

同质与异质外延掺杂 CVD 金刚石薄膜 的结构与性能*

李荣斌†

(上海电机学院材料成型与控制工程系, 上海 200245)

(2008 年 2 月 19 日收到, 2008 年 7 月 10 日收到修改稿)

采用化学气相沉积(CVD)技术,以高温高压(HTHP)合成的(100)金刚石和 p 型(100)Si 为衬底制备了硫掺杂和硼-硫共掺杂金刚石薄膜.利用原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)及隧道电流谱(CITS)等手段分析同质和异质外延 CVD 掺杂金刚石薄膜的结构和性能.结果表明:异质 Si 衬底上 CVD 金刚石的形核密度低,薄膜表面比较粗糙,粗糙度达到 18.5 nm;同质 HTHP 金刚石衬底上 CVD 金刚石薄膜晶粒尺寸约为 10—50 nm,表面平整,表面粗糙度为 1.8 nm.拉曼测试和电阻测量的结果显示,在 HTHP 金刚石衬底上制备的金刚石薄膜晶格完整性更好,薄膜中的缺陷浓度及应力比 Si 衬底上合成的金刚石薄膜中的低,薄膜的导电性能也高于在 Si 衬底上制备的金刚石薄膜.扫描隧道电流谱(CITS)测试结果显示, Si 衬底上制备的金刚石薄膜晶界处及晶界附近的晶粒表面为高电子发射区,而在 HTHP 金刚石上制备的金刚石薄膜表面电流分布较均匀,电流-电压(I-V)特性表明在 Si 和 HTHP 金刚石衬底制备的硫掺杂金刚石薄膜均具有 n 型导电结构特征.

关键词:金刚石,掺杂,外延

PACC: 8115, 6170T, 6116P

1. 引言

随着化学气相沉积(CVD)技术的不断发展,采用 CVD 技术已经能获得具有天然金刚石优异性能的多晶金刚石,但是和天然金刚石不同的是 CVD 金刚石中存在大量的缺陷(晶界、位错、空位等),这些缺陷把金刚石中的费米能级钉扎在禁带深处,使掺杂电荷陷于局域态中. CVD 方法合成的 p 型硼掺杂金刚石薄膜具有高的载流子迁移率($1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [1,2] 并已成功应用于工程中,然而, n 型高质量导电金刚石薄膜的合成还存在一定的困难. 主要挑战在于施主杂质原子的掺杂浓度以及高质量的晶体结构. CVD 金刚石中载流子的迁移率和寿命与金刚石晶体质量和晶体中缺陷浓度密切相关. 磷掺杂的金刚石薄膜具有 n 型导电特征,掺杂后形成的载流子浓度很低而不能得到应用 [3,4]. 人们用硫作为施主杂质原子来制备 n 型金刚石薄膜 [5-7], 但未能满足制备器件的要求. 理论计算结果 [8-9] 认为合适的共

掺杂对可以降低因杂质原子与基体原子半径之差而引起的晶格畸变,提高晶格的完整性和薄膜质量,通过改变掺杂工艺可以提高薄膜质量.

本文利用微波等离子体 CVD 方法,以高温高压(HTHP)合成的(100)金刚石和 p 型(100)Si 为衬底制备硫掺杂和硼硫共掺杂的金刚石薄膜;利用原子力显微镜(AFM)、拉曼光谱(Raman)及扫描隧道显微镜(STM)等手段研究在不同衬底上制备掺杂金刚石薄膜的特点,为进一步提高金刚石薄膜的质量和改善 n 型掺杂金刚石薄膜的性能提供借鉴.

2. 实验过程及方法

金刚石薄膜的沉积是在 0.9 kW 的微波等离子体 CVD 系统上进行. 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硫的掺杂源和硼的掺杂源,掺杂过程中将它们稀释于丙酮溶液中. 为了提高金刚石薄膜的形核率, Si 衬底在沉积前用 0.5 μm 的金刚砂研磨 15

* 上海市教委科研创新项目(批准号 D9YZ482)和上海市重点学科资助的课题.

