

硼掺杂对直流热阴极 CVD 金刚石薄膜生长特性的影响

吕江维¹, 冯玉杰¹, 彭鸿雁², 陈玉强²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 牡丹江师范学院 物理系, 牡丹江 157012)

摘要: 采用直流热阴极 CVD 法以 $B(OCH_3)_3$ 为掺杂剂制备了硼掺杂金刚石薄膜, 利用等离子体发射光谱、SEM、Raman 和 XRD 研究了硼掺杂对金刚石薄膜生长特性的影响, 通过与未掺杂金刚石薄膜的对比发现: 在直流热阴极 CVD 系统中, 低浓度硼掺杂条件下能够长时间维持稳定的辉光放电。掺杂后辉光等离子体活性基团 (H_α 、 H_β 、 C_2 、CH) 的种类没有改变, 但 C_2 基团的浓度升高, 而 CH 基团的浓度下降, 薄膜的生长速率提高到 $0.65 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。硼掺杂金刚石薄膜为多晶薄膜, 晶体生长良好, 取向以 (111) 晶面为主, 质量较未掺杂薄膜有所提高。硼原子以取代或填隙的方式掺杂进入金刚石晶格, 没有破坏金刚石晶体结构。

关键词: 金刚石; 直流热阴极; 化学气相沉积; 硼掺杂

中图分类号: TB43; TQ164

文献标识码: A

Influence of Boron Doping on Growth Characteristic of Diamond Films Prepared by Hot Cathode DC Chemical Vapor Deposition

LÜ Jiang-Wei¹, FENG Yu-Jie¹, PENG Hong-Yan², CHEN Yu-Qiang²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Department of Physics, Mudanjiang Teachers College, Mudanjiang 157012, China)

Abstract: Boron-doped diamond films were prepared by hot cathode DC chemical vapor deposition system with $B(OCH_3)_3$ as dopant. The influence of boron doping on growth characteristic of diamond films was investigated by plasma optical emission spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD). Comparing with the growth process for undoped diamond films, it is found that stable glow discharge can sustain for a long time at low boron doping concentration in hot cathode DC chemical vapor deposition system. The species of glow plasma radicals (H_α 、 H_β 、 C_2 、CH) do not change after boron doping, while the concentration of C_2 radical increases and the concentration of CH radical decreases. The growth rate of boron-doped diamond film increases to $0.65 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. The boron-doped diamond films possess well-faceted polycrystalline diamond with (111) dominant orientation, and the quality of boron-doped diamond films is improved in comparison with that of undoped diamond films. Boron atoms in the films are located at the substitutional site or interstitial site in diamond lattice, which do not destroy the diamond crystalline structure.

Key words: diamond; hot cathode DC; chemical vapor deposition (CVD); boron doping

金刚石薄膜是 21 世纪的新型功能材料, 具有优异的力学、热学、声学、光学和电学性能, 在众多的领域都有广阔的应用前景。目前, 采用化学气相沉积 (CVD) 的方法合成金刚石薄膜的技术日趋成熟, 已经

发展了十几种技术, 主要有热丝 CVD 法^[1]、微波 CVD 法^[2]、直流等离子体射流 CVD 法^[3]、火焰燃烧法^[4]、直流或射频增强 CVD 法^[5]、电子回旋微波 CVD 法^[6]、激光增强 CVD 法^[7]等。在众多化学气相沉积

技术中,直流热阴极 CVD 法^[8]是一种能够快速生长高质量金刚石薄膜的方法,由直流等离子体 CVD 法^[9,10]改进而来的,通过提高阴极温度调整适宜的工艺参数,使 CVD 系统在较高的阴极温度和大电流、高压的条件下,辉光放电也能够长时间稳定地维持,所以这种方法能够高效率分解反应气体,实现高质量金刚石薄膜快速稳定的生长^[11].

