

磷离子注入纳米金刚石薄膜的 n 型导电性能 与微结构研究*

胡晓君[†] 胡 衡 陈小虎 许 贝

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

(2010 年 11 月 5 日收到; 2010 年 12 月 31 日收到修改稿)

系统研究了磷离子注入并在不同温度退火后的纳米金刚石薄膜的微结构和电学性能. 研究表明, 当退火温度达到 800 °C 以上时, 薄膜呈良好的 n 型电导. Raman 光谱和电子顺磁共振谱的结果表明, 薄膜中金刚石相含量越高和完整性越好, 薄膜电阻率越低. 这说明纳米金刚石晶粒为薄膜提供了电导. 1000 °C 退火后, 薄膜晶界中的非晶石墨相有序度提高, 碳悬键数量降低, 薄膜电阻率升高. 薄膜导电机理为磷离子注入的纳米金刚石晶粒提供了 n 型电导, 非晶碳晶界为其电导提供了传输路径.

关键词: 纳米金刚石薄膜, n 型, 磷离子注入

PACS: 81.05.uj, 85.40.Ry, 73.61.-r

1. 引言

纳米金刚石薄膜具有优异的物理性能, 如硬度高, 摩擦系数小, 场发射阈值低等. 纳米金刚石薄膜的电导率 ($\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 比微晶金刚石薄膜高 3—7 个数量级^[1-3], 但其仍然由于电导率过低而很难应用于电子工业中. 纳米金刚石薄膜具有纳米金刚石晶粒镶嵌在非晶碳基体 (也称之为非晶碳晶界) 中的复合结构. 在纳米金刚石薄膜中掺入施主杂质元素, 制备高电导率的 n 型纳米金刚石薄膜, 对实现其在半导体器件、场致发射显示器、电化学等领域的应用具有十分重要的科学意义和工程价值.

国外在纳米金刚石薄膜的化学气相沉积 (CVD) 过程中掺入氮, 较系统地研究了氮掺杂纳米金刚石薄膜的微结构和导电性能^[1-9]. 结果表明, 氮不是制备高电导率高 Hall 迁移率 n 型纳米金刚石薄膜的合适掺杂源. 氮趋向于优先占据薄膜中的晶界位置而不是进入纳米金刚石晶粒中, 即氮很难在 CVD 过程中掺入金刚石晶格^[4,9]; 由于氮是金刚石中的深能级杂质 (在金刚石中的室温激活能为 1.7

eV), 室温下它很难为金刚石提供 n 型电导所需的电子. 紧束缚计算表明^[4,9], 晶界中大量的悬键和 π 键使电子态被引入到纳米金刚石膜的禁带中. 近邻跳跃或者其他热激活机理可能发生在晶界上, 导致电子传输急剧增加, 使氮掺杂纳米金刚石薄膜中的载流子浓度和电导率急剧上升^[4]. 上述实验和理论研究结果表明, 氮掺杂纳米金刚石薄膜中的电导主要来自于薄膜中晶界的电导, 而纳米金刚石晶粒对薄膜电导贡献不大^[4,8,9]. 这种导电方式使薄膜具有电导率和载流子浓度高, 但是载流子迁移率很低的 n 型导电特征^[4-9]. 低的载流子迁移率使氮掺杂纳米金刚石薄膜中难以形成整流和放大器件需要的耗尽层, 很难用于电子器件的制作, 极大地限制了其在电子工业上的应用^[4-8]. 因此, 制备高电导率高 Hall 迁移率的 n 型纳米金刚石薄膜必须同时提高纳米晶粒和晶界的导电能力, 必须另选其他掺杂元素和掺杂方法.

本文提出采用磷离子注入方法制备 n 型纳米金刚石薄膜. 离子注入方法可以将定量的施主杂质元素同时掺入到纳米金刚石晶粒和晶界中, 可使纳米金刚石晶粒也获得导电性, 从而提高纳米金刚石薄膜的导电性能. 理论计算表明磷在金刚石中的施主

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972129, 50602039)、浙江省钱江人才计划 (批准号: 2010R10026) 资助的课题.

[†] E-mail: huxj@zjut.edu.cn

能级比氮在金刚石中的施主能级 (1.7 eV) 低得多^[10]; 并且在较低的掺杂水平 ($N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 下, 磷掺杂 {111} 同质外延金刚石薄膜的载流子迁移率约为 $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[11]. 因此, 将磷掺入到纳米金刚石薄膜中, 可望获得高质量 n 型纳米金刚石薄膜, 对实现纳米金刚石薄膜在电子工业上的应用具有重要意义.

2. 实 验

采用偏压热丝化学气相沉积 (HFCVD) 方法, 在高纯单晶硅片上制备纳米金刚石薄膜. 薄膜生长条件如下: 生长前先用金刚石微粉打磨单晶硅片, 以增加纳米金刚石晶粒的成核密度. 以丙酮为碳源, 氢气鼓泡将丙酮带入反应室中. C:H=2.0/80, 反应室中的压力为 0.5—1.4 kPa, 衬底温度约为 850 °C. 在薄膜中注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (P15 样品) 的磷离子, 对磷离子注入后的纳米金刚石薄膜在氩气保护下进行不同温度的退火处理. 退火温度分别为 500, 650, 800, 900 和 1000 °C. 退火后的薄膜用丙酮清洗表面, 再用浓硫酸和双氧水 (体积比 1:1) 混合溶液清洗 5 min, 以去除表面非金刚石相. 采用 SPC-350 多靶磁控溅射仪在薄膜上溅射 4 个排列成正方形的 500 nm 厚的金属 Ti 电极 ($1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), 接着在电极上用真空镀膜机蒸镀金属 Au (厚约 500 nm), 然后在 Ar 气保护下 450 °C 退火 20 min. 采用 Accent HL5500 系统测试薄膜的电阻率、导电类型、载流子迁移率和载流子浓度等参数; 采用场发射扫描电镜 (FESEM) 观察薄膜的表面形貌; 采用 Bruker EMX 型 EPR 仪测试不同注入条件和退火条件的金刚石薄膜的电子顺磁共振谱 (EPR); 采用高分辨透射电镜 (HRTEM) 表征薄膜的微结构; 采用波长为 514 nm 的 Lab RAM HRUV80C 型激光拉曼光谱仪测试不同样品的 Raman 光谱.

3. 结果与讨论

图 1 为磷离子注入纳米金刚石薄膜的场发射扫描电镜照片. 可以看出, 薄膜由尺寸小于 100 nm 的晶粒组成. 图 2 为磷离子注入纳米金刚石薄膜的高分辨透射电镜照片, 表明薄膜具有明显的两相结构特征, 即由尺寸为 3—5 nm 的金刚石晶粒 (黑色) 和非晶碳基体 (灰白色) 组成; 纳米金刚石晶粒均匀分

布于非晶碳基体中.

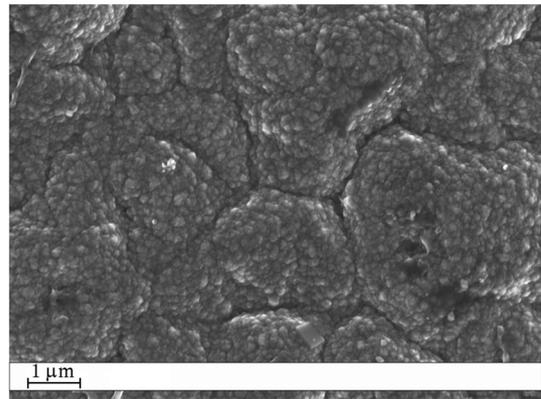


图 1 磷离子注入纳米金刚石薄膜的表面形貌

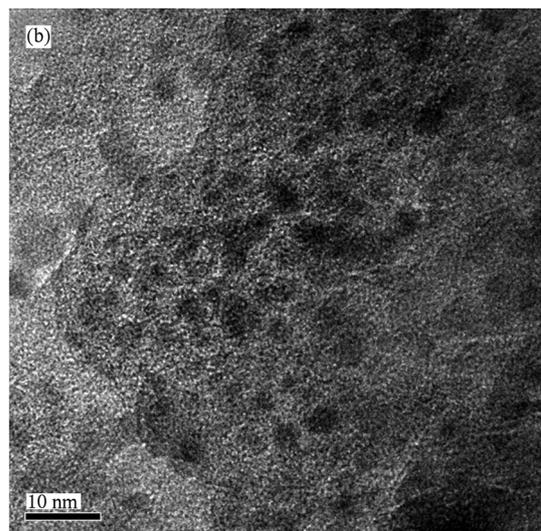
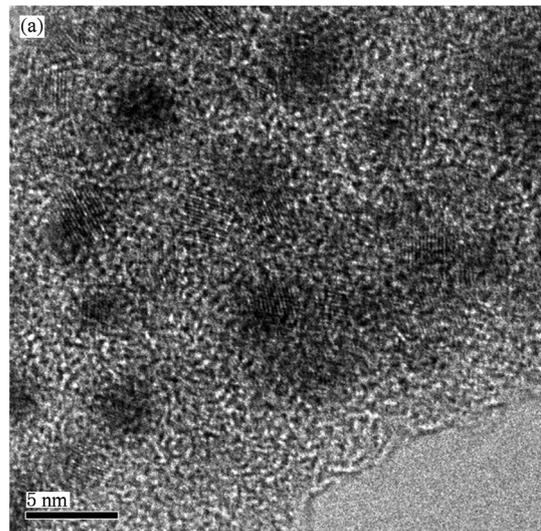


