

# 硼/氮原子共掺入金刚石的晶格损伤及其退火过程的计算机模拟<sup>\*</sup>

李荣斌 于忠海

(上海电机学院材料成型与控制工程系, 上海 200245)

(2006 年 11 月 8 日收到, 2006 年 11 月 23 日收到修改稿)

借助于 Tersoff 势函数和分子动力学模拟技术研究了室温下 500 eV 的能量粒子(硼 4 个)和氮(8 个)共掺入金刚石晶体中所引起的损伤区域内晶体微观结构的变化特征以及后续加热退火晶体结构的演变特征. 结果表明: 随着掺入原子数目的增加, 受影响的区域范围渐渐增大, 12 个粒子全部注入金刚石晶体后局部影响区域的半径达 0.68 nm, 损伤区域中心的三配位原子数增加而四配位数原子数量减少. 加热退火过程中损伤中心区域的原子发生扩散, 部分原子的扩散距离达到 4 个晶格间距. 加热退火使损伤区域中心原子间的平均键长趋于金刚石结构的键长. 退火后薄膜中注入的杂质原子向表面扩散引起应力分布产生变化, 杂质原子经过一系列的扩散过程能够到达空位的位置, 减少薄膜中空位数量, 减小晶格畸变程度, 原子向表面扩散引起应力产生重新分布, 薄膜中应力峰值的峰位向薄膜表面发生移动, 局部应力集中程度降低. 通过不同退火温度的比较发现低温下退火(800℃)更有利于空位的运动和晶格损伤的恢复从而提高晶格质量.

关键词: 金刚石共掺杂, 分子动力学, 退火

PACC: 6120J, 6170T, 6170A

## 1. 引 言

金刚石是自然界中最为理想的半导体材料, 然而, n 型金刚石掺杂的困难限制了金刚石在实际中的应用. 到目前为止, 采用单一元素掺杂难以得到高质量的 n 型金刚石, 采用共掺杂<sup>[1]</sup>方法是实现 n 型金刚石掺杂的有效尝试. 由于大部分元素在金刚石中的溶解度都很低, 因此促使杂质原子进入金刚石薄膜的电子激活位置(特别是 n 型杂质)是非常困难的, 离子注入法是金刚石掺杂的有效工艺之一.

离子注入金刚石晶体后对晶格产生辐射损伤, 使金刚石晶格结构不完整, 这种晶格畸变会降低载流子浓度和载流子迁移率, 从而降低电导率. 因此选择合适的后续退火处理对于获得导电性较好的掺杂金刚石薄膜至关重要. 然而受辐射损伤金刚石结构的退火过程也很复杂, 破断的碳-碳键以  $sp^3$ (金刚石)和  $sp^2$ (石墨)等杂化态发生重排. 由于  $sp^3$  和  $sp^2$  之间转变势垒的存在, 离子注入过程中一些被破断的  $sp^3$  键可能以亚稳态形式存在于金刚石中从而影

响着金刚石向石墨的转变或在退火后返回到金刚石结构. 而受损伤金刚石结构转变为金刚石或石墨的退火行为依赖于扰乱区域周围邻近的缺陷密度<sup>[2]</sup>. 因此, 正确理解金刚石薄膜掺杂中的一些微观问题, 对于从实验上获得高质量的掺杂金刚石薄膜有重要借鉴意义.

本文利用分子动力学方法研究两种不同的杂质原子(受主硼原子和施主氮原子)共掺入金刚石晶体中以及后续退火处理金刚石晶体的结构变化特征, 为实验研究提供必要的理论指导.

## 2. 计算方法及模型

本文将借助 Tersoff<sup>[3]</sup>多体作用势函数, 以及 Matsunaga<sup>[4]</sup>等人拟合得到的硼和氮原子的 Tersoff 势参数, 在常温(300 K)下利用分子动力学方法模拟硼原子、氮原子共注入金刚石薄膜中引起结构变化的微观行为和后续退火处理特征. Tersoff 势是多体作用势函数, 它不仅适用于金刚石结构, 而且也适合于类金刚石结构<sup>[5,6]</sup>, Saada<sup>[7]</sup>利用 Tersoff 势函数

<sup>\*</sup> 上海市教委重点项目(批准号 06ZZ96)和上海市重点学科资助的课题.

