

掺杂金刚石薄膜的缺陷研究^{*}

胡晓君^{1)†} 李荣斌¹⁾ 沈荷生¹⁾ 何贤昶¹⁾ 邓文²⁾ 罗里熊²⁾

¹⁾ (上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

²⁾ (广西大学物理系, 南宁 530004)

(2003 年 6 月 13 日收到, 2003 年 9 月 24 日收到修改稿)

利用多普勒增宽谱和电子顺磁共振研究了掺硼和掺硫金刚石薄膜的缺陷状态. 多普勒增宽谱的结果表明, 不同杂质元素掺杂的金刚石薄膜, 其中使正电子湮没的缺陷种类是相同的, 正电子与不同杂质元素硼、硫之间的相互作用不明显, 少量硼可使金刚石膜中的空位浓度减少. EPR 结果表明, 各掺杂样品的顺磁信号主要来自于金刚石的碳悬键.

关键词: 金刚石, 掺杂, 多普勒增宽谱, 电子顺磁共振

PACC: 8120V, 6170T, 7870B, 6116N

1. 引言

正电子是固体中空位、位错、晶界与相界等缺陷的灵敏探针^[1], 因此正电子湮没谱方法是研究材料微观缺陷的有效手段. 正电子湮没实验技术主要包括寿命测量、角关联测量和多普勒增宽谱测量. 多普勒增宽谱测量给出的信息等效于从角分布中得到的信息, 虽然其动量分辨率较差, 但它是一种比较简单的单探头系统, 可以通过符合道分配技术或能量相近的 γ 射线来连续地监视仪器; 并且它的数据积累速度快, 因而完全能弥补动量分辨率低的缺点^[2]. 多普勒增宽谱的两个主要参数是形参数 S 和翼参数 W , 它们分别指价电子动量分布和核电子动量分布.

近年来, 正电子湮没技术广泛应用于金刚石薄膜的研究中. Dannefean 等人^[3]发现金刚石中单空位的正电子寿命为 152ps, 双空位为 184ps. 他们用正电子湮没技术研究了各种条件下得到的 CVD 金刚石膜, 发现各种膜中都含有单空位、双空位和空位团簇, 并且这些空位的分布很不均匀, 有的膜中空位含量少, 而有的膜中空位含量很高^[4]. 另外, 结合不同空位类型的 PL 谱线和正电子湮没的结果, 得到了单空位的 PL 谱线在 1.68eV 处有一尖峰, 双空位在 1.83eV 有一宽带中心, 空位团簇在 1.72eV 处有

峰^[4]. 目前, 利用正电子湮没技术研究掺杂金刚石膜中的缺陷等问题的报道还较少, 已有的结果主要集中在金刚石中的氮杂质方面, 发现空位容易与氮杂质形成 N-V 复合体, 从而影响正电子的湮没^[5], 但氮杂质本身与正电子并没有强烈的相互作用^[6]. 另外, 对掺硼金刚石膜中缺陷的正电子湮没研究表明^[4], 硼浓度为 10^{20} cm^{-3} 时, 可以显著减小金刚石膜中的空位含量.

电子顺磁共振 (EPR) 可用于研究固体中杂质和点缺陷的局域电子态, 确定晶体的局部对称性, 分析电子与核的耦合等^[7], 也是研究金刚石薄膜中缺陷状态的有效方法^[8].

本文将利用多普勒增宽谱研究不同元素掺杂的金刚石薄膜的正电子湮没特性, 并结合 EPR 实验分析掺杂金刚石薄膜中的缺陷状态.

2. 试验方法

利用微波 CVD 方法在 p 型单晶硅衬底上制备掺硫和掺硼金刚石薄膜, 主要工艺参数为: 微波功率为 900W, 衬底温度为 550—600°C, 气体压力为 3—6kPa. 采用化学纯的固体 B_2O_3 和硫粉作为硼源和硫源. 掺硼时直接将固体 B_2O_3 放入反应室中的样品台上, 掺硫时将硫粉溶解在苯中, 通过 H_2 鼓泡带入反

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50082005)资助的课题.

[†] E-mail: hxyezhi@163.net, 电话: 021-62933163.

应室,样品的其他特征见表 1.用 University of Trento 研制的慢束单能正电子谱仪对掺硼、掺硫及未掺杂的金刚石薄膜进行多普勒增宽谱测量,测量了常温下形参数 S 和翼参数 W 与正电子入射能量和入射深度的关系,以及 S 与 W 的关系曲线.用 Bruker EMX-EPR 谱仪测量了常温下各样品的 EPR 谱线.

表 1 各样品的基本参数

样品编号	样品特征	碳源	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	厚度/ μm
1	未掺杂金刚石薄膜	苯	—	2
2	掺硼金刚石薄膜	丙酮	40	6
3	掺硼金刚石薄膜	丙酮	100	3
4	掺硫金刚石薄膜	苯	—	4

3. 结果与讨论

在多普勒增宽谱的测试中,计算形参数 S 和翼参数 W 时,由于不同的实验室采用的能量边界不

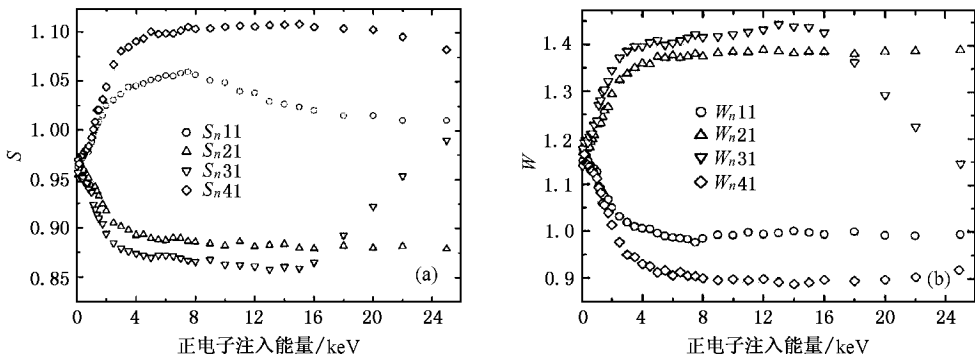
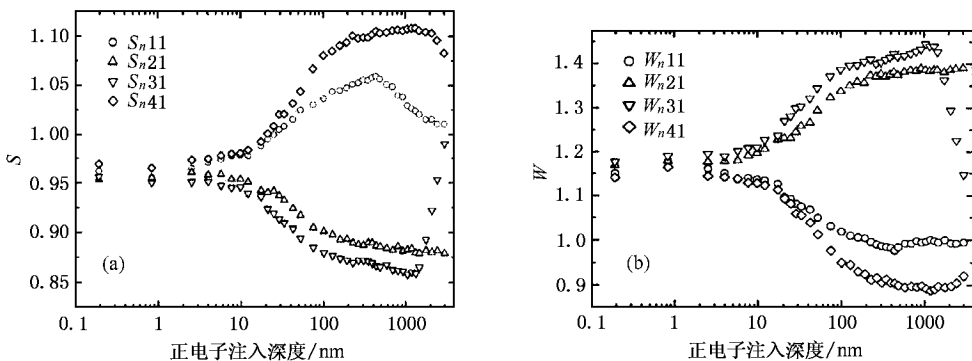
同,得到的参数值也不相同.一般情况下,正电子同行将 S 参数和 W 参数与单晶 Si 样品基体中的 S 和 W 参数相比,得到 S_n 和 W_n 参数.在相同的实验条件下,单晶 Si 样品基体中的 S 和 W 参数为:

$$S(\text{Si}) = 0.5216, W(\text{Si}) = 0.17958$$

根据 $S_n = S/S(\text{Si})$ 和 $W_n = W/W(\text{Si})$,可算出样品的 S_n 和 W_n 参数,其与正电子注入能量的关系如图 1 所示.图 2 为各样品的 S_n 和 W_n 参数与正电子注入深度的关系.各样品的 S - W 关系曲线如图 3 所示,图 4 为各样品在正电子注入能量为 4keV 和 8keV 时的 S - W 值连线.