图 2 磷离子注入纳米金刚石薄膜在标尺为 (a) 5 nm 和 (b) 10 nm 的高分辨透射电镜照片

对磷离子注入并在不同温度退火后的样品进行 Hall 效应测试,结果表明 500 和 650 °C 退火后样品的电阻率较高,超出仪器的测量极限,仅测得了 800 °C 以上退火样品的 Hall 效应数据,如表 1 所列. 表 1 中样品名 P15800 表示 P15 样品在 800 °C 退火,其余类推. 可以看出,各样品的 Hall 系数皆为负值,说明薄膜呈良好的 n 型导电性能. 薄膜中的载流子浓度在 10^{15} — 10^{17} cm^{-3} 范围,远大于普通磷掺杂金刚石在室温时的载流子浓度值(10^{12} cm^{-3})^[12]. 当退火温度为 900 °C 时,薄膜中的载流子浓度降低为 3.99×10^{15} cm^{-3} ,Hall 迁移率的值达到 143 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,远大于 N 掺杂纳米金刚石薄膜中的 Hall 迁移率值 1 — 2 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[6],并且薄膜的电阻率较 800 °C 退火的样品降低. 当退火温度升高为 1000 °C 时,载流子浓度增加到 8.01×10^{17} cm^{-3} ,Hall 迁移率降低为 0.396 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,因此薄膜的电阻率升高为 92.48 $\Omega \cdot \text{cm}$. 氮掺杂纳米金刚石薄膜中的电导是由晶界导电引起的,其样品的 Hall 系数值较小^[13],本实验中样品的 Hall 系数较氮掺杂纳米金刚石薄膜的大,说明磷离子注入纳米金刚石薄膜的导电机理与氮掺杂纳米金刚石薄膜的导电机理不同.

表 1 不同样品的 Hall 效应值

样品名称	电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}$	Hall 系数 $/\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$	Hall 迁移率 $/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$n/$ cm^{-3}
P15800	360.3	-119	1.33	1.31×10^{16}
P15900	10.92	-391	143	3.99×10^{15}
P151000	92.48	-9.16	0.396	1.70×10^{17}

为了进一步理解磷离子注入纳米金刚石薄膜的电学特性,采用 Accent HL5500 Hall System 仪器,测试了 200—450 K 范围内 P15800 样品的 Hall 效应值与温度的关系,如图 3 所示. 从图 3(a)可以看出,薄膜的电阻率 $\ln \rho$ 与 T^{-1} 的关系拟合为折线,表现为两个具有不同激活能的温度区域. 在高温段拟合得到的激活能为 0.12 — 0.13 eV,与理论计算的磷的激活能 0.2 eV^[14]和文献^[15]中用三乙基磷化氢为磷源,分子束外延制备的掺磷金刚石薄膜的激活能基本一致. 高温区样品的电阻率随温度的变化主要是由载流子迁移引起;低温段拟合得到的激活能为 0.04 — 0.07 eV,一般认为薄膜电阻率随温度的变化与缺陷的跳跃有关^[16]. 图 3(a)中还显示了电阻率 ρ 与 $T^{-1/4}$ 的关系,可见 $\ln \rho$ 与 $T^{-1/4}$ 之间满足很好的线性关系,说明薄膜中的电导有变程跳跃导电的贡献,即部分缺陷对薄膜的导电有贡献.

图 3(b)为 P15800 样品的载流子浓度与温度的关

系,样品中的载流子浓度随温度的升高呈上升趋势,从 10^{15} 升高到 10^{17} cm^{-3} ,说明温度的升高激活了薄膜中更多的载流子. 在氮掺杂纳米金刚石薄膜中,载流子浓度几乎不随温度的升高而变化^[6],说明磷离子注入的纳米金刚石薄膜较氮掺杂纳米金刚石薄膜具有更好的半导体特性,而不是半金属特性的. 图 3(b)所示为载流子迁移率随温度的变化关系,表明载流子迁移率从 325 K 的极大值 5.17 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到 370 K 附近的极小值 0.719 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 温度升高使晶格对载流子的散射作用增强,使得载流子迁移率减小. 这一转变范围大于氮掺杂纳米金刚石薄膜的载流子迁移率在相同温度的变化范围^[6]. 从图 3(b)还可以看出,P15800 样品的载流子迁移率与载流子浓度随温度的变化趋势相反. 因此在这一温度区间,P15800 样品的电阻率与温度仍基本保持图 3(a)的线性关系. 同时,在整个升温过程中,样品的 Hall 系数始终保持负值,即在不同温度下,样品皆呈 n 型电导.

