

# 基体偏压对HiPIMS制备非晶碳膜结构和光电性能的影响

王丽<sup>1,2</sup> 郭鹏<sup>2</sup> 左潇<sup>2</sup> 张栋<sup>2</sup> 黄美东<sup>1</sup> 柯培玲<sup>2</sup> 汪爱英<sup>2</sup>

1 天津师范大学物理与材料科学学院 天津 300387

2 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

**摘要** 采用高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)工艺在单晶硅和石英基体上沉积a-C膜,研究了基体偏压对其结构和光电性能的影响。结果表明,基体偏压的变化能显著改变薄膜的微观结构。在偏压为0~-300 V条件下制备的a-C膜,sp<sup>2</sup>的含量均为(52.5±1.5)%,基本不变。偏压为-50 V时sp<sup>2</sup>团簇的尺寸达到最大值(约1.93 nm),薄膜的光学带隙(0.15 eV)和电阻率(0.32 Ω·cm)达到最小值;偏压继续提高则sp<sup>2</sup>团簇的尺寸先减小后增加,光学带隙和电阻率先增加后减小,符合非晶碳膜的团簇模型。HiPIMS工艺制备的非晶碳薄膜,其sp<sup>2</sup>团簇的尺寸决定了薄膜光学和电性学能。薄膜sp<sup>2</sup>团簇尺寸越大,则光学带隙和电阻率越小。

**关键词** 材料表面与界面,非晶碳膜,光电性能,高功率脉冲磁控溅射,微观结构

中图分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2018)04-0283-07

## Influence of Substrate Bias on Microstructure, Optical- and Electrical- Properties of Amorphous- Carbon Films Prepared by High Power Pulse Magnetron Sputtering

WANG Li<sup>1,2</sup>, GUO Peng<sup>2</sup>, ZUO Xiao<sup>2</sup>, ZHANG Dong<sup>2</sup>, HUANG Meidong<sup>1</sup>,  
KE Peiling<sup>2</sup>, WANG Aiying<sup>2</sup>

1 Tianjin Normal University College of Physics and Materials Science, Tianjin 300387, China

2 Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials of Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Correspondent: HUANG Meidong, Tel: (022)23766518, E-mail: scmdfxwf@yahoo.com;

WANG Aiying, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

Supported by National Key R & D Program of China (No. 2017YFB0702303), National Natural Science Foundation of China (Nos. 51522106 & 51602319), Zhejiang Postdoctoral Sustentation Foundation

Manuscript received 2017-09-14, in revised form 2017-11-28

**ABSTRACT** The effect of substrate bias voltages on the microstructure, optical- and electrical- properties of a-C films prepared by HiPIMS were investigated on silicon wafers and quartz glass respectively. Results show that different substrate biases lead to the change of microstructure of the a-C films. The sp<sup>2</sup> content of a-C film prepared at bias of 0~-300 V is (52.5±1.5)%. When the voltage was -50 V, the size of sp<sup>2</sup> cluster reached the maximum (1.93 nm), yet the optical band gap (0.15 eV) and resistivity (0.32 Ω·cm) were minimum. Then the size of sp<sup>2</sup> cluster decreased first and then increased with the increase of bias

资助项目 国家重点研发计划(2017YFB0702303), 国家自然科学基金(51522106, 51602319), 浙江省博士后择优资助

收稿日期 2017-09-14 定稿日期 2017-11-28

作者简介 王丽,女,1992年生,硕士生

通讯作者 黄美东,教授,scmdfxwf@yahoo.com,研究方向为硬质涂层和功能薄膜材料;汪爱英,研究员,aywang@nimte.ac.cn,研究方向为表面强化薄膜与功能改性

DOI 10.11901/1005.3093.2017.547

voltage, while the optical band gap and resistance of the films presented opposite tendency according to the cluster model. The size of  $sp^2$  clusters in a-C films by HiPIMS played the key role in the optical and electrical properties. The larger the size of the film  $sp^2$  cluster was, the smaller optical band gap and resistivity were.

**KEY WORDS** surface and interface in the materials, amorphous carbon, optical and electrical properties, HiPIMS, microstructure

