

## Ag 掺杂非晶碳膜结构、力学与电学行为研究

陈仁德<sup>1</sup>, 郭鹏<sup>1</sup>, 左潇<sup>1</sup>, 许世鹏<sup>2</sup>, 柯培玲<sup>1,3</sup>, 汪爱英<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 宁波 315201; 2. 酒泉职业技术学院 甘肃省太阳能发电系统工程重点实验室, 酒泉 735000; 3. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** 采用反应磁控溅射技术, 通过改变溅射靶电流实现了不同 Ag 掺杂含量 0.7at%~41.4at%非晶碳膜(a-C:Ag)的可控制备, 并系统研究了 Ag 含量对薄膜组分、结构、机械特性的影响规律, 以及薄膜的电学特性。结果表明: 当 Ag 含量在 0.7at%~1.2at%时, Ag 原子固溶于非晶碳基质; 当 Ag 含量在 13.0at%~41.4at%范围, 薄膜中出现尺寸约为 6 nm 的 Ag 纳米晶。随着 Ag 含量增加, 碳网络结构的 sp<sup>2</sup> 团簇尺寸增大, 结构无序度降低。应力测试表明, 在低 Ag 含量范围, Ag 原子固溶于碳膜网络结构中, 起到枢纽作用, 促进碳网络结构键长、键角畸变弛豫, 从而降低薄膜应力。随着 Ag 含量增加, 部分 Ag 原子将形成 Ag 纳米晶粒, 薄膜通过 Ag 纳米晶与非晶碳界面处的滑移以及扩散作用释放过高的畸变能降低应力。Ag 含量为 37.8at%时, 在 11.6 K 附近, 薄膜出现金属-半导体特性转变。而 Ag 含量为 41.4at%的薄膜, 在 2~400 K 测试温度范围内, 均表现为半导体特性, 其中在 164~400 K 范围内, 薄膜表现出典型的热激活导电机制。

**关键词:** 非晶碳; 银掺杂; 结构表征; 机械特性; 电学特性

中图分类号: TQ127 文献标识码: A

## Ag Doped Amorphous Carbon Films: Structure, Mechanical and Electrical Behaviors

CHEN Ren-De<sup>1</sup>, GUO Peng<sup>1</sup>, ZUO Xiao<sup>1</sup>, XU Shi-Peng<sup>2</sup>, KE Pei-Ling<sup>1,3</sup>, WANG Ai-Ying<sup>1,3</sup>

(1. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials of Protective Technologies, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Gansu Key Laboratory of Solar Power Generation System Project, Jiuquan Vocational and Technical College, Jiuquan 735000, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** By adjusting sputter current from 1.3 A to 2.0 A in reactive magnetron sputtering deposition processes, Ag doped amorphous carbon films (a-C:Ag) with doping content from 0.7at% to 41.4at% were prepared. The influence of Ag content on structure, component, mechanical and electrical properties of a-C:Ag films were systematically studied. The results showed that Ag atoms were dissolved in amorphous carbon matrix at low Ag content (0.7at% to 1.2at%) conditions. However, Ag nanocrystal with a size around 6 nm formed when Ag content increased to 13.0at%. With the increase of Ag content, the size of sp<sup>2</sup> clusters in the amorphous carbon matrix increased while the structural disorder degree decreased. Stress test indicated that in the low Ag content range, Ag atoms were dissolved in carbon matrix

收稿日期: 2018-06-19; 收到修改稿日期: 2018-09-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602319); 宁波市自然科学基金(2018A610080); 甘肃省高等学校科研项目(2017A-273); 兰州理工大学新能源学院重点科研项目(LUT-XNY-2017009)

National Natural Science Foundation of China (51602319); Ningbo Municipal Natural Science Foundation (2018A610080); Research Projects of Gansu Province (2017A-273); Key Research Projects of the New Energy Institute, Lanzhou University of Technology (LUT-XNY-2017009)

作者简介: 陈仁德(1988-), 男, 硕士, 工程师. E-mail: chenrd@nimte.ac.cn

通讯作者: 汪爱英, 研究员. E-mail: aywang@nimte.ac.cn

which played a pivotal role in promoting relaxation of bond length and angle distortion, thereby the film stress was reduced. Ag atoms started to form Ag nanocrystals as the Ag content increased. As a result, film stress would be reduced due to release of excessive distortion by sliding and diffusion at the grain boundaries. When Ag content reached 37.8at%, a-C:Ag exhibited transition from metal to semiconductor characteristic near 11.6 K. However, as the Ag content increased to 41.4at%, the films displayed semiconducting characteristics in the whole test temperature range (2–400 K) and exhibited typical thermal activation mechanism within temperature range of 164–400 K.

**Key words:** amorphous carbon; Ag doping; structure characterization; mechanical property; electrical behavior

非晶碳薄膜(Amorphous carbon, a-C)是主要由  $sp^3$  碳原子(金刚石结构)和  $sp^2$  碳原子(石墨结构)组成一类无定型材料,由于具有高硬度、良好的化学惰性、优异的摩擦性能和生物相容性等优点,在刀模具、信息存储、生物、航空航天等领域得到了广泛应用<sup>[1-2]</sup>。然而, a-C 薄膜由于热稳定性差、残余应力高、膜基结合力差,产业化应用受到一定限制。通过成分、结构设计,将金属元素引入非晶碳基质,可以克服上述缺点,获得金属掺杂非晶碳膜,并赋予材料新型功能特性,因而引起了广泛关注<sup>[3-6]</sup>。

其中, Ag 掺杂非晶碳膜(a-C:Ag)表现出较低的应力<sup>[7]</sup>、优异的耐蚀<sup>[8]</sup>和摩擦性能<sup>[9]</sup>,并且由于纳米 Ag 颗粒的存在, a-C:Ag 在场发射<sup>[10]</sup>、压阻传感<sup>[11]</sup>等领域表现出巨大的应用潜力。鉴于 Si 基半导体器件的广泛应用,在 Si 基体上制备低应力机械强度较高的 a-C:Ag 薄膜具有重要的实际意义<sup>[12-13]</sup>。此外,目前主要基于复合材料的“渗流理论”模型<sup>[14-15]</sup>对 a-C:Ag 的电学行为进行定性分析,但是无法解释低 Ag 含量下, Ag 原子“固溶”的非晶碳基质薄膜的载流子输运行为,也难以解释高 Ag 含量下,不同尺寸和密度 Ag 纳米晶对于 a-C:Ag 载流子输运行为的影响。

本工作采用反应磁控溅射技术,通过改变溅射靶电流制备了 Ag 含量在 0.7at%~41.4at% 的 a-C:Ag 薄膜,系统研究了 Ag 掺杂量对薄膜组分、结构和机械性能的影响,并重点探究了薄膜的电学行为以及相关载流子输运特性。

## 1 实验方法

采用反应磁控溅射技术制备不同 Ag 掺杂量的 a-C:Ag 薄膜。阴极靶材为金属 Ag 靶(99.9%)。基片为 P 型(100)单晶 Si 片(厚度 $(450\pm 20)$   $\mu\text{m}$ )、(0001)取向单晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  片(厚度 500  $\mu\text{m}$ , 长 8 cm, 宽 0.3 cm)、普通硅酸盐玻璃,以及厚度 $(250\pm 5)$   $\mu\text{m}$  的 Si 片(用于测定薄膜残余应力)。薄膜沉积前,将基片置于乙醇中超声 15 min 后取出,并用吹风机烘干。然后,将

基片固定在基架上,关闭腔室,抽真空至  $2.7\times 10^{-3}$  Pa,基架自转,随后采用  $\text{Ar}^+$ 刻蚀基片 20 min。沉积 a-C:Ag 时,将基架转向正对磁控靶位置(靶基距 15 cm),然后通入 65 sccm 的  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体和 15 sccm 的 Ar 气体,并打开磁控溅射电源,溅射电流分别设定为 1.3、1.4、1.5、1.6、1.8、2.0 A,沉积 20 min。沉积过程中腔体压力维持在 0.60 Pa,衬底偏压为 -100 V (350 kHz, 1.1  $\mu\text{s}$ )。

采用表面轮廓仪(Alpha-Step IQ, US)测定薄膜厚度。采用 SEM (Hitachi S-4800, Japan)、XPS (Axis ultradld, Japan)、XRD (Bruker D8 Advance, Germany)、TEM (Tecnai F20, US)、Raman (Renishaw inVia-reflex, UK)光谱仪等对薄膜的形貌、组分、结构进行表征。采用纳米压痕仪(MTS-G200, US)测量薄膜的硬度和弹性模量,采用残余应力仪(J&L Tech Co. Ltd; JLCST022)测定薄膜的残余应力,采用综合物理性能测试系统(Physical Property Measurement System, PPMS, Quantum Design, Model-9)测量薄膜的电学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的微观形貌、组分及其力学性能

表 1 给出了薄膜厚度、沉积速率以及 EDS 定量的 Ag 含量随溅射电流以及功率的变化关系。随着溅射电流从 1.3 A 增大到 2.0 A,薄膜中 Ag 含量由 0.7at% 显著增大到 41.4at%,沉积速率也由 18.2 nm/min 增大到约 86 nm/min,这是由于在高电流条件下, Ag 具有更高的溅射速率,从而促进薄膜沉积<sup>[16]</sup>。特别地,随溅射电流由 1.5 A 增大到 1.6 A,可能由于入射  $\text{Ar}^+$  能量和密度等变化,引起 Ag 溅射产额的急剧增大,导致薄膜中的 Ag 含量增加,同时由于溅射出的 Ag 原子数量增大,导致相同沉积时间内,薄膜厚度显著增大<sup>[17-18]</sup>。

图 1 为不同 Ag 含量 a-C:Ag 薄膜 C1s 精细谱图以及 Ag 含量为 41.4at% 的薄膜的 Ag 3d 精细谱图。根据 C1s 精细谱图可知, Ag 含量增加导致 C1s 峰强

表 1 Ag 掺杂含量、O 含量、薄膜厚度和沉积速率随溅射电流和功率的变化关系

Table 1 Ag concentration, O concentration, film thickness and average deposition rate varied with sputtering current and power

Sputtering current /A	Sputtering power /W	Ag concentration /at%	O concentration /at%	Thickness /nm	Deposition rate /(nm·min <sup>-1</sup> )
1.3	582	0.7	30.2	364.5	18.2
1.4	602	0.8	26.5	358.3	17.9
1.5	647	1.2	27.2	508.5	25.4
1.6	859	13.0	45.2	725.4	36.3
1.8	788	37.8	32.9	1409.1	70.5
2.0	856	41.4	32.2	1720.4	86.0

