# 氧离子注入微晶金刚石薄膜的微结构与 光电性能研究<sup>\*</sup>

### 王峰浩 胡晓君;

(浙江工业大学化学工程与材料学院,杭州 310014) (2013年2月16日收到;2013年3月29日收到修改稿)

本文系统研究了氧离子注入剂量和退火温度对含有 Si-V 发光中心的微晶金刚石薄膜的微结构和光电性能 的影响.结果表明,氧离子注入并在较高温度退火有利于提高薄膜中 Si-V 中心的发光强度.当氧离子注入剂量从 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> 增加到 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 时,薄膜中 Si-V 发光强度增强. Hall 效应测试结果表明退火后薄膜的面电阻率降低.不 同温度退火时,氧离子注入薄膜的 Si-V 发光强度较强时,薄膜的面电阻率增加,说明 Si-V 发光中心不利于提高薄膜 的导电性能. Raman 光谱测试结果表明,薄膜中缺陷数量的增多会增强 Si-V 的发光强度,而降低薄膜的导电性能.

关键词:金刚石薄膜,氧离子注入,电学性能,Si-V缺陷
PACS: 81.05.ug, 81.15.Jj, 73.61.-r
DOI: 10.7498/aps.62.158101

#### 1引言

金刚石薄膜具有优异的物理化学性能,如硬度 高, 摩擦系数小, 场发射阈值低, 优异的抗腐蚀性 能<sup>[1,2]</sup>等.在金刚石薄膜中掺入施主杂质,制备低 电阻率的 n 型金刚石薄膜, 是实现金刚石在电子工 业中应用的关键.目前,国内外在金刚石薄膜中掺 入多种杂质,都没有获得电学性能较好的 n 型金刚 石薄膜. Prins<sup>[3,4]</sup> 在单晶金刚石中注入氧离子,发 现氧离子注入可以使金刚石呈 n 型电导, 但是他们 没有提供金刚石的电阻率、载流子浓度和霍尔迁 移率等数据. 我们的前期研究表明, 在金刚石薄膜 中注入剂量为 10<sup>14</sup>—10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 的氧离子并退火后, 薄膜呈 n 型电导, 但离子注入对金刚石晶格造成的 损伤会影响其电学性能<sup>[5-7]</sup>.采用 CVD 方法制备 微晶金刚石薄膜时,由于生长薄膜的衬底为单晶硅 片,硅在生长过程中进入薄膜,因此薄膜中往往含 有 Si-V 缺陷中心,这一缺陷中心对薄膜的电导有补 偿作用 [8,9]. 因此, 有必要系统研究氧离子注入对含

有 Si-V 缺陷中心的金刚石薄膜的微结构和电学性 能的影响.

金刚石中的 Si-V 发光中心在光致发光 (PL) 谱 中的发光峰为 738 nm<sup>[10,11]</sup>. 室温下的零声子线很 窄, 大约为 5 nm; 发光寿命很短, 只有 1.2 ns. Si-V 发光中心是金刚石薄膜中可以作为单光子源的缺 陷中心之一, 在单光子源、量子计算机和生物标签 等领域有广泛的应用前景 <sup>[12,13]</sup>. 氧离子注入势必 在金刚石薄膜中造成空位等缺陷, 这些点缺陷在退 火过程中的运动可能会影响薄膜中的 Si-V 发光性 能; 并且氧离子本身也可能对薄膜中 Si-V 发光性 能有影响, 但目前并未对这些问题进行系统研究.