研究了金刚石和石墨结构的许多物理性能以及金刚石和石墨结构互相转变过程,所得结果与无近似的量子力学从头计算值完全一致<sup>[8]</sup>.模拟在正则系综<sup>[9]</sup>下进行,用速率版的 Verlet 算法求解原子的运动方程,采用自动更新的 Verlet 邻表技术<sup>[10]</sup>加快运算速度.为了了解 n 型金刚石的共掺杂机理,本文采用较少的 p 型杂质原子(4 个硼原子)和较多的 n 型施主杂质原子(8 个氮原子)共注入金刚石实现共掺杂,主要研究能量粒子掺入金刚石晶体产生的局部损伤区域的结构变化特征以及加热退火过程中受损伤区域晶体结构的演变过程.为了避免所选择的模拟系统太大,本模拟系统选择的注入能量为 500 eV.

初始动能为 500 eV 的能量粒子注入到金刚石晶体后产生了很多的移位原子,结果在金刚石晶体中形成了局部重损伤区域,前期工作对该现象已作了描述<sup>[11]</sup>,为了使得局部损伤区的影响范围小于整个样品体积的 1/3,这就要求模拟计算过程中选用较大的计算原胞.为此,模拟采用金刚石单晶的计算原胞为 40 层,每层由 100 个(10 × 10)碳原子组成,尺寸大小为 2.52 nm × 2.52 nm × 3.57 nm,共 4000 个原子.碳原子的初始坐标由 0 K 下体材料的晶格位置确定,根据 Robert 和 Needs<sup>[12]</sup>的工作将表面层原子构造为金刚石(001)(2 × 1)重构表面.在 x 和 y 方向([110]和[110])采用二维周期性边界条件,使粒子在水平面上成为无限,在 z 方向([001]),让表面原子自由,使模拟的表面对应于真空下的清洁表面,底部两层原子作为静态衬底而被固定在原来的晶格位置上不动,坐标中心位于计算原胞的中心.以 0 K 温度下的金刚石(001)(2 × 1)重构表面的原胞结构为模拟起点,在 300 K 下体结构弛豫 5 ps(1 ps = 1 × 10<sup>-12</sup> s)后作为粒子注入时的初始结构.在模拟过程中将静态衬底以上的四层原子作为恒温层,根据 Maxwell-Boltzmann 速度分配规律,利用速度标度方法使系统保持在温度为 300 K 的恒温层上弛豫.注入过程中依次先注入 4 个硼原子后再依次注入 8 个氮原子,为了避免产生沟道效应,从距离衬底一个晶格距离高度、以偏离 [001] 方向 7° 入射一个粒子并让晶格弛豫 2.5 ps,直到 12 个粒子全部注入同一区域.这样粒子产生的损伤区域彼此迭加,当一个粒子注入金刚石晶体后,为了使产生的缺陷结构能够快速保留下来以及晶体弛豫 2.5 ps 后使其温度能够快速返回到室温(300 K),最外面的三层原子采用能量耗散边界条件<sup>[13]</sup>,以减少边界的伪反射能量效应.

将上面所描述的 12 个粒子掺入后的金刚石样品加热到不同温度(800 K, 1200 K, 3000 K),采用分子动力学方法研究加热退火后受损伤中心部分晶体结构的变化特征.模拟过程中,根据 Boltzmann 速度分配原理,把每个原子赋予一定的初始自由原子速度使其达到所需的样品加热温度.模拟计算过程采用周期性边界条件,同时在每一个计算步长对最外面四层边界原子进行速度调节使得整个模拟过程的温度保持在给定的退火温度.这些边界层上原子与损伤中心区域的距离相隔很远,使得损伤中心区域内原子的动力学行为不受最外四层边界层原子速度调节过程的影响.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 粒子注入金刚石后晶体结构变化的微观行为

粒子注入金刚石后使晶体结构发生变化(键的破断、原子的重新定位及三重配位的原子和四重配位的原子之间相互转变过程),产生局部扰乱区域.为了研究局部扰乱区域内的结构变化特征,在研究过程中我们定义了一个扰乱区域的旋转半径<sup>[11]</sup>:

$$R_n = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2},$$

其中,  $\mathbf{r}_{cm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i$  是三重配位数原子的质心,  $\mathbf{r}_i$  第 i 原子的位矢, n 是三重配位原子的数目.  $R_n$  反映了三重配位原子的空间分布.当 500 eV 的能量粒子注入金刚石后形成了以  $\mathbf{r}_{cm}$  为中心,  $R_n$  (包含缺陷的扰乱区)为半径的球形扰乱区域.

