

氢、氧终端掺硼金刚石薄膜的电子结构^{*}

刘峰斌[†] 汪家道 陈大融

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2007 年 5 月 9 日收到, 2007 年 7 月 1 日收到修改稿)

利用氢微波等离子体溅射和浓酸中煮沸方法分别制备了氢、氧终端掺硼金刚石薄膜. 借助 X 射线光电子能谱及接触角检测对两种终端薄膜表面进行了分析, 通过扫描探针显微镜研究了针尖和样品间的扫描隧道谱. 结果表明, 氢终端掺硼金刚石表面能带向上弯曲, 在高于价带顶位置存在浅受主能级; 氧终端表面能带向下弯曲, 带隙较宽, 带隙中不存在表面态. 对两种终端金刚石薄膜的导电机理进行了讨论.

关键词: 氢终端, 氧终端, 掺硼金刚石薄膜, 电子结构

PACC: 7360J, 0779, 8265M

1. 引言

掺硼金刚石薄膜具有优良的电学性能, 非常适合制作高温、高频、大功率电子元件^[1-5]. 薄膜表面经过氢等离子体溅射处理后, 形成氢终端表面. 当氢终端表面经过氧等离子体溅射, 浓酸中煮沸或长时间阳极氧化处理, 金刚石表面吸附的氢原子会被氧原子替代, 形成氧终端结构^[6-8].

1989 年, Landstrass 等^[9]首次报道了氢终端金刚石表面表现出高的 p 型导电性. 随后, 其他研究人员也相继证实了这一发现^[10-12]. 研究者还指出氢终端金刚石中的表面氢原子一旦被氧原子替代, 则表面高导电层消失^[8, 13]. 1997 年, Hayashi 等^[7]又发现对于掺硼金刚石薄膜, 经过表面氢化、氧化处理后, 其表面电学性能也表现出与未掺杂金刚石相同的变化规律. 氢、氧终端金刚石薄膜表现出不同的电学性能, 引起了人们浓厚的兴趣, 并利用这一现象开发出了平面场效应晶体管、生物传感器等电子元件^[14, 15]. 与此同时, 研究者也一直试图探明氢终端金刚石薄膜所具有的精细电子结构. Ballutaud 等^[16]利用 X 射线光电子能谱(XPS)发现氢、氧终端金刚石 C 1s 芯能级会发生相对偏移, 并指出这是表面能带发生了相对弯曲的结果. Bobrov 等^[17]利用扫描隧道显微镜(STM)考察了清洁金刚石(100)表面和氢终端金刚

石(100)表面的电子结构, 发现前者在高于费米能级位置存在空表面态, 而后者较宽的带隙中没有表面态存在. 这和利用第一性原理方法计算得到的结果一致^[18, 19]. 但是, 同样是利用 STM, Kawarada 等^[20]却发现氢终端金刚石(100)表面存在浅受主能级, 并认为此能级是由表面吸附的氢原子诱发的. 最近, 有文献利用 STM 考察了不同退火温度下氢终端金刚石薄膜的 $I-V$ 谱线, 发现随退火温度的变化, 氢终端金刚石薄膜的导电性发生很大的改变^[21]. 对于氧终端金刚石薄膜带隙结构的研究, 目前只有一些理论计算结果^[19, 22], 尚未见到相关实验研究.

综上所述, 前人对氢终端金刚石薄膜的电子结构进行了一定的研究, 但结果还存在争议, 而对于氧终端金刚石薄膜的电子结构, 当前实验研究则比较欠缺. 探明两种终端掺硼金刚石薄膜表面的电子结构是讨论其导电机理的基础, 对薄膜应用的深入研究也具有重要意义. 本文利用氢等离子体溅射和浓酸中煮沸方法, 分别制备了氢、氧终端掺硼金刚石薄膜, 采用 XPS (PHI-5300 ESCA) 和接触角检测考察了它们的表面组分和特征, 借助扫描探针显微镜(SPM, SPA 400 SH)研究了两种表面与探针的扫描隧道谱, 分析了两种终端掺硼金刚石薄膜表面的精细电子结构, 并初步探讨了其导电机理, 以期对掺硼金刚石薄膜的广泛应用打下基础.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50475018, 50505020)资助的课题.

[†] E-mail: lfb02@mails.tsinghua.edu.cn

2. 实验条件

掺硼金刚石薄膜是与瑞士 CSEM 中心联合研制的. 制作方法是在直径 100 mm 的 p-Si 基片上采用热丝化学气相沉积 (HF-CVD) 工艺制成. 通过表面形貌干涉仪和四探针法, 测得最终薄膜厚度约为 2.34 μm , 电阻率约 10 $\Omega\cdot\text{cm}$. 沉积具体工艺指标如表 1 所示.

表 1 HF-CVD 掺硼金刚石薄膜沉积工艺参数	
工艺参数	取值
灯丝温度/ $^{\circ}\text{C}$	2500
衬底温度/ $^{\circ}\text{C}$	830
甲烷/氢	1%
硼含量	1.3×10^{-3}
硼源	三甲基硼
混合气体流量/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	5
薄膜增长速度/ $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	0.24

氢终端金刚石薄膜表面通过氢微波等离子体溅射工艺得到. 实验是在北京科技大学高性能薄膜研究所微波等离子体化学气相沉积装置上进行的. 首先, 利用丙酮溶液对金刚石样品进行超声清洗, 然后利用去离子水冲洗干净, 并氮气吹干. 微波功率采用 800 W, 氢气的压力为 8 kPa. 首先, 将薄膜样品加热到 1100 $^{\circ}\text{C}$, 使得表面残余杂质脱附, 然后在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下利用氢微波等离子体溅射 10 min, 即得到氢终端金刚石薄膜表面. 对于氧终端表面, 将氢终端薄膜直接置于体积比为 1:3 的 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合浓酸溶液中, 加热到 300 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 1 h, 得到氧终端薄膜表面. 本实验所用溶剂皆为分析纯.

3. 结果与讨论

3.1. 表面特征分析

利用 XPS 对氢、氧终端掺硼金刚石薄膜表面进行了分析. 对于氧终端金刚石薄膜表面, 结果见图 1(a). 在结合能 284 eV 和 531 eV 附近有两个明显的 (信号强) 特征谱峰, 按照标定应该是 C 1s 谱线和 O 1s 谱线. 定量分析发现 O 1s/C 1s 原子浓度比例为 0.142, 是一种氧终端结构. 这个值与其他文献中利用氧等离子体溅射和阳极氧化工艺得到的氧终端金刚石

薄膜 O 1s/C 1s 浓度比相当^[8, 23]. 氢终端表面 XPS 谱图上基本看不到氧的特征峰 (见图 1(b)), O 1s/C 1s 原子浓度比例小于 0.02. 从两种终端的金刚石薄膜 XPS 谱图上可以看到, 除了氧和氢之外, 没有检测到其他杂质的存在. 另外, 在两种终端表面 XPS 谱高能端 (~ 1000 eV 位置), 氧终端金刚石薄膜具有明显的 O KLL 俄歇谱峰, 但是氢终端薄膜则检测不到, 这与两种终端表面氧原子浓度结果一致.

