

紫外光辐照下钛硅共掺杂类金刚石薄膜微结构的演化

姜金龙^{1,2}, 王 琼¹, 黄 浩¹, 张 霞¹, 王玉宝¹, 耿庆芬²

(1. 兰州理工大学 应用物理系, 兰州 730050; 2. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 采用中频磁控溅射 Ti80Si20 合金靶在单晶硅表面制备了钛硅共掺杂的类金刚石薄膜。利用紫外-可见光多波长 Raman 光谱表征薄膜微结构, 并结合 FTIR 光谱研究了紫外光辐照对类金刚石薄膜微结构的影响, 进一步讨论了紫外光辐照下薄膜微结构的演化机理。结果表明: 非晶结构的类金刚石薄膜出现反式聚乙炔和聚对苯乙炔类聚合物结构以及 sp 杂化的线型卡宾碳结构。紫外光辐照诱导薄膜微结构弛豫和重构, 薄膜 Si-O 和 C-O 键含量增加, C=C 和 C-H 键含量减少; 同时薄膜 sp² 团簇尺寸减小而无序度增大。

关 键 词: 类金刚石薄膜; 紫外光辐照; 拉曼光谱; 红外光谱; 结构演化

中图分类号: TB303; O484 文献标识码: A

Microstructure Evolution Induced by Ultraviolet Light Irradiation in Ti-Si Codoped Diamond-like Carbon films

JIANG Jin-Long^{1,2}, WANG Qiong¹, HUANG Hao¹, ZHANG Xia¹, WANG Yu-Bao¹, GENG Qing-Fen²

(1. Department of Applied Physics, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Titanium/silicon co-doped diamond-like carbon films were deposited on Si substrate by middle frequency magnetron sputtering using Ti80Si20 composite as target. The microstructure of the deposited films was characterized by ultraviolet and visible multi-wavelength Raman spectroscopy. The influence of ultraviolet light irradiation on microstructure of the films was investigated by a combination of Raman and FTIR spectroscopy. The mechanism of microstructural evolution of the films induced by ultraviolet light irradiation was discussed. The results show that the film dominated by amorphous structure displays inclusions of trans-polyacetylene, p-phenylene vinylene and sp hybridized carbene carbon chains. Ultraviolet light irradiation induces the relaxation and reconstruction of microstructure in the films, which leads to the increase of Si-O and C-O bonding, and the decrease of C=C and C-H bonding. Meanwhile, the size of sp² clusters in the films decreases and the degree of disorder of sp² clusters increases.

Key words: diamond-like carbon film; ultraviolet light irradiation; Raman spectra; FTIR spectra; microstructural evolution

类金刚石薄膜是包含 sp²、sp³ 杂化碳原子和 H 原子的一类非晶结构亚稳相碳材料, 它具有较高硬度、低摩擦系数、良好的耐磨性能以及高化学惰性, 在刀具和机械零件表面作为涂层材料被广泛应用^[1-2]。

类金刚石薄膜的化学结构, 如 sp² 和 sp³ 碳原子比率、氢原子含量以及键合方式、sp² 团簇尺寸和无序度等, 直接影响薄膜的物理化学特性。在真空和惰性气氛环境下, 含氢类金刚石(a-C:H) 薄膜表现出

收稿日期: 2013-12-04; 收到修改稿日期: 2014-01-25

基金项目: 国家自然科学基金(51105186); 兰州理工大学优秀青年基金(1010ZCX010)

National Natural Science Foundation of China(51105186); Excellent Young Teachers Program of Lanzhou University of Technology (1010ZCX010)

作者简介: 姜金龙(1977-), 男, 博士, 副教授. E-mail: golden_dragon@126.com

优异的摩擦学性能,摩擦系数可以达到小于0.01超低值^[3-4],有望作为下一代空间固体润滑材料应用于航空航天领域^[5]。然而,作为空间固体润滑材料,含氢类金刚石(a-C:H)薄膜必须经受高低温、原子氧和紫外辐照等苛刻环境的考验,这要求它具有高稳定性和可靠性。迄今为止,仅有少量报道了紫外光辐照对类金刚石碳、碳氮薄膜的影响^[6-8]。因此,研究类金刚石薄膜在紫外光辐照环境下的结构稳定性对于其工程应用尤为重要。

