

氮掺杂金刚石膜的生长特性*

李明吉¹ 杨保和^{1,†} 孙大智¹ 吕宪义² 金曾孙²

(1 天津理工大学薄膜电子与通信器件天津市重点实验室, 天津 300191)

(2 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 采用电子辅助化学气相沉积法(EA-CVD), 在含氮气氛中制备出金刚石膜, 利用 SEM、Raman 光谱、EPR 测试手段研究了氮气对金刚石膜品质的影响及氮掺杂特性. 结果表明, 在 950℃ 基片温度下, 沉积气氛中掺入氮气后, 金刚石膜晶形变为“菜花状”, 非金刚石碳的含量增加, 膜的品质下降. 在 800℃ 基片温度下, 沉积气氛中掺入氮气后, 孪晶和二次成核减少, 金刚石膜的结晶形貌得到改善. 通过 Raman 光谱和 EPR 分析发现, 在金刚石膜中氮杂质主要以 Ns^0 , $[\text{N-V}]^0$ 和 $[\text{N-V}]^{-1}$ 的形式存在, 而且随着氮气流量的增加, Ns^0 的含量增加, $[\text{N-V}]^0$ 含量减少, $[\text{N-V}]^{-1}$ 含量变化不明显.

关键词: 金刚石膜; EA-CVD 方法; 膜品质; 氮杂质

PACC: 7280C; 6860; 6150 **EEACC:** 2550B

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)06-1152-04

1 前言

金刚石膜为一种宽带隙半导体材料, 由于其具有优异的物理、化学性能, 在高技术领域有着极其广阔的应用前景. 金刚石中最常见的杂质就是氮, 氮的含量和存在形式的差异, 严重地影响金刚石的性质和应用^[1~3]. 目前, 人们已系统地研究了天然金刚石及高压金刚石中的氮杂质^[4,5]. 众所周知, 金刚石膜是多晶材料, 存在着大量的缺陷和晶界, 而氮在金刚石膜中的存在形式更应具有它的特殊性. 近年来, 部分人员开始研究了氮掺杂对金刚石膜的性质和生长特性等的影响, 如 Vandeveldde 等人^[6]采用微波 PCVD 方法制备了掺入少量氮的金刚石膜, 探讨了掺入氮的作用, Shang 等人^[7]研究了氮对金刚石膜内应力的影响, Lakoubovskii 等人^[8]报道了金刚石膜中氮杂质的存在形式. 本文采用 EA-CVD 方法制备了各种氮掺杂金刚石膜, 并重点研究了沉积过程中氮气流量对金刚石膜生长的影响及氮在金刚石膜中的存在形式.

2 实验

金刚石膜样品是由 EA-CVD (electron assisted chemical vapor deposition) 方法制备的, 实验装置见文献^[9]. 其中灯丝结构采用直径 0.6mm 的钨丝多根平排方式, 基片为直径 52mm, 厚度 3mm 的钼片, 在金刚石膜沉积过程中, 由于偏压的作用在灯丝与基片之间产生辉光等离子体, 并由此使基片温度升高, 通过调节冷却水控制基片温度. 表 1 为金刚石膜的制备条件, 为了尽量消除其他因素的影响, 固定其他条件, 只改变氮气流

量和基片温度的条件下制备了样品. 然后用 SEM、Raman 光谱、EPR 分析沉积气氛中掺入氮气对金刚石膜生长的影响及膜中氮杂质的存在形式.

3 结果与讨论

3.1 金刚石膜的 SEM 分析

图 1 给出了基片温度为 950℃ 时, 不同氮气流量下制备的金刚石膜的 SEM 照片. 由图可知, 在其他条件相同的前提下, 氮气流量对金刚石膜的表面形貌影响很大. 没有氮气掺入时, 表面主要以(111)和(110)面为主, 晶形完整, 晶粒之间结合紧密, 显示较好的晶体品质(见图 1(a)). 氮气流量分别为 8 和 12mL/min 时, 表面呈“菜花状”, 并且在晶粒表面清楚可见(100)晶面, 其晶粒尺寸不均匀, 晶粒之间结合松散(见图 1(b)和(c)).

图 2 给出了基片温度为 800℃ 时, 不同氮气流量下制备的金刚石膜 SEM 照片. 由图可见, 制备过程中掺入氮气直接影响金刚石膜的表面形貌. 没有氮气掺入时, 金刚石膜晶面粗糙, 而且膜表面被大量的孪晶所覆盖(见图 2(a)). 氮气流量分别为 8 和 12mL/min 时, 金刚石膜晶形完整, 轮廓清晰, 明显减少孪晶和二次成核现象(见图 2(b)和(c)). 由此可见, 该基片温度下掺入氮气可以改善金刚石膜的结晶形态.

表 1 金刚石膜的制备条件

Table 1 Synthesis conditions of diamond films

H ₂ flow rate	400mL/min	Substrate temperature	800~950℃
CH ₄ flow rate	7mL/min	Filament voltage	8V
C ₂ H ₅ OH flow rate	12mL/min	Filament current	190A
N ₂ flow rate	0~12mL/min	Bias voltage	240V
Gas pressure	5.3kPa	Bias current	18A

* 国家自然科学基金(批准号:60576011), 天津市自然科学基金重点基金(批准号:05YFJZJC00400, 06TJTJC14701) 资助项目

† 通信作者. Email: bhyang207@163.com

2007-10-29 收到, 2007-12-12 定稿

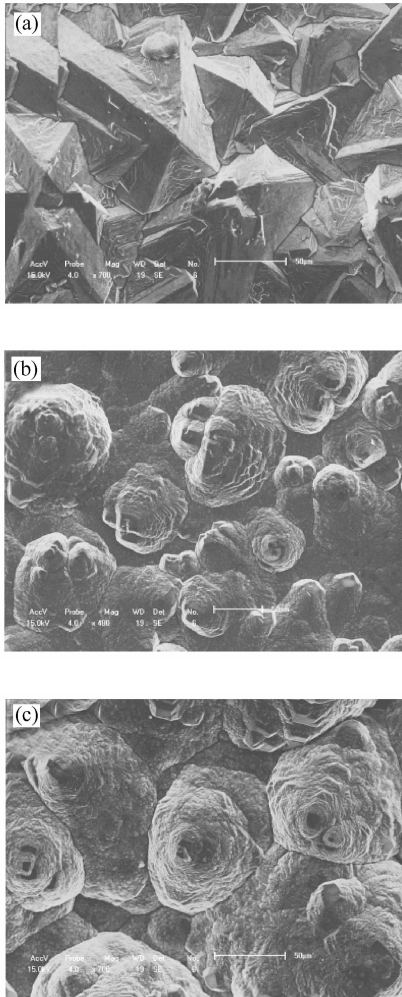


图 1 基片温度为 950°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of diamond films deposited at 950°C and at different nitrogen flow rates (a) $N_2 = 0$; (b) $N_2 = 8\text{mL/min}$; (c) $N_2 = 12\text{mL/min}$

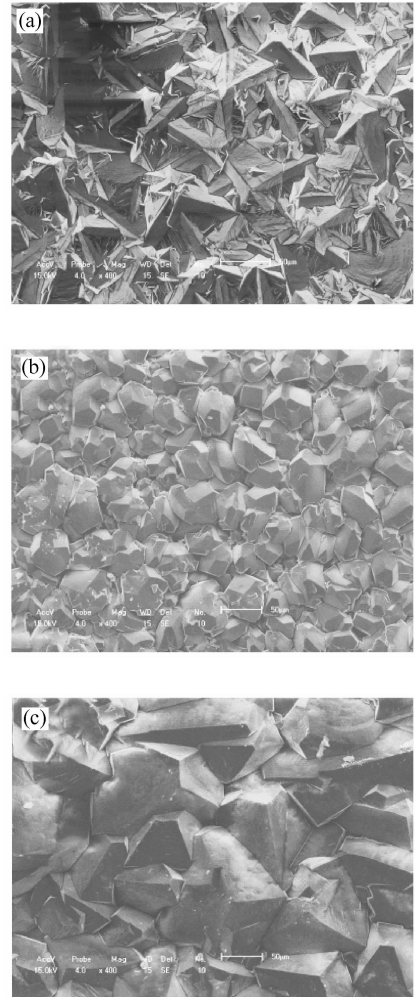


图 2 基片温度为 800°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of diamond films deposited at 800°C and at different nitrogen flow rates (a) $N_2 = 0$; (b) $N_2 = 8\text{mL/min}$; (c) $N_2 = 12\text{mL/min}$

