

Cu掺杂非晶碳薄膜的电学性能及其载流子输运行为

闫春良^{1,2} 郭鹏² 周靖远² 汪爱英^{2,3}

1 上海大学材料科学与工程学院 上海 200444

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

3 中国科学院大学 材料与光电研究中心 北京 100049

摘要 以Cu-C拼接靶为靶材,用高功率脉冲磁控溅射制备出4种Cu含量(原子分数)低于10%的Cu掺杂非晶碳(a-C:Cu)薄膜,研究了Cu含量对a-C:Cu薄膜组分结构、电学性能以及载流子输运行为的影响。结果表明:随着非晶碳中Cu含量的提高,a-C:Cu薄膜中sp²-C的含量提高、团簇尺寸增大、薄膜电阻率、透过率和光学带隙均减小,费米能级向价带偏移。Cu含量为2.77%和3.88%的样品在150~250 K的载流子输运机制为Mott型三维变程跳跃传导,在250~350 K则为热激活传导;而Cu含量(原子分数)为5.4%和7.28%的样品在150~350 K均为Mott型三维变程跳跃传导。掺入Cu,可控制非晶碳薄膜的光学和电学性能。

关键词 材料表面与界面,电学性能,高功率脉冲磁控溅射,Cu掺杂非晶碳,能带结构

中图分类号 O484

文章编号 1005-3093(2023)10-0747-12

Electrical Properties and Carrier Transport Behavior of Cu Doped Amorphous Carbon Films

YAN Chunliang^{1,2}, GUO Peng², ZHOU Jingyuan², WANG Aiyong^{2,3}

1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

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

3 Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

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

Supported by National Nature Science Foundation of China (No. U20A20296), Science and Technology 2025 Innovation Project of Ningbo (No. 2020Z023), K C Wong Education Foundation Lu Jiaxi International Team Project (No. GJTD-2019-13), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LQ20E020004)

Manuscript received 2022-12-16, in revised form 2023-02-21

ABSTRACT The work aims to study the effect of doped Cu content on the structure, electrical properties and carrier transport behavior of amorphous carbon (a-C) films. The Cu doped a-C (a-C:Cu) films were deposited by a homemade High Power Impulse Magnetron Sputtering set with the Cu-C composite

资助项目 国家自然科学基金(U20A20296),宁波市科技创新2025重大专项(2020Z023),王宽诚率先进入人才计划卢嘉锡国际团队(GJTD-2019-13),浙江省自然科学基金(LQ20E020004)

收稿日期 2022-12-16 定稿日期 2023-02-21

作者简介 闫春良,男,1997年生,硕士

通讯作者 汪爱英,研究员,aywang@nimte.ac.cn,研究方向为表面强化涂层材料与功能改性

DOI 10.11901/1005.3093.2022.667

target as sputtering source. A series of a-C: Cu films with Cu content less than 10% (atomic fraction) were deposited by adjusting the position of substrates. The results demonstrated that increasing the doped Cu content led to the enhancement of the content and cluster size of sp^2 -C in films. Particularly, as the Cu content increased from 2.77% to 7.28%, the sp^2 -C content increased from 48% to 54%. Accordingly, this decreased the bandgap width from 3.87 eV to 2.93 eV, which corresponds to the reduction of electrical resistivity and transmittance in a-C: Cu films. For a-C: Cu films with Cu content in the range of 2.77%~7.28%, the voltage was positively linear correlated with the excitation in the I-V test, suggesting the dominated ohmic behavior. The resistance of all the a-C:Cu films decreased monotonically with the increase of temperature, demonstrating the typical semiconductor behavior. Specifically, when the Cu content varied in the range of 2.77%~3.88%, the electrical transport of a-C: Cu films was ascribed to the three-dimensional Mott-type variable range hopping conduction in lower temperature from 150 K to 250 K and the thermal activation transport within higher temperature range of 250~350 K, respectively. However, for a-C: Cu films with Cu content of 5.4%~7.28%, only Mott-type variable range hopping conduction played the key role for the carrier transport in temperature of 150~350 K. The results showed that the optical and electrical properties of amorphous carbon films could be significantly controlled by doping Cu, which brought forward the promising potential to develop the carbon-based photoelectric devices with high-performance.

KEYWORDS foundational discipline in materials science, electrical properties, high power impulse magnetron sputtering, Cu doped amorphous carbon, band structure

非晶碳薄膜(Amorphous carbon, a-C)主要由 sp^3 杂化结构(金刚石)和 sp^2 杂化结构(石墨)的 C 组成,具有高硬度、耐磨损和耐腐蚀等特性^[1-3]。a-C 薄膜是一种非晶半导体材料,在可见光到红外光区均具有优异的透光性,调控 sp^2 -C/ sp^3 -C 的比例即可将其光学带隙从导电石墨 0 eV 改变到绝缘金刚石 5.5 eV^[4]。因此,作为一种多功能光电器件材料,a-C 薄膜备受关注^[5,6]。但是,这种材料本征非晶碳较高的内应力,使膜基结合力差且热稳定性较低。为此,可在非晶碳中掺入金属以调控其电学性能。改变掺入金属的种类,还可使非晶碳具有不同的光电特性^[6,7]。

李晓伟等^[8]计算了掺杂不同种类和含量的金属时非晶碳的电子结构,发现掺入过渡金属可降低这个体系的总畸变能量从而降低残余应力,掺杂 Cu,可使其具有 Cu-C 反键态特征。Yaremchuk 等^[9]用磁控溅射技术沉积了不同 Cu 含量的 a-C: H: Cu 薄膜,发现掺杂 Cu 的非晶碳具有等离子体共振效应,共振吸收峰的位置向短波方向移动。Beauty 等^[10]用电化学沉积制备了不同 Ni 含量的非晶碳薄膜,随着 Ni 含量的降低,这种薄膜的光学带隙逐渐下降。Meskinis 等^[11]用反应磁控溅射制备 Ni 掺杂非晶碳新型敏感材料,研究了 Ni 掺杂对其电学和压阻性能的影响。结果表明,改变掺入 Ni 的含量可大范围调控非晶碳的电阻率,Ni 含量低于 4%(原子分数)的样品,其压阻系数大于 3000,远比纯非晶碳和常用 Si 材料的高。

与晶体半导体不同,非晶半导体中既有扩展态又有定域态,而定域态电子只能通过隧穿或者热激活方式传导^[12]。非晶碳中的碳原子主要以 sp^2 和 sp^3 杂化的形式存在, sp^2 杂化碳既有 σ 键又有 π 键。位于费米能级附近的 π 电子决定非晶碳的电学特性^[13],而 π 键又与原子间距和配位数密切相关。非晶碳复杂的键态结构,使其载流子输运机理的研究进展缓慢。Tripathi 等^[14]指出,纯非晶碳的载流子输运方式为 Mott 型变程跳跃传导。Abdolghaderi 等^[15]调控非晶碳中 Ag 的掺入量使载流子输运方式变为渗流特性。万蔡华等^[16]发现,在非晶碳中掺入 Fe 使载流子的输运方式从低温到高温依次从 Efros-Shklovskii(ES)型变为跳跃传导(<60 K)、Mott 型三维变程跳跃传导(60~200 K)或热激活传导(>200 K)。掺杂多种金属与碳成键的特征差异较大^[17,18],金属能以固溶或以金属和碳化物纳米晶的形式存在于非晶碳基质中^[7]。同时,随着金属含量的变化非晶碳的结构和载流子输运行为极为复杂。载流子的输运机理不明确,限制了碳基薄膜光电器件的设计和应用。

在非晶碳中掺入 Cu 使 C 2p 轨道与 Cu 3d 轨道杂化,电子占据能量较高的反键态,即 Cu 和 C 成反键特征^[8]。这表明,a-C: Cu 体系的电子结构不稳定,在非晶碳中掺杂 Cu 可使薄膜具有优异的光电特性。但是,掺杂过量的金属会降低非晶碳优异的机械性能和半导体特性。