本课题组前期研究工作发现钛硅共掺杂类金刚石薄膜在大气环境下表现出超低的摩擦系数和优异的耐磨性能^[9-10]。为了进一步研究其在紫外光辐照下结构的稳定性,本工作采用中频磁控溅射技术制备了钛硅共掺杂的含氢类金刚石薄膜,利用 Raman 和 FTIR 光谱研究了紫外光辐照对钛硅共掺杂类金刚石薄膜微结构的影响,讨论了薄膜微结构的演化机理。

1 实验方法

采用中频磁控溅射技术,以 Ti80Si20 合金作为靶材,以高纯 Ar 气为溅射气体,高纯 CH₄ 气为碳源,在单晶 Si 片表面沉积钛硅共掺杂类金刚石薄膜。沉积前,先用无水乙醇和丙酮超声清洗 Si 片去除表面油污,再用 Ar 气辉光放电产生的 Ar 离子清洗活化基体 10 min。沉积室背底真空度为 3.0×10^{-3} Pa, Ar 和 CH₄ 流量分别为 120 sccm 和 40 sccm,中频电源频率为 20 kHz,功率为 1050 W,脉冲偏压为 -100 V,占空比为 80%,靶基距为 10 cm。沉积过程样品固定,沉积时间 1 h,基底不加热。

将制备的类金刚石薄膜在宏展 Q8/UV3 紫外光加速耐候试验箱中进行辐照试验。紫外灯辐照功率为 160 W,辐照时间分别为 6 h 和 12 h,辐照时环境温度约为 50~75 °C。采用 JEM 2010 型高分辨透射电镜(HRTEM)表征薄膜结构,加速电压为 200 kV,分辨率为 0.19 nm。利用 Jobin Yvon HR 800 型显微 Raman 光谱仪表征薄膜微结构,激发波长分别为 325、488、532 和 633 nm,光斑直径约为 1 μm。利用 Nicolet IS10 傅立叶变换红外光谱仪检测薄膜红外光谱,扫描范围 500~4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 沉积薄膜的 Raman 分析

Raman 光谱的位置、强度、形状和半峰宽等可以反映碳材料化学和结构信息,对 Raman 光谱进行

拟合能够获得上述参数。通常,对碳基薄膜 Raman 光谱分析有两种拟合方式:全高斯拟合 G 和 D 峰; Breit-wigner-Fano 线型拟合 G 峰和洛伦兹拟合 D 峰。考虑到含氢类金刚石薄膜光致发光背景对耦合系数的影响,采用 Origin 软件对 Raman 光谱进行全高斯峰形拟合。图 1 为从紫外到可见光区不同波长下薄膜的 Raman 光谱图。和单一波长相比,多波长 Raman 光谱可以获得更为全面和可靠的结构信息。一般认为,类金刚石薄膜可见光 Raman 光谱由位于约 1360 cm⁻¹ 的 D 峰和 1560 cm⁻¹ 的 G 峰组成^[11]。然而,从图 1 不同激发波长的 Raman 光谱可以看出,在 1060 和 1200 cm⁻¹ 附近存在明显的振动。为了得到满意的拟合结果,本研究中 Raman 光谱在 900~2000 cm⁻¹ 区间被分解为 5 个子峰,分别被标记为 T (T₁)、P、D、T₂ 和 G 峰。

Raman 光谱中 G 峰和 D 峰都是由 sp² C=C 键振动引起的,其中 G 峰源于芳香环或链上的 sp² C=C 键的伸缩振动,而 D 峰归因于所有环上 sp² 碳原子的呼吸振动。在波长为 325 nm 紫外 Raman 光谱中位于约 1030 cm⁻¹ 处弱的 T 峰是由 sp³ C-C 键振动引起的^[12]。由于 T 峰仅能被较高能量的紫外光激发,因此 488~633 nm 可见光 Raman 光谱位于 1060 cm⁻¹ 的 T₁ 峰应该来源 sp² C=C 键的振动。最近, Rybachuk 等^[13]将 T₁ 峰和位于约 1480 的 T₂ 峰归于 a-C:H 膜中的反式聚乙炔(transpolyacetylene)碎片在 A_g 区域中心振动。Ferrari 等^[14]认为虽然薄膜中聚乙炔残片较少,但其对可见光具有非常大的散射截面。然而,王成兵等^[15]也将 T₁ 和 T₂ 峰归于类石墨 a-C:H 薄膜中的纳米洋葱或类富勒烯结构。为了证实薄膜存在类富勒烯结构,对薄膜进行了 HRTEM 表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,薄膜中不存在纳米晶或弯曲的石墨面。另外,根据文献[13,16],位于 1200 cm⁻¹ 附近的 P 峰被归属于聚对苯乙炔(p-phenylene vinylene, PPV)环上 CC-H 的弯曲振动模式。

图 3 给出了不同激发波长下薄膜 Raman 光谱中 G、D、T₂ 和 P 各个子峰位置随入射波长(光子能量)的变化。从图 3(a) 可以看出,和文献[17]报道结果一致,多波长 Raman 光谱 G 峰的位置随入射波长增加线性减小。图 3(b)中其它的振动峰的位置均随激发波长的增加向低波数移动,这一结果遵守声子限制效应。从薄膜生长条件和机理角度考虑,本实验薄膜沉积过程是以 CH₄ 气体为碳源,CH₄ 气体在等离子体中被离化分解成各种中性基团(CH、CH₂、CH₃)和离子基团子基团(CH₄⁺、CH₃⁺、C₂H₅⁺和 H⁺),

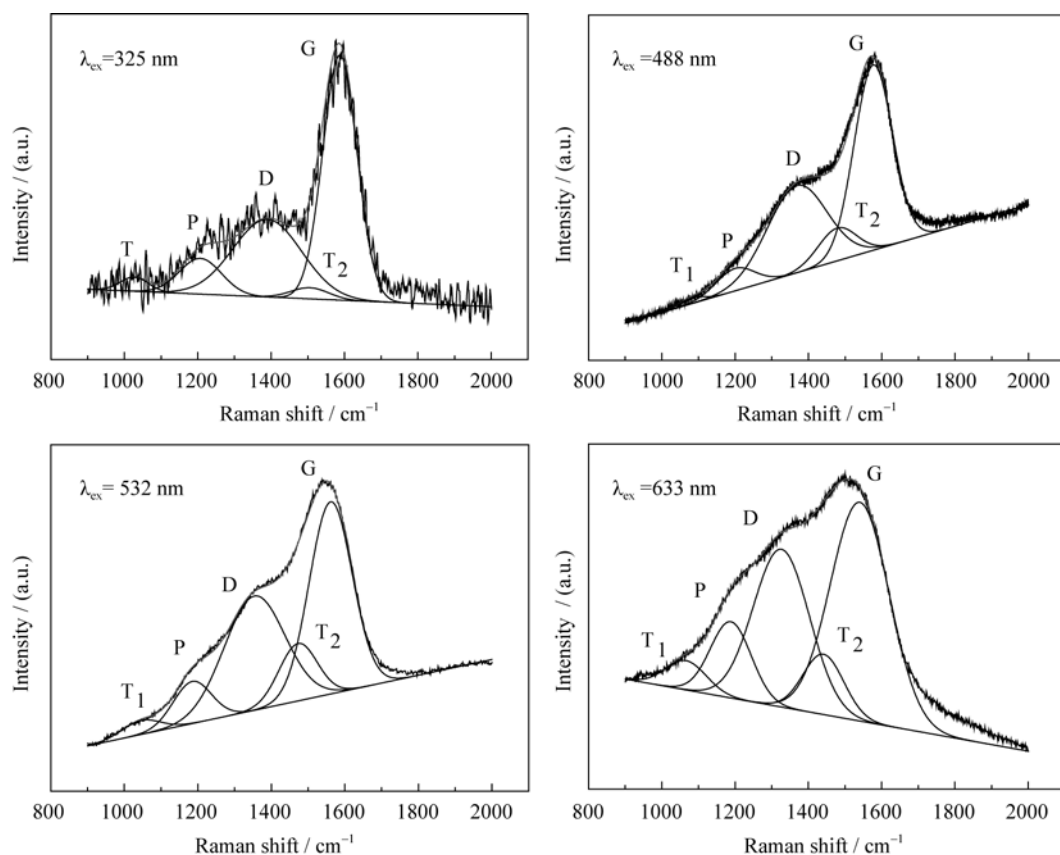


图 1 不同激发波长下薄膜的 Raman 光谱

Fig. 1 Raman spectra of the film at different excitation wavelengths

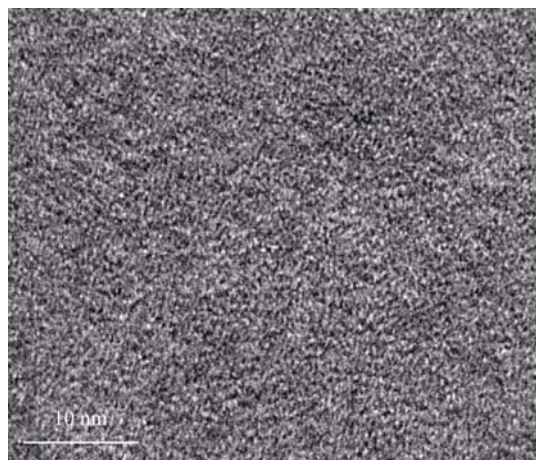


图 2 薄膜的 HRTEM 照片

Fig. 2 HRTEM image of the film

