

文章编号: 1000-324X(2007)02-0381-04

## 正偏压对纳米金刚石薄膜结构和电阻率的影响

吴南春<sup>1,2</sup>, 夏义本<sup>1</sup>, 谭寿洪<sup>2</sup>, 刘健敏<sup>1</sup>, 苏青峰<sup>1</sup>, 王林军<sup>1</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 采用电子辅助热丝化学气相沉积工艺, 在 1kPa 反应气压和施加不同的偏流条件下, 沉积了纳米金刚石薄膜. 用 X 射线衍射, 场发射扫描电镜和半导体特性表征系统对该薄膜进行了表征和分析. 结果表明, 施加偏流可以使薄膜晶粒呈现明显的 (110) 晶面择优取向, 表面形貌发生较大变化. 当偏流为 8A 时, 薄膜晶粒达到最小值, 约为 20nm, 薄膜表面也最光滑. 本文讨论了在低气压和电子轰击条件下 (110) 晶面择优取向的形成机制及其对薄膜显微形貌和电阻率的影响关系.

**关键词:** 纳米金刚石薄膜; 择优取向; 显微形貌; 电阻率

**中图分类号:** O484, TN304 **文献标识码:** A

### Influences of Positive Bias on Microstructure and Electrical Properties of Nanocrystalline Diamond Films

WU Nan-Chun<sup>1,2</sup>, XIA Yi-Ben<sup>1</sup>, TAN Shou-Hong<sup>2</sup>, LIU Jian-Min<sup>1</sup>, SU Qing-Feng<sup>1</sup>, WANG Lin-Jun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Shanghai University Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** In a system of electron assisted hot filament chemical vapor deposition, nanocrystalline diamond films were deposited at 1kPa reaction gas pressure with different bias current. The films were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscope and semiconductor characterization system. With appliance of bias current, the films exhibit a pronounced preferential orientation of (110) planes and change of the surface morphology. When bias current is 8A, the deposited film displays finest grain and smoothest surface. Formation of preferential orientation of (110) planes and its influence on electrical properties of the films are discussed under the condition of electrons bombardment and lower reaction gas pressure.

**Key words** nanocrystalline diamond films; preferential orientation; morphology; electrical properties

## 1 引言

纳米金刚石薄膜具有许多优异的物理化学特性, 在光学、电学、电化学和机械等诸多领域有广泛应用前景<sup>[1-3]</sup>. 制备纳米金刚石薄膜的工艺方法有多种多样, 但大多是在微波化学气相沉积和热丝化学气相沉积二种方法基础上进一步改进工艺条件来沉积纳米薄膜, 其关键是提高成核率, 其中加负偏压是常用的手段之一<sup>[2,4]</sup>. 采用电子辅助热丝化学气相沉积的方法, 施加正偏压可以大大提高

成核率. 但采用这种工艺方法制备纳米金刚石薄膜的研究还很少有报导. 虽然对纳米金刚石薄膜光学性能的研究较多, 而对其电学性能尤其是未掺杂纳米金刚石薄膜的电学性能的研究却很少.

本工作采用电子辅助热丝化学气相沉积方法制备了纳米金刚石薄膜, 研究了偏流对纳米薄膜晶粒择优取向, 表面显微形貌和电学性能的影响关系, 对其影响机制进行了分析探讨.

收稿日期: 2006-04-28, 收到修改稿日期: 2006-06-15

基金项目: 国家自然科学基金 (60577040)

作者简介: 吴南春 (1962-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: wunanchun@126.com

## 2 实验

在一个电子辅助热丝化学气相沉积系统中, 对衬底施加了一个直流正偏压. 衬底采用 n 型 (100)Si 晶片 (20mm×20mm×0.5mm). 衬底与热丝之间的距离为 7mm. 碳源采用丙酮, 浓度为 2.5vol%(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>). 气压为 1kPa, 衬底温度为 850°C, 热丝温度为 2200°C, 偏压为 0~30V, 偏流为 0~10A. 沉积时间为 5h.

沉积得到的纳米薄膜用 X 射线衍射 (XRD) 进行晶相分析, 用场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察其表面显微形貌. 样品在氮气气氛中, 500°C 退火 40min, 以减少表面 H 及其晶粒内缺陷. 薄膜表面用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液加热浸泡 30min 以消除表面石墨等杂质. 采用离子溅射的方法在薄膜表面制备 Au 电极, 用半导体特性测试系统观测薄膜的 I-V 特性.

## 3 结果和讨论

图 1 显示在 1kPa 反应气压下, 施加偏流 0~10A 时, 均可沉积得到金刚石薄膜. 在 XRD 图谱中各个曲线均显示清晰的金刚石 (111)、(220)、(311) 衍射峰. 表 1 列出了各样品衍射峰的相对强度, 从中可以发现样品的衍射峰相对强度均偏离了标准值. 标准值  $I_{(110)}/I_{(111)}=0.25$ , 而在本文中  $I_{(110)}/I_{(111)}$  大约为 0.65~1.8. 根据 X 射线衍射几何条件可知, 当  $I_{(110)}/I_{(111)}$  的比值大于标准值时, 表明被测样品内有大量平行于样品测试面, 即薄膜生长面的 (110)

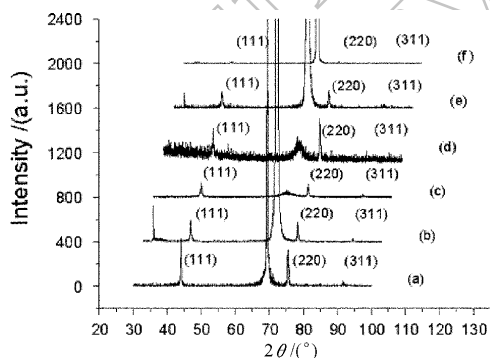


图 1 在 1kPa 气压不同偏压电流条件下纳米金刚石薄膜 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of nanocrystalline diamond films deposited at 1kPa gas pressure with different bias current

(a) 0A; (b) 2A; (c) 4A; (d) 6A; (e) 8A; (f) 10A

表 1 偏压电流对纳米金刚石薄膜 X 射线衍射峰相对强度的影响

Table 1 Influence of bias current on intensity of X-ray diffraction for the nanocrystalline diamond films

Bias current/A	Face index		
	111	220	311
0	100	76	11
2	100	89	11
4	100	95	17
6	100	180	17
8	100	111	22
10	100	65	21
Normal value	100	25	16

晶面, 因而存在 (110) 织构. 本实验结果清晰地显示了改变气压和偏压能够在薄膜中形成择优取向晶面, 即形成织构.

根据吉布斯 - 乌耳夫晶体生长定律, 表面能大的晶面生长速率也大. 计算显示, 金刚石晶面表面能大小顺序为 (110) > (100) > (111).

研究表明, H 的脱附和碳氢基团的表面扩散是沉积金刚石膜的关键步骤<sup>[3~6]</sup>. (100)、(110)面和(111)面脱 H 势垒分别约为 2.9、4.1 和 3.5eV. 各种碳氢基团在 (100) 面、(110) 面和 (111) 面上扩散势垒分别约为 2.0~3.0、3.3~3.8 和 0.5~3.5eV. 在降低气压的反应条件下, 撞击生长表面的 H 原子和碳氢基团的浓度和能量都有较大增加, 导致在 (110) 面上的表面反应活性及晶体生长速率有较大增加, 因而在晶粒中形成 (110) 织构. XRD 图谱中偏流为 0A 时, 薄膜晶粒已显示 (110) 择优取向.

当偏流偏压从零开始逐渐增大时, 轰击生长表面的电子的能量和数量也从小到大逐渐增加, 其能量传递给生长表面原子使其激活, 脱 H 加速, 产生大量  $sp^3$  悬挂键, 这些悬挂键将有利于加速晶体生长, 因而 (110) 面择优取向得以加强. 当偏流从 0A 增大至 6A 时, 衍射峰强度比  $I_{(110)}/I_{(111)}$  逐渐增大. 当偏流从 6A 增大至 10A 时, 数量更多能量更大的电子撞击生长表面, 形成更多的  $sp^3$  悬挂键及  $sp^2 + p$  键, 相互平行的  $sp^3$  键之间和  $p$  键之间共轭形成  $\pi$  键, 表面反应活性有所降低, 晶体生长速率降低, 使 (110) 面择优取向得以减弱. 衍射峰强度比  $I_{(110)}/I_{(111)}$  逐渐变小.

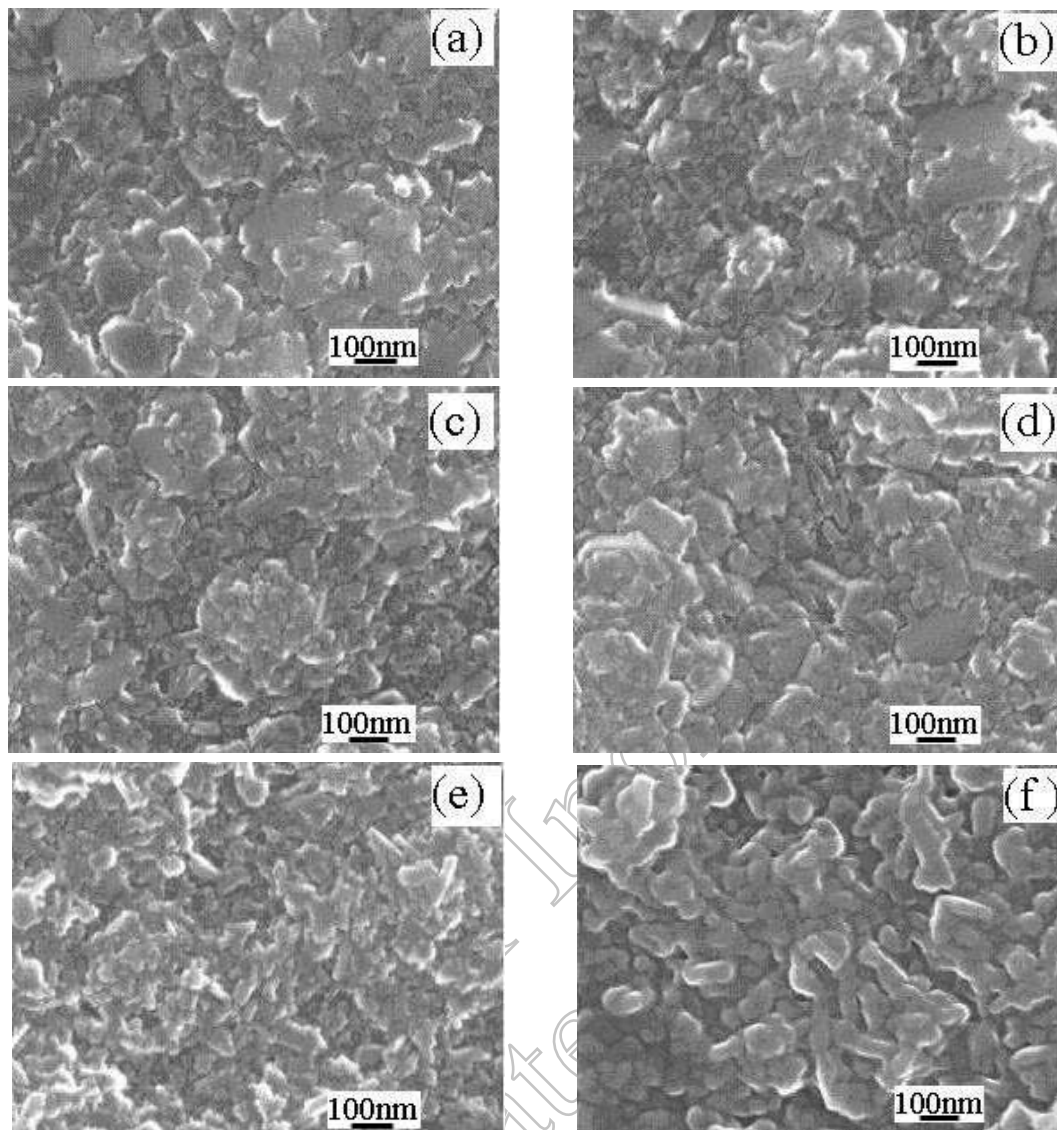


图2 在1kPa气压不同偏压电流条件下纳米金刚石薄膜场发射扫描电镜表面形貌

Fig. 2 FE-SEM surface morphologies of nanocrystalline diamond films deposited at 1kPa gas pressure with different bias current

(a) 0A; (b) 2A; (c) 4A; (d) 6A; (e) 8A; (f) 10A

图2显示了正偏压对纳米金刚石薄膜表面显微形貌的影响。当偏流为0A时,在降低气压的作用下,成核率有提高,晶粒尺寸减小至纳米数量级,但粒度分布不均一。随电子不断轰击生长表面,表面的活性位数量不断增加,导致二次成核率上升,晶粒尺寸变小。因此当偏流为4A时,薄膜晶粒尺寸达到一个极小值。当偏流为6A时,薄膜内晶粒呈现较强的(110)晶面择优取向。(110)晶面比(111)晶面具有较大的比表面能。按照晶体成核理论,当固体表面具有较大的比表面能时,其临界晶核尺寸也较大。因此当偏流为6A时,薄膜晶粒又变得较为粗大,而且晶粒分布不均一。当偏流进一步增大时,(110)晶面择优取向减弱,表面活性位

数量又增加,导致二次成核率进一步上升。当偏流上升至8A时,薄膜晶粒尺寸达到一个极小值,而且晶粒尺寸分布均匀。

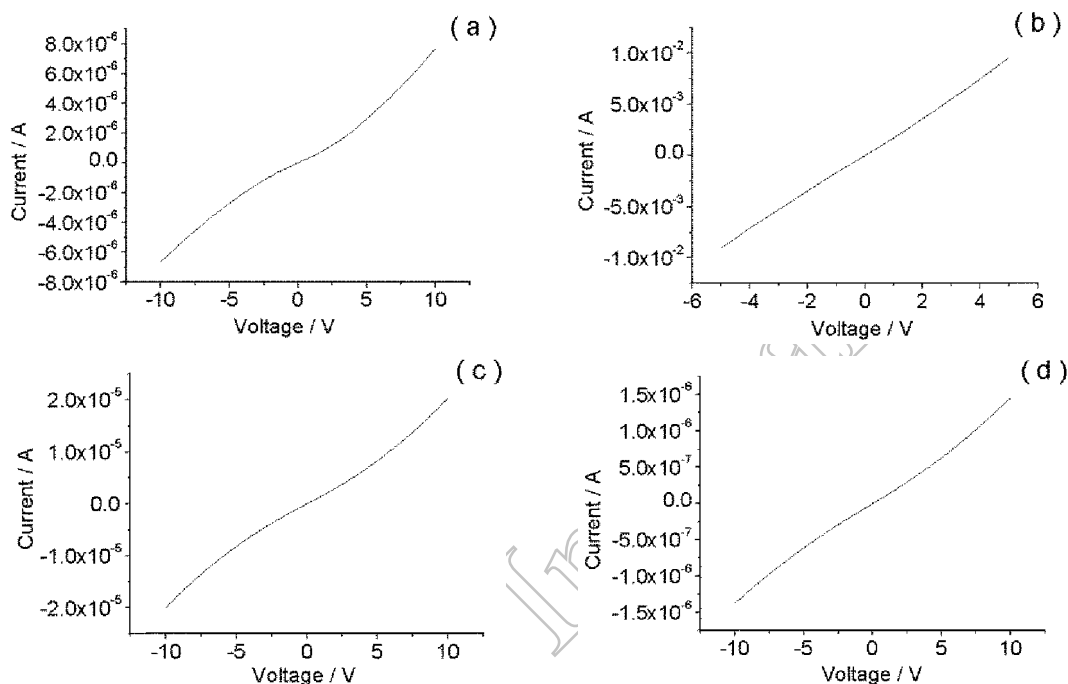
图3为样品的*I-V*曲线图,表2为由该图计算得到的薄膜电阻率。在1kPa气压和0A偏流时,虽然晶粒较小,但晶粒体内结晶良好,缺陷较少。界面悬挂键为H所饱和。因此纳米薄膜具有较大电阻率,达到 $2.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当偏流为4A时,由于电子轰击产生较多晶内缺陷,使薄膜电阻率大大下降,为 $5.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在加6A偏流1h后,再撤掉偏流并继续沉积4h。沉积制得的纳米薄膜电阻率稍低,为 $8.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在加8A偏流1h后,再撤掉偏流并继续沉积4h。沉积制得的纳米薄膜电阻率