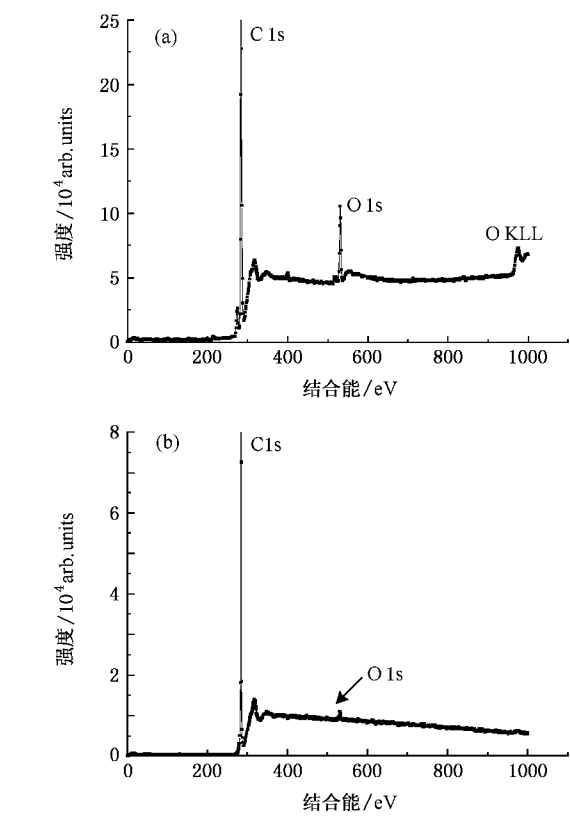


图 1 氧终端和氢终端掺硼金刚石薄膜的 XPS (a) 氧终端; (b) 氢终端

根据文献[24—28]报道, 氢终端和氧终端金刚石表面分别具有疏水性和亲水性, 对所制备的两种表面进行了水接触角测量, 发现氧终端和氢终端表面与水的接触角分别为 1.6 $^{\circ}$ 和 92.5 $^{\circ}$, 其中, 氢终端表面与水的接触角大小与文献[24, 25]报道相近, 而文献报道的氧终端表面与水的接触角范围较大, 从 0.6 $^{\circ}$ —64.7 $^{\circ}$ 不等^[25—28], 这是因为接触角大小与金刚石表面氧化处理方法^[24, 27], 薄膜表面形貌特征^[25, 26, 28]以及 sp^3/sp^2 比值大小^[25]有很大关系. 接触角大小虽然有所不同, 但所有报道均证明了氧终端金刚石表面亲水, 而氢终端的金刚石表面疏水. 本文的接触角测量结果也证明了这个规律. 因此, 认为本

文所制备的氢、氧终端掺硼金刚石薄膜是成功的.

3.2. 电子结构分析

图 2(a)(b) 分别是氢终端和氧终端掺硼金刚石表面的 SPM 图像, 图中的明暗显示了金刚石颗粒和颗粒之间的晶界. 图像采集的范围为 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$. 探针为机械法制备的 Pt-Ir 合金探针, 检测在室温大气环境下进行. 从图 2 中可以看到, 金刚石表面经过氢化、氧化处理后, 晶粒分布均匀、致密、大小在 $300\text{--}600\text{ nm}$, 晶界清晰. 两种金刚石薄膜表面的粗糙度分别为 58.2 nm 和 63.4 nm , 表面形貌没有发生明显变化.