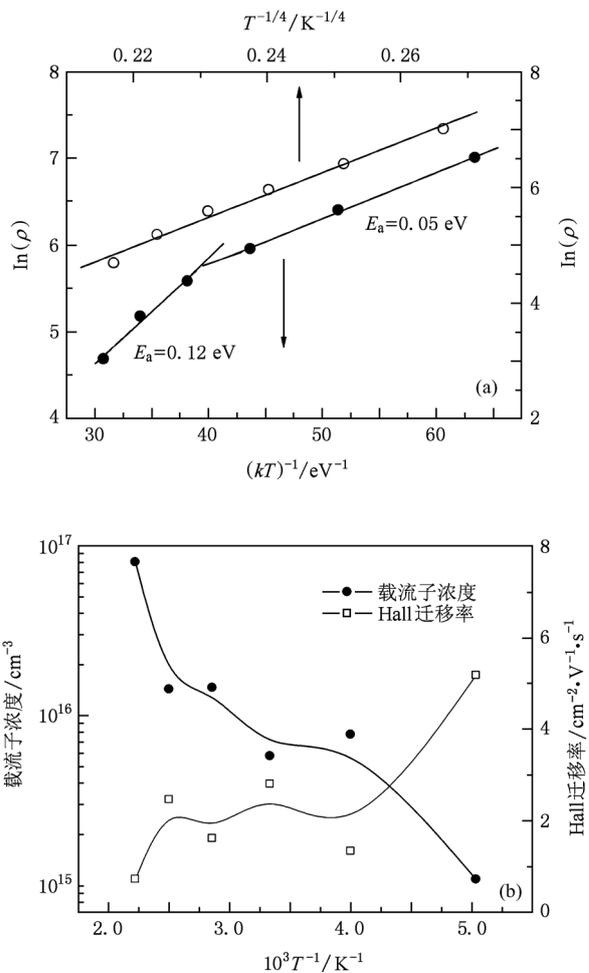


图 3 P15800 样品的电阻率与 T^{-1} 和 $T^{-1/4}$ (a) 和载流子浓度与 Hall 迁移率 (b) 随温度的变化关系

对照文献中氮掺杂纳米金刚石薄膜在不同温度的 Hall 效应测试结果^[6,17],可知磷离子注入纳米金刚石薄膜的电阻率、载流子浓度和 Hall 迁移率对温度的敏感程度远较氮掺杂纳米金刚石薄膜的显著.说明本实验中样品的导电机理与氮掺杂纳米金刚石薄膜的不同,其电导不仅仅是来自于非晶碳晶界中与缺陷有关的态密度^[6],纳米尺寸的金刚石晶粒对导电的贡献也不容忽视.为了了解纳米金刚石晶粒对电阻率的贡献和退火温度对薄膜电学性能的影响机理,我们采用 Raman 光谱研究了 P15 系列样品在不同退火温度下的微结构演变.

图 4 为本征纳米金刚石薄膜、磷离子注入后未退火和不同温度退火的纳米金刚石薄膜的 Raman 光谱.采用 Gauss 拟合方法^[17],对 Raman 光谱进行拟合,拟合得到的峰如图 4 中的虚线所示.对于本征纳米金刚石薄膜,从其 Raman 光谱中可以清楚地观察到位于 1140, 1200, 1332, 1350, 1470 和 1550—1580 cm^{-1} 的 6 个峰,与文献中报道的纳米金刚石薄膜的典型 Raman 谱图一致^[18].1140 和 1470 cm^{-1} 峰被认为是与薄膜中反式聚乙炔有关的峰^[19].Ferrari 和 Robertson^[19,20]把这两个峰归结于晶界上反式聚乙炔的 C—C sp^2 振动,这种振动与薄膜中氢的存在有关联.1200 cm^{-1} 的峰被认为是由尺寸较小的金刚石团簇的宽化振动态密度和四面体非晶碳引起的^[21,22].1332 cm^{-1} 峰相应于碳的 sp^3 键峰 (T_{2g} mode),证明薄膜中存在金刚石相.1350 cm^{-1} 峰为非晶碳 D 峰,1550—1580 cm^{-1} 峰为薄膜中与非晶石墨相关的 G 峰^[20].当剂量为 10^{15}cm^{-2} 的磷离子注入到纳米金刚石薄膜中后,1332 cm^{-1} 处的金刚石尖峰消失,说明磷离子注入对薄膜中金刚石相有较大的损伤;500 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,1332 cm^{-1} 处的金刚石峰重新出现;650 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,谱图中 1332 cm^{-1} 的峰较弱,难以拟合得到金刚石峰;当退火温度升高到 800 $^{\circ}\text{C}$ 后,1332 cm^{-1} 处的金刚石尖峰重新出现.当退火温度低于 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,各样品的 Raman 谱图中可以清晰地观察到 1140 和 1480 cm^{-1} 峰,说明薄膜中还存在大量的氢;当退火温度升高到 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时,1140 和 1480 cm^{-1} 峰向右偏移,1200 cm^{-1} 的峰消失,说明薄膜中与氢有关的反式聚乙炔变形或被大量解吸附^[23].1332 cm^{-1} 处金刚石特征峰变得更为尖锐,G 峰向右偏移.

