

Ti-DLC 薄膜压阻性能及载流子输运行为研究

赵志翰^{1,2}, 郭鹏², 魏菁², 崔丽², 刘山泽^{1,2},
张文龙², 陈仁德², 汪爱英^{2,3}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 海洋关键材料重点实验室, 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: 围绕压阻传感器领域对高性能类金刚石(Diamond Like Carbon, DLC)薄膜压阻敏感材料的需求, 针对金属掺杂 DLC 存在的载流子输运行为和实际多工况(如温度、湿度等)下压阻性能不明的问题, 本工作以 Ti-石墨复合拼接靶为靶材, 采用高功率脉冲磁控溅射技术, 高通量制备出 4 种 Ti 含量(原子分数为 0.43%~4.11%)的 Ti 掺杂类金刚石(Ti-DLC)薄膜, 研究了 Ti 含量对薄膜组分结构、电学性能、变湿度环境下压阻性能的影响规律。结果表明: Ti 含量(原子分数)在 0.43%~4.11% 范围内, 掺杂 Ti 原子均以固溶形式均匀镶嵌于非晶碳网络中, Ti-DLC 薄膜电学行为表现为典型半导体特性, 在 200~350 K 温度范围内, 薄膜电阻率均随温度升高而降低。载流子传导机制在 200~270 K 内为 Mott 型三维变程跳跃传导, 在 270~350 K 范围内则为热激活传导。Ti-DLC 薄膜压阻系数(Gauge Factor, GF)最大值为 95.1, 在 20%~80% 相对湿度范围内, 所有样品 GF 均随湿度增加而增大, 这可能是引入的固溶 Ti 原子缩短了导电相之间的平均距离, 同时吸附表面水分子导致电阻变化。

关键词: Ti 掺杂; 类金刚石薄膜; 电学性能; 可变湿度; 压阻行为

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)08-0879-08

Ti Doped Diamond Like Carbon Films: Piezoresistive Properties and Carrier Transport Behavior

ZHAO Zhihan^{1,2}, GUO Peng², WEI Jing², CUI Li², LIU Shanze^{1,2},
ZHANG Wenlong², CHEN Rende², WANG Aiying^{2,3}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Key Laboratory of Advanced Marine Materials, 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)

Abstract: Diamond like carbon (DLC) film was a promising candidate for microelectromechanical system (MEMS) piezoresistive sensors owing to its excellent mechanical properties and sensitivity. The effects of carrier transport behavior and the role of operating conditions (such as temperature, humidity, *etc.*) on piezoresistive performance of metal-doped DLC were still unclear. In this work, Ti doped diamond like carbon (Ti-DLC) films with Ti atom

收稿日期: 2024-01-03; 收到修改稿日期: 2024-04-07; 网络出版日期: 2024-04-19

基金项目: 宁波市科技创新 2025 重大专项(2020Z023); 国家自然科学基金(U20A20296, 52205237); 宁波市高新区重大技术创新项目(2021CCX050003)

Science and Technology 2025 Innovation Project of Ningbo (2020Z023); National Natural Science Foundation of China (U20A20296, 52205237); Ningbo Hi-Tech Industrial Development Zone Technological Innovation Project (2021CCX050003)

作者简介: 赵志翰(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhaozhihan@nimte.ac.cn

ZHAO Zhihan (1998-), male, Master candidate. E-mail: zhaozhihan@nimte.ac.cn

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

WANG Aiying, professor. E-mail: aywang@nimte.ac.cn

fraction ranging from 0.43% to 4.11% were prepared using high-power pulse magnetron sputtering, where the high-throughput conception was introduced for film deposition. Effects of the doped Ti content on microstructure, electrical behavior and piezoresistive properties of the films were studied under various humidity environments. The results indicated that the doped Ti atoms were uniformly dissolved in the diamond like carbon matrix, accompanying typical amorphous characteristics for the Ti-DLC films regardless of Ti atom fraction changing from 0.43% to 4.11%. Furthermore, all the Ti-DLC films demonstrated distinct semiconductor feature, where the electrical resistivity was reduced with the increase of temperature in the range of 200–350 K. Particularly, the carrier transport was dominated by Mott type conduction with three-dimensional range hopping conduction from 200 to 270 K, while the thermal activation transport served as the conductive mechanism in the temperature range of 270–350 K. For the Ti-DLC films, the highest gauge factor (GF) was 95.1, and GF value increased with increasing relative humidity from 20% to 80%. This can be explained from reduction of the average distance between conductive cluster by introducing Ti atoms and a change in electrical resistance caused by adsorption of water molecules.

Key words: Ti doping; diamond like carbon (DLC) film; electrical property; variable humidity; piezoresistive behavior

类金刚石(Diamond Like Carbon, DLC)薄膜是由碳的 sp^3 相(金刚石)和 sp^2 相(石墨)组成的一类非晶碳材料, 因优异的机械、摩擦、电学和光学性能而备受关注^[1]。近年来, DLC 薄膜被广泛应用于传感元件, 如湿度、光照、压力等^[2-3]。特别地, DLC 表现出显著的压阻效应, 其压阻系数(Gauge Factor, GF)超过 1000, 远高于传统金属及硅锗材料。此外, 在低温下可通过多种物理/化学气相沉积(Physical/Chemical Vapor Deposition, PVD/CVD)技术大面积制备 DLC, 并且和 Si 基微机电系统(Microelectromechanical System, MEMS)工艺兼容, 因此 DLC 作为新型敏感材料在压阻传感器领域展示出了广阔的应用前景。

与常用半导体材料类似, DLC 作为压阻敏感材料, 仍存在电阻温度系数(Temperature Coefficient of Resistance, TCR)较高的问题, 且其压阻传感精度、稳定性等易受湿度、温度等多种环境因素影响。近年来, 许多研究者开发了多种金属掺杂非晶碳, 以获得兼具高 GF 和低 TCR 的新材料体系, 包括 Cu^[4]、W^[5]、Ni^[6-7]、Ag^[8-9]、Cr^[10]、Sn^[11] 等。例如, Tamulevičius 等^[9]采用等离子体辅助法制备 Ag 掺杂 DLC, 在 Ag 含量 0.6%(原子分数, 下同)时实现了 GF 最大 16, TCR 为 $2.180 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 的性能优化, 并指出 GF 和 TCR 在一定程度上与 Ag 含量有关。Meškinis 等^[7,10]发现 Cr 掺杂 DLC 的 TCR 和 GF 都依赖于 sp^2 团簇大小、 sp^2/sp^3 比例和 Cr/C 比例, 且 Ni 掺杂 DLC 在 Ni 含量小于 3.5% 时由于导电团簇在应力作用下重新排列形成新的导电路径, GF 可达 3200 左右。Koppert 等^[6]发现当 Ni 含量为 52% 时, 在 80~400 K 温度范围内, 由于金属对半导体的补偿作

