

退火温度对硼掺杂纳米金刚石薄膜微结构和 p 型导电性能的影响*

顾珊珊 胡晓君[†] 黄凯

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

(2012 年 12 月 18 日收到; 2013 年 1 月 7 日收到修改稿)

采用热丝化学气相沉积法制备硼掺杂纳米金刚石 (BDND) 薄膜, 并对薄膜进行真空退火处理, 系统研究退火温度对 BDND 薄膜微结构和电学性能的影响. Hall 效应测试结果表明掺 B 浓度为 5000 ppm (NHB) 的样品的电阻率较掺 B 浓度为 500 ppm (NLB) 的样品低, 载流子浓度高, Hall 迁移率下降. 1000 °C 退火后, NLB 和 NHB 样品的迁移率分别为 53.3 和 39.3 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 薄膜的迁移率较未退火样品提高, 电阻率降低. 高分辨透射电镜、紫外和可见光拉曼光谱测试结果表明, NLB 样品的金刚石相含量较 NHB 样品高, 高的硼掺杂浓度使薄膜中的金刚石晶粒产生较大的晶格畸变. 经 1000 °C 退火后, NLB 和 NHB 薄膜中纳米金刚石相含量较未退火时增大, 说明薄膜中部分非晶碳转变为金刚石相, 为晶界上 B 扩散到纳米金刚石晶粒中提供了机会, 使得纳米金刚石晶粒中 B 浓度提高, 增强纳米金刚石晶粒的导电能力, 提高薄膜电学性能. 1000 °C 退火能够恢复纳米金刚石晶粒的晶格完整性, 减小由掺杂引起的内应力, 从而提高薄膜的电学性能. 可见光 Raman 光谱测试结果表明, 1000 °C 退火后, Raman 谱图中反式聚乙炔 (TPA) 的 1140 cm^{-1} 峰消失, 此时薄膜电学性能较好, 说明 TPA 减少有利于提高薄膜的电学性能. 退火后金刚石相含量的增大、金刚石晶粒的完整性提高及 TPA 含量的大量减少有利于提高薄膜的电学性能.

关键词: 硼掺杂纳米金刚石薄膜, 退火, 微结构, 电学性能

PACS: 81.05.uj, 61.46.Df, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.62.118101

1 引言

金刚石具有优异的物理性能, 如宽禁带、高电子和空穴迁移率、高热导率、高硬度、高击穿场强、低摩擦系数、低介电常数、良好的光学透射性和化学稳定性, 使其在机械、热学、光学、声学及半导体等领域具有广阔的应用前景, 可望成为高温与复杂环境应用的半导体材料^[1]. 在微晶金刚石薄膜中掺入硼杂质, 可以得到具有良好导电性能的 p 型金刚石薄膜, 是一种极佳的半导体材料.

纳米金刚石薄膜是由纳米金刚石晶粒和非晶碳晶界形成的复合薄膜^[2]. 它除了具有常规金刚石的优异性质外, 还具有表面连续光滑、比表面积大等特点^[3,4]. 在纳米金刚石薄膜中掺入硼杂质, 可望

制备得到具有比硼掺杂微晶金刚石薄膜更优异的 p 型导电性能的薄膜, 在纳米电子器件和电化学电极等方面具有较好的应用前景^[5-9]. 国内外在纳米金刚石薄膜的化学气相沉积过程中掺入硼, 较系统地研究了 B 掺杂纳米金刚石 (BDND) 薄膜的微结构、电化学性能^[10,11] 和超导性能^[12-14] 等, 但对其电学性能研究较少.

Souza 等^[15] 研究了硼掺杂浓度对金刚石薄膜形貌与微结构的影响, 结果表明随着硼浓度从 2000 ppm 增加到 30000 ppm, 薄膜由超纳米金刚石薄膜转变为纳米金刚石薄膜, 晶粒尺寸由 10 nm 增加到 35 nm. 现有研究表明适宜的掺杂浓度 ($\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$) 与温度 ($\sim 1.66 \text{K}$) 下, 纳米金刚石薄膜可以达到超导态^[12-14]. 采用 CVD 方法制备的硼掺杂纳米金刚石薄膜的电阻率数量级在

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

[†] 通讯作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

$10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度数量级在 $10^{15} \text{—} 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, Hall 迁移率为 $0.13 \text{—} 2.11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [12]. 当薄膜中硼含量高于金属 - 绝缘体转化值 MIT (metal-insulator transition) $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 硼掺杂纳米金刚石薄膜显示了类似于外延生长 B 掺杂金刚石薄膜的导电性能, 但是其霍尔迁移率 ($0.5 \text{—} 2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 低于莫特金属 [16], 无法实现高质量、低电阻率的纳米金刚石薄膜的工业应用. 可以看出, 硼掺杂纳米金刚石薄膜的电阻率较低, Hall 迁移率也较低, 其导电性能较掺入相同浓度硼的微晶金刚石薄膜差 [17,18], 难以用作电学器件.

纳米金刚石薄膜中存在大量晶界和缺陷, 在化学气相沉积过程中, 硼原子趋向于优先占据纳米金刚石薄膜的晶界位置, 而进入到纳米金刚石晶粒中的硼较少, 使得纳米金刚石晶粒对导电的贡献很小. 因此, 硼掺杂纳米金刚石薄膜的电导主要来自于薄膜中晶界的电导, 薄膜的电学性能较差. 同时, 纳米金刚石薄膜晶界中存在大量的氢, 晶界中化学键与氢的反应会导致薄膜中产生本征应力 [19]. 我们的前期研究表明, 真空退火处理对 BDND 膜的微结构和电化学性能有重要影响, 在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空退火 0.5 h 后的 BDND 膜具有较好的电化学性能 [20,21], 并且薄膜表面的氢发生了解吸附, 部分非晶碳晶界转变为金刚石相 [20,21]. 以上结果说明退火可以提高薄膜的电化学性能, 势必影响其电学性能, 但目前尚未进行退火对薄膜电学性能影响方面的研究.