表 2 偏压电流对纳米金刚石薄膜电阻率的影响

Table 2 Influence of bias current on resistivity of the nanocrystalline diamond films

Bias current/A	0	4	A	B
Resistivity/ $\Omega\cdot\text{cm}$	$2.2\times 10^7$	$5.1\times 10^3$	$8.6\times 10^6$	$1.0\times 10^8$

A: Deposited with 6A for 1h at first, then with 0A for 4h; B: Deposited with 8A for 1h at first, then with 0A for 4h

图 3 在 1kPa 气压不同偏压电流条件下纳米金刚石薄膜  $I$ - $V$  特性曲线Fig. 3  $I$ - $V$  curves of nanocrystalline diamond films deposited at 1kPa gas pressure with different bias current

(a) 0A; (b) 4A; (c) A; (d) B

A: Deposited with 6A for 1h at first, then with 0A for 4h; B: Deposited with 8A for 1h at first, then with 0A for 4h

较高, 为  $1.0\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ . 原因可能是, 当加以 6A 偏流时, 晶粒呈现 (110) 晶面择优取向. 当用 8A 偏流沉积薄膜时薄膜的 (110) 晶面择优取向大大减弱, 而 (111) 晶面择优取向相对有所增强. 由于 0A 偏流时沉积薄膜晶粒的择优取向与 6A 偏流时沉积薄膜晶粒的择优取向不同, 而与 8A 偏流时沉积薄膜晶粒的择优取向相近. 在择优取向不同的晶粒上沉积薄膜时, 为了达到界面的稳定需要增加界面位错密度及其他缺陷, 薄膜中引入这些缺陷使其电阻率下降. 而在晶面择优取向相同的表面继续沉积薄膜时, 晶粒内结晶良好, 缺陷较少, 电阻率较高.

#### 4 结论

在 1kPa 的反应气压下施加正偏压, 可以使薄膜中出现较强的 (110) 晶面择优取向. 同时纳米薄膜的表面显微形貌出现较大变化. 当偏流为 8A 时, 晶粒最小, 表面最光洁. 对薄膜施加偏流后, (111) 晶

面上的脱 H 势垒和碳氢基团吸附势垒大大降低, 使得 (111) 晶面法向金刚石薄膜的生长速率大大提高, 导致 (110) 晶面择优取向明显加强. 在相同的择优取向成核表面上采用不同的偏流继续沉积纳米金刚石薄膜, 其电阻率较大.

#### 参考文献

- [1] Gruen D M. *Annu.Rev.Mater.Sci.*, 1999, 29:211-259
- [2] 林良武, 唐元洪, 朱利兵 (LIN Liang-Wu, *et al*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2005, 20 (5): 1263-1269.
- [3] 李东辉, 刘志凌, 叶甜春, 等 (LI Dong-Hui, *et al*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2004, 19 (4): 887-894.
- [4] Sharda T, Umeno M, Soga T, *et al*. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77: 4304-4306.
- [5] Huang D, Frenklach M. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 3692-3695.
- [6] Reinke P, Oelhafen P. *Phys. Rev.*, 1997, B56: 2183-2190.
- [7] 王波, 宋雪梅, 张生俊, 等. 人工晶体学报, 2000, 29: 280-284.
- [8] Lambrecht W R L, Lee C H, Segall B, *et al*. *Nature*, 1993, 364: 607-610.