根据图 4 中拟合的数据,可以得到金刚石峰的半峰全宽 FWHM, D 峰与 G 峰的面积比值 I_D/I_G , G

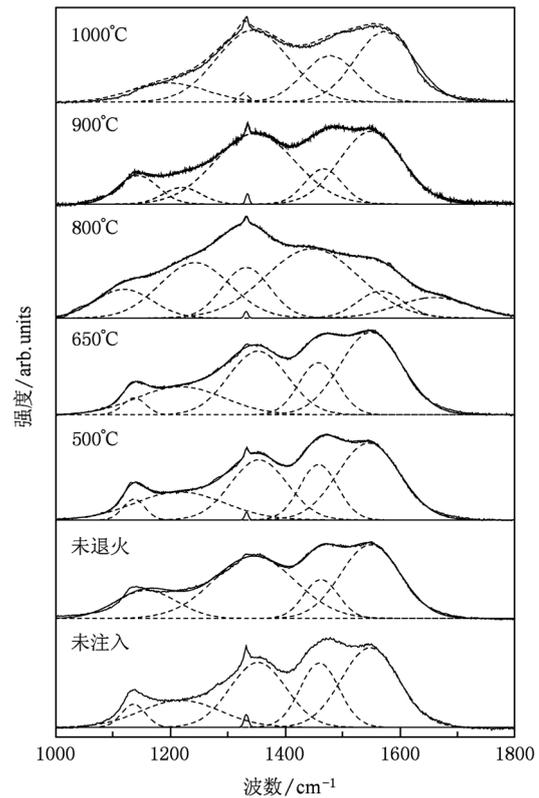


图 4 不同退火温度下磷离子注入纳米金刚石薄膜 (P15) 的 Raman 光谱

峰峰位和 FWHM 等参数随退火温度的变化,如图 5 所示.采用文献[24]中的公式计算薄膜中金刚石相含量 C_d .结果表明,本征纳米金刚石薄膜的 C_d 为 50% 左右;磷离子注入后,薄膜中的金刚石尖峰消失,难以拟合得到金刚石峰,故无法计算薄膜中的 C_d 值;500 $^{\circ}\text{C}$ 退火后薄膜中的 C_d 值为 32%;800 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, C_d 值为 26%;900 $^{\circ}\text{C}$ 退火, C_d 值上升为 40%;1000 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, C_d 值为 54%.图 5(a) 为拟合的金刚石对应的峰的 FWHM 随退火温度的变化关系.可知 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火的样品中金刚石相的 FWHM 为 7.4 cm^{-1} ,相对于 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火的样品中金刚石相的 FWHM(7.7 cm^{-1})有所减小;说明 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火的样品中金刚石相含量较多,晶型较好;退火温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时,金刚石相的 FWHM 增大为 10.5 cm^{-1} ;说明纳米金刚石晶粒尺寸减小,金刚石相的完整性较 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品的差.即 1000 $^{\circ}\text{C}$ 退火薄膜中的 C_d 值应有所减小,而计算得到的结果是此时 C_d 值最大.这是由于文献[24]中采用金刚石峰面积与拟合峰总面积的比值来计算 C_d 值.1000 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品的 Raman 谱中 1200 cm^{-1} 的峰消失,使得拟合峰(5

个峰)的总面积较 900 °C 退火样品(6 个峰)小,因此计算得到的 1000 °C 退火样品中 C_d 值较 900 °C 退火样品高.说明采用波长为 514 nm 的 Raman 光谱测试薄膜中 C_d 值的精确度较低,需要利用紫外(UV) Raman 光谱进一步分析.对 900 和 1000 °C 退火样品的 UV Raman 光谱测试结果表明,1000 °C 退火薄膜中的 C_d 值较 900 °C 退火样品低,金刚石峰的 FWHM 增大,证实了薄膜中纳米金刚石相含量减少.这可能是由于 1000 °C 退火使薄膜中氢大量解析附,不利于维持纳米金刚石晶粒的完整性.

800 °C 退火后的样品中金刚石相含量较 500 °C 退火的样品小,而其电阻率较 500 °C 退火的样品大大降低,说明 800 °C 退火激活了薄膜的电学活性.900 °C 退火后,纳米金刚石相含量增加到 40%,电阻率继续下降;说明薄膜中金刚石相含量高并且晶型好有利于提高薄膜的导电性能,即磷离子注入的纳米金刚石晶粒具有导电性能,对薄膜的导电有贡献.这与氮掺杂纳米金刚石薄膜中只有非晶碳晶界提供电导的导电机理不同.然而,当退火温度升高为 1000 °C 时,薄膜中的金刚石相含量减小,电阻率较 900 °C 退火的样品有所升高.进一步证实薄膜中纳米金刚石晶粒对导电有贡献.以下分析非晶碳晶界对薄膜的导电性能的影响.

D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 值可以估计薄膜非晶碳晶界中 sp^2 碳团簇的尺寸和数目^[25].图 5(a)中,退火温度为 500—650 °C 范围时,薄膜的 I_D/I_G 值随退火温度呈缓慢增长趋势;当退火温度升高到 800 °C 时, I_D/I_G 值急剧增大,说明薄膜中的 sp^2 碳团簇尺寸增大或数目增多^[9,26].当退火温度升高到 900 °C 后, I_D/I_G 值又下降.根据 Hall 效应测试结果,500 和 650 °C 退火的薄膜的电阻率较高,而退火温度升高到 800 °C 后,薄膜电阻率急剧下降.900 °C 退火后的样品的 I_D/I_G 值降低而电阻率持续降低;当退火温度升高到 1000 °C 时, I_D/I_G 值维持不变,而其电阻率升高;上述结果说明 I_D/I_G 值与电阻率没有线性关系,也表明 I_D/I_G 值的大小不是决定薄膜电阻率的主要因素.

图 5(b)为拟合得到的 G 峰峰位和 G 峰的 FWHM 值与退火温度的关系.可以看出,随退火温度增加到 800 °C,G 峰向右偏移;当退火温度增加到 900 °C 时,G 峰再向左偏移;退火温度达到 1000 °C 时,G 峰右移达到 1573 cm^{-1} .高温退火下 G 峰右移表明石墨相的团簇化程度增加.G 峰 FWHM 反映

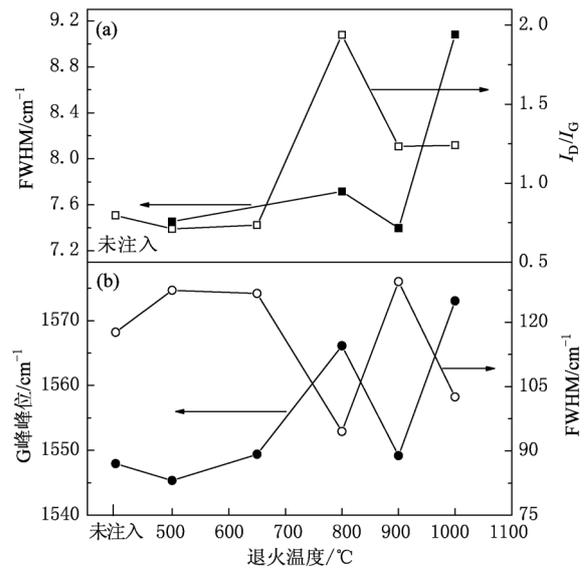


图 5 磷离子注入纳米金刚石薄膜的 I_D/I_G 值(a)、金刚石峰 FWHM(a)、G 峰峰位(b)和 G 峰 FWHM(b)与退火温度的关系

了键长和键角畸变^[19,25].FWHM 降低说明石墨团簇变得更大和更有序.图 5(b)中 G 峰 FWHM 随退火温度增加到 800 °C 而持续下降;当退火温度为 900 °C 时,G 峰的 FWHM 值升高;当退火温度达到 1000 °C 时,FWHM 下降;说明 1000 °C 退火后薄膜中的非晶石墨的有序化程度增加,与从石墨峰位变化得到的结果一致.上述实验结果表明,900 °C 退火后,石墨峰位左移,FWHM 增大,电阻率下降;1000 °C 退火后,石墨峰位右移,FWHM 减小,电阻率升高.1000 °C 退火使石墨相更为有序,大幅度增加了薄膜的电阻率,说明薄膜晶界上的石墨和非晶碳对导电有贡献.

为了进一步了解磷离子注入纳米金刚石薄膜中 n 型导电的来源,我们测试了不同样品的电子顺磁共振(EPR)谱.EPR 谱对金刚石中的顺磁缺陷很敏感,金刚石薄膜中主要存在两类 EPR 中心,一类是金刚石的碳悬键,另一类是非金刚石相中的碳悬键.图 6 为本征纳米金刚石薄膜、P15 样品未退火、以及 500,800 和 1000 °C 退火后的 EPR 谱图.各谱线的线形均趋于 Lorentz 线形.采用 Lorentz 线形拟合图 6 中的 EPR 谱线,得到各样品的 g 因子和线宽列于表 2 中;并根据测得的吸收谱线的单位质量的二次积分值来估计样品中的自旋浓度^[27].测试前先将样品称重,测试时各样品的测试条件如温度、微波功率和磁调制频率都保持一致,然后对得到的自旋吸收线计算二次积分值,单位质量的二次积分值

就正比于样品中的自旋浓度,此值我们称为相对自旋浓度 C_s .

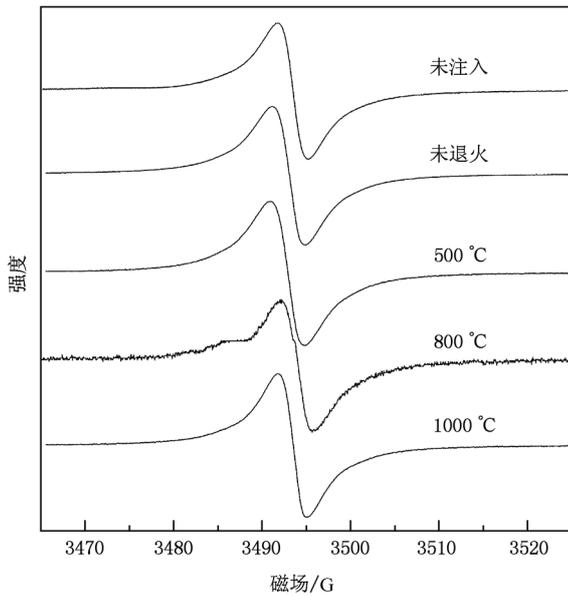


图6 P15 样品未注入、未退火、500、800 和 1000 °C 退火后样品的 EPR 谱图(微波频率 9.791 GHz,微波功率 0.633 mW, Mod. Amplitude 1 G,扫宽 60 G)(1 G = 10⁻⁴T)

表2 P15 样品在不同退火温度下的 g 因子, ΔH_{pp} 值和相对自旋浓度 C_s

样品	g 因子	$\Delta H_{pp}/G$	C_s/g^{-1}
intrinsic	2.0027	3.30	8.2×10^5
unannealed	2.0026	3.78	5.3×10^7
P15500	2.0028	3.96	1.8×10^7
P15800	2.0026	3.84	5.1×10^6
P151000	2.0026	3.25	3.9×10^6