† E-mail: rble@sjtu.org

min, 然后在丙酮溶液中超声清洗, 吹干后放入反应室. 硫掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜的主要参数见表 1.

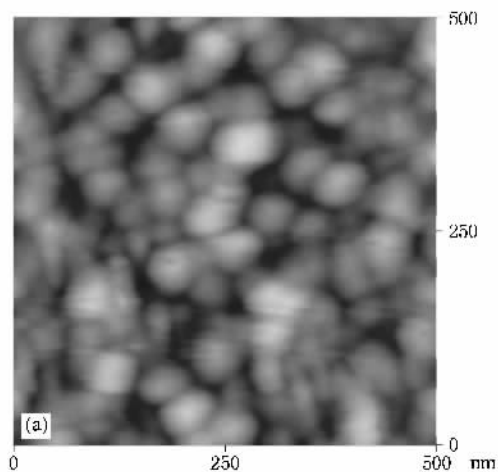
采用原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)及隧道电流谱(CITS)研究了薄膜的表面特征. 电学性能测试前用浓硫酸和双氧水(1:1 体积比)混合溶液加热清洗 5 min, 以去除表面非金刚石相对导电的影响, 然后用 SPC-350 多靶磁控溅射仪在薄膜上溅射四个排列成正方形的厚度为 500 nm 的金属 Ti 电极(约 1 mm × 1 mm), 取出后接着在真空镀膜机中蒸镀金属 Au(约 500 nm), 防止 Ti 氧化, 最后在 Ar 气氛保护下 500 °C 退火 30 min.

表 1 微波 CVD 方法制备硫掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜的典型参数

沉积参数	硫掺杂	硼硫共掺杂
流量比($\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2$)/sccm	2.0/100	2.0/100
气体压力/kPa	1—3	1—3
衬底温度/°C	550—700	550—700
硫碳原子浓度比/ 10^{-6}	50—6000	50—6000
硼硫原子浓度比/ 10^{-6}	0	0.01—0.2
微波功率/W	900	900

3. 结果与分析

图 1 显示了在 HTHP 金刚石上制备的 B/S 共掺杂金刚石薄膜的 AFM 图($S/C = 0.01$, $B/S = 0.01$). 薄



膜结构显示为多晶结构的形貌, 由许多近似圆形的小平面晶粒组成, 晶粒大小约为 10—50 nm. 对 AFM 图像进行分析可知, 薄膜表面比较平滑, 表面粗糙度(RMS)约为 1.8 nm.

图 2 为在 Si 衬底上生长的 B/S 共掺杂金刚石薄膜的 AFM 图($S/C = 0.01$, $B/S = 0.01$). 图中显示, 薄膜由大小约为 100 nm 左右的球形颗粒组成, 这些球形颗粒的表面上聚集了很多几个纳米大小的细小晶粒, 薄膜表面比较粗糙, 表面粗糙度(RMS)达到 18.5 nm, 在初始形成的晶粒表面产生了大量的二次形核过程, 与 HTHP 金刚石衬底相比, Si 衬底上 CVD 金刚石的形核密度相对较低.

不同衬底上制备的 B/S 共掺杂金刚石薄膜的拉曼谱如图 3 所示. 从图中看出, 两种衬底上沉积的掺杂金刚石在拉曼谱中 1332 cm^{-1} 附近都出现立方结构的金刚石特征峰, 同时在 $1470\text{—}1550\text{ cm}^{-1}$ 范围内产生了弱且宽化的 sp^2 结构的非晶碳结构峰. HTHP 金刚石衬底上的金刚石薄膜在 1334.4 cm^{-1} 处的峰窄而且对称, 而 Si 衬底上制备的金刚石薄膜在 1335.4 cm^{-1} 处的峰产生宽化且不对称, 预示着 Si 衬底上沉积的金刚石薄膜质量比在 HTHP 金刚石衬底上制备的金刚石薄膜质量低、晶格的完整性差以及在晶体中产生了更多的缺陷(晶界等)和更大的应力^[10]. Si 衬底上金刚石薄膜的金刚石特征峰的宽化及不对称现象与薄膜中晶界的散射作用和纳米金刚石结构有关^[11].