尽管直流热阴极 CVD 法制备金刚石薄膜已经开展了很多研究,但在直流热阴极 CVD 系统中对掺杂体系金刚石薄膜的生长特性的研究还并不完善. 由于该方法是利用阴极和阳极之间的高电场形成的辉光等离子体来分解反应气体,加入掺杂剂后,掺杂剂会与反应气体发生一系列复杂的化学反应,生成多种活性基团,改变原有的等离子体状态,对辉光放电的稳定性和生长薄膜的性质产生显著影响. 因此,如何控制薄膜的生长参数来维持稳定的放电状态同时获得具有良好性能的薄膜是利用直流热阴极 CVD 法制备掺杂金刚石薄膜的关键问题. 本工作采用直流热阴极 CVD 法制备硼掺杂金刚石薄膜,通过与未掺杂金刚石薄膜的对比来研究硼掺杂对金刚石薄膜生长特性的影响,探讨硼掺杂剂在金刚石薄膜生长过程中的作用.

1 实验

1.1 硼掺杂金刚石薄膜的制备

采用直流热阴极 CVD 系统制备硼掺杂金刚石薄膜,实验装置见文献[8]. 在 Ta 阴极和阳极(Cu 工作台)之间的直流高压电源,使反应室内的气体放电充分分解,形成辉光等离子体,调节直流电压和反应室的气压,使置于工作台上的基片在适宜的温度下生长金刚石薄膜. 反应气体为 CH₄ 和 H₂,掺杂剂为液体 B(OCH₃)₃. 将 H₂ 气路分成两个支路,一路与 CH₄ 均匀混合进入反应室,另一路通入含 B(OCH₃)₃ 的储液罐,通过缓慢鼓泡的方式,将含硼的蒸汽随 H₂ 带入反应室内. 通过调节进入 B(OCH₃)₃ 储液罐的 H₂ 流量来控制反应室中硼的浓度. 沉积金刚石薄膜前,先用金刚石研磨膏对 Si 基片表面进行均匀研磨,以提高金刚石的形核密度. 为了便于对比研究硼掺杂金刚石薄膜的生长特性,制备了未掺杂金刚石薄膜,两种薄膜的生长参数如表 1 所示.

表 1 金刚石薄膜的生长参数

Table 1 Growth parameters for diamond films

CH ₄ /sccm	H ₂ /sccm	B(OCH ₃) ₃ /sccm	Substrate tem- perature/℃	Pressure /kPa
4.0	200	0	1000	14.0-16.0
4.0	190	10	1000	14.0-16.0

1.2 辉光等离子体活性基团的检测和薄膜生长速率研究

在金刚石薄膜的生长过程中,利用 USB4000-UV-VIS 型光纤光谱仪(美国 Ocean Optics 公司)检测辉光等离子体发射光谱,研究硼掺杂后沉积系统辉光等离子体活性基团的变化对金刚石薄膜生长的影响.

根据基片沉积前后质量变化来比较两种薄膜的生长速率,以单位生长时间单位面积上基片的增重来表示薄膜的生长速率.

1.3 薄膜结构表征

采用 S-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司)观察所制备薄膜的表面形貌、晶粒尺寸、取向、结晶状态等. 采用 InVia Raman 光谱仪(英国 Renishaw 公司)分析所制备金刚石薄膜的结构、成分、纯度及是否含有其他形式的碳(如非晶碳和石墨相),激光光源为 Ar⁺ 激光器,波长为 514.5nm. 利用 D-max 2200 PC 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)分析所制备薄膜的主要成分和晶相,电压 40kV,电流 20mA,扫速 4°/min,步长 0.02°.

2 结果与讨论

2.1 硼掺杂对系统辉光放电稳定性的影响

气相中硼掺杂浓度对直流热阴极 CVD 系统辉光放电的稳定性有较大的影响. 高浓度硼掺杂时(B(OCH₃)₃ 流量 > 15sccm),系统很难维持稳定的辉光放电,沉积 1~2h 后就会频繁发生轻微类似火花放电的现象,严重时发生弧光放电后整个系统的辉光放电突然全部熄灭,阴极冷却后能够观察到由于局部强烈放电形成的“白斑”,这对阴极材料有破坏作用. 在较低浓度硼掺杂时(B(OCH₃)₃ 流量 < 15sccm),辉光等离子体的颜色由未掺杂时的青色逐渐发白,系统能够长时间保持稳定. 因此,控制 B(OCH₃)₃ 流量为 10sccm 来生长硼掺杂金刚石薄膜,并研究硼掺杂金刚石薄膜的生长特性.