非晶碳(a-C)膜是一种亚稳态无定型碳材料,主要由金刚石相(C-C  $sp^3$ 键)和石墨相(C-C  $sp^2$ 键)组成。1971年, Aisenberg<sup>[1]</sup>首次在室温条件下使用离子束溅射技术制备出a-C薄膜。a-C薄膜具有高硬度、耐磨损、良好耐蚀性、优异生物相容性等性能,在防护涂层和耐磨涂层领域引起了研究的热潮<sup>[2]</sup>。作为一种非晶半导体材料,a-C膜具有宽光谱透过率、高抗激光损伤阈值、可在准金属与绝缘体之间变化的电学特性,具有比传统Si材料更优异的机械性能,可用于制作压阻传感器、场发射电极、红外探测和光学窗口等光电器件<sup>[3-7]</sup>。J. Y. Sze等<sup>[8]</sup>使用PI<sup>3</sup>(Plasma immersion ion implantation)技术制备非晶碳膜,发现薄膜 $sp^2$ 的含量和基体电阻影响薄膜的光电性能。随着偏压的提高 $sp^3$ 转化为 $sp^2$ ,薄膜呈石墨化,光学带隙减小。E. Mohagheghpour等<sup>[9]</sup>制备了不同厚度的a-C薄膜,发现随着每个 $sp^2$ 团簇中 $\pi$ 态数量的增加光学带隙和电阻率减小。H. Y. Dai等<sup>[10]</sup>指出,基体温度也影响薄膜光电性能,且 $sp^3$ 键和 $sp^2$ 键共同决定薄膜的光电特性。例如,随着基体温度的提高 $sp^3$ 含量呈先增加后减小,薄膜的折射率、光学带隙、电阻率也表现出类似的变化趋势。吴坚清等<sup>[11]</sup>还发现,溅射碳膜的光电性能主要决定于无序程度,提高溅射功率使薄膜结构无序度降低而薄膜带隙增大。一般认为,碳膜的机械力学特性主要取决于薄膜中 $sp^3$ 键含量的多少和结构无序度,而光电性能则受 $sp^2$ 含量与团簇特性的影响。

但是,用不同方法制备的碳膜光电性能与键态结构的变化规律尚不清楚。与传统的直流磁控相比,HiPIMS技术具有高离化(等离子体密度提高2-3个数量级<sup>[12]</sup>)、光滑表面、可大面积均匀沉积等特点,因此易于精确调控离子的能量制备高致密、高质量的碳膜。本文使用脉冲电源与直流电源并联模式的复合高功率脉冲磁控溅射(High-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)工艺制备非晶碳膜,研究薄膜光学和电学特性与其微观结构的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 薄膜的制备

使用自主研发的磁过滤阴极真空电弧复合溅射

薄膜沉积系统(HiPIMS, P600-1型)制备非晶碳膜(a-C薄膜)。复合HiPIMS由脉冲与直流电源并联,分别采用恒压和恒流模式同时作用于等离子体溅射磁控管负载,如图1所示。实验用基体材料包括P(100)单晶Si片( $500 \pm 20 \mu\text{m}$ )、双面抛光Si片( $470 \pm 10 \mu\text{m}$ )、双面抛光石英片( $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ )。

镀膜前将基体放入丙酮中超声清洗15 min,干燥后置于基架上装入真空腔室。待腔室真空度达到 $3.99 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后通入高纯氩气使腔体气压维持在1.064 Pa,在-350 V偏压下进行Ar离子辉光刻蚀基体表面30 min;随后改变氩气流量调整腔体气压为0.332 Pa并打开HiPIMS脉冲复合直流电源,在复合直流电流1.0 A条件下自溅射清洗石墨靶材(纯度99.95%)15 min。清洗后制备a-C薄膜,复合脉冲电压为1000 V,频率300 Hz,脉宽65  $\mu\text{s}$ ;复合直流电流1.0 A。基体偏压由直流脉冲电源提供,分别设定为0 V、-50 V、-100 V、-200 V、-300 V。调整沉积时间,控制薄膜的厚度约为200 nm。为保证薄膜的均匀性,在溅射过程中基架在靶材前以一定的速率自转。

### 1.2 薄膜的结构和性能表征

用KLA-Tencor Alphastep IQ型表面轮廓仪(测量长度500  $\mu\text{m}$ )测量在薄膜与基体之间形成的台阶高度进而测量薄膜厚度,将薄膜的厚度除以沉积时间计算出沉积速率。使用Veeco 3100型号原子力显微镜(AFM)接触模式(扫描范围5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ,扫描速率2 Hz,图像采样点512 $\times$ 512)测试薄膜的表面形貌和粗糙度。使用RENISHAWinVia型激光共聚焦拉曼(Raman)光谱仪(激光波长532 nm,测量范围800~2000  $\text{cm}^{-1}$ ,激光功率为6 mW)检测薄膜的碳原子键态结构;用AXIS ULTRA DLD型X射线光电子能谱

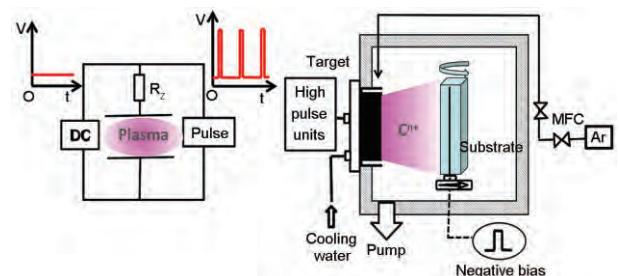


图1 脉冲与直流电源并联的复合HiPIMS设备示意图  
Fig.1 Schematic diagram of hybrid HiPIMS system

仪(XPS,分辨率为0.48 eV的单色Al(mono)K $\alpha$ 射线源,入射能量为160 eV,每个样品测试前用氩离子枪溅射清洗120 s)表征薄膜的化学成分和元素结合状态。使用Lambda 950型紫外/可见/近红外分光光度计测试薄膜透过率(测量波长范围190~1500 nm),并计算薄膜光学带隙。用NICOLET 6700型智能型傅立叶红外光谱仪(FTIR,测量波长范围2.5~25  $\mu$ m)测量薄膜红外波段的透过率。用HALL8800VM型霍尔测试仪(磁场)测试薄膜的电阻率。用半导体特性分析仪(Keithley 4200 SCS)测量薄膜的I-V特性。