因此, 本文针对硼掺杂纳米金刚石薄膜的电学性能较差的问题, 对 BDND 膜进行不同温度的真空退火处理, 并研究退火温度对不同掺硼浓度的纳米金刚石薄膜的微结构与电学性能的影响, 以期使沉积在晶界上的硼扩散进入到纳米金刚石晶粒中, 提

高纳米金刚石晶粒中的 B 浓度, 从而提高纳米金刚石晶粒的 p 型导电性能. 这方面的研究对于提高硼掺杂纳米金刚石薄膜的电学性能及实现其在半导体领域方面的应用具有较重要的意义.

2 实验

采用偏压热丝化学气相沉积 (HFCVD) 法, 以固体硼酸三甲酯 (TMB) 作硼源, 硼碳原子比分别为 500 ppm (样品名称为 NLB) 与 5000 ppm (样品名称为 NHB), 在高电阻单晶硅片 (111) 上制备 BDND 膜. 对制得的 BDND 膜进行不同温度真空退火处理, 退火温度分别为 $650, 800, 900, 1000$ 和 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间为 0.5 h. 用 SPC-350 磁溅射仪制备 Ti (500 nm)/Au(300 nm) 接触电极, 并在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空退火 20 min. 采用 Accent HL5500 霍尔系统在室温下通过范德堡法测量 BDND 薄膜的电学性能; 采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察薄膜的微结构; 采用场发射扫描电镜 (FESEM) 观察薄膜的表面形貌; 采用波长为 514.5 nm 的可见光 (Labor Raman HR-800) Raman 光谱和波长为 244 nm 的紫外 Raman 光谱 (Lab RAM HRUV80C) 研究薄膜的微结构.

3 结果与讨论

图 1(a), (b) 为未退火的 NLB 与 NHB 薄膜的 FESEM 图. 可以看出, NLB 样品的纳米金刚石晶粒生长良好, 结构致密, 颗粒形貌均匀, 尺寸在纳米级数量范围. 随着硼掺杂浓度从 500 ppm 提高到 5000 ppm, 薄膜中颗粒尺寸明显变大, 颗粒边界趋于清晰.

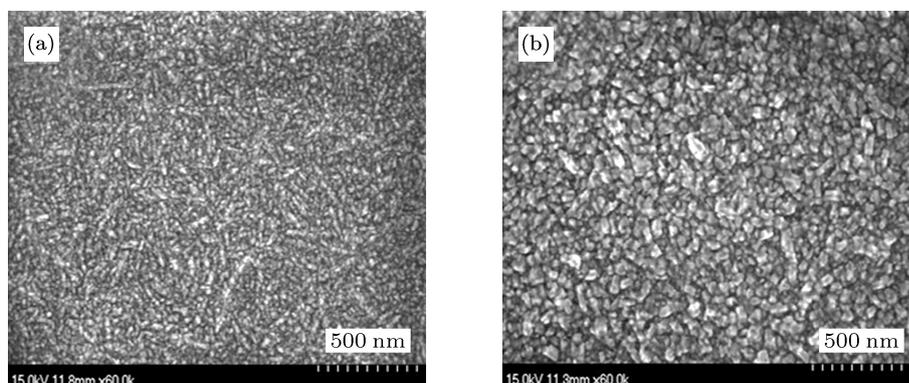


图 1 (a) 低硼 (NLB) 和 (b) 高硼 (NHB) 未退火 BDND 薄膜的场发射扫描电镜照片

表 1 列出了各样品的霍尔效应测试数据, 可以看出所有样品都呈现良好的 p 型电导. 掺杂浓度为 500 ppm 的 NLB 样品的霍尔迁移率为 28.1—62.9 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 大于已经报道的 BDND 薄膜的载流子迁移率范围 (0.13-002.11 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[12]; NLB 样品的载流子浓度的数量级在 10^{14} — 10^{15}cm^{-2} 范围. 掺杂浓度为 5000 ppm 的 NHB 样品的霍尔迁移率在 1.77—39.3 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围, 比 NLB 样品的霍尔迁移率低; 但是其载流子浓度的数量级在 10^{15} — 10^{17}cm^{-2} 范围, 远大于 NLB 样品, 因此 NHB 样品的面电阻率 (14.72—30.96 Ω/cm^2) 比 NLB 样品的面电阻率 (132.2—257.0 Ω/cm^2) 低一个数量级. 由此可见, 适当提高硼掺杂浓度, 会提高纳米金刚石薄膜中的载流子浓度, 有效地降低薄膜的面电阻率, 但是其 Hall 迁移率较低. 与文献 [12] 中增加硼掺杂浓度导致载流子浓度提高和霍尔迁移率降低的研究结果一致. 文献 [12] 中采用 Pearson-Bardeen 模型, 发现增大硼掺杂浓度后, 受主 (acceptors) 间平均距离的减少会降低激活能, 导致载流子浓度增加^[22].

观察表 1 中 BDND 薄膜的面电阻率、霍尔迁移率、载流子浓度与退火温度之间的关系. 可以看出, NLB 样品在 650—900 °C 退火时, 随退火温度升高, 薄膜的面电阻率有逐渐升高的趋势; 900 °C 退火后, 面电阻率达到最大值 275 Ω/cm^2 ; 1000 °C 退火后, 其载流子浓度达到 $8.853 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 霍尔迁移率达到 53.3 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 因此薄膜的面电阻率减小为所有样品中的最小值 132.2 Ω/cm^2 , 远低于未退火样品的面电阻率 223.5 Ω/cm^2 ; 当退火温度进一步升高为 1150 °C 后, 薄膜中载流子浓度降低, 因此薄膜的面电阻率有所升高. NHB 样品的面电阻率随着退火温度的升高而逐渐下降. 在 1000 °C 退火时, 薄膜的霍尔迁移率达到 39.3 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而载流子浓度较低为 $6.946 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, 其面电阻率为 22.88 Ω/cm^2 , 电学性能较好. 在 1150 °C 退火后, 薄膜的载流子浓度较高为 $2.397 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$, 但其霍尔迁移率较低为 1.77 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 因此其面电阻率降低为 14.72 Ω/cm^2 ; 以上结果表明, 较高温度的退火有利于提高 NLB 和 NHB 薄膜的电学性能.

