

硼/氮原子共注入金刚石的原子级研究*

李荣斌

(上海电机学院材料成型工程系, 上海 200245)
(2006 年 4 月 27 日收到, 2006 年 5 月 23 日收到修改稿)

利用 Tersoff 势和分子动力学方法研究了室温下 500 eV 的能量粒子硼(4 个)和氮(8 个)共注入金刚石晶体中晶体结构的变化特征和缺陷分布特征. 结果表明, 粒子注入金刚石后产生的空位比间隙原子更靠近晶体的近表层分布, 间隙原子主要以四面体间隙(T 形)和哑铃状分裂间隙的形式存在于晶体中, T 形间隙结构更容易存在, 并且大部分间隙原子富集在空位的周围. 注入金刚石中的硼原子和氮原子有 78% 左右处于替代位置, 硼、氮原子之间的键长比完整金刚石结构的键长短 13%. 硼氮原子成键有利于减少金刚石晶格的畸变程度.

关键词: 共掺杂, 金刚石, 分子动力学模拟

PACC: 6170T, 8120V, 6185

1. 引 言

由于大部分元素在金刚石中的溶解度都很低, 因此促使杂质原子进入金刚石薄膜的电子激活位置(特别是 n 型杂质)是非常困难的, 离子注入法成为金刚石掺杂的有效工艺之一. 离子注入方法能够较准确地控制掺入金刚石的杂质种类及杂质对的剂量和配比, 能有效地控制杂质原子沿基体和纵向的分布. 到目前为止, 采用单一元素掺杂难以得到高质量的 n 型金刚石, 采用共掺杂^[1]方法是实现 n 型金刚石掺杂的有效尝试. 然而, 实验手段很难直接观察到晶体中原子级别的现象, 而正确理解金刚石薄膜掺杂中的一些微观问题, 如掺杂造成的晶体缺陷以及共掺杂对晶格结构的影响等, 对于从实验上获得高质量的掺杂金刚石薄膜有重要借鉴意义.

因此, 本文利用分子动力学模拟技术从原子级角度研究两种不同的杂质原子(施主和受主原子)同时掺入金刚石的微观过程, 了解原子掺杂后金刚石晶体中缺陷的种类、分布和晶体结构的变化特征. 一方面可以为实验研究提供必要的理论指导, 另一方面也可以掌握金刚石的共掺杂机理.

2. 理论和方法

本文将借助 Tersoff^[2]多体作用势函数, 以及

Matsunaga 等人^[3]拟合得到的硼和氮原子的 Tersoff 势参数, 在常温(300 K)下利用分子动力学方法模拟硼原子、氮原子共注入金刚石薄膜中引起结构变化的微观行为, 为其他元素的共掺杂(如硼-硫、硼-磷)提供借鉴. 为了避免所选择的模拟系统太大, 本模拟系统选择的注入能量为 500 eV. Tersoff 势是多体作用势函数, 它不仅适用于金刚石结构, 而且也适合于类金刚石结构^[4,5], Saada^[6]利用 Tersoff 势函数研究了金刚石和石墨结构的许多物理性能以及金刚石和石墨结构互相转变过程, 所得结果与无近似的量子力学从头计算值完全一致^[7]. 模拟在正则系综^[8]下进行, 用速率版的 Verlet 算法求解原子的运动方程, 采用自动更新的 Verlet 邻表技术^[9]加快运算速度. 为了了解 n 型金刚石的共掺杂机理, 本文采用较少的 p 型杂质原子(4 个硼原子)和较多的 n 型施主杂质原子(8 个氮原子)共注入金刚石实现共掺杂, 主要研究荷能粒子注入金刚石后产生的缺陷种类、分布及其金刚石晶体的结构特征.

模拟采用金刚石单晶的计算原胞为 40 层, 每层由 100 个(10×10)碳原子组成, 尺寸大小为 2.52 nm × 2.52 nm × 3.57 nm, 共 4000 个原子. 碳原子的初始坐标由 0 K 下体材料的晶格位置确定, 根据 Robert 和 Needs^[10]的工作将表面层原子构造为金刚石(001)(2×1)重构表面. 在 x 和 y 方向([110]和[1 $\bar{1}$ 0])采用二维周期性边界条件, 使粒子在水平面

* 上海市教委重点项目(批准号 06ZZ96)资助的课题.