2.2 硼掺杂对金刚石薄膜生长的影响

由于气相硼掺杂浓度对系统的辉光放电稳定性有较大影响,对金刚石薄膜沉积过程中所形成的辉光等离子体的活性基团进行检测. 图 1(a)和(b)分别是未掺杂和掺杂硼元素的辉光等离子体的发射光谱. 可以看出,掺硼后辉光等离子体的主要活性基团的种类并没有改变,两个谱图均出现了 H_α、H_β、C₂、CH 活性基团的特征谱线,H_α 的特征谱线强度最大,说明系统中大量存在原子氢,原子氢对石墨相和非晶碳强烈的刻蚀作用能够阻碍其在基片表面的沉积,使金刚石在基片表面的生长得以实现. 比较两个谱图不同活性基团特征线的强度能够发现,掺硼后,C₂ 特征线的强度有明显提高,而 CH 特征线的强度有所下降,H_β 特征线的强度基本没有变化. 掺杂剂 B(OCH₃)₃ 分

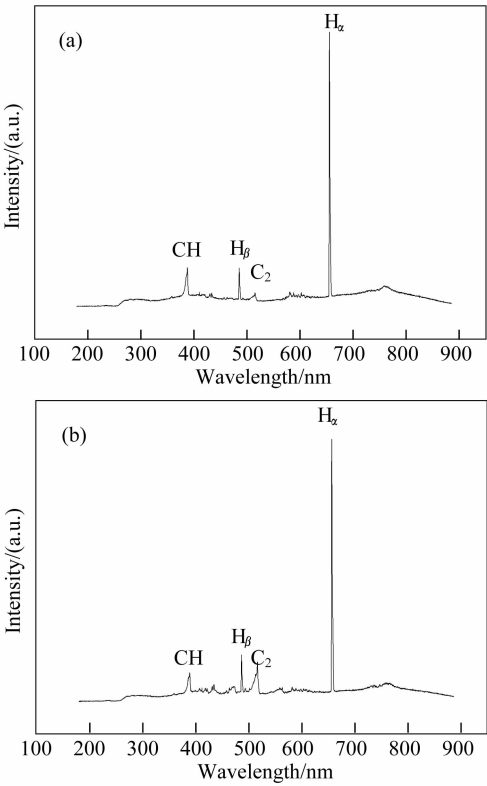


图 1 金刚石薄膜生长过程中的辉光等离子体发射光谱
Fig.1 Optical emission spectra of glow discharge plasma during diamond films deposition
(a) Undoped; (b) Boron-doped

子中含有 1 个硼原子、3 个甲基和 3 个氧原子, $B(OCH_3)_3$ 与原子氢等活性基团发生反应后会电离出甲基和氧离子. 当反应气体中不含有掺杂剂时, 气相中主要的活性基团是 CH 基团和原子氢; 加入掺杂剂 $B(OCH_3)_3$ 后则还会形成含氧基团, 尽管含氧基团的浓度较低, 没有形成明显的发射光谱, 但它的存在改变了等离子体反应的过程, 进而影响了气相中部分活性基团的浓度, 导致其中 C_2 基团的浓度有明显增加, 这必定会影响到金刚石晶体的生长和薄膜的质量.

对硼掺杂金刚石薄膜的生长速率进行研究, 按 (1) 式计算薄膜的生长速率, 结果如图 2 所示. 在未掺杂条件下, 金刚石薄膜的生长速率为 $0.61\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而进行硼掺杂后, 生长速率为 $0.65\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 说明气相中等离子体反应的变化会影响金刚石薄膜的生长快慢, 硼掺杂利于提高薄膜的生长速率, 可能是掺杂剂电离的少量甲基基团促进了金刚石晶体的生长.

薄膜生长速率 = $\frac{\text{沉积后薄膜质量} - \text{沉积前薄膜质量}}{\text{生长时间} \times \text{薄膜面积}}$ (1)

2.3 硼掺杂对金刚石薄膜晶体结构的影响

为了明确硼掺杂对金刚石薄膜晶体结构的影响, 对未掺杂和硼掺杂金刚石薄膜的表面形貌进行观察,

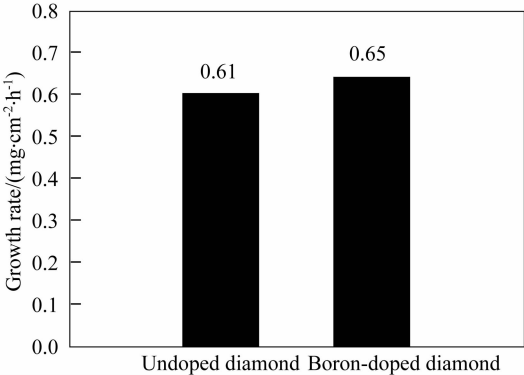


图 2 未掺杂和硼掺杂金刚石薄膜生长速率
Fig.2 Growth rates of undoped and boron-doped diamond films

从图 3(a) 可以看出, 未掺杂金刚石薄膜的晶粒表面有明显的生长螺纹, 晶粒间互相挤压生长, 每个晶粒的生长都不够完整, 某些晶粒的晶面被其他临近生长的晶粒所贯穿. 而图 3(b) 中, 硼掺杂金刚石薄膜是晶粒生长饱满完整的多晶金刚石薄膜, 晶粒棱角清晰, 表面较平整, 没有生长螺纹, 晶粒之间的边界明显, 晶粒取向以 (111) 晶面为主. 这说明硼掺杂改变了金刚石薄膜的表面形貌和晶粒形态, 掺杂后更利于金刚石晶粒的发育完整和晶体的长大.

图 4 为两种金刚石薄膜的 Raman 光谱, 未掺杂的金刚石薄膜在 1334.11cm^{-1} 出现金刚石的 Raman 特征峰, 并伴有少量石墨的散射峰 (1580cm^{-1} 附近), 与金刚石的标准特征峰 1332.5cm^{-1} 相比, 样品的金刚石峰向高频方向移动, 说明膜中存在压应力, 这是由

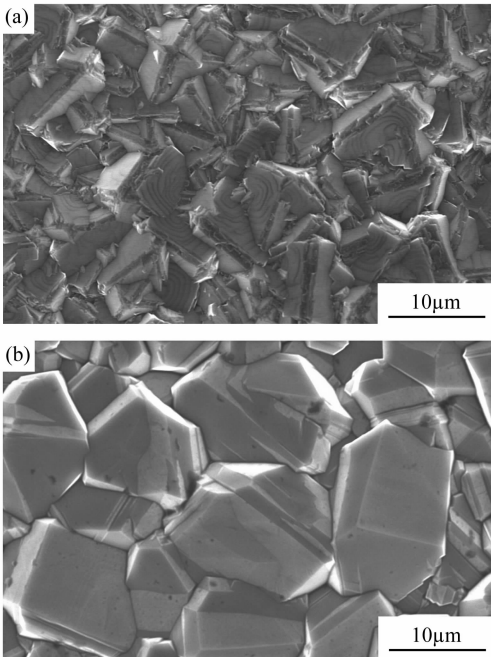


图 3 (a) 未掺杂和 (b) 硼掺杂金刚石薄膜的表面 SEM 形貌
Fig.3 SEM morphologies of (a) undoped and (b) boron-doped diamond films

于基体材料与金刚石薄膜的线性膨胀系数不同,在冷却到室温的过程中,二者收缩的程度不同,导致金刚石薄膜中形成了压应力. 而硼掺杂金刚石薄膜在 1329.5cm^{-1} 出现金刚石的特征峰,特征峰向低频方向移动,这与未掺杂薄膜正好相反,表明硼原子的加入能够缓解膜中的压应力,但同时会形成张应力. 因为硼原子的半径大于碳原子,硼原子进入金刚石晶格内部会造成晶格畸变,这种晶格畸变造成了薄膜中的张应力. 另外硼掺杂薄膜的 Raman 光谱在低频 500 和 1200cm^{-1} 附近出现了两个宽散射峰,尽管对这两个散射峰的形成原因的解釋存在较多的争议,但在高硼掺杂金刚石薄膜的 Raman 光谱中经常能够观察到这种现象,可以认为所制备的硼掺杂金刚石薄膜中的硼掺杂浓度较高. 掺硼后,在 1580cm^{-1} 附近石墨的散射峰消失,表明薄膜的质量有所提高.

在直流热阴极 CVD 系统中,热阴极和阳极之间的气体放电形成等离子体,掺杂剂 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 也参与等离子体反应,在电子的轰击作用下能够电离出甲基基团和含氧基团,这两种基团对金刚石薄膜的生长都有影响. 甲基能够增加气相中的碳浓度,提高薄膜的沉积速率,促进晶粒的长大,但过高的碳浓度会导致石墨相的生成,降低金刚石薄膜的品质. 含氧基团与气相中的原子氢作用相同,对石墨相都有刻蚀作用,

其刻蚀程度高于原子氢,少量含氧基团就能对石墨相产生强烈的刻蚀作用,含氧基团的存在可以清除由于过高碳浓度而形成的石墨相,利于金刚石的生长. 这两种基团的共同作用提高了硼掺杂金刚石薄膜的生长速率,改变了薄膜的表面形貌和晶体形态,同时也提高了薄膜的质量.

进一步对金刚石薄膜的结构进行 XRD 表征,图 5 是未掺杂和硼掺杂金刚石薄膜的 XRD 谱图,两个谱图都出现了金刚石(111)、(220)、(311)、(400)晶面的衍射峰,由于基片材料为单晶 Si,所以也出现了 Si(111)晶面的衍射峰. 这两种薄膜都是以(111)晶面为主的金剛石薄膜,与图 3 所观察到的表面形貌一致,硼掺杂后没有改变晶面取向. 图 5(b)中没有出现硼及其化合物的衍射峰,表明硼掺杂薄膜表面主要是金刚石晶体,晶体结晶度较好,硼掺杂浓度适量,没有在表面形成其他含硼化合物. 通过计算得出未掺杂和硼掺杂金刚石薄膜的晶格常数分别为 $a=0.35730\text{nm}$ 和 $a=0.35756\text{nm}$,掺硼后晶体的晶格略有膨胀,硼原子可能以取代或填隙的方式进入金刚石的晶体内部,这两种方式都可以造成金刚石晶体的晶格膨胀. XRD 的分析结果说明硼原子掺杂进入金刚石晶体内部后没有破坏金刚石晶体结构的完整性,也没有改变(111)晶面的取向,形成了良好的金刚石晶体.

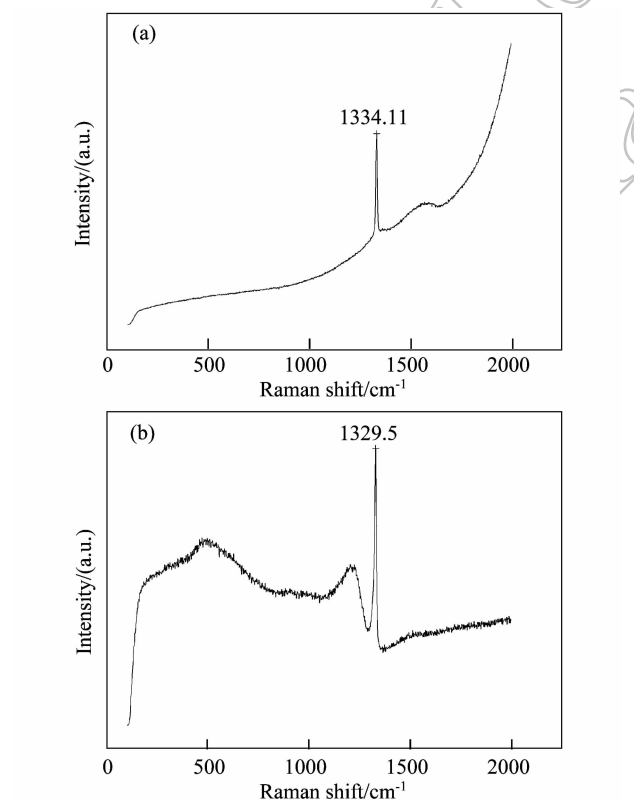


图 4 (a) 未掺杂和(b)硼掺杂金刚石薄膜的 Raman 光谱
Fig. 4 Raman spectra of (a) undoped and (b) boron-doped diamond films

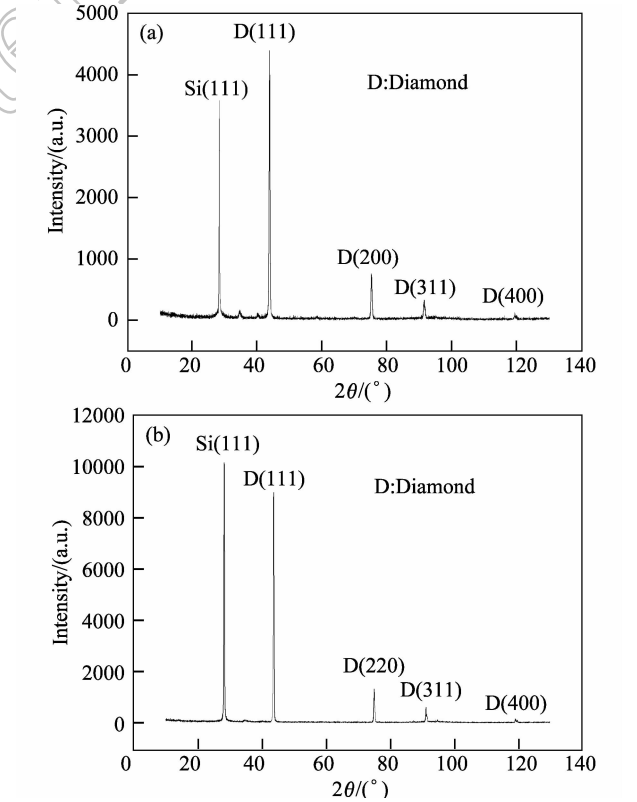


图 5 (a) 未掺杂和(b)硼掺杂金刚石薄膜的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of (a) undoped and (b) boron-doped diamond films

3 结论

1) 在直流热阴极 CVD 系统中,高浓度硼掺杂很难维持稳定的辉光放电,极易导致弧光放电和辉光熄灭,低浓度硼掺杂能够长时间形成稳定的辉光放电,利于硼掺杂金刚石薄膜的生长.

2) 掺硼后辉光等离子体的活性基团(H_{α} 、 H_{β} 、 C_2 、CH)种类没有改变,但 C_2 基团的浓度升高,而 CH 基团的浓度下降,说明掺杂剂 $B(OCH_3)_3$ 的加入改变了部分等离子体反应的过程,影响了气相中 C_2 、CH 基团的浓度,进而影响了薄膜的生长过程,使硼掺杂金刚石薄膜的生长速率较未掺杂有提高.

3) 掺杂剂 $B(OCH_3)_3$ 电离出的甲基基团和含氧基团,甲基基团能够增加气相中的碳源浓度,促进金刚石晶体生长饱满,含氧基团对石墨相等杂质有很强的刻蚀作用,利于提高金刚石薄膜的质量. 硼掺杂金刚石薄膜中硼原子以取代或填隙的方式进入金刚石的晶体内部,掺杂浓度适量,没有破坏金刚石晶体的整体结构和(111)晶面的取向.

参考文献:

- [1] Larijani M M, Le Normand F, Cregut O. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(8): 4051-4059.
- [2] Yamada H, Mokuno Y, Chayahara A, et al. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**(3): 576-580.
- [3] Chen G C, Li B, Lan H, et al. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**(3): 477-480.
- [4] Takeuchi S, Murakawa M. *Thin Solid Films*, 2000, **377**(1): 290-294.
- [5] Guzdek I, Szmids J, Dudek M, et al. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(4-8): 1059-1061.
- [6] Chiang M J, Lung B H, Hon M H. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **211**(1-4): 216-219.
- [7] Hara T, Yoshitake T, Fukugawa T. et al. *Diamond and Related Materials*, 2006, **15**(4-8): 649-653.
- [8] Bai Y Z, Jin S S, Lü X Y, et al. *Diamond and Related Materials*, 2005, **14**(9): 1494-1497.
- [9] Suzuki K, Sawabe A, Yasuda H, et al. *Applied Physics Letters*, 1987, **50**(12): 728-729.
- [10] Suzuki K, Sawabe A, Inuzuka T. *Applied Physics Letters*, 1988, **53**(19): 1818-1819.
- [11] 白亦真,金曾孙,姜志刚,等. 材料研究学报,2003,**19**(5):537-540.