

掺杂 CVD 金刚石薄膜的应力分析*

李荣斌

(上海电机学院材料成型系, 上海 200245)

(2006 年 8 月 22 日收到, 2007 年 1 月 19 日收到修改稿)

在不同实验条件下, 用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术在 Si 基体上制备了 S 掺杂和 B-S 共掺杂 CVD 金刚石薄膜. 利用 X 射线衍射仪和拉曼光谱仪研究掺杂对 CVD 金刚石薄膜的应力影响. 研究发现, 随着 S 掺杂浓度的增加, 薄膜中 sp^2 杂化碳含量和缺陷增多, CVD 金刚石薄膜压应力增加. 小尺寸的 B 原子与大尺寸的 S 原子共掺杂时, 微量 B 的加入改变了 CVD 金刚石薄膜的应力状态, 共掺杂形成 B-S 复合体进入金刚石晶体后降低金刚石晶体的晶格畸变程度, 减少 S 原子在晶界上偏聚数量和晶体中非金刚石结构相含量, 降低由于杂质、缺陷及 sp^2 杂化碳含量产生的晶格畸变和薄膜压应力, 提高晶格完整性.

关键词: 金刚石薄膜, 掺杂, 应力

PACC: 6855, 6170T, 0630M

1. 引言

由于金刚石具有带隙宽、载流子迁移率高、击穿电压高和电子饱和速度高等特殊特征, 从而使金刚石薄膜, 特别是它的半导体特性, 成为材料科学研究的热点问题之一. 为了制备性能良好的金刚石 p-n 结, 目前人们已经成功制备出了 p 型 B 掺杂多晶金刚石薄膜, 但 n 型金刚石薄膜的制备比较困难, 因而极大地限制了半导体金刚石在电子学领域的应用. 当前主要有三个因素限制了制备高质量的 n 型掺杂金刚石薄膜: 一是施主杂质原子在金刚石晶体中的固溶度较低; 二是深的施主杂质能级增加了杂质原子电离活化量; 三是掺杂金刚石晶体的缺陷所产生的电荷补偿效应降低了晶体中的载流子浓度. 研究人员对 n 型金刚石掺杂作了很多研究, 但始终未能达到制备器件的要求, 因此, 探讨制备具有高掺杂原子浓度、浅施主杂质能级和低缺陷的高质量 n 型金刚石薄膜是一项很有意义的工作.

基于前期研究工作的结果^[1,2], 本文提出采用共掺杂方法(将受主 B 原子和施主 S 原子同时掺入金刚石晶体), 利用化学气相沉积(CVD)技术制备 n 型掺杂金刚石薄膜. 然而, 在 CVD 金刚石薄膜制备过程中不可避免地产生应力, CVD 金刚石薄膜中晶界的相互作用、非金刚石结构相、晶界或晶内缺陷以及

杂质原子等因素对薄膜应力会产生重要影响^[3]. 本文根据拉曼光谱的信息并借助于 X 射线衍射等手段分析不同掺杂条件下制备的 S 掺杂和 B-S 原子共掺杂 CVD 金刚石薄膜应力变化的特征, 为进一步研究 n 型金刚石掺杂工艺以及 n 型金刚石共掺杂机理提供指导.

2. 实验方法

金刚石薄膜沉积是在自制的微波等离子体 CVD 系统上进行, 系统中使用管状石英管作为反应腔, 采用环状水冷装置. 实验过程中以氢气为载体, 丙酮为生长金刚石的碳源, 用二甲基二硫和三氧化二硼分别作为 S 的掺杂源和 B 的掺杂源, 掺杂过程中将他们稀释于丙酮溶液中. 在进行掺杂实验前, 先在 Si(100)衬底上沉积一层本征金刚石薄膜, 为了提高金刚石薄膜的形核率, Si 衬底在沉积前用 $0.5 \mu\text{m}$ 的金刚砂研磨 15 min, 然后在丙酮溶液中超声清洗, 吹干后放入反应室. 制备 S 掺杂和 B-S 共掺杂金刚石薄膜的主要参数列在表 1 中.

采用扫描电子显微镜(HITACHI, S-520)观察掺杂金刚石薄膜的表面形貌, 采用拉曼谱仪和 X 射线衍射仪(Rigaku-D/max-rC, CuK_α 线)来评价薄膜的质量.

