

高透光氧化硅涂层的低温制备及微观结构调整

张栋¹, 陈仁德¹, 智理², 柯培玲¹, 汪爱英¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋新材料与应用技术重点实验室,
浙江 宁波 315201; 2.宁波中骏森驰汽车零部件股份有限公司, 浙江 慈溪 315300)

摘要: **目的** 提供一种在真空装饰领域能够广泛应用的具有防护、功能性的氧化硅涂层制备方法, 为具体应用中涂层工艺参数的选择提供指导。**方法** 采用 PECVD 技术, 通过改变 O_2 与 HMDSO 配比, 低温制备具有不同微结构的氧化硅涂层。采用扫描电镜观察涂层的表截面微观形貌, 采用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线光电子能谱仪、激光共聚焦拉曼光谱仪分析涂层的微结构及成分, 采用紫外分光光度计表征涂层透光性, 采用纳米压痕仪表征涂层的力学性能, 采用接触角仪表征涂层的表面润湿性。**结果** 所制备的氧化硅涂层表面光滑, 结构致密。随反应气体中 O_2 配比的增加, 涂层结构由 SiO 逐渐过渡为 SiO_2 , 并掺杂有少量非晶碳, 其光学透过率增加, 力学性能下降, 亲水性增加。当碳含量最低时, 涂层具有最优异的透光性及最好的亲水性, 在全可见光波段范围内透过率接近 100%, 与水接触角为 45.38° ; 当碳含量最高时, 涂层具有最优异的力学性能, 硬度为 13.5 GPa, H/E 为 0.11。**结论** 采用 PECVD 方法能够在低温下获得光学透明、具有一定硬度、表面易清洁的氧化硅涂层, 通过气体控制能够对涂层微结构及性能进行调节, 从而适用于不同需求的功能装饰。

关键词: 氧化硅涂层; 功能装饰; 透光性; 力学性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0051-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.008

Low Temperature Preparation and Microstructure Adjustment of High Transmittance Silicon Oxide Coatings

ZHANG Dong¹, CHEN Ren-de¹, ZHI Li², KE Pei-ling¹, WANG Ai-ying¹

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.Ningbo GENSEN Auto Parts Co., Ltd, Cixi 315300, China)

ABSTRACT: The work aims to provide a method for preparing protective and functional silicon oxide coatings which can be widely applied in the field of vacuum decoration, and provide guidance for selecting coating process parameters in specific applications. Silicon oxide coatings with different microstructures were prepared at low temperature by changing O_2 /HMDSO ratio adopting PECVD technology. Surface and sectional morphology of the coatings was observed by scanning electron microscope. Microstructures and composition of the coatings were analyzed by X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectroscopy, X ray photoelectron spectroscopy and Raman spectrum. Optical transmittance of the coatings was characterized by UV spectro-

收稿日期: 2018-03-15; 修订日期: 2018-06-21

Received: 2018-03-15; **Revised:** 2018-06-21

基金项目: 宁波市工业重点项目 (2017B10042); 慈溪市工业科技计划项目 (2015A07)

Fund: Ningbo Municipal Key Technologies R&D Program (2017B10042), Cixi Municipal Technologies R&D Program (2015A07)

作者简介: 张栋 (1983—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为真空表面工程。

Biography: ZHANG Dong (1983—), Female, Master, Senior engineer, Research focus: vacuum surface engineering.

通讯作者: 汪爱英 (1975—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为碳基涂层及表面改性。

Corresponding author: WANG Ai-ying (1975—), Female, Doctor, Professor, Research focus: advanced carbon-based thin films and surface modification technologies.

photometer. Mechanical properties and wettability of the coatings were characterized by nanoindenter and contact angle meter, respectively. The coatings had smooth surface and compact structure. With the increase of oxygen flow ratio in reaction gas, the coating structure gradually transformed from SiO to SiO₂, and a small amount of amorphous carbon structure existed, optical transmittance and hydrophilicity increased while mechanical properties decreased. When the carbon content was the lowest, the coatings exhibited the best transmittance and hydrophilicity, the transmittance in the whole visible light waveband was nearly 100%, and water-coating contact angle was 45.38°. When the carbon content was the highest, the coating exhibited the best mechanical properties, hardness was 13.5 GPa, and H/E was 0.11. PECVD can be used to obtain optically transparent silicon oxide coatings which feature in high hardness and surface cleaning convenience at low temperature. Microstructure and properties of the coatings can be adjusted through as control, so that the coatings can be applied to functional decoration applications which propose different requirements.