## 2 结果和讨论

### 2.1 a-C薄膜的沉积速率

图2a给出了a-C薄膜沉积速率与基体偏压的关系,可见薄膜的沉积速率随着偏压的提高先增加后减小最后趋于平缓。薄膜沉积速率的变化可分为三个阶段:第一阶段,基体偏压从0 V增加到-100 V,沉

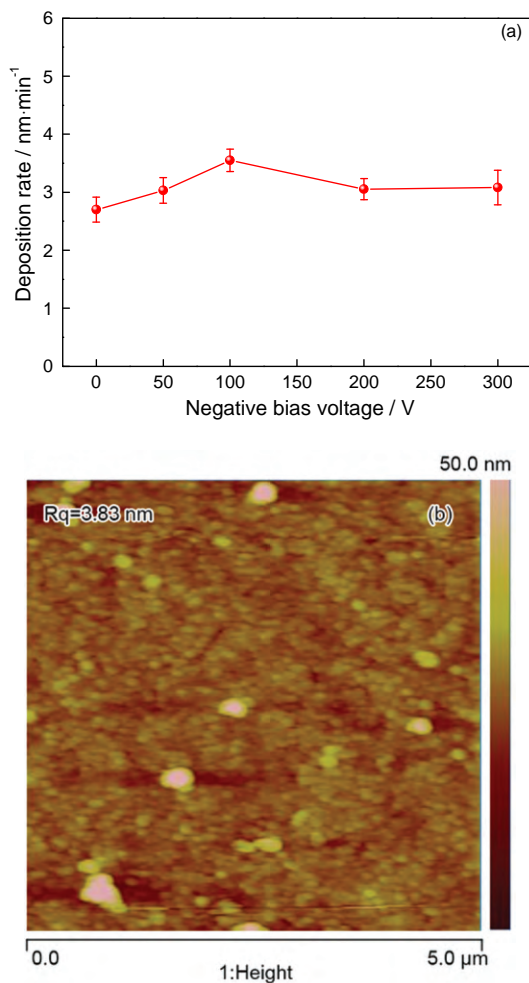


图2 沉积速率与偏压的关系以及偏压为-50 V沉积的a-C薄膜的表面形貌

Fig.2 Deposition rate (a) of a-C films with various bias voltage and Surface morphology (b) of the a-C films deposited at -50 V

积速率从2.7 nm/min快速增加到最大值3.55 nm/min;第二阶段,随着偏压提高到-200 V,薄膜沉积降低至3.05 nm/min;第三阶段,偏压从-200 V提高到-300 V,沉积速率趋于平缓。其原因是,偏压影响到达基体表面靶材离子的数量。偏压的提高使更多的靶材离子聚集在基体表面从而增大沉积速率,但是过高的偏压使沉积的碳原子反溅射,影响薄膜的沉积速率<sup>[13]</sup>。在-50 V偏压条件下制备的a-C膜典型的表面形貌和粗糙度,如图2b所示。可以看出,薄膜的表面光滑,其均方根粗糙度Rq为3.83 nm。

### 2.2 a-C薄膜的微观结构

不同元素具有各自的电子芯态能级,能量位移反映化学键的变化。XPS是分析材料元素组成、含量及化学态的常用手段。对于非晶碳,薄膜中同时存在C-C sp<sup>2</sup>杂化的石墨相以及C-C sp<sup>3</sup>杂化的金刚石相,并且二者能量位移为0.9~1.2 eV<sup>[14]</sup>,因此可拟合C 1s峰以计算sp<sup>3</sup>与sp<sup>2</sup>的相对含量<sup>[15]</sup>。本文均采用Casa2273软件拟合XPS,其Gaussian与Lorentzian比例均设定为Gaussian函数80%。图3a给出了不同偏压下制备非晶碳薄膜C 1s的XPS精细谱,插图

