

(100) 定向 CVD 金刚石薄膜的制备及其电学性能*

苏青峰 夏义本 王林军 张明龙 楼燕燕 顾蓓蓓 史伟民

(上海大学材料科学与工程学院 电子信息材料系, 上海 200072)

摘要: 报道了采用 HFCVD 制备金刚石薄膜的方法, 以乙醇为碳源, 氢气为载气, 在适当的衬底温度下, 合成出具有(100)晶面取向均匀生长的金刚石薄膜. SEM, XRD 和 Raman 分析表明, 所合成的金刚石薄膜是高质量的多晶(100)取向膜, 厚度均匀、化学性能稳定, 结构和性能与天然金刚石相接近. 研究了室温下(100)取向金刚石薄膜的暗电流-电压特性、稳态⁵⁵Fe 5.9keV X 射线辐照下的响应和电容-频率特性. 结果表明, 退火后(100)取向多晶金刚石薄膜具有较低的暗电流和较高的 X 射线响应; 高频下, 电容和介电损耗都很小且趋于稳定, 不随频率的变化而变化.

关键词: 金刚石薄膜; HFCVD; (100) 定向生长; 电学特性

PACC: 7360; 8115H; 6855

中图分类号: O484.4⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)05-0947-05

1 引言

金刚石作为一种宽带隙半导体材料, 具有许多独特的性能, 如大的禁带宽度(5.5eV)、低的介电常数(5.7)、高的击穿电压($\sim 10^7$ V/cm)、高的电子空穴迁移率(分别 $2400\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $2100\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)、高的热导率以及优越的抗辐射性能, 且化学稳定性好^[1-5]. 所有这些物理、化学和电学特性使得金刚石有可能成为未来高温、强辐射等恶劣条件下工作的电子器件材料. 由于天然金刚石比较昂贵且再生性差, 近几年来, 人们对金刚石薄膜的研究主要集中在 CVD 金刚石的生长、性能及制作高能粒子探测器件上. 由于(100)取向金刚石膜与其他晶面取向或自由取向的金刚石膜相比具有优越的特性^[6], 即较低的晶界、缺陷浓度和较平整的表面, 使其在光学和微电子学领域具有广阔的应用前景, 因而越来越引起人们的研究兴趣. 近几年来, 国内外许多课题组对(100)取向的金刚石进行了研究. 大多数采用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)通过偏压成核制备(100)取向的金刚石薄膜^[6-8], 部分文献报道了

采用热丝化学气相沉积法(HFCVD)制备金刚石薄膜^[9,10], 所报道的文章中采用的反应物均是 CH_4 和 H_2 , 使用乙醇作碳源的还未见报道. 使用乙醇作碳源制备工艺简单、成本较低, 并且由于乙醇中含有的氧, 在金刚石薄膜的制备过程中, 可以刻蚀和抑制非金刚石碳的形成, 抑制氢在薄膜中的复合, 提高生长速度, 改善金刚石薄膜的质量^[11]. 因此, 我们使用乙醇作碳源利用 HFCVD 方法, 在镜面抛光的 n 型硅衬底上合成出高质量(100)取向的金刚石薄膜. 由于 CVD 金刚石膜探测器的性能主要取决于金刚石膜的微结构及质量, 本文对(100)取向金刚石薄膜的电学特性和 X 射线响应进行了研究.

2 实验

采用 HFCVD 制备金刚石薄膜的方法是: 用乙醇作碳源, 氢气作载气, 在适当的衬底温度下, 合成出具有(100)晶面取向均匀生长的金刚石薄膜. 反应室预抽真空 5Pa, 热丝温度和衬底温度分别为 2000~2200 和 750~850, 乙醇和氢气流量分别为 20 和 800mL/min, 反应室工作压强为 4~5kPa,

* 国家自然科学基金(批准号: 60277024), 上海市纳米专项基金(批准号: 0452nm051), 上海应用材料研究与发展基金, 上海市教育委员会“材料学”重点学科资助项目

苏青峰 男, 1978 年出生, 博士研究生, 主要从事 CVD 金刚石膜材料及核辐射探测器件的研究. Email: qf@su@mail.shu.edu.cn

夏义本 男, 1942 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事光电子薄膜材料、半导体材料、无机非金属复合材料的研究.