KEY WORDS: silicon oxide coatings; functional decoration; optical transmittance; mechanical properties

近年来,随着功能装饰领域的发展,干式、绿色真空镀膜技术在电子产品、高端生活用品、汽车零部件等众多领域的应用逐渐增多,对装饰涂层也提出了更高的功能性要求。传统真空装饰涂层由于无法兼顾颜色以及性能两方面的要求,各大涂层公司纷纷开始拓展真空涂层技术在高性能功能装饰领域的发展。氧化硅具有优异的光透过性、绝缘性、抗磨性、化学惰性等性能,其涂层在光学、微电子等领域已经得到广泛应用,如用作光学系统中的增透减反膜、微电子器件上的介电层等^[1-3]。近年来,氧化硅涂层在真空功能装饰中的应用逐渐扩展,人们希望借助高透光性的氧化硅沉积在真空装饰涂层表面,既不改变装饰涂层原本的颜色,又能对装饰涂层提供防护^[4]。

氧化硅涂层的制备方法很多,等离子增强化学气相沉积(PECVD)技术是制备氧化硅涂层的一种有效手段,由于等离子体的辅助增强作用,低温条件下即可实现气体的裂解及反应,因此可用于轻合金、塑料等不适用于高温沉积的基材,拓宽了基材的适用范围。PECVD制备氧化硅涂层常用的气源包括 SiH₄、TEOS、HMDSO 等^[5-8],为了调节涂层的成分配比,沉积过程中往往还会加入 Ar、N₂O、N₂、O₂ 等辅助气体,因此会向氧化硅涂层中引入碳、氮等其他元素,引起涂层结构及性能的变化^[9-12]。然而在氧化硅作为功能装饰涂层领域的应用中,其相关结构性能产生的变化仍缺乏系统研究。

由于六甲基二硅氧烷(HMDSO)无毒性,易挥发,是一种广泛应用的沉积氧化硅涂层的有机硅化合物前驱单体^[13],因此本文采用 HMDSO 作为前驱物,利用 PECVD 技术制备氧化硅涂层,重点研究了氧气作为辅助反应气体时,氧气通入量对涂层成分、结构、光学、力学以及润湿性能的影响,从而为氧化硅作为功能装饰涂层的应用提出工艺指导。

1 实验

1.1 涂层制备

图1为氧化硅涂层制备设备示意图,在真空腔体

中设有不锈钢上下极板,其中上极板与腔体绝缘并连接射频电源,下极板与腔体导通并接地。射频电源能够保证极板逐渐被绝缘氧化硅涂层覆盖后,仍能稳定放电。腔体中可通入 Ar、O₂、HMDSO 三种气体, HMDSO 在常温常压下为液体,将其置于密封不锈钢罐体中,挥发后的 HMDSO 气体通过罐子顶部的输送管道输出,罐体周围以及输送管道均包覆加热带,加热带温度恒定为 75 °C。沉积涂层时,将双抛 P(100) 单晶硅基片以及 K9 玻璃基片清洗干净后固定于上极板,然后关闭腔门进行抽真空,当腔体本底真空度达到 3×10^{-3} Pa 以下时开始沉积。

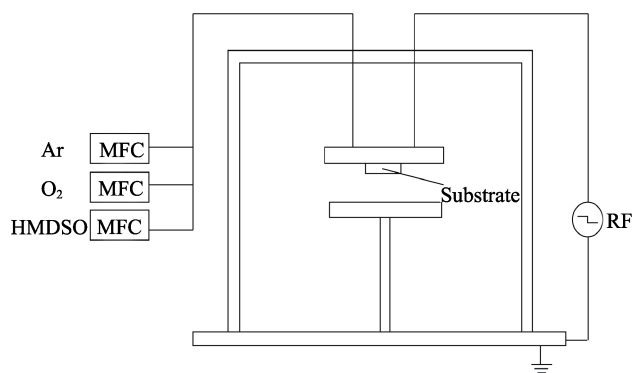


图1 涂层制备设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of film preparation equipment

沉积过程中,首先向炉内通入 Ar 气(流量 50 cm³/min),控制腔体气压为 2 Pa,设置射频电源功率为 100 W 并开启,利用辉光对基材刻蚀 10 min。随后向炉内通入不同配比的 HMDSO 气体与 O₂ 或 Ar 的混合气体,不同样品编号对应的气体流量参数如表 1 所示。为调节涂层中的氧含量,控制 O₂ 与 HMDSO 气体的流量比逐渐增加,其中当 O₂ 通入量为零时,为了保证腔体内气体的稳定,向其通入 Ar 作为辅助气体。沉积涂层的过程中,控制腔体气压为 2 Pa,设置射频电源功率为 100 W,镀膜 20 min。在不同气体配比下沉积,共获得 4 组样品。

表 1 制备涂层的气体流量参数
Tab.1 Gas flow parameters for film preparation

Gas	Gas flow/(cm ³ ·min ⁻¹)			
	S1	S2	S3	S4
HMDSO	30	30	30	30
Ar	30	0	0	0
O ₂	0	30	60	90

1.2 性能测试

采用 FEI 公司 QUANTA 250 FEG 型热场发射扫描电镜，观察涂层表面微观形貌。采用日立公司 S-4800 型冷场发射扫描电镜，观察涂层截面微观形貌并测量涂层厚度。采用 Bruker AX S 公司 D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪的掠入射模式，分析涂层的晶体结构。采用 Thermo 公司 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪，测量涂层的红外吸收光谱，从而分析涂层的内部结构。采用岛津公司 AXIS ULTRA DLD 型号 X 射线光电子能谱仪，分析涂层的微结构以及元素成分，测试前先对样品进行 2 min 刻蚀。采用 Renishaw 公司 inVia-reflex 型激光共聚焦拉曼光谱仪，分析涂层的微结构。采用 Perkin Elmer 公司 Lambda 950 型紫外分光光度计，测定涂层的透光率并计算其光学带隙。采用 MTS 公司 NANO G200 型纳米压痕仪，表征涂层的硬度及弹性模量。采用 Data physics 公司 OCA20 型接触角测量仪，测量涂层的润湿性能。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观形貌及沉积速率

图 2 为氧化硅涂层的表面形貌，发现涂层表面光滑，不存在晶界以及特定晶体形貌。分析涂层样品的截面微观形貌（图 3）可知，4 组涂层的截面均很平滑，内部结构致密、无缺陷，且不存在柱状结构，表现为非晶形貌特征。通过测量截面尺寸获得涂层厚度并计算其沉积速率，如图 4 所示，从图 4 中的曲线得出，当辅助反应气体由 Ar 变为 O₂ 时，在相同的气体流量下，O₂ 比 Ar 作为辅助反应气体时具有更高的沉积速率，这是由于 Ar 气在腔体中未参与化学反应，通入 Ar 是为了预防 HMDSO 气体流量波动，从而维持腔体气压的稳定，而 O₂ 则会在腔体中参与化学反

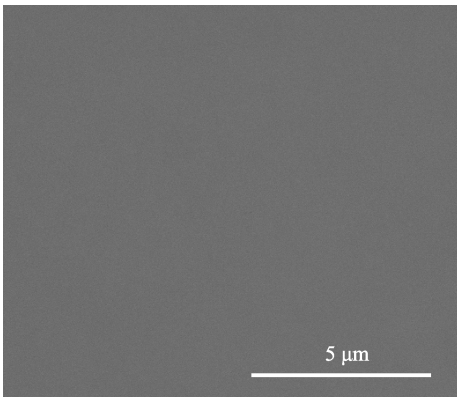


图 2 氧化硅涂层的典型表面微观形貌
Fig.2 Typical surface microstructure of silicon oxide coating

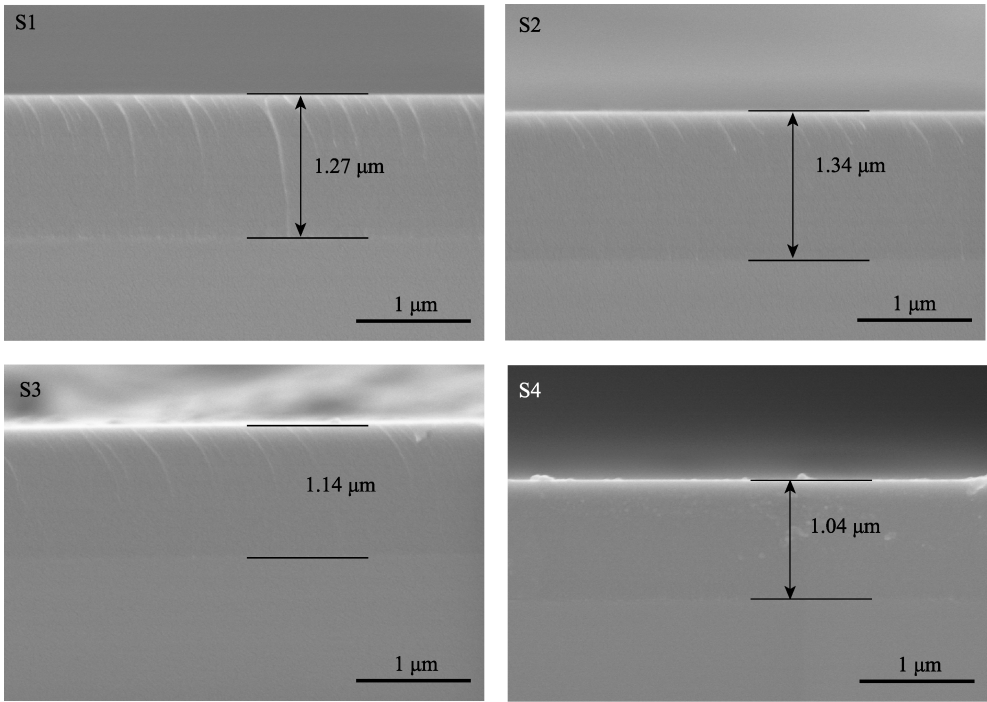
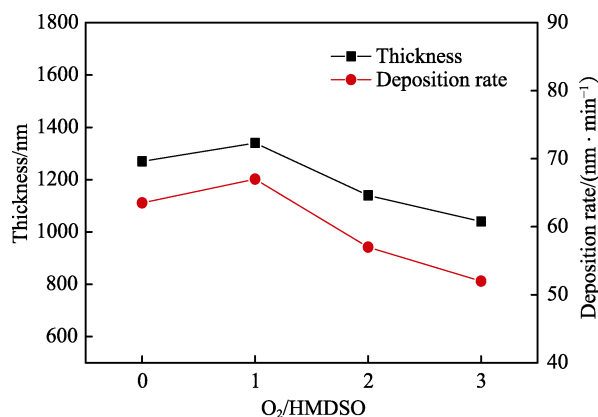