3.2 金刚石膜的 Raman 光谱分析

图 3 给出了基片温度为 950°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜 Raman 光谱.由图可知,氮气流量为 0 时,在 1332cm^{-1} 处有尖锐的金刚石特征峰,而没有非金刚石碳峰(见图 3 曲线 a),说明金刚石膜的品质较好.氮气流量分别为 8 和 12mL/min 时,除了金刚石特征峰外,在 1350 和 1550cm^{-1} 处出现非金刚石碳相的特征峰(见图 3 曲线 b 和曲线 c),说明金刚石膜中含有较多的非金刚石碳相.另外,从图 3 中还可以看出,氮气流量为 0mL/min 时, 2060 和 3790cm^{-1} 处有明显的宽带峰,它们分别对应氮与空穴复合形成的 $[\text{N-V}]^0$ 和 $[\text{N-V}]^{-1}$ 缺陷的特征峰^[10],这可能是由沉积系统的漏气或者反应气体中混有的氮气造成的.氮气流量分别为 8 和 12mL/min 时, $[\text{N-V}]^0$ 特征峰的强度变小,而 $[\text{N-V}]^{-1}$ 缺陷的特征峰强度变化不大.

图 4 给出了基片温度为 800°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 Raman 光谱.由图可知,所有样品在 1332cm^{-1} 处都有明显的金刚石特征峰,看不到非金

石碳峰,表明该基片温度下制备的金刚石膜的品质较好.并且随着氮气流量的增加, 2060cm^{-1} 附近的 $[\text{N-V}]^0$

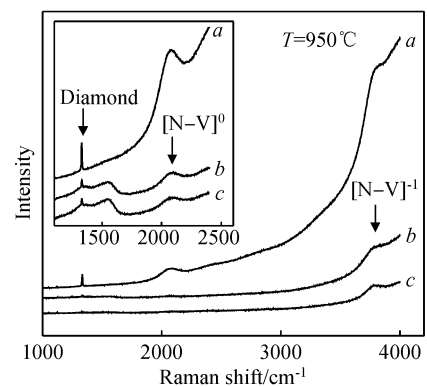


图 3 基片温度为 950°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectra of diamond films deposited at different nitrogen flow rates with its substrate temperature of 950°C a : $N_2 = 0$; b : $N_2 = 8\text{mL/min}$; c : $N_2 = 12\text{mL/min}$

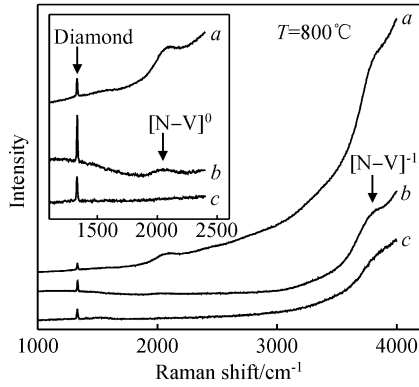


图 4 基片温度为 800°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of diamond films deposited at different nitrogen flow rates with its substrate temperature of 800°C a: $N_2 = 0$; b: $N_2 = 8\text{mL/min}$; c: $N_2 = 12\text{mL/min}$

缺陷的特征峰强度逐渐下降,氮气流量达到 12mL/min 时,该特征峰完全消失.另外,氮气的掺入对 3790 cm^{-1} 处 $[\text{N-V}]^{-1}$ 缺陷的特征峰强度影响不大.

3.3 金刚石膜的 EPR 分析

金刚石结构中的碳原子没有孤立电子,因此没有净的自旋磁矩,不能产生顺磁共振信号.但是,金刚石膜的氮杂质各种状态中 Ns^0 为典型的顺磁中心.因此,用顺磁共振谱可以检测到 Ns^0 的含量.图 5 给出了基片温度为 950°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 EPR 谱线.由图可知,该基片温度下制备的金刚石膜样品都具有尖锐的中心线,并且从谱线中可得到朗得因子 $g = 2.003$ 值和超精细耦合常数 $A_{\parallel} = 40.4\text{mT}$, $A_{\perp} = 29.5\text{mT}$,这是典型的单原子替代型氮 (Ns^0) 的共振谱线^[11].

图 6 给出了基片温度为 800°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 EPR 谱线.从谱线中得知,虽然也具有相同的朗得因子 $g = 2.003$ 值和超精细耦合常数 $A_{\parallel} = 40.4\text{mT}$, $A_{\perp} = 29.5\text{mT}$,但随着氮气流量的增加,谱线的形状发生明显变化.氮气流量为 0 时,谱线具有尖锐的中心线(见图 6(a)),而氮气流量为 8mL/min 时,中心谱线向外展宽,即由氮杂质引起的 EPR 谱

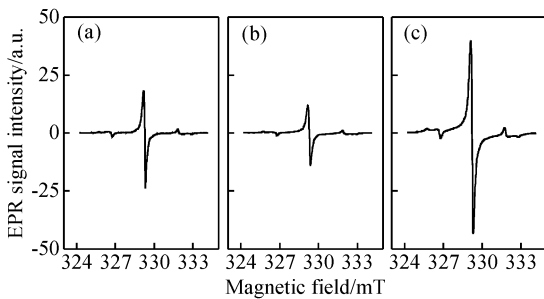


图 5 基片温度为 950°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 EPR 谱
Fig.5 EPR spectra of diamond films deposited at 950°C and at different nitrogen flow rates (a) $N_2 = 0$; (b) $N_2 = 8\text{mL/min}$; (c) $N_2 = 12\text{mL/min}$

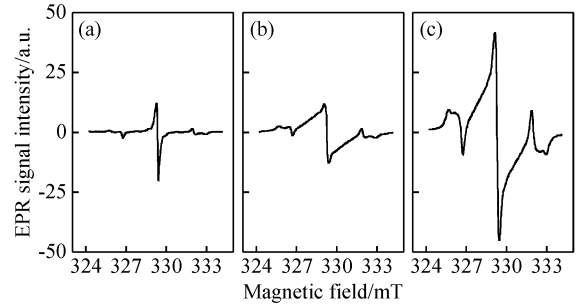


图 6 基片温度为 800°C 时,不同氮气流量下制备的金刚石膜的 EPR 谱
Fig.6 EPR spectra of diamond films deposited at 800°C and at different nitrogen flow rates (a) $N_2 = 0$; (b) $N_2 = 8\text{mL/min}$; (c) $N_2 = 12\text{mL/min}$

线产生明显的畸变(见图 6(b)).氮气流量进一步增加,达到 12mL/min 时,这种畸变更加明显(见图 6(c)).金刚石晶格中氮原子引起的 Ns^0 浓度高,它们的自旋交互作用增宽了共振峰线宽.

对每个样品的 EPR 信号进行二次数值积分,并与标准样品进行比较后可得到金刚石膜中的 Ns^0 含量.图 7 为 Ns^0 含量随氮气流量的变化关系图.由图可知,本工艺条件下,金刚石膜中氮杂质在 17.2~202ppm 之间变化.随着氮气流量的增加,两种基片温度下制备的金刚石膜中的 Ns^0 含量均在增加.

4 结论

(1) SEM 和 Raman 光谱测量结果表明,950°C 基片温度下制备的金刚石膜,氮气流量为 0 时,晶形比较完整,晶粒之间结合紧密,晶体品质良好.氮气流量为 8 和 12mL/min 时,晶形呈现为“菜花状”,晶粒表面仍能清楚地观察到(100)晶面,并且非金刚石碳含量增加,晶体品质下降.而 800°C 基片温度下制备的金刚石膜,氮气流量为 0 时,晶面粗糙,晶粒表面有较多穿出孪晶.氮气流量为 8 和 12mL/min 时,金刚石膜晶形完整,孪晶和二次成核现象明显减少,结晶形貌得到改善.基片温度直接影响表面化学反应,而掺入的氮气又影响了气相化学反应过程,这改变了金刚石与石墨两相间的平衡.因此在两种基片温度下,氮气流量不同,显示出了不同的薄膜结构和形貌特征.

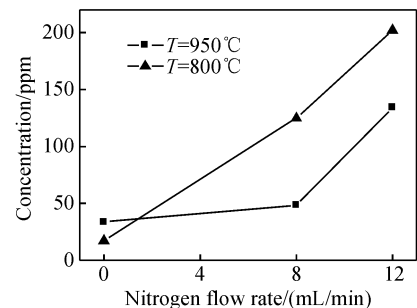


图 7 氮气流量与 Ns^0 含量的关系
Fig.7 Content of Ns^0 versus nitrogen flow rate curvature

(2) Raman 光谱和 EPR 谱的分析结果发现, 金刚石膜中的氮杂质以 $[N-V]^0$, $[N-V]^{-1}$ 和 Ns^0 形式存在, 但是它们的含量变化规律是不一样的. 即随着氮气流量的增加, Ns^0 的含量增加, $[N-V]^0$ 含量减少, $[N-V]^{-1}$ 含量变化不明显. 其中基片温度为 800°C 和氮气流量为 $12\text{mL}/\text{min}$ 时, 样品中的 $[N-V]^0$ 缺陷特征峰消失.

