

# 掺硼对超纳米金刚石薄膜的影响\*

王玉乾<sup>1</sup> 王兵<sup>1</sup> 孟祥钦<sup>1</sup> 甘孔银<sup>2</sup>

1. 西南科技大学材料学院 绵阳 621010  
2. 中物院应用电子学研究所 绵阳 621900

**摘要** 采用微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 技术, 利用氩气、甲烷、二氧化碳混合气体, 制备出平均晶粒尺寸在 7.480 nm 左右、表面粗糙度在 15.72 nm 左右的高质量的超纳米金刚石薄膜; 在此工艺基础上以硼烷作为掺杂气体, 合成掺硼的金刚石薄膜. 表征结果显示在一定的浓度范围内随着硼烷气体的通入, 金刚石薄膜的晶粒尺寸及表面粗糙度增大、结晶性变好, 不再具有超纳米金刚石膜的显微结构和表面形态; 同时膜材的物相组成也发生改变, 金刚石组份逐渐增多, 并且膜层内出现了更明显的应力以及更好的导电性能.

**关键词** 无机非金属材料, 掺硼, 超纳米金刚石薄膜, 化学气相沉积

**分类号** O484

**文章编号** 1005-3093(2009)03-0288-05

## Effect of B-doping on ultrananocrystalline diamond film

WANG Yuqian<sup>1</sup> WANG Bing<sup>1\*\*</sup> MENG Xiangqin<sup>1</sup> GAN Kongyin<sup>2</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010  
2. Institute of Applied Electronics, CAEP, Mianyang 621900

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.10876032, and National High-Tech Research and Development Program of China No.20070202.

Manuscript received December 9, 2008; in revised form March 19, 2009.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0816)2419201, E-mail:wangbing67@163.com

**ABSTRACT** High-quality ultrananocrystalline diamond film was prepared with Ar/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> by using microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) technology. The average size of the crystalline grains and surface roughness are about 7.480 nm and 15.72 nm, respectively. B-doped diamond thin film was synthesized by adding B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> into the gas resource. The results showed that within a certain limits along with the addition of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, the grains size and surfaces roughness of the diamond thin films increased dramatically, and their crystallinity got better. The diamond thin film no longer had the characteristics of the ultrananocrystalline diamond film. Meanwhile, with the addition of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, the diamond phase constitutes in these films increased gradually, and more obvious residual stress and better conductivity appeared at the same time.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, B-doping, ultrananocrystalline diamond film, CVD

超纳米金刚石薄膜是近几年为了区别于普通纳米金刚石薄膜而提出的一种全新纳米金刚石材料. 相对于普通纳米金刚石薄膜, 其具有细小的构成晶粒尺寸 (一般在 3-10 nm 范围); 更为重要的是, 由于生长过程中具有高的二次形核率, 其晶粒尺寸不会随着薄膜厚度的增加而变大 (而普通纳米金刚石薄膜是在高

的形核密度作用下形成的, 其纳米级的晶粒尺寸受膜层厚度的限制, 当薄膜达到一定厚度时, 就会转变为普通的微米金刚石薄膜<sup>[1,2]</sup>, 因此, 超纳米金刚石薄膜在许多方面, 如高频、高功率、低能耗、高热导率电子元器件等领域, 具备更优异的性能及更好的应用前景, 成为金刚石薄膜材料研究领域的一个新的热点方向.

但超纳米金刚石薄膜又因其自身的一些特性局限 (如导电性不佳), 必须作进一步的改进完善. 掺硼是获得有优异电学性能金刚石薄膜的一种有效手段<sup>[3]</sup>. 硼杂质的掺入, 改变了金刚石薄膜界面的化学

\* 国家自然科学基金 10876032 和国家 863 计划强辐射重点实验室基金 20070202 项目.

2008 年 12 月 9 日收到初稿; 2009 年 3 月 19 日收到修改稿.