用, TCR 可近似为零。在压阻机理方面, Tibrewala 等^[12]提出了厚膜电阻(Thick Film Resistor, TFR)模型解释 DLC 压阻效应, 认为导电 sp^2 相分布在绝缘 sp^3 相网络中, 在应变作用下 DLC 中的载流子传导路径变化引起电阻改变。随着金属引入, DLC 结构和载流子输运行为更加复杂。Koppert 等^[13]发现, 当 Ni 含量达到 75% 时, Ni 掺杂 DLC 电学特性由半导体特性转变为金属特性。Yan 等^[14]提出, 载流子传输机制取决于相邻导电相之间的距离 d , 当 d 小于 1 nm 时, 符合渗流传输机制, 此时薄膜 GF 与金属相似。随着 d 增大, 载流子传输符合隧穿模型, 在此条件下 GF 与 d 成正比。此外, Meškinis 等^[4]指出, 渗流-隧穿模型与金属掺杂非晶碳的 GF 变化趋势吻合。从本质上讲, GF 和 TCR 分别反映了材料电阻对应变和温度变化的响应, 都依赖于载流子输运行为。研究材料电阻对温度变化的响应, 有利于理解载流子输运行为及相关压阻行为。而金属掺杂 DLC 中, sp^2/sp^3 比例、金属含量和 sp^2 团簇分布变化较大, 这为优化 GF 及 TCR 提供了可能。由于掺杂金属种类及含量多样, 组分结构因素对载流子输运行为和压阻效应的影响规律尚不明确, 同时实际应用中缺少对多工况(如温度、湿度、气氛等)下薄膜压阻性能的评价, 这些制约了碳基薄膜压阻传感器的发展与应用。

本研究团队^[15]前期理论计算结果表明, Ti 和 C 原子为成键特征, 低含量下 Ti 掺杂有利于降低薄膜内应力并保持 DLC 优异的防护特性。同时 Ti 掺杂 DLC 薄膜中 sp^2 成键比例增加, TCR 降低, 且引入 Ti 可形成新的导电路径^[16], 有利于提升薄膜压阻相关性能。因此, 本研究采用高功率脉冲磁控溅射

(High Power Impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS) 技术制备 Ti-DLC 薄膜, 系统研究了 Ti 含量对薄膜形貌、组分、结构、电学性能, 以及多湿度环境下压阻性能的影响规律, 并探讨了相关载流子输运机制。

1 实验方法

1.1 样品制备

HiPIMS 沉积设备采用的溅射靶为石墨(纯度 99.99%, 380 mm×100 mm)及 Ti(纯度 99.99%, 20 mm×100 mm)的拼接靶(具体沉积设备信息见补充材料)。采用拼接靶溅射的方法使不同区域等离子体中的离子特性变化, 结合不同区域固定的基体, 实现在同一实验中制备多种 Ti 含量的 Ti-DLC。针对不同测试需求, 采用的基体材料包括普通 n 型硅(100)、10°~110°范围内无衍射峰的 n 型硅(100)以及表层 300 nm SiO₂ 的 n 型硅(100)。

所有基体经无水乙醇清洗后都固定在四面体机架架上, 并放置于沉积室中, 靶基距为 12 cm。在距离机架顶部 28、21、14、7 cm 处分别放置基体以调控样品中 Ti 含量(原子分数), 并将其依次命名 S1、S2、S3、S4(样品位置可见补充材料)。当真空度达 2×10^{-5} Torr (1 Torr=133.3 Pa)时, 用 Ar⁺清洗基体 20 min, Ar 流量为 40 sccm, 偏压为-200 V, 机架以 120 Hz 频率自转。随后调节 Ar 流量为 100 sccm, 使腔体气压达 8.0 mTorr, 开启 HiPIMS 电源沉积薄膜, 频率 455 Hz, 溅射功率 500 W, 脉宽 200 μs。机架上施加-200 V 偏压, 并以 120 Hz 频率自转。沉积时间为 240 min。

1.2 结构和性能表征

使用热场发射扫描电子显微镜(SEM, Verios G4 UC)观察薄膜截面形貌。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra DLD)表征元素含量和化学键。为降低表面吸附物对测试结果的影响, 测试前采用 Ar⁺刻蚀样品 4 min。使用拉曼光谱仪(LabRAMHR Evolution)分析 Ti-DLC 薄膜的碳原子键结构, 测试光谱范围为 800~2000 cm⁻¹, 激光探测波长为 532 nm。使用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE DAVINCI)表征 Ti-DLC 薄膜相结构, 测试范围 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 。使用透射电子显微镜(TEM, alos F200X), 结合高分辨模式(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)及电子能量损失谱(EELS)表征薄膜微观结构。

压阻测试中, 薄膜沉积于氧化硅基体, 尺寸为 35 mm×5 mm×0.5 mm。测试过程中, 样品两端用导电银浆引出铜线, 采用自制三点弯曲设备施加应变,

同时使用台式万用表(FLUKE, 8846A)记录电阻, 压阻 GF 计算公式如下^[17]:

$$GF = \frac{\Delta r}{r \cdot \varepsilon} = \frac{l^2}{3t \cdot \Delta Y} \cdot \frac{\Delta r}{r} \quad (1)$$

其中, r 为初始电阻, Δr 为施加应变下的电阻变化值, $\varepsilon=(3t \cdot \Delta Y)/l^2$ 为测得的外加应变, t 为测试基体厚度(0.5 mm), l 为两个支点之间的试样长度(30 mm), ΔY 为挠度。