这些含碳基团容易在生长过程中扩散聚集而在非晶碳基体中形成反式聚乙炔和聚对苯乙炔等类聚合物分子。潘金平等^[18]在 B 掺杂的纳米金刚石薄膜中也发现反式聚乙炔结构, 并认为反式聚乙炔与 H 原子的扩散和解吸附有关, 随退火温度的变化而变化。

图 4 为激发波长 532 nm 可见光 Raman 光谱在低波数区间的共振峰。虽然含氢薄膜的 Raman 光谱受较强的光致发光背景的影响, 但是从图 4 仍然可以清楚看出, 从低波数起依次在 450、520、690

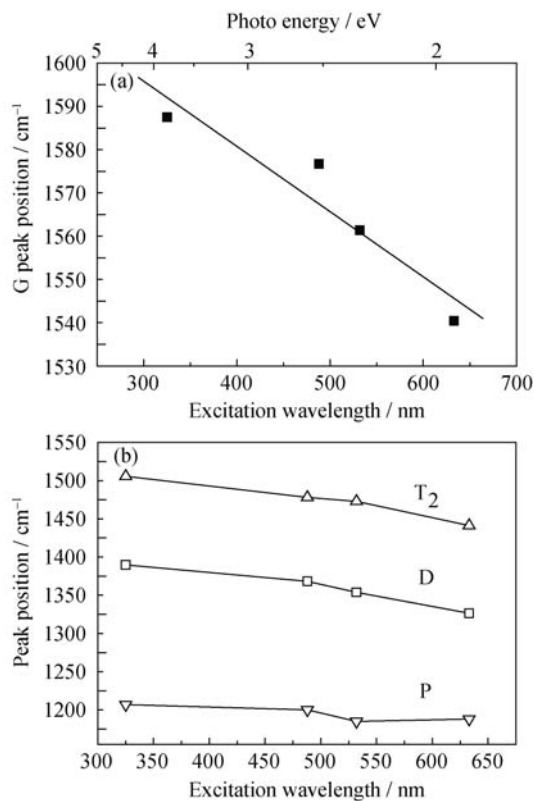


图 3 薄膜 Raman 光谱拟合峰的位置随激光波长的变化

Fig. 3 Fitting Raman peak position of the film as a function of excitation wavelength

(a) G peak; (b) T₂, D and P peaks

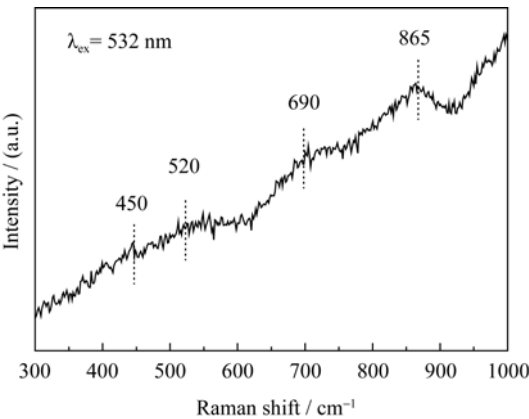


图 4 薄膜在低波数区间的 Raman 光谱
Fig. 4 Raman spectrum of the film in the low wavenumber range