本文联系人: 王 兵

状态,使薄膜的能带结构发生变化,导电性能显著提高<sup>[4,5]</sup>。目前已有的工作对普通微米金刚石薄膜掺硼研究做得比较多,并且在掺硼微米金刚石薄膜的制备及性能方面,都取得了较为理想的结果;而对有相同要求的超纳米金刚石薄膜掺硼方面的研究还很少,特别是掺硼对超纳米金刚石薄膜影响方面的研究,国内外还鲜见报道。鉴于此,本文在一个较新的制备超纳米金刚石薄膜工艺基础上,用硼烷作为掺杂剂,制备获得掺硼的金刚石薄膜,分析掺硼对超纳米金刚石薄膜的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 实验装置及工艺

超纳米金刚石薄膜制备在自行研制的石英钟罩式 MPCVD 装置上进行,其主要结构如图 1 所示,微波频率 2.45 GHz,额定功率 1.5 kW,采用红外测温仪测量样品温度。

要制备高质量的超纳米金刚石膜首要问题是在沉积初期必须具有很高且均匀的成核密度。本实验采用对 10 mm×10 mm 镜面抛光的 n 型 Si(100) 单晶基片两步机械研磨的预处理方法来增强成核:即先用粒度为 0.5 μm 的金刚石微粉对基片表面进行手工研磨,再用混有粒度 40 μm 的金刚石粉的乙醇悬浮液超声研磨处理 20 min,最后用无水乙醇清洗、吹干后放入样品室备用。

制备超纳米金刚石膜及掺 B 金刚石膜的具体工艺参数如表 1 所示。其中 Ar/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的流量分别为 200 mL/min、8 mL/min、10 mL/min 且保持不变。硼源选择乙硼烷和氢气的混合气体 (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的浓度为 0.2%),因为气体源更有利于控制掺入硼杂质的含量。生长结束后再用 H<sub>2</sub> 等离子对样品表面进行 20 min 的原位刻蚀处理,以除去表面残留的石墨等非金刚石相。

### 1.2 金刚石薄膜的微观分析

对制备出的金刚石膜,用英国 Renishaw 公司 In-Via 型激光拉曼 (Raman) 谱仪分析碳的各种键合状态,从而对各金刚石薄膜的内应力及物相纯度的变化进行评价;用 Leica Cambridge LTD 公司 S440 型扫

描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌,以评价所得膜材的晶粒尺寸大小及组织结构特点;用日本精工公司 SPI3800N 扫描探针显微镜 (AFM) 进行薄膜表面的三维形貌观测,以确定超纳米金刚石膜的表面粗糙度及膜材的晶粒尺寸大小。

## 2 结果与讨论

从图 2 可以看出,利用工艺 a 制备的金刚石薄膜致密而且均匀,厚度在 5.5 μm 左右,其晶粒尺寸不随薄膜厚度的增加而发生变化,薄膜为细小晶粒致密堆积而成,不同于普通的微纳米金刚石薄膜 (普通的微纳米金刚石薄膜断面多为柱状晶,不似超纳米金刚石薄膜断面这种细小晶粒的致密堆积)。结合其 AFM 图像 (图 2c, 2d) 可以看出,其表面非常光滑,测得的晶粒平均粒径在 7.480 nm 左右,粗糙度在 15.72 nm 左右,符合超纳米金刚石的特征。

由图 3 可明显看出不同掺硼浓度的金刚石薄膜表面形貌的变化规律。硼离子的掺入,使超纳米金刚石薄膜的晶粒尺寸明显增大,并且在一定范围内,随着掺硼浓度的增加而增大,同时薄膜的结晶性能变得更好。图 3a 显示的是一些分散的金刚石小颗粒,图 3c 的情况有所改善,出现了部分尺寸比较大的晶粒,图 3e 显示了结晶性能比较好的金刚石薄膜,大尺寸的颗粒紧密排列。薄膜的 AFM 图像形象地说明了薄膜的晶粒尺寸及表面粗糙度的变化情况,样品的粒径及表面粗糙度通过 AFM 测量获得,如表 2 所示。

表 2 数据表明,超纳米金刚石薄膜掺硼使晶粒尺寸变大,结合其 SEM 图像和 Raman 光谱图还可看

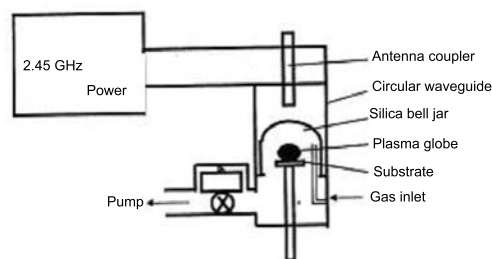


图 1 石英钟罩式 MPCVD 装置结构简图

Fig.1 Structural sketch of the bell jar-type MPCVD setup

表 1 金刚石薄膜的生长工艺参数

Table 1 Growth conditions of the diamond film

Sample No.	Reaction gases	Flow of B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /mL/min	Power /W	Pressure /kPa	Sub temp. /°C
a	Ar+CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	0	1400	11.300	800
b	Ar+CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3	1400	11.300	800
c	Ar+CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	1400	11.300	800
d	Ar+CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7	1400	11.300	800

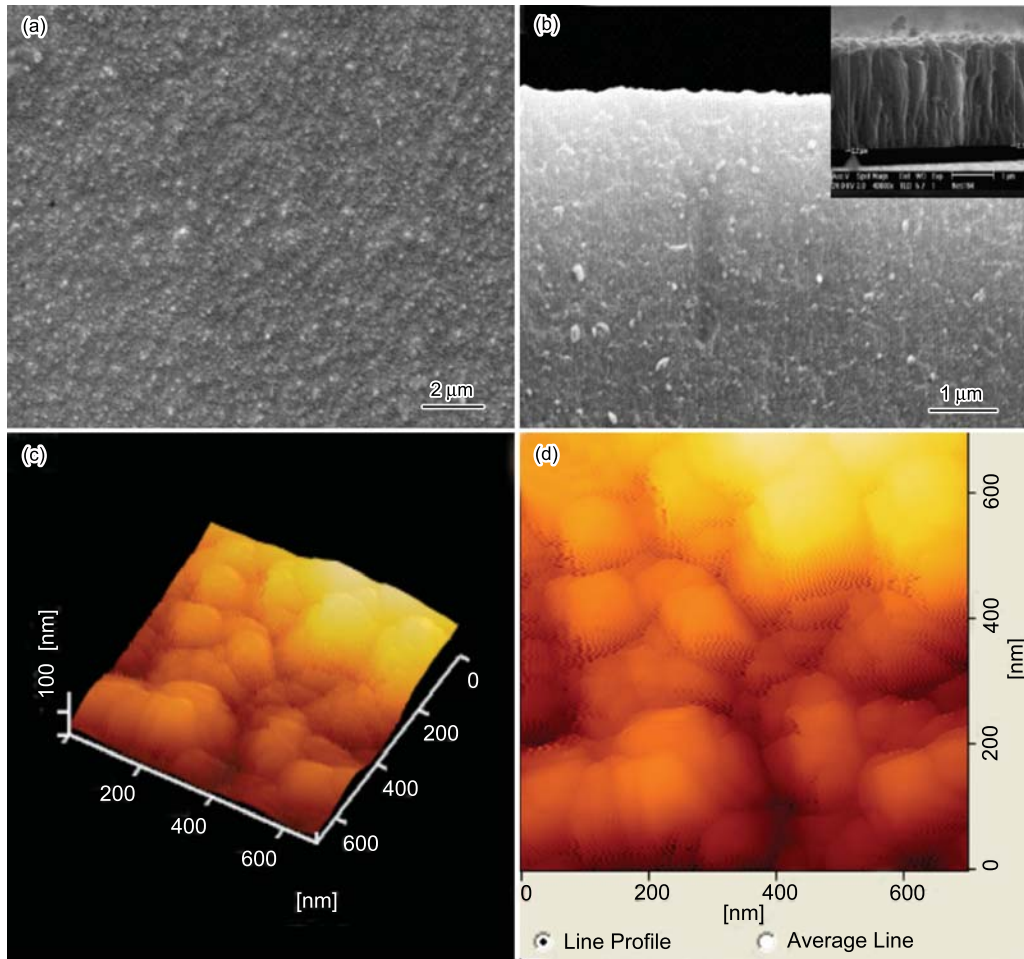


图2 超纳米金刚石薄膜的扫描电镜图像 (a 为表面形貌, b 为横断面图像) 和原子力显微镜图像 (c, d)  
Fig.2 SEM micrographs (a, b) and AFM micrographs (c, d) of the ultrananocrystalline diamond film

出其结晶性能变好, 这种情况是与微米金刚石掺硼相反的<sup>[6,7]</sup> (微米金刚石随着掺硼浓度的增加晶粒尺寸变小, 结晶性变差), 究其原因, 可能是硼离子的掺入, 改变了超纳米金刚石薄膜的生长条件 (超纳米金刚石薄膜的生长机制不同于普通的纳米微米金刚石, 其制备过程中大量 C<sub>2</sub> 基团的存在是必不可少的<sup>[8]</sup>, 当 C<sub>2</sub> 基团的数量减少到一定程度时, 其生长机制便会发生改变, 试验中发现当加入硼烷后, 在此工艺上得不到超纳米金刚石薄膜, 可见 C<sub>2</sub> 基团的数量发生了变化), 从而降低了超纳米金刚石薄膜的二次形核密度, 导致晶粒尺寸增大, 结晶性变好。

从图 4a 超纳米金刚石薄膜的 Raman 光谱曲线 a 中可以看出, 样品中含有相对强度比较高的金刚石特征峰 (位于 1332 cm<sup>-1</sup> 处), 此外, 还有至今仍存在争议的可用作纳米金刚石特征峰判据的 PA (转聚乙炔) 峰、非晶碳峰 (D 峰) 以及比较明显的石墨峰 (G 峰)。而掺硼金刚石薄膜的 Raman 光谱曲线 (b, c, d) 中, 存在的金刚石峰更为尖锐, 同时在 1470 cm<sup>-1</sup> 左右出现了一个明显的强峰, 它是形成四面体结构的金

刚石先驱体的特征峰, 而在 1230 cm<sup>-1</sup> 附近出现的新峰, 是由硼离子掺入金刚石晶格中造成的<sup>[9,10]</sup>, 可以看作是掺硼金刚石薄膜的特征峰。由于 Raman 散射对 sp<sup>3</sup> 键的灵敏度因子仅为 sp<sup>2</sup> 键的 1/50, 所以可以明显的看出四个样品均为比较纯净的多晶金刚石膜, 非金刚石相含量比较低。其中, 样品 a 的 Raman 曲线中, 金刚石峰明显低于石墨峰, 而其它样品 (b, c, d) 的金刚石峰则高出石墨峰, 这说明超纳米金刚石薄膜中的金刚石的物相纯度要比掺硼金刚石薄膜的低些, 理论计算也证实如此<sup>[8]</sup> (超纳米金刚石薄膜由于金刚石的晶粒尺寸比较小, 晶界含量较多, 因而其非金刚石相的含量一般比普通微米金刚石薄膜多)。公式 (1) 是计算微米金刚石薄膜物相纯度的公式, 通过计算可得样品 b, c, d 中金刚石的相对含量 (表 3)。其中 C<sub>d</sub> 为金刚石的相对含量, A<sub>d</sub> 和 A<sub>i</sub> 分别为金刚石峰和石墨带拟合曲线包含的面积<sup>[10,11]</sup>, 如图 4b 所示。

$$C_d = \frac{100A_d}{A_d + \sum_{i=1}^{50} A_i} \quad (1)$$

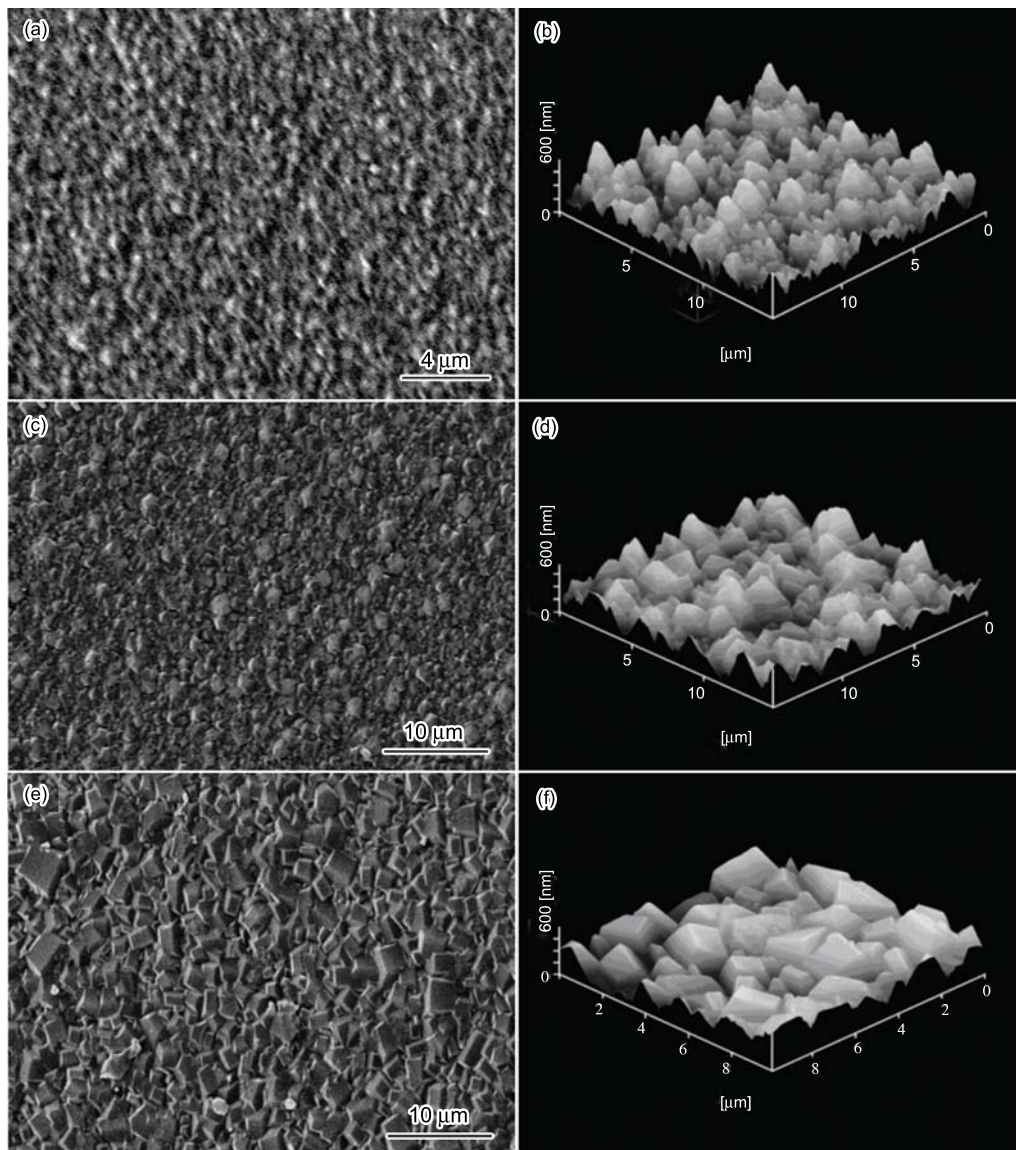


图 3 不同掺硼浓度的金刚石薄膜的扫描电子显微镜图像 (a、c、e) 和扫描探针图像 (b、d、f). 其中 a、c、e 样品中硼烷的流量分别为 3、5、7 mL/min

Fig.3 SEM micrographs (a, c, e) and AFM micrographs (b, d, f) of the diamond film deposited with different contents.  $B_2H_6$  flow of sample a, c and e are 3, 5, 7 mL/min, respectively

表 2 金刚石薄膜的平均粒度和表面粗糙度

Table 2 The mean diameter and surface roughness of the different diamond films

Sample	a	b	c	d
Mean diameter/nm	7.480	897.3	1336	1819
Surface roughness/nm	15.72	95.00	120.8	128.3

表 3 不同样品中金刚石的相对含量

Table 3 Relative content of the diamond with different samples

Sample	b	c	d
Diamond content/%	79.91	86.62	93.85

结果显示在一定的浓度范围内, 随着掺硼浓度的增加, 样品中金刚石的相对含量越来越高, 这一新的现象与微米金刚石薄膜掺硼的规律截然相反<sup>[8]</sup>. 当然, 并不是掺硼浓度越大越好, 伴随大量硼离子的掺入, 势必会引起晶格膨胀变形, 带来大量的缺陷, 会使薄膜中金刚石相的纯度降低.

从图 4 还可以发现, 掺硼后的样品产生了明显的 Raman 位移,  $1332\text{ cm}^{-1}$  峰向低频方向移动, 并且随着掺硼浓度的增加, 移动的频率越大. 考虑到掺硼金刚石薄膜 Raman 光谱的 Fano 效应, Raman 光子与杂质带相互作用使电子发生跃迁, 而光子能量降低致使 Raman 特征峰漂向低频, 另一个主要原因则归结为薄膜内产生的应力: 掺硼浓度小时, 是硼离子

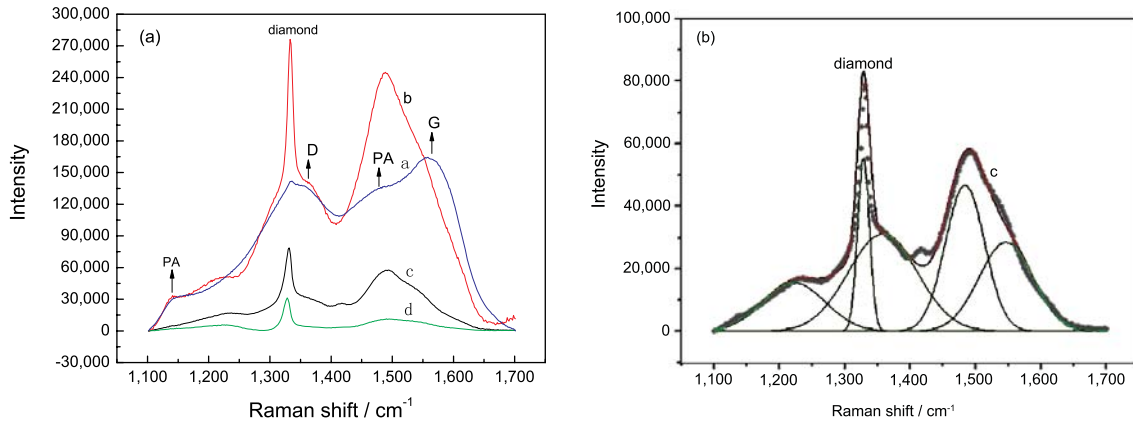


图4 不同工艺条件制备的金刚石薄膜的 Raman 光谱 (右图为对拉曼峰进行曲线拟合的效果图)

Fig.4 Raman spectra of the diamond films deposited with different conditions

带来的缺陷,使薄膜产生残余应力;掺硼浓度高时,薄膜出现金属性导电率特征,薄膜中便形成了一个杂质带,从而使薄膜产生了较大的残余应力<sup>[10-13]</sup>.同时硼烷的掺入,势必会给金刚石薄膜带来一定的导电性能,且导电性能随着掺硼浓度的增加而提高<sup>[5-7]</sup>.这是因为硼离子的掺入,提高了薄膜的空穴浓度,进而增强了薄膜的导电性能.