变湿度环境下, 薄膜压阻行为在自制湿度压阻测试装置中进行(测试装置可见补充材料)。采用湿度定点法调控环境湿度, 根据不同盐溶液产生气体的湿度不同, 选择 4 种过饱和盐溶液, 控制相对湿度(RH)为 20%~80%: LiCl(20%), MgCl₂(36%), KI(68%), KCl(80%)。采用综合物理性能测试系统(PPMS, PPMS-EcerCool)表征薄膜在 200~350 K 温度范围内的电学性能。PPMS 测试中用薄膜沉积于氧化硅基体, 尺寸为 7 mm×2.5 mm×0.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 薄膜组分和结构

图 1 为硅片上 Ti-DLC 截面形貌。所有薄膜呈现致密结构, 在 Si 基体界面处没有出现裂纹或者剥落, Ti-DLC 薄膜厚度为 276~291 nm, S1、S2、S3、S4 样品的沉积速率分别为 1.15、1.19、1.21、1.16 nm/min。

图 2 给出了不同 Ti 含量样品的 C1s XPS 光谱图和拟合结果。随着样品距机架顶部距离逐渐缩短, S1、S2、S3、S4 中 Ti 原子分数从 0.43% 提高到 4.11%。图 2(a)给出了不同 Ti 含量薄膜的 C1s XPS 精细谱图。使用高斯(80%)和洛伦兹(20%)函数将谱峰拟合

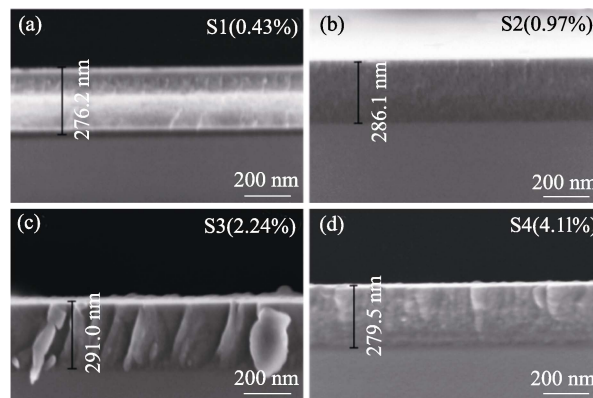


图 1 不同 Ti-DLC 薄膜的截面 SEM 照片

Fig. 1 Cross-sectional SEM images for Ti-DLC films

Ti atom fractions are (a) 0.43%, (b) 0.97%, (c) 2.24%, and (d) 4.11%

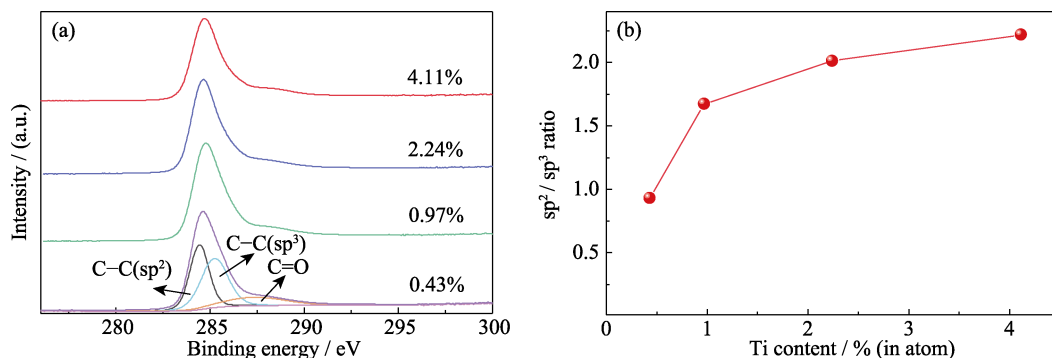


图 2 Ti-DLC 薄膜的 XPS 测试结果

Fig. 2 XPS spectra of Ti-DLC films

(a) Cls spectra; (b) sp^2/sp^3 ratio

为三个峰, 分别对应 sp^2 -C(284.4 eV), sp^3 -C(285.3 eV) 和 C=O (287.6 eV)^[16]。图 2(b)中, 随着薄膜中 Ti 含量提高, 其 sp^2/sp^3 从 0.9 显著增加到 2.2。

图 3(a)是 Ti-DLC 薄膜的拉曼光谱图。在 800~2000 cm^{-1} 范围内, 样品都出现了典型非晶碳非对称拉曼峰。使用高斯函数拟合, 得到位于 1360 cm^{-1} 附近的 D 峰和 1550 cm^{-1} 附近的 G 峰。根据 D 峰与 G 峰面积比(I_D/I_G)、G 峰位置(G-peak position)以及 G 峰半高宽(G_{FWHM}), 可以定性分析 sp^2 -C 团簇含量和

尺寸。如图 3(b)所示, Ti 含量从 0.43%增加到 4.11%, I_D/I_G 从 1.48 增加到 3.02, G 峰位置变化不明显, 基本保持在(1547.6±2.0) cm^{-1} , 但 G_{FWHM} 从 199.7 cm^{-1} 显著下降到 158.8 cm^{-1} , 这表明掺杂 Ti 有利于增大薄膜 sp^2 -C 团簇尺寸, 且增加 Ti 含量, 薄膜结构无序度降低。

为进一步分析 Ti 掺杂对薄膜相结构的影响, 采用 XRD 分析了无衍射硅基体上 Ti-DLC 薄膜。图 4(a)中, $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 范围内未见明显衍射峰, 表明在该 Ti