本文在含有 Si-V 发光中心的微晶金刚石薄膜 中注入不同剂量的氧离子,并在不同温度下进行真 空退火处理,采用 SEM、Hall 效应及电阻率随温度 的变化、PL 谱、Raman 光谱等测试手段研究了不 同氧离子注入剂量及退火温度对微晶金刚石薄膜 的微结构、电学性能和 Si-V 发光性能的影响.结果 表明微晶金刚石薄膜中的 Si-V 缺陷不利于薄膜的 电导,氧离子注入并在较高温度退火后有利于提高

\*国家自然科学基金(批准号: 50972129, 50602039, 51211120188)和浙江省钱江人才计划(批准号: 2010R10026)资助的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

薄膜中 Si-V 的发光强度. 研究结果对于理解氧离子 注入微晶金刚石薄膜的电学和发光性能的相关机 理有较重要的意义. 氧离子注入增强微晶金刚石薄 膜中的 Si-V 发光性能的实验结果对于微晶金刚石 薄膜在单光子源方面的应用有较重要的意义.

#### 2 实 验

采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 方法, 在高 纯单晶硅片上制备微晶金刚石薄膜. 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, 衬底温度为 850 °C. 在薄膜中 注入剂量为 10<sup>14</sup> 和 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 的氧离子, 对氧离子 注入后的金刚石薄膜进行不同温度的真空退火处 理. 退火温度分别为 650, 800, 900, 1000, 1150 °C, 退火时间均为 0.5 h. 退火后的薄膜用丙酮清洗表 面,再用浓硫酸和双氧水(1:1体积比)混合溶液清 洗 5 min, 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四个排列成正方形的 500 nm 厚的金属 Ti 电极 (1×1 mm<sup>2</sup>), 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 SB118 型精密 直流电压电流源提供电流, PZ158A 型直流数字电 压表测两电极间电压;采用两探针法测量薄膜电阻 随温度的变化关系;采用扫描电镜 (SEM) 观察薄膜 的表面形貌;采用波长为 514.5 nm 的 Labor Raman HR-800 激光拉曼光谱仪测试不同样品的 Raman 光 谱和光致发光 (PL) 谱.

3 结果与讨论

图 1 为金刚石薄膜的扫描电镜照片,表明薄膜 由微米级金刚石晶粒组成,颗粒大小在 2—5 μm, 金刚石膜的晶粒有尖锐的棱边和棱角.从图中可以 看出,薄膜中的金刚石晶粒取向主要为(111)面(粒 子表面为三角形),部分晶粒取向为(110)面(粒子 表面为长方形).金刚石薄膜的 XRD 谱图表明金刚 石(111)峰的强度是(220)峰强度的 4 倍左右<sup>[14]</sup>, 证实薄膜中晶粒取向以(111)面为主.



图 1 微晶金刚石薄膜的扫描电镜照片

表 1 列出了各样品的霍尔效应测试数据. WO14900 表示氧离子注入剂量为 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> 并在 900°C 退火的微晶金刚石薄膜,其余类推.可以看 出所有样品都呈现 p 型电导, 与 Prins<sup>[15-17]</sup> 在单 晶金刚石中注入氧离子得到 n 型电导的结果并不 一致. 这可能是由于 CVD 制备的微晶金刚石薄膜 中含有 Si-V 缺陷, 这些缺陷补偿了薄膜的 n 型电 导<sup>[8,9]</sup>, 而使薄膜呈 p 型电导; 而在 Prins 的实验中, 他们是在单晶金刚石中注入氧离子,单晶金刚石 中的 Si-V 缺陷含量较低, 对样品中的 n 型电导的 补偿作用较弱,故氧离子注入单晶金刚石仍呈 n 型 电导. 从表 1 还可以看出, 氧离子注入薄膜的迁移 率在 0.218—3.69 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> 范围, 小于 Prins<sup>[16,17]</sup> 报道的在单晶金刚石中注入一定剂量的氧离子得 到的室温载流子迁移率 40 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>;略高于掺 硼浓度为 10<sup>14</sup>—10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> 的微晶金刚石薄膜<sup>[18]</sup>. 载流子浓度的数量级在 10<sup>11</sup>—10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 范围. 观 察表1可知,氧离子注入并退火后,薄膜的面电阻 率均比本征样品的小,载流子浓度较本征样品的大. 对于氧离子注入剂量为 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 的样品, 650 °C 退火样品的面电阻率太高,超出了 Hall 效应设备 的测试范围. 在 900 °C 退火后, 其面电阻率达到 8463 Ω/cm<sup>2</sup>, 载流子浓度增大为 7.841 × 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>. 随退火温度升高,薄膜的面电阻率逐渐升高,载流 子浓度呈下降趋势;说明900°C退火有利于提高薄 膜的电学性能.对比 WO14900 与 WO15900 样品, 随氧离子注入剂量上升,面电阻率变大,载流子浓 度也变大.