* 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.

表 1 微波 CVD 方法制备 S 掺杂和 B-S 共掺杂金刚石薄膜参数

沉积参数	S 掺杂	B-S 共掺杂
流量比($\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2$) $_{\text{scm}}$	2.0/100	2.0/100
气体压力/kPa	1—3	1—3
衬底温度/°C	600—700	600—700
硫碳比/ 10^{-6}	50—4000	50—4000
硼硫比/ 10^{-6}	0	0.02—0.2
微波功率/W	900	900

3. 结果与讨论

3.1. 掺杂对形貌结构的影响

图 1 为在相同生长气压和氢气流量下, 以不同的掺 S 浓度制备的金刚石薄膜表面形貌图. 从图中看出, 未掺杂金刚石薄膜的晶粒形状不很规则, 多呈

三角或四边形, 而随着 S 掺杂浓度的增加, 晶粒的棱角逐渐消失, 晶粒逐渐变圆而成为球状, 晶粒尺寸也随着 S 掺杂量的增加而变小. 由于 S 引入到金刚石薄膜的生长气氛后改变了生长气氛中形成的基团种类和相对含量, 影响了活性碳粒子基团在金刚石生长表面的吸附和扩散方式, 导致了在不同掺杂 S 浓度下制备的金刚石薄膜具有不同的表面形貌和生长速率.

图 2 为在相同掺 S 浓度下($S/C = 2 \times 10^{-3}$)制备的 S 掺杂和 B-S 共掺杂金刚石薄膜的场发射扫描电子显微镜照片. 从图 2(a) 发现, S 掺杂金刚石薄膜的生长速率比 B-S 共掺杂金刚石薄膜的生长速率高, 晶粒之间的轮廓模糊且彼此发生重叠; 由图 2(b) 可看出, 由于 B 添加后影响了含碳基团在金刚石生长表面的扩散和吸附作用, B-S 共掺杂金刚石薄膜的晶粒变得细小均匀, 界面清晰, 薄膜表面平整, 微量 B 有助于改善金刚石薄膜的表面质量^[4].

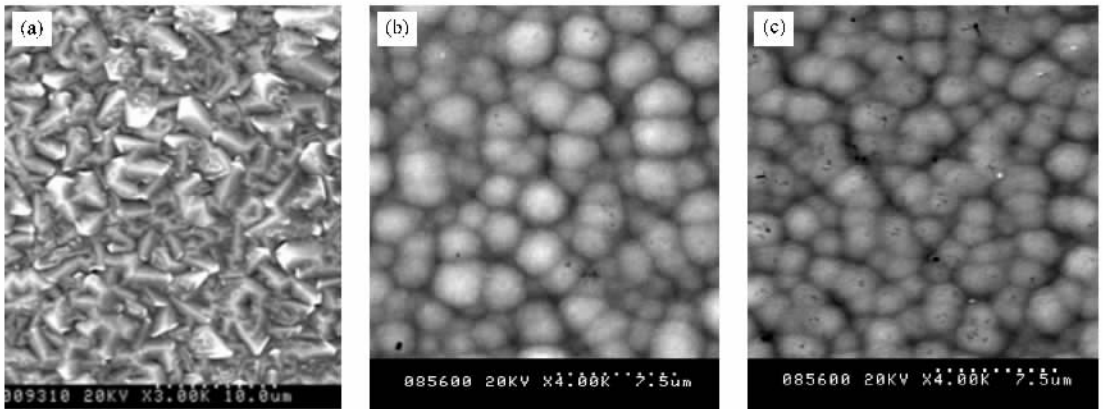


图 1 不同掺 S 浓度的金刚石薄膜扫描电子显微镜照片 (a) 未掺杂 (b) 1×10^{-3} ; (c) 4×10^{-3}

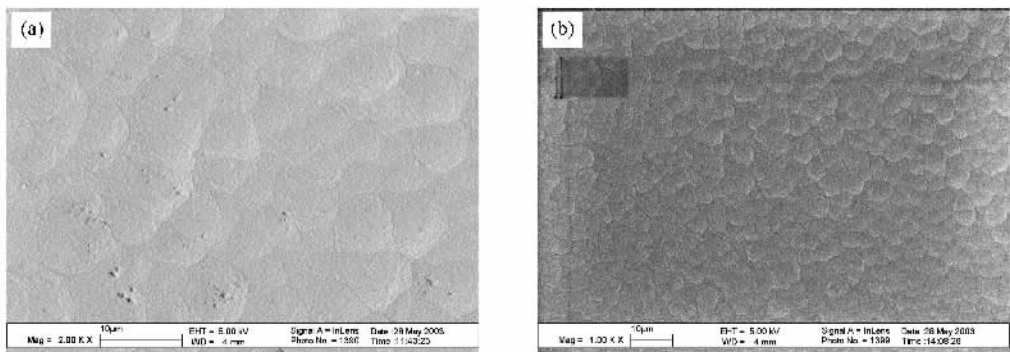


图 2 S 掺杂和 B-S 共掺杂金刚石薄膜的场发射扫描电镜照片 (a) $S/C = 2 \times 10^{-3}$; (b) $S/C = 2 \times 10^{-3}$, $B/S = 0.2$

3.2. 拉曼谱测试

图 3 显示了不同的 S 掺杂浓度下制备的金刚石薄膜的拉曼谱,从图中看出,当未掺杂 S 时,在 1332 cm^{-1} 附近出现了金刚石结构所特有的声子散射模,同时在 1487 cm^{-1} 附近出现弱的非金刚石结构相.而掺入少量 S 的金刚石薄膜 (1×10^{-4}) 中非金刚石结构相消失同时金刚石结构相的相对强度增加了,说明少量 S 有利于抑制非金刚石结构相的形成,提高金刚石薄膜的质量.这与氧对沉积金刚石薄膜质量所产生的作用相似^[5].然而,随着 S 含量的增加,拉曼谱中不仅在 1332 cm^{-1} 附近出现具有高能振动模式的长程有序的金刚石结构特征峰,而且在 1530 cm^{-1} 附近出现了具有高混乱度的石墨峰^[6]或非晶碳峰^[7]即 G 峰以及在 1435 cm^{-1} 邻近出现的宽化峰(复合含碳基团^[8]或类金刚石结构^[9]).G 峰的出现表明薄膜中形成了 sp^2 杂化结构的非晶碳层,

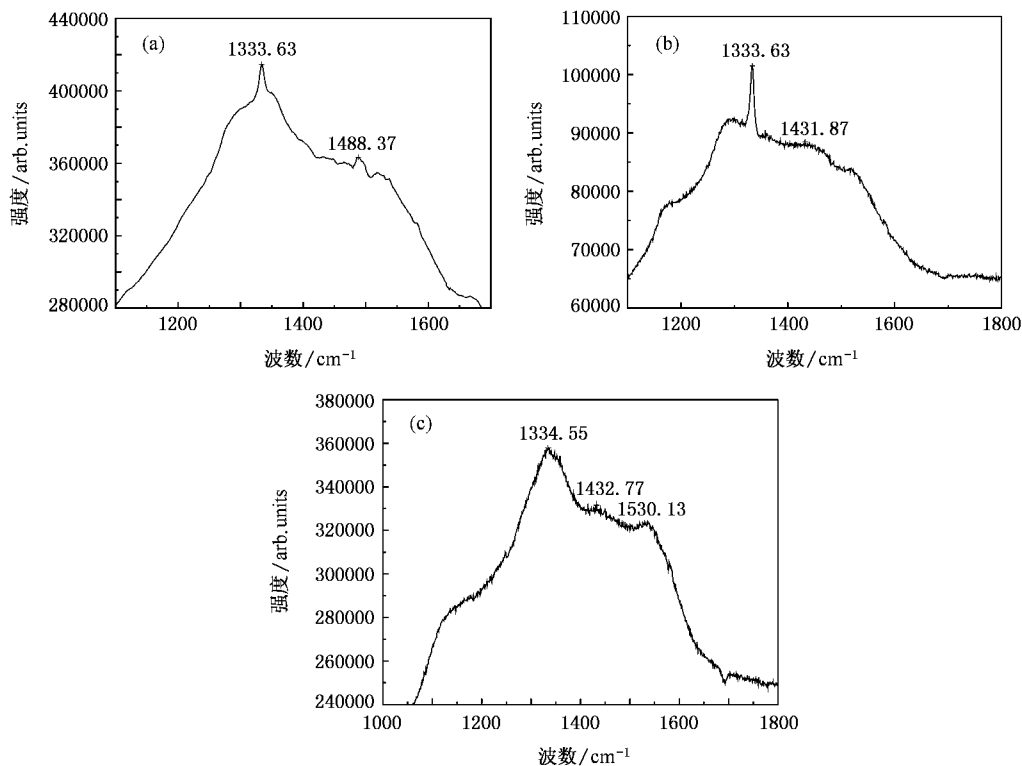


图 3 不同掺杂 S 浓度下金刚石薄膜的拉曼谱 (a) 0; (b) 1×10^{-4} ; (c) 2×10^{-3}

图 4 为不同掺杂 S 浓度下金刚石薄膜中 sp^2 结构相与 sp^3 结构相的相对比例(通过计算拉曼谱中 G 峰的积分面积(I_G)与金刚石峰的积分面积(I_D)之比).金刚石薄膜中 I_G/I_D 的相对强度随着掺杂 S 浓度增大而增大,表明 S 的添加促进了非金刚石结构

这主要与 S 的添加有关.

随着掺杂源中 S 含量的增加,金刚石结构相的拉曼峰的半高宽也增加,峰位相对于天然金刚石的峰位(1332.5 cm^{-1})产生位移,这是由于半径较大的 S 原子进入金刚石晶格后,导致晶格膨胀,在薄膜中产生了应力.晶格中 S 原子半径大于碳原子半径,两个碳原子形成的共价键键长是 0.154 nm ,而 S 原子共价键长为 0.188 nm ,S 掺入金刚石晶体后产生晶格膨胀,当晶格应变能达到或超过缺陷的形成能时应力就会释放,产生缺陷.局部缺陷一旦形成,反过来更有利于俘获更多的杂质 S 原子,大量的 S 原子的进入又会促进缺陷的形成,使得晶体中形成了大量的缺陷.峰位偏移越大,薄膜中形成的缺陷和杂质原子浓度越高.杂质原子和缺陷对拉曼声子具有散射作用,缩短了拉曼声子寿命,从而导致拉曼谱线宽化.

相的生长,这与掺杂 N 的金刚石薄膜特征相似,一方面由于含 S 石墨基团变得更加稳定而不容易被原子氢刻蚀,另一方面由于石墨的临界形核尺寸降低从而增加了形核密度.随着掺杂 S 浓度的提高,吸附于生长表面的 C—S 键增多,位于晶界位置的 S 含量

也增大, 结果使得更多的近邻碳原子从四重配位结构转变成三重配位原子结构, 从而导致薄膜中 sp^2 杂化碳含量的增加。

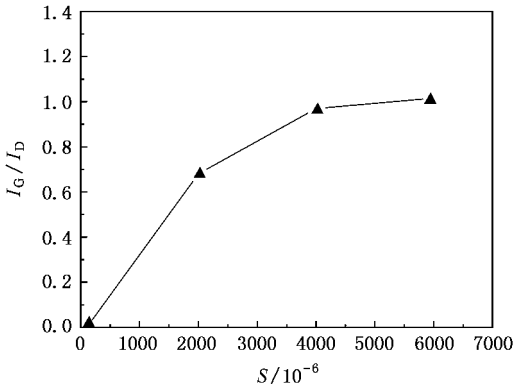


图 4 拉曼谱中峰积分面积 (I_G/I_D) 与 S 掺杂浓度的关系

在相同 S 掺杂浓度 (S/C 比为 2×10^{-3}) 和不同 B 浓度下, B-S 两种原子共掺杂金刚石薄膜的拉曼谱如图 5。随着 B 浓度的增加, 金刚石结构峰的半高宽渐渐增大, 与单独 S 掺杂相比, 峰位均向低频方向漂移, 但薄膜中非金刚石结构相的相对含量 (I_G/I_D) 变化较小, 其结果如表 2。

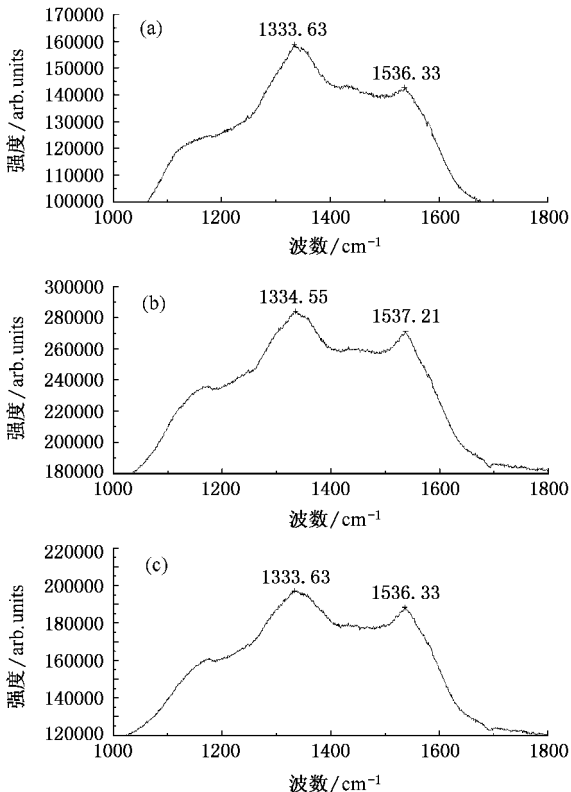


图 5 B-S 共掺杂的金刚石薄膜的拉曼谱图 (S/C 为 2×10^{-3} , B/S 为 (a) 0.02; (b) 0.05; (c) 0.2)

表 2 B-S 共掺杂与 S 掺杂金刚石薄膜拉曼谱结果比较

$S/C = 2 \times 10^{-3}$	峰位/ cm^{-1}	I_G/I_D	峰位移/ cm^{-1}
S	1334.55	0.68	+ 2.00
B-S ($B/S = 0.02$)	1333.63	0.73	+ 0.92
B-S ($B/S = 0.05$)	1333.55	0.72	+ 1.0
B-S ($B/S = 0.2$)	1333.63	0.72	+ 0.92

3.3. 应力分布特征

金刚石薄膜中的双轴应力对拉曼峰位产生影响^[10]。对金刚石而言 (100) 和 (111) 晶面内的双轴应力将拉曼声子分裂为单线声子和偶极声子 (波矢分别垂直于和平行于应力平面), 偶极声子的频率要更高些。无应力状态下, 金刚石的拉曼散射光子会完全发生三重简并, 即具有单一频率 (1332.5 cm^{-1})。但是在应力的作用下, 金刚石结构的对称性会降低, 从而使拉曼光子发生分裂。如 (111) 和 (400) 平面内的双轴应力会使拉曼光子分裂为一个单重光子和两个双重简并光子, 而 (220) 和 (311) 平面内的双轴应力会使拉曼光子完全分裂, 但其中两个光子的频率分裂非常小, 故也可近似为双重简并。图 6 给出金刚石薄膜的拉曼光谱片段, 图中 1332.5 cm^{-1} 处的直线表示无应力的天然金刚石的拉曼峰位置, 由于图中单重光子 (W_s) 和双重光子 (W_d) 的拉曼频率没有完全分离, 我们采用了 Gaussian 拟合来确定他们的峰位。我们沿用 Ager 的做法^[11] 利用单重光子和双重光子与应力的不同对应关系分别求出薄膜的应力值。但是, 对于多晶薄膜其晶粒有不同的取向, 不同方向的权重应有所不同, 各种取向晶粒的单重光子和双重光子对拉曼光谱信号的贡献不是等同的, 而是与他们在薄膜中的含量成正比。由于不同晶向 X 射线衍射峰的强度 (I) 与他们在薄膜中的含量成正比, 所以他们在薄膜中的相对含量可通过衍射峰的相对强度近似给出。因此, 多晶金刚石薄膜中应力与拉曼位移之间的关系是薄膜中所含各方向晶粒对其相对衍射强度加权平均的结果, 即

$$\tau' = \sum_i I_n \tau'_i \quad (\text{单重}), \quad (1)$$

$$\tau'' = \sum_i I_n \tau''_i \quad (\text{双重}), \quad (2)$$

式中 τ'_i 和 τ''_i 分别表示由单重光子和双重光子得出的各种取向晶粒的双重应力, 其计算过程参照文献 [12]; I_n 表示各种取向衍射峰在 X 射线衍射图谱中的相对强度; i 表示多晶存在的各种取向。所以, 根

据 X 射线衍射谱计算出金刚石薄膜中各种取向衍射峰的相对强度,代入上(1)和(2)式可以得出单重光子和多重光子对应的薄膜应力.

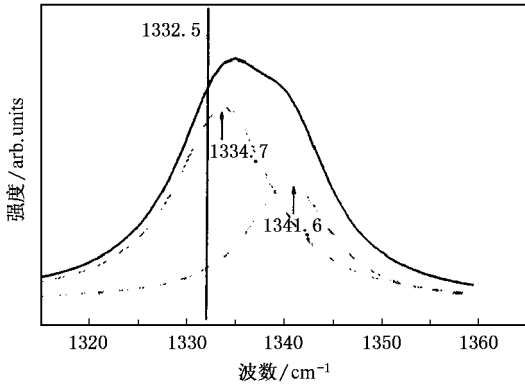


图 6 Gaussian 分布图解

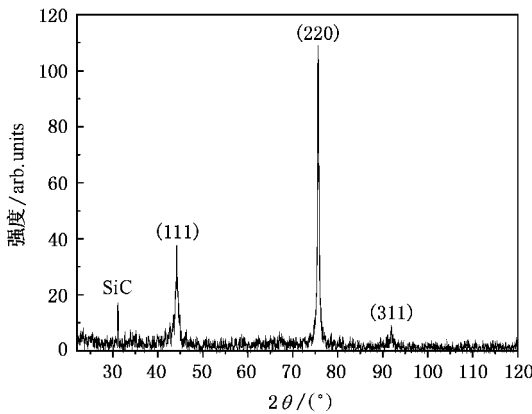


图 7 B-S 共掺杂金刚石薄膜的 X 射线衍射图谱

图 7 为 B-S 共掺杂($B/S = 0.05, S/C = 2 \times 10^{-3}$)金刚石薄膜的 X 射线衍射图谱.从图 7 中可以看出,所得金刚石薄膜存在四种主要取向:在 75.6° 出现非常强的具有(220)取向生长的金刚石衍射峰,表明在薄膜中形成了(220)织构;在 44.2° 为以(111)取向生长的金刚石薄膜衍射峰;在 91.9° 为(311)取向生长的金刚石;而在 31.3° 观察到的衍射峰可能来源于 SiC 层^[13].

CVD 掺杂金刚石薄膜中包含有杂质原子、非晶碳相、缺陷以及晶界等,这些因素对薄膜应力都有不同程度的影响.图 8 显示了 S 掺杂金刚石薄膜应力 σ 与掺杂 S 浓度的关系,随着 S 掺杂浓度的增加薄膜的压应力增大,在压应力存在条件下使得掺杂原子容易在晶界产生偏聚,增加了晶界缺陷的形成.

图 9 显示了金刚石薄膜应力与拉曼谱峰半高宽

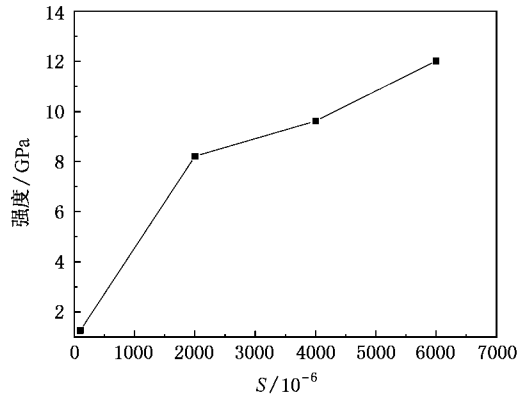


图 8 金刚石薄膜应力 σ 与掺杂 S 浓度关系

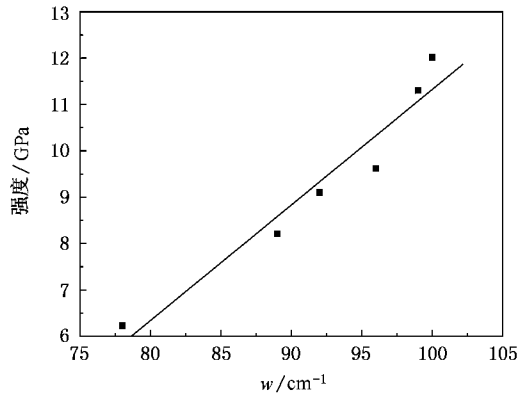


图 9 金刚石薄膜的拉曼峰半高宽 w 与应力 σ 关系

的关系.薄膜应力随拉曼峰半高宽的增大,一方面,随着 S 的增加,金刚石晶粒尺寸减小,参与拉曼散射过程的不同声子的能量范围越广,分布较广的声子能量导致拉曼谱线的宽化;另一方面,杂质及缺陷的声子散射作用使声子寿命缩短,从而使拉曼谱线宽化.薄膜中的杂质原子和缺陷是掺杂金刚石薄膜应力的一个重要来源.

图 10 为 S 掺杂金刚石薄膜中非金刚石相与金刚石相的相对含量(I_G/I_D)与薄膜应力的关系.随着 sp^2 杂化碳结构在金刚石薄膜中含量的增加,薄膜中压应力增加,图上数据产生小的线性偏离与薄膜中杂质原子含量有关.金刚石中部分 sp^2 杂化碳相以线缺陷的形式分布在金刚石薄膜的晶粒之间,由于金刚石薄膜结构特征这种独到之处,使 sp^2 杂化碳不同于单晶内部或多晶膜晶粒内部的杂质缺陷,从宏观上表现为 CVD 金刚石薄膜中杂化碳含量增加,薄膜压应力增加.

在相同 S 浓度下 B-S 共掺杂金刚石薄膜的应力与 B 含量关系如表 3.从表中可以发现,B-S 共掺杂

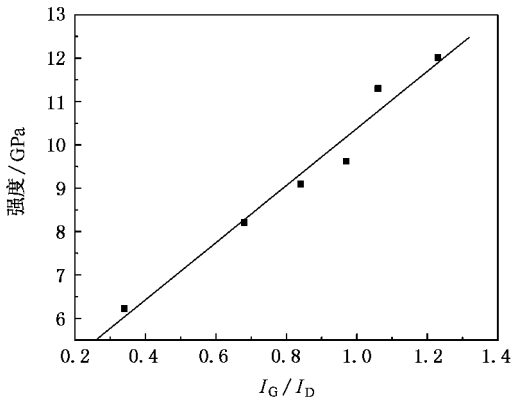


图 10 S 掺杂金刚石薄膜的应力 σ 与石墨相含量的关系

金刚石薄膜应力随着掺 B 含量的增加而降低. 由于微量 B 添加后改变了 S 原子金刚石晶体中的分布, B 与 S 形成 B-S 复合体可以降低单个原子间的静电能, 避免或减少 S 原子在晶界上的偏聚, 降低在晶界形成 sp^2 键结构的非金刚石结构相含量, 改变了薄膜应力分布状态. 双轴应力理论^[14]认为, 对于施主杂质类型原子, 张应力有利于促进杂质原子在晶体中的溶解度, 应力的微小变化可以大幅度提高杂质的固溶度. S 掺杂金刚石薄膜处于压应力状态, 当小尺寸 B 原子与大尺寸 S 原子同时掺入到金刚石晶体中后, 微量 B 的添加使金刚石薄膜的应力状态产生微小改变, 薄膜中压应力降低, 从而有提高杂质 S 原

子在金刚石晶体中的固溶度. 从头算的结果^[15]表明, 从能量来看, 带正电荷的 S 离子比中性 S 原子更能稳定存在于金刚石晶体中, 在 p 型杂质原子存在的环境下更有利于提高施主杂质 S 原子的掺杂率.

表 3 B-S 共掺杂金刚石薄膜的应力分析结果

S/C = 2×10^{-3}	I_G/I_D	σ /GPa
S	0.68	8.21
B-S (B/S = 0.02)	0.73	6.85
B-S (B/S = 0.05)	0.72	5.78
B-S (B/S = 0.2)	0.72	4.80

4. 结 论

以氢气为载体、丙酮为碳源, 用液体二甲基二硫和固体三氧化二硼分别作为 S 原子和 B 原子的掺杂源, 利用 MPCVD 方法制备了 S 掺杂及 B-S 共掺杂 CVD 金刚石薄膜. 随着 S 掺杂浓度的增加, CVD 金刚石薄膜的拉曼峰峰宽和位移变大, 薄膜应力增大, 薄膜中形成的 sp^2 结构相的相对含量和晶格缺陷增多. 采用 B-S 原子共掺杂后, 微量 B 的添加降低了薄膜中缺陷浓度和晶格畸变程度, 减少杂质 S 原子在金刚石晶界上分布, 减小由于杂质原子、缺陷和非金刚石结构相等因素产生的薄膜应力, 提高晶格的完整性和杂质原子的掺杂率.

- [1] Li R B 2005 *Solid State Commu.* **135** 155
- [2] Li R B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 395 (in Chinese) [李荣斌 2007 物理学报 **56** 395]
- [3] Ma B X, Yao N, Jia Y, Yang S E, Lu Z L, Fan Z Q, Zhang B L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2853 (in Chinese) [马丙现、姚宁、贾瑜、杨仕娥、鲁占灵、樊志琴、张兵临 2005 物理学报 **54** 2853]
- [4] Liao K J, Wang W L, Zhang Z G, Wu B 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1771 (in Chinese) [廖克俊、王万录、张振刚、吴彬 1996 物理学报 **45** 1771]
- [5] Nishitani-Gamo M, Yasu E, Xiao C Y, Kikuchi Y, Ushizawa K, Sakaguchi I, Suzuki T, Ando T 2000 *Diam. Relat Mater.* **9** 941
- [6] Derjaguin B V, Spitsyn B V, Gorodetsky A E, Zacharov A P, Bouilov L I, Aleksenko A E 1975 *J. Cryst. Growth* **31** 44
- [7] Wada N, Gaczi P J, Solin S A 1980 *J. Non-cryst. Solids* **35** 543
- [8] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405 (R)
- [9] Vorlicek V, Rosa J, Vanecek M, Nesladek M, Stals M L 1997 *Diam. Relat. Mater.* **6** 704
- [10] Sun X K, Lin B X, Zhu J J, Zhang Y, Fu Z X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2899 (in Chinese) [孙贤开、林碧霞、朱俊杰、张扬、傅竹西 2005 物理学报 **54** 2899]
- [11] Ager J W, Drory M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 2601
- [12] Von Kaenel Y, Stiegler J, Michler T, Blank E 1996 *J. Appl. Phys.* **81** 1726
- [13] Wang Y X, Wen J, Guo Z, Tang Y Q 1999 *Thin Solid Films* **338** 93
- [14] Sadigh B, Thomas J L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4738
- [15] Saada D, Adler J, Kalish R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 878

Study of the stress in doped CVD diamond films^{*}

Li Rong-Bin

(*Department of Materials Science , Shanghai Dianji University , Shanghai 200245 , China*)

(Received 22 August 2006 ; revised manuscript received 19 January 2007)

Abstract

Sulphur-doped and boron-sulphur co-doped diamond thin films were prepared using chemical vapour deposition (CVD) on Si substrates under different conditions. The influence of doping on stress in CVD diamond films were investigated with X-ray diffraction and Raman spectra. The results show that the sp^2 -carbon content , the concentration of defects and the residual compressive stress in CVD diamond films increase with increasing of sulphur content . Compared with sulphur doping of diamond films , the boron-sulphur co-doping with few boron atoms facilitates sulphur atom incorporation into diamond crystal. The boron-sulphur complexes in diamond can reduce crystal lattice distortion and crystal imperfection. As a result , sp^2 -carbon content and residual compressive stress in boron-sulphur co-doped diamond are reduced , and diamond crystal perfection is improved.

Keywords : diamond films , doping , stress

PACC : 6855 , 6170T , 0630M

^{*} Project supported by the Key Program of Shanghai Municipal Commission of Education , China (Grant No. 06ZZ96) and the Key Subject Construction Project of Shanghai , China.