表 1 不同样品的 Hall 效应测试结果

样品名称	面电阻率/(Ω/cm^2)	Hall 系数/(m^2/c)	Hall 迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	载流子浓度 n/cm^{-2}	
NLB	未退火	223.5	—	—	—
	650	220.0	0.617	28.1	1.011×10^{15}
	800	261.5	1.65	62.9	3.794×10^{14}
	900	275.0	—	—	—
	1000	132.2	0.705	53.3	8.853×10^{14}
	1150	223.5	1.35	60.5	4.620×10^{14}
NHB	未退火	—	—	—	—
	650	30.96	0.0610	19.7	1.204×10^{16}
	800	28.75	0.0161	5.60	1.204×10^{16}
	900	24.21	0.0134	5.54	4.654×10^{16}
	1000	22.88	0.0899	39.3	6.946×10^{15}
	1150	14.72	0.0026	1.77	2.397×10^{17}

为了理解不同掺硼浓度和不同退火温度样品的电学性能不同的内在原因, 我们研究了各样品的微结构. 图 2 是 NLB 和 NHB 样品的未退火与 1000 °C 退火样品的 HRTEM 照片. 从图 2(a) 中可清晰的看见 NLB 未退火样品中纳米晶粒镶嵌在灰白色基底中, 晶粒尺寸大约为 15 nm, 晶粒中的晶格条纹清晰, 测其晶面间距为 0.210 nm, 可推知其晶格常数为 0.3637 nm, 较标准晶格常数 0.3567 nm

增大了 1.96%. 掠入射角 X 射线衍射表明, 薄膜中的晶粒为金刚石相, 基底为非晶碳相^[20]. 1000 °C 退火后 (图 2(b)), 晶粒尺寸约为 8 nm, 较退火前明显减小, 且晶粒数量增多, 晶粒聚集程度提高, 晶界变窄, 预示部分非晶碳晶界转变为金刚石相. 测量 1000 °C 退火样品部分金刚石晶粒的晶面间距分别为 0.207 nm 和 0.204 nm, 可推知其晶格常数分别为 0.3585 nm 和 0.3533 nm, 较标准晶格常数

0.3567 nm 分别增大了 0.50% 和减小了 0.95%; 可知 1000 °C 退火后样品的晶格畸变较未退火样品的小. 由此可知, 1000 °C 退火一定程度地恢复了 NLB 薄膜中纳米金刚石晶粒的晶格完整性, 减小了由掺杂引起的薄膜应力. 此时 NLB 样品的电学性能较好, 可知较多金刚石晶粒和更完整的晶格有利于提高其电学性能.

图 2(c) 为未退火 NHB 薄膜样品的 HRTEM 照片, 可以看出金刚石晶粒较 NLB 样品小, 非晶碳晶界的宽度较大, 说明薄膜中金刚石相的含量较 NLB 样品少. NHB 薄膜经 1000 °C 退火后 (图 2(d)), 晶粒尺寸减小, 晶粒数目增多, 说明高温退火使得部分非晶碳转变为金刚石相. NHB 样品此时具有较好

的电学性能, 可能源于较高的掺硼浓度导致晶粒中含有较高的提供电导的硼杂质. 测量未退火 NHB 样品部分金刚石晶粒的晶面间距分别为 0.245 nm, 0.218 nm, 0.305 nm. 对比金刚石晶面的标准晶面间距, 可知高的硼掺杂浓度使薄膜中的金刚石晶粒产生了较大的晶格畸变, 样品中的残余应力远高于 NLB 样品. 1000 °C 退火后部分金刚石晶粒的晶面间距分别为 0.213 nm, 0.219 nm 和 0.210 nm, 与金刚石 (111) 面的标准晶面间距 0.206 nm 比较接近, 说明 1000 °C 退火去除了部分由高的硼掺杂浓度引起的薄膜应力, 有利于恢复薄膜中纳米金刚石晶粒的晶格完整性.

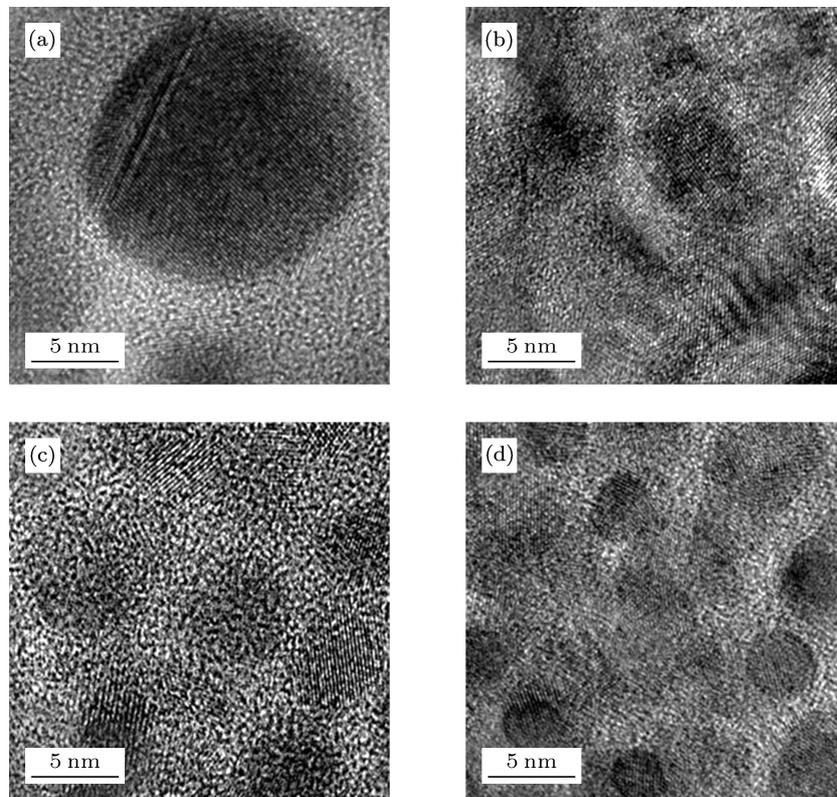


图 2 (a) 未退火和 (b) 1000 °C 退火 NLB 样品, (c) 未退火和 (d) 1000 °C 退火 NHB 样品的高分辨透射电镜图 (HRTEM)