2004-06-26 收到, 2004-12-24 定稿

使用镜面抛光低阻 n(100) 型硅作衬底 ($< 7 \mu\text{m}$). 沉积前对衬底 ($20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 0.5\text{mm}$) 进行预处理: (1) 用氢氟酸水溶液超声清洗 15min, 以去除表面的氧化硅及灰尘; (2) 用丙酮溶液超声清洗 15min, 以去除表面的可溶性有机物; (3) 将衬底放入含有金刚石粉 ($0.5\mu\text{m}$) 的丙酮悬浊液中, 超声 30min, 提高其表面粗糙度, 残留的金刚石粉末在成核过程中充当成核中心, 有利于提高成核密度. 典型的沉积速度约 $1\mu\text{m/h}$, 沉积时间 20h, 膜厚约 $20\mu\text{m}$.

采用 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜 (SEM), D/MAX-3C 型全自动 X 射线衍射仪和 RH-800 型 Raman 光谱仪表征金刚石薄膜表面形貌及其结构.

采用热蒸发法, 分别在金刚石和硅衬底上制备金 (Au) 电极, 以形成金属-金刚石-金属结构. 金刚石面是点电极 (厚 $0.2\mu\text{m}$, 直径 1mm), 硅衬底面是连续电极 (厚 $0.5\mu\text{m}$). 电极沉积前, 金刚石薄膜在 H_2O_2 和浓 H_2SO_4 的混合液中处理 10min, 以除去金刚石表面的石墨相. 电极沉积后, 在 500°C 氮气气氛中退火 45min 以获得较好的电学欧姆接触. 然后采用 Keithley4200 半导体特性分析系统测试样品在室温下的暗电流-电压特性、 ^{55}Fe 5.9keV X 射线辐照下的光电流-电压特性. 采用 Agilent4294A 精密阻抗仪测试样品的频率-电容特性和介电损耗.

3 结果与讨论

图 1 是金刚石薄膜的扫描电镜照片, 可以看出金刚石主要是正方形的 (100) 面, 晶粒尺寸约为 $20\mu\text{m}$, 晶面连续, 平整度高.

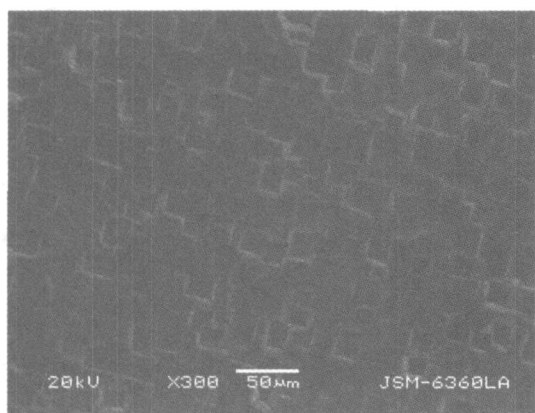


图 1 金刚石薄膜的表面形貌

Fig. 1 SEM image of (100)-oriented diamond film

图 2 是多晶金刚石薄膜的 XRD 谱. 由图可见, 在 2θ 约为 120° 处出现了非常强的 (400) 衍射峰, (400) 衍射峰半高宽 (FWHM) 很窄 (约 0.5°); 而在 2θ 约为 44° 处的 (111) 特征峰不太明显. (400) 特征峰强度与 (111) 特征峰强度之比约为 $100:8$, 这说明薄膜的 (100) 取向程度和质量非常高, 由公式 $R = \frac{I(400)/I(111) - 8\%}{I(400)/I(111)}$ 得到 (100) 织构所占的相对比重 R 为 99.84% .

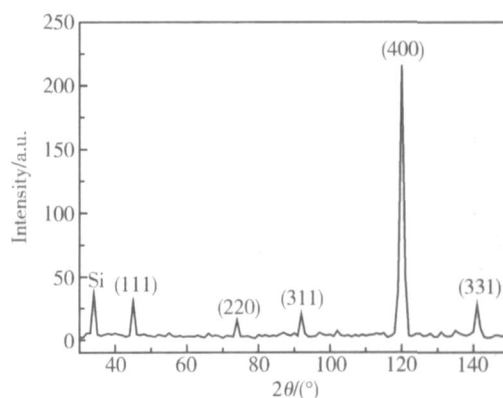


图 2 (100) 定向金刚石薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 A typical XRD pattern of (100)-oriented CVD diamond film

图 3 是金刚石薄膜退火前后的 Raman 光谱. 从图中可看出 1332cm^{-1} 附近有非常明显的金刚石喇曼特征峰, 1550cm^{-1} 附近有微弱的石墨峰, 表明薄膜的主要成分是金刚石且质量很高, 但也含有微量的石墨成分. 退火前金刚石喇曼特征峰的 FWHM 为 7.98cm^{-1} , 退火后其 FWHM 为 7.37cm^{-1} . 因为 SP^3 键 (金刚石) 喇曼散射效率约为 SP^2 键 (石墨) 的 $1/50$ ^[12], 所以金刚石喇曼特征峰与石墨特征峰相对强度的比值 (SP^3/SP^2) 可用来标定金刚石膜的质量. 从图 3 中还可以看出, 退火后金刚石喇曼特征峰强度与退火前相比明显增强, 表明退火后 SP^3 杂化键增多, 金刚石薄膜的质量得到了提高.

金刚石薄膜退火前后, 暗电流与外加电压的关系都表现出良好的线性, 欧姆接触较佳. 图 4 给出了金刚石薄膜退火前后的暗电流-电压曲线, 从图 4 中可以看出, 退火后, 暗电流明显下降, 在 10^3V/cm 的外加电场下, 暗电流为亚 nA 级; 电阻率显著上升了约 3 个数量级, 由此可估算出退火后电阻率约为 $5.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

CVD 金刚石薄膜通常为多晶薄膜, 薄膜中一般含有大量晶界, 其结构比较疏松, 薄膜生长过程中的

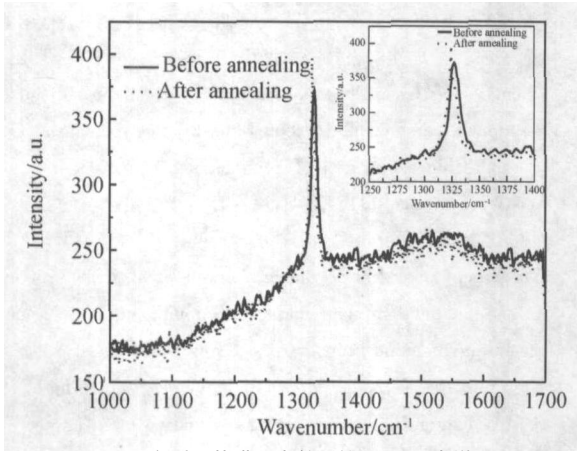


图 3 金刚石薄膜退火前后的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of diamond film before and after annealing

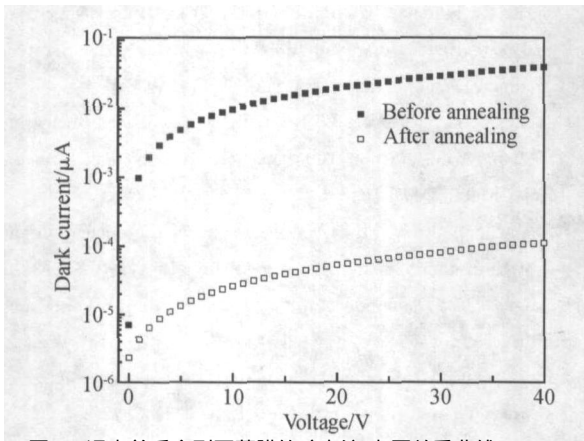


图 4 退火前后金刚石薄膜的暗电流-电压关系曲线

Fig. 4 Dark currents of diamond film before and after annealing

石墨相和杂质原子 (H, O) 通常聚集在晶界处, 其中部分氢可以使金刚石中碳的悬挂键饱和, 其余部分则处于电激活状态, 从而使得样品的电阻率不高. 在氮气中 500 °C 退火 45min 后, 大量杂质可以消除, 且处于电激活态的氢原子能够转变为非激活态的氢, 碳原子重构, 使得 sp^3 杂化键增多金刚石膜的质量提高, 故金刚石薄膜样品电阻率增大^[13-15].

退火后, 样品在 ^{55}Fe 5.9keV X 射线辐照下的光电流-电压特性曲线, 随着外加偏压的增加, 样品的光电流几乎呈线性增加, 因而具有较好的线性度. 一般认为, 光电流正比于 $\mu V/d$, 其中 μ 为载流子迁移率, τ 为载流子寿命, V 为外加偏压, d 为金刚石膜层的厚度^[16]. 图 5 是样品退火后经 ^{55}Fe 5.9keV X 射线辐照前后的电流-电压特性曲线. 金刚石薄膜的灵敏度由光电流与暗电流的比值来决定^[17], 从图 5

中可以看出, 金刚石样品在 X 射线辐照下, 光电流比暗电流高 2 个数量级, 可以与暗电流明显区分开. 因此使用 (100) 定向金刚石薄膜制备探测器可以做到响应灵敏、时间分辨率高, 并且探测的稳定性好.

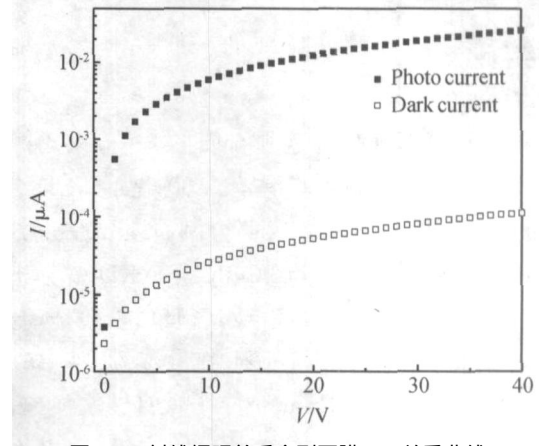


图 5 X 射线辐照前后金刚石膜 I-V 关系曲线

Fig. 5 I-V characteristics of diamond film before and after X-ray irradiation

图 6 为金刚石薄膜的 $C-F$ 及 $\tan \delta$ 曲线. 频率范围是 1kHz ~ 1MHz, 测量电压为 50mV. 从图 6 中可以看出, 在低频时, 其电容值随频率的变化较大, 但是随着频率的增加, 电容值迅速降低且趋于饱和. 当

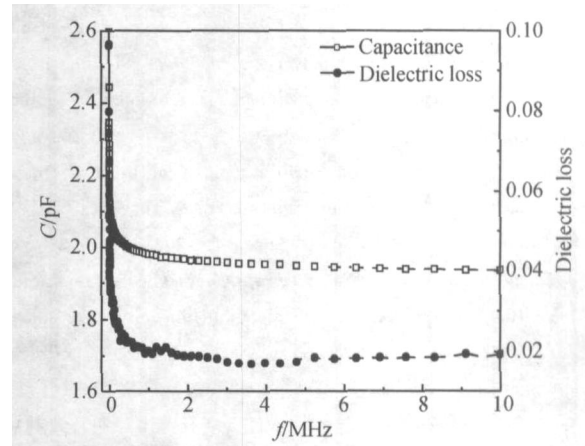


图 6 退火后金刚石膜的电容频率及介电损耗关系曲线

Fig. 6 C-F and dielectric loss characteristic curves of diamond films after annealing

频率高于 1MHz 时, 电容随频率的变化较小. 这说明在低频时电容不够稳定, 而在高频时具有较稳定的电容, 而且电容值很小约为 2.0pF. 其介电损耗与与频率关系与 $C-F$ 关系相似, 低频时, 介电损耗随频率的变化也较大, 但是随着频率的增加, 介电损耗也迅速降低. 当频率高于 2MHz 时, 介电损耗随频率基本无变化, 说明在低频时介电损耗不够稳定, 而

在高频时比较稳定,而且介电损耗很小约为 0.02. 高频下,电容较小、介电损耗较低,趋于比较稳定的饱和值,不随频率的变化而变化,因此金刚石膜器件适合现代大规模集成电路高频率的要求.

4 结论

采用 HFCVD 制备金刚石膜的方法,以乙醇为碳源,氢气为载气,制备出具有(100)晶面取向均匀生长的金刚石薄膜. SEM 表明金刚石主要是正方形的(100)面,晶粒尺寸约为 $20\mu\text{m}$. 经 XRD 谱分析表明,(400)特征峰非常明显,金刚石膜质量较佳,与天然金刚石相接近. 在氮气气氛中 500°C 退火 45min 后,金刚石 1332cm^{-1} Raman 特征峰明显增强,表明退火后金刚石质量得到了进一步的改善;暗电流明显下降,电阻率显著上升至约 $5.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. X 射线辐照下光电流很高,对 X 射线的响应灵敏. 高频下,电容和介电损耗较低且趋于稳定,分别约为 2.0pF 和 0.02,且不随频率的变化而变化.

参考文献

- [1] Xia Yiben, Sekiguchi T, Zhang Wenjun, et al. Surfaces of undoped and boron doped polycrystalline diamond films influenced by negative DC bias voltage. *Diamond Relat Mater*, 2000, 9:1636
- [2] Wang Linjun, Xia Yiben, Shen Hujiang, et al. Infrared optical properties of diamond films and electrical properties of CVD diamond detectors. *J Phys D: Appl Phys*, 2003, 36:2548
- [3] Chen Guanghua, Cai Rangqi, Song Xuemei, et al. Preparation and field electron emission of diamond film on porous silicon substrates with MW-CVD technique. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(3):288 (in Chinese) [陈光华, 蔡让岐, 宋雪梅, 等. 多孔硅衬底微波 CVD 金刚石薄膜的制备及其场电子发射. *半导体学报*, 2004, 25(3):288]
- [4] Hu Xiaojun, Li Rongbin, Shen Hesheng, et al. Preparation to n-type B-S Co-doped diamond films with low resistivity. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(8):976 (in Chinese) [胡晓君, 李荣斌, 沈荷生, 等. 低电阻率硼硫共掺杂金刚石薄膜的制备. *半导体学报*, 2004, 25(8):976]
- [5] Cheng Xiang, Chen Zhao, Xu Fuchun, et al. Analysis of nitrogen doped diamond like carbon films by electrochemical $C-V$ method. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(10):1264 (in Chinese) [程翔, 陈朝, 徐富春, 等. 掺氮类金刚石薄膜的电化学 $C-V$ 研究. *半导体学报*, 2004, 25(10):1264]
- [6] Xia Yiben, Sekiguchi T, Zhang Wenjun, et al. Effects of hydrogen ion bombardment and boron doping on (001) polycrystalline diamond films. *J Cryst Growth*, 2000, 213:328
- [7] Kim Y K, Lee K H, Lee M J, et al. The nucleation of highly oriented diamond on silicon using a negative bias. *Thin Solid Films*, 1999, 341:211
- [8] Saada S, Barrat S, Bauer-Grosse E. Silicon substrate preparation for epitaxial diamond crystals. *Diamond Relat Mater*, 2001, 10:300
- [9] Titus E, Sikder A K, Paltnikar U, et al. Enhancement of (100) texture in diamond films grown using a temperature gradient. *Diamond Relat Mater*, 2002, 11:1403
- [10] Janischowsky K, Ebert W, Kohn E. Bias enhanced nucleation of diamond on silicon (100) in a HFCVD system. *Diamond Relat Mater*, 2003, 12:336
- [11] Shah S I, Waite M M. Effect of oxygen on the nucleation and growth of diamond thin films. *Appl Phys Lett*, 1992, 61:3113
- [12] Angus J C. Diamond and diamond-like films. *Thin Solid Films*, 1992, 216:126
- [13] Landstrass M I, Ravi K V. Resistivity of chemical vapor deposited diamond films. *Appl Phys Lett*, 1989, 55:975
- [14] Muto Y, Sugino T, Shirafuji J. Electrical conduction in undoped diamond films prepared by chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1991, 59:843
- [15] Roe K J, Kolodzey J, Swann C P, et al. The electrical and optical properties of thin film diamond implanted with silicon. *Appl Surf Sci*, 2001, 175/176:468
- [16] Wang Linjun, Xia Yiben, Ju Jianhua, et al. Electrical properties of chemical vapor deposition diamond films and electrical response to X-ray. *Diamond Relat Mater*, 2000, 9:1617
- [17] Manfredotti C, Apostolo G, Fizzotti F, et al. CVD diamond tips as X-ray detectors. *Diamond Relat Mater*, 1998, 7:523

Growth and Electrical Properties of (100)-Oriented CVD Diamond Films *

Su Qingfeng, Xia Yiben, Wang Linjun, Zhang Minglong, Lou Yanyan, Gu Beibei, and Shi Weimin

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract : High quality (100)-oriented diamond films prepared by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) using alcohol carried by hydrogen are reported. The surface morphology and microstructure of the films are characterized by scan electron microscopy, X-ray diffraction, and Raman spectrometer. It indicates that diamond films are high quality CVD diamond films with a high-intensity peak around 120° and 1332cm^{-1} , respectively. Dark I - V characteristics, C - F characteristics and photocurrent under steady-state ^{55}Fe 5.9keV X-ray excitation of CVD diamond films are investigated at room temperature. Results indicate that after post-annealing for (100)-oriented CVD diamond films, dark current is very low with a value of 10^{-10}A at the applied voltage of 40V, and electrical responses to X-ray is high, capacitance and dielectric loss are very small and almost have no variation with the change of frequency in high frequencies.

Key words : diamond films; HFCVD; (100)-oriented growth; electrical property

PACC : 7360; 8115H; 6855

Article ID : 0253-4177(2005)05-0947-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60277024), Nano-Technology Projects of Shanghai (No. 0452nm051), Shanghai Foundation of Applied Materials Research and Development, and the Key Subject Construction Project (Material Science) of Shanghai Educational Committee

Su Qingfeng male, was born in 1978, PhD candidate. He is engaged in research on CVD diamond film materials and nuclear irradiation detector devices. Email: qfsu@mail.shu.edu.cn

Xia Yiben male, was born in 1942, professor, advisor of candidates. He is engaged in research on photoelectronic film materials, semiconductor materials, and inorganic nonmetal composite materials.

Received 26 June 2004, revised manuscript received 24 December 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics