

文章编号: 1000-324X(2005)05-1270-05

硼掺杂对金刚石薄膜生长特性的影响

刘卫平¹, 余庆选¹, 田宇全², 廖源², 王冠中¹, 方容川²

(1. 中国科学技术大学结构分析中心; 2. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用 HFCVD 方法制备了掺硼金刚石薄膜, 通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射光谱对样品的表面形貌及结构进行了分析. 结果表明, 随着硼含量的增加, 薄膜中晶粒的取向由 (100) 变为 (111), 然后趋向于无序化. 硼的掺入同样影响到孪晶晶粒的形态及生长因子 α , 使得 α 变小. 通过对样品的 Raman 光谱分析, 得出在适当的硼掺杂浓度下, 孪晶的出现使金刚石薄膜中的应力得到松弛, 从而中心声子线 Raman 位移红移较小.

关键词: 孪晶; HFCVD; 硼掺杂; 金刚石薄膜

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

金刚石具有许多独特的优良性质. 在电学上, 它具有很宽的禁带 (5.5eV), 很高的载流子迁移率和饱和速度, 同时具有很高的击穿电压. Yamanaka 等人^[1] 曾经测得霍尔空穴迁移率为 $1840\text{cm}^2/\text{Vs}$. J. Isberg 等人^[2] 测量单晶金刚石 p-i 结的低场漂移迁移率, 分别得到了室温电子迁移率 $4500\text{cm}^2/\text{Vs}$, 空穴迁移率 $3800\text{cm}^2/\text{Vs}$. 由于金刚石的这些杰出的性质, 人们期望着金刚石在电子器件, 如功率二极管和高频场效应晶体管等, 能够具有突出的表现. 由于金刚石的禁带很宽, 对应的发光峰位于紫外光频段, 而且对可见光透明, 它在光电子设备方面也具有潜在的应用价值. 近来, S. Koizumi 等人^[3] 报道了金刚石 p-n 结的紫外发光性质, 发现金刚石 p-n 结表现出良好的二极管特性, 并且在 20V 的前置偏压下观测到很强的紫外发光. 尽管在电子学应用方面的研究取得很大的进展, 但是仍有一些困难需要克服, 如金刚石的掺杂, 高质量的异质外延单晶薄膜, 以及材料生长的重复性等.

为了更好地控制金刚石薄膜的重复性生长, J. Bühler 等人^[4] 曾详细研究了多种实验参数, 如衬底温度, 甲烷、氮气在混合气中的比率等对薄膜形貌的影响, 并对生长参数 α ^[5] ($\alpha = \sqrt{3}\nu_{100}/\nu_{111}$, 其中, ν_{111} 为 (111) 晶面的生长速率, ν_{100} 为 (100) 晶面的生长速率) 进行了定量的研究, 得到了很有益的结果. 由于在电子学应用中, 金刚石的掺杂是必需的, 同时其掺杂薄膜的重复性生长更加重要, 因此有必要研究掺杂对参数 α 的影响. 为此本文通过研究硼的掺杂对金刚石薄膜的晶粒和表面形貌的影响, 并结合 Micro-Raman 光谱对样品的表征, 研究硼掺杂对金刚石薄膜生长参数 α 的影响规律.

收稿日期: 2004-08-30, 收到修改稿日期: 2004-11-29

基金项目: 国家自然科学基金 (60176024); 中科院知识创新方向性课题 (KJ CX2-SW-04-02)

作者简介: 刘卫平 (1981-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 余庆选. E-mail: yuqx@ustc.edu.cn

