

掺氮类金刚石薄膜的电化学 $C-V$ 研究

程 翔¹ 陈 朝¹ 徐富春¹ 刘铁林²

(1 厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2 深圳市纳诺材料技术研究所, 深圳 518048)

摘要: 采用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)法携带 N_2 或 NH_3 制备掺氮的类金刚石(DLC:N)薄膜, 对不同掺杂方法得到 DLC:N 薄膜进行电化学 $C-V$ 测量. $I-V$ 和 $C-V$ 曲线表明, 不论是采用 N_2 或是 NH_3 进行掺杂都得到 n 型的 DLC 薄膜, 掺 NH_3 的样品载流子浓度能达到更高. 根据样品的电化学 $C-V$ 测量结果并结合 X 射线光电子能谱, 详细研究了 DLC:N 薄膜载流子浓度的纵向分布, 发现在靠近薄膜与衬底界面处附近即生长初期 N 的掺杂浓度分布较高.

关键词: 掺氮类金刚石薄膜; 电化学 $C-V$; X 射线光电子能谱

PACC: 7360N; 7280N; 8280F

中图分类号: TN304.18

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)10-1264-05

1 引言

类金刚石(DLC)薄膜是一种新型功能材料, 主要以碳氢化合物为原料, 在低温低压下合成的含有非晶态和微晶结构的碳膜. DLC 薄膜由于与金刚石有相似的力学、光学和电学特性而备受关注. DLC 薄膜的生长、光学性质和机械性质等已经比较被人们了解^[1,2], 并在很多领域得到应用, 如抗磨损表层、散热涂层^[3,4]和光学透射膜等. 但 DLC 薄膜的电学性质及其应用尚处于研究探讨阶段. 对 DLC 薄膜掺杂以改变其导电特性, 拓展它作为一种新型半导体材料在光电方面的应用是近年来的研究热点^[5~7]. Meyerson 和 Jones 等人的研究表明, 在 DLC 薄膜中掺入硼、磷和氮是可能的^[8]. 硼的成功掺入形成 p 型 DLC 薄膜已被众多研究者证实^[9~13], 然而对于氮的有效掺杂和掺氮机理仍有待于进一步探讨.

本文用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)法, 携带 N_2 或 NH_3 制备了掺氮的 DLC (DLC:N)薄膜, 并对不同掺杂方法得到的 DLC 薄膜进行电化学 $C-V$ 测量分析. 电化学 $C-V$ 方法是研

究半导体材料中载流子浓度纵向分布的有效手段. 这种方法利用电解液与半导体形成的 Schottky 势垒代替金属-半导体势垒, 通过耗尽层的 $C-V$ 关系计算半导体在不同深度处的载流子浓度, 从而获得半导体材料载流子浓度的纵向分布^[14]. 对于新型半导体材料 DLC 薄膜, 在没明确金属与之接触性质前, 采用电化学 $C-V$ 方法来测量薄膜的有效掺杂和掺杂浓度的纵向分布是一种有效手段.

2 实验

采用平行板式 RF-PECVD 制备 DLC:N 薄膜, 射频频率为 13.56MHz. 实验中所用的衬底材料为 n 型 Si 单晶片(电阻率 $\sim 0.01\Omega \cdot \text{cm}$), 对它进行表面清洁处理后, 放入真空室内通入 Ar 气进行等离子体辉光放电处理, 真空室的本底真空为 0.1Pa 左右. 反应气体分为两种混合气体, 一种是 CH_4 和 N_2 的混合气体, 一种为 CH_4 和 NH_3 的混合气体. 输出射频电压为 1300~1600V, 加阳极电流为 100mA, 栅极电流为 20mA, 在衬底温度为室温下进行辉光放电反应, 通过改变辉光时间得到不同厚度

程 翔 女, 1977 年出生, 博士研究生, 主要从事宽禁带半导体材料和器件方面的研究.

陈 朝 男, 1943 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事半导体材料和器件方面的研究.

2003-10-27 收到, 2004-01-14 定稿

的系列样品. 在进行 X 射线光电子能谱(XPS) 测量同时得到样品厚度, 其中携带 N_2 进行掺杂的样品 1# 沉积厚度约为 210nm, 样品 2# 厚度约为 20nm; 通过携带 NH_3 进行掺杂的样品 3# 沉积厚度约为 160nm, 样品 4# 厚度约为 20nm. 通过 Raman 谱、红外反射谱和 XPS 对未掺氮的薄膜样品进行微结构分析, 各特征峰表明薄膜样品是含有不同比例的 sp^3 C 和 sp^2 C 的 DLC 薄膜. 作者在其它文章^[15] 已有陈述, 这里就不再重复.