旋转半径  $R_n$  与注入金刚石晶体中能量粒子数目的变化规律如图 1 所示.从图中看出,随着轰击粒子数目的增加,金刚石晶体中受影响区域的体积范围增大,而且在 12 个粒子轰击金刚石后  $R_n$  值接近于一个饱和值,其值为  $R_{max} = 0.68$  nm.我们的兴趣是分析以  $\mathbf{r}_{cm}$  为中心,  $R_{max}$  为半径的球内体积部分的核心损伤区域,因为它们包含不同种类和不同数量的缺陷.

扰乱中心区域内三配位原子和四配位原子的原子百分数随注入粒子数目的变化特征见图 2.由于受到粒子的轰击,金刚石点阵结构遭到破坏,随着注入粒子数的增加,三配位原子数增加并以四配位原子数的减少为代价.从图中发现,当注入 8 个粒子时

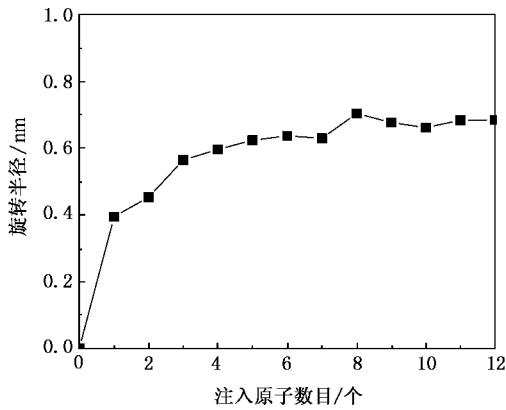


图 1 粒子轰击金刚石后产生扰乱区域的旋转半径随轰击粒子数量变化的关系

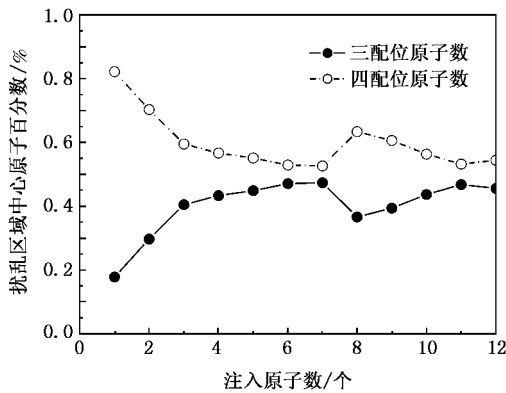


图 2 扰乱区域内三配位原子和四配位原子的原子百分数与轰击原子数的关系

四配位原子数有所增加,这是由于一定数量的粒子注入金刚石后产生的自弛豫现象使金刚石的缺陷结构得以回复.

为了进一步分析金刚石结构的变化,我们研究了粒子注入金刚石后键长的分布特征.径向分布函数  $g(r)$  是结构分析的有力工具,为此我们计算了连续的粒子轰击后所得到的损伤结构核心区域内的径向分布函数  $g(r)$ . 从图 3(a) 发现,当向金刚石中注入了 12 个粒子后金刚石的长程点阵结构完全消失,只保留了短程有序结构.随着轰击原子数目的增加,对应于金刚石键长(0.1545 nm)的第一峰的强度不仅降低而且也发生了宽化,峰位中心向石墨键长(0.1460 nm)的方向漂移.换句话说,一些键的键长缩短,而另外一些键的键长却伸长了,键长的分布横跨了从小于石墨键的键长到大于金刚石键长的区域.我们还注意到,12 个粒子注入后金刚石的径向分布函数  $g(r)$  的第一峰具有的单峰分布曲线,表

明没有某特定结构(石墨或类金刚石)在损伤区域占有优势.图 3(b) 是对应的第一峰的局部放大图.

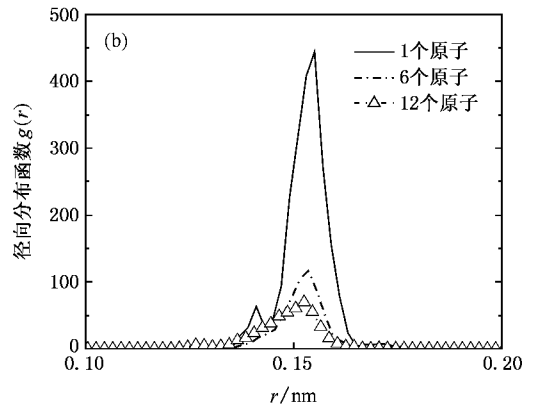
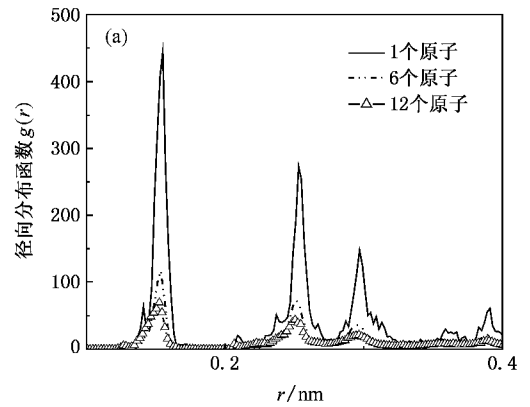