上成为无限,在 z 方向[001])让表面原子自由,使模拟的表面对应于真空下的清洁表面,底部两层原子作为静态衬底而被固定在原来的晶格位置上不动,坐标中心位于计算原胞的中心.以 0 K 温度下的金刚石(001)(2×1)重构表面的原胞结构为模拟起点,在 300 K 下体结构弛豫 5 ps 后作为粒子注入时的初始结构.在模拟过程中将静态衬底以上的四层原子作为恒温层,根据 Maxwell-Boltzmann 速度分配规律,利用速度标度方法使系统保持在温度为 300 K 的恒温层上弛豫.注入过程中依次先注入 4 个硼原子后再依次注入 8 个氮原子,为了避免产生沟道效应,从距离衬底一个晶格距离高度、以偏离[001]方向 7° 入射一个粒子并让晶格弛豫 2.5 ps,直到 12 个粒子全部注入同一区域,这样粒子产生的损伤区域彼此叠加.当一个粒子注入金刚石晶体后,为了使产生的缺陷结构能够快速保留下来以及晶体弛豫 2.5 ps 后使其温度能够快速返回到室温(300 K),最外面的三层原子采用了能量耗散边界条件^[11],以减少边界的伪反射能量效应.

3. 结果与讨论

荷能粒子注入金刚石晶体过程中与晶格原子发生碰撞,使得晶格原子产生了位移而离开平衡位置,结果在晶体内部产生了空位、自间隙等缺陷.为了能够准确地确定粒子轰击后在金刚石中产生的空位,我们研究了格点与其周围第一近邻原子的距离分布,格点的第一近邻原子就是其最近距离的原子.研究了那些起始位于一个格点位置而后经过运动成为另一格点位置的第一近邻原子的原子,如图 1(a)实线所示.图 1(a)中实线被划分为三个区域.区域 I, $d < 0.5 \text{ \AA}$, 对应于所有的那些晶格点阵位置,其上的初始原子运动后离开该格点并留下空位,后来该空位又被其他原子占据,也就是说,格点上的原子产生了置换;从图上发现,大部分格点与第一近邻原子的距离位于 0.2 \AA 而不是更短距离,主要是由于格点原子的热振动及晶格附近损伤引起的晶格变形.而位于 1.5 \AA 附近的第三个最大峰值表明那些格点位置的最近邻原子已处于另外的格点位置,所有这些格点都是空的,因而它们被认为是空位;峰值位于 1.5 \AA 可以认为是空位与其第一近邻原子的平均距离,由于空位邻近的原子产生收缩使得该值稍微小于金刚石的键长(1.545 \AA).根据目前的分析,区域

I 可以被确定为置换区,而区域 III 为空位区.换句话说,当一个反冲原子停留在与空位的距离 $d < 0.5 \text{ \AA}$ 时,毫无疑问地认为这个原子占据了那个位置,从而也可以认为空位被一个原子占据了.另一方面,当一个格点的最近邻原子的距离 $d > 1.2 \text{ \AA}$ 时,可以确信该格点位置是一个空位.

位于区域 I 和区域 III 之间的区域 II 是置换型及空位型的交叠区域.为了将一个格点与一个原子联系在一起,制定了一些判断标准.我们知道,一个原子可能是多个格点的最近邻原子,如图 1(b)所示,原子 1 和原子 2 处于格点 A, B 和 C 的周围,其中 $d_1 < d_2 < d_3 < d_4$.原子 1 作为格点 A 的第一近邻原子的距离为 d_1 ,而作为格点 B 的第一近邻原子的距离为 d_2 ,当距离 $d > 0.77 \text{ \AA}$ (半个键长)时可能发生这种情形.

为了使一个原子附属于一个格点,图 1(a)中的曲线采用了两种标准.图中的点划线相对于实线来说,每个原子仅作为一个最近格点的近邻原子,这就意味着原子 1 仅是格点 A 的第一近邻,而格点 B 则是它的第二近邻.因此原子与格点的关系依赖于所采用的标准.除非考虑了距离 $d < 1.2 \text{ \AA}$ 时,两种标准的结果比较一致.总而言之,空位就是在一个格点周围的 1.2 \AA 范围内没有一个原子附属于该格点,所谓间隙就是原子不附属于任何格点,因此空位和间隙之间的距离至少为 1.2 \AA .

值得注意的是间隙原子到晶格格点的距离可能出现在 $0.5\text{--}1.2 \text{ \AA}$ 范围之内.例如,某个原子不再是初始晶格格点的最近邻原子(而变为第二近邻)并且该原子已经附属于另外的一个晶格点阵.

图 2 描绘了粒子注入金刚石晶体后产生的哑铃状间隙结构和 T 形四面体间隙结构.哑铃状结构就是一个间隙原子和一个晶格原子沿着 [110] 或 [100] 方向分别位于一个晶格格点的两侧^[12].反冲粒子与晶格格点的距离比原来位于该晶格上原子与该晶格格点的距离更近,结果晶格点阵上原来的原子被挤离开了晶格点阵而变成了哑铃状分裂间隙原子. T 形四面体间隙:以 $\pm 10^\circ$ 的偏离角度沿 [111] 方向有四个近邻原子分布在间隙原子的周围.

图 2(a)是哑铃状 N(氮)-C(碳)分裂间隙结构,氮原子将碳原子挤离其原位置,使得碳原子与其相邻的成键原子断开后与氮原子形成 sp^2 结构.间隙碳原子与原始晶格格点的距离约为 0.091 nm ,而氮原子到晶格格点的距离是 0.048 nm .此时氮原子与

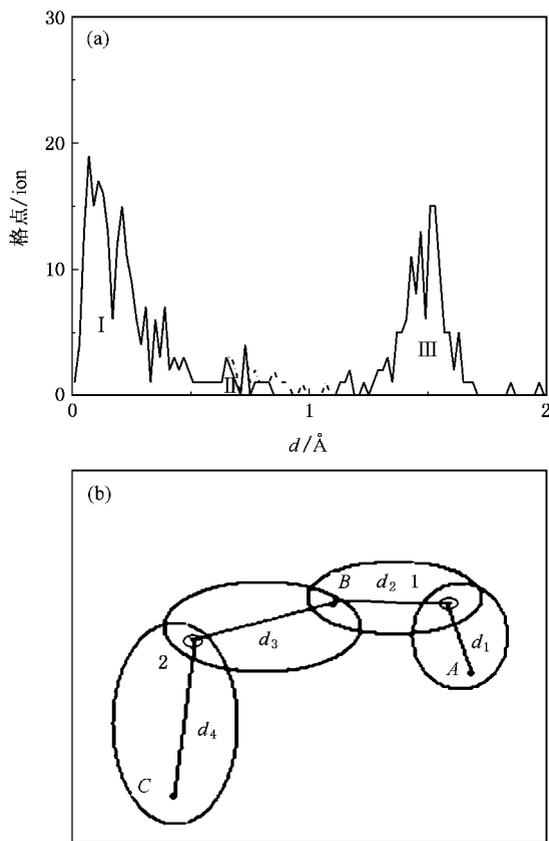


图 1 格点与其最近邻原子之间距离的分布曲线

离开初始位置的碳原子共同占据碳原子的原始位置,氮原子和间隙原子碳沿 $[100]$ 方向形成分裂间隙, C-N 原子形成非常短的键, C-N 原子间的键长为 0.1380 nm , 表明单一的处于替代位置的氮原子与碳原子形成分裂间隙可以稳定地存在于金刚石晶体结构中。

(N)(B)稳定构型如图 2(b)所示。硼、氮原子分享了氮原子的替代位置,并且 B 原子与 N 原子位置间的连线方向沿 $[100]$ 方向,即形成了 $[010]$ 分裂间隙。这一模拟结果与电子顺磁共振实验观察到的在电子轰击过的硼掺杂金刚石中存在 $[N-B]$ 分裂间隙结构相符^[13]。另外,我们计算得到的硼氮原子间键长为 0.137 nm , 硼与其近邻的两个碳原子键长为 0.145 nm , 氮与其最近邻的两个碳原子的键长分别为 0.146 nm 和 0.135 nm 。这一计算值与 Ishii^[14]用团簇理论计算的 $\langle 100 \rangle [B-N]^+$ 分裂间隙中的硼氮键长、硼碳键长和碳氮键长比较一致。与图 2(a)的 C-N 键以及 B-C 结构^[15]相比, B-N 成键后金刚石结构的晶格畸变程度降低。

图 2(c)是 T 形间隙原子的结构图,硼原子处于

间隙位置,硼原子周围有四个最近邻原子,其中两个为氮原子,另两个为碳原子。硼与其近邻的两个氮原子的距离分别是 1.378 和 1.301 \AA ,比完整金刚石结构的键长 (1.545 \AA)缩短了约 13%。而与碳原子的距离分别为 1.742 和 1.562 \AA ,比金刚石结构的键长略有伸长,硼原子与周围原子之间的键角接近于完整金刚石结构的键角 (109.45°),如图中所示。从能量计算的结果发现,大多数 T 形间隙原子形成的势能接近于零,而形成分裂间隙结构大约需要增加 0.5 eV 的能量。

综合以上结构和能量分析可知,硼和氮原子成键的数目越多,晶格畸变越小,更有利于提高掺杂金刚石晶格结构的完整性。

图 3 显示了 12 个粒子注入金刚石后晶体中的空位沿粒子入射方向的深度分布。除了所预期的深度分布特点外(随着深度的增加空位数目减少),最值得注意的是图中出现的很强的占主要优势的表面峰如图 3(a),非常有利于空位的产生和原子重排。图 3(b)表示了间隙原子沿深度方向的分布。间隙原子在表面层的分布没有相应空位分布显得那么突出。深度分布曲线上出现的尾带预示沟道效应的发生,以前的文献中也报道过类似的特征^[16,17]。

能量为 500 eV 的 4 个硼粒子和 8 个氮粒子注入金刚石后晶体内原子分布的结果总结为表 1 所示。总的间隙原子和空位原子数目与 Kinchin-Pease 模型^[18]比较一致,间隙原子总数(I)约为 30 个,空位总数(V)达到 15 个,其中 T 形四面体间隙数(I_T)占间隙原子数的 17%,哑铃状分裂间隙数(I_D)占 14%。由于哑铃状间隙原子的产生会引起较大的晶格变形,所以 T 形间隙结构比哑铃结构更易出现。注入粒子的平均投影射程(R_p)约为 12 \AA ,接近于 TRIM 程序模拟的结果。注入的 B-N 粒子约有 78% 位于置换原子位置(P_{sub})。计算结果还发现,大部分间隙原子位于空位周围,这种结构有利于在后续的加热过程中间隙与空位的快速复合。

表 1 室温下能量为 500 eV 的硼原子和氮原子共注入金刚石后的分析结果

注入能量 /eV	间隙原子数			空位数	注入原子	
	I	$I_T/\%$	$I_D/\%$		$R_p/\text{\AA}$	$P_{\text{sub}}/\%$
500	30	17	14	15	12	78

4. 结 论

采用 Tersoff 势的分子动力学方法研究了室温下

500 eV 的能量粒子硼(4 个)和氮(8 个)共注入金刚

石晶体后产生的缺陷类型及分布特征.

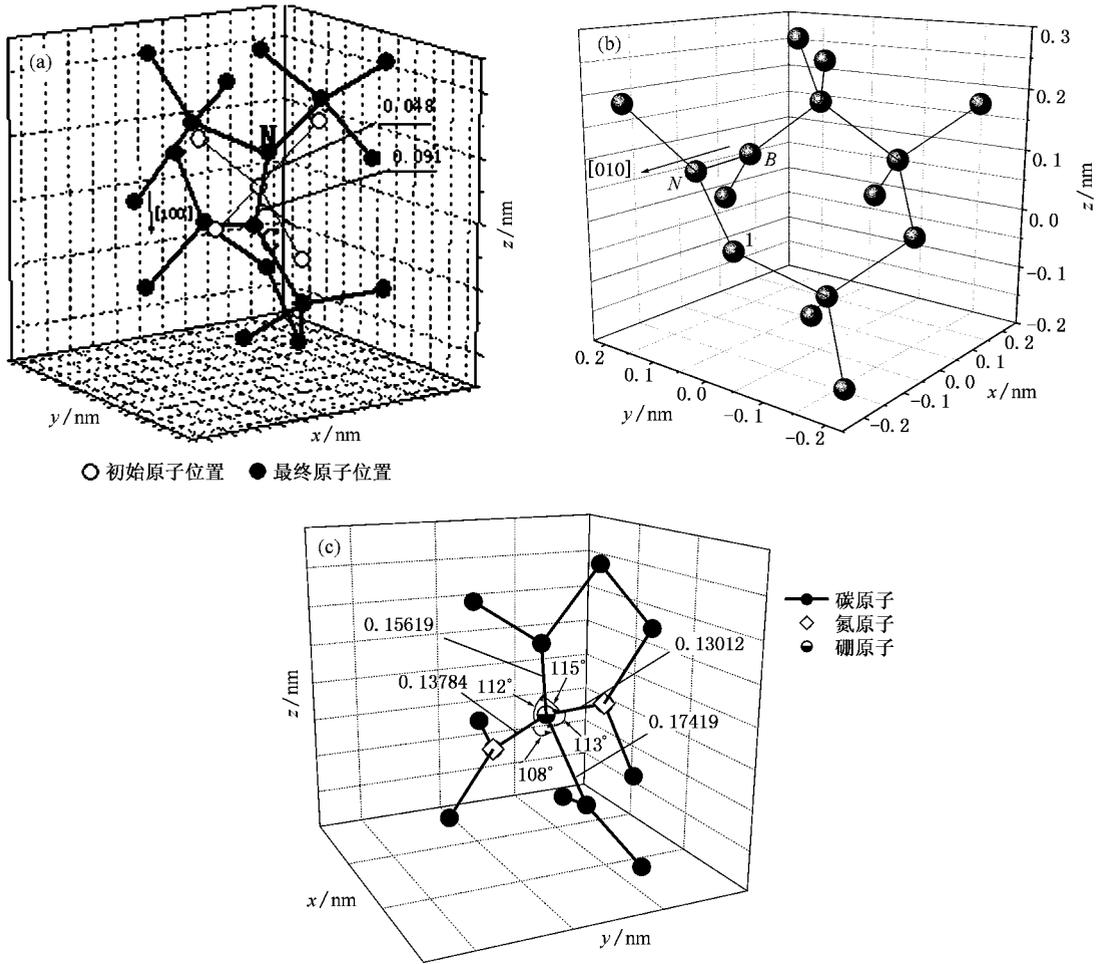


图 2 粒子注入后产生的哑铃状间隙结构和四面体间隙结构 (a) N-C 哑铃间隙 (b) B-N 分裂间隙 (c) 四面体间隙

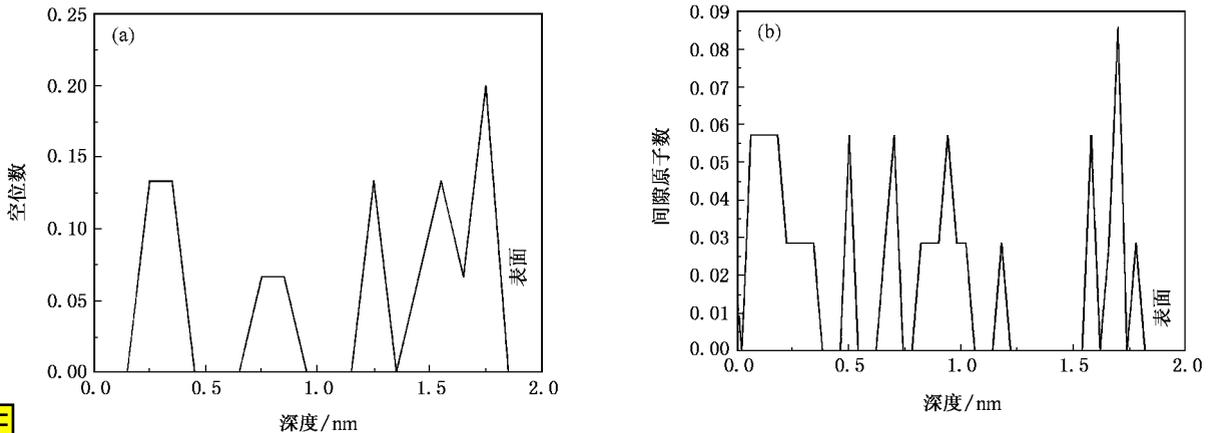


图 3 硼氮粒子注入金刚石后产生的空位 (a) 和间隙原子 (b) 沿深度方向的分布

1. 根据损伤区域内晶格原子周围邻近原子位移的大小来判定缺陷的类型,当晶格点阵周围 1.2 Å 范围内没有近邻原子时,该晶格点阵即为空位,而

当原子不属于任一晶格点阵时就被确认为间隙原子.因此,金刚石晶体中空位和间隙原子间的最少距离为 1.2 Å.

2. 根据空位和间隙原子所对应的邻近原子的位移变化的特点描述了空位和间隙原子所处的环境. 粒子注入金刚石后产生的空位大部分沿晶体的近表层分布, 间隙原子主要以四面体间隙(T型)和哑铃状分裂间隙的形式存在于晶体中, 从缺陷形成的势能变化发现 T 型间隙结构更容易存在. 计算结果还发现, 大部分间隙原子富集在空位的周围, 这种结构有利于高温退火后空位和间隙原子的复合, 从而可以消除电导过程中的缺陷补偿效应.

3. 与金刚石中单独存在的硼原子和氮原子相比, 硼氮原子成键引起金刚石晶格畸变较小, 随着与硼成键的氮原子数的增加, 掺杂引起的晶格畸变将减小, 硼氮原子之间的键长比完整金刚石结构的键长(1.545 Å)缩短了约 13%, 采用硼和氮原子的共注入有利于提高掺杂金刚石结构的完整性. 注入金刚石中的硼氮原子中有 78% 左右处于替代原子位置, 注入原子的平均深度约为 12.0 Å.

- [1] Li R B 2005 *Solid State Communications* **135**(3) 155
- [2] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [3] Matsunaga K, Fisher C, Matsubara H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L48
- [4] Kaukonen H P, Nieminen R M 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 620
- [5] Kelires P C 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2460
- [6] Saada D, Adler J, Kalish R 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6650
- [7] Vita A D, Galli G, Car R, Canning A 1996 *Appl. Surf. Sci.* **104** 298
- [8] Qiao Y H, Wang S Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4827 (in Chinese)
[乔永红、王绍青 2005 物理学报 **54** 4827]
- [9] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Oxford University) p21
- [10] Roberts N, Needs R J 1990 *Surface Sci.* **236** 112
- [11] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F V, Dinola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [12] Batra I P, Abraham F F, Ciraci S 1987 *Phys. Rev. B* **35** 9552
- [13] Isoya J, Kanda H, Morita Y 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6392
- [14] Ishii N, Shimizu T 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12533
- [15] Li R B, Dai Y B, Hu X J, Shen H S, He X C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3141 (in Chinese) [李荣斌、戴永兵、胡晓君、沈荷生、何贤昶 2003 物理学报 **52** 3141]
- [16] Perez Martin A M C, J Dominguez Vazquez, Jimenez Rodriguez J J, Couins Marti Gras R 1993 *J. Phys. A* **257** 5
- [17] Gartner K, Stock D, Wende C, Nitschke M 1994 *Nucl. Instr. and Meth. B* **90** 124
- [18] Kinchin G H, Pease R S 1955 *Rep. Prog. Phys.* **18** 1

Atomic-scale study of boron-nitrogen co-doping into diamond*

Li Rong-Bin

(Department of Material Deforming and Controlling, Shanghai Dianji University, Shanghai 200245, China)

(Received 27 April 2006; revised manuscript received 23 May 2006)

Abstract

The structure and lattice damage induced by four boron (B) atoms and eight nitrogen (N) atoms with the energy of 500 eV co-doped into diamond films at room temperature are investigated by molecular dynamics simulation based on Tersoff empirical potential. The results show that the distribution of most of vacancies is nearer to the surface than the interstitials. Interstitials arrange in diamond in tetrahedral type (T-type) configuration or dumbbell type (D-type) configuration. Percentage of boron atoms and nitrogen atoms located in substitutional positions are found to be around 78%. The B-N bond length is shorter than C-C bond length in diamond by 13%. B-N bonding helps to reduce the lattice distortion in diamond.

Keywords: co-doping, diamond, molecular dynamics simulation

PACC: 6170T, 8120V, 6185

* Project supported by the Education Committee of Shanghai (Grant No. 06ZZ96).