和 865 cm^{-1} 附近存在 4 个弱峰. Casari 等^[19]通过实验和模拟证实 450 cm^{-1} 处的峰来源于类聚炔(卡宾)结构 (polyyne-like) sp 杂化 $(-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$ 键的弯曲振动. Arenal^[20]和 Kataria^[21]等在 a-C:H 薄膜的 Raman 光谱中也观察到了位于 690 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 的振动峰. 研究表明, 这两个振峰源于纳米石墨有缺陷的 sp^2 芳香环, 对于一阶 Raman 散射是非活性的, 由于 sp^2 团簇尺寸减小导致声子选择规则破坏而具有了 Raman 活性. 因此, 这两个峰的出现也被看作是薄膜中存在大量芳香环的依据. 此外, 位于 520 cm^{-1} 吸收峰来源于 Si 基底.

2.2 辐照薄膜的 Raman 分析

图 5 所示为紫外光辐照 6 h 和 12 h 后薄膜的可见光 Raman 光谱. 表 1 给出了辐照前后 Raman 光谱拟合后子峰的参数, 例如 G 峰的位置、半高宽度 [FWHM(G)]、D 峰和 G 峰的强度比 $[I(\text{D})/I(\text{G})]$ 等数据. 可以看出, G 峰位置向低波数方向移动, 这表明紫外光辐照后薄膜 sp^3 含量增加^[22]. Ferrari 和 Robertson 认为 $I(\text{D})/I(\text{G}) = C'(\lambda) L_a^2$, 即 D 峰和 G 峰强度比反映了石墨团簇尺寸大小^[23]. 由此可以推断, 紫外光辐照 6 h 后, 薄膜非晶碳 sp^2 团簇大小几乎没有变化; 而辐照 12 h 后, 薄膜非晶碳 sp^2 团簇减小. 由于 G 峰位置随激发波长增加线性变化, 因此定义 G 峰漂移率

$$\text{Disp(G)} = \frac{\text{G位置}(325) - \text{G位置}(532)}{523 - 325} (\text{cm}^{-1}/\text{nm})$$

FWHM(G) 反映了键长和键角扭曲的结构无序度, 而 Disp(G) 反映了 sp^2 团簇的尺寸和形状分布的拓扑无序度. 显然, 随着紫外光辐照时间增加, 薄膜结构无序度持续增加; 辐照 6 h, 拓扑无序度不再变化. 另外, 可以看出, 在紫外光辐照后 T_1 、 T_2 和 P 峰位置向高波数方向移动, 这可能是由于薄膜中反式聚乙炔和聚对苯乙炔结构在紫外光作用下 C=C、C-C 键断裂, 或者和薄膜中的活性原子、基团以及空气中氧原子发生化学反应引起的. 研究表明, 随着聚乙炔结构链长减小, Raman 光谱峰向高波数方向移动^[24].

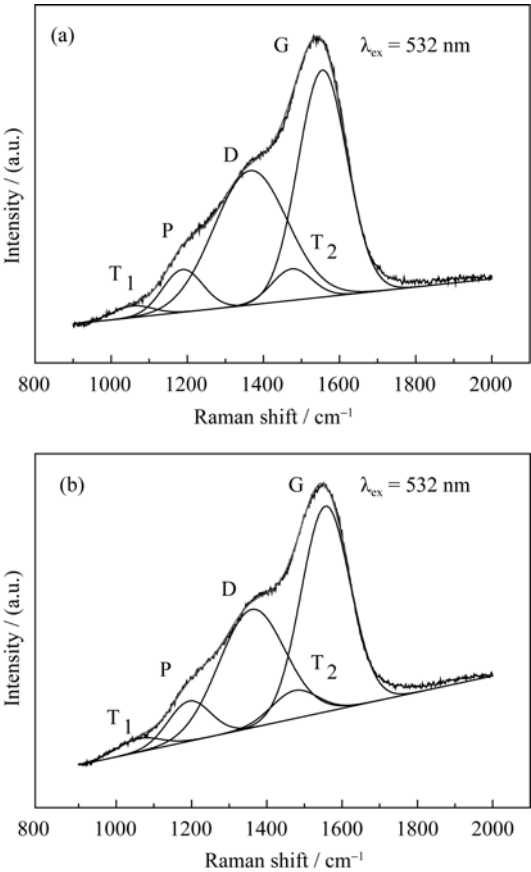


图 5 紫外光辐照(a) 6 h 和(b) 12 h 后薄膜 Raman 光谱
Fig. 5 Raman spectra of the film after ultraviolet light irradiation for (a) 6 h and (b) 12 h