为了进一步分析退火温度对 BDND 薄膜金刚石相含量的影响及其与薄膜电学性能的关系, 我们测试了未退火和 1000 °C 退火的 NLB 和 NHB 样品的紫外 Raman 光谱, 如图 3 所示. 采用 Origin-Pro8.1 软件对谱图进行 Gaussian 拟合得到 1321—1336 cm^{-1} 金刚石峰、1571—1579 cm^{-1} 和 1430—1480 cm^{-1} 范围的峰位, 其中 1571—1579 cm^{-1} 范围的峰为 G 峰, 是石墨 sp^2 结构的特征峰^[23,24]. 可

以看出 1000 °C 退火的 NLB 样品的金刚石峰强度远大于未退火样品的金刚石峰强度, 说明 1000 °C 退火使薄膜中的金刚石相含量较未退火样品有较大提高. 计算紫外 Raman 光谱中金刚石峰面积与所有峰面积和的比值 $I_{\text{Dia}}/I_{\text{sum}}$ ^[25], 可推知薄膜中的金刚石相含量. 计算表明, 1000 °C 退火样品的 $I_{\text{Dia}}/I_{\text{sum}}$ 值为 6.80%, 未退火样品的 $I_{\text{Dia}}/I_{\text{sum}}$ 值为 3.14%, 说明 1000 °C 退火使薄膜中的金刚石相含

量增大,与高分辨透射电镜得到的结果一致;此时薄膜的 Hall 迁移率提高,面电阻率降低,说明金刚石相含量的增大有助于提高薄膜的电学性能.同时 NLB 样品在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后,金刚石峰的半高宽由未退火的 25.56 cm^{-1} 减小为 24.58 cm^{-1} ,说明退火有助于恢复薄膜中纳米金刚石晶粒的晶格完整性;金刚石峰位由未退火的 1336 cm^{-1} 变为 1333 cm^{-1} 附近,更接近于金刚石 1332 cm^{-1} 的特征值,说明薄膜中应力减小,金刚石晶形更趋完整,与 HRTEM 分析结果一致.这些微结构演变有助于提高薄膜的电学性能.

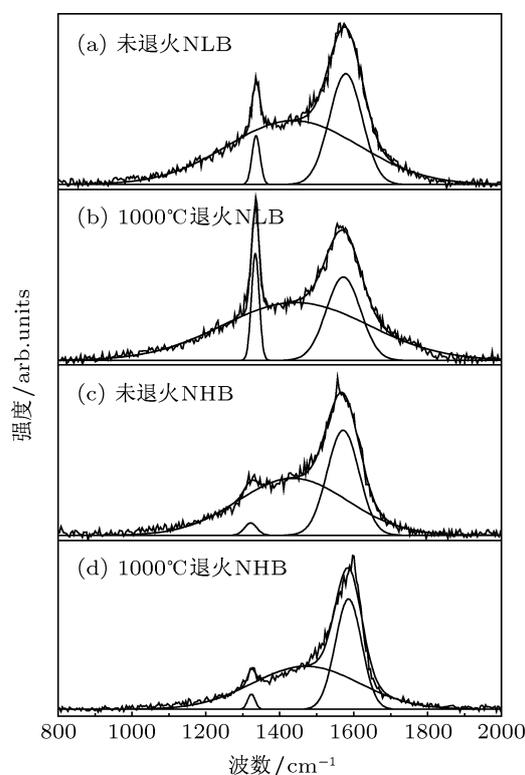


图3 (a) NLB 和 (b) NHB 样品在未退火与 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后的紫外 Raman 光谱

对于 NHB 样品, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的金刚石峰强度较未退火的金刚石峰强度相差不多,计算 $I_{\text{Dia}}/I_{\text{sum}}$ 值约为 1.50%,远低于 NLB 样品.未退火样品的金刚石峰 (1321 cm^{-1}) 与 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的金刚石峰 (1322 cm^{-1}) 偏离 1332 cm^{-1} 严重,说明高的硼掺杂浓度引起薄膜中产生较大的张应力;HRTEM 测试显示,未退火 NHB 样品的晶面间距远大于金刚石 (111) 面的标准晶面间距 0.206 nm ,晶格畸变相当大,由此可以产生较大的张应力.经 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后,金刚石半高宽由未退火时的 39.40 cm^{-1} 减小为 23.97 cm^{-1} ,G 峰半高宽由 101.69 cm^{-1} 变为

83.83 cm^{-1} ,说明退火使金刚石晶格更完整,并使非晶石墨的有序程度提高,此时薄膜的电学性能较未退火样品明显提高.HRTEM 测试显示 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品中金刚石晶粒的晶面间距较未退火样品明显下降,但依旧大于金刚石 (111) 面的标准晶面间距 0.206 nm ,也较 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的 NLB 样品的晶面间距大,说明 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火只是部分恢复了 NHB 薄膜中纳米金刚石晶粒的晶格完整性.说明金刚石晶粒中硼杂质浓度较高会破坏金刚石晶粒的完整性,致使晶格膨胀^[12],导致紫外拉曼谱中金刚石峰的强度远较 NLB 样品的低.

纳米金刚石薄膜中含有较多的 sp^2 碳,可见光 Raman 光谱对 sp^2 碳的灵敏度较紫外 Raman 光谱高,因此我们测试了样品的可见光 Raman 光谱,以分析其对薄膜电学性能的影响.图 4 为采用 OriginPro8.1 软件对各样品的 Raman 光谱图进行的 Gaussian 拟合曲线.从图 4(a) 中可以看出,未退火的 BDND 膜分别在 $1140, 1218, 1351, 1464$ 和 1557 cm^{-1} 处有 5 个峰.其中 1557 cm^{-1} 处为 G 峰, 1351 cm^{-1} 处为 D 峰,是石墨晶体颗粒减小而出现的无序态或缺陷态 sp^2 键的特征峰^[23,24].Ferrari 和 Robertson 把 1140 和 1464 cm^{-1} 处的两个峰归结于晶界上反式聚乙炔 (trans-polyacetylene, TPA) 的 C-C sp^2 振动,这种振动与薄膜中氢的存在有关联^[26,27].文献 [28] 在未掺杂的纳米金刚石薄膜中,发现随着 1200 cm^{-1} 峰强度的增大,TPA 强度下降,该文献把 1200 cm^{-1} 的峰看成是 TPA 的一部分.在这里我们没有观察到 1332 cm^{-1} 的金刚石峰,这是因为可见光 Raman 光谱对于 sp^2 相的敏感程度要比 sp^3 相的敏感程度高大约 50—233 倍^[29];纳米金刚石薄膜中含有较多的非晶碳相,将 1332 cm^{-1} 处金刚石的特征掩盖,因此谱图中 1332 cm^{-1} 处金刚石特征峰不明显.