利用 Bio-Rad 公司的 PN4300PC 电化学 $C-V$ 测试仪检测样品的载流子浓度纵向分布, NaOH : EDTA 电解液作为一个电极, 金属丝加在 DLC : N 薄膜表面形成前接触作为另一电极. 由于 DLC 薄膜的化学稳定性, 暂时还没有找到一种电解液能将样品表面层层腐蚀剥离, 只能通过测量计算薄膜/NaOH : EDTA 电解液界面形成的 Schottky 势垒电容和电压的关系, 来获得载流子浓度的纵向分布.

XPS 是在美国 PHI Quantum 2000 能谱仪上进行, 分析室压力 5×10^{-7} Pa. 选用 Al $K\alpha$ (1486.6eV) 为激发源, 能量分析器的通过能为 23.5eV. 在分析室中, 利用氦离子枪, 对样品进行原位刻蚀.

3 结果和讨论

样品测试时的装置如图 1 所示. 测试中 DLC : N 薄膜与电解液间形成 Schottky 势垒, 两个电极端分别接于 NaOH : EDTA 电解液和样品薄膜处. 在 $I-V$ 和 $C-V$ 曲线中负电压方向为 Schottky 势垒的正向偏置, 而正电压方向为反向偏置.

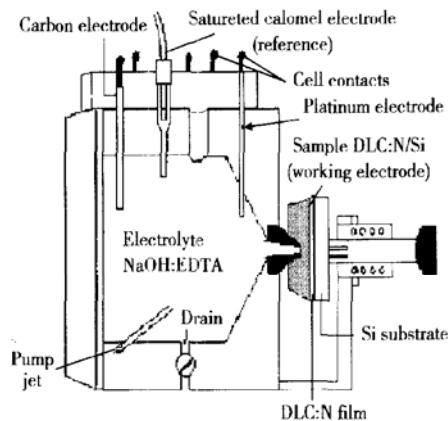


图 1 样品测试时的装置示意图

Fig. 1 Structural frame for measuring sample

选择合适的测量电压范围和限制电流进行 $I-V$ 测量, 图 2 给出了 DLC : N 薄膜/NaOH : EDTA 电解液的 $I-V$ 特性曲线. 由这样的 $I-V$ 特性可以判断 DLC 薄膜的导电类型为 n 型, 证实两种掺杂方法都得到有效掺杂. 各个样品的正向阈值电压略有不同, 较为明显的是不同厚度样品 1#, 3# 和 2#, 4# 的反向电压不同. 在一个样品/电解液系统中, 样品的掺杂浓度不同, 正向阈值电压基本不变, 反向击穿电压则会随着样品的载流子浓度不同而变化. 沉积时间较长的 1# 和 3# 反向击穿电压约为 10V, 2# 和 4# 的反向击穿电压比 1# 和 3# 小, 由此可以初步认为 1#, 3# 的掺杂浓度比 2#, 4# 的低. 说明薄膜沉积时间的长短影响掺杂浓度, 即在薄膜生长初期的 N 掺杂更有效. 随着薄膜厚度的增加, N 的有效掺杂降低, 其中可能的原因在下文中讨论.

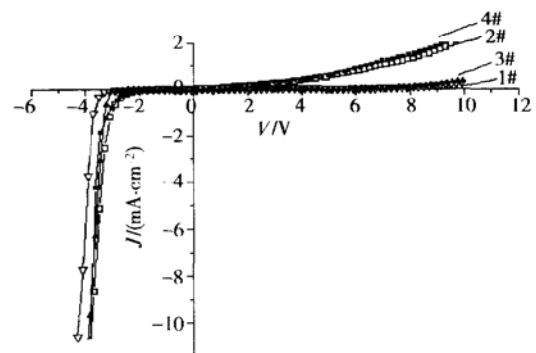


图 2 DLC : N 薄膜/NaOH : EDTA 电解液的 $I-V$ 曲线

Fig. 2 $I-V$ curves of DLC : N films/NaOH : EDTA

选择合适的测量电压范围和限制电流, 对样品施加频率为 3.0kHz 的交频信号, 改变样品的反向偏压, 测量 DLC : N 薄膜/NaOH : EDTA 电解液 $C-V$ 特性. 图 3 是 3# 样品的 $C-V$ 特性曲线, 此 $C-V$ 曲线图形样式也验证所测样品的导电类型为 n 型.

