

The Analysis of Nanocrystalline for Nitrogen-Doped Diamond Films Preparations and Electrical Performance

Ming-lei Wang, Lei Yao, Chang-shan Xue, Yu-qiang Chen, Hong-yan Peng

Mudanjiang Normal College Key Laboratory of New Carbon-based Functional and Super-hard Materials of Heilongjiang Province,

Mudanjiang, china, 157012

Email: Wangminglei202@163.com

Abstract: The nanocrystalline diamond films that prepared in $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ mixtures are synthesized by DC hot-cathode PCVD system. The result shows that with the increasing of nitrogen flow rate, crystal refinement, grain boundary, dislocation and defects are increasing, the surface of films change from the larger micro-crystal particle to cauliflower-like structures, and the surface roughness of films get smaller correspondingly, the content of non-diamond carbon in the films increases. When the C: N = 1:1, the diamond films resistivity drop to $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$, the carrier concentration is 10^{18}cm^{-3} . With the further increase of nitrogen flow rate, the film resistivity essentially unchanged

Keywords: DC hot-cathode; PCVD; Nanocrystalline diamond films; Nitrogen added; Resistivity

掺氮纳米金刚石薄膜制备及电学性能研究

王明磊,姚磊,薛长山,陈玉强,彭鸿雁

牡丹江师范学院超硬材料与新型碳基功能省重点实验室, 牡丹江, 中国, 157012

Email: Wangminglei202@163.com

摘要: 本文用直流热阴极等离子体化学气相沉积 (PCVD) 设备, 在 $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ 的混合反应气体中合成了掺氮纳米金刚石薄膜。结果表明随着氮气流量的增加, 薄膜晶粒细化, 晶界、位错和缺陷有所增多, 由尺寸较大微晶颗粒转向纳米级菜花状结构, 并且薄膜表面粗糙度变小, 薄膜中非金刚石组份相对逐渐增多, 当 C:N=1:1 时, 金刚石膜电阻率降至 $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度为 10^{18}cm^{-3} 。随着氮气流量进一步增加, 薄膜电阻率基本保持不变

关键词: 直流热阴极; PCVD; 纳米金刚石膜; 掺氮; 电阻率

1 前言

金刚石膜具有优异的力学、热学和电学性质, 在半导体以及电化学等领域有着广泛的应用前景。近几年, 在使用甲烷、氢气制备金刚石膜的生长过程中, 掺氮对金刚石膜的形貌和生长特性的影响、纳米级金刚石膜制备表征也被广泛研究。在化学气相沉积金刚石膜过程中掺入气体(如氮气)能够显著影响金刚石膜的结构和性质^[1-3]。目前金刚石膜制备方法主要有微波等离子体 CVD 法、热丝 CVD 法、直流热阴极 CVD 法和离子注入等方法。直流热阴极 CVD 法是由冷阴极辉光放电等离子体化学气相沉积(PCVD)法^[4,5]改进而来^[6], 是快速生长高品质金刚石膜的有效方法之一, 它通过改变电压、气压、衬底和阴极的温度实现稳定

的辉光放电, 优化反应气体的分解效率^[7]。直流热阴极 CVD 法制备金刚石膜的研究已开展了近二十年, 取得了众多成果, 但利用该方法进行掺氮纳米金刚石膜的研究报道较少。在发表的文献中, 掺氮金刚石膜的制备研究主要集中在微波等离子体法和热丝法, 还很少有用直流热阴极等离子体系统研究掺氮对制备纳米级金刚石膜表征和电导率分析等方面的报道。因此, 本文在这方面做了比较细致的实验工作。

2 实验

采用直流热阴极等离子体 CVD 沉积设备生长掺氮纳米金刚石膜, 以 P 型 (100) 硅片为衬底。为促进金刚石膜形核密度和形核速率, 衬底经过无水乙醇和 $40\mu\text{m}$ 金刚石粉混合液超声处理 1 h, 然后用氮气

吹干。反应气体为 CH₄ 和 H₂，流量分别为 4sccm、200sccm，氮源为 N₂，流量由 0sccm 逐渐增加到 8.0sccm。薄膜沉积时间 5h，生长参数如表 1 所示。

Table 1. Growth parameters for nitrogen-doped diamond films
表 1. 掺氮金刚石膜的生长参数

CH ₄ /sccm	H ₂ /sccm	N ₂ /sccm	Substrate temperature /°C	pressure/kPa
4	200	0.0	950	1.2
4	200	0.5	950	1.2
4	200	1.0	950	1.2
4	200	2.0	950	1.2
4	200	4.0	950	1.2
4	200	8.0	950	1.2