NLB 样品在 650 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后,其 Raman 谱图与未退火薄膜的相似,分别在 $1145, 1205, 1347, 1466$ 和 1561 cm^{-1} 处观察到 5 个峰,TPA 中的 1145 和 1466 cm^{-1} 这两个峰仍然存在,但 TPA 强度较未退火的弱,可能是由于 650 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后,薄膜中的 H 发生了扩散,使反式聚乙炔数量减少. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后,虽然能在 $1146, 1206, 1342, 1472$ 和 1570 cm^{-1} 处观察到 5 个峰,但 TPA 中的 1146 cm^{-1} 相比于前几个样品的 1140 cm^{-1} 峰位偏离比较大,且峰强度明显下降;同时 1206 cm^{-1} 峰的强度也明显下降.TPA 的另外一支 1472 cm^{-1} 的峰位偏离不

大,但峰的积分面积明显增大,说明 TPA 的成分有较大变化. 1000 °C 退火后,可在 Raman 谱图中观察到 1211, 1332, 1341, 1449 和 1549 cm^{-1} 5 个峰, TPA 中的 1140 cm^{-1} 峰位消失,说明晶界上的反式聚乙炔含量大量减少,薄膜中的氢解吸附,这与文献中掺氮的纳米金刚石薄膜高温退火后由于氢释放导致 TPA 强度下降的结果相似^[28],即 TPA 在高温条件下不稳定,退火会使其分解^[30],并使纳米金刚石表面重构石墨化^[31]. 值得注意的是谱图中出现了较明显的 1332 cm^{-1} 的金刚石峰,说明薄膜中金刚石相含量增大,与透射电镜中观察到的结果一致. 以上结果表明,随退火温度的升高,TPA 逐渐被破坏,含量逐渐降低. 结合 HRTEM 的实验结果,可

知 1000 °C 退火后薄膜中纳米金刚石相含量增加,即反式聚乙炔的大量减少有利于纳米金刚石相的增多^[17],这为晶界上 B 扩散到晶粒中提供了更大的概率,使得晶粒中 B 浓度提高,有利于提高薄膜的电导率,因此 1000 °C 退火薄膜的面电导率较高. 当退火温度升高到 1150 °C 时,此时的谱峰位置与 1000 °C 退火样品的峰位近似,只是金刚石峰强度比 1000 °C 退火样品小,且金刚石峰位 1329 cm^{-1} 相比于 1000 °C 退火的 1332 cm^{-1} 有较大偏移,说明薄膜中出现了拉应力,也预示薄膜中金刚石晶格的完整程度降低,致使其面电导率比 1000 °C 退火的样品低.

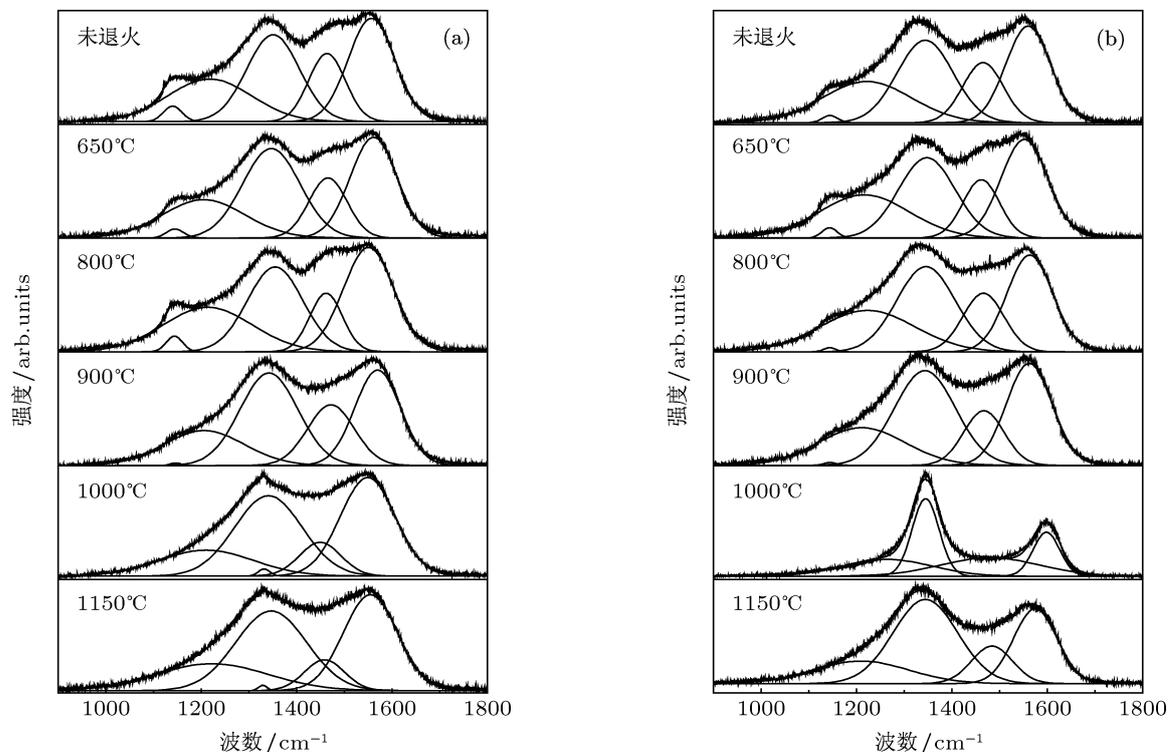


图 4 未退火与不同温度退火的 (a)NLB 和 (b)NHB 样品的可见光 Raman 光谱

从图 4(b) 的 NHB 样品的 Raman 光谱中可以看出,未退火的 BDND 膜分别在 1144, 1222, 1344, 1466 和 1560 cm^{-1} 处有 5 个峰,与 NLB 薄膜没有明显的区别. 在 650 和 800 °C 退火后, NHB 样品的 Raman 谱图也与未退火薄膜的相似,但 TPA 中 1144 cm^{-1} 峰形的强度持续降低. 900 °C 退火后,与 NLB 样品的规律类似, TPA 中的 1145 cm^{-1} 的峰强度明显下降; 1000 °C 退火后, NHB 样品的 Raman 峰形较 NLB 样品出现显著的变化,仅在 Raman 谱