2 实验

研究的样品是用两步法 HFCVD 方法制备的. 根据金刚石薄膜生长过程的特点, 将总的实验过程分为两步: 首先, 在较高的碳浓度气氛下在衬底上生成金刚石核; 在第一步的基础上, 采用较低的碳浓度来生长金刚石膜. 实验所采用的衬底是 p 型 Si(100), 衬底表面用金刚砂和乙醇丙酮 (1:1) 悬浊液超声清洗. 灯丝由钨丝绕制而成, 距离衬底表面 2.5mm. 灯丝温度为 2250°C, 采用红外测温仪测量; 衬底温度保持在 800~900°C, 采用铂铑热电偶温度计测量. 实验时先将反应室抽到背底真空 30Pa, 再充入甲烷、硼烷和氢气的混合气至 6300Pa. 混合气中氢气的流量保持为 100sccm, 甲烷的流量在第一步成核阶段 (此阶段的时间为 30min) 为 3sccm, 在第二步生长阶段 (此阶段的时间为 120min) 为 2sccm. 实验用的硼烷是 B₂H₆ 和 H₂ 的混合气体, 其中 B₂H₆ 的浓度为 2.02%.

为了观察样品的表面形貌和晶粒形态, 用扫描电镜对薄膜进行了表征. 同时, 采用 Micro-Raman 技术, 得到薄膜的 Raman 光谱, 其中激发光采用波长为 514.5nm 的 Ar 离子激光. 另外, 用 XRD 光谱对样品的结构进行了分析.

3 实验结果和讨论

表 1 中列出了五种不同硼掺杂浓度的金刚石薄膜样品的生长参数. 通过 SEM 对样品的表面进行观察, 其结果如图 1 所示. 从图中可以看到, 未掺杂时 (图 1(a)), 金刚石晶粒的晶面取向主要是 (111) 方向和 (100) 方向, 同时还可以观察到非孪晶的十四面体晶粒 (图中黑色

表 1 五种样品的实验参数对比

Table 1 Comparison to the experiment parameters of five types of samples

Samples	[B] in the gas/ppm	[B]/[C] in the gas/ppm	Nucleation time/min	Total time/min
a	0	0		
b	234	2.693×10 ³		
c	465	5.387×10 ³	30	150
d	694	8.08×10 ³		
e	920	1.077×10 ⁴		

箭头所示), 将它与 J. Bühler 的晶体形态示意图比较^[4], 可以得到薄膜中的十四面体处于 $1.5 \leq \alpha \leq 3.0$ 范围, 计算可得其 $\alpha=2.15$, 符合 J. Bühler 等人得到的结果. 而掺入硼以后, 当混合气体中硼含量较低时, 如图 1(b), 金刚石晶粒中晶面的取向发生了由 (100) 方向向 (111) 方向的转变. 这种变化趋势与 K. Ushizawa^[6], P. Würzinger^[7] 等人的结果一致. 这是由于在金刚石薄膜中, 硼使得 (100) 晶面的稳定性变差, 从而减缓 (100) 面的生长, 增进 (111) 面的生长的缘故^[8]. 当混合气体中硼含量较高时, 金刚石晶粒细化, 而且晶型也逐渐变差 (如图 1(c)、(d)). 在样品 e 中 (图 1(e)), 已经看不出晶粒的形状了. 另外, 在图 1(b)、(c)、(d) 中, 还观察到了孪晶 (图中黑色箭头所示). 观察到的孪晶显然与硼的掺杂有关. 将观察到的孪晶与文献 [4] 中得到的孪晶的形状进行比较, 得到样品 b、c 和 d 的 $\alpha < 1.5$. 与样品 a 对比, 样品 b、c 和 d 的 α 值变小. 由于样品 a 和 b、c、d 的制备参数比较起来只有硼的浓

度不同, 可以认为 α 值变小主要是由于硼的掺入造成的. 硼的影响还表现在使得未掺杂时的非孪晶的晶体形态变为掺杂时的孪生多晶晶体形态.

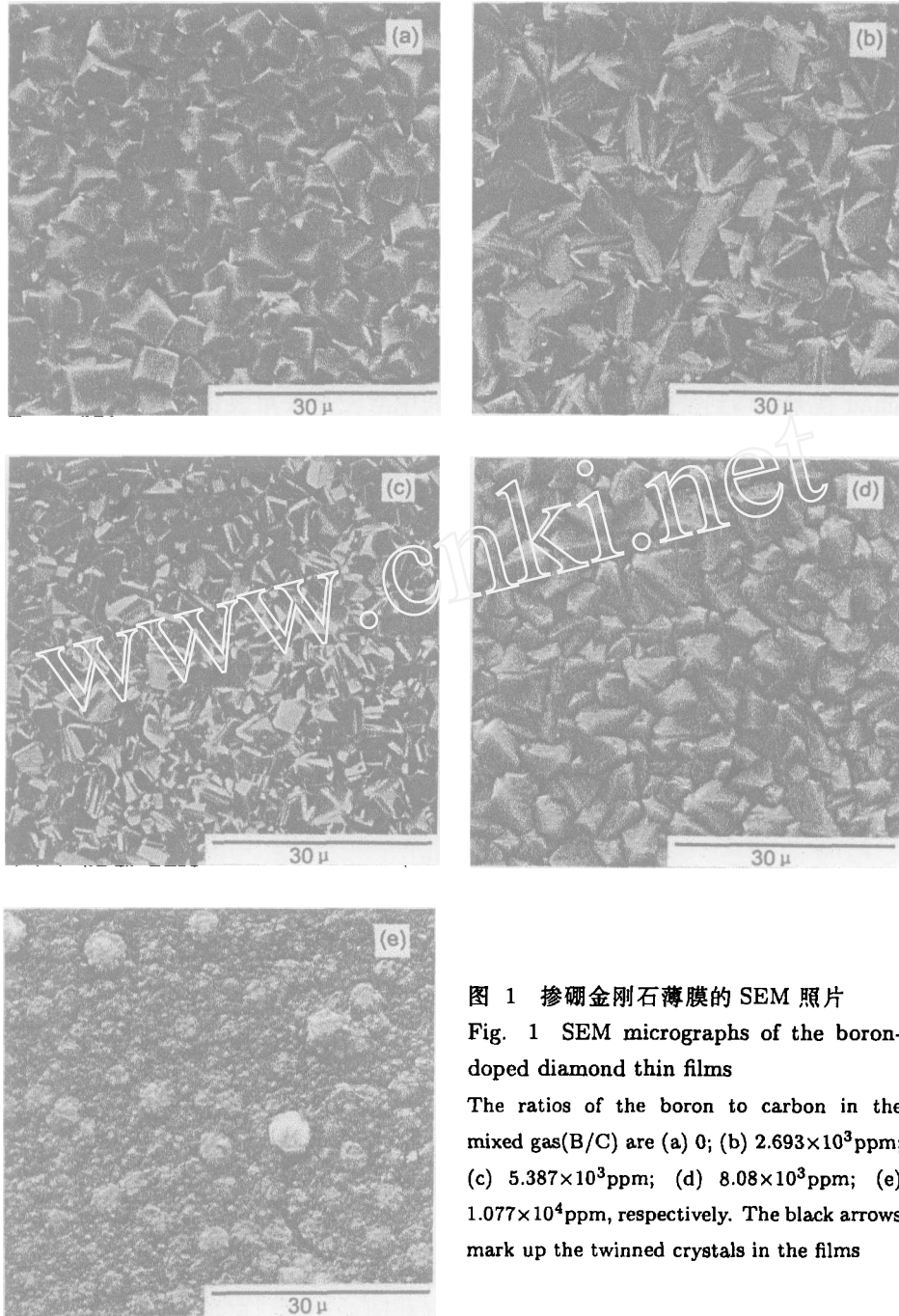


图 1 掺硼金刚石薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of the boron-doped diamond thin films

The ratios of the boron to carbon in the mixed gas(B/C) are (a) 0; (b) 2.693×10^3 ppm; (c) 5.387×10^3 ppm; (d) 8.08×10^3 ppm; (e) 1.077×10^4 ppm, respectively. The black arrows mark up the twinned crystals in the films

进一步对样品进行 XRD 分析, 观察到了金刚石的 (400) 峰, 表明部分晶粒为 (100) 取向, 从而得出 (111) 晶面的衍射强度与 (100) 晶面的衍射强度的比 $I_{(111)}/I_{(100)}$ 与硼的掺杂浓

度的关系, 如图 2 所示. 当反应气体中硼和碳的比 $B/C < 5.387 \times 10^3 \text{ ppm}$ 时, 随着硼的掺杂浓度增加, $I_{(111)}/I_{(100)}$ 增加; 当 $B/C > 5.387 \times 10^3 \text{ ppm}$ 时, $I_{(111)}/I_{(100)}$ 随着硼的掺杂浓度增加而降低. 这说明掺入适当硼可以促进 (111) 晶面的生长, 减缓 (100) 晶面的生长, 从而使得 ν_{100} 变小, ν_{111} 变大, 导致 α 变小. 但是硼的掺杂浓度过高时, 由于缺陷的增加, 使得金刚石的晶体生长受到影响, 非晶相成分将增加.

图 3 是样品的 Micro-Raman 光谱. Micro-Raman 技术由于其聚焦光斑直径为微米量级, 故有可能在晶粒的晶面上得到它们的 Raman 光谱, 从而得到硼在晶粒中的影响. 从样品的 Micro-Raman 光谱中可以看到, 未掺杂时的中心声子线位于 1332.48 cm^{-1} , 而样品 b、c、d 中, 中心声子线都位于 1330.76 cm^{-1} , 只有样品 e 的位于 1329.04 cm^{-1} . 这个结果与已有的报道不完全相同. R.J.Zhang et al^[9] 研究得到, 随着硼浓度的增加, 位于 1332 cm^{-1} 处的中心声子线向低能方向移动, 而且掺杂浓度较高时位移也较大. N.G. Ferreira et al^[10] 计算 Raman 位移与薄膜内应力之间的关系时, 也得到了类似的结果. 而在我们的结果中, b、c、d 的 Raman 位移一样, 而且位移很小, 只有 1.72 cm^{-1} . 造成这种情况的原因可能是在我们的样品中形成了孪晶的缘故. 孪晶的形成有助于释放薄膜中积累的应力, 薄膜的内应力减少, 表现为中心声子线的 Raman 位移量减少. 位于 1530 cm^{-1} 处的多晶石墨的 G 峰, 其强度先逐渐减弱, 然后渐渐增强, 峰位也产生红移. 这是因为在掺杂浓度较低时, 随着硼含量的增加, 金刚石薄膜的质量变好, 非晶碳成分减少, 而在掺杂浓度较高时, 高浓度的空隙硼原子可能促进了金刚石晶粒之间的 sp^2 碳的沉积^[10]; 另一方面, 杂质组分与晶格扩张和变形相关, 杂质越多, 碳组分内的应力越大, 从而导致峰位红移.

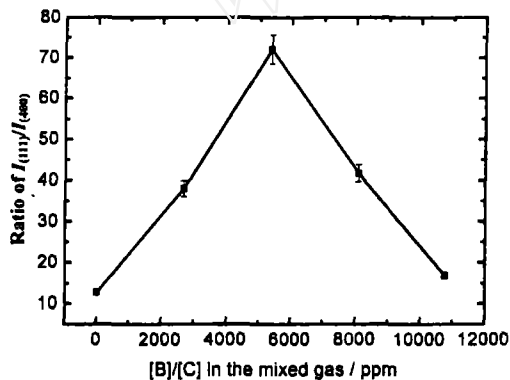


图 2 (111) 晶面的衍射强度与 (100) 晶面的衍射强度的比 $I_{(111)}/I_{(100)}$ 与硼的掺杂浓度的关系
Fig. 2 Ratios of diffraction intensities of (111) facet and (100) facet versus the boron doping concentration in the gas

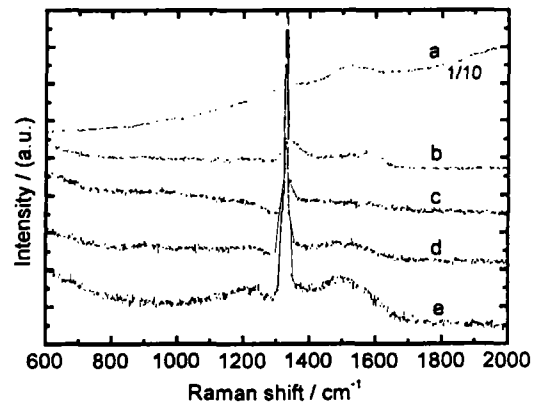


图 3 不同掺硼金刚石薄膜样品的 Micro-Raman 光谱图
Fig. 3 Micro-Raman spectra of diamond thin film samples with different B-doping concentrations
Under the microscope, the laser spot was focused on the crystallite facet

4 结论

研究了采用 HFCVD 方法制备的掺硼金刚石薄膜的表面形貌的变化, 发现随着硼含量的增加, 薄膜中晶粒的取向由 (100) 变为 (111), 然后趋向于无序化. 硼的掺入同样影响到了

孪晶晶粒的形态及生长因子 α , 使得 α 变小. 通过对样品的 Micro-Raman 光谱分析, 得出在适当的硼掺杂浓度下金刚石薄膜中, 孪晶的出现使薄膜中的应力得到松弛, 从而中心声子线 Raman 位移红移较小.

参考文献

- [1] Yamanaka S, Takegushi D, Wanatabe H, et al. *Physica Status Solidi (a)* 1999; **174**: 59-64.
- [2] Jan Isberg, et al. *SCIENCE*, 2002; **297**: 1670-1672.
- [3] Satoshi Koizumi, et al. *SCIENCE*, 2001, **292**: 1899-1901.
- [4] Bühler J, Prior Y. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **209**: 779-788.
- [5] Wild C, Kohl R, Herres N, et al. *Diamond Related Materials*, 1994, **3**: 373.
- [6] Ushizawa K, et al. *Diamond and Related Materials*, 1998, **7**: 1719-1722.
- [7] Wurzinger P, et al. *Diamond and Related Materials*, 1997, **6**: 763-768.
- [8] Locher R, Wild C, Herres N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 34-36.
- [9] Zhang R J, et al. *Diamond and Related Materials*, 1996, **5**: 1288-1294.
- [10] Ferreira N G, et al. *Carbon*, 2003, **41**: 1301-1308.
- [11] Wang Y G, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**: 7253-7256.
- [12] Joel W, Ager III. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 616-618.
- [13] Magidson V, Beserman R, *PHYSICAL REVIEW B*, 2002, **65**: 195206-1-195206-8.
- [14] Locher R, et al. *Diamond and Related Materials*, 1995, **4**: 678-683.

Effects of Boron Doping on the Growth Characteristic of Diamond Film

LIU Wei-Ping¹, YU Qing-Xuan¹, TIAN Yu-Quan², LIAO Yuan², WANG Guan-Zhong¹,
FANG Rong-Chuan²

(1. Structure Research Laboratory; 2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Boron-doped diamond thin films, synthesized by the HFCVD method, were analyzed by SEM and XRD. The results show that, when the boron concentration in the films increases, the crystallite orientation changes from (100) to (111), then tends to disorder. The doping of boron reduces the growth parameter α . The stress in the films is relaxed by twin crystals in the boron doping films. Consequently the shift of center phonon line of Raman spectrum becomes smaller.

Key words twinning; HFCVD; boron doping diamond films