

# 定向局部异质外延生长的 p 型 金刚石膜压阻效应的研究\*

王万录<sup>1</sup> 张振刚<sup>2</sup> 廖克俊<sup>1</sup> 吴 彬<sup>2</sup> 张世斌<sup>2</sup> 廖梅勇<sup>2</sup>

(1 重庆大学应用物理系 重庆 630044)

(2 兰州大学物理系 兰州 730001)

**摘要** 本文研究了局部定向异质外延生长的金刚石膜的压阻效应, 实验研究表明, 这种膜的压阻因子在 200 微应变, 室温下约为 1300。其值大大超过了单晶硅的相应值, 这是因为外延膜中缺陷态降低并且改进了测试方法。文中还简单讨论了金刚石膜压阻效应的起因。

PACC: 7360F, 7220F, 6855

过去 10 年中, 人们对金刚石薄膜的研究取得了很大的成功。目前在低温下利用热灯丝或微波等离子体化学气相合成的方法, 可以获得高质量的金刚石薄膜<sup>[1~4]</sup>, 并能在 Si 衬底上局部外延生长金刚石膜<sup>[5~8]</sup>, 这种金刚石膜的电学性能大大优于一般的多晶 CVD 金刚石膜的电学性能。最近 Aslam 等人<sup>[9~10]</sup>研究发现, 同质外延生长的单晶 p 型金刚石膜具有十分显著的压阻效应, 它的压阻因子室温下至少是 550, 而同样条件下单晶 Si 的压阻因子是 120~170; 对于普通的多晶金刚石膜, 在室温和 500 微应变的条件下, 压阻因子只有 6, 但是, 它的压阻效应具有不同寻常的温度依赖性, 即随着温度升高, 压阻因子迅速增大, 在 35℃ 时, 超过多晶硅的值(30), 在 500℃ 超过单晶硅的值(120)。但是, 最近, W. L. Wang 等人<sup>[11,12]</sup>的研究表明, 普通 p 型多晶金刚石薄膜的压阻因子室温下可达 120, 大大超过 Aslam 的相应结果, 原因是采用了新的测量技术, 大大提高了测量的灵敏度。我们研究了局部定向外延生长的 p 型金刚石膜的压阻效应, 发现这种金刚石膜具有更加明显的压阻效应, 压阻因子室温时竟然达到 1000 以上。由于金刚石膜本身具有耐高温、抗辐射、防腐蚀、耐磨损等诸多优异的物理、化学性质, 因而这种高灵敏度的压阻效应在工业中将有广泛的应用前景。

本实验中的金刚石薄膜是在微波等离子体 CVD 系统中制备的。实验参数如下: 微波功率 800W, 频率 2.45GHz, 衬底温度 700~800℃, 反应气体是 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>, 总气压 4500Pa, 气体流量 100~200sccm。为了获得定向外延生长, 对衬底 Si(100) 必须进行认真地清洁处理。

\* 国家自然科学基金资助项目

王万录 男, 1940 年生, 教授, 博士导师, 长期从事固体薄膜材料的研究, 1985 年以后, 先后赴美国、德国、西班牙等国任客座教授, 现在重庆大学物理系工作

张振刚 男, 1968 年生, 博士研究生, 专业为固体薄膜材料物理  
1996 年 12 月 4 日收到初稿, 1997 年 3 月 3 日收到修改稿

当清洗干净的 Si(100)衬底放入反应室以后,首先用 H<sub>2</sub> 等离子体处理 20 分钟,然后通入 0.5%CH<sub>4</sub>(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>),在衬底负偏压条件下处理 15~20 分钟,目的是为了获得高密度的外延生长的金刚石核,直流负偏压为 170~200V,电流 100~200mA。预处理阶段结束后,其它条件不变,关掉负偏压,继续生长 10 小时以上。为了得到 p 型金刚石膜,在反应气体中掺入 0.1~0.3% 的 B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,以达到 p 型掺杂的目的。