表 1 各样品的霍尔效应测试结果				
样品名称	电阻率/(Ω/cm <sup>2</sup> )	霍尔系数/(m²/c)	迁移率/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	载流子浓度/cm <sup>-2</sup>
本征样品	$3.031\times10^{5}$	$4.5  imes 10^3$	149	$1.386\times10^{11}$
WO14900	7881	0.181	0.23	$3.446\times10^{15}$
WO15800	$1.484  imes 10^4$	0.476	0.321	$1.31\times10^{15}$
WO15900	8463	0.796	0.941	$7.841\times10^{15}$
WO151000	$5.902  imes 10^4$	21.8	3.69	$2.864\times10^{13}$
WO151150	$1.405\times10^5$	3.07	0.218	$2.034\times10^{14}$

物理学报 Acta Phys. Sin. Vol. 62, No. 15 (2013) 158101

为了进一步了解退火温度对氧离子注入微晶 金刚石薄膜电学性能的影响,采用两探针法测量 薄膜的电阻随温度的变化关系,如图2所示.其中 unim 表示未注入氧离子的本征金刚石薄膜. 通过对 不同温度区域进行线性拟合求出斜率,即可得到不 同温度范围内的平均激活能 Ea. 从图 2 可以看出, 薄膜电阻与温度的关系拟合为折线,表现为激活能 不同的两个温度区域, 左半部分为高温段区域, 右 半部分为低温段区域. 各薄膜的高温与低温之间的 转折温度基本一致. 高温区域的激活能高于低温区 域的激活能,高温段的电阻小于其在低温段的电阻. 激活能变化范围在 0.030-0.208 eV. 对于 WO15 系 列样品,高温阶段激活能值从大到小依次为650°C 退火样品, 1000°C 退火样品, 1150°C 退火样品, 900 °C 退火样品, 800 °C 退火样品. WO15650 样品 在高温段的激活能明显高于其他样品,说明 650 °C 退火样品难以提供导电载流子,较高温度的退火更 易激活样品中的载流子参与导电. 低温阶段激活能 值从大到小依次为 650°C 退火样品, 1150°C 退火 样品, 1000 °C 退火样品, 800 °C 退火样品, 900 °C 退火样品. WO15900 样品更易激活载流子导电,此 时载流子浓度最大,电阻率最小. 除 WO15650 样 品外,所有样品的激活能均小于本征样品,说明氧 离子注入和适当温度的退火有利于提高薄膜的电 学性能. 从图 2 中还可以看出, WO15650 样品的电 阻率最高,与霍尔效应测试中,该样品的面电阻率 太大,超过测试范围的结果一致.对比 WO14900 与 WO15900 样品, 高温阶段激活能相差不大, 低温阶 段 WO14900 样品的激活能大于 WO15900 样品的 激活能,说明 WO15900 样品中的导电载流子数目 更多.

图 3 为不同微晶金刚石薄膜样品的 PL 图谱, 其中 unan 表示氧离子注入剂量为 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 未退 火的金刚石薄膜.可以看出,各个样品中都能观察 到位于 738 nm 的发光峰,此峰起源于金刚石中的 Si-V 缺陷<sup>[10,11]</sup>.这一发光峰是由于在 CVD 生长过 程中衬底上的硅进入到薄膜中形成的<sup>[19]</sup>. 拟合图 3 的 PL 谱图,得到各样品的归一化发光强度及半峰 宽,如图 4 所示.其中归一化强度值为位于 738 nm 的 Si-V 发光峰的发光强度除以 528 nm 处的发光 强度.



图 2 金刚石薄膜的电阻与温度的关系

从图 4 可以看出, 氧离子注入未退火样品的发 光强度较本征样品大大降低, 说明离子注入损伤 了薄膜中的 Si-V 缺陷的结构, 使得能够发光的缺 陷中心数量减少, 导致发光强度降低; 退火后, 薄 膜的 Si-V 发光强度增强. 随退火温度上升, 薄膜的 发光强度有增强的趋势; 当退火温度达到 1150 ℃ 时薄膜的发光强度达到最大值, 远大于本征金刚石 薄膜样品. 说明氧离子注入并在较高温度退火可 以提高薄膜的 Si-V 发光性能. 从图 4 还可以看出 Si-V 发光峰的半峰宽大小在 7.8—8.4 nm 之间, 与 Vlasov Lgor 等<sup>[20]</sup> 在微晶和纳米金刚石薄膜中发 现的 Si-V 发光峰的半峰宽数据接近. 半峰宽随退 火温度变化的趋势与发光强度的变化趋势基本一 致,即 Si-V 发光强度增强, 半峰宽变大; 发光强度 减弱, 半峰宽变小. Si-V 发光峰的半峰宽在 900 和 1150 °C 较小, 此时薄膜发光强度较大, 说明发光性 能较好.



图 3 不同样品的 PL 谱

从以上结果可知,本征金刚石样品中 Si-V 的发 光性能较弱,霍尔效应测试结果表明本征样品的导 电载流子浓度最低,面电阻率最大;氧离子注入剂 量为 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 并在 650 °C 退火样品 (WO15650) 的 Si-V 发光强度增大;从图 2 可知 WO15650 样 品的电阻率比本征样品还大;当退火温度增加到 800 °C 时,薄膜的 Si-V 发光强度增强,面电阻率也 较大;退火温度增加到 900 °C 时,薄膜的 Si-V 发光 强度变弱,面电阻率降低;退火温度增加到 1000 °C 时,薄膜的 Si-V 发光强度增大,面电阻率大幅度提 高; 当退火温度进一步增加到 1150°C 时, 薄膜的 Si-V 发光强度进一步增大, 面电阻率也随之变大. 对比分析薄膜的 Si-V 发光强度和面电阻率关系, 可 知氧离子注入后, 薄膜中 Si-V 发光强度增强时, 面 电阻率也提高, 说明发光中心数量的增多会降低薄 膜的电导率, 与理论计算得到的 Si-V 发光中心补偿 金刚石电导的结果一致<sup>[8,9]</sup>.



图 4 PL 谱图中 Si-V 发光峰的归一化强度和半峰宽

氧离子注入剂量为 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, 900 °C 退火 后的样品 (WO14900) 的归一化 Si-V 发光强度为 13.38, 半峰宽为 7.99 nm. 同一退火温度下, 随离子 注入剂量增大到 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>, 薄膜归一化后 Si-V 的 发光强度增大为 15.66, 半峰宽为 7.85 nm, 说明氧 离子剂量增大有利于提高薄膜的发光性能. 随离子 注入剂量的增大, 样品的面电阻率变大, 载流子浓 度也变大. 说明氧离子注入剂量由 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> 增大 到 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 后, 薄膜中 Si-V 的发光性能增强而电 学性能变差.

为了进一步理解不同条件下样品的电学和光 学性能差异的内在原因,我们测试了各样品的可见 光 Raman 光谱. 图 5 为采用 OriginPro8.1 软件对微 晶金刚石薄膜在 514 nm 激发波长的 Raman 光谱 进行 Gaussian 拟合的结果图. 从图 5 可知该 Raman 光谱包括二个部分: 1332 cm<sup>-1</sup> 峰相应于金刚石 的 sp<sup>3</sup> 键峰 (*T*<sub>2g</sub> mode),证明薄膜中存在金刚石相. 1550—1580 cm<sup>-1</sup> 峰为薄膜中与非晶石墨相关的 G 峰<sup>[21]</sup>. 分析上述 Raman 光谱信息,可以获得不同退 火温度对氧离子注入微晶金刚石薄膜微结构的影 响. 通过 Raman 谱图中金刚石峰的拟合峰面积,可 求出薄膜中金刚石相的含量 *C*<sub>Dia</sub><sup>[22]</sup>.

从图 5 得到不同退火温度下的金刚石峰的半

峰宽和薄膜中的金刚石含量,如图 6 所示. 从图 6 可以看出,10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 氧离子注入未退火样品与本 征金刚石样品相比,金刚石含量和金刚石峰的半 峰宽值变化不大;650°C 退火后,薄膜中金刚石相 含量和金刚石峰的半峰宽明显减小,此时薄膜的 Si-V 发光强度明显增加,面电阻率较高,说明这一 温度退火不利于金刚石晶格结构的恢复.WO15 在 800°C 及以上温度退火后的 4 个样品的金刚石含 量均比本征金刚石薄膜大,金刚石半峰宽均比本征 样品小,说明较高温度退火后样品中的金刚石相含 量较本征金刚石薄膜更高,晶型更完整.当退火温 度为 800°C 时,薄膜中金刚石相的含量和半峰宽



明显增大,此时薄膜的 Si-V 发光强度增大,面电阻 率较本征样品明显降低.理论和实验研究表明,当 退火温度达到 973—2000 K 时,空位会运动到金刚 石的表面<sup>[23,24]</sup>. Mainwood<sup>[25]</sup>的计算和预测结果认 为,当衬底温度为 1073—1373 K 时,空位可以扩散.

空位扩散有利于形成更多的 Si-V 缺陷中心, 使得 薄膜的 Si-V 发光中心的数量增多. 因此其 Si-V 发 光强度增强,此时薄膜的面电阻率较本征金刚石薄 膜样品小. 随退火温度上升到 900°C, 薄膜中金刚 石相含量继续增大,而金刚石峰的半峰宽明显降低, 此时薄膜的 Si-V 发光强度有所降低, 说明薄膜中 Si-V 发光中心数量减少, 也说明金刚石相的晶型更 完整缺陷数量较少时,薄膜的 Si-V 发光强度下降; 此时薄膜的面电阻率急剧下降,薄膜的导电性能提 高, 预示 Si-V 发光中心不利于导电, 也说明金刚石 相含量高和晶型更完整有利于提高薄膜的电学性 能. 当退火温度上升到 1000°C 时, 薄膜中金刚石相 含量下降,即薄膜中非金刚石相含量增多,此时薄 膜的 Si-V 发光强度略微增大, 面电阻率较 900 °C 退火样品急剧增大.1000°C 退火后,空位在金刚石 中运动,可能产生更多的 Si-V 缺陷,导致发光强度 变大,而这些缺陷不利于导电,因此薄膜的面电阻 率变大,电学性能变差.说明薄膜中缺陷增多,有 利于增大 Si-V 发光强度, 但是不利于电导. 当退 火温度进一步增加到 1150°C 时, 金刚石相含量有 所增加, 金刚石峰的半峰宽也随之增大, 此时薄膜 中 Si-V 发光强度增大为最大值, 面电阻率也增大. 1150 °C 退火后, 空位运动可能产生更多的缺陷或 者产生双空位等更为复杂的缺陷,使得金刚石的晶 型变差,金刚石的半峰宽增大,缺陷数量的进一步 增多导致薄膜中 Si-V 发光强度变大,进而导致薄膜 的面电阻率变大.