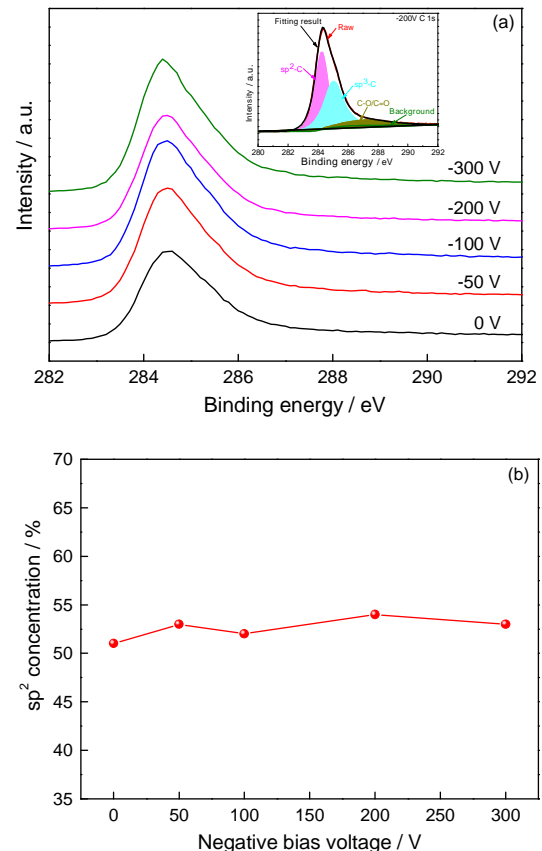


图3 C 1s XPS光谱图和a-C薄膜sp<sup>2</sup>含量与偏压的关系  
Fig.3 C 1s XPS spectra (The inset figure is the C 1s spectra of the sample deposited at -200 V) (a) and the change of sp<sup>2</sup> content of a-C films with the variation of bias (b)

为-200 V 偏压下制备的非晶碳的 C 1s 分峰拟合结果。分峰时,先用 Shirley 方法扣除背底,再用 Gaussian-Lorentzian 函数进行拟合。结果表明,C 1s 谱峰位置在 284~285 eV,碳原子具有三种化学态,分别是位于 284.6 eV 附近的  $sp^2$ -C、285.8 eV 附近的  $sp^3$ -C、及位于 286.6 eV 附近的 C-O/C=O<sup>[15]</sup>,如图 3a 所示;同时,a-C 中  $sp^2$  含量均在  $(52.5 \pm 1.5)\%$ ,如图 3b 所示。值得指出的是,本文采用 HiPIMS 技术在 0~-300 V 偏压下制备的非晶碳膜,其  $sp^2$  含量均为  $(52.5 \pm 1.5)\%$ ,基本不变。基于非晶碳膜沉积的“亚植入”模型,薄膜中  $sp^2/sp^3$  比例与  $C^+$  离子密切相关。而在该偏压范围碳膜  $sp^2$  含量保持一定,可能是  $C^+$  离子与 Ar、中性碳粒子等复杂的碰撞使  $C^+$  能量的变化较小。

图 4a 给出了不同偏压下非晶碳膜的拉曼光谱图。当负偏压从 0 V 增加到 -300 V 时所有非晶碳膜的拉曼光谱在 800~2000  $cm^{-1}$  波数范围之间都呈现出典型的非晶碳特征峰,采用 Fityk 软件对 Raman 进行拟合,扣除背底后采用双 Gaussian 函数拟合。拟合后得到两个峰:位于 1350  $cm^{-1}$  附近的 D 峰和位于 1580  $cm^{-1}$  附近的 G 峰,如图 4b 所示。D 峰与 G 峰均

由  $sp^2$  结构振动引起,其中 D 峰对应于微晶石墨的  $sp^2$  结构,源于芳香烃环上的呼吸振动模式(横向振动);G 峰对应于碳链或碳环中  $sp^2$  的伸缩运动(纵向振动)。在非晶碳中,D 峰与 G 峰的强度比( $I_D/I_G$ )反映薄膜中  $sp^2$  团簇尺寸大小;G 峰半高宽( $G_{FWHM}$ )则反映薄膜键长、键角的扭曲,可表征薄膜结构无序程度<sup>[16]</sup>;G 峰位置的变化则与薄膜中  $sp^2$  含量的变化密切相关<sup>[17]</sup>。从图 4c 可以看出,基体偏压对非晶碳的碳网络结构有显著的影响。基体偏压为 -50 V 时,非晶碳中  $I_D/I_G$  达到最大值(约 2.05);随着偏压的提高, $I_D/I_G$  先减小后增加。但是 G 峰位置基本不受基体负偏压的影响,说明薄膜中  $sp^2$  的含量基本不变,这与 XPS 数据给出的结果一致。G 峰半峰宽随着偏压的提高呈现增加趋势,反映出薄膜中  $sp^2$  碳原子的键长键角增加,薄膜的结构无序度提高。

薄膜中  $sp^2$  团簇的尺寸( $L_a$ )与  $I_D/I_G$  与密切相关,可根据  $I_D/I_G = cL_a^2$  计算团簇的平均尺寸,其中  $c = 0.00055 \text{ nm}^{[18]}$ 。图 4d 是根据  $I_D/I_G$  计算出的  $L_a$  结果。随着基体偏压的提高  $sp^2$  团簇的平均尺寸呈现先增加再减小,再增加的趋势。当偏压为 -50 V 时团簇的