与直流磁控溅射技术相比,高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)具有更高的离化率,可在较宽的范

围调控离子能量,有利于调节薄膜的 sp^2 -C/ sp^3 -C比例和Cu含量从而制备出高致密涂层^[19]。鉴于此,本文采用HiPIMS技术制备Cu含量(原子分数)为2.77%~7.28%的a-C:Cu薄膜,系统研究Cu含量对a-C:Cu薄膜组分结构的影响并分析薄膜的电学性能和载流子输运机理。

1 实验方法

1.1 样品的制备

用高功率脉冲磁控溅射制备不同Cu掺杂含量非晶碳薄膜,其设备(图1)包括一个离子束源和一个磁控溅射源。磁控溅射用的靶材为Cu(99.99%, 20 mm × 100 mm)与石墨(99.99%, 380 mm × 100 mm)拼接靶,使用HiPIMS电源,工作气体为Ar气。衬底为二氧化硅、石英玻璃以及单面抛光单晶硅片。将用无水乙醇清洗干净的衬底固定在四面体机架,然后置于真空沉积腔室中。如图1所示,将距离机架底部4、8、12、16 cm的样品分别命名为S1、S2、S3、S4。待腔室真空度达到 2.7×10^{-3} Pa后向腔室通入40 mL/min的Ar气,离子束工作电压设定为1200 V,对衬底进行刻蚀清洗20 min。调节Ar气流量使腔室的气压达 1.3×10^{-2} Pa。用HiPIMS电源沉积Cu掺杂非晶碳薄膜,溅射功率为500 W,频率为455 Hz,脉宽为200 μ s。在机架上施加-200 V的偏压,并使其以120 Hz的频率自传。为了调控Cu含量,调整样品在机架上的位置以改变Cu靶与样品的靶基距。由于Cu的溅射产额大于C,因此越靠近Cu靶位置薄膜样品沉积速率越高。为了排除薄膜厚度对样品性能的影响,S1、S2、S3号样品的沉积时间为120 min,S4号样品的沉积时间为95 min,以使所有薄膜的厚度为 205 ± 20 nm。

1.2 结构和性能表征

用热场发射扫描电子显微镜(SEM, Verios G4 UC)观察薄膜截面的形貌并测量其厚度。使用原子力显微镜(AFM)轻敲模式表征薄膜表面的形貌和粗糙度。使用X射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra DLD)表征a-C:Cu薄膜的元素含量和化学键。测试前用4 kV的Ar⁺蚀刻样品4 min以去除表面污染物。用高斯和洛伦兹函数对C 1s峰进行分峰拟合,并计算 sp^2 -C/ sp^3 -C比例。用拉曼光谱(LAbRAMHR Evolution, 532 nm)分析a-C:Cu薄膜中碳原子键合结构。用X射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE DAVINCI)表征薄膜的相结构。用透射电子显微镜(TEM, Tecnai F20)表征薄膜的微观结构,根据电子能量损失谱(EELS)分析碳键结构。用紫外光电子能谱(UPS, Axis Ultra DLD)测量薄膜价带谱和二次电子截止边谱,其光源为能量21.22 eV的He I共振线。使用综合物理性能测试系统(PPMS, PPMS-EverCool)测量a-C:Cu薄膜在150~350 K的I-V特性和电阻率。使用紫外可见近红外分光光度计(Lambda 950)测量石英衬底上的薄膜在200~1600 nm范围的透过率并计算其光学带隙,测试间隔为1 nm,扫描速度为280 nm/min。

2 结果和讨论

2.1 薄膜的组分和结构

调控沉积时间,使a-C:Cu薄膜的厚度在186~221 nm范围变化。S1、S2、S3、S4样品的沉积速率分别为1.55、1.73、1.84和2.23 nm/min。随着样品靠近Cu靶,薄膜的沉积速率逐渐提高。图2给出了硅片上a-C:Cu薄膜截面的形貌。在Cu的含量较低时,Cu的掺入对薄膜的结构没有明显的影响,所有的薄

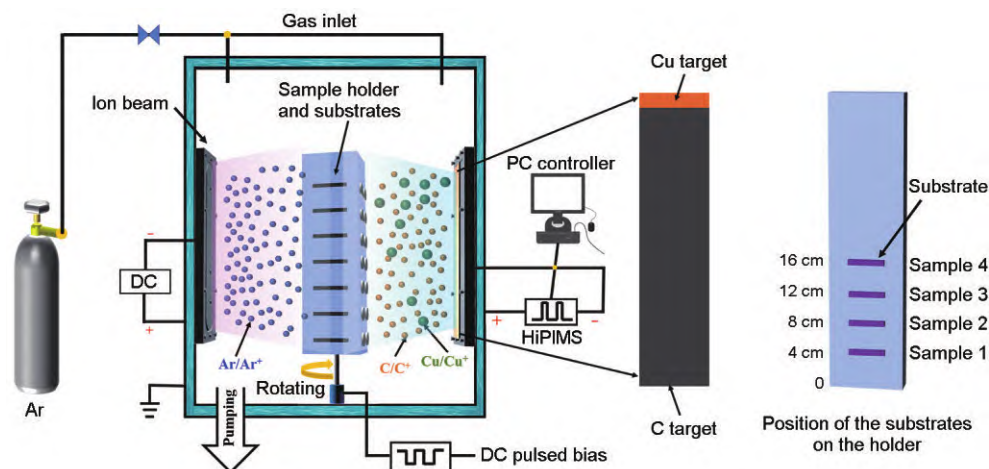


图1 高功率脉冲磁控溅射设备的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the HiPIMS deposition equipment

膜均具有良好的致密性。同时,薄膜与Si衬底界面处也没有出现裂纹或剥落,表明a-C: Cu薄膜与衬底界面的结合良好。

为了进一步研究Cu掺杂对非晶碳表面形貌的影响,用AFM表征了表面的形貌和粗糙度。图3给出了S1~S4样品的3D-AFM图像。可以看出,所有a-C: Cu薄膜的表面都连续和光滑,从S1到S4的粗糙度 R_a 分别为0.28、0.32、0.26、0.24 nm。Cu的掺入对非晶碳表面的粗糙度没有明显的影响,但是Cu含量不同的样品其表面形貌不同,S1、S2样品的表面凸起状结构较多,而S3、S4样品表面呈现更多的颗粒状结构。

图4给出了S1~S4样品的XPS光谱和拟合结果。图4a给出了全谱,可见所有a-C: Cu薄膜由C、Cu和O三种元素组成,其中O元素可能来自沉积过程中真空腔室中残余的空气^[20,21]。如图4b所示,随着样品到机架底部的距离从4 cm逐渐增大到16 cm,Cu

含量(原子分数)从2.77%提高到7.28%,表明实现了对Cu含量的调控。图4c给出了C 1s精细谱,为了得到 sp^2 -C和 sp^3 -C的相对含量,用高斯(80%)和洛伦兹(20%)函数将C 1s峰分为三个峰,分别对应结合能为284.6、285.4和286.6 eV的 sp^2 -C、 sp^3 -C和C-O/C=O^[22]。如图4d所示,随着Cu含量的提高 sp^2 -C的含量随之提高。Cu含量(原子分数,下同)为7.28%的 sp^2 -C其含量最高(54%),原因可能是Cu元素的引入促进了 sp^2 -C的形成^[23,24]。图4e给出了Cu 2p的精细谱,位于933和953 eV附近的峰对应Cu 2p_{3/2}和Cu 2p_{1/2},在933.0和953.2 eV之间没有出现卫星峰,表明a-C: Cu薄膜中没有Cu²⁺^[25,26]。为了进一步判断薄膜中Cu的存在形式,测试了Cu的俄歇谱(图4f)。位于568.3 eV的峰表明,a-C: Cu薄膜中的Cu主要以单质的形式存在^[27]。