电化学测量 $C-V$ 有三种模式: 并联、串联和 3 端. 因为改变交频信号的频率, 三种模式曲线会更加靠近, 所以采用串联模式进行分析. 样品在反向偏压下, 薄膜/电解液界面形成了仅由电离施主组成的空间电荷耗尽层, 随着偏压的加大, 耗尽层边界往薄膜内层扩展. 耗尽条件下的能带图和 Robertson 等人研究的 DLC 与金属 Schottky 接触能带图^[16] 类似, 如图 4 所示, 交频信号只使电离施主在空间电荷区的边缘发生变化.

电容 C 与偏压 V 、耗尽层宽度 X_d 的关系如下:

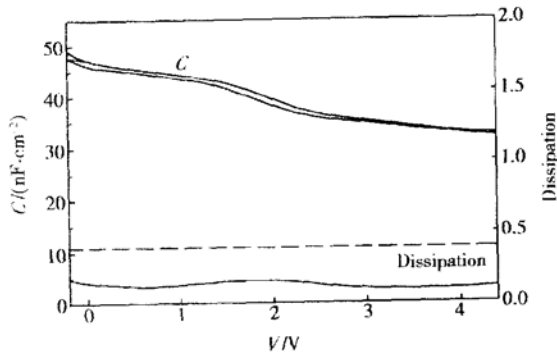


图 3 样品 3# 的 C-V 曲线
Fig. 3 C-V curve of sample 3

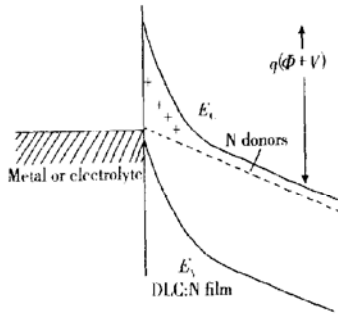


图 4 反向偏压下 DLC : N 与电解液能带图
Fig. 4 Energy-band diagram of electrolyte/DLC : N under reverse bias

$$C = \left[\frac{qN_D\epsilon_0\epsilon_r}{2(\Phi - V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$X_d = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{C} \quad (2)$$

其中 C 为单位面积电容; q 为电子电荷; N_D 为样品的掺杂浓度; ϵ_0 为真空电容率; ϵ_r 为 DLC 薄膜的相对介电常数; Φ 为样品/电解液势垒. 由(1)式可得:

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} = \frac{2}{\epsilon_0qN_D} \quad (3)$$

只要将 $C-V$ 曲线变换为 $1/C^2-V$ 曲线, 计算曲线斜率可求得样品掺杂浓度 N_D . 做出 N_D-X_d 曲线, 即可得到 n 型 DLC 薄膜载流子浓度纵向分布, 如图 5 所示.

图 5 中垂直虚线处为样品 DLC : N 薄膜与衬底界面, 可以看出样品在此处即薄膜生长初期, 载流子浓度都较高, 这与上文中厚、薄样品的电流曲线反映出来的现象一致. 随着薄膜的增厚, 载流子的浓度

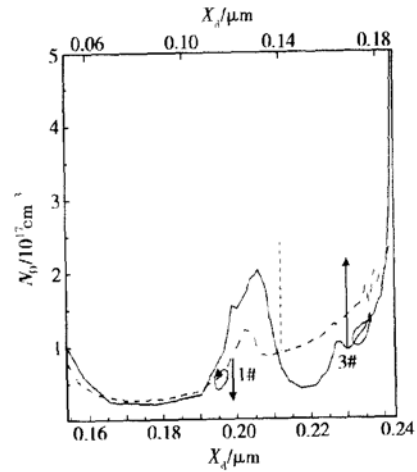


图 5 1# 和 3# 样品 N_D-X_d 曲线
Fig. 5 N_D of samples 1 and 3, depending on X_d

趋近平衡, 而在接近薄膜/电解液接触面, 载流子浓度略有增大. 我们知道氮在 DLC 薄膜中存在多种可能的结合方式^[17], 只有当氮成键后多余一个孤立电子才是有效掺杂, 若多余的是电子对则对自由载流子仍无贡献. 如果在 DLC 薄膜中氮在大多数情况下代替 C 中心可剩余单电子, 或与 C 同时形成两个单键和一个双键可剩余单电子, 也就是 N 与 C 的单、双键成键量越高剩余单电子的几率越大, 对样品的有效掺杂也越强. 我们以样品 1# 为例进行分析. 图 6 为 1# 中氮的 XPS 图, z 轴是刻蚀时间, 可以看出 N 原子主要以键能为 398.5eV 的 $N-sp^2C$ 和 400.6eV 的 $N-sp^3C$ 成键^[18], 随着生长层的增加, N 成键分布高峰在薄膜与衬底界面处附近, 这与样品的载流子分布基本对应. 由于 C 和 Si 的晶格失配, 生长初期在薄膜与衬底的界面处必含有较多的缺陷, 易吸附 N, N 又多形成 $N-sp^2C$ 和 $N-sp^3C$ 键, 这是 N 原子的有效掺杂位置^[17]. 随着生长层厚度的增加, 薄膜内部缺陷相对减少, 对 N 的吸附及 N 的成键量也随之减少, 对应于电学来说, 提供载流子的有效掺杂就随之降低. 薄膜表面处于富 N 的等离子体, N 的有效掺杂也有所提高.

