数保持不变的条件下, 沉积腔中充入的氮气压强从  $10^{-3}$  Pa 增加到  $10^{-1}$  Pa, 导致类金刚石薄膜中  $sp^3$  键的含量增加, C-O 和 C=O 的含量减少; 薄膜中石墨晶粒的尺寸减小; 薄膜表面的粗糙度显著增大。与此同时, 沉积腔中氮气压强的增加还导致类金刚石薄膜对红外光的增透作用减弱, 增透范围变窄。

## 参 考 文 献

1 J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2002, **37**(4/6): 129~ 281  
2 Akira Mochizuki, Tatsuhisa Ogawa, Keishi Okamoto *et al.*. Blood compatibility of gas plasma-treated diamond-like carbon

surface-Effect of physicochemical properties of DLC surface on blood compatibility [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2011, **31**(3): 567~ 573  
3 N. Ali, Y. Kousar, T. I. Okpalugo *et al.*. Human microvascular endothelial cell seeding on Cr-DLC thin films for mechanical heart valve applications[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(1): 59~ 65  
4 T. M. Manhabosco, I. L. M ller. Tribocorrosion of diamond-like carbon deposited on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V [J]. *Tribol. Lett.*, 2009, **33**(3): 193~ 197  
5 Zhou Yi, Wang Aiyong. Determination of optical constants and thickness of diamond-like carbon films by a multiple sample method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2467~ 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): 2467~ 2472  
6 Roger Jagdish Narayan. Pulsed laser deposition of functionally gradient diamond like carbon-metal nanocomposites [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, **14**(8): 1319~ 1330  
7 Seong-Shan Yap, He-Kwang Yow, Teck Yong Tou. Amorphous carbon-silicon heterojunctions by pulsed Nd ... YAG laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(18): 5569~ 5572  
8 E. Cappelli, C. Scilletta, G. Mattei *et al.*. Critical role of laser wavelength on carbon films grown by PLD of graphite [J]. *Appl.*

- Phys. A*, 2008, **93**(3): 751~ 758
- 9 Jaanus Eskusson, Raivo Jaaniso, Enn Lust. Synthesis of DLC films by PLD from liquid target and dependence of film properties on the synthesis conditions[J]. *Appl. Phys. A*, 2008, **93**(3): 745~ 749
- 10 A. T. T. Koh, J. Hsieh, Daniel H. C. Chua. Structural characterization of dual-metal containing diamond-like carbon nanocomposite films by pulsed laser deposition[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, **19**(5-6): 637~ 642
- 11 Lin Xiaodong, Hu Juguang, Liu Yi *et al.*. Time resolved spectral characteristics of carbon emission for diamond-like film prepared by pulsed laser deposition[J]. *Chinese J. Laser*, 2010, **37**(3): 815~ 818  
林晓东, 胡居广, 刘毅等. 脉冲激光沉积类金刚石膜时碳发射谱的时间分辨特性[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 815~ 818
- 12 Chen Jiangbo, Wang Li, Su Xueqiong *et al.*. Affect of ZnO thin film of pulsed laser deposition by substrate temperature [J]. *Chinese J. Laser*, 2009, **36**(6): 1539~ 1544  
陈江博, 王丽, 苏雪琼等. 基片温度对脉冲激光沉积 ZnO 薄膜性质的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1539~ 1544
- 13 T. Yoshitake, T. Nishiyama. Growth of DLC thin films in hydrogen atmosphere by pulsed laser ablation of a PMMA target [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, **19**(6): 489~ 490
- 14 P. M. del, M. Tabbal, M. Chaker *et al.*. Direct evaluation of the  $sp^3$  content in diamond like carbon films by XPS[J]. *Applied Surface Science*, 1998, **136**(1-2): 105~ 110
- 15 J. M. Lackner, C. Stotter, W. Waldhauser *et al.*. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon coatings for industrial tribological applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **174-175**: 402~ 407
- 16 S. Praver, K. W. Nugent, Y. Lifshitz *et al.*. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of  $sp^2$  ...  $sp^3$  composition [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, **5**(3-5): 433~ 438
- 17 Gert Irmner, Annett Dörner-Reisel. Micro-Raman studies on DLC coatings[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, **7**(8): 694~ 705
- 18 M. A. Tamor, W. C. Vassell. Raman "fingerprint" of amorphous carbon films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(6): 3823~ 3830