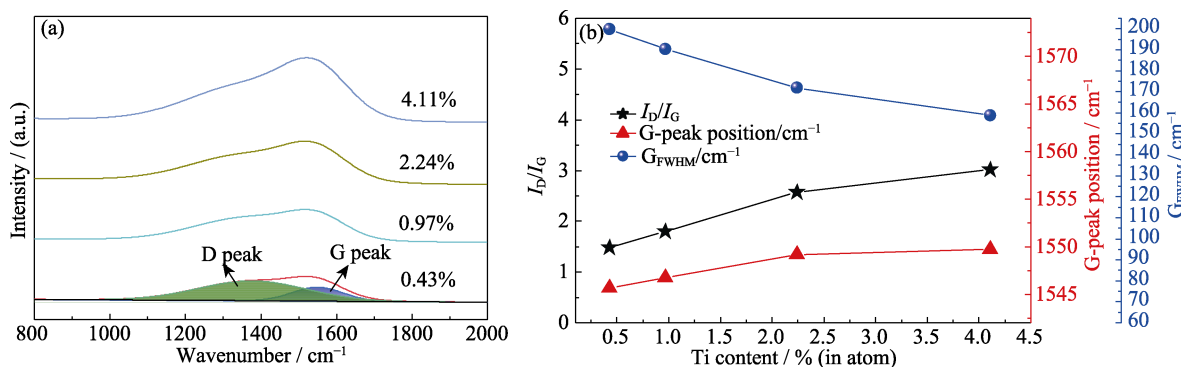


图 3 Ti-DLC 薄膜拉曼光谱图测试结果

Fig. 3 Raman detection for Ti-DLC films

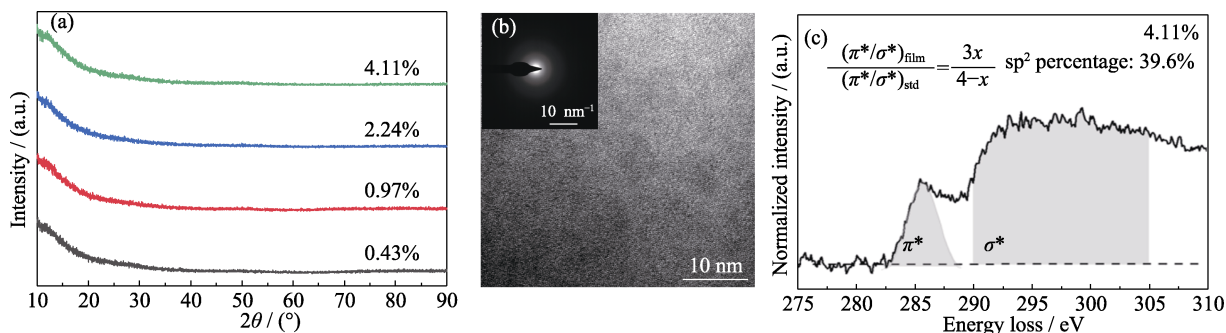
(a) Raman spectra; (b) Fitting results of I_D/I_G , G-peak position and G_{FWHM} ; Ti content in atom fraction

图 4 Ti-DLC 薄膜的相结构、微观形貌及 EELS 分析

Fig. 4 Phase structure, microstructure and EELS analyses for Ti-DLC films

(a) XRD patterns of Ti-DLC films; (b) HRTEM image and corresponding SAED of Ti-DLC film with 4.11% Ti;

(c) EELS spectrum of Ti-DLC film with 4.11% Ti; Ti content in atom fraction

含量范围内, Ti-DLC 薄膜主体仍为典型非晶态。选择 Ti 含量最高 4.11% 样品进行 TEM 表征。如图 4(b) 所示, 薄膜均匀致密, HRTEM 照片中未观察到晶格条纹。同时图 4(b) 中 SAED 显示环晕结构, 表明在该 Ti 含量下, Ti-DLC 薄膜中 Ti 原子均以固溶形式存在于非晶碳网络结构中。此外, 图 4(c) EELS 测得的 sp^2 含量变化规律与 XPS 一致, 但相对数值较低。

2.2 电学性能

对于典型半导体材料, 不同应力/应变、温度、湿度等均会改变其载流子输运行为, 并引发电阻变化。不同环境因素下, 材料表观压阻性能不单单是电阻对应力/应变的响应。因此, 明确典型环境因素, 如温度及湿度变化对于材料电阻的影响规律, 有助于理解环境因素对材料压阻行为的耦合作用机理, 同时明确敏感材料压阻传感适用的环境因素范围。

图 5 给出了不同 Ti 含量样品的电流-电压(I - V) 曲线。在 200~350 K 范围内, 所有样品 I - V 均呈现较好的线性变化趋势, 线性拟合后 R^2 为 0.99761~0.99997, 表现出欧姆接触特性。当测试电流固定时, 每个样品电压都随着测试温度升高而降低, 表明 4 种 Ti-DLC 薄膜均具有典型半导体特性。以 Ti 含量 4.11% 样品为例, 在 0.01 mA 下, 样品在测试温度 200 K 时的电压为 0.473 V, 当温度升高至 350 K 时, 对应电压为 0.073 V, 降低了约 84.6%。

基于图 5 中 I - V 数据可得不同 Ti 含量样品在

200~350 K 范围内的电阻率-温度(R - T) 曲线, 如图 6(a) 所示。所有样品电阻率均随温度升高而降低。此外, Ti-DLC 薄膜电阻率对温度敏感性与 Ti 含量关系不大。例如 Ti 含量 0.43% 的样品, 电阻率从 200 K 的 $2.01 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{mm}$ 降低到 350 K 的 $2.76 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{mm}$, 降低了约 86.3%; 而 Ti 含量 4.11% 的样品, 其电阻率从 200 K 的 $5.60 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{mm}$ 降低到 350 K 的 $8.69 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{mm}$, 降低了约 84.5%。

基于 R - T 变化, 图 6(b) 给出了不同 Ti 含量 Ti-DLC 薄膜的 TCR。TCR 指的是单位温度变化时电阻率的相对变化, 公式如下^[18]:

$$\text{TCR} = \frac{R_1 - R_0}{R_0} \times \frac{1}{T_1 - T_0} \times 10^6 \text{ ppm/K} \quad (2)$$

其中, R_0 为测试温度 T_0 下样品电阻率, R_1 为测试温度 T_1 下样品电阻率。由图 6(b) 可知, 所有样品 TCR 均为负值, 且随着 Ti 含量从 0.43% 增大至 4.11%, TCR 绝对值由 $3.7275 \times 10^3 \text{ ppm/K}$ 先增大后降低至最低值 $3.5092 \times 10^3 \text{ ppm/K}$, 并未表现出明显的变化规律。