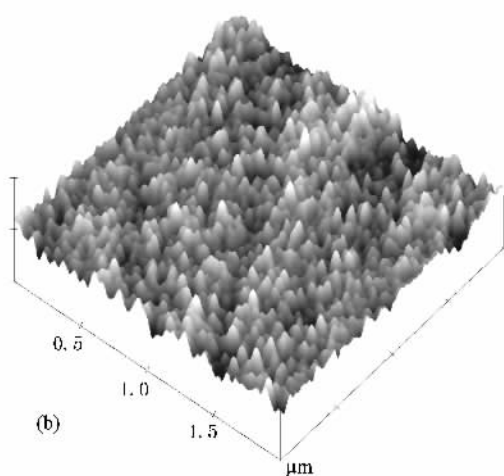


图 1 在 HTHP 金刚石上制备的 B/S 共掺杂金刚石薄膜的原子力显微镜形貌图 (a)二维形貌图 (b)三维形貌图

图 4 给出了在两种不同衬底上制备的 B/S 共掺杂金刚石薄膜的电阻随温度变化的关系, 图中曲线

为温度的倒数与电阻的对数关系. 由该图可以看出, 相同的沉积工艺条件下在 HTHP 金刚石衬底上制备

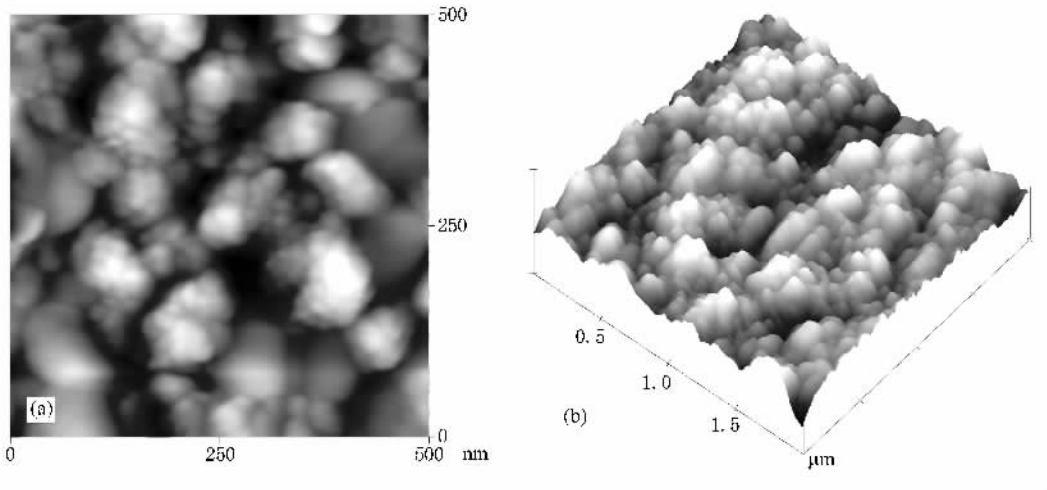


图2 Si衬底上B/S共掺杂金刚石薄膜的原子力显微镜形貌图 (a)二维形貌图 (b)三维形貌图

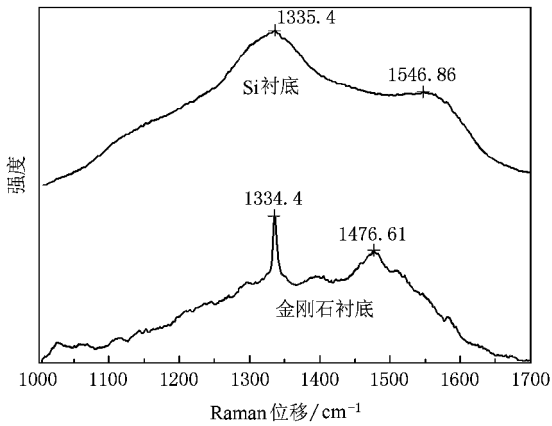


图3 不同衬底上沉积的B/S($S/C=0.01$, $B/S=0.01$)共掺杂金刚石薄膜的拉曼谱

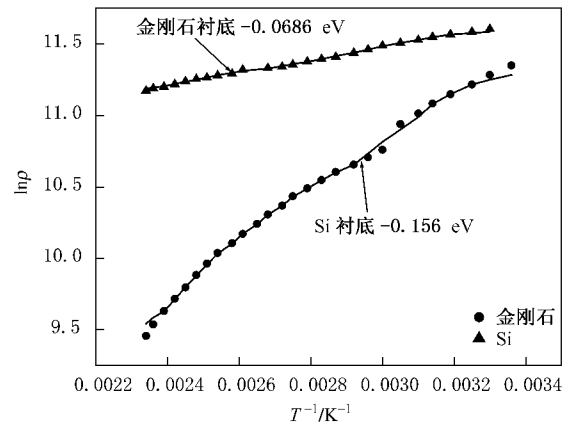


图4 两种不同衬底上制备的B/S掺杂金刚石薄膜的电阻与温度的变化关系

的掺杂金刚石薄膜的导电激活能低于在Si衬底上生长的掺杂金刚石薄膜。一方面,由于HTHP金刚石衬底上沉积金刚石的晶体缺陷较少,缺陷对载流子的散射作用较弱,因而薄膜的导电性能较好;另一方面,由于在Si衬底上沉积的金刚石晶粒附近有许多小的团聚颗粒,总体上晶体中晶界的比例相对高一些,晶界散射可能导致导电能力的下降,而且杂质原子容易在晶界上容易产生偏聚^[2],使得掺入到金刚石晶格点阵中的杂质原子数量减少,薄膜中参与导电的载流子数量减少。另外,与Si衬底相比,HTHP衬底上制备的CVD金刚石薄膜中应力较小,提高晶格的完整性和杂质原子的掺杂率^[10],薄膜的导电能力增强。因而,HTHP金刚石衬底上制备的B/S掺杂金刚石薄膜的导电性优于Si衬底上生长的掺杂金刚石薄膜的导电性。

图5显示了在Si(100)衬底上制备的单一硫($S/C=0.01$)掺杂金刚石薄膜的扫描隧道显微图谱(STM)和隧道电流形貌图(CITS)。STM测试时对样品施加的偏压和隧道电流分别为1.61 V和0.1 nA。从图5(a)可以观察到许多平均晶粒尺寸小于10 nm的细小的团聚粒子,这些团聚粒子依附在晶粒表面。图5(b)是与图5(a)相对应的CITS图。在CITS图中白色亮点区域意味着高的电子发射区,仅在一些晶粒的晶界上观察到高电子发射区。图5也给出了高电子发射区(图5(a)中标注1)和低电子发射区(图5(a)中标注2)的 $I-V$ (电流-电压)曲线,分别对应于 $I-V$ 曲线的图5(c)(d)。两种情况下产生的隧道电流都表现为非线性特征而且产生的电流大小也有差别,晶界上的电流比晶粒表面的电流略高。从 $I-V$ 曲线还可以看出,负偏压的隧道电流远远大于正偏压

隧道电流,表明在 Si 衬底上制备的 S 掺杂金刚石薄

膜具有 n 型导电结构^[13,14].

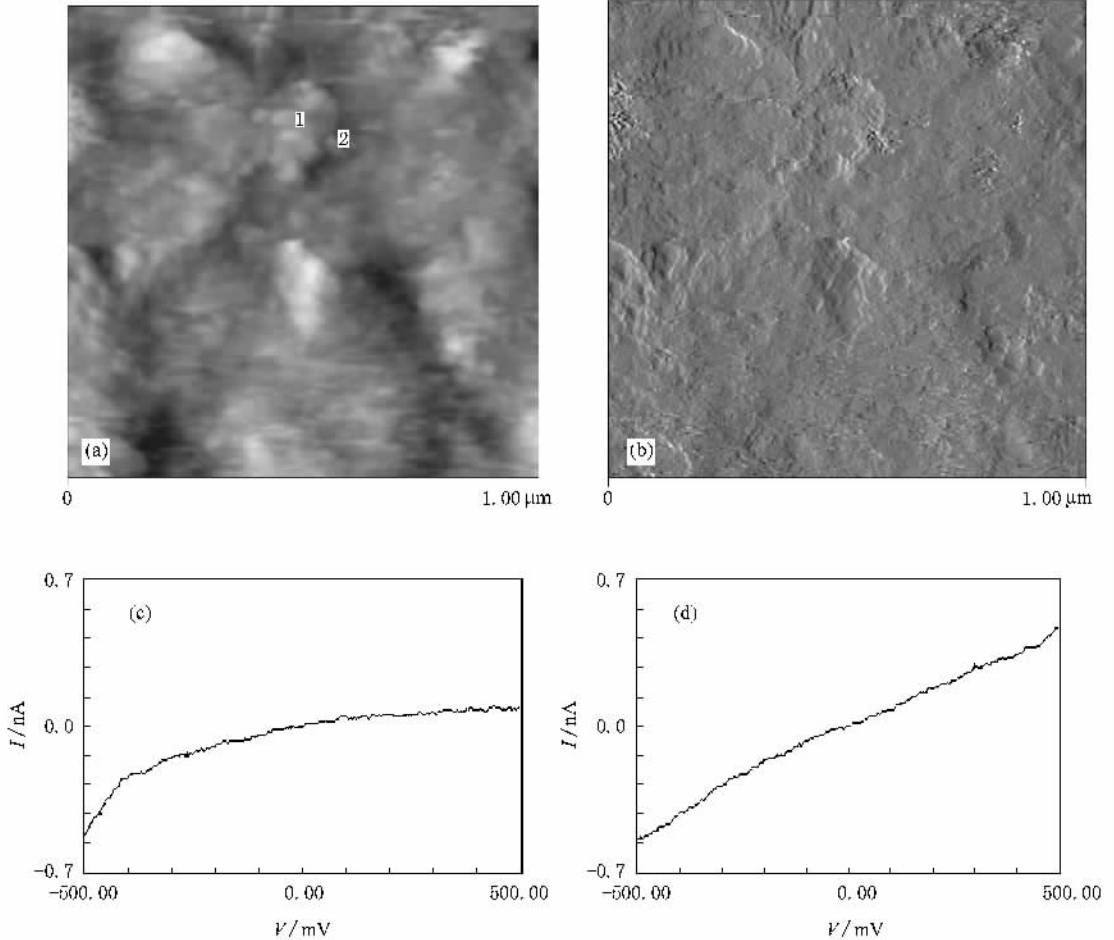


图 5 Si 衬底上制备的 $S/C=0.01$ 掺杂金刚石薄膜 STM 图 (a) 和对应的 CITS 形貌图 (b) 以及高电子发射区 (c) 和低电子发射区 (d) 的 $I-V$ 特征曲线

图 6 显示了在 HTHP 金刚石上获得的 $S/C=0.01$ 掺杂金刚石薄膜的 STM 图和 CITS 图. 对样品施加了 2.15 V 的偏压和 0.11 nA 的隧道电流得到了图 (a) 的 STM 图. 从图中可观察到此金刚石薄膜晶粒尺寸比在 Si 上生长的金刚石薄膜的粒子大, 粒子尺寸约为 20—70 nm. 图 (b) 的 CITS 图与图 (a) 相对应, 尽管制备的金刚石薄膜为多晶结构, 宏观上显得粗糙, 但从图中看出, 整个金刚石晶粒的导电性比较均匀, 有些晶界的导电能力还显得略低. 从图 6 (c) (d) 的 $I-V$ 特征曲线也可以知道, 晶界和晶粒表面上产生的隧道电流比较接近. 图 (c) (d) 的 $I-V$ 曲线分别对应于 STM 图中所标注的 1 和 2. 根据 $I-V$ 曲线知道, 负偏压的隧道电流比正偏压的隧道电流高, 因此可以判定在 HTHP 金刚石衬底上制备的 S 掺杂金刚石薄膜也表现为 n 型导电特征.

4. 结 论

1) 异质衬底上 CVD 金刚石的形核密度低, 薄膜生长表面出现大量的二次形核纳米颗粒, 薄膜表面比较粗糙, 表面粗糙度达到 18.5 nm; 同质衬底 CVD 金刚石薄膜表面平整, 表面粗糙度为 1.8 nm.

2) 喇曼测试和电阻测量结果显示, HTHP 金刚石衬底上制备的金刚石薄膜晶格完整性更好, 薄膜中的缺陷浓度(晶界和空位等)及应力比 Si 衬底上合成的金刚石薄膜中的低, 薄膜的导电性能也高于 Si 衬底上制备的 CVD 金刚石薄膜.

3) CITS 测试结果显示, Si 衬底上制备的金刚石薄膜晶界上为高电子发射区, 而 HTHP 金刚石衬底上的金刚石薄膜表面电流分布均匀. 电流-电压 ($I-V$) 特性曲线表明在 Si 衬底和 HTHP 金刚石衬底制备的掺杂金刚石薄膜均具有 n 型导电结构特征.

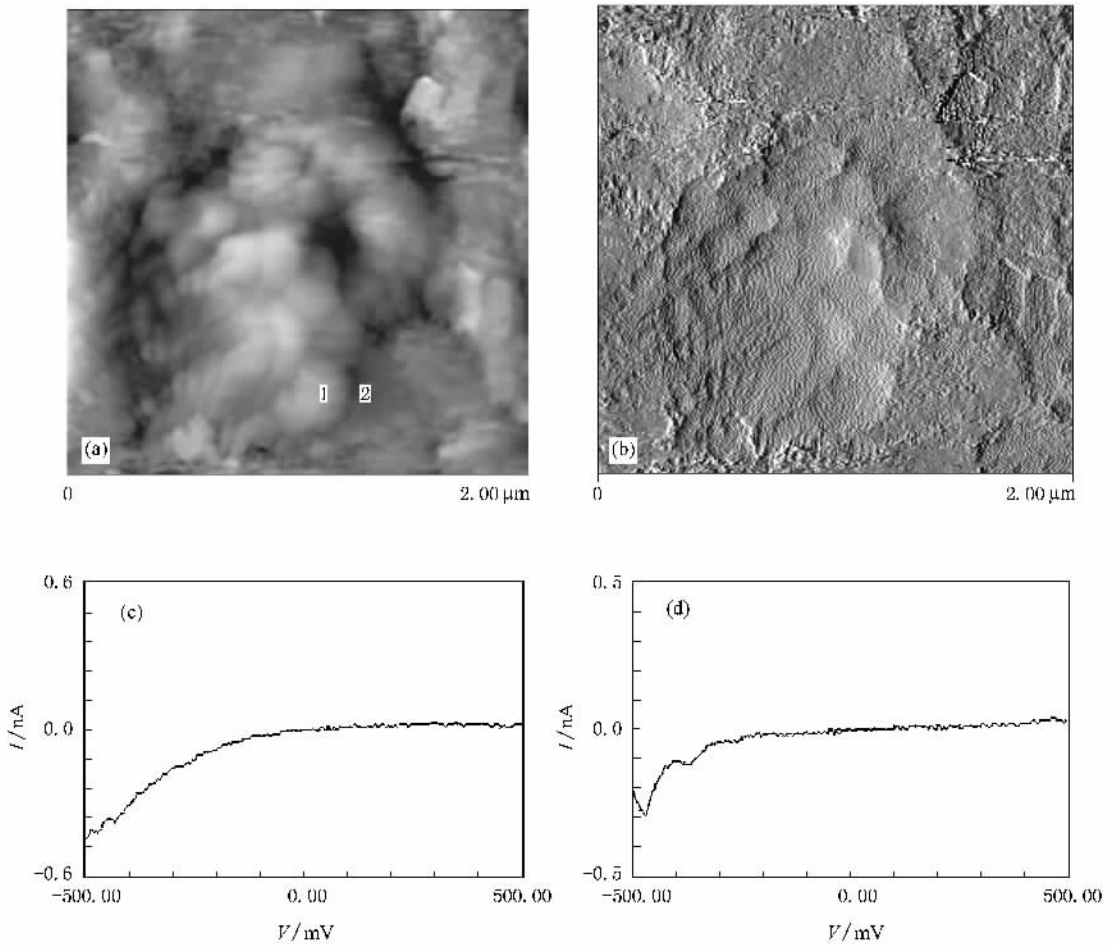


图 6 HTHP 金刚石衬底上 ($S/C=0.01$) 掺杂金刚石薄膜 (a) STM 图和 (b) CITS 图以及图 (a) 中 1、2 区域的 $I-V$ 特征曲线 (c) (d)

- [1] Latto M N , Riley D J 2000 *Diamond Relat. Mater.* **1** 1181
- [2] Thonke K 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** S20
- [3] Fujimori N , Imai T , Nakahata H , Shiomi H , Nishibayashi Y 1990 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **162** 23
- [4] Nesladek M 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** R19
- [5] Hasegawa M , Takeuchi D , Yamanaka S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L1519
- [6] Li R , Hu X , Shen H , He X 2004 *Mater. Lett.* **58** 1835
- [7] Isao S , Mikka N , Yuko K , Eiji Y , Hajime H 1999 *Phys. Rev. B* **60** R2139
- [8] Nishimatsu T , Katayama-Yoshida H , Orita N 1997 *Mater. Sci. For.* **258-263** 799
- [9] Cai Y , Zhang T , Anderson A B , Angus J C , Kostadinov L N , Albu T V 2006 *Diamond & Related Materials* **15** 1868
- [10] Li R B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3428 (in Chinese) 李荣斌 2007 物理学报 **56** 3428]
- [11] Yoshikawa M , Mori Y , Obata H , Maegawa M , Katagiri G , Ishida H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 694
- [12] Gupta S , Weiher B R , Morell G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 491
- [13] Kaiser W , Bell L , Hecht M , Grunthaner F 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 519
- [14] Ito M , Murato K , Aiso K , Hori M , Goto T , Hiratsatsu M 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2141

Characterization of homoepitaxial and heteroepitaxial diamond films grown by chemical vapor deposition^{*}

Li Rong-Bin[†]

(*Department of Material Deforming and Controlling, Shanghai Dianji University, Shanghai 200245, China*)

(Received 19 February 2008; revised manuscript received 10 July 2008)

Abstract

Sulphur-doped and boron-sulphur co-doped diamond thin films were prepared by using chemical vapour deposition on p-type Si (100) and HTHP-diamond(100) substrates. The structures and properties of CVD diamond films were investigated with atom force microscope (AFM), Raman spectrum, scanning tunneling microscopy (STM) and current imaging tunneling current spectroscopy (CITS). Comparing the structures and properties of the doped diamond films grown on Si and HTHP diamond substrates, we find that the films deposited on Si substrates are composed of spherical grains with size of one hundred nanometer, the doped diamond films on Si substrates consist of large grains with a high fraction of grain boundaries due to the successive secondary nucleation, and the roughness of the films is estimated to be around 18.5 nm. The doped diamond films on HTHP diamond substrates are composed of nanometer crystal grains with the sizes of 10—50 nm and the film surface is flat with the roughness estimated to be around 1.8 nm. Raman and resistivity measurements reveal that the films deposited on HTHP diamond substrates have much higher quality, fewer defects and lower stress, and higher conductivity than the films grown on Si substrates. Current imaging tunnelling current spectroscopy (CITS) images indicate that some grain boundaries and crystalline facets near the grain boundaries are the high electron emission regions. However, the grain boundaries and crystalline facets of the doped diamond films on HTHP diamond substrates have uniform electron emission currents, which indicates that the doped atoms are uniformly distributed in that films. The local I - V characteristics for films deposited on Si or HTHP diamond substrates indicate the n-type conduction.

Keywords : diamond, doping, epitaxy

PACC : 8115, 6170T, 6116P

^{*} Project supported by the Program of Shanghai Municipal Commission of Education (Grant No. 09YZ482) and the Key Subject Construction Project of Shanghai, China

[†] E-mail : rble@sjtu.org