图中观察到 1266, 1345, 1480 和 1598 cm^{-1} 4 个峰,且谱图中不能拟合得到 1332 cm^{-1} 的金刚石峰,这可能是由于较多的硼杂质进入金刚石晶粒,破坏了薄膜中金刚石晶粒的完整性,故而在可见光 Raman 谱图中观察不到金刚石峰. 值得注意的是,此时 D 峰 1345 cm^{-1} 与 G 峰 1598 cm^{-1} 的半峰宽明显减小为大约 66 cm^{-1} ,而其他退火温度的样品的 D 峰和 G 峰的半峰宽均约为 100 到 150 cm^{-1} ,说明 1000 °C 的真空退火使薄膜中非晶碳的有序度增

加;同时,此薄膜中 TPA 的 1140 cm^{-1} 峰位也消失,说明晶界上的反式聚乙炔大量减少.当温度升高到 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在 $1210, 1345, 1485$ 和 1575 cm^{-1} 处观察到 4 个峰,其谱峰位置与 NLB 样品 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后的峰位相似,但是 D 峰和 G 峰的半峰宽增大,说明薄膜中非晶碳的有序度较 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品中的低.

图 5(a) 为 NLB, NHB 样品的 G 峰位置、G 峰半峰宽 FWHM 与退火温度之间的关系.可见 NLB, NHB 样品的 G 峰峰位与半峰宽在退火温度区间,当 G 峰峰位值较大时,半峰宽较小;当 G 峰峰位值较小时,半峰宽较大. NLB 样品在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火时, G 峰峰位值最低,半峰宽达到最大值,说明石墨无序化程度最大,此时电学性能最好. $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火以后, G 峰又向右偏移峰形变尖,说明石墨团簇变得有序化了,石墨化程度加剧.对于 NHB 样品, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火时 G 峰峰位急剧增大,半峰宽减小,说明此时石墨的有序化程度增加;从整体看,随退火温度升高, G 峰有向高波数偏移的趋势,说明石墨有序化程度增加.比较 NLB 与 NHB 样品的 G 峰峰位,可以发现在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, NHB 样品的 G 峰峰位在 $1575\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围,远大于 NLB 样品 $1549\text{—}1554\text{ cm}^{-1}$,并且 NHB 样品的 G 峰半峰宽也小于 NLB 样品,说明 NHB 样品中的非晶石墨更为有序.

图 5(b) 为 NLB, NHB 样品的 D 峰面积 (I_D) 和 G 峰面积 (I_G) 的比值 I_D/I_G , I_{1140} 峰面积与所有峰面积和 (I_{sum}) 的比值 I_{1140}/I_{sum} 与退火温度之间的关系.在整个退火温度区间, NLB 与 NHB 样品的 I_D/I_G 值有逐渐增大的趋势,表明 sp^2 相团簇的数量随着退火温度的升高有逐渐增多或者尺寸变大的趋势.由于非晶相中存在跳跃电导, sp^2 相团簇化程度加强后,电子在团簇间的平均跳跃距离减小,有利于降低电阻率^[29,32].从图中可以看出, NLB 样品在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值较未退火样品有所增大,各峰强度及峰形与未退火样品相似;此时面电阻率为 $220.0\text{ }\Omega/\text{cm}^2$,较未退火时 $223.5\text{ }\Omega/\text{cm}^2$ 变化不大. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值较 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火有明显的下降,石墨无序化程度较大,此时薄膜的载流子迁移率增大为 $62.9\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,较 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品明显提高,但其载流子浓度为 $3.79\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$,较 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品 $1.01\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 明显降低,因此其面电阻率增大为 $261.5\text{ }\Omega/\text{cm}^2$. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值较 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火明显增大,但是此时薄膜的面电阻率

为 $275.0\text{ }\Omega/\text{cm}^2$,较 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品增大; $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值较 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的 I_D/I_G 值下降,石墨无序化程度最大, 1140 cm^{-1} 峰位消失并且拟合出明显的金刚石 1332 cm^{-1} 峰; HRTEM 测试结果表明 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后,部分非晶碳转化为金刚石相;此时薄膜的载流子迁移率为 $53.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,与 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的相差不大;但是其载流子浓度为 $8.85\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$,较 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品升高,因此其面电阻率降低为 $132.2\text{ }\Omega/\text{cm}^2$. $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值又略微升高,石墨有序化程度降低;此时薄膜的载流子浓度为 $4.62\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$,较 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品 ($8.85\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$) 低, Hall 迁移率为 $60.5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,较 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品 ($53.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 有些升高,因此其面电阻率为 $223.5\text{ }\Omega/\text{cm}^2$,较 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品高.由此可见石墨相的有序化程度、 I_D/I_G 值与薄膜的电学性能变化没有明显的线性关系,而金刚石相含量的变化对薄膜电学性能的变化有较大影响.