材料电阻率 R 随温度 T 的变化规律, 可反映其载流子输运机理。不同于晶体, 非晶半导体中定域态电子只能通过隧穿或热激活方式传导^[19]。非晶半导体的 R - T 曲线关系可以描述为^[20]:

$$R = r_0 \exp(T_0/T)^n \quad (3)$$

其中, R 为电阻率, T 为测试温度, T_0 为与活化能相关的特征温度, r_0 为前因子。 $n=1$ 时, 载流子输运为

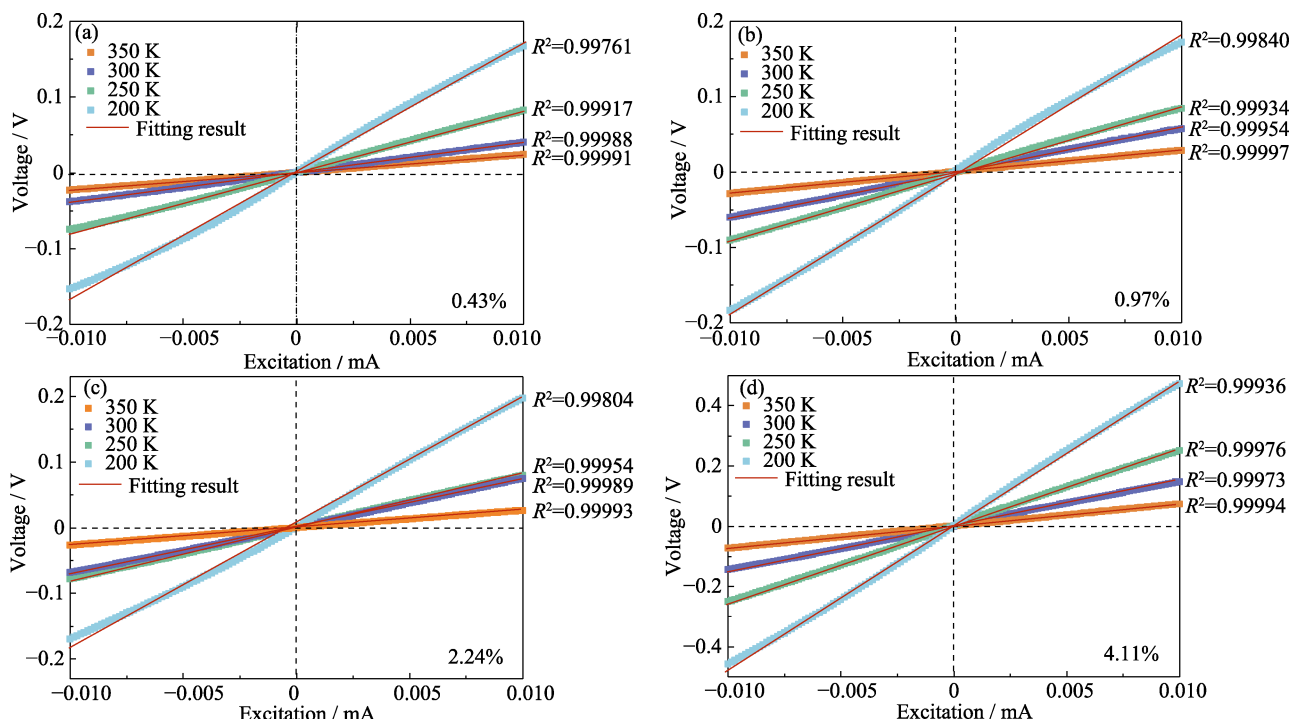


图 5 Ti-DLC 薄膜在不同温度下的 I - V 曲线

Fig. 5 I - V plots for Ti-DLC films at different temperatures

Ti atom fractions are (a) 0.43%, (b) 0.97%, (c) 2.24%, and (d) 4.11%; Colorful figures are available on website

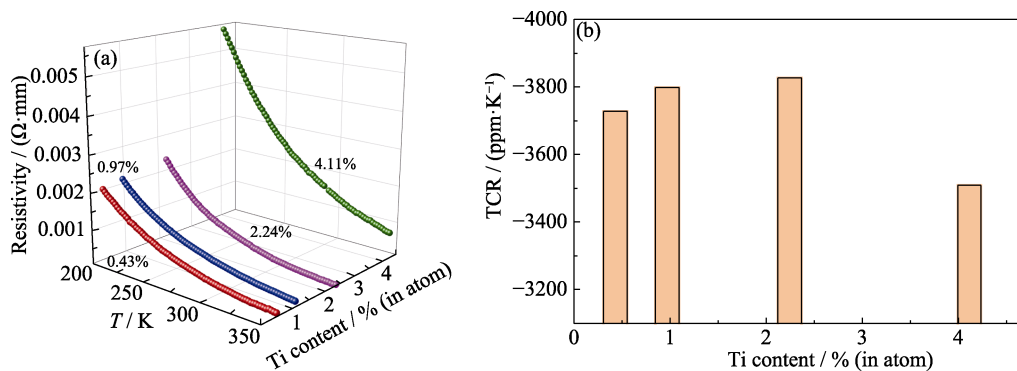


图 6 Ti-DLC 薄膜在不同温度下的电学特性

Fig. 6 Electrical properties of Ti-DLC films at different temperatures

(a) R - T behaviors; (b) TCR

热激活传导; $n=1/4$ 时, 为 Mott 型三维变程跳跃传导; $n=1/2$ 时, 则为 Eforts-Shklovskii(ES)变程跳跃传导。

图 7 为不同 Ti 含量 Ti-DLC 薄膜在 200~350 K 温度范围内 R - T 拟合结果。图 7(a)中, $\ln R$ 与 $T^{-1/4}$ 在 200~270 K 温度范围内表现出线性变化规律; 图 7(b)中, $\ln R$ 与 $1/T$ 在 270~350 K 范围内表现出极佳的线性关系。因此, 在 270~350 K 范围内, 所有样品的主要传输机制为热激活传导, 而在 200~270 K 范围内, 则是 Mott 型三维变程跳跃传导起主要作用。

2.3 变湿度环境下薄膜压阻性能

图 8 为样品电阻随湿度的变化曲线及 GF 随湿度的变化曲线。所有样品电阻均随湿度增加而增大。其中, Ti 含量为 2.24% 样品的电阻对湿度最为敏感, 当 RH 从 20% 增加到 80% 时, 电阻从 0.216 kΩ 增大至 0.258 kΩ, 增加了 19.4%。所有样品 GF 几乎均随湿度增加而增大, 但 GF 对湿度的依赖性差异较大, 并无明显规律。其中, 对于 Ti 含量 2.24% 的样品, 当 RH 从 20% 增加到 80% 时, GF 从 37.4 增大至 95.1, 增加了 154%。