从表 2 可知,离子注入前的金刚石薄膜(intrinsic 样品)的 g 因子为 2.0027,说明 EPR 信号来自于 σ 碳悬键^[28,29]. 离子注入后, g 因子为 2.0026,与文献中磷离子注入金刚石晶粒中的结果一致^[30]. 在离子注入的金刚石中,非晶相或高度无序区域的 g 因子为 2.0023^[31,32],说明我们样品中的 EPR 信号主要来自于磷离子注入的金刚石晶粒. 由于纳米金刚石薄膜中含有大量的非晶碳相和氢,它们对 EPR 信号也可能有贡献. 文献[33]认为含氢非晶碳膜(ta-C:H)的 EPR 谱图中, g 因子为 2.0027 ± 0.0002 时, EPR 信号来自于薄膜中 σ 碳悬键; g 因子为 2.0026 ± 0.0002 时, EPR 信号来自于薄膜中聚乙炔的去局域 π 电子自由基. 我们的样品在不同温度退火后, g 因子值为 2.0026—2.0028;单从 g 因子的值看,我们的样品中的 EPR 信号来自于 π 电子自

由基悬键. 但是, EPR 谱图中两峰之间的距离,即线宽 ΔH_{pp} 反映了更丰富的信息.

线宽值的大小在一定程度上反映了薄膜中晶型的完整性,窄的线宽对应金刚石中的缺陷中心,而非金刚石相则表现为扩展的峰^[34]. 表 2 中不同条件下样品的线宽在 2.8—3.6 G 之间,小于非晶碳膜的线宽约 8 G^[35],表明薄膜的 EPR 信号主要来自于金刚石相中的碳悬键,非晶碳相贡献较小^[30]. 本征纳米金刚石薄膜的线宽为 3.3 G;离子注入后,线宽增大为 3.78 G,并且薄膜中的相对自旋浓度增加了约 2 个数量级,说明离子注入对纳米金刚石薄膜造成的损伤较大;500 °C 退火后,样品的线宽略有增加,这可能是由于此时薄膜中的空位还不能移动^[36],可能形成杂质-空位复合体,不利于金刚石晶格的恢复;但退火还是使得缺陷数量减少,因此薄膜中相对自旋浓度有所降低;当退火温度进一步升高到 800 °C 时,空位可以运动^[36],有利于减少晶格缺陷,此时线宽逐渐下降,相对自旋浓度继续降低;当退火温度升高到 1000 °C 时,线宽下降到最低值,说明薄膜的晶型更完整. Raman 光谱结果表明,900 °C 退火的样品中纳米金刚石晶粒的晶型较 1000 °C 退火的样品更好;而非晶石墨相的有序度是 1000 °C 退火的样品高. EPR 谱图中线宽的值在 1000 °C 退火时达到最低值,说明了薄膜中的 EPR 信号来自于纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界,它们在不同退火温度下的完整程度和有序度使得线宽随退火温度的升高持续下降. 这些具有顺磁性的缺陷往往会影响薄膜的半导体性能. 因此,实验数据证实了磷离子注入纳米金刚石薄膜中纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界对导电都有贡献. 1000 °C 退火后的纳米金刚石薄膜中相对自旋浓度持续降低,薄膜中的顺磁中心减少;即对电导有贡献的顺磁缺陷中心减少,使薄膜的电阻率升高.

采用离子注入方法,将磷离子同时注入到纳米金刚石薄膜的纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界中,解决了 CVD 方法制备掺杂纳米金刚石薄膜时,杂质容易集中在非晶碳晶界中,难以进入到纳米金刚石晶粒中的问题. 800 °C 以上的高温退火后,磷离子注入的纳米金刚石薄膜呈良好的 n 型导电性能. 磷离子注入的纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界对导电有贡献,即磷离子注入的纳米金刚石晶粒呈 n 型电导,非晶碳晶界对此 n 型电导起传输作用. 这与氮掺杂纳米金刚石薄膜中,纳米金刚石晶粒对导电没有贡献,薄膜中的电导来自于薄膜中的非晶碳晶界的导电机理不同. 因此,我们的样品中的载流子迁移率比氮掺杂纳米金刚石

薄膜高,最大值达到了 $143 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 这些研究结果未见国内外文献报道,对制备高质量的 n 型纳米金刚石薄膜有重要科学价值和实际意义.

4. 结 论

采用磷离子注入制备 n 型纳米金刚石薄膜,系统研究了退火温度对磷离子注入纳米金刚石薄膜的 n 型导电性能和微结构的影响. 研究表明,当退火

温度低于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜的电阻率较高;当退火温度升高到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 及以上时,薄膜的电阻率急剧下降,呈良好的 n 型导电性能. 薄膜中的纳米金刚石含量高和完整性好,有利于降低薄膜的电阻率;晶界中非晶碳和石墨的有序化程度提高,降低了碳悬键数量,增加了薄膜的电阻率. 研究结果说明薄膜的导电机理为磷离子注入的纳米金刚石晶粒呈 n 型电导,非晶碳晶界提供了导电路径.