表 1 紫外光辐照前后薄膜 Raman 光谱拟合结果

Table 1 Fitting results of Raman spectra of the film before and after ultraviolet light irradiation							
Radiation time/h	G /cm ⁻¹	T ₁ /cm ⁻¹	T ₂ /cm ⁻¹	P /cm ⁻¹	I(D)/I(G)	FWHM(G)/cm ⁻¹	Disp(G)/(cm ⁻¹ ·nm ⁻¹)
0	1561.4	1045.9	1472.0	1184.7	0.84	137.5	0.59
6	1555.3	1056.5	1474.8	1187.7	0.88	151.7	0.72
12	1555.0	1059.3	1474.0	1193.7	0.77	153.0	0.72

2.3 薄膜的 FTIR 分析

图6给出了紫外光辐照前后薄膜 FTIR 光谱, 可以看出, 紫外光辐照 6 h 后薄膜 FTIR 光谱吸收峰有显著变化; 而继续辐照至 12 h, 则未发现明显变化。图 6(a) 中位于 810 和 1100 cm^{-1} 吸收峰来源于 Si-O-Si 和 Si-O-C 中 Si-O 键振动, 而位于约 1263 cm^{-1} 位置的吸收峰归属于 C-O 键振动^[25]。根据文献[26], 位于高波数约 1445 cm^{-1} 位置的吸收峰来源于 C-H 键弯曲振动, 而位于 1500~1600 cm^{-1} 和 1620~1680 cm^{-1} 宽的吸收峰则分别归属于芳香环和烯烃链上的 C=C 双键振动。可以看出, 在紫外光辐照作用下, Si-O 和 C-O-C 振动吸收峰增强, 与此同时 C-H 和 C=C 振动吸收峰减弱。这表明紫外光辐照可能使类金刚石薄膜中 Si-C、C≡C、C=C、C-C 和 C-H 键断裂, 然后和表面扩散的氧原子在光诱导作用下发生反应形成 Si-O 和 C-O 键, 同时产生的 H_2 、 CO_2 和 CH_4 等气体分子从薄膜中逸出。因此, 薄膜中 C=C 和 C-H 键吸收峰减弱, 而 Si-O 和 C-O 吸收峰增强。

图 6(b) 给出了 FTIR 光谱上位于 2700~3400 cm^{-1} 区间 C-H 吸收峰的放大图。其中, 位于 2700~2995 cm^{-1} 的吸收峰来源于 $\text{sp}^3\text{C-H}_x$ ($x=1, 2, 3$) 振动, 而位于

3000~3125 cm^{-1} 吸收峰对应于 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 振动。另外, 位于 3300 cm^{-1} 位置的弱吸收峰则归属于 spC-H 振动, 这个振动可能来源于薄膜中氢终止的卡宾碳结构端点(=C-H , =C=C-H)。FTIR 和 Raman 光谱结果一致表明薄膜中不仅有 sp^3C 和 sp^2C , 而且包含链式 spC 结构。从图 6(b) 可以看出, 薄膜中 H 原子主要以 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 形式和 C 原子优先成键。另外, 从薄膜 FTIR 光谱可以看出, 紫外光辐照 6 h, 薄膜中 C-H 相对含量明显降低, 这和紫外光辐照含氢碳氮薄膜研究结果一致^[6,8]。薄膜辐照前后 FTIR 光谱变化一方面说明紫外光会诱导薄膜 C-H 键断裂, H 原子可能以原子态形式存在薄膜中, 也可能以 H_2 分子逸出薄膜表面。另外一方面, 失去 H 原子的 C 悬键可能相互结合形成 $\text{sp}^2\text{C=C}$ 或 $\text{sp}^3\text{C-C}$ 键。即, 紫外光诱导非晶碳网络弛豫和重构, 表现为薄膜结构和拓扑无序度增加。

根据上述 Raman 和 FTIR 结果, 可以认为紫外光辐照下类金刚石薄膜微结构变化主要包括两个过程: 在紫外光辐照初期, 由于薄膜中类聚合物结构稳定性差而最先发生化学键的断裂和重构, 非晶碳相较于稳定而仅产生键角和键长的扭曲和变形, 因此非晶碳相 sp^2 团簇大小不变, 结构和拓扑无序度同时增加。随着紫外光辐照时间增加, 薄膜中 C-H 含量变化不大, 这说明脱氢过程完成。此时, 薄膜结构变化主要受以 sp^2 团簇为主要成份的非晶碳相的影响。薄膜 sp^2 团簇中 C-H、C=C 键的断裂和重构, 导致其尺寸减小, 结构无序度增加。

3 结论

1) 紫外-可见多波长 Raman 光谱结果显示制备的钛硅共掺杂类金刚石薄膜中存在反式聚乙炔和聚对苯乙炔结构的聚合物, 结合 FTIR 光谱证实了存在线型 sp 杂化的卡宾碳结构。

2) 在紫外光辐照作用下薄膜碳键断裂, 并和薄膜中活性原子或基团以及空气中氧原子发生氧化反应, 导致 Si-O 和 C-O 键振动增强, C=C 和 C-H 键振动减弱。

3) 紫外光辐照诱导薄膜非晶碳网络弛豫和重构。紫外光辐照 6 h, 非晶碳 sp^2 团簇大小不变, 结构和拓扑无序度增加; 紫外光辐照 12 h, 非晶碳 sp^2 团簇减小, 结构无序度增加而拓扑无序度不变。

参考文献:

- [1] KAO W H, SU Y L, YAO S H, *et al.* Optimizing the tribological

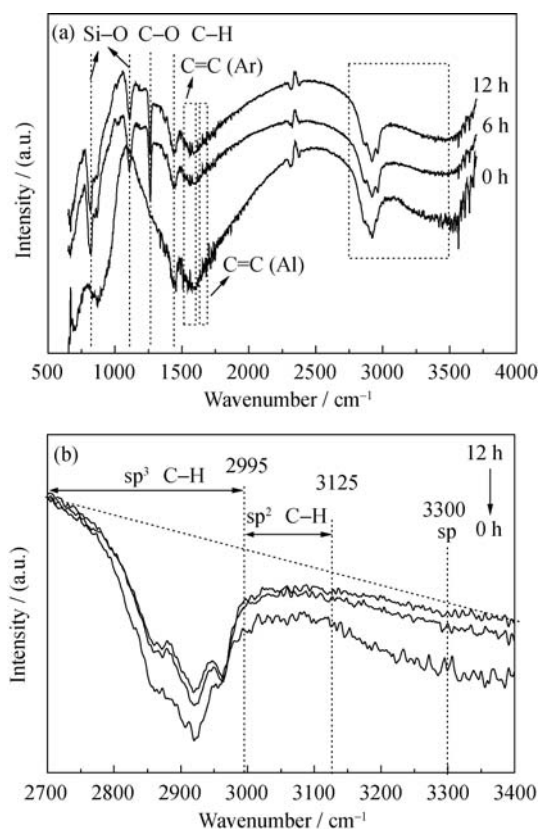


图6 薄膜 FTIR 光谱(a)和 2700~3400 cm^{-1} 区间放大的光谱(b)
Fig. 6 FTIR spectra (a) and magnified high wavenumber region from 2700 to 3400 cm^{-1} in the FTIR spectra (b) of the film

- properties and high-speed drilling performance of a-C:H coatings via nitrogen addition. *Surf. Coat. Tech.*, 2010, **204(8)**: 1277–1287.
- [2] ZHANG Z Y, LU X C, LUO J B. Tribological properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser arc deposition. *Chin. Phys.*, 2007, **16(12)**: 3790–3797.
- [3] KIM H I, LINCÉ J R, ERYILMAZ O L, *et al.* Environmental effects on the friction of hydrogenated DLC films. *Tribol. Lett.*, 2006, **21(1)**: 53–58.
- [4] WANG C B, SHI J, GENG Z R, *et al.* Role of surface hydrogen bonds in determining the friction behaviors of hydrogenated diamond-like carbon films. *Chin. Phys. Lett.*, 2012, **29(5)**: 056201–1–4.
- [5] JI L, LI H X, ZHAO F, *et al.* Influences of ultraviolet irradiation on structure and tribological properties of diamond-like carbon films. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255(20)**: 8409–8413.
- [6] ZHANG M, NAKAYAMA Y, HARADA S. Photoluminescence of hydrogenated amorphous carbon nitride films after ultraviolet light irradiation and thermal annealing. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86(9)**: 4971–4977.
- [7] ITOH T, AONO M, YOSHIDA S, *et al.* Structural stability for UV irradiation and dielectric properties of a-CN_x films. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **266–269(2)**: 825–829.
- [8] ZHANG M, PAN L, NAKAYAMA Y. Structural modifications of hydrogenated amorphous carbon nitride due to ultraviolet light irradiation and thermal annealing. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **266–269(2)**: 815–820.
- [9] JIANG J L, HAO J Y, PANG X J, *et al.* Structure and characteristics of amorphous (Ti,Si)-C:H films deposited by reactive magnetron sputtering. *Diamond Relat. Mater.*, 2010, **19(10)**: 1172–1177.
- [10] JIANG J L, HAO J Y, WANG P, *et al.* Superlow friction of titanium/silicon codoped hydrogenated amorphous carbon film in the ambient air. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108(3)**: 033510–1–6.
- [11] 王永军, 李红轩, 吉利, 等. 非平衡磁控溅射制备类石墨碳膜及性能研究. *物理学报*, 2012, **61(5)**: 056103–1–7.
- [12] CASIRAGHI C, FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Phys. Rev. B*, 2005, **72(8)**: 085401–1–14.
- [13] RYBACHUK M, HU A, BELL J M. Resonant Raman scattering from polyacetylene and poly(p-phenylene vinylene) chains included into hydrogenated amorphous carbon. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93(5)**: 051904–1–3.
- [14] FERRARI A C, ROBERTSON J. Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B*, 2001, **63(12)**: 121405(R)–1–4.
- [15] WANG C B, YANG S R, WANG Q, *et al.* Comparative study of hydrogenated diamondlike carbon film and hard hydrogenated graphitelike carbon film. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103(12)**: 123531–1–6.
- [16] RYBACHUK M, BELL J M. Electronic states of transpolyacetylene, poly(p-phenylene vinylene) and sp-hybridised carbon species in amorphous hydrogenated carbon probed by resonant Raman scattering. *Carbon*, 2009, **47(10)**: 2481–2490.
- [17] FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2004, **362(1824)**: 2477–2512.
- [18] 潘金平, 胡晓军, 陆利平, 等. 退火对 B 掺杂纳米金刚石薄膜微结构和电化学性能的影响. *物理学报*, 2010, **59(10)**: 7410–7416.
- [19] CASARI C S, BASSI A L, BASERGA A, *et al.* Low-frequency modes in the Raman spectrum of sp-sp² nanostructured carbon. *Phys. Rev. B*, 2008, **77(19)**: 195444–1–7.
- [20] ARENAL R, LIU A C Y. Clustering of aromatic rings in near-frictionless hydrogenated amorphous carbon films probed using multiwavelength Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91(12)**: 211903–1–3.
- [21] KATARIA S, SAHOO S, BARVE S A, *et al.* Nano-graphitic clustering and break down of phonon selection rule in diamond-like carbon films. *Solid State Commun.*, 2009, **149(43)**: 1881–1883.
- [22] IRMER G, DORNER-REISEL A. Micro-Raman studies on DLC coatings. *Adv. Eng. Mater.*, 2005, **7(8)**: 694–705.
- [23] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 2000, **61(20)**: 14095–14107.
- [24] SCHAFFER H E, CHANCE R R, SILBEY R J, *et al.* Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear polyenes: implications for polyacetylene. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94(10)**: 4161–4170.
- [25] DAMASCENO J C, CAMARGO JR S S. Plasma deposition and characterization of silicon oxide-containing diamond-like carbon films obtained from CH₄:SiH₄:O₂ gas mixtures. *Thin Solid Films*, 2008, **516(8)**: 1890–1897.
- [26] VARMA A, PALSHIN V, MELETIS E I. Structure-property relationship of Si-DLC films. *Surf. Coat. Tech.*, 2001, **148(2/3)**: 305–314.