图 3 径向分布函数  $g(r)$  随注入粒子数量变化的关系

对 12 个粒子注入后的金刚石,其核心损伤区域内三配位原子之间、三配位原子与四配位原子之间及四配位原子之间的局部径向分布函数  $g_{33}$ 、 $g_{34}$  及  $g_{44}$  的计算结果如图 4(a). 从局部分布函数第一峰的放大图(图 4(b))可以知道,键长随配位原子数的增加而增加,也就是说,三配原子间的键长最短,而最长键长的键来自于四配位原子间的键;一个重要的特征是在 0.21 nm 处  $g_{33}$  中出现了第二峰而且仅出现在  $g_{33}$  中,该峰来自于  $sp^2$  原子的第二最近邻原子,如此短的第二近邻距离只可能是四边形中的对角距离.后面的研究将会发现这些四边形结构是非常不稳定的,经过加热退火后几乎完全消失. Gilkes<sup>[14]</sup> 等人用高分辨中子衍射发现在四面体非晶碳中有这种短距离的第二峰, Marks<sup>[15]</sup> 等人用 ab initio 分子动力学计算也获得了该峰.

总之,重复轰击金刚石点阵的同一区域得到的结构具有严重损伤,虽然含有很多的三配位的原子,但没有典型的类金刚石或类石墨特征出现;由于模

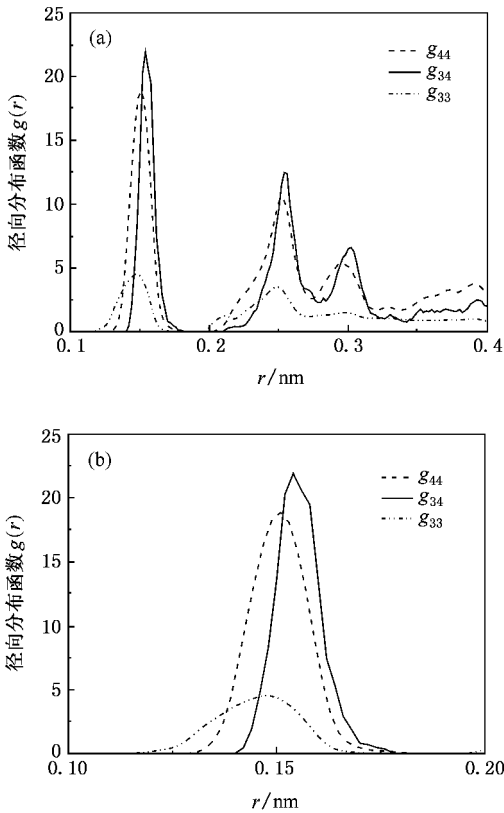


图4 12个原子注入金刚石后局部径向分布函数  $g_{33}$ 、 $g_{34}$  及  $g_{44}$  ( $g_{33} + g_{34} + g_{44} = g(r)$ )

拟过程是在室温下进行的,使得间隙原子与空位复合的某些扩散过程受到抑制,而且具有初始能量的轰击粒子及反冲粒子都参与了级联碰撞损伤过程从而导致键的破断,结果随着轰击原子数量的增加, $R_n$  迅速增大而四配位原子数量减少.粒子轰击不仅促使四配位原子转变为三配位原子而且也引起三配位原子团簇的形成,这反映为偶对分布函数  $g_{33}$  随轰击原子数  $N$  的增加而增加.事实上,在损伤中心区域我们发现每个三配位原子平均与 1.9 个其他三重配位原子相连,也就是在损伤中心内三配位原子成簇相连.

### 3.2. 退火后损伤区域晶体结构的变化

根据前面所描述的退火模拟过程将 12 个粒子轰击后获得的最初的损伤样品进行退火处理.我们首先计算了损伤样品在 1200 K 的温度下弛豫 10 ps 后原子产生的位移(退火前位置与退火后位置的距离),计算结果如图 5 所示,从图上看,损伤中心内原子移动了几个晶格位置的距离.