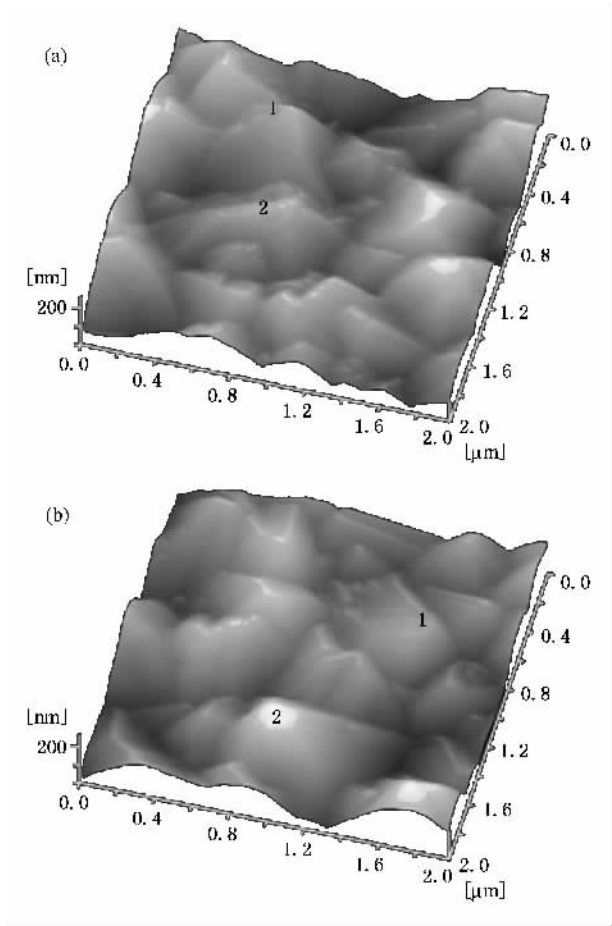


图 2 氢、氧终端掺硼金刚石薄膜的 SPM 图像 (a) 氢终端;
(b) 氧终端

两种终端掺硼金刚石薄膜表面的扫描隧道谱采用点谱模式测量. 扫描电压范围取 $-8\text{--}8\text{ V}$, 对系统施加 -0.2 V 偏压. 由于目的是考察氢终端和氧终端金刚石晶体的电学性能, 所以测试点选取为金刚石样品中的晶粒部分. 在两表面晶粒顶端分别选取两点, 如图 2(a) 和 (b) 所示. 测量结果如图 3(a) 和

(b) 所示. 从中可以看出: 对于氢终端掺硼金刚石薄膜, 在 $-0.2\text{--}1.0\text{ V}$ 电压范围, 针尖和晶粒间的隧道电流较小, 当所施加电压超过这个范围时, 隧道电流随着电压的增大迅速增大, 并且加负偏压对应的电流要比正偏压大, 薄膜表面表现为 p 型导电特性^[29]. 对于氧终端掺硼金刚石薄膜, 在很宽的电压范围内, 针尖和晶粒间的隧道电流并不随外加电压变化, 基本保持为 0, 超过这个电压范围, 隧道电流随外加电压增大迅速增大, 而且对应零电流时的负电压范围比正电压范围更宽, 表明表面能带发生了向下弯曲. 从两种终端掺硼金刚石薄膜表面晶粒对应的 $I\text{--}V$ 曲线可以看出, 氧终端薄膜金刚石晶粒与针尖间低隧道电流对应的电压范围要比氢终端薄膜大得多, 这说明电子穿越针尖和氧终端金刚石表面构成的隧道结所需克服的能量势垒较高.

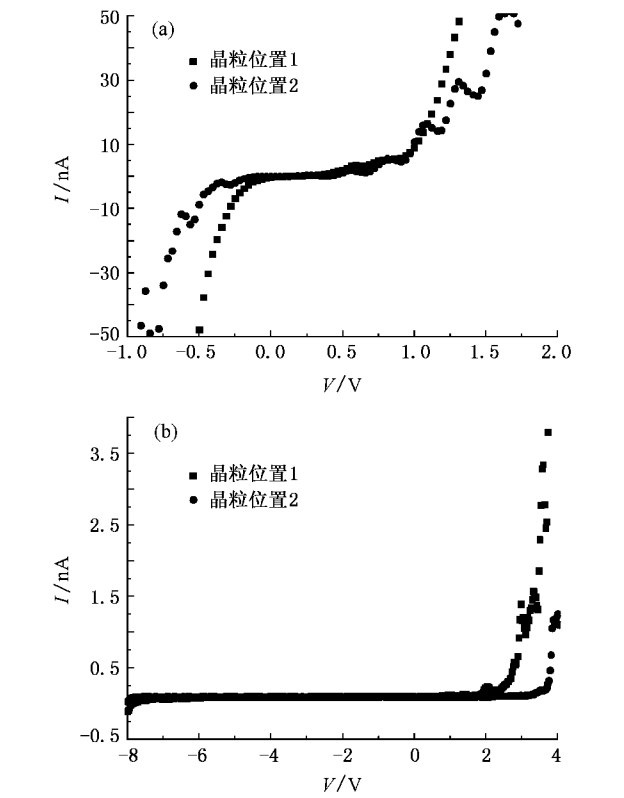


图 3 氢终端和氧终端掺硼金刚石薄膜的 $I\text{--}V$ 曲线 (a) 氢终端
(b) 氧终端

为了进一步研究两种终端掺硼金刚石薄膜表面的带隙结构, 对得到的两种表面第 1 点位置处的 $I\text{--}V$ 曲线进行了差分分析, 结果如图 4(a) 和 (b) 所示. 从图中可以看到, 对于氢终端掺硼金刚石薄膜 (图 4(a)), 表面表现为 p 型导电性能, 带隙间靠近价带边缘存在较强的空表面态, 价带向上弯曲, 导致费米

能级(0 eV)进入价带内部,这个结果与 Kwarada 等^[20]利用 STM 测得的氢终端金刚石(100)表面电子结构一致,但与 Bobrov 等^[17]的实验结果以及第一性原理计算结果^[18,19]相矛盾.相比于氢终端表面,氧终端掺硼金刚石薄膜表面带隙很宽(约 5.8 eV),表面能带向下弯曲,带隙中不存在表面态,表现为绝缘体.

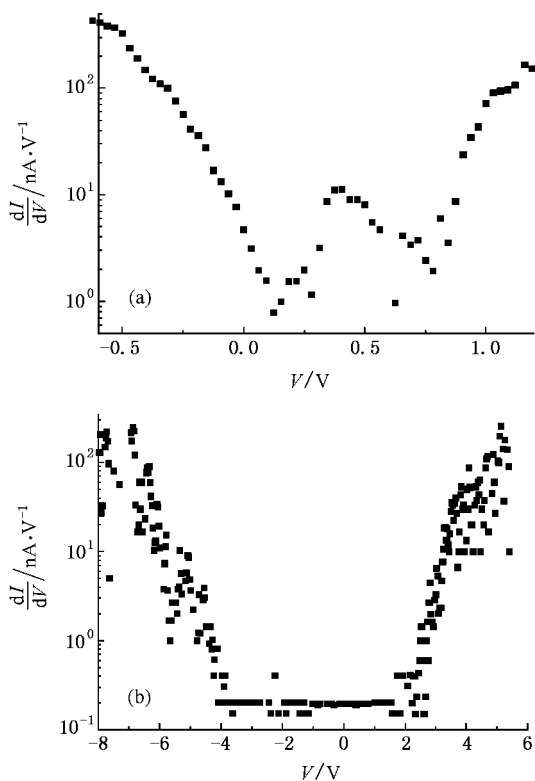


图4 氢终端和氧终端掺硼金刚石薄膜的 dI/dV - V 曲线 (a)氢终端 (b)氧终端

本文研究发现氢终端金刚石薄膜表面能带发生向上弯曲,而氧终端表面能带发生向下弯曲现象,与文献^[16]中利用 XPS 检测得到氢、氧终端金刚石 C 1s 芯能级谱发生相对化学位移规律一致.研究者认为相对于清洁金刚石 C 1s 芯能级位置,氢终端金刚石薄膜 C 1s 芯能级位置向低能级方向偏移,而氧终端 C 1s 芯能级位置向高能级方向偏移,这意味着相对于清洁金刚石薄膜表面,氢终端表面发生能带向上弯曲,而氧终端表面发生能带向下弯曲现象.而引起表面能带弯曲的原因,可能归因于两个方面:一是表面 C—H 和 C—O 结构分别表现为负电性和正电性^[30-32],负电性导致表面富集大量电子,次表面积

聚大量空穴,诱发能带向上弯曲;正电性则正好相反,诱发能带向下弯曲.第二个原因在于氢终端表面价带边缘出现的表面态,它通过钉扎费米能级诱发了表面价带向上弯曲^[16].

目前,针对氢终端金刚石薄膜表面的导电机理主要存在两个观点:一是认为氢等离子溅射过程中,氢原子不仅会饱和金刚石表面的悬挂键,还会扩散至一定深度的次表面层,次表面层的氢原子诱发了浅受主能级^[8,33].第二种观点是最近提出的,认为表面吸附氢原子只是金刚石薄膜高导电性的必要条件,薄膜还要暴露于空气中,吸附活性分子,活性分子与氢终端金刚石表面实现电子交换^[34-36].本文的结果支持第二种观点,因为本文所用氢终端金刚石样品中次表面必然含有氢原子,而氧终端金刚石薄膜是将氢终端薄膜在 300℃ 下经过浓酸煮沸得到的,这个温度尚不会使得金刚石次表面中的氢原子向表面发生扩散^[37].两种终端金刚石薄膜次表面层均含有大量氢原子,但却表现出完全相反的导电性,这是用第一种观点解释不通的.本文得到的氢、氧终端金刚石样品均暴露于空气中放置,STM 实验也是在大气环境下进行的,因此必然吸附空气中的活性分子,完全符合第二种观点所要求的条件. Bobrov 等^[17]的实验是将氢终端掺硼金刚石样品经过 300℃ 退火处理后原位进行的,这个温度尚不会使得金刚石中的氢原子发生扩散,但是表面不可能吸附空气中的分子.同样,前人利用第一性原理计算时,也没有考虑空气中活性分子的作用^[18,19].这也表明吸附空气中的活性分子可能是导致氢终端金刚石薄膜表面高导电层形成的重要诱因.

4. 结 论

利用氢等离子体溅射和浓酸中煮沸方法分别制备了氢终端和氧终端掺硼金刚石薄膜.利用 SPM 对两种表面的扫描隧道谱进行了研究,发现氢终端掺硼金刚石薄膜表面能带向上弯曲,带隙中出现浅受主能级,表现出 p 型高导电性,而氧终端金刚石表面能带发生了向下弯曲现象,带隙宽且不存在表面态,表现出绝缘体特征.结果表明吸附空气中的活性分子可能是导致氢终端金刚石薄膜高导电层形成的重要原因.

[1] Ito T , Nishimura M , Hatta A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3739

[2] Drory M D , Hutchinson J E 1994 *Science* **263** 1753

[3] Angus J C , Collins A T 1994 *Nature* **370** 601

[4] Ouyang X P , Wang L , Fan R Y , Zhang Z B , Wang W , Li F X , Tang W Z , Chen G C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2170 (in Chinese) [欧阳晓平、王 兰、范如玉、张忠兵、王 伟、吕反修、唐伟忠、陈广超 2006 物理学报 **55** 2170]

[5] Cao D X , Yu H W , Zheng W G , He S B , Wang X F 2006 *Chin. Phys.* **15** 2963

[6] Phersson P E , Mercer T W 2000 *Surf. Sci.* **460** 49

[7] Hayashi K , Yamanaka S , Watanabe H , Sekiguchi T , Okushi H , Kajimura K 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 744

[8] Goeting C H , Marken F , Gutiérrez-Sosa A , Compton R G , Foord J S 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 390

[9] Landstrass M I , Ravi K V 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1391

[10] Yamanaka S , Takeuchi D , Watanabe H , Okushi H , Kajimura K 2000 *Appl. Surf. Sci.* **159—160** 567

[11] Garrido A J , Heimbeck T , Stutzmann M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 245310

[12] Yamanaka S , Ishikawa K , Mizuochi N , Yamasaki S 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1939

[13] Kiyota H , Matsushima E , Sato K , Okushi H , Ando T , Kamo M , Sato Y , Iida M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3596

[14] Hirama K , Miyamoto S , Matsudaira H , Yamada K , Kawarada H , Chikyo T , Koinuma H , Hasegawa K , Umezawa H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 112117

[15] Hartl A , Schmich E , Garrido J A , Hernando J , Catharino S C R , Walter S , Feulner P , Kromka A , Steinmüller D , Stutzmann M 2004 *Nature Mater.* **3** 736

[16] Ballutaud D , Simon N , Girard H , Rzepka E , Bouchet-Fabre B 2006 *Diamond Relat. Mater.* **15** 716

[17] Bobrov K , Mayne A J , Hoffman A , Dujardin G 2003 *Surf. Sci.* **528** 138

[18] Furthmüller J , Hafner J , Kresse G 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7334

[19] Sque S J , Jones R , Briddon P R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 085313

[20] Kawarada H , Sasaki H , Sato A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11351

[21] Hellner L , Mayne A J , Bernard R , Dujardin G 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1529

[22] Loh K P , Xie X N , Lim Y H , Teo E J , Zheng J C , Ando T 2002 *Surf. Sci.* **505** 93

[23] Yamada T , Yokoyama T , Sawabe A 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 780

[24] Yagi I , Natsu H , Kondo T , Tryk D A , Fujishima A 1999 *J. Electroanal. Chem.* **473** 173

[25] Ostrovskaya L , Perevertailo V , Ralchenko V , Dementjev A , Loginova O 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 845

[26] Boukherroub R , Wallart X , Szunerits S , Marcus B , Bouvier P , Mermoux M 2005 *Electrochem. Commun.* **7** 937

[27] Garguilo J M , Davis B A , Buddie M , Köck F A M , Nemanich R J 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 595

[28] Kaibara Y , Sugata K , Tachiki M , Umezawa H , Kawarada H 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 560

[29] Cannaeerts M , Nesladek M , Haenen K , Schepper L D , Stals L M , Haesendonck C V 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 212

[30] Maier F , Risten J , Ley L 2001 *Phys. Rev. B* **64** 165411

[31] Cui J B , Graupner R , Ristein J , Ley L 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 748

[32] Yu Y , Xu L F , Gu C Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2710 (in Chinese) [于 洋、徐力方、顾长志 2004 物理学报 **53** 2710]

[33] Hoffman A , Akhvdiani R 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 646

[34] Maier F , Riedel M , Mantel B , Ristein J , Ley L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3472

[35] Nebel C E , Kato H , Rezek B , Shin D , Takeuchi D , Watanabe H , Yamamoto T 2006 *Diamond Relat. Mater.* **15** 264

[36] Nebel C E , Rezek B , Shin D , Watanabe H , Yamamoto T 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 033711

[37] Teukam Z , Ballutaud D , Jomard F , Chevallier J , Bernard M , Deneuville A 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 647

Electronic structures of hydrogenated and oxygenated boron-doped diamond films^{*}

Liu Feng-Bin[†] Wang Jia-Dao Chen Da-Rong

(*State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 9 May 2007 ; revised manuscript received 1 July 2007)

Abstract

The hydrogenated and oxygenated boron-doped diamond films have been prepared by hydrogen-plasma treatment and boiling in the strong acids, respectively. By means of the X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurements, the two surface-terminated diamond films have been evaluated. The scanning tunneling spectra have been measured by scanning probe microscope. The results indicated that for the hydrogenated diamond surface, the surface energy bands bend downwards and there exists a shallow acceptor above the valence band maximum. However, the surface energy bands for the oxygenated film bends upwards and its band gap is wide and clean. The conduction mechanisms for the two surface-terminated diamond films have been discussed.

Keywords : hydrogenation, oxygenation, boron-doped diamond film, electronic structure

PACC : 7360J, 0779, 8265M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50475018, 50505020).

[†] E-mail : lfb02@mails.tsinghua.edu.cn