从得到的载流子浓度范围可以看出, 掺 N_2 样品比掺 NH_3 样品的载流子浓度分布均匀, 但后者能获得更大浓度值, 样品 4# 在与衬底界面处的载流子浓度可达到 $1.01 \times 10^{18} cm^{-3}$. 我们知道, 射频电场产生的等离子体把 N_2, NH_3 分解成离子体. 由于 N-H 键的分解能比 N-N 键的分解能小, 等流量的两种气体, NH_3 的 N 掺入 DLC 薄膜中的比例更高, 所

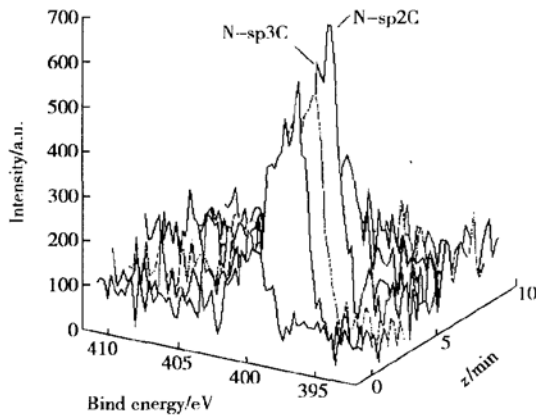


图 6 1# 样品 N1s 的 XPS

Fig. 6 N 1s XPS spectra in the sample 1

能达到的有效掺杂也相应更高。

4 结论

用平行板式 RF-PECVD 制备了掺氮 DLC 薄膜系列, 利用电化学 $C-V$ 测试仪检测样品的载流子浓度纵向分布。 $I-V$ 和 $C-V$ 曲线表明, 不论是采用 N_2 或是 NH_3 进行掺杂都得到 n 型的 DLC 薄膜, 掺 NH_3 的样品载流子浓度较高, 达到 10^{18}cm^{-3} 。 N 掺杂浓度在 DLC : N 薄膜与衬底界面处附近较高, 随着薄膜的增厚, 浓度趋近平衡, 而在接近薄膜/电解液接触面又略有增大。