图 3 不同氧化硅涂层的截面微观形貌
Fig.3 Cross-section SEM photos of silicon oxide coatings

图4 涂层的厚度及沉积速率随 O₂ 流量比的变化Fig.4 Variation curves of coating thickness and deposition rate with O₂ flow ratio

应,作为 HMDSO 形成氧化硅涂层过程中氧元素的补充,因此当将辅助反应气体由 Ar 变为 O₂ 时,涂层的沉积速率增加。当继续增加反应气体中 O₂ 的比例时,沉积速率逐渐下降,这是由于通入过量 O₂ 会起到一定的刻蚀效果。

2.2 涂层微结构分析

图 5 为氧化硅涂层的典型掠角入射 X 射线衍射图谱,通过图谱可以发现,涂层无明显衍射峰出现,表明所制备的涂层为非晶结构,与根据涂层形貌所推测出的涂层晶体结构相吻合。

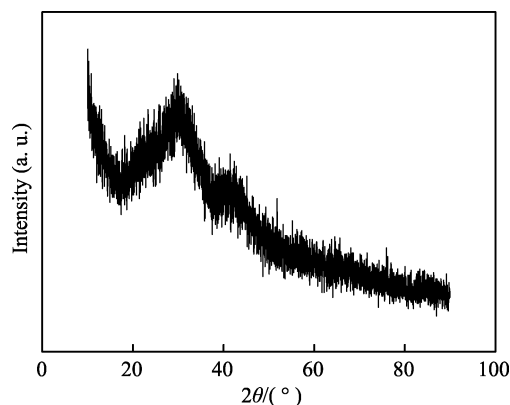


图5 氧化硅涂层的典型掠入射 XRD 图谱

Fig.5 Typical grazing incidence XRD spectra of silicon oxide coating

为了进一步表征涂层的微结构组成,分别测量 4 组涂层样品的红外吸收光谱,如图 6 所示。由图 6 可知,457、813、1067 cm⁻¹ 处的 3 个吸收峰分别对应 Si—O—Si 的摇摆、弯曲和拉伸振动, Si—O—Si 的拉伸振动还对应 1150 cm⁻¹ 处的肩峰,这是源于网络结构中的 Si—O—C^[14]。排除涂层在空气中吸收的水蒸气及二氧化碳,图中未发现 Si—OH、Si—OR 及 C—H 相对应的吸收峰,说明 4 组涂层样品主要组成均为无机氧化硅。随着反应气体中 O₂ 流量的增加, S1 样品到 S4 样品的拉伸振动吸收峰由低峰位向高峰位偏移,这是由于富硅 Si—O 键逐渐向富氧 Si—O 键转变^[15]。

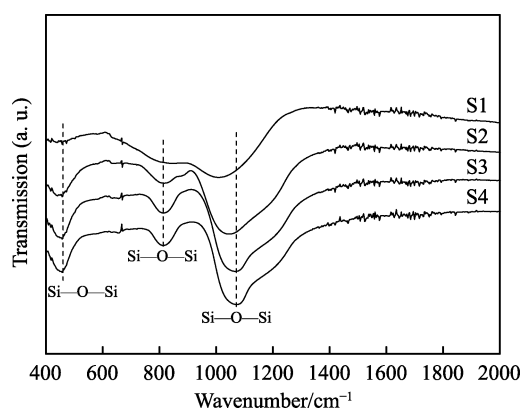


图6 不同样品的红外吸收光谱

Fig.6 IR absorption spectra of different samples

采用 XPS 定性分析氧化硅涂层中各成分的配比,所获得的成分曲线如图 7 所示。由图 7 可知,4 组样品中的 Si 元素含量无明显差异,当辅助反应气体由 Ar 改变为 O₂ 后,涂层中的 O 元素含量急剧增加, C 元素含量急剧减少,随着 O₂ 流量进一步增加,涂层中的 O 元素含量继续缓慢上升直至稳定, C 元素含量继续缓慢下降直至稳定。稳定后, O 元素与 Si 元素的原子数之比约为 2 : 1。出现这种现象的原因是 O₂ 能够促进有机硅化合物碎片离子的裂解,并与裂解后形成的自由基发生氧化反应,形成挥发性氧化产物 CO 或 CO₂ 等,从而使涂层中的碳含量降低^[13]。由图 7 发现,当涂层中碳元素含量稳定后,仍有约 18% 的碳。一方面是由于 XPS 仪器本身对于轻元素碳含量的测定不能达到定量精确的表征,另一方面是由于空气中存在二氧化碳吸附等污染, 2 min 刻蚀不能完全消除污染,而进一步延长刻蚀时间可能会对涂层内部的微结构产生影响,因此实验所测得的涂层中 C 元素含量整体偏高。但是对于随氧气流量的增加,不同元素成分比值的变化规律是可信的。

采用 XPS 分析氧化硅涂层的微结构,测得不同涂层样品的 O1s、Si2p、C1s 峰如图 8 所示。对 O1s 峰进行分峰拟合,发现涂层中的 O 主要与 Si 形成 SiO_x, 随反应气体中 O₂ 流量的增加, SiO_x 峰位向高能级略有偏移,这是由于涂层中 O 元素比例增加所致。对 Si2p 峰进行分峰拟合,发现当辅助反应气体为 Ar 时,涂层中主要形成 SiO 结构,随着辅助反应气体中 O₂ 含量的增加, SiO 逐渐转变为 SiO₂。由于 S2—4 样品中的 C 元素含量较低,因此通过对 S1 样品的 C1s 峰进行分析,结合图 9 的拉曼光谱,判断涂层中 C 元素的存在形式。由图 9 可知,涂层在 800~2000 cm⁻¹ 波数范围内都呈现出典型的非晶碳特征峰,由此可知,涂层中碳元素主要以非晶碳的形式存在。根据 XPS 图谱 C1s 拟合峰计算 sp³ 与 sp² 的相对含量,得到 sp³ 相与 sp² 相含量的比例约为 1.4 : 1。

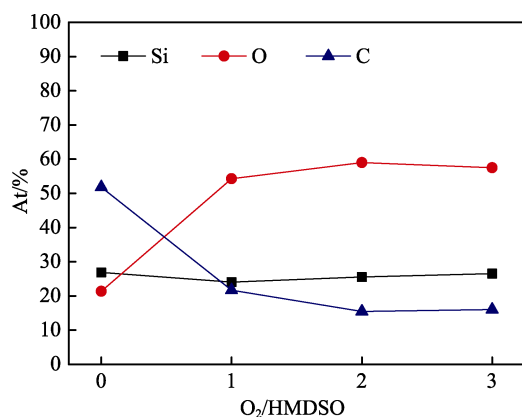
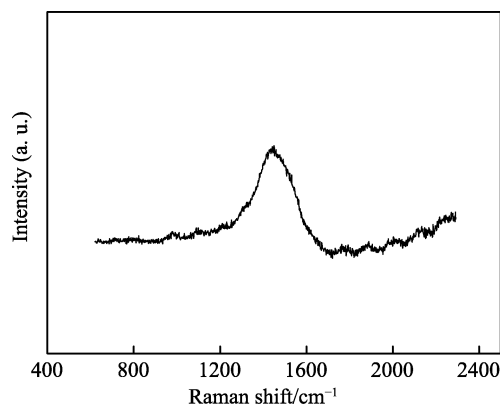
图 7 随 O₂ 配比变化涂层的成分变化曲线Fig.7 Variation curves of coating composition with O₂ ratio

图 9 S1 样品拉曼光谱

Fig.9 Raman spectrum of sample S1

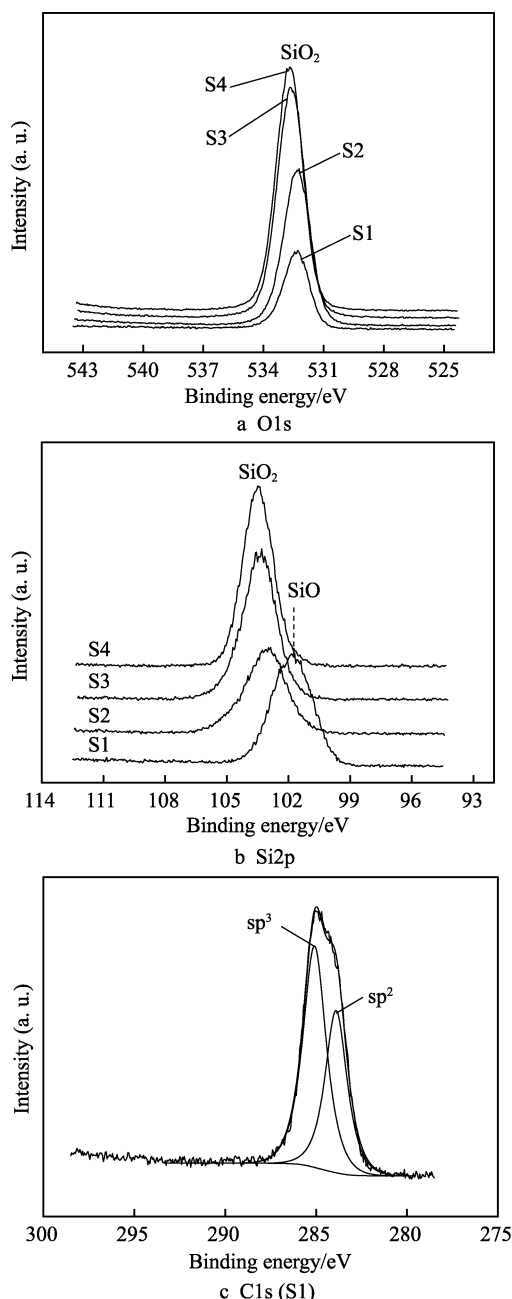


图 8 不同样品的 XPS 元素峰测试结果

Fig.8 XPS element peak test results of different samples

2.3 涂层功能装饰相关应用性能分析

氧化硅涂层的透光性、力学性能及润湿性能,是保证其在功能装饰领域应用的重要因素。高透光性及良好的力学性能可保证氧化硅涂层对底层装饰涂层形成保护且不改变底层颜色,疏水性能将使涂层具有一定的抗脏污能力。