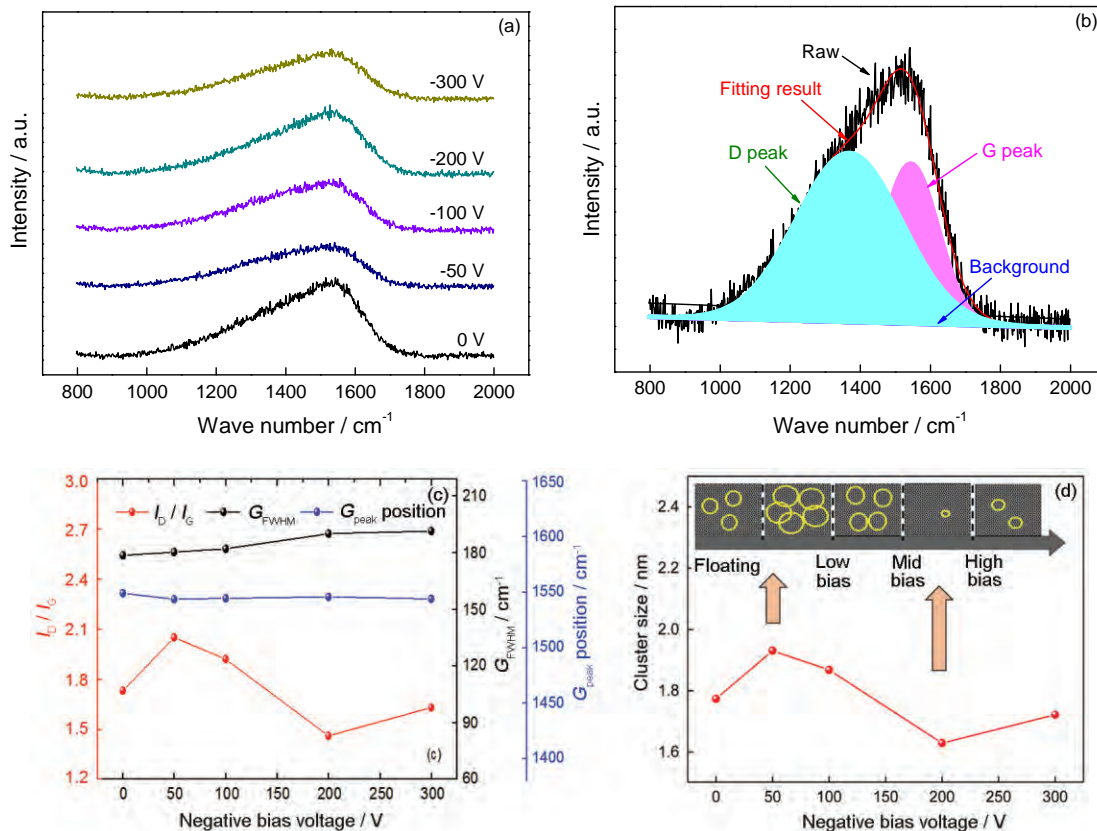


图 4 Raman 光谱、-50 V 拉曼分峰图、不同偏压下的  $I_D/I_G$ 、G 峰半峰宽、G 峰位置以及团簇尺寸随偏压变化

Fig.4 Raman spectra (a), fitting results (b) of the film deposited at -50 V, The corresponding  $I_D/I_G$  ratio, G peak position and GFWHM of a-C films deposited at different bias (c) and cluster size of the deposited a-C films with the variation of bias (d) (The inset figure is the schematic of  $sp^2$  cluster)

尺寸达到最大值,约为1.93 nm。图4d的插图为 $sp^2$ 团簇随偏压变化的结构示意图。在薄膜的 $sp^2$ 含量近似不变的前提下, $sp^2$ 团簇的尺寸随偏压变化。其应用是, $sp^2$ 以链状及团簇形式分散在 $sp^3$ 网络结构中,在适当偏压作用下沉积C离子数量、能量的变化导致 $sp^2$ 位点的链状和团簇形式出现分散,或者小尺寸团簇聚集成大尺寸团簇。

### 2.3 a-C薄膜的光学性能

使用FTIR与UV-visible分光光度计测定非晶碳薄膜的透过率,FTIR测非晶碳薄膜透过率如图5a所示。在2.5~15  $\mu\text{m}$ 波段在不同偏压下制备的a-C薄膜均具有高透光性,其中偏压为-50 V时透过率最低,但是仍高于70%。随着偏压的提高a-C薄膜的透过率先升高后降低,在15~25  $\mu\text{m}$ 波段薄膜的透过率均达到90%以上,适合用作红外窗口的保护膜。使用UV-visible分光光度计测0.2~1.5  $\mu\text{m}$ 波段透过率,结果如图5b所示。可见薄膜的透过率随偏压变化规律,与近红外波段的一致。但是薄膜在可见光及紫外区域透过率很低,在波长小于750 nm时透

