

文章编号:1673-9981(2009)01-0028-04

甲烷流量对高掺硼金刚石多晶薄膜形态生长的影响

屈芳^{1,2}, 白亦真^{1,2}, 庄春强^{2,3}, 贾福超^{1,2}, 邢娇杨¹, 姜辛³

(1. 大连理工大学物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024; 2. 大连理工大学三束材料表面改性实验室, 辽宁 大连 116024;
3. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:在不同的甲烷流量下,用热丝化学气相沉积方法(HFCVD)在N型(100)单晶硅片上制备了掺硼金刚石薄膜。用扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱(Raman)对薄膜检测的结果表明,随着甲烷流量的增加,掺硼金刚石薄膜的二次形核增加,晶粒尺寸减小,晶界变得模糊,结晶性下降,非金刚石相增多,过高的甲烷流量导致掺硼金刚石薄膜的球状生长。

关键词:掺硼金刚石; 热丝 CVD; 扫描电子显微镜; 拉曼光谱

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

纯的金刚石薄膜是价带被电子完全占据而导电完全没有被占据的禁带宽度达到 5.5 eV 的宽禁带半导体,具有高的电子与空穴迁移率。通过掺硼,金刚石薄膜转变为 P 型半导体,硼受主原子电离能为 0.37 eV^[1];掺硼浓度达到一定量时,金刚石薄膜从半导体性质转变为类金属性质,甚至在低温下还出现超导的特性^[2]。这些性质拓宽了金刚石薄膜的应用领域,使其在电学、电化学等领域得到应用。

甲烷流量是沉积掺硼金刚石薄膜的一个重要参数,直接影响到薄膜的质量、结构和性能的变化。本文主要研究了甲烷流量对掺硼金刚石薄膜表面形貌和结构的影响。

1 实验

采用热丝化学气相沉积方法(HFCVD)制备硼掺杂金刚石薄膜。采用 N 型(100)单晶硅片作基片。沉积之前先对基片进行预处理,即用 0.5 μm 的金刚石研磨膏手工研磨 30 min,形成均匀划痕,这样部分金刚石颗粒残留在基片表面,可以提高金刚石薄膜的成核率。然后依次放入丙酮、酒精和去离子水中用超声波清洗。采用钨丝作灯丝,与基片的距离为 7

~8 mm。将固体 B_2O_3 按照预先计算好的比例溶于乙醇中,通过氢气携带进入反应室,掺硼浓度根据溶液中 B 与 C 的原子数比来调整。本实验取 B 与 C 的原子数比值为 0.015。反应气体为高纯 H_2 和 CH_4 的混合气体,气体流量由质量流量计来控制。实验中在 H_2 流量为 200 cm^3/min ,氢气携带的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2$ 蒸气的流量为 15 cm^3/min ,灯丝电压为 10 V,灯丝电流为 60 A,灯丝温度为 2500 $^\circ\text{C}$,基片温度为 800~900 $^\circ\text{C}$,本底真空度为 1 Pa,工作气压为 3.5 kPa,沉积时间为 6 h,溶液中 B 与 C 的原子数比值为 0.015 的条件下,当 CH_4 的流量分别为 2, 4, 5, 6, 7, 2 cm^3/min 时,所制备的金刚石薄膜样品编号依次为 a, b, c, d。

采用 RENISHAW inVia Raman Microscope 光谱仪测试沉积薄膜的 Raman 光谱,激光光源为 632.8 nm 的 Ne-He 激光器,激光功率为 35 mW,分辨率为 2 μm ,扫描范围为 200~2000 cm^{-1} 。采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电镜分析样品的表面形貌和晶体形态,其加速电压为 0.5~30 kV,高真空模式下的二次电子分辨率为 3 nm,低真空模式下的二次电子分辨率为 4 nm,放大倍数为 8~30 万倍。

收稿日期:2008-11-24

作者简介:屈芳(1981-),女,河北邯郸人,硕士研究生。

2 结果与分析

2.1 掺硼金刚石薄膜的形貌分析

图1为甲烷流量从 $2\text{ cm}^3/\text{min}$ 增加到 $7.2\text{ cm}^3/\text{min}$ 时掺硼金刚石薄膜表面形貌的变化情况.从图1可以看出,甲烷流量为 $2\text{ cm}^3/\text{min}$ 时,晶形较好,晶界清晰,晶粒尺寸较大,可以明显地看出金刚石的

(111)面,金刚石颗粒多为锥形,在显露面和晶界之间有二次形核所形成的小晶粒.甲烷流量为 $4\text{ cm}^3/\text{min}$ 时,晶形变差,但依然可以看到比较明显的晶界,晶粒尺寸变小,二次成核的密度增加.甲烷流量为 $5.6\text{ cm}^3/\text{min}$ 时,晶界已遭破坏,二次形核的晶粒和原来的晶粒难以再分辨.甲烷流量为 $7.2\text{ cm}^3/\text{min}$ 时,金刚石薄膜呈现球状生长.

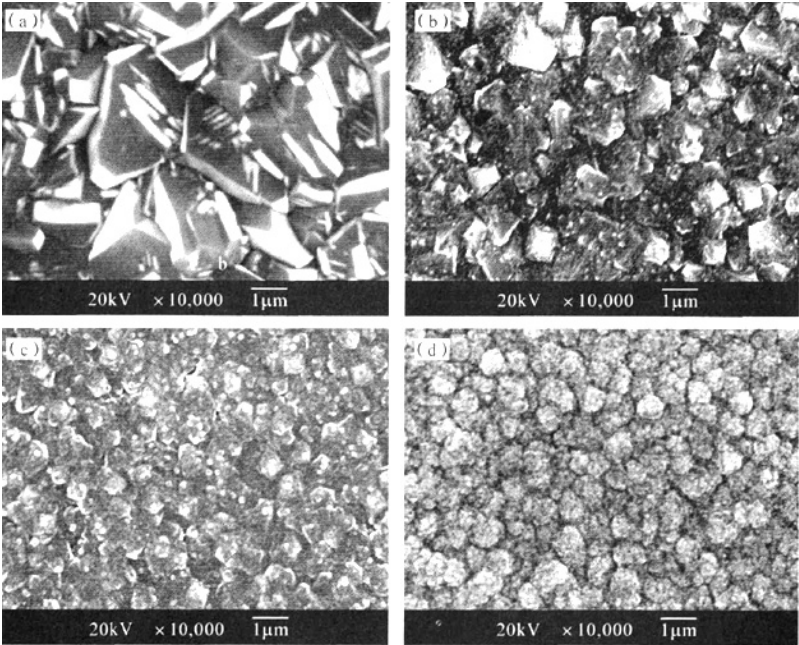


图1 不同甲烷流量下的SEM图
(a) $2\text{ cm}^3/\text{min}$; (b) $4\text{ cm}^3/\text{min}$; (c) $5.6\text{ cm}^3/\text{min}$; (d) $7.2\text{ cm}^3/\text{min}$
Fig.1 SEM photographs of B-doped diamond film with different methane flow

B原子能使金刚石薄膜的晶粒细化,而本实验中硼源流量是固定的,晶粒细化的主要原因是甲烷流量增大时二次形核引起的.甲烷流量较低时,H原子浓度较高,对石墨碳有良好的刻蚀作用,易使 CH_3^- 甲基团脱氢并以 sp^3 键合成金刚石结构,因而得到的晶粒刻面清晰、棱角分明、二次形核较少^[3].当甲烷流量较高时,反应气氛中的碳氢基团浓度增加,导致基体表面吸附的碳氢基团增多,过多的碳氢基团在基体上来不及迁移到合适的晶格上,导致二次形核的增多,晶粒细化,薄膜表面粗糙度下降,过高的甲烷流量导致掺硼金刚石薄膜球状生长.另外,

由于H原子的相对含量降低,在灯丝温度一定的情况下,甲烷提供的过多的碳没有充分热分解,导致非晶碳和石墨的沉积速率增加.而H原子的相对含量降低,使得H原子对非金刚石相的刻蚀速率降低,导致沉积的薄膜中非金刚石相的含量增多.

2.2 掺硼金刚石薄膜的拉曼分析

图2是甲烷流量从 $2\text{ cm}^3/\text{min}$ 增加到 $7.2\text{ cm}^3/\text{min}$ 时掺硼金刚石薄膜的拉曼光谱.从图2可看出,四个样品均在 1332 cm^{-1} 附近出现金刚石的一阶拉曼特征峰,金刚石的一阶拉曼特征峰随着甲烷流量的增加半峰宽增大.金刚石特征峰的半峰宽变宽说

明膜中金刚石微晶的结晶性变差^[4]。样品均在 1220 cm^{-1} 附近出现由于掺硼所引起的宽峰, 1220 cm^{-1} 附近宽峰可以认为是由掺硼引起的晶体结构的局部无序而导致的拉曼散射^[6]。样品 a 在 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 出现宽峰, 样品 b, c, d 在 1450 cm^{-1} 出现宽峰, 峰的相对强度随着甲烷流量的增加而增强, 而 1600

cm^{-1} 处出现的宽峰随甲烷流量增加呈减弱的趋势, 样品 d 在 1600 cm^{-1} 处没有出现宽峰。 1600 cm^{-1} 处的散射峰来自于晶态石墨结构成分。另外, 位于 1450 cm^{-1} 处的宽峰来自含有 sp^2 碳的纳米金刚石结构^[6]。这两个峰表明, 随着甲烷流量的增加薄膜中非金刚石相增多。这与 SEM 的分析结果一致。

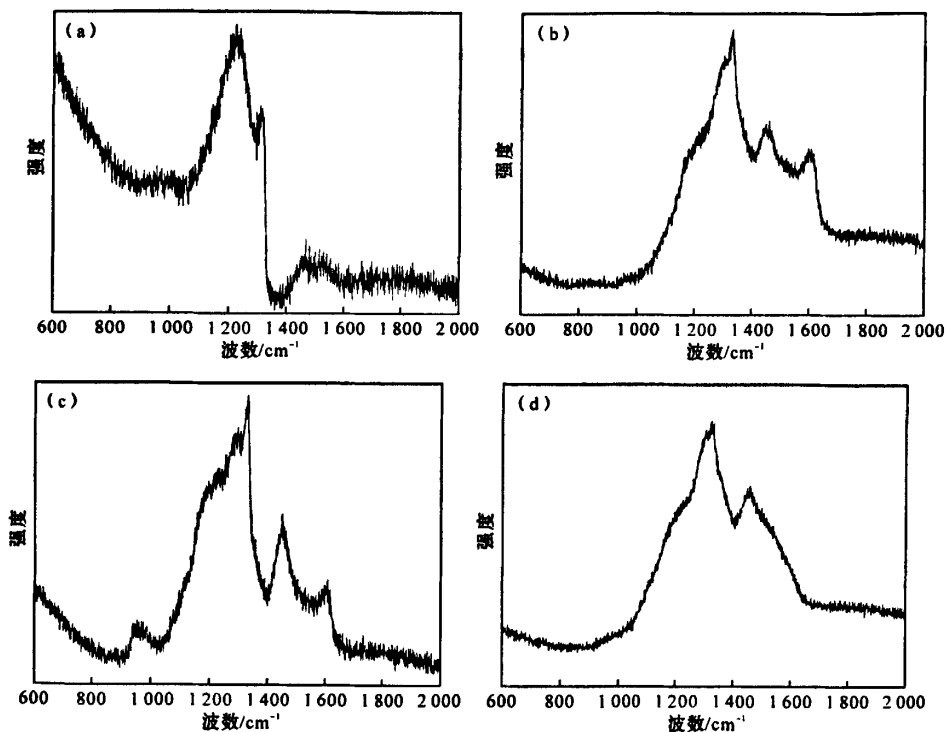


图2 不同甲烷流量下的拉曼光谱

(a) $2\text{ cm}^3/\text{min}$; (b) $4\text{ cm}^3/\text{min}$; (c) $5.6\text{ cm}^3/\text{min}$; (d) $7.2\text{ cm}^3/\text{min}$

Fig.2 Raman spectra of B-doped diamond film with different methane flow

3 结论

甲烷流量较低时, 掺硼金刚石薄膜中二次形核较少, 非金刚石相的含量较低, Raman 光谱中的一阶拉曼特征峰较窄, 表明掺硼金刚石薄膜的结晶性较好。随着甲烷流量的增加, 晶粒变小, 晶界模糊, Raman 光谱中金刚石的一阶拉曼特征峰变宽, 同时在 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 出现宽峰, 薄膜中的非金刚石相含量增多, 表明金刚石的结晶性下降。

参考文献:

- [1] ASLAM M, TAHER I, MASOOD A, et al. Piezoresistivity in vapor deposited diamond films [J]. Appl Phys Lett, 1992, 60(23): 2923-2925.
- [2] MAVRIN B N, DENISOV V N, POPOVA D M, et al. Boron distribution in the subsurface region of heavily doped IIb type diamond [J]. Phys Lett A, 2008, 372(21): 3914-3918.
- [3] NIE X, MELETIS E I, JIANG J C, et al. Electrolytic plasmaprocessing for cleaning and metal coating of steel surfaces [J]. Surf Coat Technol, 2002, 149: 245-251.
- [4] 匡同春, 刘正义. 激光拉曼光谱在金刚石薄膜质量表征中的应用 [J]. 理化检验—物理分册, 1997, 33(7): 21-25.

- [5] ZHANG R J, LEE S T, LAM Y W. Characterization of heavily boron-doped diamond films[J]. *Diamond Relat Mater*, 1996, 5(11): 1288-1294.
- [6] MAY P W, SMITH J A, ROSSER K N. 785 nm Raman spectroscopy of CVD diamond films[J]. *Diamond Relat Mater*, 2008, 2(17): 199-203.

Influence of methane flow on boron-doped polycrystalline diamond films

QU Fang^{1,2}, BAI Yi-zhen^{1,2}, ZHUANG Chun-qiang^{2,3}, JIA Fu-chao^{1,2}, XING Jiao-yang¹, JIANG Xin³

(1. *College of Physics and Opto-electronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*;
2. *Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*; 3. *School of Material and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: Boron-doped diamond films were prepared using hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) on silicon (100) substrate with different methane flow. The influence of methane flow on boron-doped polycrystalline diamond films was investigated by SEM and Raman spectra. It was found that the secondary nucleation of boron-doped polycrystalline diamond films increases with the increasing of methane flow, while the crystallinity presents opposite tendency.

Key words: boron-doped diamond; HFCVD; SEM; Raman spectra