参考文献

- [1] Corrigan T D, Gruen D M, Krauss A R, et al. The effect of nitrogen addition to Ar/CH_4 plasmas on the growth, morphology and field emission of ultrananocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(1): 43
- [2] Vandavelde T, Nesladek M, Quaeqhaegens C, et al. Optical emission spectroscopy of the plasma during CVD diamond growth with nitrogen addition. *Thin Solid Films*, 1996, 290/291: 143
- [3] Nesladek M, Meykens K, Haenen K, et al. Characteristic defects in CVD diamond: optical and electron paramagnetic resonance study. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(8/9): 1480
- [4] Peng Mingsheng, Yang Zhijun, Lin Bing. Bonded hydrogen in diamond. *Geological Journal of China Universities*, 2000, 6(2): 145 (in Chinese) [彭明生, 杨志军, 林冰. 金刚石中的成键氢. 高校地质学报, 2000, 6(2): 145]
- [5] Van Wyk J A, Reynhardt E C, High G L, et al. Dependences of ESR line widths and spin-spin relaxation times of single nitrogen defects on the concentration of nitrogen defects in diamond. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1997, 30(12): 1790
- [6] Vandavelde T, Nesladek M, Meykens K, et al. On nitrogen incorporation during PE-CVD of diamond films. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7(2~5): 152
- [7] Shang N G, Lee C S, Lin Z D, et al. Intrinsic stress evolution in diamond films prepared in a $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-NH}_3$ hot filament chemical vapor deposition system. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(7): 1388
- [8] Lakoubovskii K, Adriaenssens G J, Vohra Y K. Nitrogen incorporation in CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3~7): 485
- [9] Wang Jiayu, Lü Xianyi, Sun Yue, et al. Growth of the diamond thick film by hot filament assistant PCVD. *Journal of Functional Materials*, 1998, 10: 1012 (in Chinese) [王佳宇, 吕宪义, 孙越, 等. 热灯丝辅助 PCVD 生长金刚石厚膜. 功能材料, 1998, 10: 1012]
- [10] Lakoubovskii K, Adriaenssens G J. Optical detection of defect centers in CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(7): 1349
- [11] Fanciulli M, Jin S, Moustakas T D. Nitrogen in diamond thin films. *Physica B*, 1996, 229(1): 27

Growth Characteristics of Nitrogen-Doped Diamond Films*

Li Mingji¹, Yang Baohe^{1,†}, Sun Dazhi¹, Lü Xianyi², and Jin Zengsun²

(1 Tianjin Key Laboratory for Film Electronic and communication Device, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China)

(2 National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Diamond films were prepared by an electron assisted chemical vapor deposition system (EA-CVD) in an atmosphere with a nitrogen addition. SEM, Raman spectroscopy, and EPR were employed to study the influence of nitrogen on the films' quality and the characteristics of nitrogen doping. The results show that for the films deposited at 950°C , the morphology changes to cauliflower-like structures, the content of non-diamond carbon increases, and the quality drops after adding nitrogen into the atmosphere. For the films deposited at 800°C , the addition of nitrogen reduces the twins and secondary nucleation, and improves the films' morphology. EPR and Raman spectra indicate that nitrogen impurities in the films mainly exist in the forms of Ns^0 , $[N-V]^0$, and $[N-V]^{-1}$. Along with the increase of nitrogen flow rate, the content of Ns^0 increases, the content of $[N-V]^0$ decreases, and the content of $[N-V]^{-1}$ does not change obviously.

Key words: diamond film; EA-CVD; film quality; nitrogen impurity

PACC: 7280C; 6860; 6150 **EEACC:** 2550B

Article ID: 0253-4177(2008)06-1152-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60576011) and the National Natural Science Foundation of Tianjin (Nos. 05YFJZJC00400, 06TXJTJC14701)

† Corresponding author. Email: bhyang207@163.com

Received 29 October 2007, revised manuscript received 12 December 2007

©2008 Chinese Institute of Electronics