率均低于20%,表明薄膜在该波段具有很强的光吸收特性。

a-C薄膜的光透过性随着偏压的变化,可归纳为 $sp^2$ 键态结构的变化导致光学带隙的变化。光学带隙是薄膜材料的重要参数之一,可根据吸收系数与光子能量之间关系确定。作为典型的非晶半导体,非晶碳的光学带隙 $E_{\text{opt}}$ 满足Tauc关系<sup>[19]</sup>

$$\alpha = A(h\nu - E_{\text{opt}})^n / (h\nu)$$

其中 $\alpha$ 为吸收系数; $A$ 为常数,与局域态密度相关; $h\nu$ 为光子能量; $n$ 为描述电子跃迁特性的数字,可能取1/2、1、3/2、2,取决于光吸收时电子跃迁的本质。由于非晶碳独特的网络结构,其带间电子跃迁行为属于间接跃迁,对于非晶碳 $n=2$ <sup>[20]</sup>。吸收系数

$$\alpha = -(\ln T)/d$$

其中 $T$ 为薄膜透过率, $d$ 为薄膜厚度。将 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图并对其中直线部分进行线性拟合,延长取横坐标截距即得到薄膜的光学带隙 $E_{\text{opt}}$ 。

图6给出了基体偏压为0 V时的光学带隙图和a-C薄膜光学带隙随偏压的变化。在偏压为-50 V

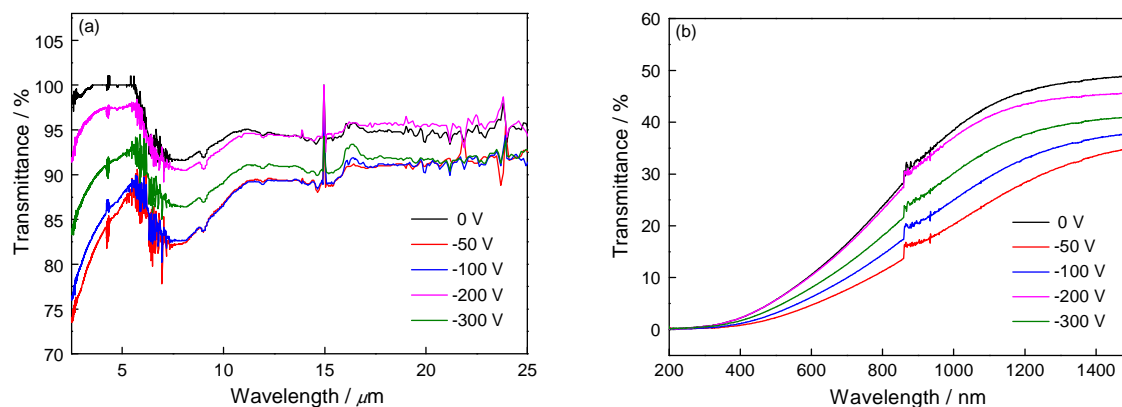


图5 不同波长范围内样品的透过率与偏压的关系

Fig.5 Transmittances of the deposited a-C films with the variation of bias in different wavelength range (a) 2.5~25  $\mu\text{m}$ , (b) 0.2~1.5  $\mu\text{m}$

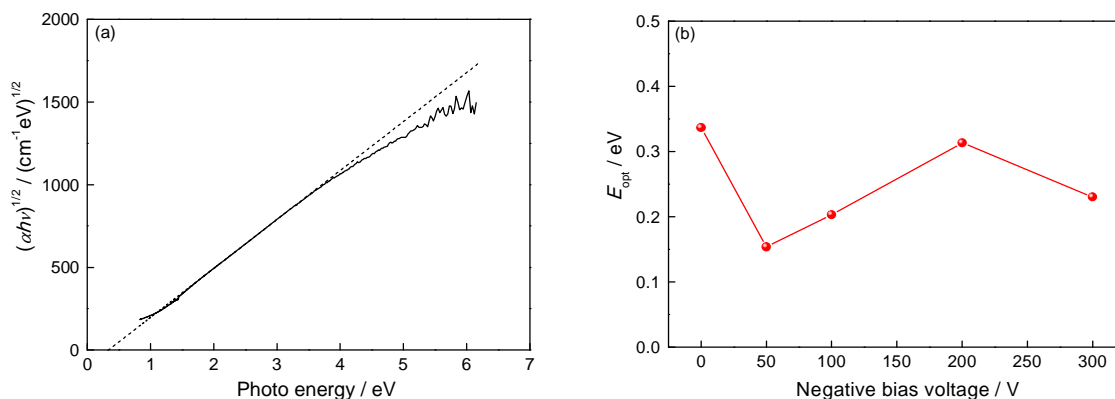


图6 0 V偏压条件下沉积的a-C薄膜的光学带隙图和a-C薄膜 $E_{\text{opt}}$ 与偏压的关系

Fig.6 Typical Tauc plot to determine optical band gap of a-C thin film deposited at 0 V (a) and the change of  $E_{\text{opt}}$  of the deposited a-C films with the variation of bias (b)

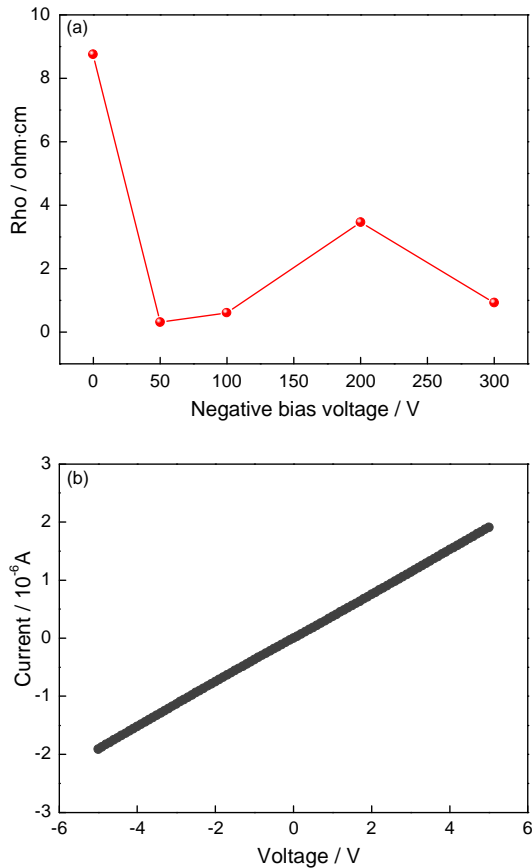


图7 a-C薄膜的电阻率与偏压的关系和在0 V偏压下制备的a-C薄膜的I-V特性图

Fig.7 The change of resistivity of the deposited a-C films with the variation of bias (a) and I-V characteristic plot of the a-C film deposited at 0 V (b)

时,光学带隙达到最小值0.15 eV;之后随着偏压的提高光学带隙呈现先增加后减小的趋势,但是在0~-300 V薄膜的光学带隙均小于0.35 eV。上述变化规律与 $I_b/I_G$ 的变化趋势相反。

#### 2.4 a-C薄膜的电学性能

图7给出了a-C薄膜的电阻率及I-V特性与偏压的变化。图7a表明,随着偏压的变化电阻率减小,在偏压为-50 V达到最小值0.32  $\Omega\cdot\text{cm}$ ,之后随着偏压的提高电阻率呈现先增加后减小,与 $I_b/I_G$ 、带隙以及光学性能变化趋势一致。图7b给出了0 V样品的I-V整流特性曲线。可见在所有偏压下制备的薄膜在-5 V~5 V处于导通状态,I-V在整个电压范围内存在线性关系,说明载流子输运是欧姆行为。这表明, $\text{sp}^2$ 团簇尺寸的增大有利于提高薄膜电学性能。其原因是,非晶碳中存在载流子跳跃(Hopping)输运行为, $\text{sp}^2$ 团簇化程度的提高使电子在团簇间的平均跃迁距离减小,有利于降低电阻率<sup>[21]</sup>。

#### 2.5 光电性能的讨论

根据非晶碳的结构, $\text{sp}^2$ 构成的 $\pi$ 键位于费米能

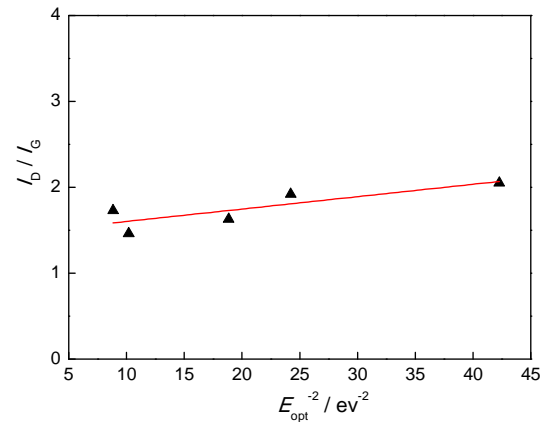


图8  $I_b/I_G$ 与 $1/(E_{opt})^2$ 的关系  
Fig.8 Relationship between  $I_b/I_G$  and  $1/(E_{opt})^2$

级附近,直接决定了薄膜光电性能<sup>[22]</sup>。在本文的实验中,随着偏压在0~-300 V变化非晶碳中的 $\text{sp}^2$ 含量基本不变,但是 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸发生了明显变化(图4d)。基于Robertson等提出的非晶碳“团簇模型”(Cluster model),在薄膜中的无序化程度很低的条件下,团簇的尺寸而不是 $\text{sp}^2$ 含量是决定能带结构中 $\pi$ 带宽度的主要因素。本文给出的 $I_b/I_G$ 与 $1/(E_{opt})^2$ 也基本符合线性关系(图8),因此适用于Robertson的团簇模型<sup>[23]</sup>。基于上述理论,考虑到薄膜中 $\text{sp}^2$ 含量基本保持不变而团簇数量和尺寸随着偏压有同步的变化趋势,这种变化的原因可能在于部分 $\text{sp}^2$ 以链状而非团簇的形式存在。在总体上, $\text{sp}^2$ 团簇的数量和尺寸共同影响薄膜光电性能。而在本文中,a-C的 $\text{sp}^2$ 团簇尺寸决定了薄膜光学带隙以及电学特性<sup>[24]</sup>, $\text{sp}^2$ 团簇尺寸越大其光学带隙越小,薄膜的光学吸收性能越好;类似地, $\text{sp}^2$ 团簇尺寸增大则电子在团簇间的平均跃迁距离减小,薄膜的电阻率降低。因此,本文给出了一种在不影响 $\text{sp}^2$ 含量的条件下调控 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸从而调控薄膜的光学和电学性能的思路。

### 3 结论

(1) 采用复合HiPIMS技术制备非晶碳a-C薄膜,改变基体偏压可调控离子沉积能量从而调控非晶碳膜的结构和光电性能。

(2) 基体负偏压从0 V提高到-300 V薄膜中 $\text{sp}^2$ 含量基本保持不变,但是 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸先增大后减小然后再增大,偏压为-50 V时 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸达到最大值,约为1.93 nm。

(3)  $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸决定a-C薄膜光学和电学特性,随着 $\text{sp}^2$ 薄膜中团簇尺寸的增大光学带隙和薄膜透过率(全波段0.2~25  $\mu\text{m}$ )减小、电阻率降低,使薄膜的导电性提高。

## 参 考 文 献

- [1] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1971, 42: 2953
- [2] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* [M], Springer US2008.
- [3] A. Grill, Electrical and optical properties of diamond-like carbon[J]. *Thin Solid Films*, 1999, s355-356: 189
- [4] M. Petersen, R. Bandorf, G. Bräuer, et al. Diamond-like carbon films as piezoresistors in highly sensitive force sensors[J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 26: 50
- [5] M. Semenenko, G. Okrepka, O. Yilmazoglu, et al. Electrical conditioning of diamond-like carbon films for the formation of coated field emission cathodes[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257: 388
- [6] S. Nakao, T. Soga, T. Sonoda, et al. Optical and electrical properties of nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by a bipolar-type plasma-based ion implantation[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51: 01AC04
- [7] T. A. Silva, H. Zanin, P. W. May, et al. Electrochemical performance of porous diamond-like carbon electrodes for sensing hormones, neurotransmitters, and endocrine disruptors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 21086
- [8] J. Y. Sze, B. K. Tay, D. Sheeja, 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
- [9] E. Mohagheghpour, M. Rajabi, R. Gholamipour, et al. Correlation study of structural, optical and electrical properties of amorphous carbon thin films prepared by ion beam sputtering deposition technique[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 52
- [10] H. Y. Dai, X. R. Cheng, C. F. Wang, 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
- [11] Wu J Q. *Microstructure and Properties of Amorphous Carbon and Carbon Nitride Thin Films*[D]. Tianjin University, 2008  
(吴坚清. 非晶态碳膜和碳氮薄膜的结构与性质[D]. 天津大学, 2008)
- [12] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204: 1661
- [13] Zhang X Q, Huang M D, Ke P L, et al. Impact of bias on the graphite-like carbon films grown by high power impulse magnetron sputtering[J]. *Journal of vacuum material and technology*, 2013, 33: 969  
(张学谦, 黄美东, 柯培玲等. 基体偏压对高功率脉冲磁控溅射制备类石墨碳膜的影响研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33: 969)
- [14] Xue Q J, Wang L P. *Diamond-like Carbon-based Film Materials*[M]. Beijing: Science Press, 2015  
(薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2015)
- [15] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, et al. Direct evaluation of the sp<sup>3</sup> content in diamond-like-carbon films by XPS[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 136: 105
- [16] A. C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon[J]. *Physical Review B*, 2001, 64: 075414
- [17] S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, et al. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp<sup>2</sup>: sp<sup>3</sup> composition[J]. *Diamond & Related Materials*, 1996, 5: 433
- [18] A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2008, 61: 14095
- [19] M. E. Sanchez-Vergara, J. C. Alonso-Huitron, A. Rodriguez-Gomez, 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
- [20] I. Alexandrou, A. J. Papworth, C.J. Kiely, et al. Calculation of the bandgap and of the type of interband transitions in tetrahedral amorphous carbon using electron energy loss spectroscopy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13: 1408
- [21] A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, N. A. Morrison, et al. Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85: 7191
- [22] J. Robertson, E. P. O' Reilly, Electronic and atomic structure of amorphous carbon[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1987, 35: 2946
- [23] M. Chhowalla, A. C. Ferrari, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, Evolution of sp<sup>2</sup> bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76: 1419
- [24] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science & Engineering R*, 2002, 37: 129

(责任编辑:黄 青)