EPR 谱的分析包括 g 因子、线宽和线形等,各参数的定义可参看文献[9].测量得到的各样品的 g 因子和线宽如表 2 所示.

在多普勒增宽谱测量中, S 值大对应缺陷密度高, S 值小对应缺陷密度低^[10].从图 1 看,掺硫金刚石膜的缺陷密度比未掺杂金刚石膜的高,掺硼金刚石膜的缺陷密度比掺硫膜和未掺杂膜的.对于硼掺杂金刚石膜来说,我们的结果与文献中的结果一

图 1 各样品的 S_n 和 W_n 参数与正电子注入能量的关系图 2 各样品的 S_n (a) 和 W_n (b) 参数与正电子注入深度的关系

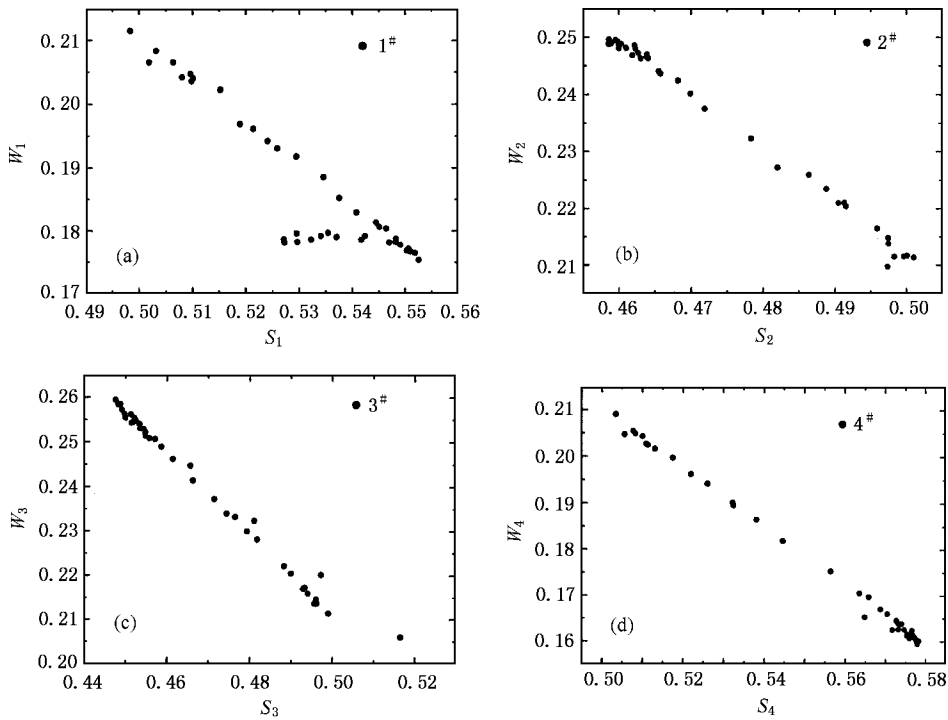


图 3 各样品的 S - W 曲线

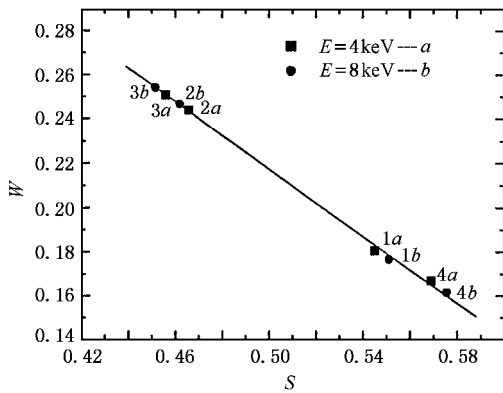


图 4 各样品在正电子注入能量为 4keV 和 8keV 时的 S - W 值连线

表 2 各掺杂样品的 g 因子和 ΔH_{pp} 值

样品号	g	$\Delta H_{pp}/10^{-4}T$
1	2.0029	4.1
3	2.0027	3.23
4	2.0025	4.5

致. 如 Dannefean 等人^[3]发现硼掺杂(硼浓度为 $10^{20}/\text{cm}^3$)可以极大地减少金刚石膜中的空位含量. Show^[11]用电子自旋共振研究了热丝 CVD 方法制备的掺硼金刚石膜中硼原子产生的缺陷结构, 观察到在 CVD 过程中引入硼原子可以减少顺磁缺陷(P_{dia}