分别测试 4 组涂层样品在可见光波长范围内的透过率,测试样品采用的基材为 K9 玻璃,测试时将玻璃基材作为背底进行扣除,从而得到涂层的透过率,测试结果如图 10 所示。对比图 10 中不同样品的透过率发现,随涂层制备过程中 O₂ 配比的增加,所获得的涂层在全可见光波段范围内的透过率呈逐渐增加的趋势,该结果与文献中的规律相一致^[15]。S4 样品在可见光波长范围内的透过率接近 100%,涂层具有高透光性。

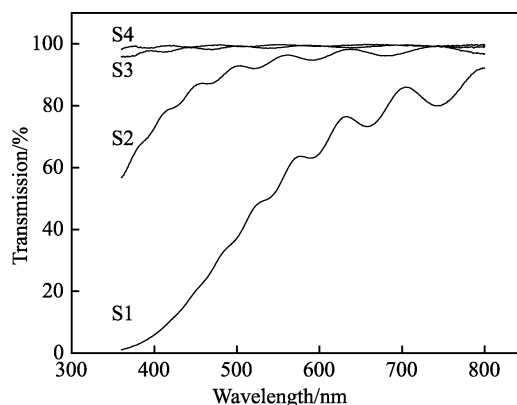


图 10 不同样品的可见光透过率

Fig.10 Visible light transmittance of different samples

为阐明不同工艺条件下涂层透光性能差异的原因,测量并计算出涂层的光学带隙。光学带隙是涂层材料的重要参数之一,可以根据吸收系数与光子能量之间的关系确定^[16]。首先根据相应样品的透射光谱,求出吸收系数 α (公式(1)),然后求出光子能量 $h\nu$ (公式(2)),最后用 $(\alpha h\nu)^2$ 对光子能量 $h\nu$ 作图,经过线性

拟合,将线性区外推到横轴上的截距可得到涂层的光学带隙 E_g 。不同 O_2 配比下所获得涂层的光学带隙变化曲线如图 11 所示,发现随反应气体中 O_2 配比的增加,所制备的涂层的光学带隙逐渐变宽,因此使得涂层的透光性增强。

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d} \quad (1)$$

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

式中: d 为相应涂层的厚度。

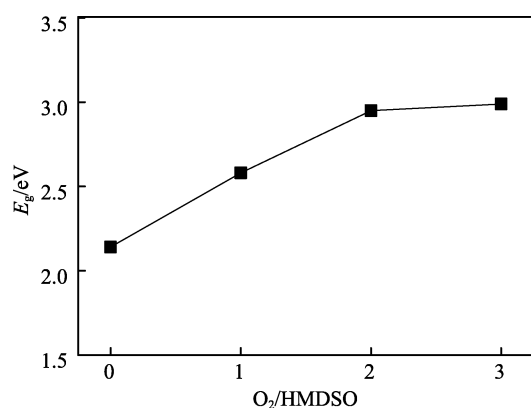


图 11 不同 O_2 配比下涂层光学带隙变化曲线
Fig.11 Variation curves of coating band gap with O_2 ratio

结合涂层成分结构,进一步分析反应气体中 O_2 配比对涂层光学性能的影响。研究表明,随着反应气体中 O_2 配比的增加,涂层中 O 含量逐渐增加, C 含量逐渐减少。由图 9 可知, C 元素在涂层中的存在形式为非晶碳。根据图 8 中 $C1s$ 峰的拟合结果,非晶碳中包含金刚石相 sp^3 和石墨相 sp^2 两种共价键。根据文献[17-18]中关于非晶碳光学性能的研究表明, sp^2 含量是影响非晶碳光学性能的重要因素之一,当 sp^2 石墨相的含量增加,非晶碳光学带隙减小。本文中不同涂层样品带隙的差异正是由于涂层中 C 元素含量的多少所致,碳元素含量较高的涂层,其 sp^2 含量相应的较高,从而使得涂层带隙减小,透过率降低,而具有 SiO_2 结构且内部不含碳元素的样品具有最大的光学带隙,因此具有最优异的光透过性。

装饰涂层要具有防护性能必须具备一定的力学性能,采用纳米压痕仪测试涂层的显微硬度,4 组样品的硬度结果如图 12 所示。由图 12 可知,随反应气体中 O_2 配比的增加,所获得涂层的硬度分别为 13.5、9.3、7.3、7.3 GPa,呈降低趋势,并最终趋于稳定。绘出不同 O_2 配比下涂层样品的弹性回复及 H/E 的变化曲线,如图 13 所示,可知随 O_2 配比的增加,所制备涂层的弹性回复及韧性有一定程度的降低并趋于稳定,其中 S1—S4 的 H/E 分别为 0.11、0.10、0.09、0.09。