图5a给出了不同Cu含量a-C: Cu薄膜的拉曼光谱。在波数为800~2000 cm^{-1} 样品S1~S4的谱中都出

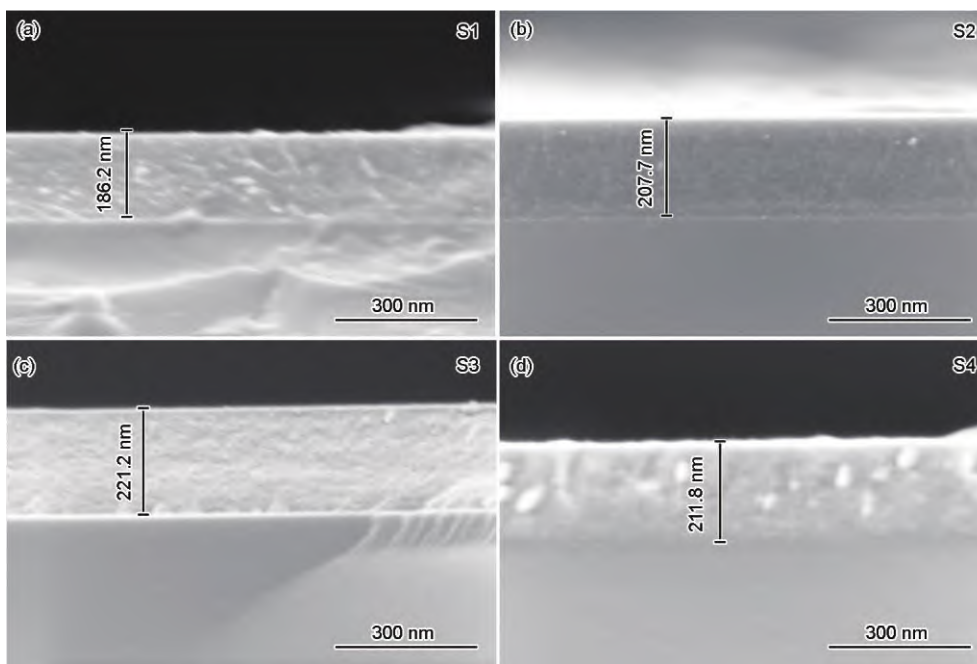


图2 Cu掺杂非晶碳薄膜截面的SEM形貌

Fig.2 SEM cross-sectional morphology of a-C:Cu films (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4

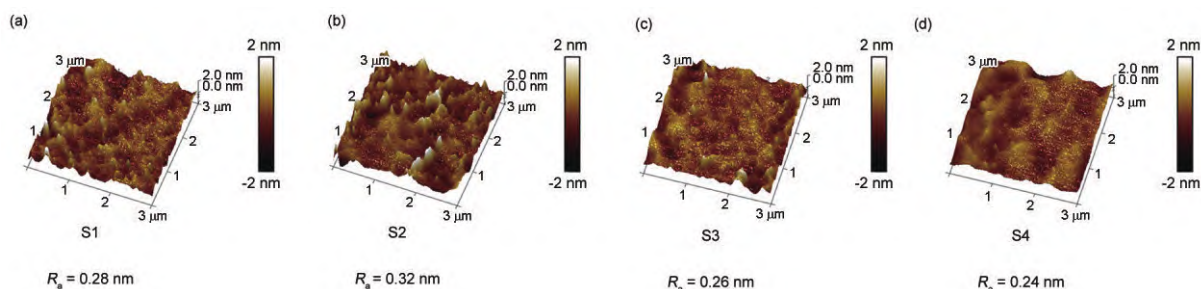


图3 Cu掺杂非晶碳薄膜的三维AFM表面形貌

Fig.3 3D-AFM images of a-C: Cu films (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4

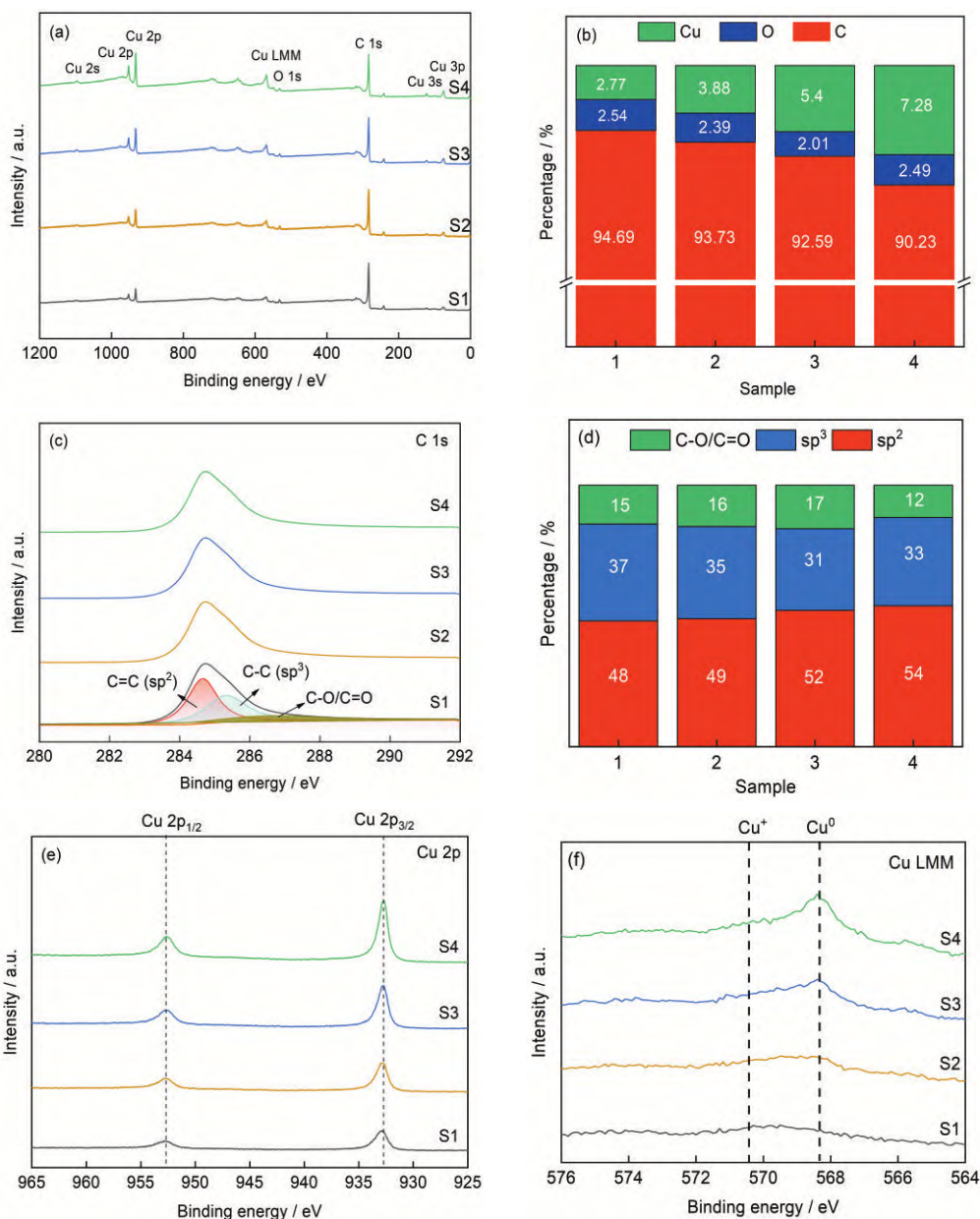


图4 Cu掺杂量不同的a-C:Cu薄膜的XPS全谱、各元素的含量、C 1s精细谱及各杂化碳含量、Cu 2p的精细谱以及Cu的俄歇谱

Fig.4 XPS spectra (a), the contents of C, O, Cu (b), C 1s spectra (c), sp², sp³, and C-O/C=O contents (d), Cu 2p spectra (e) and Cu LMM Auger spectra (f) of a-C:Cu films with different Cu contents

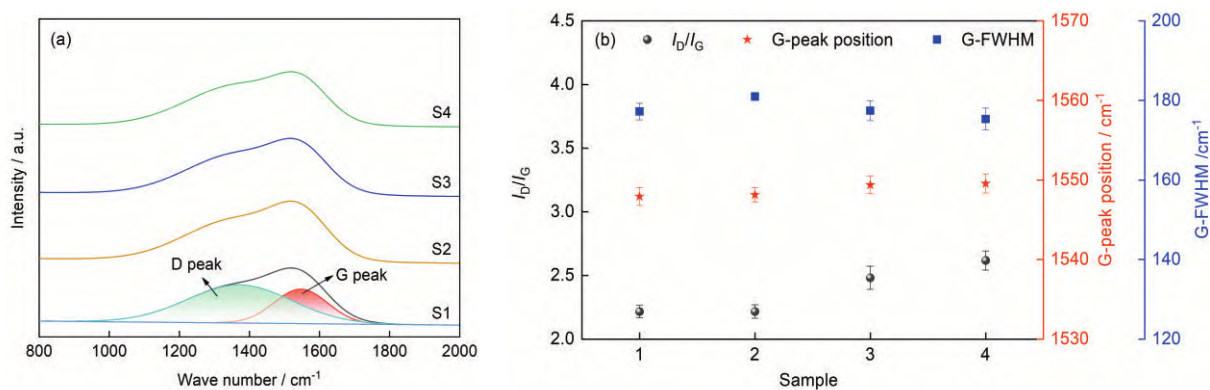


图5 Cu掺杂量不同的a-C:Cu薄膜的拉曼光谱及其拟合结果

Fig.5 Raman spectra (a), the fitting result (b) of a-C:Cu films with different Cu contents

现了典型的非晶碳非对称拉曼峰。用高斯拟合将非晶碳拉曼峰分为位于 1360 cm^{-1} 附近的D峰和 1550 cm^{-1} 的G峰^[28],其中D峰对应环状结构中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子呼吸振动,G峰则对应环和链状结构中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子的伸缩振动。根据G峰的半高宽(G-FWHM)、D峰与G峰的面积比(I_D/I_G)以及G峰位置(G-peak position),可定性分析 $\text{sp}^2\text{-C}$ 团簇的尺寸和含量。如图5b所示,随着Cu含量从2.7%提高到7.28%, I_D/I_G 从2.2增大到2.6,表明Cu的掺入有利于增大 $\text{sp}^2\text{-C}$ 团簇的尺寸。G峰位也随着掺入Cu含量提高而增大,Cu含量为7.28%时G峰位置达到最大值 1549.5 cm^{-1} 。G-FWHM先增大后减小,表明Cu含量的提高使a-C:Cu薄膜结构的无序度先提高后降低。

图6给出了无衍射硅衬底上随Cu含量变化的a-C:Cu薄膜的XRD谱。可以看出,在所有样品的谱中均未出现明显的衍射峰,表明Cu含量为2.77%~7.28%的薄膜其主体仍为非晶态。

为了进一步探究薄膜的微观结构和掺杂Cu的存在形式,对Cu含量为2.77%和7.28%的样品进行

了TEM表征。如图7a所示,Cu含量为2.77%的薄膜均匀致密,在HRTEM图中未出现明显的晶格条纹,表明非晶碳中的Cu以固溶的形式存在。值得指出的是,在图7b对应SAED的图中,衍射环($R=4.43\text{ nm}^{-1}$)对应的是Pt(111)晶面($d=0.229\text{ nm}$)。在Cu含量为7.28%的非晶碳基质中出现了尺寸约为

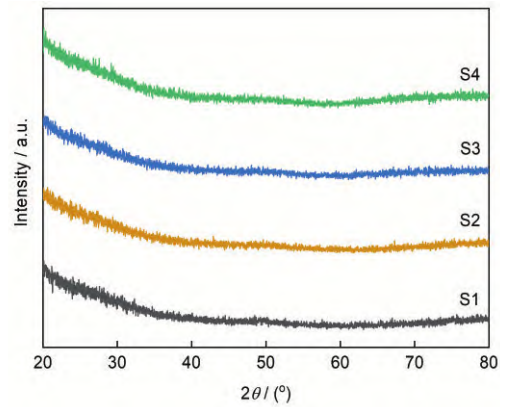


图6 Cu掺杂量不同的a-C:Cu薄膜的XRD谱
Fig.6 XRD spectra of a-C:Cu films with different Cu contents

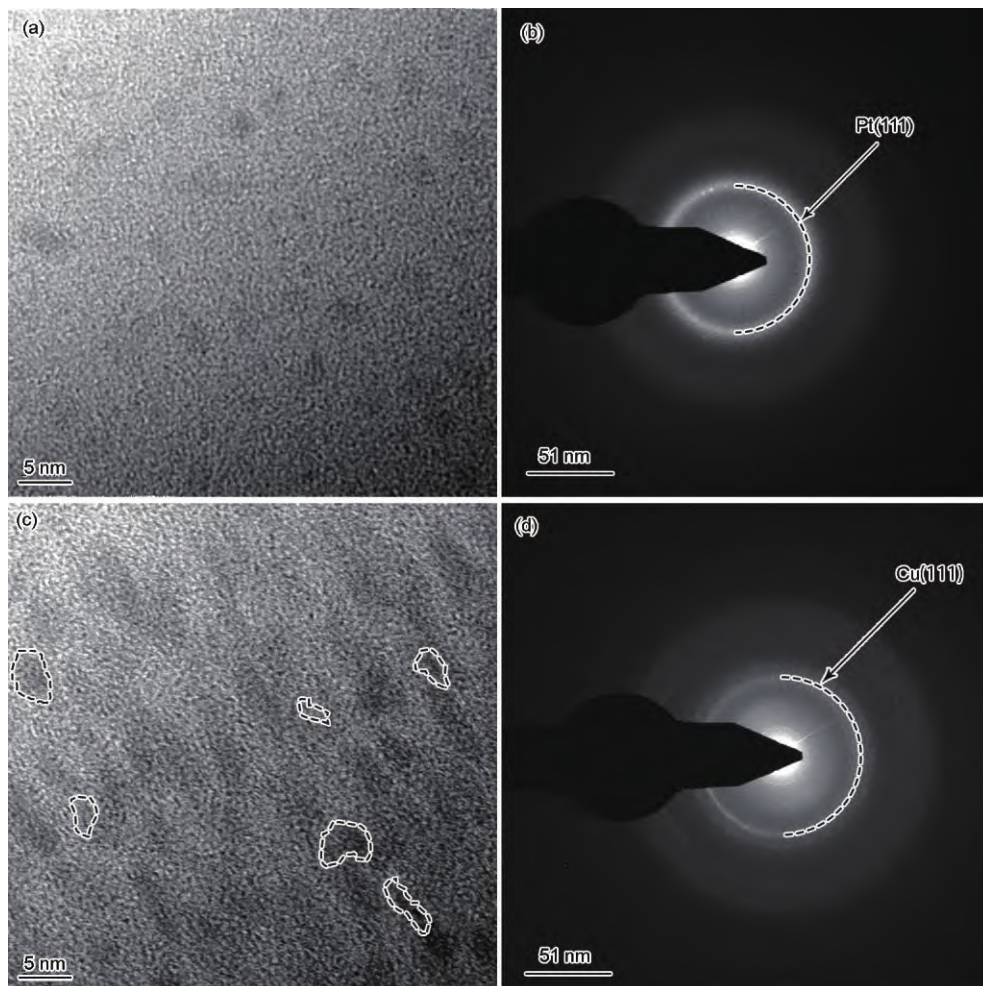


图7 Cu含量为2.77%和7.28%样品的高分辨电子图像和选区电子衍射图
Fig.7 HRTEM image and corresponding SAED of a-C:Cu film with 2.77% (a, b) and 7.28% Cu (c, d)

5 nm的纳米晶(图7c),其SAED衍射环($R=4.76 \text{ nm}^{-1}$)对应Cu的(111)晶面($d=0.209 \text{ nm}$)。这表明,随着Cu含量从2.77%提高到7.28%固溶在非晶碳中的Cu原子逐渐析出形成纳米晶,并均匀地分散镶嵌在非晶碳基质中。

图8给出了Cu含量为2.77%和7.28%样品电子能量的损失谱,可测量出电子在穿过样品过程中因非弹性碰撞损失的能量,从而确定材料的化学成分和结构^[29]。EELS可用于分析碳键的形态。位于285 eV附近的峰对应基态1s轨道的电子跃迁到空 π^* 反键轨道产生的能量损失,使用高斯函数拟合为 π^* 峰。 σ^* 峰对应290至305 eV的小能量范围,为基态1s轨道的电子跃迁到 σ^* 轨道产生的能量损失。这两个峰的面积比,与 π^* 和 σ^* 轨道的相对数量成正比。 $\text{sp}^2\text{-C}$ 的含量的关系为^[30]

$$\frac{(\pi^*/\sigma^*)_{\text{film}}}{(\pi^*/\sigma^*)_{\text{std}}} = \frac{3x}{4-x} \quad (1)$$

其中 $(\pi^*/\sigma^*)_{\text{std}}$ 为 sp^2 含量为100%的石墨标准样品的 π^* 峰与 σ^* 峰的比值,取1/3^[29]。 x 为未知样品的 sp^2 含量。对EELS谱进行分峰拟合和积分后发现,2.77%Cu样品的 sp^2 含量为37.8%,7.28%Cu样品的 sp^2 含量为44.4%。这表明, sp^2 含量随着Cu含量的提高而提高。同时,EELS测得的 sp^2 含量与XPS的结果相比数值较低,可能是光电子的非弹性散射使XPS探测信号衰减所致^[31]。

2.2 电学性能

图9a给出了不同Cu含量a-C: Cu薄膜300 K时的 I - V 特性曲线。测试时,用银胶连接Pt丝为引出电极以减小接触电阻。所有样品的 I - V 曲线均呈现线性关系,表现出欧姆接触特性。根据图9a中 I - V 曲线

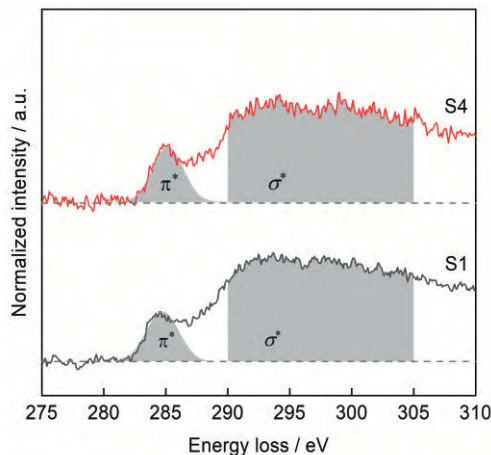


图8 Cu掺杂量为2.77%和7.28%样品的电子能量损失谱

Fig.8 EELS spectrum of a-C: Cu film with 2.77% and 7.28% Cu

的斜率得到S1~S4电阻率,如图9b所示。可以看出,随着Cu含量从2.77%提高到7.28%,a-C: Cu薄膜的电阻率 R 从 $0.22 \Omega \cdot \text{mm}$ 单调降低到 $0.01 \Omega \cdot \text{mm}$ 。

图10给出了S1~S4样品150~350 K的 I - V 曲线。在整体上,所有样品在各温度下都表现出优异的线性 I - V 特性。测试电流一定时每个样品对应的电压都随着测试温度的升高而降低,表明a-C: Cu薄膜均具有典型半导体特性。同时,在相同温度下,测试电流一定时Cu掺杂量小的样品对应的电压值高。例如S1样品对应的电压值在所有样品中最大,与S1样品的薄膜电阻率 R 更大有关。

基于图10中的测试数据可得S1~S4样品在150~350 K的 R - T 曲线,如图11所示。可以看出,S1~S4的电阻率均随着温度的升高而单调下降,表现出明显的半导体特性。Cu含量为2.77%~7.28%的样品,其电阻率的温度依赖性变化不大。例如,S1的电阻率从150 K的 $1.779 \Omega \cdot \text{mm}$ 降低至350 K的 $0.147 \Omega \cdot \text{mm}$,降低了91.7%,而S4的电阻率从150 K的 $0.051 \Omega \cdot \text{mm}$ 降低到350 K的 $0.007 \Omega \cdot \text{mm}$,降低了86.3%。

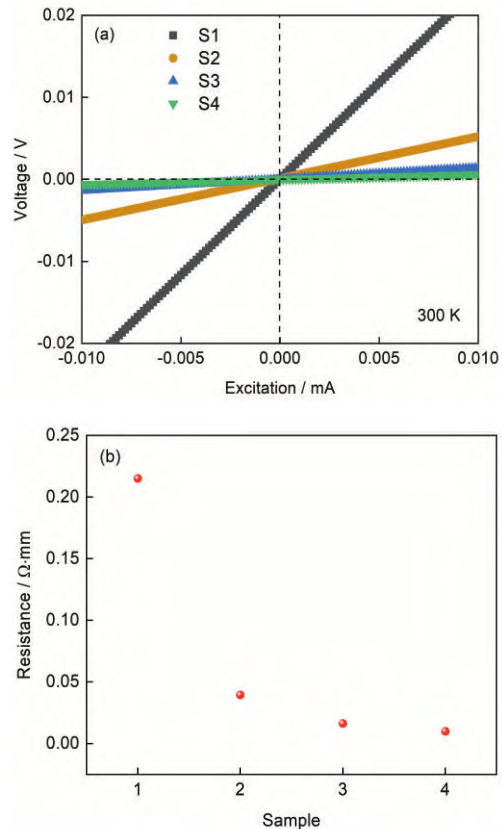


图9 Cu掺杂量不同的a-C: Cu薄膜300 K时的 I - V 特性曲线和电阻率的变化

Fig.9 I - V characteristic plots (a) and electrical resistivity (b) at 300 K of the a-C: Cu films with different Cu contents

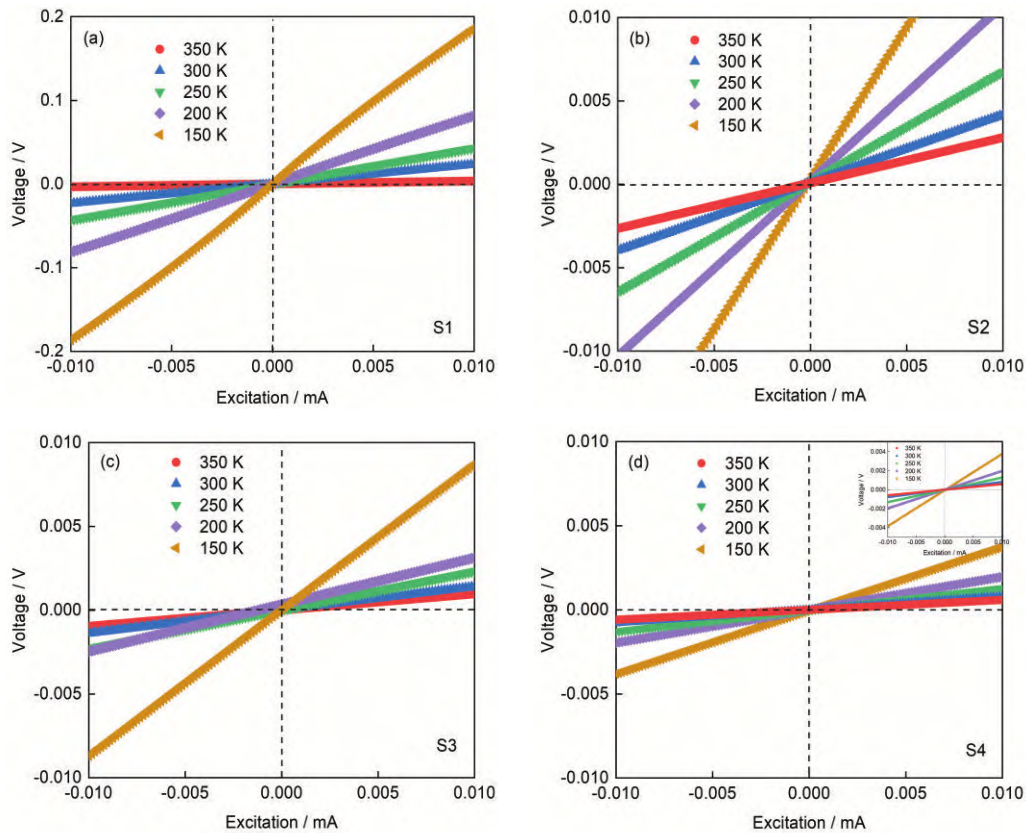


图 10 Cu 掺杂量不同的 a-C: Cu 薄膜在 150~350 K 的 I - V 曲线

Fig.10 I - V plots of the a-C: Cu films with different Cu contents from 150 to 350 K

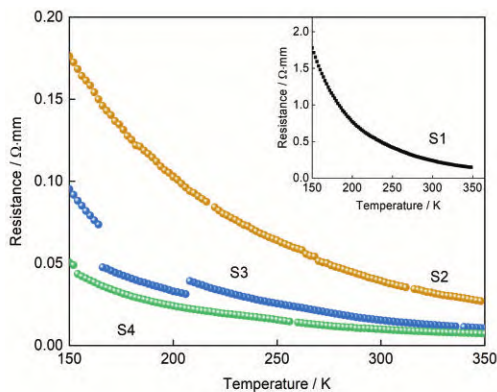


图 11 Cu 掺杂量不同的 a-C: Cu 薄膜在 150~350 K 的 R - T 曲线

Fig.11 R - T behaviors of a-C: Cu films with different Cu contents from 150 to 350 K

对电阻率 R 和温度 T 的关系进行拟合,可分析材料中载流子运输的机理。不同于晶体半导体,非晶半导体中定域态电子只能通过隧穿或者热激活方式传导^[12]。非晶半导体的电阻率-温度曲线的关系为^[16]

$$R = R_0 \exp(T_0/T)^n \quad (2)$$

其中 R 为电阻率, T 为测试温度, R_0 和 T_0 皆为常数, n 取值 1、1/4 和 1/2, 其载流子输运行为分别对应热激活, Mott 型三维变程跳跃传导以及计入 Coulomb 作

用的变程跳跃传导。

图 12 给出了 S1~S4 样品 150~350 K 的拟合结果。对于掺入 Cu 含量较高的 S3(5.4% Cu, 原子分数)和 S4(7.28% Cu, 原子分数)样品,在 150~350 K 其 $\ln(R)$ 与 $T^{1/4}$ 线性关系较为显著,对应的载流子传输方式为 Mott 型三维变程跳跃传导,如图 12e、f 所示。而 Cu 掺杂含量较低的 S1(2.77% Cu, 原子分数)和 S2(3.88% Cu, 原子分数)样品,在整个测试温度区间没有显示出单一的传输机制,在不同温度范围载流子的输运特性不同。如图 12a、c 所示,在 150~250 K 样品 S1、S2 的 $\ln(R)$ 与 $T^{1/4}$ 呈现线性关系;而在 250~350 K, $\ln(R)$ 与 T^{-1} 则显示出线性关系,如图 12b、d 所示。因此, Cu 含量为 2.77% 和 3.88% 样品在 250~350 K 其热激活主要为输运机制;而在 150~250 K, 起主要作用的是 Mott 型三维变程跳跃传导。

2.3 能带结构

图 13a 给出了不同 Cu 含量 a-C: Cu 薄膜的透过率曲线。可以看出, S1~S4 样品的透过率随着掺入 Cu 含量的提高而降低,可能与 Cu 及 sp^2 -C 含量的提高有关。对于非晶碳等无定型材料,常用 Tauc plot 法通过吸收系数 α 和入射光子能量 ($h\nu$) 之间的关系^[32]

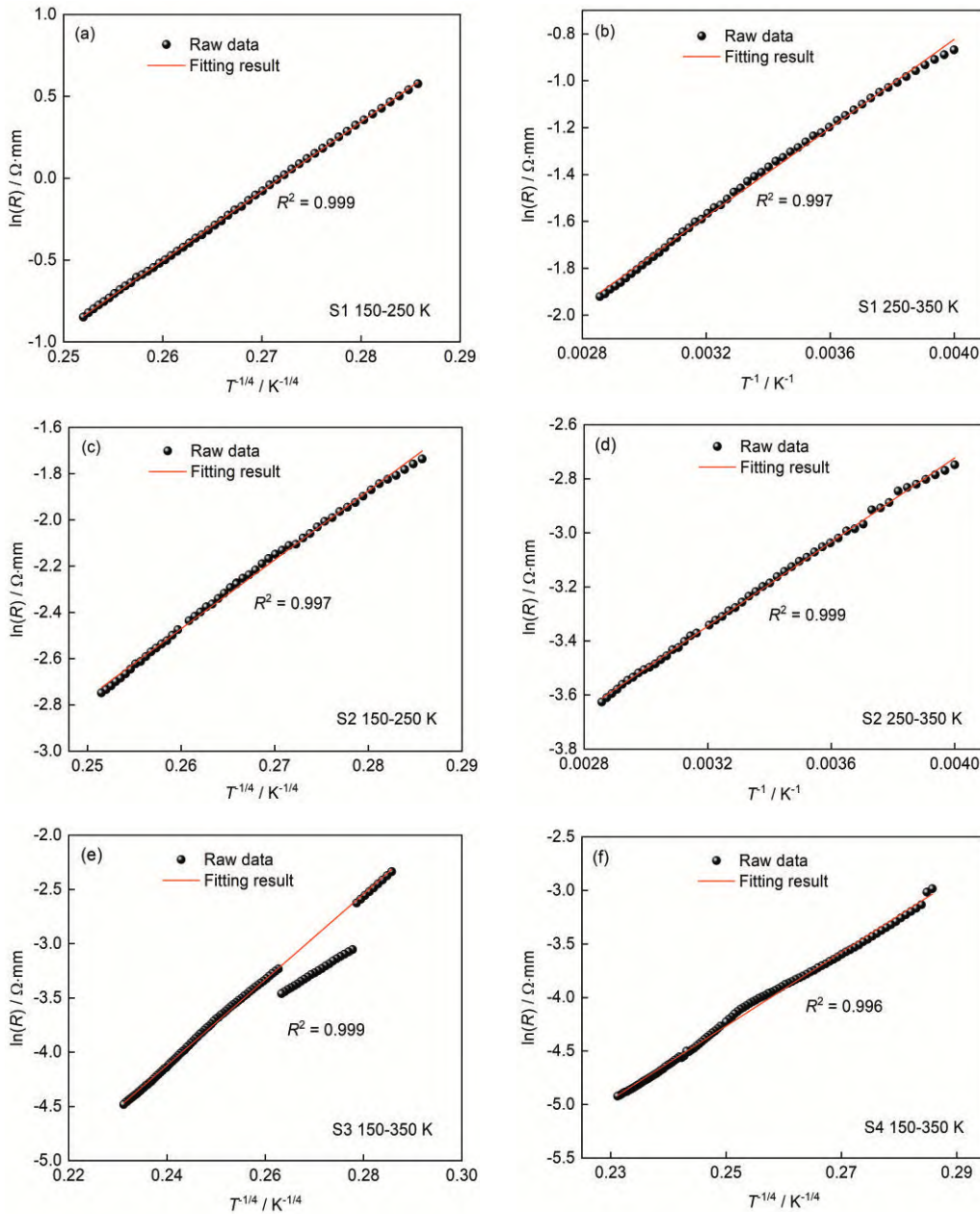


图 12 Cu 掺杂量不同的 a-C: Cu 薄膜在不同温度范围的 $\ln(R)$ 与 $T^{-1/4}$ 和 T^{-1} 的关系曲线

Fig.12 Relationship between $\ln(R)$ and $T^{-1/4}$ (a, c, e, f) and T^{-1} (b, d) at different temperature ranges for the samples with different Cu contents. The red lines are fitting results

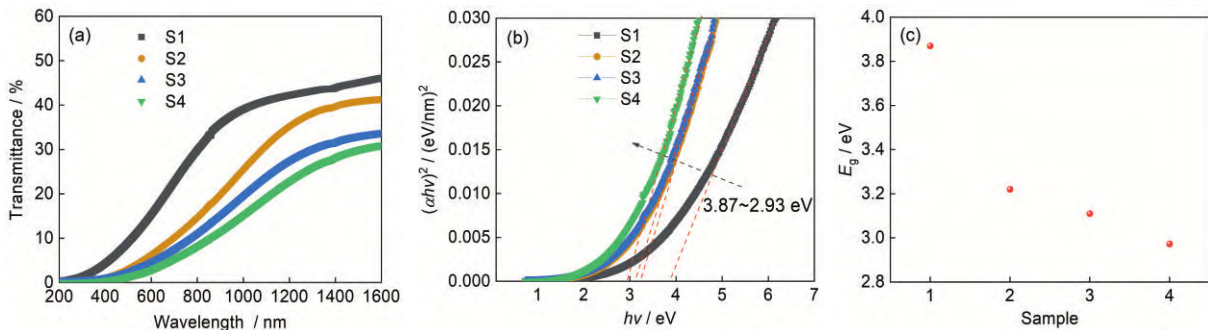


图 13 Cu 掺杂量不同的 a-C: Cu 薄膜的透过率曲线、 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线以及光学带隙

Fig.13 Transmittance (a), Tauc plots (b) and optical bandgap (c) of a-C: Cu films with different Cu contents

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

计算其光学带隙。其中 α 为光吸收系数, $h\nu$ 为入射光子能量, A 为常数, E_g 为材料光学带隙,指数 n (可取1/2、3/2、2和3)的值与半导体材料以及跃迁类型相关。绘制 $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 与 $h\nu$ 曲线并将其线性部分延长至 $\alpha=0$,则对应的入射光子能量即为光学带隙。光吸收系数 α 可用朗伯比尔定律^[33]

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (4)$$

计算,其中 d 为薄膜厚度,单位为nm; T 为透过率。

电学测试结果表明,掺入原子分数为2.77%至7.28% Cu的a-C: Cu薄膜仍具有典型的半导体特性,因此可将其作为半导体处理。Pandey和Majeed指出,a-C为直接带隙半导体^[10,32], n 取1/2。图13b中S1~S4样品的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线,给出了Cu含量对a-C: Cu薄膜光学带隙的影响。如图13c所示,随着Cu含量的提高样品S1-S4的光学带隙从3.87 eV下降到2.93 eV,可能是 sp^2 -C/ sp^3 -C比例与结构的变化

所致^[34,35]。 sp^3 -C只有 σ 键, sp^2 -C既有 σ 键又有 π 键。而与 σ 态相比, π 电子更接近费米能级,其带隙主要由 π 电子控制^[36]。非晶碳薄膜的光学带隙,可用于间接评估 sp^2 -C的含量和团簇尺寸。其原因是, E_g 随着 sp^2 -C的含量的提高和团簇尺寸的增大而降低^[23]。

根据能带理论,电子的传输与样品的功函数密切相关,用UPS可测得S1~S4样品的功函数。 E_{cut} 为样品二次电子截止边的切线与 x 坐标轴交点,如图14a所示,S1~S4样品的 E_{cut} 约为16.61 eV。其对应的功函数 W_F 可从He I(21.22 eV)中减去 E_{cut} 得到^[37],约为4.61 eV。Cu的掺入,对a-C: Cu薄膜的功函数没有明显的影响。图14b给出了S1~S4样品价带顶(E_V)相对于费米能级(E_F)的位置。可以看出,随着Cu含量的提高 E_V 相对 E_F 的距离逐渐从1.62 eV降低到1.33 eV。以真空能级0 eV为参考,结合用紫外可见近红外透过测试测得的光学带隙,S1~S4的能带结构如图14c所示。对于本征半导体,其费米能级位于禁带中间。但是随着掺入Cu含量从2.77%

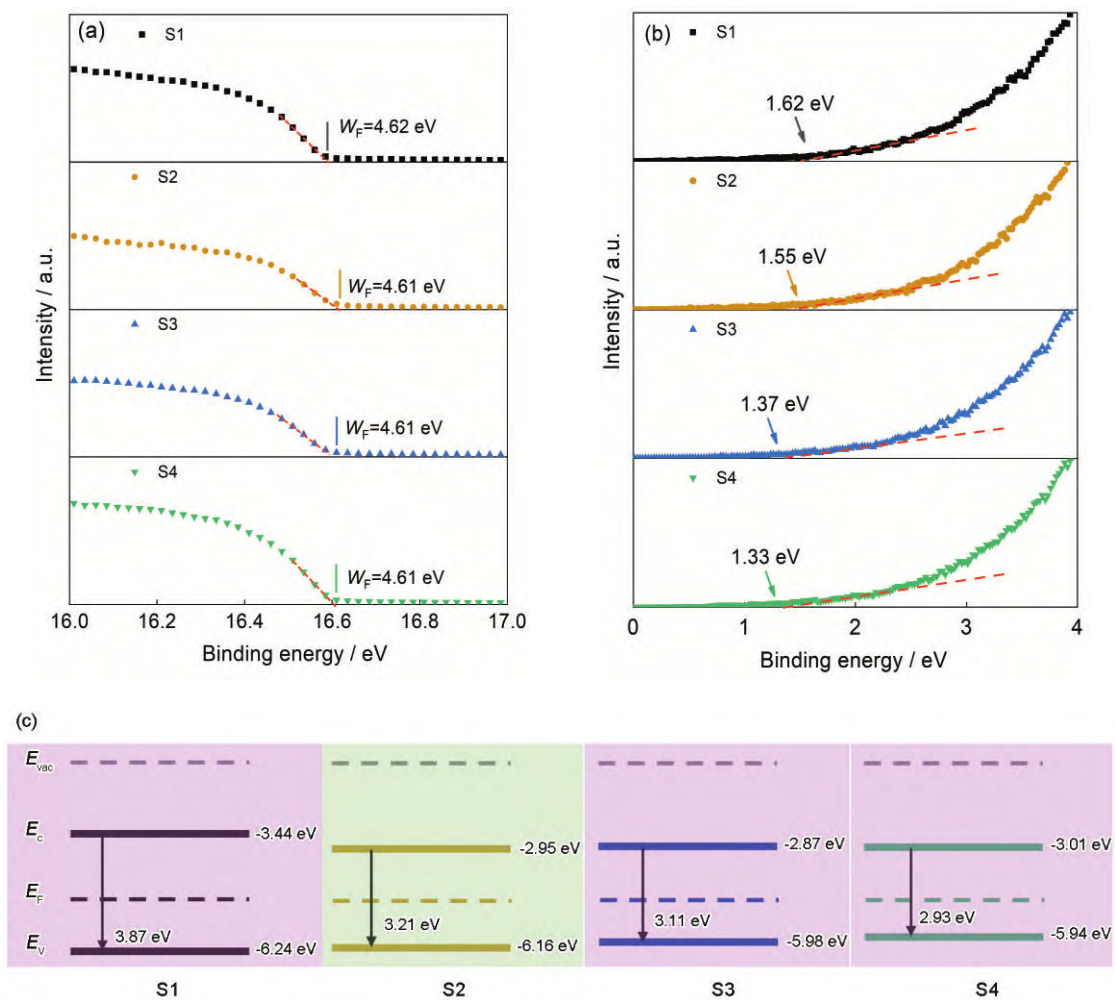


图14 不同Cu掺杂量a-C: Cu薄膜的二次电子截止边、价带相对费米能级的位置以及(c)能带结构

Fig.14 Secondary electron cutoff (a), the distance from valence band (E_V) to the Fermi level (E_F) (b) and band structure (c) of a-C: Cu films with different contents

提高到7.28%, S1~S4样品的费米能级向价带偏移了0.29 eV。

3 结论

(1) 用HiPIMS溅射Cu-C拼接靶,可制备Cu含量为2.77%~7.28%的a-C:Cu薄膜。掺杂的Cu以单质态存在于非晶碳结构中。随着Cu含量从2.77%提高到7.28%固溶Cu原子析出形成纳米晶,sp²-C含量和团簇尺寸增大。

(2) 随着非晶碳中Cu掺杂量的提高a-C:Cu薄膜的导电性增强,薄膜的电学性能仍为典型的半导体特性,在150~350 K薄膜的电阻率均随着温度的升高而降低。Cu含量为5.4%和7.28%的样品在150~350 K其载流子的传导方式均为Mott型三维变程跳跃传导,而Cu含量为2.77%和3.88%的样品在250~350 K为热激活,在150~250 K则为Mott型三维变程跳跃传导。

(3) 随着薄膜中Cu掺杂量的提高a-C:Cu薄膜的光学带隙减小,费米能级则向价带偏移。

参考文献

- [1] Bhowmick S, Shirzadian S, Alpas A T. High-temperature tribological behavior of Ti containing diamond-like carbon coatings with emphasis on running-in coefficient of friction [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2022, 431: 127995
- [2] Zarei A, Momeni M. Effective target arrangement for detecting the properties of Ni doped diamond-like carbon by pulsed laser deposition [J]. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, 2022, 30: 942
- [3] Khanmohammadi H, Wijanarko W, Cruz S, et al. Triboelectrochemical friction control of W- and Ag-doped DLC coatings in water-glycol with ionic liquids as lubricant additives [J]. *RSC Adv.*, 2022, 12: 3573
- [4] Rusop M, Omer A M M, Adhikari S, et al. Effects of deposition gas pressure on the properties of hydrogenated amorphous carbon nitride films grown by surface wave microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2005, 14: 975
- [5] Kim I S, Shim C E, Kim S W, et al. Amorphous carbon films for electronic applications [J]. *Adv. Mater.*, doi: 10.1002/adma.202204912
- [6] Tian Q L, Zhao X N, Lin Y, et al. Thermal stable and low current complementary resistive switch with limited Cu source in amorphous carbon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 121(18): 183502
- [7] Tamulevičius S, Meškinis Š, Tamulevičius T, et al. Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2018, 81(2): 024501
- [8] Li X W, Zhang D, Lee K R, et al. Effect of metal doping on structural characteristics of amorphous carbon system: a first-principles study [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 607: 67
- [9] Yaremchuk I, Meškinis Š, Bulavinets T, et al. Effect of oxidation of copper nanoparticles on absorption spectra of DLC: Cu nanocomposites [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2019, 99: 107538
- [10] Pandey B, Mukherjee J, Das B, et al. Nickel concentration dependent structural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon thin films [J]. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2014, 66(1): 10302
- [11] Meškinis Š, Gudaitis R, Šlapikas K, et al. Giant negative piezoresistive effect in diamond-like carbon and diamond-like carbon-based nickel nanocomposite films deposited by reactive magnetron sputtering of Ni target [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(18): 15778
- [12] Anderson P W. Absence of diffusion in certain random lattices [J]. *Phys. Rev.*, 1958, 109: 1492
- [13] Tomidokoro M, Tunmee S, Rittihong U, et al. Electrical conduction properties of hydrogenated amorphous carbon films with different structures [J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2355
- [14] Tripathi R K, Panwar O S, Rawal I, et al. Study of variable range hopping conduction mechanism in nanocrystalline carbon thin films deposited by modified anodic jet carbon arc technique: application to light-dependent resistors [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2021, 32(2): 2535
- [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]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, 27(7): 6713
- [16] Wan C H, Zhang X Z, Vanacken J, et al. Electro- and magnetotransport properties of amorphous carbon films doped with iron [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2011, 20(1): 26
- [17] Li X W, Lee K R, Wang A Y. Chemical bond structure of metal-incorporated carbon system [J]. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 2013, 10(8): 1688
- [18] Li X W, Wang A Y, Lee K R. First principles investigation of interaction between impurity atom (Si, Ge, Sn) and carbon atom in diamond-like carbon system [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(19): 6064
- [19] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, 37R(4-6): 129
- [20] Guo P, Li X W, Sun L L, et al. Stress reduction mechanism of diamond-like carbon films incorporated with different Cu contents [J]. *Thin Solid Films*, 2017, 640: 45
- [21] Kulak A I, Kondratyuk A V, Kulak T I, et al. Electrochemical pulsed deposition of diamond-like films by powerful coulombic discharge in dimethylsulfoxide solution of lithium acetylide [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 378(1-2): 95
- [22] Gong Y L, Jing P P, Zhou Y J, et al. Formation of rod-shaped wear debris and the graphitization tendency of Cu-doped hydrogenated diamond-like carbon films [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2020, 102: 107654
- [23] Zhou B, Liu Z B, Piliptsov D G, et al. Structure and optical properties of Cu-DLC composite films deposited by cathode arc with double-excitation source [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2016, 69: 191
- [24] Ji L, Li H X, Zhao F, et al. Microstructure and mechanical properties of Mo/DLC nanocomposite films [J]. *Diam. Relat. Mater.*,

- 2008, 17(11): 1949
- [25] Zhang H W, Tan H R, Jaenicke S, et al. Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen [J]. *J. Catal.*, 2020, 389: 19
- [26] Liu Y Y, Sun M H, Yuan Y F, et al. Accommodation of silicon in an interconnected copper network for robust Li-ion storage [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(14): 1910249
- [27] Kim J Y, Hong D, Lee J C, et al. Quasi-graphitic carbon shell-induced Cu confinement promotes electrocatalytic CO₂ reduction toward C₂₊ products [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 3765
- [28] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Phys. Rev.*, 2000, 61B(20): 14095
- [29] Xie J, Komvopoulos K. The effect of Argon ion irradiation on the thickness and structure of ultrathin amorphous carbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2016, 119(9): 095304
- [30] Cuomo J J, Doyle J P, Bruley J, et al. Sputter deposition of dense diamond-like carbon-films at low-temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(5): 466
- [31] Wang N, Komvopoulos K. The multilayered structure of ultrathin amorphous carbon films synthesized by filtered cathodic vacuum arc deposition [J]. *J. Mater. Res.*, 2013, 28(16): 2124
- [32] Majeed S, Siraj K, Naseem S, et al. Structural and optical properties of gold-incorporated diamond-like carbon thin films deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Mater. Res. Express*, 2017, 4(7): 076403
- [33] Pandey B, Hussain S. Effect of nickel incorporation on the optical properties of diamond-like carbon (DLC) matrix [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2011, 72(10): 1111
- [34] Hu A, Alkhesho I, Zhou H, et al. Optical and microstructural properties of diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition [J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2007, 16(1): 149
- [35] Robertson J. Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon [J]. *Phys. Rev.*, 1996, 53B(24): 16302
- [36] Siraj K, Khaleeq-ur-Rahman M, Rafique M S, et al. Pulsed laser deposition and characterization of multilayer metal-carbon thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257(15): 6445
- [37] Li J F, Li Z Y, Liu X M, et al. Interfacial engineering of Bi₂S₃/Ti₃C₂T_x MXene based on work function for rapid photo-excited bacteria-killing [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 1224

(责任编辑: 吴岩)