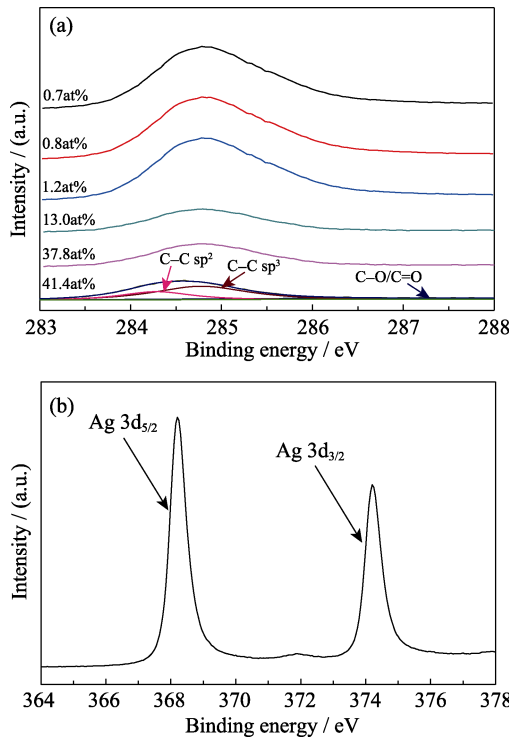


图 1 不同 Ag 掺杂含量 a-C:Ag 薄膜的 C1s 精细 XPS 图谱 (a)和 Ag 含量为 41.4at%薄膜的 Ag3d 精细 XPS 图谱(b)  
Fig. 1 Typical XPS spectra for the a-C:Ag films (a), and representative Ag 3d spectra of the films with 41.4at% Ag (b)

度显著降低, 但并没有改变 C 的化学状态。其 C 1s 可以分为三个主峰, 分别是位于 284.3 eV 附近的 sp<sup>2</sup>-C 峰, 位于 284.8 eV 附近的 sp<sup>3</sup>-C 峰, 以及位于 287.3 eV 附近的 C 的氧化态峰(C-O/C=O)<sup>[19-20]</sup>。在 Ag3d 精细谱图中, 存在位于 374.2 eV 附近的 Ag3d 3/2 峰以及位于 368.2 eV 附近的 Ag3d 5/2 峰, 对应于典型的 Ag 金属态。

为了表征薄膜的晶态结构, 图 2 给出沉积于硅酸盐玻璃片上 a-C:Ag 薄膜的 XRD 图谱。当 Ag 含量低于 1.2at%时, XRD 谱图中没有出现明显的衍射峰, 只是在 2θ=25°附近出现了对应于非晶结构的衍射包; 当 Ag 含量高于 13.0at%时, 薄膜中出现四个明显的衍射峰, 位于 2θ=38.2°、44.3°、64.4°、77.4°

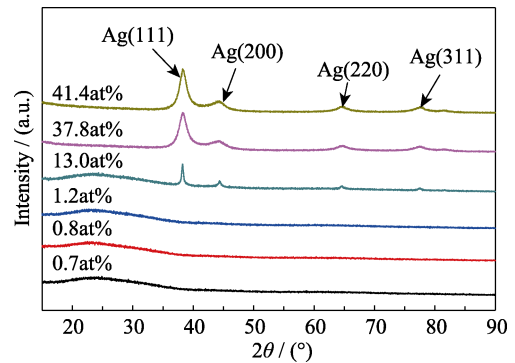


图 2 不同 Ag 掺杂量的 a-C:Ag 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of a-C:Ag films with various Ag concentrations

附近, 分别对应于立方金属 Ag 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面(PDF#65-2871)。基于 Ag(111)衍射峰, 采用 Scherrer 公式<sup>[21]</sup>估算 Ag 纳米晶尺寸大约为 6 nm。XRD 结果表明, 在低 Ag 含量下, 薄膜呈现非晶特性, 并且当 Ag 含量高于 13.0at%时, 在非晶碳基质中出现 Ag 纳米晶。

为了进一步确定 Ag 含量在 1.2at%薄膜微结构, 采用高分辨透射电镜对薄膜进行(HRTEM)观察。图 3(a)为采用 FIB 制备样品的截面形貌, 图 3(b)为界面处 HRTEM 和薄膜对应的选区电子衍射花样(SAED), 由图看出 Si 基体与薄膜之间存在大约 5 nm 的界面, 同时薄膜中没有晶格结构存在, 其对应的 SAED 也

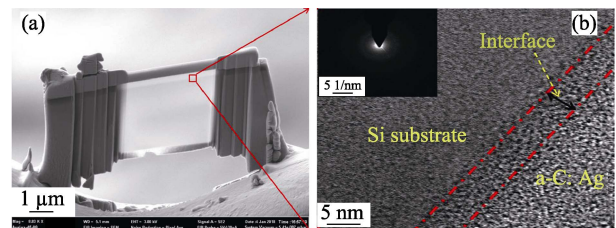


图 3 掺杂含量 1.2at%的 a-C:Ag 薄膜 FIB 样品形貌(a), 界面处的透射电子显微高分辨照片以及 a-C:Ag 薄膜选区电子衍射花样(b)  
Fig. 3 (a) Sample for TEM prepared by FIB, (b) HRTEM and SAED of sample with 1.2at% a-C:Ag

呈现出弥散的环晕,表明薄膜为典型的非晶结构。TEM 微观形貌结合 XRD,证明薄膜中 Ag 原子由“固溶态”到出现向 Ag 纳米晶转变并析出的过程对应的 Ag 含量范围为 1.2at%~13.0at%。

为了确定 Ag 含量变化对非晶碳结构的影响,图 4 给出了不同 Ag 掺杂量 a-C:Ag 的 Raman 光谱,测试采用 532 nm 激光光源,功率为 0.12 mW,放大倍数 50,曝光时间 10 s,一次叠加。由图 4 可知,所有薄膜在 1000~1800  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内,Raman 谱峰都表现出非对称性,对应典型的非晶碳结构<sup>[22]</sup>。对非晶碳的 Raman 光谱进行双 Gaussian 函数拟合,分别得到对应于所有  $\text{sp}^2$  C 原子的“伸缩振动”(Stretching mode,  $E_{2g}$  模式)的 G 峰,以及对应于环状结构中  $\text{sp}^2$  C 原子的“呼吸振动”(Breathing mode,  $A_{1g}$  模式)的 D 峰<sup>[23-24]</sup>。表 2 列出了 G 峰位置, D 峰与 G 峰强度比 ( $I_D/I_G$ , 本文 D 峰与 G 峰的强度比为面积比), G 峰半峰宽(Full Width At Half Maximum, FWHM)等参数。不同于其它常见金属掺杂体系中, Raman 谱峰强度随金属含量增加而降低<sup>[25-26]</sup>,本研究中随 Ag 含量从 0.7at%增大到 41.4at%, a-C:Ag 的 Raman 谱峰强度显著增强,这可以从两个方面进行解释:首先, Ag 含量增加会导致薄膜  $\text{sp}^2$  含量增加,而在可见光

表 2 不同 Ag 掺杂含量 a-C:Ag 的 Raman 拟合结果  
Table 2 The fitted G-peak position,  $I_D/I_G$  and FWHM of G-peak varied with different Ag concentrations

Ag concentration /at%	G-peak position/ $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$	FWHM of G-peak/ $\text{cm}^{-1}$
0.7	1533.0	0.75	159.4
0.8	1535.9	0.79	151.6
1.2	1539.8	0.85	151.4
13.0	1582.5	1.94	122.5
37.8	1566.4	2.15	123.6
41.4	1580.7	2.68	110.0

拉曼测试下,  $\text{sp}^2$  C 散射截面是  $\text{sp}^3$  C 的 50~230 倍<sup>[22]</sup>;此外,高 Ag 含量的薄膜中存在的 Ag 纳米颗粒会导致拉曼增强效应<sup>[27]</sup>,同时其 G 峰位置向高波数移动,从 1533  $\text{cm}^{-1}$  移动到 1580.7  $\text{cm}^{-1}$ ,  $I_D/I_G$  从 0.75 单调增大到 2.68,而 G 峰半高宽从 159.4  $\text{cm}^{-1}$  显著减小为 110.0  $\text{cm}^{-1}$ ,这表明 Ag 含量的增大有利于提高薄膜中的  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  比例和  $\text{sp}^2$  团簇尺寸,并显著降低碳网络的结构无序度。

图 5 为不同 Ag 含量下 a-C:Ag 表面的 SEM 照片。Ag 含量增大造成薄膜形貌发生显著变化,如图 5(a) 所示, a-C:Ag 表面均出现团簇形貌结构,这与非晶碳光滑表面显著不同<sup>[28]</sup>。当 Ag 含量低于 1.2at%时,薄膜表面致密,但是存在颗粒状结构;当 Ag 含量高于 13.0at%,表面出现大量大尺寸团簇结构,并且团簇结构之间存在很多空隙,具有疏松的表面形貌。根据上述 XRD 的分析结果, a-C:Ag 表面的颗粒状结构以及大尺寸团簇结构的出现可以解释为碳网络结构中 Ag 纳米晶的析出和增多而引起的表面形貌演化<sup>[28]</sup>。

薄膜的硬度以及弹性模量随 Ag 含量变化如图 6 所示。随着 Ag 含量增加,薄膜的硬度以及弹性模量均出现了显著降低。当掺杂含量低于 1.2at%时,薄膜硬度在 5~7 GPa,模量在 70~85 GPa;随着 Ag 含量超过 13.0at%,薄膜硬度大幅降低至约 0.5 GPa,模量也大幅降至 20~30 GPa。通常,非碳化物形成相元素 Ag 含量的增大会破坏非晶碳网络结构的连续性,从而造成薄膜的硬度以及弹性模量的降低<sup>[29-30]</sup>。

图 7 给出了不同 Ag 掺杂含量 a-C:Ag 的残余应力测试结果,其中薄膜的压应力用正值表示,张应力用负值表示(当 Ag 含量为 37.8at%时,应力仪测试显示薄膜仍表现出张应力,但具体应力值无法确定)。应力测试结果表明,反应磁控溅射工艺制备的 a-C:Ag 薄膜,在低 Ag 含量范围, Ag 掺杂可以显著降低非晶碳的内应力,并且随着 Ag 含量增加到 1.2at%时,薄膜表现出最低的压应力约为 0.23 GPa。