从图 5(b) 中还可以看出, NHB 样品在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值较未退火有所下降,各峰强度及峰形与未退火样品相似,但低于 NLB 样品的 I_D/I_G 值;此时面电阻率为 $30.96\text{ }\Omega/\text{cm}^2$,明显低于 NLB 样品的面电阻率 $220.0\text{ }\Omega/\text{cm}^2$. $800\text{—}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值较 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品有较明显的渐增趋势,石墨逐渐向高波数偏移,峰形变尖,石墨团簇有序化程度较大,且 1140 cm^{-1} 峰位逐渐消失,此时薄膜的载流子浓度在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火时达到较小值为 $6.946\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$,较 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 ($1.024\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$) 明显下降,但依旧高于 NLB 样品的载流子浓度,载流子迁移率达到较大值为 $39.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,较 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 ($19.7\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 明显提高,面电阻率为 $22.88\text{ }\Omega/\text{cm}^2$; HRTEM 测试结果表明经 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后,纳米金刚石晶粒尺寸减小,晶粒数目增多,发生了非晶碳转变为金刚石的相变,因此薄膜中晶界含量减少,载流子浓度下降;但 $650\text{—}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值逐渐增大, sp^2 相团簇化程度加强后,电子在团簇间的平均跳跃距离减小,有利于降低面电阻率. $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, I_D/I_G 值又略微下降,石墨无序化程度增加,此时薄膜的载流子迁移率下降到较低值 $1.77\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,但此时载流子浓度 ($2.397\times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$) 远大于 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品 ($6.946\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$);面电阻率为较低值 $14.72\text{ }\Omega/\text{cm}^2$,远低于 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火时的面电阻率 $22.88\text{ }\Omega/\text{cm}^2$.

对照 NLB 与 NHB 薄膜样品的 I_D/I_G 值与 G 峰峰位和 FWHM 值随退火温度的关系, 可知当 G 峰半峰宽较小时, I_D/I_G 值较大; 当 G 峰半峰宽较大时, I_D/I_G 值较小; 说明 NLB 与 NHB 薄膜中非晶石墨的有序化程度较大时, sp^2 碳团簇的数量也较大. 比较 NHB 和 NLB 的 Raman 谱数据和电学性能测试数据, 可知 I_D/I_G 值大, 伴随 G 峰峰位右移和半峰宽降低, 有利于降低薄膜的电阻率. 但由于 NHB 样品中较多的 sp^2 碳团簇的数量与杂质缺陷会俘获电子跃迁 [12], NHB 样品的 Hall 迁移率 ($1.77\text{--}39.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 低于 NLB 样品 ($28.1\text{--}62.9\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

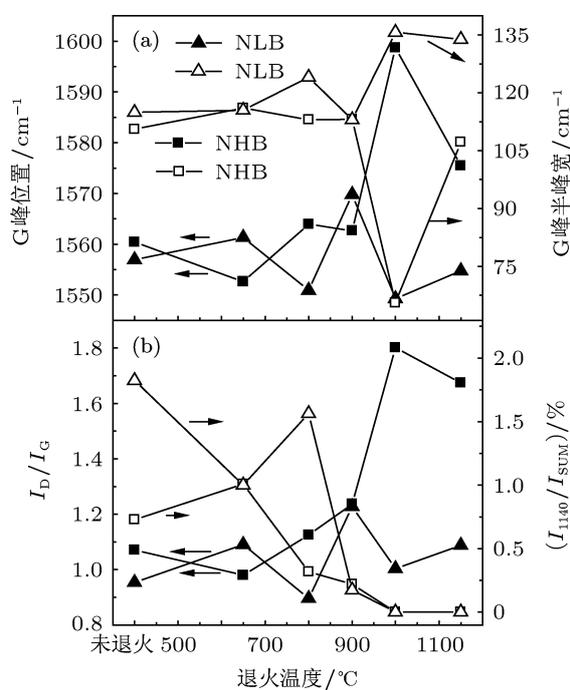


图5 NLB (▲)、NHB (■□) 样品 (a) G 峰位置和半峰宽; (b) I_D/I_G 和 $I_{1140}/I_{sum}\%$ 与退火温度的关系

图 5(b) 为 I_{1140}/I_{sum} 与退火温度之间的关系, 可见随着退火温度的升高, 1140 cm^{-1} 峰位逐渐消失、峰强度逐渐下降, 说明高温退火使 TPA 不稳定, 发生分解, TPA 逐渐被破坏. 且在薄膜电学性能较好的 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 NLB 样品和 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 NHB 样品中, TPA 的 1140 cm^{-1} 峰的含量达到最低值, 说明 TPA 含量的大量减少有利于提高其电学性能.

以上分析了不同掺硼浓度的 BDND 薄膜在不

同温度退火处理后, 薄膜微结构与电学性能之间的关系, 可知金刚石相含量增加及 TPA 含量的大量减少会显著提高薄膜的电学性能. 从 HRTEM 的结果可知, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 NLB 样品中, 形成了更多的纳米金刚石晶粒, 会使更多的 B 扩散进入到纳米金刚石晶粒中, 晶粒中 B 浓度提高, 有利于提高纳米金刚石晶粒的导电性. 纳米金刚石中晶粒与晶界同时参与导电, 有利于提高薄膜电学性能; NHB 样品由于较高的 sp^2 碳和较有序的 sp^2 碳可显著降低薄膜的电阻率. 同时高的硼掺杂浓度显著提高薄膜载流子浓度, 但薄膜的霍尔迁移率低. 通过适宜温度的退火过程可恢复纳米金刚石晶粒中的缺陷, 从而提高薄膜电学性能. 以上研究对制备高质量的 p 型纳米金刚石薄膜有重要科学价值和实际意义.

4 结论

本文系统研究了退火温度对 BDND 薄膜微结构和电学性能的影响. Hall 效应测试结果表明 B 浓度为 5000 ppm 的样品 (NHB) 的电阻率较 B 浓度为 500 ppm 的样品 (NLB) 的低, 载流子浓度升高, Hall 迁移率下降. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, NLB 样品的迁移率可达到 $53.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. NHB 样品在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 迁移率为 $39.3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 高分辨透射电镜、紫外和可见光拉曼光谱测试结果表明, NLB 样品的金刚石相含量较 NHB 样品高, 高的硼掺杂浓度使薄膜中的金刚石晶粒产生较大的晶格畸变. 经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, NLB 和 NHB 薄膜中纳米金刚石相含量较未退火时增大, 说明薄膜中部分非晶碳转变为金刚石相, 为晶界上 B 扩散到纳米金刚石晶粒中提供了机会, 使得晶粒中 B 浓度提高, 增强了纳米金刚石中晶粒与晶界的导电能力, 提高薄膜电学性能. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火能够恢复纳米金刚石晶粒的晶格完整性, 减小由掺杂引起的内应力, 从而提高薄膜的电学性能. 可见光 Raman 光谱测试结果表明, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, Raman 谱图中 TPA 的 1140 cm^{-1} 峰消失, 此时薄膜电学性能较好, 说明 TPA 减少有利于提高薄膜的电学性能. 退火后金刚石相含量的增大、金刚石晶粒的完整性提高及 TPA 含量的大量减少有利于提高薄膜的电学性能.