图 6 不同条件下微晶金刚石薄膜中的金刚石含量和金刚石峰 的半峰宽

对比 WO14900 与 WO15900 样品, WO14900 样品的金刚石相含量为 99.7%, 金刚石峰半峰宽为 9.9 cm<sup>-1</sup>. 随氧离子注入剂量从 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> 增大为 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 时, 金刚石含量增大到 99.8%, 金刚石峰的半峰宽为 9.6 cm<sup>-1</sup>, 说明金刚石含量增加晶型变得更完整, 薄膜中的缺陷含量减少.因此由缺陷增多引起的 Si-V 发光强度应该有减弱的趋势. 然而从 PL 谱的数据看, 此时薄膜的归一化发光强度由13.38 增大为 15.66, 并且面电阻率增大. 说明氧离子本身对发光也有增强作用. 硅中可以发现相似的情况: 在单晶硅中掺入氧和铒, 氧 - 铒成键形成的共掺杂效应, 大大提高了铒的发光强度<sup>[26]</sup>. 说明更高剂量的氧离子注入会提高薄膜的发光性能, 氧增强Si-V 发光强度的相关机理还需要做进一步的研究.

通过分析薄膜发光强度和电学性能的关系,我 们认为微晶金刚石薄膜中的 Si-V 缺陷不利于薄膜 的电导,氧离子注入并在较高温度退火后有利于提 高薄膜中 Si-V 的发光强度.从金刚石结构结合发光 强度及电学性能分析,薄膜中缺陷数量的增多会增 强其中 Si-V 中心的发光强度和降低薄膜的导电性 能.以上研究结果未见国内外文献报道,对于理解 氧离子注入微晶金刚石薄膜的电学性能有较重要 的意义;氧离子注入增强微晶金刚石薄膜中的 Si-V 发光性能的实验结果对于微晶金刚石薄膜在单光 子源方面的应用有较重要的意义.

### 4 结 论

本文研究了不同氧离子注入剂量及退火温度 对含有 Si-V 发光中心的微晶金刚石薄膜的微结 构、电学性能和 Si-V 发光性能的影响. 结果表明, 氧离子注入及较高温度的真空退火处理有利于提 高薄膜的 Si-V 发光性能; 不同温度退火时, 氧离子 注入薄膜的 Si-V 发光强度较强时, 薄膜的面电阻率 增加, 说明 Si-V 发光中心不利于提高薄膜的导电性 能. Hall 效应测试结果表明退火后薄膜的面电阻率 降低, 说明适宜的退火温度能提高薄膜的电学性能. 当氧离子注入剂量从 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> 增加到 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 时, 薄膜中的 Si-V 发光强度增强, 面电阻率增大. Raman 光谱测试结果表明, 薄膜中缺陷数量的增多 会增强其中 Si-V 中心的发光强度.

- Liu J M, Shi W M, Su Q F, Wang L J, Xia Y B 2006 Acta Phys. Sin. 5 2518 (in Chinese) [刘建敏, 史伟民, 苏青峰, 王林军, 夏义本 2006 物 理学报 55 2518]
- [2] Chen G C H, Fan R Y, Lv F X, Ou-Yang X P, Tang W Z H, Wang L, Wang W, Zhang Z H B 2006 Acta Phys. Sin. 55 2170 (in Chinese) [陈 广超,范如玉,吕反修,欧阳晓平,唐伟忠,王兰,王伟,张忠兵 2006 物理学报 55 2170]
- [3] Prins J F 2000 Diamond Relat. Mater. 9 1275
- [4] Prins J F 1982 Appl. Phys. Lett. 41 950
- [5] Hu X J, Ye J S, Liu H J 2011 J. Appl Phys. 109 053524
- [6] Hu X J, Ye J S, Zheng G Q, Cao H Z, Tan H C 2006 Chin. Phys. 15 2170
- [7] Hu X J, Li R B, Shen H S, Dai Y B, He X C 2004 Carbon 42 1501
- [8] Edmonds A M, Newton M E, Martineau P M, Twitchen D J, William S D 2008 Phys. Rev. B 77 245205
- [9] Neu E, Steinmetz D, Riedrich Moeller J, Gsell S, Fischer M, Schreck M, Becher C 2011 New J. Phys. 13 025012
- [10] Turukhin A V, Liu C H, Gorokhovsky A A, Alfano R R, Phillips W 1996 Phys. Rev. B 54 16448
- [11] Feng T, Schwartz B D 1993 J. Appl. Phys. 73 1415
- [12] Vlasov I I, Barnard A S, Ralchenko V G, Lebedev O I, Kanzyuba M V, Saveliev A V, Konov V I, Goovaerts E 2009 Adv. Mater. 21 808
- [13] Basov A A, Rahn M, Pars M, Vlasov I I, Sildos I, Bolshakov A P, Golubev V, Ralchenko V G 2009 Phys. Status Solidia. 206 2009-11