### 3 结 论

1. 采用 MPCVD 技术,利用氩气、甲烷、二氧化碳混合气体可以制备出高质量超纳米金刚石薄膜,薄膜致密而均匀,其粒径在 7.480 nm 左右,表面粗糙度在 15.72 nm 左右.

2. 掺硼使超纳米金刚石薄膜由纳米形态向微米形态转变,得到的薄膜不再具备超纳米金刚石薄膜的特性.

3. 超纳米金刚石薄膜掺硼后,在一定的浓度范围内,金刚石薄膜的晶粒尺寸明显增大,结晶性变好,同时薄膜的导电性能得到很大提高.

4. 超纳米金刚石薄膜掺硼后,在一定的浓度范围内,薄膜中金刚石的相对含量随着掺硼浓度的增加而增加,并且薄膜中产生了随掺硼浓度增加而变大的残余应力.

### 参 考 文 献

- 1 O.A.Williams, M.Daenen, J.D'Haen, Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond, *Diamond & Related Materials*, **15**(4-8), 654(2006)
- 2 N.Jiang, K.Sugimoto, K.Nishimura, Synthesis and structural study of nano/micro diamond overlayer films, *Journal of Crystal Growth*, **242**(3-4), 362(2002)

- 3 Bernard Humbert, Nesrine Hellala, Jean Jacques Ehrhardt, X-ray photoelectron and Raman studies of microwave plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD) diamond films, *Applied Surface Science*, **254**(20), 6400(2008)
- 4 Sung-Gi Ri, Daisuke Takeuchi, Christoph E.Nebel, Surface electronic properties on boron doped (111) cvd homoepitaxial diamond films after oxidation treatments, *Diamond & Related Materials*, **16**(4-7), 831(2007)
- 5 P.W.May, W.J.Ludlow, M.Hannaway, Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films, *Diamond & Related Materials*, **17**(2), 105(2008)
- 6 C.Tavares, F.Omnes, J.Pernot, Electronic properties of boron-doped {111}-oriented homoepitaxial diamond layers, *Diamond & Related Materials*, **15**(4-8), 582(2006)
- 7 R.E.Stallcup II, Y.Mo, T.W.Scharf, Formation of nanometer-size high-density pits on epitaxial diamond (100) films, *Diamond & Related Materials*, **16**(9), 1727(2007)
- 8 Luming Shen, Zhen Chen, An investigation of grain size and nitrogen-doping effects on the mechanical properties of ultrananocrystalline diamond films, *International Journal of Solids and Structures*, **44**, 3379(2007)
- 9 M.G.Fyta, G.C.Hadjisavvas, P.C.Kelires, Probing the sp<sup>2</sup> dependence of elastic moduli in ultrahard diamond films, *Diamond & Related Materials*, **16**(8), 1643(2007)
- 10 R.J.Zhang, S.T.Lee, Y.W.Lam, Characterization of heavily boron-doped diamond films, *Diamond and Related Materials*, **5**(11), 1288(1996)
- 11 A.F.Azevedo, R.C.Mendes de Barros, S.H.P.Serrano, SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textured substrates, *Surface & Coatings Technology*, **200**(20-21), 5973(2006)
- 12 N.G.Ferreiraa, E.Abramofb, E.J.Coratb, Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *Carbon*, **41**(6), 1301(2003)
- 13 M.Mermoux, F.Jomard, C.Tavares, Raman characterization of boron-doped {111} homoepitaxial diamond layers, *Diamond & Related Materials*, **15**(4-8), 572(2006)