- [1] Gracio J J, Fan Q H, Madaleno J C 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 374017
- [2] Achatz P, Garrido J A, Stutzmann M, Williams O A, Gruen D M, Kromka A, Steinmüller D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101908
- [3] Qiu D J, Shi C R, Wu H Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 (in Chinese) [邱东江, 石成儒, 吴惠桢 2002 物理学报 **51** 1870]
- [4] Gruen D M 1999 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** 211
- [5] Fischer A E, Swain G M 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** 369
- [6] Li S S, Ma H A, Li X L, Su T C, Huang G F, Li Y, Jia X P 2011 *Chin. Phys. B* **20** 028103
- [7] Fujishima A, Rao T N, Popa E, Sarada B V, Yagi I, Tryk D A 1999 *J. Electroanal. Chem.* **473** 179
- [8] Sarada B V, Rao T N, Tryk D A, Fujishima A 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 1469
- [9] Decléments R, Swain G M 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 856
- [10] Williams O A, Nesladek M, Daenen M, Michaelson S, Hoffman A, Osawa E, Haenen K, Jackman R B 2008 *Diam. Rel. Mater.* **17** 1080
- [11] Butler J E, Surnant A V 2008 *Chem. Vap. Deposition* **14** 145
- [12] Gajewski W, Achatz P, Williams O A, Haenen K, Bustarret E, Stutzmann M, Garrido J A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 045206
- [13] Nesladek M, Mares J J, Tromson D, Mer C, Bergonzo P, Hubik P, Kristofik J 2006 *Sci. Tech. Adv. Mater.* **7** S41
- [14] Nesládek M, Tromson D, Mer C, Bergonzo P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232111
- [15] Souza F A, Azevedo A F, Giles C, Saito E, Baldan M R, Ferreira N G 2012 *Chem. Vap. Deposition* **18** 159
- [16] Williams O A, Nesládek M 2006 *Phys. Stat. Sol. (a)* **13** 3375
- [17] May P W, Ludlow W J, Hannaway M 2008 *Diam. Rel. Mater.* **17** 105
- [18] Show Y, Witek M A, Sonthalia P 2003 *Chem. Mater.* **15** 879
- [19] Li H, Sheldon B W, Kothari A, Ban Z, Walden B L 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 094309
- [20] Pan J P, Hu X J, Lu L P, Yin C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7410 (in Chinese) [潘金平, 胡晓君, 陆利平, 印迟 2010 物理学报 **59** 7410]
- [21] Hu H, Hu X J, Bai B W, Chen X H, 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 148101 (in Chinese) [胡衡, 胡晓君, 白博文, 陈小虎 2012 物理学报 **61** 148101]
- [22] Pearson G L, Bardeen J 1949 *Phys. Rev.* **75** 865
- [23] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- [24] Rodil S E, Muhl S, Maca S, Ferrari A C 2003 *Thin Solid Films* **433** 119
- [25] Hu X J, Ye J S, Liu H J, Shen Y G, Chen X H, Hu H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053524
- [26] Wang S H, Swope V M, Butler J E 2009 *Diam. Rel. Mater.* **18** 669
- [27] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405
- [28] Teii K, Ikeda T 2007 *Diam. Rel. Mater.* **16** 753
- [29] Chhowalla M, Ferrari A C, Robertson J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1419
- [30] Pfeiffer R, Kuzmany H, Knoll P, Bokova S, Salk N, Günther B 2003 *Diam. Relat. Mater.* **12** 268
- [31] Michaelson S, Hoffman A 2006 *Diam. Rel. Mater.* **15** 486
- [32] Ferrari A C, Kleinsorge B, Morrison N A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **85** 7191

Effects of annealing temperature on the microstructure and p-type conduction of B-doped nanocrystalline diamond films*

Gu Shan-Shan Hu Xiao-Jun[†] Huang Kai

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(Received 18 December 2012; revised manuscript received 7 January 2013)

Abstract

Annealing of different temperatures was performed on boron-doped nanocrystalline diamond (BDND) films synthesized by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). Effects of annealing temperature on the microstructural and electrical properties of BDND films were systematically investigated. The Hall-effect results show that smaller resistivity and Hall mobility values as well as higher carrier concentration exist in the 5000 ppm boron-doped nanocrystalline diamond film (NHB) as compared with those in 500 ppm boron-doped nanocrystalline diamond film (NLB). After 1000 °C annealing, the Hall mobility of NLB and NHB samples were 53.3 and 39.3 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively, indicating that annealing increases the Hall mobility and decreases the resistivity of the films. HRTEM, UV, and visible Raman spectroscopic results show that the content of diamond phase in NLB samples is larger than that in NHB samples because higher B-doping concentration results in a greater lattice distortion. After 1000 °C annealing, the amount of nano-diamond phase of NLB and NHB samples both increase, indicating that a part of the amorphous carbon transforms into the diamond phase. This provides an opportunity for boron atoms located at the grain boundaries to diffuse into the nano-diamond grains, which increases the concentration of boron in the nano-diamond grains and improves the conductivity of nanocrystalline diamond grains. It is observed that 1000 °C annealing treatment is beneficial for lattice perfection of BDND films and reduction of internal stress caused by doping, so that the electrical properties of BDND films are improved. Visible Raman spectra show that the trans-polyacetylene (TPA) peak (1140 cm^{-1}) disappears after 1000 °C annealing, which improves the electrical properties of BDND films. It is suggested that the larger the diamond phase content, the better the lattice perfection and the less the TPA amount in the annealed BDND samples that prefer to improve the electrical properties of BDND films.

Keywords: boron-doped nanocrystalline diamond films, annealing, microstructural properties, electrical properties

PACS: 81.05.uj, 61.46.Df, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.62.118101

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

[†] Corresponding author. E-mail: huxj@zjut.edu.cn