- [14] Liu C Y, Liu C 2003 Acta Phys. Sin. 52 1479 (in Chinese) [刘存业, 刘畅 2003 物理学报 51 1479]
- [15] Prins J F 2000 Appl. Phys. Lett. 76 2095
- [16] Prins J F 2003 Nucl. Instrum. Meth. A 514 69
- [17] Prins J F 1998 Diamond Film Technol 8 181
- [18] Zhang H X, Jiang Y B, Meng Q B, Fei Y J, Zhu P R, Lin Z D, Feng K A 1999 Appl. Surf. Sci. 150 43
- [19] Goss J P, Jones R, Breuer S J, Briddon P R, Oberg S 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3041
- [20] Vlasov Lgor I, Barnard Amanda S, Ralchenko Victor G, Lebedev Oleg I, Kanzyuba Mikhail V, Saveliev Alexey V, Konov Vitaly I, Etienne Goovaerts 2009 Adv. Mater. 21 808
- [21] Ferrari A C, Robertson J 2000 Phys. Rev. B 61 14095
- [22] Sails S R, Gardiner D J, Bowden M, Savage J, Rodway D 1996 Diam Relat Mater. 5 589
- [23] 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, 戴永斌, 何贤昶, 沈何生, 李荣斌 2002 物 理学报 51 1388]
- [24] Davies G, Lawson S C, Collins A T, Mainwood A, Sharp S J 1992 Phys. Rev. B 46 13137
- [25] Mainwood A 1999 Phys. Stat. Sol. 172 25
- [26] Favennec P N, Lharidon H, Moutonnet D, Salvi M, Gauneau M 1990 J. Appl. Phys. 29 524

# Microstructural and photoelectrical properties of oxygen-ion-implanted microcrystalline diamond films\*

Wang Feng-Hao Hu Xiao-Jun<sup>†</sup>

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China) (Received 16 February 2013; revised manuscript received 29 March 2013)

#### Abstract

The influences of oxygen ion dose and annealing temperature on the microstructural and photoelectrical properties of microcrystalline diamond films with Si-V luminescence centers were systematically investigated. Results show that high temperature annealing prefers to increase the Si-V luminescence intensity in oxygen-ion-implanted microcrystalline diamond films. With oxygen ion dose increasing from  $10^{14}$  to  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, the Si-V luminescence intensity of the films enhances. Hall effects measurement show that the resistivity of the films becomes lower after annealing. At different annealing temperatures, the oxygen-ion-implanted microcrystalline diamond films with stronger Si-V luminescence intensity exhibit larger resistivity, indicating that the Si-V luminescence centers are not favorable to the enhance ment of the conductivity of films. Results of Raman spectroscopy show that the increase of defects in films will enhance Si-V luminescence intensity and decrease the conductivity of the films.

Keywords: diamond films, oxygen ion implantation, electrical properties, Si-V defects

**PACS:** 81.05.ug, 81.15.Jj, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.62.158101

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50972129, 50602039, 51211120188), and the Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province of China (Grant No. 2010R10026).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: huxj@zjut.edu.cn