

# 纳米 4H 碳化硅薄膜的掺杂现象\*

张洪涛 徐重阳 邹雪城 王长安 赵伯芳 周雪梅 曾祥兵

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

**摘要:** 对纳米晶 SiC 薄膜进行了 P 和 B 的掺杂, B 掺杂效率比 P 高, 其暗电导预前因子与激活能遵守 Meyer-Neldel 规则, 并有反转 Meyer-Neldel 规则出现。掺杂效率比非晶态碳化硅薄膜高是纳米碳化硅薄膜的特点之一。非晶态中的隧穿和边界透射对输运有一定贡献。

**关键词:** SiC 薄膜; 纳米结构; 掺杂; 电导率 Meyer-Neldel 规则

**EEACC:** 6170C; 6856; 6805; 8120; 0760F

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup> 4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2002)07-0722-03

## 1 引言

纳米碳化硅薄膜制备及其掺杂是器件制造的关键步骤之一。纳米碳化硅薄膜的掺杂随不同的反应气体系统而有不同的效应。尽管有的文献认为纳米碳化硅薄膜是纳米硅晶体嵌入非晶态碳化硅基质中, 但我们讨论的是纳米碳化硅晶体嵌入非晶碳化硅基质中的薄膜。

## 2 实验

纳米碳化硅薄膜采用偏压预处理、高氢稀释和高功率 PECVD 技术制备<sup>[1]</sup>。在进行 P 和 B 的掺杂过程中, 采用高纯 PH<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(两者均为 H<sub>2</sub> 稀释, 占总体积的 10%)。在两种薄膜的沉积过程中, 设置气体流量如下: 预热 40min, 反应气压为  $1.1 \times 10^6$ Pa, 沉积温度为 350℃, 在 300V 下偏压预处理, 然后在 100V 下沉积。B 掺杂时保持  $4W/cm^2$  的高功率密度, 这样确保纳米薄膜的晶化。而 P 掺杂时使功率密度保持在  $3.5W/cm^2$ , 这是因为 PH<sub>3</sub> 在高功率密度下对碳化硅薄膜的晶化有严重的损坏作用。在样品表面用电子束蒸发 Cr 电极(因为 Cr 与碳化硅可以形成良好的欧姆接触)。在室温下测量 Hall 效应和暗电

导。采用喇曼光谱仪(Renishaw-1000IB)、透射电镜 Philips CM12 以及红外吸收谱仪进行薄膜微观分析。其中电子迁移率采用 Hall 法测量, 暗电导采用自制的仪器测量。

## 3 结果与讨论

表 1 是薄膜沉积工艺参数。根据实验总结 PH<sub>3</sub> 气体设置为 10~40cm(流量计中的气体高度), 范围较大, 而 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 变化不大就可以获得理想掺杂。

表 1 沉积掺杂工艺参数

Table 1 Processing parameters of nanocrystalline 4H-SiC films

SiH <sub>4</sub> /cm	CH <sub>4</sub> /cm	H <sub>2</sub> /cm	PH <sub>3</sub> /cm	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /cm
10	1	30	10~40	
15	0.5	30		10~30

在进行 p 型掺杂时, 降低乙硼烷的比例, 是因为 B 的掺杂效率较高, 而且 B 对碳化硅的晶化具有促进作用。由图 1 可见, 在功率密度为  $4W/cm^2$  时, 晶粒含量可达 40%。而 n 型掺杂的 P 却表明掺杂效率较低, P 对碳化硅晶核的成核作用有削弱的倾向, 其薄膜晶粒含量小于 30%。根据文献[2]的结果, 替位方式应该是, 替代 B->(替代)Si, 有利于纳米碳化硅的晶化; P->(替代)C 降低晶化。因为 C 加入会使薄

\* 国家教委博士点学科基金(99J10384), 湖北省重大项目(2000Z04007), 湖北省自然科学基金(J9907013), 武汉市重点科技攻关资助项目

2001-10-06 收到, 2001-11-30 定稿

©2002 中国电子学会

膜晶化困难, 所以 P 替代 C 而使薄膜晶化下降就可以理解了。但如果纳米晶体中的杂质呈现有序分布, 则可能产生促进晶化效果。淀积的薄膜中晶粒尺寸为 16~30nm<sup>[1]</sup>。“替位竞争机制”是碳化硅掺杂的主要特点, 这与薄膜中含纳米硅的碳化硅薄膜是有区别的<sup>[3]</sup>。与非晶态碳化硅薄膜相比, 纳米晶薄膜的暗电导率要高很多, 如表 2 所示, 这说明掺杂效率高。

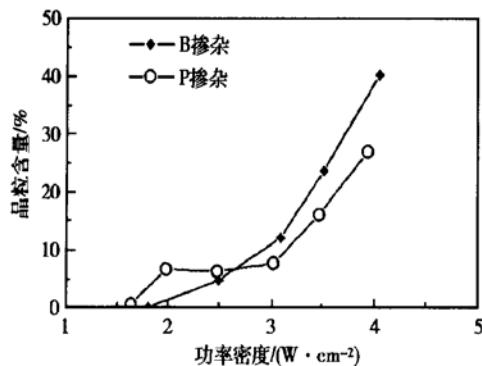


图 1 不同掺杂下功率密度与晶粒含量的关系

Fig. 1 Relationship between power density and nanocrystalline content in various doping

表 2 纳米 4H-SiC 薄膜的暗电导和 Hall 迁移率

Table 2 Dark conductivity and hall mobility of nanocrystalline 4H-SiC films

样品	PH <sub>3</sub> / cm	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / cm	暗电导 □ <sub>d</sub> / (S·cm <sup>-2</sup> )	Hall 迁移率 /(cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
1	10		30	13.3
2	30		27	11.5
3	40		9	12.0
4		10	5	17.5
5		20	38	19.2
6		30	130	15.7

喇曼光谱显示在 100~230, 490, 612, 790, 805 和 1005cm<sup>-1</sup> 处产生显著的喇曼声子峰。

近似采用 Meyer-Neldel 规则<sup>[3]</sup>(MNR) 描述纳米 SiC 薄膜的暗电导率预前因子  $\sigma_0$  和激活能  $E_{\sigma}^*$  的关系:

$$\ln \sigma_0 = \frac{E_{\sigma}^*}{E_{MNR}} + \text{const}$$

式中  $E_{\sigma}^*$  为室温暗电导率激活能;  $\sigma_0$  为电导率预前因子(prefactor);  $E_{MNR}$  为 MNR 激活能因子。对 B 掺杂取估计值  $-15 \pm 6$ meV, 对 P 掺杂取估计值  $-25 \pm 6$ meV; const= 6.6(P 掺杂) 或 8.7(B 掺杂)。

这些数据与文献[3]中的数据有相似之处, 可见它们服从 MNR 规则, 如图 2 所示。它们分为两部分,

一部分为随着  $\sigma_0$  增加  $E_{\sigma}^*$  减小, 这发生在重掺杂薄膜中; 另一部分则随着  $\sigma_0$  增加  $E_{\sigma}^*$  增加, 这在轻掺杂薄膜中出现。前者称为反转 Meyer-Neldel 规则, 后者称为正常 Meyer-Neldel 规则。这种现象在纳米硅薄膜中广泛存在<sup>[5]</sup>。在 P 和 B 掺杂的薄膜中, 费米能级分别向导带边和价带边发生显著移动, 说明局域态是低密度的, 它不能使费米能级“钉扎”<sup>[6]</sup>。值得注意的是 B 掺杂服从正常 Meyer-Neldel 规则的点分布不是一条线而是范围较宽的一条带。它可能是由纳米晶体尺寸分布所导致有效质量不同使得声子限域引起的<sup>[7]</sup>。

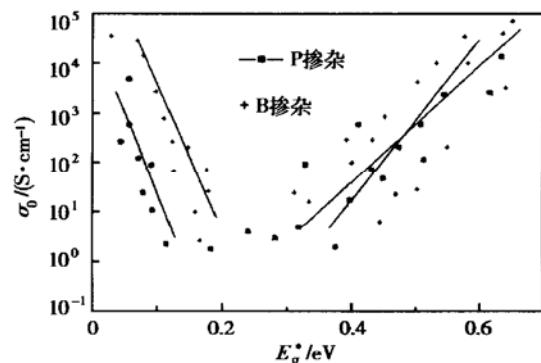


图 2 采用 PECVD 技术制备的 nc-SiC 薄膜样品的实验电导率预前因子  $\sigma_0$  和激活能  $E_{\sigma}^*$  服从 Meyer-Neldel 规则

Fig. 2 Prefactor of conductivity ( $\sigma_0$ ) and active energy ( $E_{\sigma}^*$ ) of nc-SiC films obey the Meyer-Neldel rules

视掺杂类型不同费米能级向导带或价带移动, 如对 P 掺杂, 电子被激发到导带之上, 在晶体与非晶态界面上发生隧穿, 同时还会在非晶态中产生隧穿电流, 在可能互联或孤立的纳米晶体中渗流, 其总的效应是导致暗电导增高。

## 4 结论

采用 PECVD 技术在高氢稀释、高功率密度、直流偏压预处理条件下分别制备出 P 和 B 掺杂的纳米 4H-SiC 薄膜。薄膜具有高掺杂效率, 且其电导率预前因子与激活能呈正常和反转 Meyer-Neldel 规则。输运机制可能是纳米晶体中热激发到导带的电子在经过非晶态与晶体界面及非晶态本身时被隧穿, 又在纳米晶体之间产生渗流, 从而导致电导率增高。

致谢 作者们对与史济群教授和张少强博士的有益

讨论和帮助表示感谢.

## 参考文献

- [ 1 ] Zhang Hongtao, Xu Zhongyang, Zou Xuecheng, et al. Microstructure of 4H-SiC films. *Microprocessing Technology (in Chinese)*, 2001, 30(5) : 13[ 张洪涛, 徐重阳, 邹雪城, 等. 4H-SiC 纳米晶薄膜的微结构研究. 微细加工技术, 2001, 30(5) : 13]
- [ 2 ] Chalker P R. Structural properties of nanocrystalline of silicon carbide films. *Thin Solid Films*, 1999, 343~ 344: 616
- [ 3 ] Kern R S, Davis R F. Site competitive forms in SiC doping. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(10) : 1356
- [ 4 ] Enichelis F D, Crovini G, Piri C F, et al. Structural and optoelectronic properties of doped microcrystalline silicon carbide films. *Semicond Sci Technol*, 1994, 9: 1543
- [ 5 ] Lucovsky G, Overhof H. Deposition of amorphous silicon carbide films. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 973: 164
- [ 6 ] Bruggemann R, Rojahn M, Rosch M. Optic-electronical properties of

nanocrystalline silicon films. *Physica Status Solidi*, 1999, B203: 1154

- [ 7 ] Toshihide Takagahara, Kyozaburo Takeda. The transition of indirect semiconductor to direct semiconductor in micro-crystalline materials. *Phys Rev B*, 1992, 46(23) : 15578
- [ 8 ] Li Ningsheng, Bao Ximao, Liao Liangsheng, et al. Preparation of silicon base nanocrystalline silicon carbide and its microstructure analysis. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18: 731[ 李宁生, 鲍希茂, 廖良生, 等. 硅基纳米碳化硅的制备及其微结构分析. 半导体学报, 1997, 18: 731]
- [ 9 ] Lei Tianmin, Chen Zhiming, Yu Mingbin, et al. XPS analysis of 3G-SiC on Si substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21: 303[ 雷天民, 陈治明, 余明斌, 等. Si 衬底上外延 3G 碳化硅的 XPS 分析. 半导体学报, 2000, 21: 303]
- [ 10 ] Wang Yuxia, Cao Ying, He Haiping, et al. The best temperature crystallization of deposition of SiC/Si(100) film by pulse ArF excimer laser and its photoluminescence. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(8) : 1277[ 王玉霞, 曹颖, 何海平, 等. 脉冲 ArF 准分子激光沉积 SiC/Si(100) 薄膜的最佳晶化温度和光致发光. 半导体学报, 2001, 22(8) : 1277]

## Doping of Nanocrystalline Four Hexagonal Silicon Carbide Films\*

Zhang Hongtao, Xu Zhongyang, Zou Xuecheng, Wang Chang'an,  
Zhao Bofang, Zhou Xuemei and Zeng Xiangbing

(Department of Electron Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Compared with phosphorus in SiC films, the doping efficiency of boron is much higher. Their dark conductivities obey both Meyer-Neldel rule and inverse Meyer-Neldel rule. The doping efficiency of nanocrystalline SiC films is higher than that of amorphous silicon carbide films. High transport efficiency is ascribed to the tunneling amorphous states and the interface transmission between amorphous network and nanocrystalline.

**Key words:** SiC films; nano-structure; doping; conductivity Meyer-Neldel

**PACC:** 6170C; 6856; 6805; 8120; 0760F

**Article ID:** 0253-4177(2002)07-0722-03

Project support by Doctoral Point Foundation of China Education Ministry(No. 99J10384), Key Project of Hubei province (No. 2000Z04007), Natural Science Foundation of Hubei Province(J9907013) and Key Project of Wuhan Municipality

Received 6 October 2001, revised manuscript received 30 November 2001

©2002 The Chinese Institute of Electronics