和 P_{ac} 心), 因为硼的引入降低了缺陷消失所需的激活势垒. 另外, 高浓度的硼含量可能减小空位的含量^[4], 但这并不是说, 金刚石膜中硼杂质浓度越高, 其测得的 S 值就会越小. 从图 1 可知, 低掺杂即电阻率高的掺硼膜中的缺陷密度比高掺杂的低电阻率膜中的低. 因为大量硼原子进入到金刚石中后, 可能引起复杂的变化, 带来各种缺陷^[12], 并且空位在一定情况下会发生扩散^[13], 这些因素会对正电子的湮没产生影响. 同时, 硼原子的半径较小, 对正电子的俘获能力较弱, 但由于它们也会被吸引到缺陷中去^[14], 因此正电子在缺陷处的湮没会受到薄膜中硼杂质的影响.

在所测的几个样品中, 掺硫膜的 S 值最大. 硫在金刚石中可以提供电子, 可能使得其附近的空位带负电, 进而这些空位很容易被正电子检测出^[15]; 并且硫原子的半径也比较大, 在有尺寸杂质团存在的地方, 湮没参数会受到显著的影响^[2], 这些因素都可能使得掺硫膜的 S 值增大. 另外, 本征金刚石膜和掺硫金刚石膜是利用苯作为碳源制备得到的. 早期的研究表明^[16], 在金刚石薄膜的生长过程中, 氧可以去除反应中多余的碳原子, 并且氢氧根和氧原子在等离子体中与 sp^2 物质的反应远比氢容易, 所以氧具有去除 sp^2 杂质, 获得纯的 CVD 晶粒和加

快反应速度的作用,因此用丙酮制备的金刚石膜可能比用苯为碳源得到的膜中的缺陷少,这也可能是掺硼膜中的 S 值比本征膜和掺硫膜的 S 值小的原因之一. EPR 测试进一步证实了这一结果. 电子顺磁共振谱线的线宽 ΔH_{pp} 可以反映薄膜的晶格完整性,窄的线宽表示晶格质量好^[8]. 比较表 2 中各样品的 ΔH_{pp} 值,本征金刚石薄膜和掺硫金刚石薄膜的 ΔH_{pp} 值比掺硼的金刚石薄膜的 ΔH_{pp} 值大,表明硼掺杂薄膜的质量更好.

图 1(a) 和 (b) 反映了缺陷增多使 S 增大, 翼参数 W 下降这一规律. 图 1 中, 正电子注入能量约为 4keV 时, 各样品的 S 值基本达到定值, 此时正电子已经从薄膜表面进入到体结构中. 本征金刚石膜的 S 值在约 9keV 时达到最大值, 然后逐渐减小为 1, 说明正电子开始由金刚石膜逐渐过渡到硅衬底. 对于掺硼样品 ($100\Omega\cdot\text{cm}$), 正电子注入能量约为 15keV 时, S 值开始向 1 下降, 正电子经历过过渡层达到硅表面, 而掺硼膜 ($40\Omega\cdot\text{cm}$) 和掺硫膜在所研究的正电子注入能量范围内还没有下降趋势, 表明这两块薄膜更厚, 与表 1 列出的各样品的厚度是一致的. 厚度差异也可以从图 2 中 S 值和 W 值与正电子注入深度之间的关系看出. 正电子注入深度是与正电子注入能量相对应的, 本实验条件下, 正电子注入深度与能量之间满足关系

$$x = \frac{AE^n}{\rho}, \quad (1)$$

其中 $A = 40$, $n = 1.6$ 为常数, E 为注入正电子的能量, ρ 为样品的密度, 取 2.3 g/cm^3 , x 为注入深度, 单位为 nm. 从图 2(a) (b) 可以看出, $x < 10\text{nm}$ 时, 各样品的 S 值和 W 值相差不大, 此时正电子的注入深度对应的能量低于 1keV. 能量低于 1keV 时测得的 S 值受热化前能达到薄膜表面的正电子数目的影响^[17], 所以没有热化而能达到各样品表面的正电子数目相差不大. 当正电子入射深度增加, 正电子达到薄膜内部, 与薄膜中缺陷的相互作用使得各样品的 S 值和 W 值发生了变化.

S - W 曲线的形状对于判断湮没正电子的缺陷种类是很有用的^[2,6]. 如果 S - W 曲线为直线, 说明样品中湮没正电子的缺陷是同一种类型的. 图 3 中, 各样品的 S - W 曲线除未掺杂金刚石膜外, 其他基本为直线. 分析未掺杂金刚石膜的 S - W 曲线, 有些点不在直线上, 这些点正好对应了过渡层中的 S 和 W 值, 说明过渡层中可能存在与金刚石薄膜中不同种类的

缺陷湮没了正电子.

图 1(a) (b) 中, 当 $4\text{keV} \leq E \leq 16\text{keV}$ 时, S 和 W 值反应了正电子在金刚石薄膜中的湮没, 所以取图 3 中各样品在正电子能量为 4keV 和 8keV 时的 S 和 W 值来作 S - W 曲线, 可以避免衬底的影响. 由图 4 可以看出, S - W 曲线满足很好的线性关系. 根据文献 [2] 和 [6], 当正电子被同一种俘获中心俘获时, 理想情况下, S - W 曲线应该呈直线. 图 4 的线性关系说明了不同杂质元素掺杂后得到的金刚石膜中使正电子湮没的缺陷种类是相同的, 金刚石中的杂质种类不同并不影响正电子的湮没特性; 也说明正电子与不同的杂质元素硼、硫之间的相互作用不明显. 这与 Shiryaev 等人^[6] 对含氮金刚石的研究结果相似, 他们也发现正电子与氮杂质的相互作用不是很明显. 另外, 图 4 的左上方, 对应了小的 S 值和大的 W 值, 表明掺硼的金刚石膜的质量比硫掺杂和本征金刚石膜的好^[6], 与我们的 EPR 测试结果一致.

一般情况下, 天然金刚石和高温高压合成的金刚石的 g 因子在 2.0025—2.0030 之间^[8], 多晶金刚石的 g 因子为 2.0028, ΔH_{pp} 约为 $6 \times 10^{-4} \text{ T}$, EPR 信号来自于碳的悬键^[18]. 非晶区和无序区的 EPR 信号表现为各向同性谱线, 并且 $g = 2.0023$ ^[19], 相似的 EPR 信号在利用溅射石墨得到的非晶碳膜样品中也可观察到^[20]. 从表 2 可知, 几个样品的 g 因子在 2.0025—2.0029 之间, 与非晶碳膜的 g 因子比较, 表明样品中的 EPR 信号来自于碳的悬键, 可能与空位相关的缺陷或者与氢原子引起的悬键有关^[21], 而不是非晶金刚石中的悬键. 另外, ΔH_{pp} 的值在 3.4 — $5.5 \times 10^{-4} \text{ T}$ 范围, 小于非晶碳膜的线宽 $\sim 8 \times 10^{-4} \text{ T}$ ^[20], 也表明 EPR 信号主要是来自于点缺陷, 即金刚石的碳悬键^[22].

4. 结 论

利用多普勒增宽谱和电子顺磁共振研究了未掺杂、掺硼和掺硫金刚石薄膜的缺陷状态. 多普勒增宽谱的结果表明, 对于不同杂质元素掺杂的金刚石薄膜, 其中使正电子湮没的缺陷种类是相同的, 正电子与不同杂质元素硼、硫之间的相互作用不明显; 少量硼可使金刚石膜中的空位浓度减小. EPR 结果表明, 掺杂样品的顺磁信号主要来自于金刚石的碳悬键, 薄膜中非晶碳相很少.