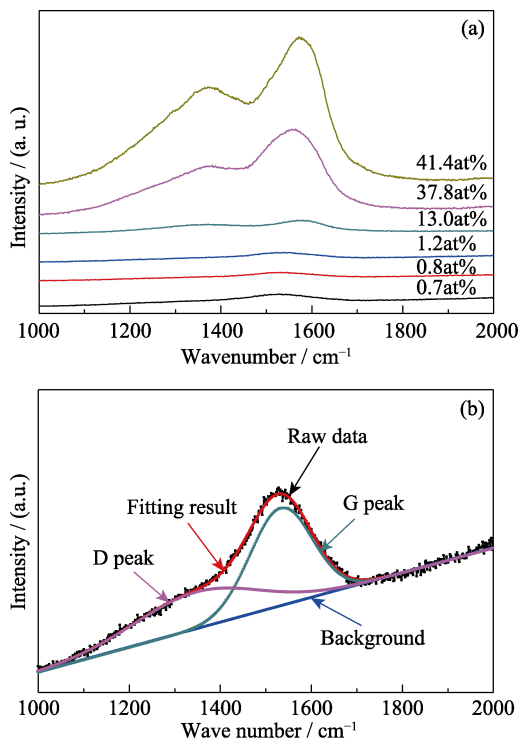


图 4 不同 Ag 掺杂含量 a-C:Ag 的 Raman 光谱图(a), 掺杂含量 0.7at%的 a-C:Ag 的 Raman 拟合结果(b)

Fig. 4 Typical Raman spectra a-C:Ag films with different Ag concentrations (a) and the fitting result of a-C:Ag film with 0.7at% Ag atoms (b)

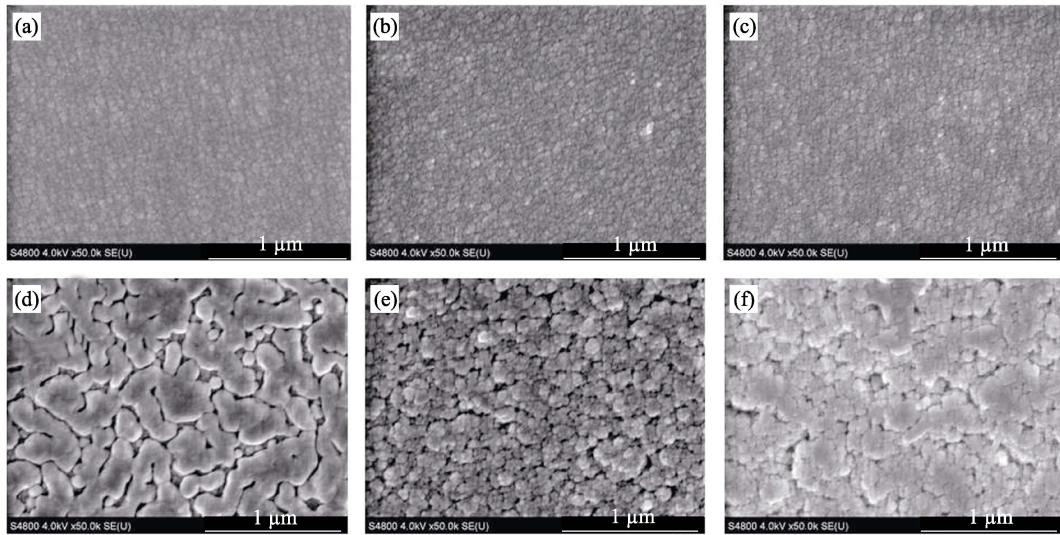


图 5 不同 Ag 含量 a-C:Ag 表面 SEM 形貌

Fig. 5 Surface topographies of a-C:Ag films with different Ag concentrations (a) 0.7at%; (b) 0.8at%; (c) 1.2at%; (d) 13.0at%; (e) 37.8at%; (f) 41.4at%

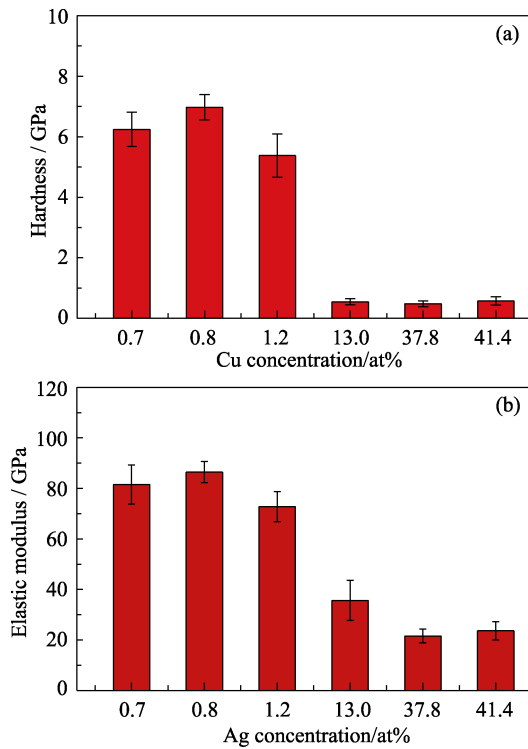


图 6 不同 Ag 掺杂含量 a-C:Ag 的硬度(a)与模量(b)  
Fig. 6 Hardness (a) and elastic modulus (b) as a function of Ag concentration

但是随着 Ag 含量的进一步增加, 薄膜中的应力特性发生了转变, 当 Ag 含量高于 13.0at%时, 薄膜出现了张应力, 并且最大张应力为 0.51 GPa。

根据以上应力以及薄膜结构分析结果, 可以对 a-C:Ag 的应力演变行为解释如下: 在低 Ag 含量范围, 固溶于碳膜网络结构的 Ag 原子起到枢纽作用, 促进碳网络结构键长、键角畸变弛豫, 从而降低薄

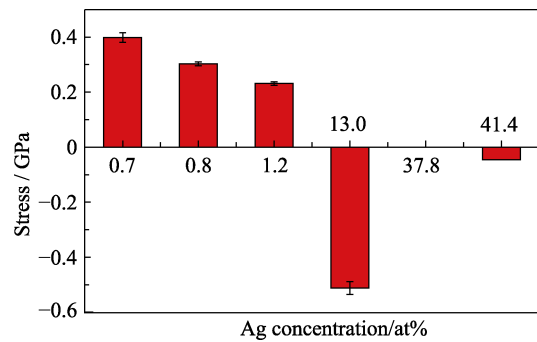


图 7 不同 Ag 掺杂含量 a-C:Ag 的残余应力  
Fig.7 Residual compressive stress of a-C:Ag films as a function of Ag concentration

膜应力<sup>[31]</sup>; 随着 Ag 纳米晶的析出, 薄膜通过 Ag 纳米晶与非晶碳界面处的滑移以及扩散作用也可以释放过高的畸变能, 从而降低应力<sup>[32]</sup>。进一步增大 Ag 含量, 薄膜表面出现了大量的团簇结构, 由于团簇结构之间存在大量的空隙, 易于气体分子(特别是极性水分子)的渗入, 从而在薄膜中引入张应力, 导致薄膜中应力状态转化<sup>[33]</sup>。

## 2.2 薄膜的载流子输运行为

为了分析 a-C:Ag 薄膜的载流子输运行为, 图 8 给出了 Ag 含量 37.8at%和 41.4at%薄膜的电阻率随温度的变化曲线。Ag 含量 37.8at%薄膜, 在 11.6~400 K 温度范围内, 薄膜电阻率  $\rho$  随温度升高而降低, 表现出典型的半导体特性, 但是在 8.5~11.6 K 温度范围内,  $\rho$  随温度升高而升高, 表现出典型的金属特性, 如图 8(a)所示。而 Ag 含量 41.4at%的 a-C:Ag 薄膜, 在 2~400 K 测试温度范围内, 其  $\rho$  随温度升高而降低, 表现出典型的半导体特性。

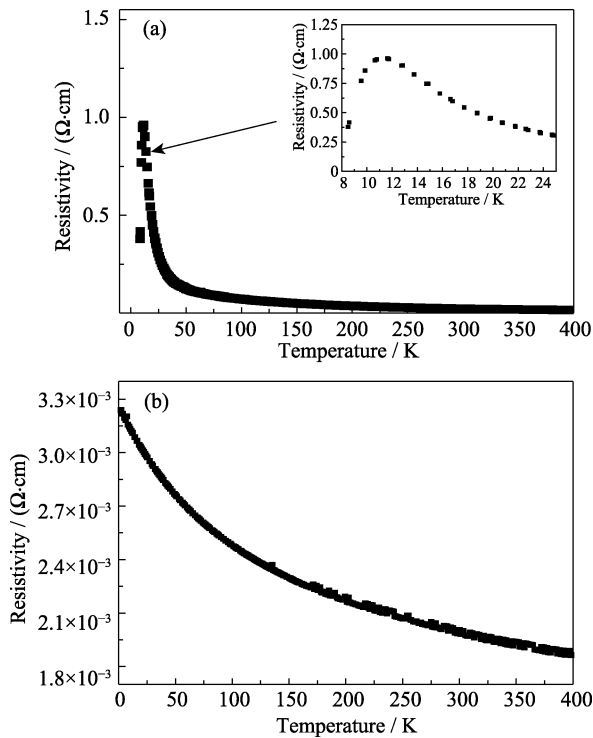


图 8 (a)在 8~400 K 测试温度范围内, 掺杂含量为 37.8at% 的 a-C:Ag 电阻率随温度的变化曲线, 插图是 2~24 K 区域的放大图; (b)在 2~400 K 测试温度范围内, 金属含量为 41.4at% 的 a-C:Ag 电阻率随温度的变化曲线

Fig. 8 Temperature dependence of resistivity in a-C:Ag film with 37.8at% Ag in the range of 8~400 K (a) and the a-C:Ag with 41.4at% Ag in the range of 2~400 K (b)

对  $\rho$  与温度  $T$  进行拟合, 可以分析材料的电子输运机制。通常对于金属“固溶”于非晶碳结构的薄膜, 可以忽略金属对非晶碳影响, 根据  $\rho$  与温度  $T$  的关系  $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^n$  确定电子输运机制<sup>[34]</sup>。其中  $\rho_0$  为前因子,  $T_0$  为与活化能相关的特征温度, 根据电子输运机制的不同,  $n$  具有不同的取值。 $n=1$  时, 对应电子输运为热激活型;  $n=1/4$  时, 对应 Mott 型变程跃迁(VRH)导电;  $n=1/2$  对应于 Efros-Shklovskii(ES)型的变程跃迁导电, 此时要考虑到载流子之间的 Coulomb 作用。基于 W 掺杂非晶碳的研究, Takanori 等<sup>[35]</sup>发现高金属含量下, 金属(碳化物)颗粒分散在非晶碳绝缘基质中, 符合 Granular materials(GM)模型, 电子输运为金属颗粒间的电荷转移, 其电阻率  $\rho$  随温度  $T$  变化满足  $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$  的关系。此外, 基于 Mo 掺杂非晶碳导电机理的研究, Huang 等<sup>[36]</sup>认为存在两种导电机理, 分别是: 高温区域的热激活导电, 包括金属(或者碳化物)团簇费米电子、 $sp^2$  团簇费米电子、缺陷态电子激发到扩展态的导电过程, 其  $\ln\rho$  与  $1/T$  之间存在线性关系; 低温区域的隧穿导电, 隧穿过程发生在近邻的金属(或者碳化物)团簇以及  $sp^2$  团簇间, 其  $\ln\rho$  与  $T^{-1/2}$  之间存在线性关系。

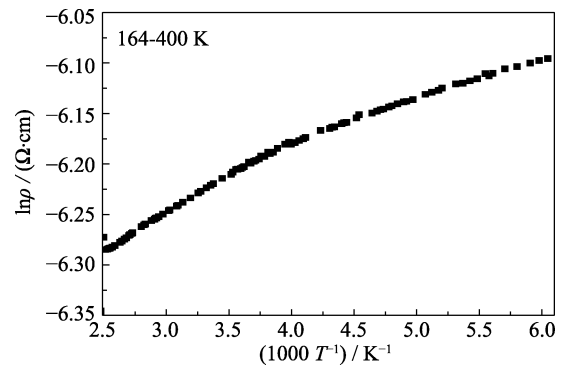


图 9 Ag 含量为 41.4at% 的 a-C:Ag 的  $\ln\rho$  随  $1000/T$  变化关系曲线, 温度区间 164~400 K

Fig. 9 Plot of  $\ln\rho$  vs reciprocal temperature in the range of 164~400 K for a-C:Ag film with 41.4at% Ag

根据 XRD 以及 TEM 结果, 当 Ag 含量为 41.4at% 时, 薄膜具有典型的 GM 结构, 对其  $\rho$ - $T$  数据拟合发现, 薄膜在 164~400 K 温度区间, 其  $\ln\rho$  与  $1000/T$  具有较好的线性关系(如图 9 所示), 表现出典型的热激活导电; 在 164~2 K 温度区间, 其  $\ln\rho$  与  $1000/T$ 、 $T^{-1/2}$  之间均没有表现出近似的线性关系, 没有表现出特定的载流子输运机制。

### 3 结论

采用反应磁控溅射技术成功制备了 Ag 含量在 (0.7~41.4)at% 的 a-C:Ag 薄膜。当 Ag 含量低于 1.2at% 时, Ag 原子固溶于非晶碳基质; 当 Ag 含量高于 13.0at% 时, 在非晶碳基质中出现尺寸约为 6 nm 的 Ag 纳米晶。同时, 随着 Ag 掺杂含量增加, 薄膜中的  $sp^2/sp^3$  比例和  $sp^2$  团簇尺寸均出现了增大, 其结构无序度出现下降。

随着 Ag 含量由 0.7at% 增加至 41.4at%, 薄膜硬度以及弹性模量均出现了显著降低, 其中硬度由大约 5 GPa 降低至约 0.5 GPa, 弹性模量由 70 GPa 降低至约 20 GPa。同时, 在低含量范围, Ag 原子固溶于碳膜网络结构中, 起到枢纽作用, 降低薄膜应力, 最小压应力约为 0.23 GPa。但是随着 Ag 含量高于 13.0at%, 薄膜出现了张应力(最大 0.51 GPa), 这可能是由于表面团簇结构中渗入气体分子, 从而导致薄膜应力状态转化。

对于 Ag 含量为 37.8at% 的 a-C:Ag 薄膜, 在 11.6 K 附近, 薄膜出现金属-半导体特性的转变。而 Ag 含量 41.4at% 的薄膜, 在 2~400 K 温度范围内, 均表现为半导体特性, 在 164~400 K 范围内, 薄膜表现出典型的热激活导电机理。

### 参考文献:

- [1] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料. 北京: 科学出版社,

- 2012.
- [2] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. B*, 2002, **37(4/5/6)**: 129–281.
- [3] DAI W. Research on the synthesis, structure and properties of metal doped diamond-like carbon nanocomposite films. *New Technology & New Process*, 2015, **7**: 128–131.
- [4] ZHANG S, WU Y, ZHU L, *et al.* Research progress of metal doped diamond-like carbon films. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2017, **13**: 77–82.
- [5] TAMULEVICIUS S, MESKINIS S, TAMULEVICIUS T, *et al.* Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles. *Rep. Prog. Phys.*, 2018, **81(2)**: 024501–1–31.
- [6] PU J, WANG L, XUE Q. Progress in strengthening and toughening carbon-based films. *China Surface Engineering*, 2014, **27(6)**: 4–27.
- [7] WU Y, CHEN J, LI H, *et al.* Preparation and properties of Ag/DLC nanocomposite films fabricated by unbalanced magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **284**: 165–170.
- [8] MAZARE A, ANGHEL A, SURDU-BOB C, *et al.* Silver doped diamond-like carbon antibacterial and corrosion resistance coatings on titanium. *Thin Solid Films*, 2018, **657**: 16–23.
- [9] CONSTANTINO M, PERVOLARAKI M, NIKOLAOU P, *et al.* Microstructure and nanomechanical properties of pulsed excimer laser deposited DLC:Ag films: enhanced nanotribological response. *Surf. Coat. Technol.*, 2017, **309**: 320–330.
- [10] DWIVEDI N, KUMAR S, CAREY J D, *et al.* Influence of silver incorporation on the structural and electrical properties of diamond-like carbon thin films. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**: 2725–2732.
- [11] MEŠKINIS Š, VASILIAUSKAS A, ŠLAPIKAS K, *et al.* Bias effects on structure and piezoresistive properties of DLC:Ag thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **255**: 84–89.
- [12] PEINER E, TIBREWALA A, BANDORF R, *et al.* Diamond-like carbon for MEMS. *J. Micromech. Microeng.*, 2007, **17(7)**: S83–S90.
- [13] CHUA D H C, MILNE W I, SHEEJA D, *et al.* Fabrication of diamond-like amorphous carbon cantilever resonators. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004, **22(6)**: 2680–2684.
- [14] SARSEMBINOV S S, PRIKHODKO O Y, RYAGUZOV A P, *et al.* Electronic properties of diamond-like carbon films modified by silver nanoclusters. *Phys. Status Solidi C*, 2009, **7**: 805–807.
- [15] ABDOLGHADERI S, ASTINCHAP B, SHAFIEKHANI A. Electrical percolation threshold in Ag–DLC nanocomposite films prepared by RF-sputtering and RF-PECVD in acetylene plasma. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2016, **27(7)**: 6713–6720.
- [16] MUSIL J, LOUDA M, SOUKUP Z, *et al.* Relationship between mechanical properties and coefficient of friction of sputtered a-C/Cu composite thin films. *Diamond Relat. Mater.*, 2008, **17(11)**: 1905–1911.
- [17] MATSUNAMI N, YAMAMURA Y, ITIKAWA Y, *et al.* Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids. *At. Data Nucl. Data Tables*, 1984, **31**: 1–80.
- [18] SMENTKOWSKI V S. Trends in sputtering. *Prog. Surf. Sci.*, 2000, **64**: 1–58.
- [19] TAKI T, TAKAI O. XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating. *Thin Solid Films*, 1998, **316**: 45–50.
- [20] KIM H W, LEE N E. Conformal electroless filling of Cu into patterned amorphous carbon layer modified by oxygen plasma and aminosilane treatments. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2010, **28(4)**: 715–719.
- [21] WARREN B E. X-ray diffraction, New edition, US: Dover Publications, 1990.
- [22] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 2000, **61(20)**: 14095–14107.
- [23] FERRARI A C, ROBERTSON J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B*, 2001, **64(7)**: 075414–1–13.
- [24] CASIRAGHI C, FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 085401–1–14.
- [25] ZOU C W, WANG H J, FENG L, *et al.* Effects of Cr concentrations on the microstructure, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **286**: 137–141.
- [26] DAI W, KE P, MOON M W, *et al.* Investigation of the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of Ti-containing diamond-like carbon films fabricated by a hybrid ion beam method. *Thin Solid Films*, 2012, **520(19)**: 6057–6063.
- [27] QUAN J, ZHANG J, QI X, *et al.* A study on the correlation between the dewetting temperature of Ag film and SERS intensity. *Sci. Rep.*, 2017, **7(1)**: 14771–14782.
- [28] GUO P, SUN L, LI X, *et al.* Structural properties and surface wettability of Cu-containing diamond-like carbon films prepared by a hybrid linear ion beam deposition technique. *Thin Solid Films*, 2015, **584**: 289–293.
- [29] SINGH V, JIANG J C, MELETIS E I. Cr-diamondlike carbon nanocomposite films: synthesis, characterization and properties. *Thin Solid Films*, 2005, **489(1/2)**: 150–158.
- [30] SONODA T, NAKAO S, IKEYAMA M. Deposition of Ti/C nano-composite DLC films by magnetron DC sputtering with dual targets. *Vacuum*, 2009, **84(5)**: 666–668.
- [31] WANG A Y, LEE K R, AHN J P, *et al.* Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique. *Carbon*, 2006, **44(9)**: 1826–1832.
- [32] GUO P, LI X, SUN L, *et al.* Stress reduction mechanism of diamond-like carbon films incorporated with different Cu contents. *Thin Solid Films*, 2017, **640**: 45–51.
- [33] DONNET C, ERDEMIR A. Tribology of Diamond-like Carbon Films. US: Springer, 2008.
- [34] WAN C, ZHANG X, VANACKEN J, *et al.* Electro- and magneto-transport properties of amorphous carbon films doped with iron. *Diamond Relat. Mater.*, 2011, **20(1)**: 26–30.
- [35] TAKENO T, MIKI H, TAKAGI T, *et al.* Electrically conductive properties of tungsten-containing diamond-like carbon films. *Diamond Relat. Mater.*, 2006, **15(11/12)**: 1902–1905.
- [36] HUANG Q F, YOON S F, RUSLI, *et al.* Conduction mechanism in molybdenum-containing diamond-like carbon deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88(7)**: 4191–4195.