采用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的表面形貌；用日本 Rigaku 公司生产的 D-max2200 PC 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构，电压 40kV，电流 20mA，扫描速度 4°/min，步长 0.020°；采用 Renishaw 公司的 Raman 光谱仪分析样品的相组成，激光光源为 Ar+激光器，波长为 514.5nm。

3 结果与讨论

图 1 为样品的扫描电镜图片，(a) 为未掺入氮气样品，生长的金刚石膜具有致密结构，晶形完整，晶粒尺寸多在 2-4μm，结晶质量好，显示了较大的多晶颗粒，多成 (111) 面方向生长；(b)、(c) 氮气流量分别为 0.5sccm、1.0sccm 样品，主要以 (111) 和 (100) 晶面为主，掺氮后颗粒明显变小，该条件下生长金刚石膜晶形较差，整个表面呈现无序，布满“菜花”状结构，这种结构由大量细小颗粒构成，晶粒致密性及完整性都有所降低，出现大量晶界，这表明氮气的引入降低了金刚石膜的品质，对石墨碳生长有一定的促进作用。(d) 氮气流量为 2.0sccm 的样品，薄膜已无明显的金刚石晶形，薄膜晶界增加，但晶粒尺寸进一步减小，表面形成晶粒凸起生长状态，在 (e) (f) 流量为 4.0sccm、8.0sccm，此现象更为明显，说明氮气的掺入抑制晶粒向四周生长，在初期未形核区域和已生长膜面上二次形核。

图 2 所示为不同氮气流量时样品的 XRD 图谱，在 2θ=43.9°处金刚石 (111) 面特征峰强度远高于其它衍射峰，并且衍射峰有明显展宽，由谢乐公式可以计算出晶粒尺寸约 50nm，说明金刚石的生长方向主要呈 (111) 面且晶粒较细。原子氢可以饱和金刚石表面碳悬

键形成 SP³ 杂化键，从而避免了 SP² 构形的产生，因为 C-H 键的结合能比 C-C 键的结合能大，CN 基团活性生长位的产生速率比原子氢高，CN 基团在一定程度上可以提高金刚石膜的生长速率。N₂ 流量较低时，CN 基团可以像原子氢一样萃取金刚石表面吸附的原子氢，形成生长位，抑制大颗粒金刚石的生长，并在气相中形成稳定的 HCN 分子；N₂ 流量较高时，大量 CN 基团产生了较多的表面悬挂键，在没有足够甲基被吸附的情况下，金刚石表面的键会塌缩并再构成石墨键，这导致薄膜生长速度下降，同时无法形成大的晶粒，薄膜品质变差。

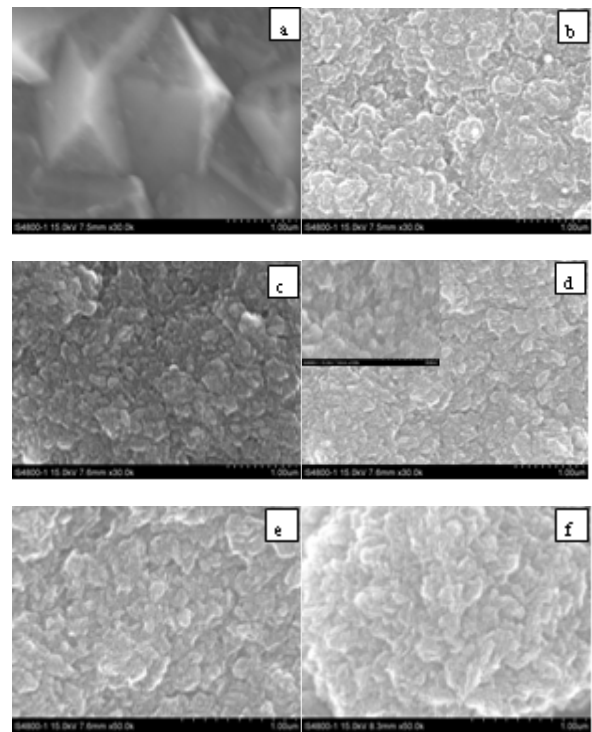


Figure1. SEM micrograph of nitrogen-doped diamond films,
(a)The flow rate of N₂ is 0sccm, (b)The flow rate of N₂ is 0.5sccm,
(c)The flow rate of N₂ is 1.0sccm, (d)The flow rate of N₂ is 2.0sccm,
(e)The flow rate of N₂ is 4.0sccm, (f)The flow rate of N₂ is 8.0sccm
图 1. 掺氮金刚石膜的 SEM 图像，(a)氮气流量为 0sccm，(b) 氮气流量为 0.5sccm，(c) 氮气流量为 1.0sccm，(d)氮气流量为 2.0sccm，(e)氮气流量为 4.0sccm，(f)氮气流量为 8.0sccm

拉曼光谱图表明，在少量氮气掺入 (N₂≤4 sccm) 情况下，薄膜在 1332cm⁻¹ 处有明显的金刚石峰，此峰峰值逐渐变弱，旁边出现了一个多晶石墨碳峰 (1355cm⁻¹ 附近)，并且逐渐明显；1580cm⁻¹ 处 G 峰，除与金刚石峰相对强度增加外，其峰与未掺氮相比向

高频移动, 半峰宽加大, 这可能是由于掺氮后膜内应力增大引起的。当金刚石膜的晶粒细化为纳米晶粒时, 金刚石相的特征峰会变宽、变弱; 从图 1(b、c、d、e) 中样品比较可以看出, 制备的掺氮样品基本都具有纳米金刚石 Raman 谱的特征, 在 1332 cm^{-1} 有较弱的金刚石峰出现, 且都出现展宽, 金刚石与非晶碳峰强比例降低, 说明掺氮后使膜的成分发生重组, 对金刚石有一定的刻蚀作用, 促进了非晶碳的生成。

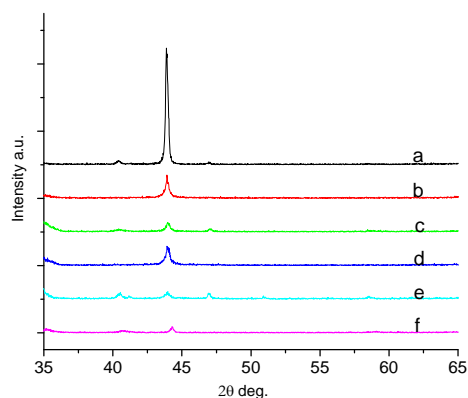


Figure2. XRD patterns of nitrogen-doped diamond films, (a) The flow rate of N_2 is 0sccm, (b) The flow rate of N_2 is 0.5sccm, (c) The flow rate of N_2 is 1.0sccm, (d) The flow rate of N_2 is 2.0sccm, (e) The flow rate of N_2 is 4.0sccm, (f) The flow rate of N_2 is 8.0sccm
掺氮金刚石的 XRD 图谱, (a) 氮气流量为 0sccm, (b) 氮气流量为 0.5sccm, (c) 氮气流量为 1.0sccm, (d) 氮气流量为 2.0sccm, (e) 氮气流量为 4.0sccm, (f) 氮气流量为 8.0sccm

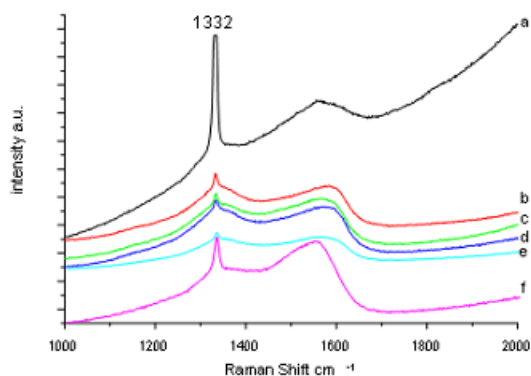


Figure3. Raman spectroscopy of nitrogen doped diamond, (a) The flow rate of N_2 is 0sccm, (b) The flow rate of N_2 is 0.5sccm, (c) The flow rate of N_2 is 1.0sccm, (d) The flow rate of N_2 is 2.0sccm, (e) The flow rate of N_2 is 4.0sccm, (f) The flow rate of N_2 is 8.0sccm
图 3. 掺氮金刚石的拉曼光谱, (a) 氮气流量为 0sccm, (b) 氮气流量为 0.5sccm, (c) 氮气流量为 1.0sccm, (d) 氮气流量为 2.0sccm, (e) 氮气流量为 4.0sccm, (f) 氮气流量为 8.0sccm

实验发现在高氮气浓度下 ($\text{N}_2=8\text{ sccm}$) 沉积的 Raman 光谱可以看到, 此时薄膜在 1332 cm^{-1} 处峰强度大幅增加, 而位于 1335 cm^{-1} 附近 D 峰强度则有所减少, G 峰相对强度增加, 半峰宽减小, 峰形也更为尖锐, 其峰位向低频移动。在实验的过程中发现掺氮随时间的增加衬底温度有所升高, 这可能是由于掺氮量过高, 一方面会对气相中甲烷和氢气的分解程度产生影响, 进而影响金刚石薄膜质量。另一方面将促使阴极碳化, 同时, 形成 CN 基团而减少了对金刚石键的影响, 促进石墨碳的生长, 导致膜结构发生变化, 膜应力减少。

图 4 表示的是室温下掺氮金刚石膜电阻率随氮气流量的关系, 发现电阻率随氮气流量的增加而急剧降低, 当氮气流量达到 4sccm, 薄膜表面电阻率基本保持在 $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ - $100\Omega\cdot\text{cm}$ 数量级上, 并不随氮气流量继续增加而降低, 氮气的过量掺入并不能减小膜的电阻率。通过 XRD 以及拉曼光谱可以证明 CVD 方法所制备的金刚石膜会出现非金刚石碳相, 另外还存在大量的晶界、位错和空位等缺陷, 金刚石膜中掺入氮原子提供了载流子 (空穴) 浓度, 从而提高了掺氮金刚石膜的导电特性。

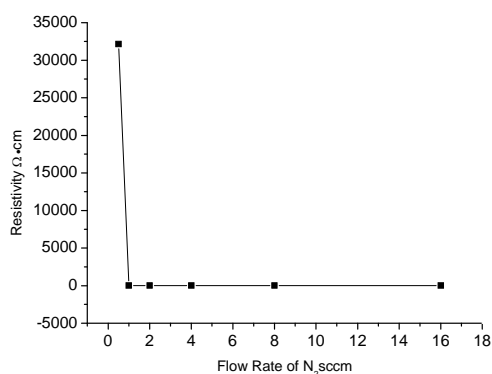


Figure4. The relationship between resistivity and N_2 flow rate
图 4. 电阻率随氮气流量的变化关系曲线

4 结论

(1) 可以在典型微米晶金刚石膜制备条件下, 生长纳米晶金刚石膜。随着氮气流量的增加, 晶粒逐渐细化, 由结构完整的晶面 (111) 逐渐变为与 (100) 晶面共存的“菜花状”结构, 晶界增加。

(2) 氮气可以促进金刚石膜生长过称中二次形核, 有利于纳米晶金刚石膜的生长。过高的氮气浓度虽然

提高了甲烷气体的分解率，促进了金刚石膜的生长，但是，原子氢 H 对非金刚石相的刻蚀作用相对减弱，导致金刚石膜的品质下降。

(3) 氮气掺入可以降低金刚石膜的电阻率，达到 $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ 后基本不随氮气含量的增加而变化。

References (参考文献)

- [1] Corrigan T D, Gruen D M, Krauss A R, et al. The effect of nitrogen addition to Ar/CH₄ plasmas on the growth, morphology and field emission of ultrananocrystalline diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(1):43.
- [2] Vandeveldt T, Nesladek M, Quaeys C, et al. Optical emission spectroscopy of the plasma during CVD diamond growth with nitrogen addition [J]. *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 [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8:1480.
- [4] Sawabe A, Yasuda H, Inuzuka T, Suzuki K, Growth of diamond thin films in a DC discharge Plasma [J]. *Applied Surface Science*, 1998, 33/34:539.
- [5] Suzuki K, Sawabe A, Inuzuka T, Growth of diamond thin films by DC plasma chemical vapor deposition and characteristics of the plasma [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, 29:153.
- [6] JIN Zeng sun, JIANG Zhi gang, BAI Yi zen, LU Xian yi, SYNTHESIS OF DIAMOND THICK FILM BY A HOT-CATHODE DC-PCVD METHOD [J]. *New Carbon Materials*, 2002, 17:9.
金曾孙, 姜志刚, 白亦真, 吕宪义, 直流热阴极 PCVD 法制备金刚石厚膜 [J]. *新型炭材料*, 2002, 17: 9。
- [7] BAI Yizhen, JIN Zengsun, JIANG Zhigang, HAN Xuemei, Influence of hot cathode glow discharge on the deposition of diamond films [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2003, 17: 5.
白亦真, 金曾孙, 姜志刚, 韩雪梅, 热阴极辉光放电对金刚石膜沉积的影响 [J]. *材料研究学报*, 2003, 17:5。
- [8] Jiayu Wang, Xianyi Lü, Yue Sun, et al. Growth of the diamond thick film by hot filament assistant PCVD [J]. *Journal of Functional Materials*, 1998, 10:1012.
- [9] Nagai H, Takashima S, Hiramatsu M, et al. Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N₂/H₂ and N₂/NH₃ plasmas [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91: 2615.
- [10] Iijima S, Helical microtubules of graphitic carbon [J], *Letters to Nature*, 1991, 354: 56.