- [1] Ma R Z and Xu Z X 1997 *The study method of material physics* (Beijing : Metallurgy Industry Press) p52 (in Chinese) [马如璋、徐祖雄 1997 材料物理现代研究方法(北京 :冶金工业出版社)第 52 页]
- [2] Hautoujarvi P 1979 *Positron in solids* (Springer-Verlag) p12
- [3] Dannefaer S 1995 *Appl. Phys. A* **61** 59
- [4] Dannefaer S , Zhu W , Bretagnon T and Kerr D 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1979
- [5] Pu A , Bretagnon T , Kerr D and Dannefaer S 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1450
- [6] Shiryaev A A , van Veen A , Schut H and Kruseman A C 2000 *Radiat. Phys. Chem.* **58** 625
- [7] Wang F H and Wu Z Q 1990 *Experiments of solid-state physics* (Beijing : Higher Education Press) p240 (in Chinese) [王馥华、吴自勤 1990 固体物理实验(高等教育出版社)第 240 页]
- [8] Singh B P , Gupta S K , Dhawan U and Lal K 1990 *J. Mater. Sci.* **25** 1886
- [9] Poole C P 1983 *Electron spin resonance* (New York : A Wiley-Interscience Publication) p459
- [10] Fabis P M 1998 *Appl. Surf. Sci.* **126** 309
- [11] Show Y , Matsukawa T , Ito H and Iwase M 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 337
- [12] Tsubota T , Fukui T , Saito T , Kusakabe K , Morooka S and Maeda H 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1362
- [13] Hu X J , Dai Y B , He X C , Shen H S and Li R B 2000 *Acta Phys. Sin.* **51** 1388 (in Chinese) [胡晓君、戴永兵、何贤昶、沈荷生、李荣斌 2000 物理学报 **51** 1388]
- [14] Thrane N and Evans J H 1977 *Appl. Phys.* **12** 183
- [15] He Y J , Ma X K , Gui Z L and Li L T 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 146 (in Chinese) [何元金、马兴坤、桂治轮、李龙土 1998 物理学报 **47** 146]
- [16] Rebuli D B *et al* 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1620
- [17] Wissmann B D , Gidley D W and Frieze W E 1992 *Phys. Rev. B* **46** 16058
- [18] Zhou X , Watkins G D , Mcnamara Rutledge K M , Messmer R P and Chawla S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7881
- [19] Brosious P R , Corbett J W and Bourgoin J C 1974 *Phys. Sta. Sol. (a)* **21** 677
- [20] Dasgupta D , Demichelis F , Pirri C F and Tagliaferro A 1991 *Phys. Rev. B* **43** 2131
- [21] Fanciulli M and Moustakas T D 1992 *Diamond Relat. Mater.* **1** 773
- [22] Isoya J , Kanda H , Sakaguchi I , Morita Y and Ohshima T 1997 *Radiat. Phys. Chem.* **50** 321

Investigation of defect properties in doped diamond films^{*}

Hu Xiao-Jun^{1)†} Li Rong-Bin¹⁾ Shen He-Sheng¹⁾ He Xian-Chang¹⁾ Deng Wen²⁾ Luo Li-Xiong²⁾

¹⁾State Key Laboratory of MMCM 'S , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

²⁾Department of Physics , Guangxi University , Nanning 530004 , China)

(Received 13 June 2003 ; revised manuscript received 24 September 2003)

Abstract

The defect properties in chemical vapor deposition diamond films doped by sulfur and boron were investigated by the Doppler broadening measurements and electron paramagnetic resonance (EPR). The results show that the defects annihilating the positrons is almost the same in various doped films , and the interactions between the dopants and the positrons are not distinct. In addition , a small amount of boron atoms can improve the quality of diamond films . The EPR signals of the diamond films arise from carbon dangling bonds.

Keywords : diamond , doping , Doppler broadening measurements , EPR

PACC : 8120V , 6170T , 7870B , 6116N

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50082005).

[†] E-mail : huyezi@163.net ; Tel 021-62933163.