综合硬度、弹性及韧性的结果,随反应气体中 O_2 配比的增加,涂层的力学性能有所下降。结合涂层的成分结构,分析其可能的原因是因涂层中非晶碳

含量的差异所致,由于非晶碳中存在金刚石相 sp^3 结构,使得涂层的力学性能有所提高^[19],因此当涂层中的碳含量较高时,涂层的力学性能更加优异。

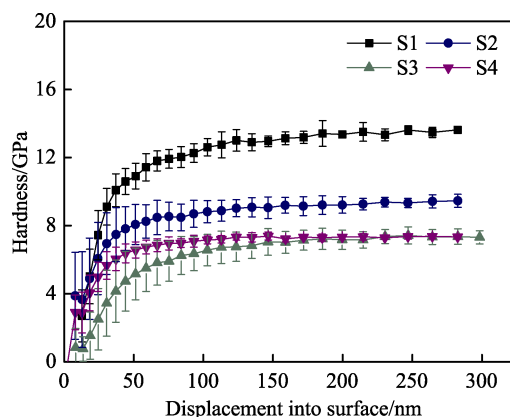


图 12 不同样品的显微硬度曲线
Fig.12 Microhardness curves of different samples

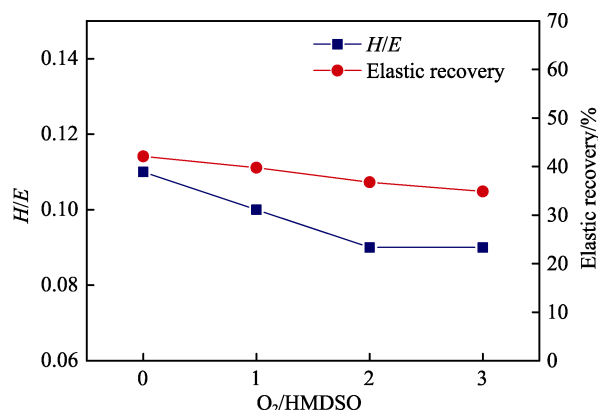


图 13 涂层弹性回复及 H/E 随 O_2 配比的变化
Fig.13 Variation curves of coating elastic recovery and H/E change with O_2 ratio

随着真空装饰涂层在电子产品中的应用越来越广泛,对其表面提出了抗指纹、耐脏污、易清洁等功能性要求,因此针对涂层的润湿性能也开展了初步研究。测量不同 O_2 配比下涂层样品与水之间的接触角,结果如图 14 所示,发现 4 组样品均属于亲水表面,

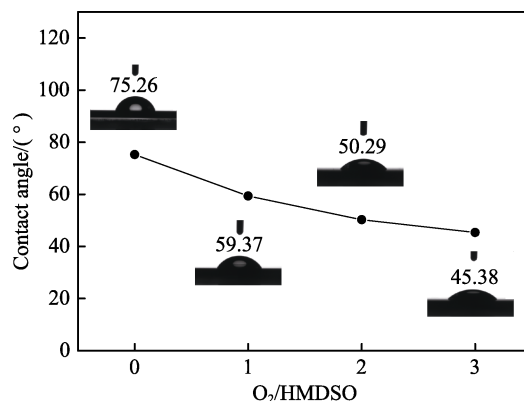


图 14 涂层表面与水之间的接触角随 O_2 配比的变
Fig.14 Variation curves of contact angel between coating surface and water with O_2 ratio

随反应气体中 O_2 通入量的增加,涂层与水之间的接触角逐渐降低。涂层虽然不具备抗指纹、耐脏污的特性,但其亲水性使涂层具有易清洁的表面。

3 结论

1) 采用 PECVD 方法,以 HMDSO 为气源, O_2 为辅助反应气体,能够在低温下获得表面光滑、内部结构致密的氧化硅涂层。该涂层光学透明,具有一定的硬度,且表面易清洁,能用于 PVD 装饰涂层表面为其提供防护性以及功能性,并且不改变原装饰涂层的颜色。该涂层适用的基材广泛,包含不锈钢、碳钢、工程塑料及铝合金、锌合金等各类轻合金。

2) 采用 O_2 作为辅助反应气体,能够提高涂层的沉积速率,并且随着气体中 O_2 配比的增加,氧化硅涂层中的相纯度更高,杂质 C 元素更少,从而使涂层的透光率更优异,亲水性更好,表面更易清洁。

3) 涂层中少量 C 元素以非晶碳形式存在,虽然对透光率有一定的影响,但能够进一步提高涂层的力学性能及亲水性,因此在实际应用中,应根据具体应用需求平衡几方面的因素,综合考虑颜色、耐脏污性及防护性能,选择适宜的气体配比。

参考文献:

- [1] JUNG S J, KIM B J, SHIN M. Low-refractive-index and high-transmittance silicon oxide with a mixed phase of n-type microcrystalline silicon as intermediate reflector layers for tandem solar cells[J]. *Solar energy materials & solar cells*, 2014, 121: 1-7.
- [2] 刘雨涛, 梁庭, 张瑞, 等. ICPECVD 法低温制备氧化硅涂层的致密性[J]. *微纳电子技术*, 2015, 52(12): 761-764. LIU Yu-tao, LIANG Ting, ZHANG Rui, et al. Compactness of silicon oxide films prepared by ICPECVD at low temperature[J]. *Micronano electronic technology*, 2015, 52(12): 761-764.
- [3] 王永珍, 龚国权, 崔敬忠. 二氧化硅涂层的制备及应用[J]. *真空与低温*, 2003, 9(4): 228-233. WANG Yong-zhen, GONG Guo-quan, CUI Jing-zhong. Preparation and application of SiO_2 thin films[J]. *Vacuum & cryogenics*, 2003, 9(4): 228-233.
- [4] JEONG H J, CHO J D. Fabrication and evaluation of protective SiO_x layers using plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Surface & coatings technology*, 2017(330): 71-76.
- [5] 张剑, 陈文革. 直流磁控溅射制备二氧化硅涂层及其性能[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(1): 34-38. ZHANG Jian, CHEN Wen-ge. Properties of the silicon dioxide films fabricated by DC reactive magnetron sputtering[J]. *China surface engineering*, 2013, 26(1): 34-38.
- [6] BARRANCO A, YUBERO F, COTRINO J, et al. Low temperature synthesis of dense SiO_2 thin films by ion beam induced chemical vapor deposition[J]. *Thin solid films*, 2001, 396: 9-15.
- [7] 王娟, 张长瑞, 冯坚. 聚乙二醇对纳米多孔二氧化硅涂层性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(2): 435-440. WANG Juan, ZHANG Chang-rui, FENG Jian. Effects of poly (ethylene glycol) on properties of nonporous silica film[J]. *Journal of inorganic materials*, 2005, 20(2): 435-440.
- [8] 程诚, 方鹏, 朱晓东, 等. 大气压等离子体制备类二氧化硅涂层的实验研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2005, 25(4): 293-296. CHENG Cheng, FANG Peng, ZHU Xiao-dong, et al. Growth of SiO_x films by dielectric barrier discharge (DBD) plasma enhanced chemical vapor deposition at atmospheric pressure[J]. *Journal of vacuum science and technology*, 2005, 25(4): 293-296.
- [9] SAMANTA A, DAS D. Studies on the structural properties of $SiO:H$ films prepared from (SiH_4+CO_2+He) plasma in RF-PECVD[J]. *Solar energy materials & solar cells*, 2009, 93: 588-596.
- [10] BARRANCO A, COTRINO J, YUBERO F, et al. A structural study of organo-silicon polymeric thin films deposited by remote microwave plasma enhanced chemical vapour deposition[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 180-181: 244-249.
- [11] BARRANCO A, COTRINO J, YUBERO F, et al. Synthesis of SiO_2 and $SiO_xC_yH_z$ thin films by microwave plasma CVD[J]. *Thin solid films*, 2001, 401: 150-158.
- [12] BARRANCO A, YUBERO F, ESPIN'OS J P, et al. Room temperature synthesis of SiO_2 thin films by ion beam induced and plasma enhanced CVD[J]. *Surface and coatings technology*, 2001, 142-144: 856-860.
- [13] 张军峰, 陈强, 刘福平, 等. 等离子增强化学气相沉积制备氧化硅涂层的质谱诊断研究[J]. *核技术*, 2009, 32(3): 237-240. ZHANG Jun-feng, CHEN Qiang, LIU Fu-ping, et al. Mass spectrometry diagnosis in SiO_x coating grown by PECVD plasma[J]. *Nuclear techniques*, 2009, 32(3): 237-240.
- [14] ZAKIROV A S, KHABIBULLAEV P K, CHOI C K. Structural characterization and electro-physical properties for $SiOC(-H)$ Low- k dielectric films[J]. *Physica B*, 2009, 404: 5218-5220.
- [15] 梅艳, 贾曦, 安彩虹, 等. 镶嵌纳米晶硅的氧化硅涂层微观结构调整及其光吸收特性[J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 34(5): 776-779. MEI Yan, JIA Xi, AN Cai-hong, et al. Microstructure adjustment and optical absorption properties of silicon oxide films containing silicon nanocrystals[J]. *Journal of materials science & engineering*, 2016, 34(5): 776-779.
- [16] SANCHEZ-VERGRARA M E, ALONSO-HUITRON J C, RODRIGUEZ-GOMEZ A, et al. Determination of the optical GAP in thin films of amorphous dilithium phthalocyanine using the tauc and Cody models[J]. *Molecules*, 2012, 17: 10000-10013.
- [17] SZE J Y, TAY B K, SHEEJA D, et al. Optical and electrical properties of amorphous carbon films deposited using filtered cathodic vacuum arc with pulse biasing[J]. *Thin solid films*, 2004, 447: 148-152.
- [18] DAI H Y, CHENG X R, WANG C F, et al. Structural, optical and electrical properties of amorphous carbon films deposited by pulsed unbalanced magnetron sputtering[J]. *Optik international journal for light and electron optics*, 2015, 126: 861-864.
- [19] DAI W, KE P L, WANG A Y. Influence of bias voltage on microstructure and properties of Al-containing diamond-like carbon films deposited by a hybrid ion beam system[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 229: 217-221.