- [1] Raina S, Kang W P, Davidson J L 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 790
- [2] Williams O A, Nesladek M, Daenen M, Michaelson S, Hoffman A, Osawa E, Haenen K, Jackman R B 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 1080
- [3] Butler J E, Surnant AV 2008 *Chem. Vap. Depos.* **14** 145
- [4] Beloborodov I S, Zapol P, Gruen D M, Curtiss L A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235434
- [5] Mares J J, Hubik P, Kristofik J, Kindl D, Fanta M, Nesladek M, Williams O, Gruen D M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 092107
- [6] Williams O A 2006 *Semicond. Sci. Technol.* **21** R49
- [7] Vlasov I I, Goovaerts E, Ralchenko V G, Konov V I, Khomich A V, Kanzhyuba M V 2007 *Diam. Relat. Mater.* **16** 2074
- [8] Hu Q, Hirai M, Joshi R K, Kumar A 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 025301
- [9] Arenal R, Montagnac G, Bruno P, Gruen D M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245316
- [10] Kato H, Yamasaki S, Okushi H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 222111
- [11] Pernot J, Koizumi S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 052105
- [12] Koizumi S, Teraji T, Kanda H 2000 *Diam. Relat. Mater.* **9** 935
- [13] Achatz P, Williams O A, Bruno P, Gruen D M, Garrido J A, Stutzmann M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 155429
- [14] Karihara S A, Antonelli A, Bernhole J, Car R 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2010
- [15] Nishimori T, Nakano K, Sakamoto H, Takakuwa Y 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 945
- [16] Deguchi M, Kitabatake M, Hirao T 1996 *Thin Solid Films* **281**—**282** 267
- [17] Kalish R 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 6467
- [18] Klauser F, Steinmuller-Nethl D, Kaindl R, Bertel E, Memmel N 2010 *Chem. Vap. Depos.* **16** 127
- [19] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405
- [20] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [21] Praver S, Nugent K W, Jamieson D N, Orwa J O, Bursill L A, Peng J L 2000 *Chem. Phys. Lett.* **332** 93
- [22] Praver S, Nemanich R J 2009 *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **362** 2537
- [23] Pan J P, Hu X J, Lu L P, Yin C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7410 (in Chinese) [潘金平、胡晓君、陆利平、印 迟 2010 物理学报 **59** 7410]
- [24] Sails S R, Gardiner D J, Bowden M, Savage J, Rodway D 1996 *Diam. Relat. Mater.* **5** 589
- [25] Tamor M A, Haire J A, Wu C H, Hass K C 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 123
- [26] Chhowalla M, Ferrari A C, Robertson J, Amaratunga A J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1419
- [27] Poole C P 1983 *Electron Spin Resonance* (New York: Wiley)
- [28] Zvanut M E, Carlos W E, Freitas J A, Jamison K D, Hellmer R P 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2287
- [29] Dubois M, Guerin K, Petit E, Batisse N, Hamwi A, Komatsu N, Giraudet J, Pirotte P, Masin F 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 10371
- [30] Isoya J, Kanda H, Sakaguchi I 1997 *Radiat. Phys. Chem.* **50** 321
- [31] Brosious P R, Corbett J W, Bourgoin J C 1974 *Phys. Stat. Sol. (a)* **21** 677
- [32] Teicher M, Beserman R 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 1467
- [33] Barklie R C 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 174
- [34] Show Y, Matsuoka F, Izumi T, Deguchi M, Kitabatake M, 1997 *Appl. Surf. Sci.* **117**—**118** 574
- [35] Dasgupta D, Demichelis F, Pirri C F 1991 *Phys. Rev. B* **43** 2131
- [36] Hu X J, Dai Y B, He X C, Shen H S, Li R B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1388 (in Chinese) [胡晓君、戴永兵、何贤昶、沈荷生、李荣斌 2002 物理学报 **51** 1388]

The n-type conduction and microstructural properties of phosphorus ion implanted nanocrystalline diamond films*

Hu Xiao-Jun[†] Hu Heng Chen Xiao-Hu Xu Bei

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(Received 5 November 2010; revised manuscript received 31 December 2010)

Abstract

Phosphorus ions are implanted into nanocrystalline diamond (NCD) films followed by being annealed at different temperatures. The results show that the samples exhibit good n-type conductivity when annealing temperature is increased to 800 °C and above. Raman spectroscopy and electron paramagnetic resonance measurements display that the sample with a larger quantity of diamond phase with better lattice perfection has a lower resistivity. It is indicated that nano-sized diamond grains make contributions to the n-type conductivity in the films. After 1000 °C annealing, the amorphous carbon grain boundaries become more ordered, which leads the dangling carbon bonds to decrease and the resistivity of the film to increase. It is revealed that the amorphous carbon grain boundaries supply a conduction path to the n-type phosphorus ion implanted nanocrystalline diamond grains.

Keywords: nanocrystalline diamond films, n-type, phosphorus ion implantation

PACS: 81.05.uj, 85.40.Ry, 73.61.-r

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50972129, 50602039) and the Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province, China (Grant No. 2010R10026).

[†] E-mail: huxj@zjut.edu.cn