原子的位移矢量(从运动原子的初始位置指向

退火后的终了位置)揭示了原子的运动方向,损伤核心区域内原子在  $x$ 、 $y$  及  $z$  轴方向的位移投影矢量见图 5.从图中可以看出大部分原子退火后沿  $z$  轴的正向进行扩散,这是因为具有初始速度的轰击粒子位移方向是沿着  $z$  轴,因而在样品的上部产生了空位富集区而间隙原子则聚集在样品的下部.由于原子密度梯度的存在,发生了原子的扩散以及空位与间隙原子的复合,结果导致损伤中心区域内三配位原子数的轻微减少,正如所预想的,在  $x$ - $y$  平面内没有观察到不对称性.

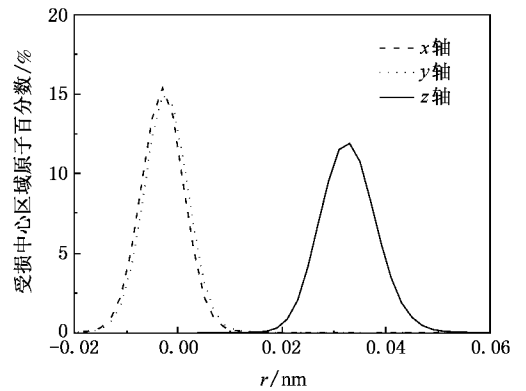


图5 损伤中心的原子经过退火后在  $x$ 、 $y$  和  $z$  轴方向的投影位移分布

将 1200 K 退火后损伤中心内原子径向分布函数  $g(r)$  的计算结果与退火前的结果进行比较,两者的结果如图 6 所示.从图上发现退火过程对位于三重配位数原子间最短键的键长不产生影响,然而,很多键(主要是四配位原子间的键)都明显地伸长了.一个有趣的发现是:以 0.21 nm 为中心的非常尖锐的峰在退火后几乎消失,表明轰击过程中形成的四边形结构是非常不稳定的.此外,轰击导致的无序结构经过退火后在一定程度上似乎转变为十分有序的相,正如图中显示的紧随着径向分布函数  $g(r)$  第一峰后的曲线出现了平滑的波形.

图 7 显示了粒子注入后在不同的退火温度下薄膜中应力分布特征.从图中可以看出,退火后薄膜中张应力峰的峰位向薄膜表面发生移动,局部应力集中程度降低,整个薄膜中的应力几乎是均匀分布的.这是由于薄膜表层是空位分布较多的区域,退火过程中注入的间隙杂质原子向表面扩散引起应力分布产生变化,同时间隙杂质原子经过一系列的扩散过程能够到达空位的位置,成为替代式原子,使得晶格畸变减小,减小了薄膜中的应力,降低薄膜中空位

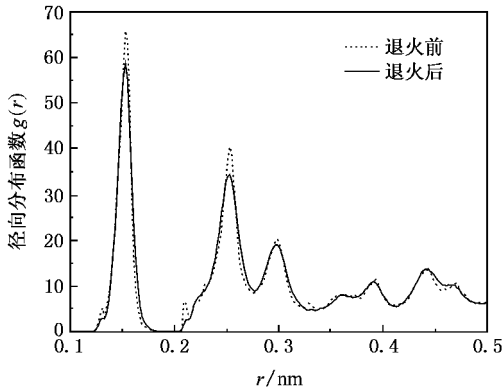


图6 退火前后损伤区域中心原子的径向分布函数

的数量,提高晶格的完整性.从图中可以发现,在低温下(800 K)退火后薄膜中应力分布很均匀,张应力和压应力交替分布,没有明显的大的局部应力峰的存在,而随着退火温度的升高,原子的扩散能力增强,使得注入的原子产生局部偏聚,薄膜中产生局部应力,因此,离子注入后采用低温退火有利于提高晶体的质量.