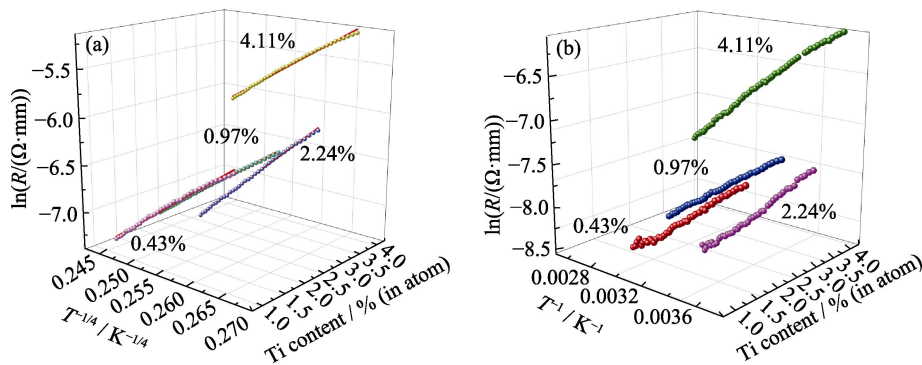
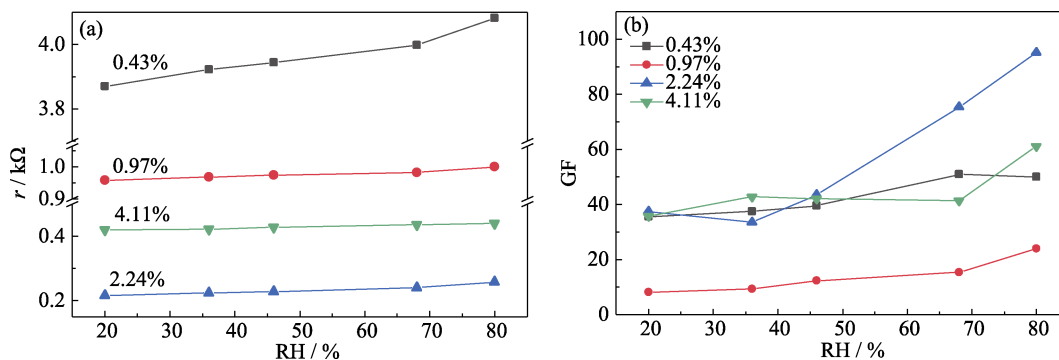
图 7 Ti-DLC 薄膜在不同温度范围内 R - T 拟合结果Fig. 7 R - T fitting results of Ti-DLC films within different temperature ranges(a) $\ln R$ and $T^{-1/4}$; (b) $\ln R$ and T^{-1} 

图 8 Ti-DLC 薄膜电学性能随湿度变化曲线

Fig. 8 Electrical properties of Ti-DLC films under various relative humidities

(a) Resistance; (b) GF; Ti content in atom fraction

2.4 压阻特性及输运行为

Ti-DLC 薄膜的 GF 取决于其化学成分和微观结构。根据 XPS 和拉曼光谱图结果, Ti-DLC 薄膜中 sp^2 团簇含量与尺寸均随着 Ti 含量增加而增大。此外, XRD 和 TEM 分析表明所有样品中, Ti 原子均固溶于无定形非晶碳中。因此, Ti-DLC 薄膜可以被视为一种由绝缘 sp^3 网络和导电 sp^2 团簇及固溶 Ti 原子组成的复合材料。该系统中的载流子输运过程可以用渗流-隧穿理论来解释^[4]。其电导率与导电相的体积分数满足如下关系^[21-22]:

$$\sigma \propto (x - x_c)^t \quad (4)$$

其中, σ 是电导率, x 是导电相的体积分数, x_c 是渗流阈值, t 是传输指数。当 $x < x_c$ 时, 固溶 Ti 原子与 sp^2 团簇分布于绝缘 sp^3 网络中, 载流子通过在导电相之间的隧穿作用实现在薄膜中的传输。施加应变会改变导电相之间的距离, 进而影响载流子的输运特性, 并导致样品的电阻率发生变化, 宏观上则表现为压阻性能。根据 TFR 模型和隧穿理论, 压阻系数可以用以下公式等效描述^[23]:

$$GF \equiv \frac{\Delta r}{r \cdot \varepsilon} \approx \frac{2d}{\xi} \quad (5)$$

其中, r 为初始电阻, Δr 为施加应变下的电阻变化值, ε 为测得的外加应变, d 是相邻导电相之间的平均距离, ξ 是局域长度。

GF 结果显示, Ti-DLC 薄膜的 GF 在大气环境下远高于典型非掺杂 DLC(5.6)^[14], 并在 Ti 含量为 2.24% 时具有最大值 43.6, 这可能是更多的固溶 Ti 原子以及增大的 sp^2 团簇尺寸缩短了相邻导电相之间的平均距离 d , 因此在应变作用下电阻变化更为明显, 表现出更高的 GF。

在不同湿度条件下, 碳材料的电阻还取决于表面水吸附特性导致的载流子特性变化^[24]。由接触角测试结果(补充材料)可知, 薄膜为亲水特性。目前研究认为, 对于含氢 DLC, 当薄膜处于低湿度环境时, 少量水分子可吸附于薄膜表面, 并首先发生化学吸附, 水分子作为供体将与薄膜表面吸附的氧结合形成羟基。随后表面羟基产生的质子(H^+)与过量吸附的水分子结合, 形成水合氢离子(H_3O^+), H_3O^+ 和 H^+ 在相邻水分子之间通过 Grotthuss 机制($H_2O + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2O$)传导^[2,25], 同时高湿度会形成多层水膜, 为导电提供了额外机制, 使电阻随湿度增大而下降。而对于无氢 DLC, 一般认为其电阻取决于空穴载流子的浓度, 当薄膜处于低湿度环境时, 吸附在薄膜表面的水分子解离为 H^+ 和 OH^- , OH^- 进一步作为活性点进行物理吸附, 高湿度下更多的水分子使

薄膜自由电子供体增多^[26], 中和空穴载流子, 最终导致薄膜电阻增大。对于 Ti 掺杂无氢 DLC, 引入 Ti 可改变 DLC 电学特性, 此外还会增强薄膜水吸附作用, 这种复合作用可能会在湿度增大时降低 Ti-DLC 薄膜中载流子浓度或迁移率, 并提高费米能级^[27], 从而增大薄膜电阻, 并在外加应力/应变时进一步增大薄膜电阻变化率, 即 GF 增大。

3 结论

1) 采用 HiPIMS 技术, 以高通量的方法成功制备了 Ti 原子分数为 0.43%~4.11% 的 Ti-DLC 薄膜。在该系列 Ti-DLC 中, Ti 原子均以固溶形式镶嵌于非晶碳网络。同时, 随着 Ti 含量增加, 薄膜 sp^2/sp^3 及 sp^2 团簇尺寸增大, 结构无序度下降。

2) Ti-DLC 薄膜表现为典型半导体特性, 在 200~350 K 范围内, 薄膜电阻率随温度升高而降低。其中在 270~350 K 内载流子输运方式为热激活传导, 在 200~270 K 内为 Mott 型三维变程跳跃传导。

3) Ti 含量 2.24% 的薄膜具有最大 GF(95.1), 这主要是由于更多的固溶 Ti 原子以及增大的 sp^2 团簇尺寸缩短了相邻导电相之间的平均距离。另外随着湿度增加, 所有样品 GF 均增大, 这可能与表面水分子吸附导致电阻变化有关。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240005> 查看。

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. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **431**: 127995.
- [2] EPELOA J, REPETTO C E, GÓMEZ B J, et al. Resistivity humidity sensors based on hydrogenated amorphous carbon films. *Materials Research Express*, 2019, **6**(2): 025604.
- [3] ASLAN N, KURT M Ş, MEHMET KOÇ M. Morpho-structural and optoelectronic properties of diamond like carbon-germanium (DLC-Ge) composite thin films produced by magnetron sputtering. *Optical Materials*, 2022, **126**: 112229.
- [4] MEŠKINIS Š, GUDAITIS R, VASILIAUSKAS A, et al. Piezoresistive properties of diamond like carbon films containing copper. *Diamond and Related Materials*, 2015, **60**: 20.
- [5] TAKENO T, MIKI H, SUGAWARA T, et al. A DLC/W-DLC multilayered structure for strain sensing applications. *Diamond and Related Materials*, 2008, **17**(4/5): 713.
- [6] KOPPERT R, GOETTEL D, FREITAG-WEBER O, et al. Nickel containing diamond like carbon thin films. *Solid State Sciences*,

- 2009, **11(10)**: 1797.
- [7] MEŠKINIS Š N, 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. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(18)**: 15778.
- [8] MEŠKINIS Š, VASILIAUSKAS A, ŠLAPIKAS K, *et al.* Bias effects on structure and piezoresistive properties of DLC:Ag thin films. *Surface and Coatings Technology*, 2014, **255**: 84.
- [9] TAMULEVIČIUS S, MEŠKINIS Š, ŠLAPIKAS K, *et al.* Piezoresistive properties of amorphous carbon based nanocomposite thin films deposited by plasma assisted methods. *Thin Solid Films*, 2013, **538**: 78.
- [10] GUDAITIS R, MEŠKINIS Š, ŠLAPIKAS K, *et al.* Piezoresistive and electrical properties of Cr containing diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **211**: 80.
- [11] LEAL G, CARDOSO G W A, SOBRINHO S S A, *et al.* Electrical and structural characterization of Sn-DLC thin films for piezoresistive sensors. *Procedia Engineering*, 2014, **87**: 120.
- [12] TIBREWALA A, PEINER E, BANDORF R, *et al.* Longitudinal and transversal piezoresistive effect in hydrogenated amorphous carbon films. *Thin Solid Films*, 2007, **515(20/21)**: 8028.
- [13] KOPPERT R, UHLIG S, SCHMID-ENGEL H, *et al.* Structural and physical properties of highly piezoresistive nickel containing hydrogenated carbon thin films. *Diamond and Related Materials*, 2012, **25**: 50.
- [14] YAN C, GUO P, ZHOU J, *et al.* Dependence of piezoresistive behavior upon Cu content in Cu-DLC nanocomposite films. *Diamond and Related Materials*, 2023, **136**: 109935.
- [15] LI X, ZHANG D, LEE K R, *et al.* Effect of metal doping on structural characteristics of amorphous carbon system: a first-principles study. *Thin Solid Films*, 2016, **607**: 67.
- [16] JO Y J, ZHANG T F, SON M J, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. *Applied Surface Science*, 2018, **433**: 1184.
- [17] HE Y L, WU X H, LIN H Y, *et al.* Structure characteristics and piezoresistive effect of nc-Si:H films. *Chinese Science Bulletin*, 1995, **40(20)**: 1684.
- [18] PETERSEN M, HECKMANN U, BANDORF R, *et al.* Me-DLC films as material for highly sensitive temperature compensated strain gauges. *Diamond and Related Materials*, 2011, **20(5/6)**: 814.
- [19] ANDERSON P W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 1958, **109(5)**: 1492.
- [20] WAN C, ZHANG X, VANACKEN J, *et al.* Electro- and magneto-transport properties of amorphous carbon films doped with iron. *Diamond and Related Materials*, 2011, **20(1)**: 26.
- [21] TOKER D, AZULAY D, SHIMONI N, *et al.* Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials. *Physical Review B*, 2003, **68(4)**: 041403.
- [22] GRIMALDI C. Theory of percolation and tunneling regimes in nanogranular metal films. *Physical Review B*, 2014, **89(21)**: 214201.
- [23] GRIMALDI C, RYSER P, STRÄSSLER S. Gauge factor enhancement driven by heterogeneity in thick-film resistors. *Journal of Applied Physics*, 2001, **90(1)**: 322.
- [24] ZAHAB A, SPINA L, PONCHARAL P, *et al.* Water-vapor effect on the electrical conductivity of a single-walled carbon nanotube mat. *Physical Review B*, 2000, **62(15)**: 10000.
- [25] FAN X, ELGAMMAL K, SMITH A D, *et al.* Humidity and CO₂ gas sensing properties of double-layer graphene. *Carbon*, 2018, **127**: 576.
- [26] FARAHANI H, WAGIRAN R, HAMIDON M N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review. *Sensors*, 2014, **14(5)**: 7881.
- [27] GAO X L, ZHANG X Z, WAN C H, *et al.* Abnormal humidity-dependent electrical properties of amorphous carbon/silicon heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 2010, **97(21)**: 212101.

补充材料:

Ti-DLC 薄膜压阻性能及载流子输运行为研究

赵志翰^{1,2}, 郭 鹏², 魏 菁², 崔 丽², 刘山泽^{1,2},
张文龙², 陈仁德², 汪爱英^{2,3}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 海洋关键材料重点实验室, 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)

S1 沉积设备及基体位置

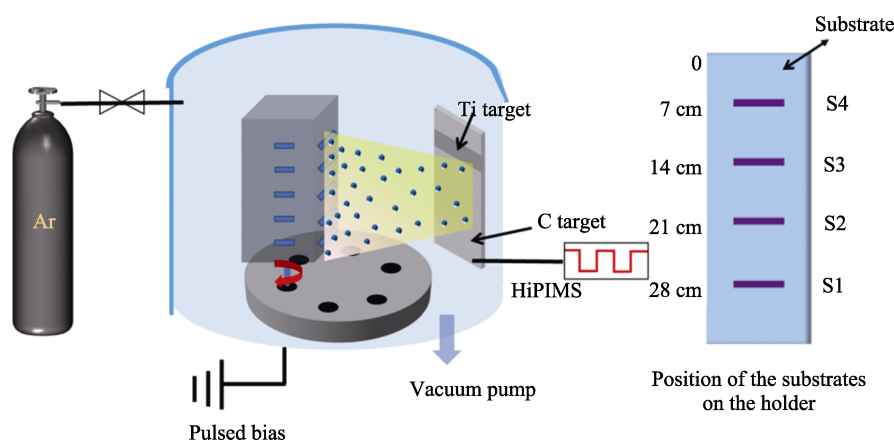


图 S1 Ti-DLC 薄膜的沉积设备示意图及沉积样品具体摆放位置
Fig. S1 Schematic diagram of the deposition equipment for Ti-DLC film and specific sample positions

S2 变湿度环境下压阻测试装置

该设备主要由桌面式压力台(艾德堡, HP-50N)、样品台、千分尺、台式万用表(FLUKE, 8846A)、透明亚克力箱以及湿度计组成。采用湿度定点法调控环境湿度, 根据不同盐溶液产生气体的湿度不同, 选择 4 种过饱和盐溶液, 控制相对湿度为 20%~80%: LiCl(20%), MgCl₂(36%), KI(68%), KCl(80%)。大气环境湿度为 46%。

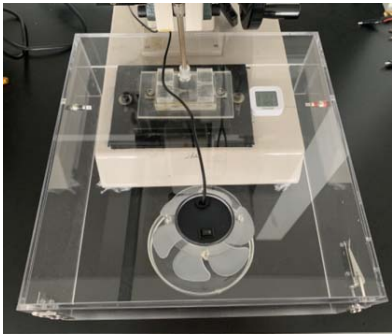


图 S2 压阻测试装置
Fig. S2 Piezoresistive testing device

S3 水接触角及表面能

采用动态接触角测量仪(DCAT21)对样品进行了水和二碘甲烷接触角测试,液体体积为 3 μL ,每个样品测三次,取平均值,薄膜表面能通过两种液体的接触角来计算^[1]。图 S3 为 Ti 含量为 0.43%~4.11%的所有样品水接触角和表面能。在图 S3(a)中, Ti-DLC 薄膜均表现出亲水性,但随着掺入 Ti 含量提高,接触角增大,最高达到 86.7°。在图 S3(b)中,随着掺入 Ti 含量提高, Ti-DLC 薄膜表面能从 35.67 mJ/m^2 降低至 30.78 mJ/m^2 ,其中表面能色散分量为 22~26 mJ/m^2 ,而表面能极性分量则从 11.4 mJ/m^2 显著降低至 4.3 mJ/m^2 ,这可能是随着掺入 Ti 含量提高,薄膜中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 含量增加, $\text{sp}^2\text{-C}$ 存在悬挂键而表现出弱极性,因此降低了薄膜表面能^[2-3]。

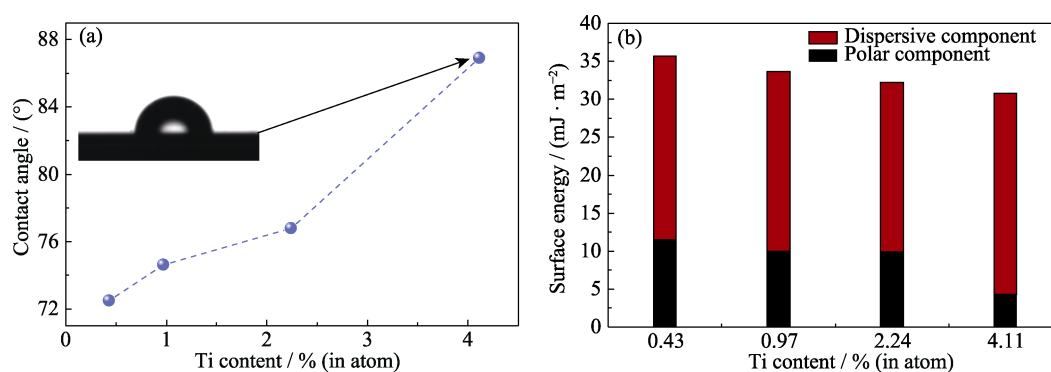


图 S3 不同 Ti 含量 Ti-DLC 薄膜的润湿行为

Fig. S3 Wetting behaviors of Ti-DLC films with different Ti contents

(a) Water-contact angle; (b) Surface energy; Ti content in atom fraction

参考文献:

- [1] SUN L, GUO P, LI X, *et al.* Comparative study on structure and wetting properties of diamond-like carbon films by W and Cu doping. *Diamond and Related Materials*, 2017, **73**: 278.
- [2] PAUL R, DAS S N, DALUI S, *et al.* Synthesis of DLC films with different sp^2/sp^3 ratios and their hydrophobic behaviour. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**(5): 055309.
- [3] ZHOU Y, WANG B, SONG X, *et al.* Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity. *Applied Surface Science*, 2006, **253**(5): 2690.