金刚石膜的质量通过 Raman 谱、X 光衍射、扫描电镜及电学测量来表征。图 1(见图版 I)为膜表面的扫描电镜照片。可以看出,许多排列基本一致的正方形或长方形的晶体结晶面密布在 Si(100)面上,所得膜形貌与 X. Jiang 等人<sup>[5~8]</sup>的结果一致,即获得了高质量的局部异质外延定向生长的金刚石膜,这种薄膜是由约 2μm 大小的定向生长的小晶粒组成的多晶膜。图(1)中 a 和 b 分别是无硼掺杂和硼掺杂样品的表面形貌,可见硼掺杂对金刚石膜的外延生长影响不大。图 2(见图版 I)是上述两个样品的 Raman 谱,a 和 b 分别对应于图 1 中的 a 和 b 两个样品。对 a 样品,除了 1332cm<sup>-1</sup> 处金刚石的特征峰外,在 1550cm<sup>-1</sup> 处还有一个十分宽的峰,这个峰一般是由膜中的非晶碳成分所致;但是对于掺硼的 b 样品,只有一个尖锐的 1332cm<sup>-1</sup> 特征峰,1550cm<sup>-1</sup> 峰基本上消失。这就是所谓的硼掺杂效应<sup>[13]</sup>,即低浓度的硼掺杂有利于改善金刚石膜的晶格结构。

利用四探针及二次离子质谱分析得知,硼在金刚石膜中的浓度约为 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>。通过霍尔系数测量分析表明,室温下霍尔迁移率和载流子浓度分别为 24cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> 和 5.6×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>。

压阻效应是利用三点法分析的<sup>[12]</sup>。首先将 6×4mm<sup>2</sup> 大小、4μm 厚的金刚石膜用环氧树脂粘在 50μm 厚、面积约为 1×2.5cm<sup>2</sup> 的不锈钢片上,利用 HCl 及 HF 的混合液去除 Si 衬底。用银浆或 Ni 做测量电阻的电极。将不锈钢片两端固定,用螺旋测微计从中心施力使其弯曲,粘贴在不锈钢片上的金刚石膜发生形变,引起其电阻变化。测出电阻的相对变化值 ΔR/R<sub>0</sub>,再根据螺旋测微计的指示数值通过计算机模拟计算求出形变量 Δε,这样便可获得金刚石膜的压阻因子 dR/(R<sub>0</sub>/dε)。其中 dR=R(T)-R<sub>0</sub>(T),R(T) 和 R<sub>0</sub>(T) 表示温度为 T 时,形变为 ε 和 0 时的电阻值。

图 3(见图版 I)是室温下,p 型金刚石膜样品的电阻相对变化与形变量之间的关系。形变的方向与电阻的测量方向相同,并忽略了膜中的本征应力所引起的应变。从图 3 可以看出在 0~600 微应变范围内,电阻的相对变化与形变量近似于线性关系,而超过 600 微应变时,电阻的相对变化趋于饱和。金刚石膜相对于不锈钢片的伸张应变(ε>0)导致电阻增加(dR>0);而压缩应变(ε<0)导致电阻减小(dR<0),但两者所引起的电阻改变量的大小相等,即具有对称性。另外电阻随应变的变化具有可逆性,即随应变量的增加和减小,电阻相对变化的增加曲线和减小曲线重合。

图 4(见图版 I)是室温下金刚石膜的压阻因子随形变量的变化情况。这里只给出伸张应变 ε 的情况。随应变量的增加,压阻因子 k 有些下降。可以看出,在 200 微应变(2×10<sup>-4</sup>)时,金刚石膜的室温压阻因子约为 1300 左右。这个结果远远超过了目前应用的所有应变传感器材料的相应值,也大于 Aslam 报道的同质外延单晶金刚石膜的相应值。

我们的研究结果表明,在一定条件下 p 型金刚石膜有很高的压阻灵敏度,并可以获得此值。在这里我们主要采取了两方面的改进。首先利用了定向异质外延生长的金刚石膜做测试实验,它与普通的多晶金刚石膜相比,膜中的缺陷浓度大大降低,提高了载流子的迁移率;其

次在测试方法上,去除了硅衬底,用极薄的不锈钢片做衬底,这样施加在衬上的力大部分传到金刚石膜上,从而提高了测试灵敏度。而 Aslam 等人采用硅单晶和不锈钢片共同做衬底。据他们自己估计,只有大约 30% 的力传到了金刚石膜上而引起形变,因此灵敏度远远低于我们的测试。他们所获得的结果只是真实值的一个低限,这就是为什么即使他们采用同质外延单晶金刚石膜,而获得的压阻因子却只有 600 的原因。可以预见,如果采用我们的测试方法,所得到的同质外延单晶金刚石膜的压阻因子会大幅度地提高。

p 型半导体材料压阻效应的起因通常认为是由于应变诱导轻重空穴带分裂,从而导致平均空穴质量和迁移率的变化。对于 p 型金刚石膜还存在另外一个可能性,硼作为受主杂质掺入金刚石膜中,它的激活能约为  $0.2 \sim 0.3\text{ eV}$ ,为深能级杂质,室温下只有大约 1% 的硼受主被激活,因此金刚石膜的电导率对其激活能的变化(即使是微小的变化)是十分敏感的,应变存在有可能引起硼受主能级相对价带分裂和漂移变化,导致明显的压阻效应。另外,对于多晶 p 型金刚石膜,由于晶粒间界对于载流子输运过程有重要的影响,因此相对于单晶金刚石膜,多晶膜的晶粒间界对其压阻效应有重要的“调制”作用。我们已有实验证明<sup>[12]</sup>,不同晶粒间界总面积的金刚石膜(相当于不同晶粒大小的膜),在相同条件下,它们的压阻因子有明显的差异。按通常的多晶体的晶粒间界模型<sup>[14]</sup>,晶粒之间由于结构的差异产生电荷交换,形成能带弯曲,出现界面势垒,这个界面势垒高度与态密度、能级位置及晶粒大小有关。应变会引起界面势垒高度的变化,从而导致电阻率的变化。但是,Malta 等人<sup>[15]</sup>的研究表明,多晶金刚石膜的晶粒间界物理图象不同于通常的多晶硅的晶粒间界模型,因此,要想彻底了解晶粒间界对多晶金刚石膜压阻效应的影响,必须建立新的物理模型,以解释所得的实验结果。

总之,我们研究发现,局部异质外延定向生长的 p 型多晶金刚石薄膜的压阻因子室温时可高达 1300,这预示着金刚石薄膜作为新一代优异的传感器材料,将会获得广泛的发展。

### 参 考 文 献

- [1] B. V. Spitsyn, L. L. Boilov and B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, 1981, **52**: 219.
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: L183.
- [3] J. C. Augus and C. C. Hayman, *Science*, 1988, **241**: 913.
- [4] X. Jiang, K. Schiffmann and C.-P. Hages, *Phys. Rev.*, 1994, **50**: 8402.
- [5] X. Jiang, C.-P. Klages, *Diamond and Related Materials*, 1993, **2**: 1112.
- [6] S. D. Wolter, B. R. Stoner, J. T. Glass *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 1215.
- [7] P. John, D. k. Milme and P. G. Roberts, *J. Mater. Res.*, 1994, **9**: 3083.
- [8] Q. Chen, J. Yang, Z. D. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **13**: 1853.
- [9] M. Aslam, I. Taher and A. Masood, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 2923.
- [10] Q. Dorsch, K. Holzmer, M. Werner *et al.*, *Diamond and Related Materials*, 1993, **2**: 1096.
- [11] W. L. Wang and K. J. Liao, *Chinese Phys. Lett.*, 1994, **11**: 589.
- [12] 王万录、X. Jiang, C.-P. Klages, *科学通报*, 1994, **39(22)**: 2035.
- [13] 王万录、廖克俊、张振刚, *物理学报*, 1996, **45(10)**: 1771.
- [14] Y. John, W. Seto, *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**: 5247.
- [15] D. M. Malta, J. A. Von Winderim, H. A. Wywands *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1995, **77(4)**: 1536.

## Piezoresistivity Study of p-Type Diamond Film With Localized Heteroepitaxial Growth

Wang Wanlu<sup>1</sup>, Zhang Zhengang<sup>2</sup>, Liao Kejun<sup>1</sup>, Wu Bin<sup>2</sup>,  
Zhang Shibin<sup>2</sup> and Liao Meiyong<sup>2</sup>

(1 Department of Physics, Chongqing University, Chongqing 630044)

(2 Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730001)

Received 4 December 1996, revised manuscript received 3 March 1997

**Abstract** The piezoresistive effect of p-type diamond film with localized heteroepitaxial growth is investigated. The gauge factor for the films at 200 microstrain is found to be about 1300 at room temperature, exceeding that of crystalline silicon. This is due to the facts that the defects in the epitaxial growth films are decreased and the measurement methods are improved. The origins of piezoresistive effect in the diamond films are also discussed briefly.

**PACC:** 7360F, 7220F, 6855

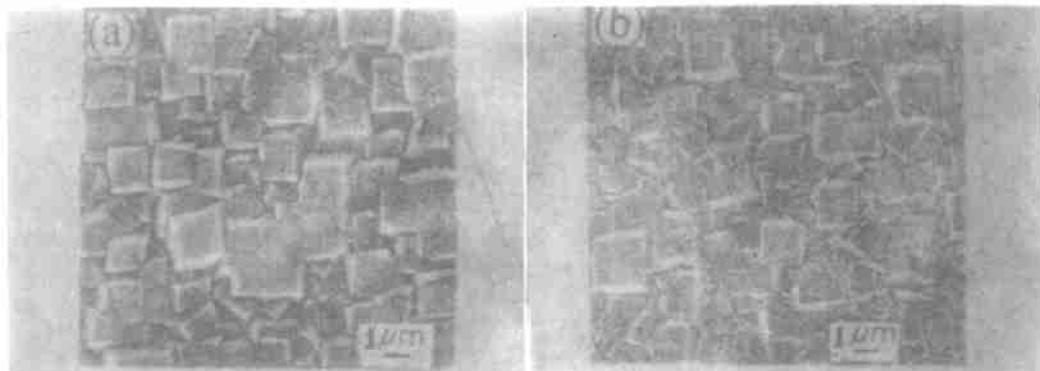


图 1 异质外延生长的金刚石膜的扫描电镜照片

(a) 未掺杂样品; (b) 硼掺杂样品.

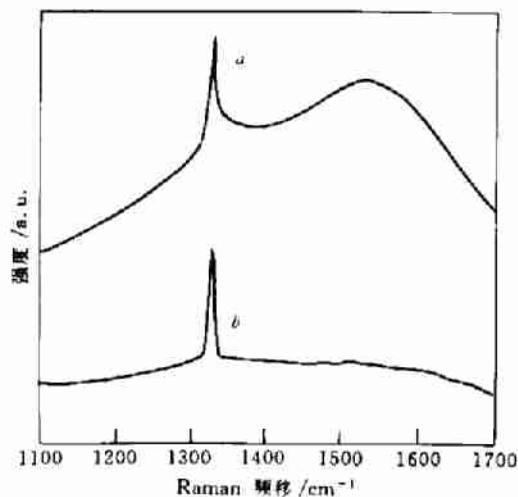


图 2 金刚石膜(同图 1)的 Raman 谱

(a) 未掺杂样品; (b) 硼掺杂样品.

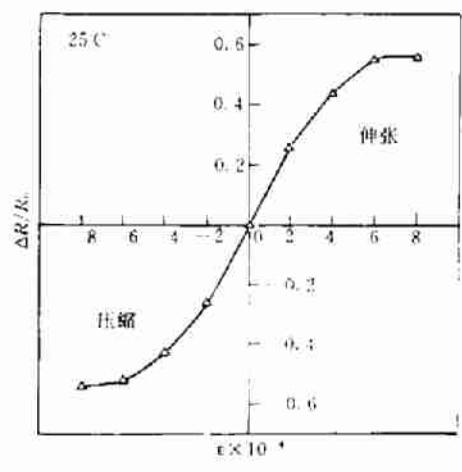
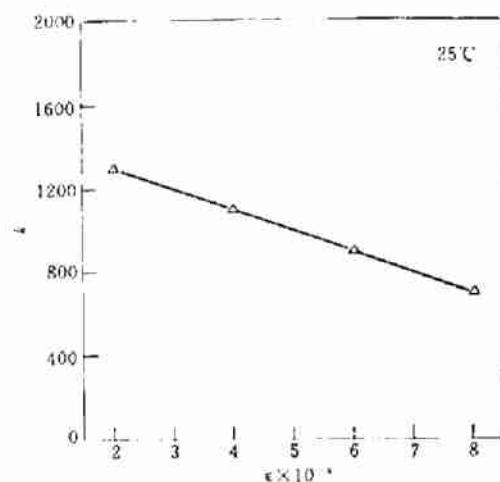


图 3 室温下金刚石膜电阻相对

变化与形变之间的关系

形变量的正负分别对应伸张应变和压缩应变.

图 4 金刚石膜压阻因子  $k$  随形变量  $\epsilon$  的变化关系

只是伸张应变情况.