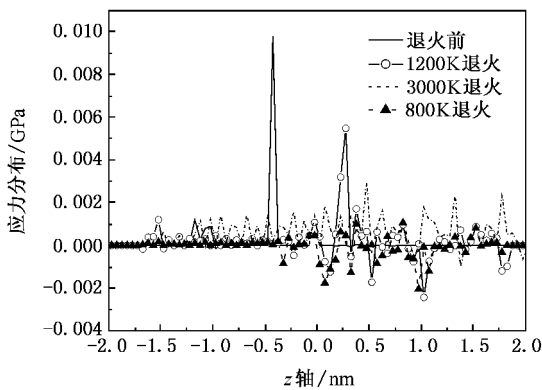


图7 不同退火温度下薄膜中应力沿深度方向上的分布

## 4. 结 论

采用 Tersoff 势的分子动力学方法研究了室温下 500 eV 的能量粒子硼(4 个)和氮(8 个)共掺入金刚石晶体中引起损伤区域内晶体微观结构的变化特征及加热退火对晶体结构的影响,得到的主要结论如下:

(1)随着注入原子数目的增加,局部损伤区域范围渐渐增大而达到饱和值,损伤区域的最大半径接近 0.68 nm,局部损伤区域中的三配位原子数增加并以四配位原子数的减少为代价.

(2)偶对分布函数表明,粒子注入金刚石后原子之间的平均键长变短而趋向于石墨键长的长度,最短键长位于三配位原子之间,然而四配位原子间的键长却伸长了.偶对分布函数中以 0.21 nm 为中心处出现一个非常尖锐的峰,该峰来自于三配位原子的第二近邻原子.

(3)粒子轰击后的金刚石晶体在 1200 K 的温度下退火 20 ps,损伤区域中心的部分原子发生扩散,扩散距离达到几个晶格位置.从偶对分布函数上看出,退火后损伤区域中心原子间的平均键长向金刚石键长方向移动.此外,由于损伤产生的出现在偶对分布函数上的以 0.21 nm 为中心的尖锐峰经过退火后几乎全部消失.

(4)退火后薄膜中注入的杂质原子向表面扩散引起应力分布产生变化,杂质原子经过一系列的扩散过程能够到达空位的位置,减小晶格畸变程度,降低薄膜中应力,减少薄膜中空位数量,提高晶格完整性.采用低温(800 K)的扩散退火更有利于提高薄膜的质量.

[1] Li R B 2005 *Solid State Communications* **135** 155  
 [2] Reznik A, Richter V, Kalish R 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 317  
 [3] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566  
 [4] Matsunaga K, Fisher C, Matsubara H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L48  
 [5] Kaukonen H P, Nieminen R M 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 620  
 [6] Kelires P C 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2460  
 [7] Saada D, Adler J, Kalish R 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6650  
 [8] Vita A D, Galli G, Car R, Canning A 1996 *Appl. Surf. Sci.* **104** 298  
 [9] Qiao Y H, Wang S Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4827 (in Chinese)

[乔永红、王绍青 2005 物理学报 **54** 4827]  
 [10] Allen M P, Tildsley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Oxford University) p21  
 [11] Li R B, Dai Y B, Hu X J, Sheng H S, He X C 2003 *Nucl. Instr. and Meth. B* **211** 91  
 [12] Roberts N, Needs R J 1990 *Surface Sci.* **236** 112  
 [13] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F V, Dinola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684  
 [14] Gilkes K W R, Gaskell P H, Robertson J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12303  
 [15] Marks N A, Mckenzie D R, Pailthorpe B A, M Bernasconi, Parrinello M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9703

# Computer simulation of damage in diamond due to boron-nitrogen co-doping and its annealing<sup>\*</sup>

Li Rong-Bin Yu Zhong-Hai

( *Department of Material Deforming and Controlling , Shanghai Dianji University ,Shanghai 200245 ,China* )

( Received 8 November 2006 ; revised manuscript received 23 November 2006 )

## Abstract

We report the structural characterization and lattice damage induced by the energetic boron ( four atoms in all ) and nitrogen atoms ( eight atoms in all ) with the energy of 500 eV co-doped into diamond film and subsequent annealing by computer simulation based on Tersoff empirical potential. With the increasing number of implanted atoms , the affected volume is enlarged , the radius of the disrupted region reaches to 0.68 nm for twelve implanting atoms. As a result of annealing , the atoms of the disrupted core can move for rather long distances up to several lattice sites. The mean bond length after annealing approaches the diamond bond length , as obtained from the pair distribution function. Since it is rich in vacancies on the near surface layer , after annealing the interstitial-vacancy recombination could take place , leading to the redistribution of the stress. Annealing at 800°C is adequate for the recovery of the implanted diamond lattice.

**Keywords** : diamond co-doping , molecular dynamics , annealing

**PACC** : 6120J , 6170T , 6170A

<sup>\*</sup> Project supported by the Education Commission of Shanghai ,China ( Grant No.06ZZ96 ) and the Key Subject Construction Project of Shanghai , China.