参考文献

- [1] Yuan Guang, Jin Yixin, Jin Changchun, et al. Study of diamond film on silicon tip array. Chinese Journal of Semiconductors, 1997, 18(1): 1 (in Chinese) [元光, 金一鑫, 金长春, 等. 在硅微尖上生长金刚石膜的研究. 半导体学报, 1997, 18(1): 1]
- [2] Maguire P D, Magill D P, Ogwu A A, et al. The insulating properties of a-C : H on silicon and metal substrates. Diamond Relat Mater, 2001, 10: 216
- [3] Gu Changzhi, Jin Zengsun, Lü Xianyi, et al. Semiconductor laser fabricated with heat sink of diamond film. Chinese Journal of Semiconductors, 1997, 18(11): 840 (in Chinese) [顾长志, 金曾孙, 吕宪义, 等. 使用金刚石膜热沉的半导体激光器特性研究. 半导体学报, 1997, 18(11): 840]
- [4] Pan Cunhai, Li Junyue, Hua Jizhen, et al. Investigation of diamond/Ti/Ni/Au metallization scheme applied in semiconductor lasers for thermal management. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(7): 737 (in Chinese) [潘存海, 李俊岳, 花吉珍, 等. 用于半导体激光器热沉的金刚石膜/Ti/Ni/Au 金属化体系的研究. 半导体学报, 2003, 24(7): 737]
- [5] Litovchenko V G, Evtukh A A, Litvin Yu M, et al. The model of photo- and field electron emission from thin DLC films. Mater Sci Eng, 2003, A353: 47
- [6] Silva S R P, Amaratunga G A J. Doping of RF plasma deposited diamond-like carbon thin films. Thin Solid Films, 1995, 270(1/2): 194
- [7] Shao Lexi, Xie Erqing, Lu Yonggang, et al. Field electron emission of N-doped diamond films by growth-doping and ion implantation. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(9): 780 (in Chinese) [邵乐喜, 谢二庆, 路永刚, 等. 氮生长掺杂和离子注入掺杂 CVD 金刚石薄膜的场电子发射. 半导体学报, 1999, 20(9): 780]
- [8] Pearce S R J, May P W, Wild R K, et al. Deposition and properties of amorphous carbon phosphide films. Diamond Relat Mater, 2002, 11: 1041
- [9] Ma Z Q, Liu B X. Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell. Solar Energy Mater Solar Cell, 2001, 69(4): 339
- [10] Hayashi Y, Ishikawa S, Soga T, et al. Photovoltaic characteristics of boron-doped hydrogenated amorphous carbon on n-Si substrate prepared by r. f. plasma-enhanced CVD using trimethylboron. Diamond Relat Mater, 2003, 12(3~ 7): 687
- [11] Chen Guanghua, Zhang Xingwang, Ji Yaying. Polycrystalline diamond films by Van der Pauw's method. Chinese Journal of Semiconductors, 1997, 18(8): 598 (in Chinese) [陈光华, 张兴旺, 季亚英. 用 Van der Pauw 法研究硼重掺杂金刚石薄膜电学性质. 半导体学报, 1997, 18(8): 598]
- [12] Zhang Fangqing, Zhang Wenjun, Hu Bo, et al. Electrical and photoconductive characteristics of B-doped and undoped diamond films. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(10): 783 (in Chinese) [张仿清, 张文军, 胡博, 等. 硼掺杂及未掺杂金刚石薄膜的电学和光电导特性. 半导体学报, 1995, 16(10): 783]
- [13] Zhang Fangqing, Xie Erqing, Yang Bin, et al. Synthesis and infrared absorption characteristics of boron-doped semiconducting diamond thin films. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(6): 468 (in Chinese) [张仿清, 谢二庆, 杨斌, 等. 硼掺杂半导体金刚石薄膜的合成与红外吸收特性. 半导体学报, 1995, 16(6): 468]
- [14] Basaran E, Parry C P, Kubiak R A, et al. Electrochemical capacitance-voltage depth profiling of heavily boron-doped silicon. J Cryst Growth, 1995, 157: 109
- [15] Cheng X, Chen C, Zhou H W. High frequency $C-V$ study of devices based on diamond-like carbon films. Solid-State Electron, 2004, 48: 285
- [16] Robertson J, Rutter M J. Band diagram of diamond and diamond-like carbon surfaces. Diamond Relat Mater, 1998, 7: 620
- [17] Silva S R P, Robertson J, Amaratunga A J, et al. Nitrogen

- modification of hydrogenated amorphous carbon films. *J Appl Phys*, 1997, 81(6): 2626
- [18] Cheng Yuhang, Wu Yiping, Chen Jianguo, et al. Study on the structure of a-C:H(N) films by XPS. *Acta Physical Sinica*, 1998, 47(1): 83 (in Chinese) [程宇航, 吴一平, 陈建国, 等. a-C:H(N) 薄膜结构的 X 射线光电子能谱分析. *物理学报*, 1998, 47(1): 83]

Analysis of Nitrogen-Doped Diamond-Like Carbon Films by Electrochemical C-V Method

Cheng Xiang¹, Chen Chao¹, Xu Fuchun¹ and Liu Tielin²

(1 *Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(2 *Institute of Nano Materials and Technology, Shenzhen 518048, China*)

Abstract: Nitrogen-doped diamond-like carbon films are deposited by radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). The electrochemical capacitance-voltage (C-V) profiler is used to study the effect of doping nitrogen on diamond-like carbon films by two kinds of different source gases including nitrogen. With the analysis of the electrochemical C-V profile and the current-voltage (I-V) characteristics curve, the n-type diamond-like carbon films can be obtained by either N₂ or NH₃ doped. The density of carriers in the samples doped by NH₃ is higher up to 10¹⁸ cm⁻³. With the electrochemical C-V and the X-ray photoelectron spectra (XPS), it is discussed that the density longitudinal distribution of carriers in the DLC:N films with the depth. The peak of N-doped concentration distribution is at the DLC:N films-substrate interface, the growth initial stages.

Key words: N-doped diamond-like carbon film; electrochemical capacitance-voltage; X-ray photoelectron spectra

PACC: 7360N; 7280N; 8280F

Article ID: 0253-4177(2004)10-1264-05

Cheng Xiang female, was born in 1977, PhD candidate. She is engaged in the research on wide gap semiconductor thin film materials and devices.

Chen Chao male, was born in 1943, professor, advisor of PhD candidates. He is engaged in the research on semiconductor thin film materials and devices.

Received 27 October 2003, revised manuscript received 14 January 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics