

氮化硼薄膜的制备和离子注入掺杂^{*}

邓金祥^{1,†} 陈浩¹ 刘钧镨² 田凌³ 张岩¹ 周涛¹
何斌² 陈光华² 王波² 严辉²

(1 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

(2 北京工业大学材料学院, 北京 100022)

(3 兰州大学物理学院, 兰州 730000)

摘要: 通常人们对氮化硼薄膜的 S 掺杂, 采用的是在氮化硼制备过程中就地掺杂的方法, 文中则采用 S 离子注入方法. 氮化硼薄膜用射频溅射法制得. 实验结果表明, 在氮化硼薄膜中注入 S, 可以实现氮化硼薄膜的 n 型掺杂; 随着注入剂量的增加, 氮化硼薄膜的电阻率降低. 真空退火有利于氮化硼薄膜 S 离子注入掺杂效果的提高. 在离子注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时, 在 600°C 的温度下退火 60min 后, 氮化硼薄膜的电阻率为 $2.20 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 比离子注入前下降了 6 个数量级.

关键词: 氮化硼薄膜; n 型掺杂; 离子注入

PACC: 7340L; 7360F; 7360L

中图分类号: O472

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0127-04

1 引言

立方氮化硼(cBN)薄膜是一种理想的新型宽带隙($E_g \approx 6.6 \text{ eV}$)半导体薄膜材料. 立方氮化硼具有高的电阻率和高热稳定性, 可被掺杂成 p 型和 n 型, 不仅可能用于制作高频、大功率、高温电子器件, 而且还可能用于制作场致电子发射器件(如图像数字摄录和平面显示). 立方氮化硼还具有高的热导率以及与 Si, GaAs 更接近的热膨胀系数, 使之可以成为很好的热沉材料. 因此, 立方氮化硼在电子学方面有着极其广泛的应用前景^[1]. 为了实现立方氮化硼在电子学方面的广泛应用, 需要制备出 cBN/Si N-p 异质结、cBN/Si P-n 异质结和 c-BN pn(同质)结, 并对它们的电学性质进行广泛研究. 进行这些研究的前提是制备出高质量的立方氮化硼薄膜, 并且能够实现立方氮化硼薄膜的掺杂.

1979 年, Sokolowski^[2] 采用脉冲等离子体方法成功地合成了立方氮化硼薄膜, 开辟了设备简单、成本低廉并能够制备大面积立方氮化硼薄膜的途径, 引起了广泛的关注. 目前, 结合能量离子的辅助技术, 可以用多种化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)的方法获得立方氮化硼薄膜, 包括离子束辅助脉冲激光沉积(IA-PLD)、离子束沉积(IBD)、

离子镀(IP)、衬底偏压调制溅射(SB-sputtering)和等离子体辅助化学气相沉积(PACVD)等. 为了得到氮化硼(BN)薄膜的 n 型掺杂, 人们曾以 S, C 和 Si 为掺杂剂进行实验, 结果只有 S 的掺杂效果较明显. 通常人们对氮化硼薄膜的 S 掺杂, 采用的是在氮化硼制备过程中就地掺杂的方法^[3,4], 本文则采用 S 离子注入方法. 氮化硼薄膜用射频溅射法制得.

2 实验

2.1 BN 薄膜的制备

氮化硼薄膜用传统的 13.56MHz 射频溅射系统制作. 采用两步法, 沉积在 p 型 Si(100)($5 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$)衬底上, 靶材为 h-BN 靶(纯度为 99.99%), 溅射气体由氩气和氮气混合而成($\text{N}_2 : \text{Ar} = 1 : 20$), 预真空为: $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. 所谓两步法就是将薄膜的沉积过程分为两个阶段: 前 15min 为第一阶段, 即薄膜成核阶段; 后 45min 为第二阶段, 即薄膜生长阶段(两个阶段的具体参数如表 1 所示). 在沉积之前, 衬底分别经过甲苯、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗, 并在射频功率为 400W, 直流负偏压为 -260V, 工作气压 1.33Pa 的条件下, 预溅射 10min, 从而达到活化衬底表面的目的.

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号: 60376007)

[†] 通信作者. Email: jdeng@bjut.edu.cn

2005-12-08 收到

表 1 两步法制备立方氮化硼薄膜的参数

Table 1 Parameters of two-stage method for preparing BN thin films

	第一阶段	第二阶段
时间/min	15	45
气体组分	氩气、氮气	氩气、氮气
工作气压/Pa	1~1.33	1~1.33
射频功率/W	400	400
衬底负偏压/V	-220	-130
衬底温度/°C	300	300

2.2 BN 薄膜的离子注入掺杂

S 离子注入到制备好的 BN 薄膜, 实现其 n 型掺杂. 离子注入的能量为 190keV, 注入的剂量在 $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 之间. 为了激活注入到 BN 薄膜中的 S 离子, 对离子注入后的 BN 薄膜采用了高温退火, 退火在真空中进行, 真空度为 2Pa, 退火温度为 600°C , 退火时间 60min.

最后, 为了测量掺杂后异质结的电学性质, 我们用真空蒸镀法在 BN 薄膜表面蒸镀了 $2\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的铝电极. 用高阻仪测量薄膜的表面电阻和异质结的 I - V 特性.

3 结果与讨论

3.1 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结的伏安特性

图 1 给出了 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结的伏安特性, 该样品中 BN 薄膜的 S 离子的注入剂量为 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, 退火温度为 600°C . 从图中我们可以看出: 开始加正向电压时, 电流几乎为零, 当电压加到一定值后, 继续增加电压, 正向电流迅速增长; 开始加反向电压时, 电流也几乎为零, 但是反向电流随反

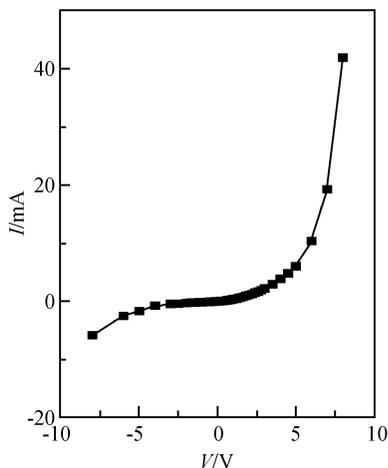


图 1 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结伏安特性曲线

Fig.1 I - V characteristic of n-BN/p-Si thin film heterojunction

向电压的增大, 增长比较缓慢. 可见, 这里制备的 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结具有明显的整流特性.

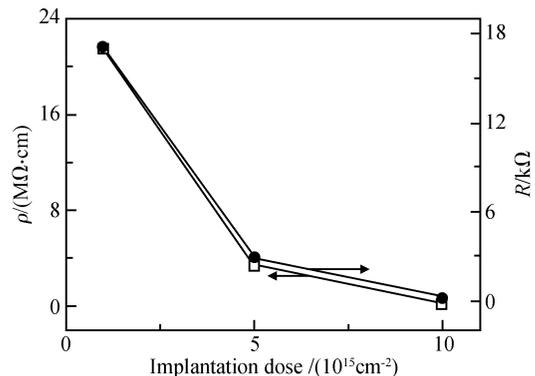
3.2 注入剂量对 BN 薄膜电阻率的影响

表 2 给出了 600°C 退火前后薄膜表面电阻及电阻率随 S 离子注入剂量的变化. 从实验测得未注入 S 离子的 BN 薄膜的表面电阻为 $1.42 \times 10^8 \Omega$, 电阻率为 $1.80 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 因此, 从表中可以看到: 在退火前, 有离子注入的薄膜表面电阻率比没有注入的薄膜的表面电阻率降低了 2~3 个数量级, 但是随着注入剂量从 10^{15}cm^{-2} 到 10^{16}cm^{-2} 变化, 薄膜电阻率的变化不是很明显, 在一个数量级内. 这说明在退火之前, S 的掺杂效果随注入剂量的增大, 变化不是很大.

表 2 退火前后薄膜的表面电阻和电阻率随注入剂量的变化
Table 2 Resistivity of BN film un-annealed and annealed at different ion implantations

注入剂量 $/\text{cm}^{-2}$	退火前		退火后	
	表面电阻 $/\Omega$	电阻率 $/(\Omega \cdot \text{cm})$	表面电阻 $/\Omega$	电阻率 $/(\Omega \cdot \text{cm})$
1×10^{15}	3.00×10^6	3.80×10^9	1.70×10^4	2.14×10^7
5×10^{15}	1.10×10^6	1.40×10^9	2.80×10^3	3.50×10^6
1×10^{16}	1.35×10^5	1.70×10^8	1.76×10^2	2.20×10^5

在真空中 600°C 退火 60min 后, 薄膜表面电阻率比退火前表面电阻率又降低了 2~3 个数量级, 比没有注入的薄膜的表面电阻率降低了 4~6 个数量级, 这可能是由于离子注入时, 在晶体中产生了大的损伤和缺陷, 它往往使注入的杂质原子处于间隙位置, 从而影响其导电能力; 离子注入后采用热退火的方式可使大部分缺陷消除, 使全部或部分杂质原子进入替代位置, 达到电激活, 提高了导电能力. 并且我们可以看到: 退火后, 不同的注入剂量, 电阻率降低的数量级不同, 随着注入剂量的增大, 薄膜电阻率降低的数量级增大, 如图 2 所示.

图 2 600°C 退火后薄膜的表面电阻和电阻率随注入剂量的变化
Fig.2 Resistance and Resistivity of BN thin film annealed at 600°C

3.3 注入剂量对 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结伏安特性的影响

图 3 为对应掺杂剂量分别为 10^{15} 和 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 退火温度为 600°C 的 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结正向伏安特性曲线. 图中方点是原始数据点.

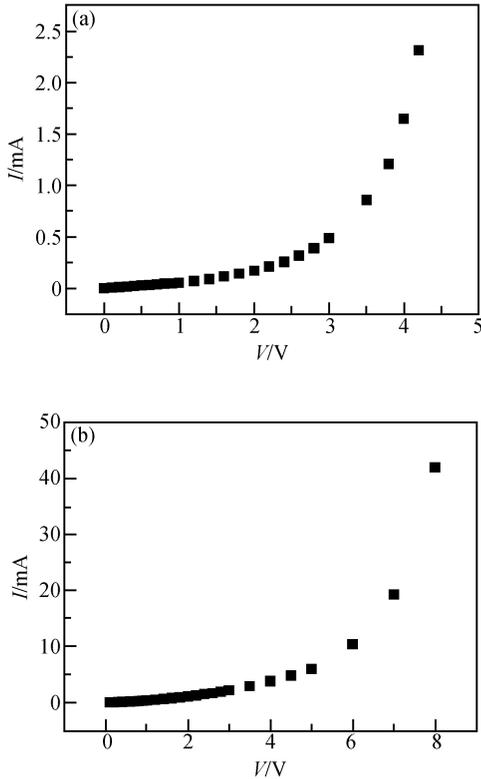


图 3 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结正向伏安特性曲线 (a) 10^{15} cm^{-2} ; (b) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
 Fig.3 Forward I - V characteristics of n-BN/p-Si thin film heterojunctions for different ion implantation doses (a) 10^{15} cm^{-2} ; (b) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

通过比较这两条曲线可以看出,随着 S 离子注入剂量的增大,同一正向电压下,通过异质结的电流增大. 这表明, S 离子注入剂量增大时 n 型 BN 薄膜内有更多的载流子参与导电, 所以, 载流子浓度随着 S 离子注入剂量的增大而增大. 这也可以从下面的分析中得到.

图 4 是对应 S 离子注入剂量分别为 10^{15} 和 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 退火温度为 600°C 的 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结正向伏安特性曲线(纵坐标取电流的对数).

异质结电流运输的“隧道-复合模型”理论^[5]指出: 在高电压区域, J_p (隧道电子电流密度)起主要作用;

$$J_p \approx AN_D e^{BV} \approx J_0 e^{BV} \quad (1)$$

$$B = \frac{16}{3h} \times \left(\frac{\epsilon_n m_n^*}{N_D} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\epsilon_p N_A}{\epsilon_p N_A + \epsilon_n N_D} \right) \quad (2)$$

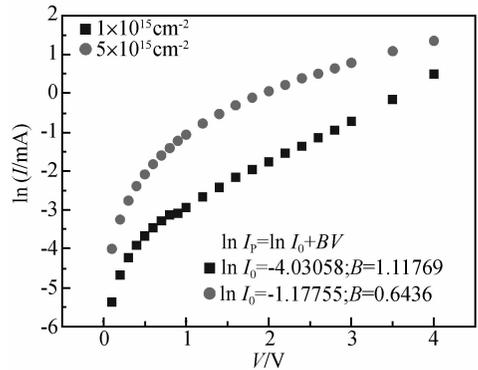


图 4 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结正向伏安特性曲线(纵坐标取电流的对数)
 Fig.4 Forward I - V characteristics of n-BN/p-Si thin film heterojunctions

在低电压区域, $J_{r,D}$ (复合电流和扩散电流)起主要作用.

$$J_{r,D} \approx \exp \frac{qV}{mk_0 T} \quad (3)$$

其中 q 为电子的电量; k_0 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度; m_n^* 为电子的有效质量; N_D 和 N_A 分别是 n 区和 p 区的掺杂浓度; ϵ_n 和 ϵ_p 分别是 n 型和 p 型材料的相对介电常数; m 是和异质结的各种物理性质有关的一个常数.

把(1)式中的电流密度 J 换成电流 I 可得:

$$\ln I_p \approx \ln I_0 + BV \quad (4)$$

根据此式,我们对图 3 中两条数据点的线性部分进行线性拟合,拟合结果如表 3 所示.

从表 3 可以看到,随着注入剂量的增大, I_0 变大, B 变小. 根据(2)式,在 N_A 不变的情况下, B 变小, N_D 变大. 这里,对于不同样品,所用的 p 型 Si 是一样的,即不同样品的 N_A 不变. 所以,随着注入离子剂量的增大,薄膜中 n 型载流子的浓度 N_D 不断增大.

表 3 n-BN(薄膜)/p-Si 异质结正向伏安特性高电压区的线性拟合结果

Table 3 Fitting results of forward I - V characteristics of n-BN/p-Si thin film heterojunctions

Implantation dose/ cm^{-2}	$\ln(I_0/\text{mA})$	I_0/mA	B
1×10^{15}	-4.03058	0.01776	1.11769
5×10^{15}	-1.17755	0.30803	0.6436

4 结论

从 BN(薄膜)/p-Si 异质结的伏安特性的分析可以得到, S 离子注入到制备好的 BN 薄膜, 可以实现 BN 薄膜的 n 型掺杂. S 离子注入到 BN 薄膜后, 再经过真空退火, 可以提高掺杂效果. 随着 S 离子注入剂量的增加, BN 薄膜的电阻率减小. S 离子注入

剂量为 10^{16} cm^{-2} , 退火温度为 600°C 时, BN 薄膜的电阻率比注入前下降了 6 个数量级. 研究表明, BN 薄膜的掺杂浓度随着 S 离子注入剂量的增加而升高.

参考文献

- [1] Song Zhizhong, Guo Yongping, Zhang Fangqing, et al. Present investigation and application foreground of c-BN. *Physics*, 1995, 24(5): 307 (in Chinese) [宋志忠, 郭永平, 张仿清, 等. 立方氮化硼的研究现状及其应用前景. *物理*, 1995, 24(5): 307]
- [2] Sokolowski M. Deposition of wurtzite type boron nitride layers by reactive pulse plasma crystallization. *J Cryst Growth*, 1979, 46: 136
- [3] Sugino T, Tanioka K, Kawasaki S, et al. Electron emission from nanocrystalline boron nitride films synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond Relat Mater*, 1998, 7: 632
- [4] Szmids J, Werbowy A, Michalski A, et al. In situ doping of a-cBN layers. *Diamond Relat Mater*, 1995, 4: 1131
- [5] Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng, et al. *Semiconductor physics*. Shanghai: Science and Technology Press of Shanghai, 1984; 212 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. *半导体物理学*. 上海: 上海科学技术出版社, 1984; 212]

Deposition and Ion Implantation of Boron Nitride Film *

Deng Jinxiang^{1,†}, Chen Hao¹, Liu Junkai², Tian Ling³, Zhang Yan¹, Zhou Tao¹,
He Bin², Chen Guanghua², Wang Bo², and Yan Hui²

(1 School of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

(2 School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

(3 School of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The sulfur doping of boron nitride films usually adopts an in-situ doping control technique during their deposition processes. In this paper the sulfur doping of boron nitride films is realized through ion implantation. Experiment results show that the boron nitride films of sulfur ion implantation are n-type. The resistivity of the boron nitride films decrease with increasing sulfur ion implantation dose. Annealing of the implanted boron nitride films results in increasing their doping effect. The resistivity of the film implanted at the dose of 10^{16} cm^{-2} and annealed at 600°C for 60min is $2.20 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, which is 6 orders lower than that of the un-implanted film.

Key words: boron nitride film; n-type doping; ion implantation

PACC: 7340L; 7360F; 7360L

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0127-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60376007)

† Corresponding author. Email: jdeng@bjut.edu.cn

Received 8 December 2005