

低电阻率硼硫共掺杂金刚石薄膜的制备*

胡晓君 李荣斌 沈荷生 戴永兵 何贤昶

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘要: 利用微波气相沉积方法制备了低电阻率的 n 型硫掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜. 质子激发 X 射线荧光测试表明硼硫共掺杂方法能够提高硫在金刚石中的溶解度; 扫描电镜和 Raman 光谱的分析结果表明掺杂金刚石薄膜的晶粒较完整, 薄膜中存在较多的非金刚石碳相. Hall 效应测试表明薄膜的导电类型为 n 型, 电阻率为 $0.0246 \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $2.40 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, Hall 迁移率为 $10^3 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; 较低的电阻率是薄膜中存在 sp^2 键和掺入的硫杂质等多种因素作用的结果.

关键词: 共掺杂; 硼硫; n 型; 金刚石; 电阻率

PACC: 8120V; 6170T

中图分类号: TN 304. 054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004) 08-0976-05

1 引言

低电阻率 n 型金刚石的制备及异质外延是实现金刚石在半导体器件应用方面的难题. 天然金刚石的电阻率大于 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 只有通过掺杂才能降低其电阻率. 硫是 VI 族元素, 硅中的硫能提供电子, 但硫在金刚石中能否作为浅施主杂质仍是需要研究的问题. 尽管在理论方面, 利用基于密度函数理论的从头计算方法得到 S 和 S^+ 在金刚石中的能级分别为 0.15 和 0.5eV^[1], 表明其可以提供浅施主能级; 但实验上并没有获得低电阻率的 n 型硫掺杂金刚石薄膜. Sakaguchi^[2] 曾报道了硫掺杂的 n 型金刚石薄膜, 但随后 Kalish^[3] 重新检测这些样品, 发现它们实际上是 p 型. Nishitani-Gamo 等人^[4] 报道了 n 型电导的硫掺杂同质外延(001) 金刚石薄膜, Garrido 等人^[5] 则称在 CVD 掺硫金刚石薄膜中检测不到硫的施主态. Nishitani^[6] 制备的掺硫金刚石薄膜的最高电子迁移率为 $597 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 硫的施主能级在导带下 0.38eV. Garrido^[5] 对掺硫金刚石薄膜进行了电学和光学测量, 发现在 175~290K 温度区间的薄膜的导电类型为 p 型, 激活能为 0.36eV, 空穴浓度

和迁移率分别为 $5.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 和 $270 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; 温度在 650~900K 时, 薄膜为 n 型电导, 载流子激活能为 1.55eV. Nakazawa 等人^[7] 的实验表明, 硫掺杂的金刚石薄膜导电类型在大多数时候为 n 型; Hall 迁移率在 700K 时最大, 为 $22 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 温度低于 500K 时, 迁移率急剧下降, 室温时只有 $0.15 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

综上所述, 单一掺硫金刚石薄膜的电学性能不稳定, 还不能获得低电阻率的 n 型金刚石薄膜. 这主要与硫在金刚石中的溶解度较低和硫掺杂金刚石薄膜的质量不高有关. 理论研究表明共掺杂方法可能使得掺杂金刚石薄膜的质量提高^[8]. 最近 Eaton 等人的实验研究也表明^[9], 硼硫共掺杂方法有利于提高硫在金刚石中的溶解度, 但他们没有提供掺杂薄膜的载流子浓度和迁移率的数据.

本文采用微波 CVD 方法, 用硫单掺杂和硼硫共掺杂方法制备 n 型金刚石薄膜, 研究了硫单掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜的微结构和电学特性, 并比较了这两种掺杂方法的优劣.

2 实验

采用固体硫粉作为硫源, 将其溶解在作为碳源

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50082005)

胡晓君 女, 1974 年出生, 博士研究生, 从事金刚石薄膜的 n 型掺杂研究.

2003-08-04 收到, 2004-02-09 定稿

©2004 中国电子学会

的苯中,通过 H_2 鼓泡进入反应室.用去除结晶水的固体 B_2O_3 作硼源,将少量的 B_2O_3 均匀放置在样品台周围的小槽中.微波 CVD 方法制备掺硫和硼硫共掺杂金刚石薄膜的参数如表 1 所示.用扫描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌;用质子激发 X 荧光 (PIXE) 检验薄膜中的硫杂质;用 Raman 光谱考察薄膜的结构.在薄膜表面分别溅射和蒸镀 Ti (500nm)/Au (500nm) 电极,直径约为 2mm,并在 Ar 气保护下 450℃ 退火 20min.用范德堡 (Van der Pauw) 方法在 Accent HL5500 Hall System 上进行 Hall 效应测量.

表 1 微波 CVD 方法制备掺硫和硼硫共掺杂金刚石薄膜的参数

沉积参数	硫单掺杂	硼硫共掺杂
流量比 (C_6H_6/H_2)/%	20/80	20/80
气体压力/kPa	1~4	1~4
衬底温度/℃	500~550	500~550
硫碳比/ 10^{-6}	50~100	100
反应室中加入的 B_2O_3 质量/g	0	0.01
微波功率/W	900	900

3 结果与讨论

图 1 是归一化后的硼硫共掺杂和硫单掺杂样品的 PIXE 图.从图中可以看到硼硫共掺杂的样品有比较明显的硫峰;而在单一掺硫的样品中,硫的峰不明显,表明硼硫共掺杂有利于提高硫在金刚石中的溶解度. Eaton 等人^[9]的硼硫共掺杂实验表明,在金刚石薄膜的生长过程中,少量的硼可以增加吸附在薄膜表面的硫原子数量,有利于将硫原子引入到金刚石中.密度函数的计算结果^[10]也表明硼硫共同占据金刚石晶格位置比单一硫原子占据金刚石晶格位置在能量上更稳定.金刚石中的磷氮共掺杂也存在类似的“共掺杂效应”^[11],即氮的引入极大地提高了薄膜中磷原子的含量和薄膜生长速率.另外,图中的硅峰很强,一方面是由于掺硫的金刚石薄膜的生长是在石英管中进行的,可能导致少量的硅原子进入到薄膜中^[8];另一方面主要是由于硅衬底的影响.

图 2 为不同掺硫浓度的硫掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜的表面形貌图.可以看出,硫掺杂金刚石薄膜的晶粒形状较好.生长气氛中 S/C 比为 5×10^{-5} 时得到的掺硫薄膜(图 2(a))比 S/C 比为 10^{-4} 时(图 2(b))的晶粒形状更为规则;S/C 比为 10^{-4} 时,晶粒

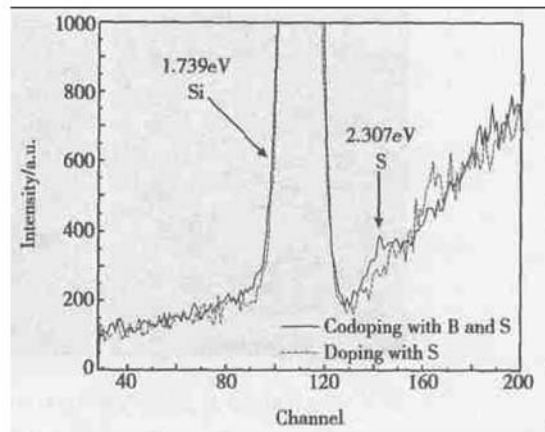


图 1 硼硫共掺杂和硫单掺杂样品的 PIXE 谱

Fig. 1 PIXE spectra of doped diamond films

边缘比较粗糙,表明薄膜质量有所降低.这也说明少量的硫掺入到薄膜中,可以改善薄膜的质量^[12,6],这与氧在金刚石生长中能明显改善薄膜质量的作用相似^[12];而较多的硫进入到金刚石中后,晶粒将会变得更圆,棱角消失得更多^[13].硼硫共掺杂后,薄膜的表面形貌也发生同样的变化,晶粒变圆,棱角消失,如图 2(c) 所示,这种现象在单掺硼的金刚石薄膜中也可见到^[14].

图 3 是用波长 632.8nm 的激发源获得的生长气氛中的 S/C 原子比为 50×10^{-5} 和 10^{-4} 时掺硫 (S518) 和硼硫共掺杂 (BS525) 金刚石薄膜的 Raman 光谱.在 Raman 图谱的 $1580cm^{-1}$ 附近存在明显的较强峰,它们是所谓的 G 峰,一般认为它们与薄膜中的石墨成分有关.两个掺硫样品在 $1332cm^{-1}$ 处的金刚石峰展得较宽;硼硫共掺杂样品的 $1332cm^{-1}$ 峰与 D 峰发生交迭,表现为 $1350cm^{-1}$ 峰较强,并且 $1580cm^{-1}$ 附近峰的强度减弱. $1160cm^{-1}$ 附近存在较强的散射峰,这与纳米金刚石或无序的 sp^3 结构的碳有关^[15].在 632.8nm 波长的激发源下, sp^2 结构碳的 Raman 散射截面远大于金刚石结构 (sp^3 结构的碳) 的散射截面,其散射强度比约为 50:1,因而 Raman 谱对石墨等非金刚石相非常敏感.从图 3 可知,掺硫和硼硫共掺杂薄膜中存在较多的非金刚石相,这可能是由于半径较大的硫原子进入金刚石晶格中后,硫碳键长比碳碳键长伸长,导致晶格膨胀,使得振动频率降低^[6],在 Raman 谱上表现为 $1160cm^{-1}$ 附近有较强的峰.理论计算^[16]证实了上述推测,即硫位于金刚石替代位置时,呈 C_{3v} 对称,一条 C-S 键较长,为 0.196nm,其余三条为 0.168nm.

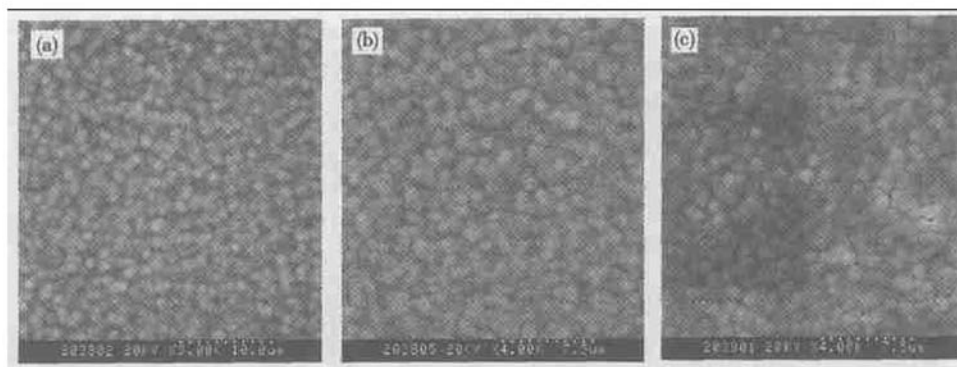


图2 掺硫和硼硫共掺杂金刚石薄膜的扫描电镜照片 (a) S/C= 5×10^{-5} ; (b) S/C= 10^{-4} ; (c) BS 共掺杂

Fig. 2 SEM graphs of doped diamond films

另外,这也与氮掺杂金刚石的情形相似,金刚石中掺入氮也会引入较多的非金刚石相^[17].

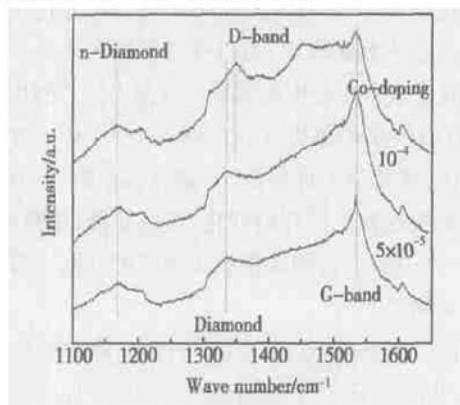


图3 硫掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectra of doped diamond films

表2为室温下各样品的 Hall 效应测量值. 室温下单一掺硫和硼硫共掺杂金刚石薄膜的导电类型都是 n 型, Hall 迁移率较高, 均达 $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 数量级, 较文献报道的结果高^[6,7], 薄膜中的载流子浓度也较高, 达 10^{17} cm^{-3} 数量级, 薄膜的电阻率较低. 相似条件下得到的未掺杂金刚石薄膜的电阻率大约在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. 目前的 Hall 效应测试和 Raman 试验的结果暗示, 掺杂膜的载流子迁移率高可能与薄膜中含有 sp^2 键有关, 因为 sp^2 键可以形成导电通道. 但载流子浓度不是由 sp^2 键引起的, 应由薄膜中的杂质提供, 表明掺入的硫在薄膜导电中发挥了作用. 硼硫共掺杂薄膜的电阻率与硫单掺杂的相差不大, 因为硼硫共掺杂虽然提高了薄膜中硫的溶解度, 但部分施主电子被补偿, 薄膜中真正具有活性的硫的数量与单掺硫相比并没有大幅度地提高. 这与理论计算结果一致^[1], 也与其他无序态半导体的情况

相似, 即需要大幅度地提高掺杂浓度来提高导电性. 基于密度函数的紧束缚方法的计算结果^[18]表明, sp^2 键碳是比 sp^3 键碳结构更适合于掺杂的碳材料. 密度函数的从头计算方法对 n 型导电的金刚石薄膜^[16,19]的理论分析也认为, 类似石墨的 C(111) 表面重构, 能够提供高密度的片状缺陷, 有利于提高磷在薄膜中的溶解度, 最终得到了 n 型导电的金刚石薄膜. 综合上面的分析, 薄膜中存在的部分 sp^2 键对金刚石的 n 型掺杂有较重要的作用. 进而推知本文制备的 n 型掺硫和硼硫共掺杂金刚石薄膜, 载流子浓度和 Hall 迁移率较高, 电阻率较低, 是薄膜中存在非晶相和硫杂质等多方面因素综合作用的结果. 相似的结果还可在硫掺杂的纳米碳膜中看到^[17,20], 但硫掺杂的纳米碳膜的载流子迁移率仅有 $0.005 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

表2 室温下各样品的 Hall 效应测量值

Table 2 Hall effect values of doped diamond at room temperature

样品名称	电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Hall 系数/ ($\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)	Hall 迁移率/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	载流子浓度/ cm^{-3}
S518	0.0246	- 6.5	1.06×10^3	2.40×10^{17}
BS525	0.0263	- 7.95	1.21×10^3	1.96×10^{17}

用两探针法测量薄膜的电阻, 考虑了探针间距得到归一化电阻, 它与电阻率成正比. 图4为相同生长条件下硼硫共掺杂和硫掺杂薄膜的归一化电阻与温度的关系曲线. 为了叙述方便, 以下直接用电阻率代替归一化电阻进行讨论. 可以看出, 随温度的升高, 两块样品的电阻率与 $1/T$ 的直线关系中各出现了一个小台阶, 即电阻率在某一温度区间基本保持不变, 当温度继续升高时, 电阻率又开始下降. 这表明, 在低温和高温阶段可能存在两种不同的导电机

制, 分别拟合两段曲线, 得到的激活能如图 4 所示. 两个温度阶段的激活能大小有一定的差异, 表明掺杂薄膜中可能至少存在两个杂质能级, 分别在低温阶段和高温阶段被激发. 掺硫薄膜的电阻率与 $1/T$ 的关系中出现台阶, 这在文献中还未见报道. 同时, 共掺杂样品的电阻率与温度关系曲线中的台阶比单掺杂样品的明显短, 表明它的导电机理从低温向高温转变得更快, 这里可能涉及到薄膜中的杂质和缺陷能级的复杂关系, 需要进一步研究才能解释清楚.

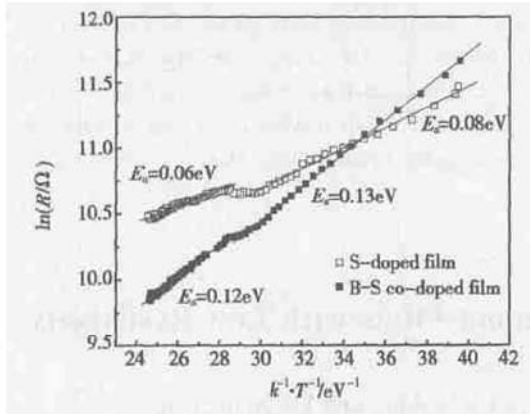


图 4 相同生长条件下硼硫共掺杂和硫掺杂薄膜的归一化电阻与温度关系

Fig. 4 Temperature dependence of the normalized resistivity of B-S co-doped and S-doped diamond films grown under the same condition

另外, 拟合得到单掺硫薄膜中杂质离化能为 $0.06 \sim 0.08 \text{ eV}$, 硼硫共掺杂金刚石薄膜中杂质离化能为 $0.12 \sim 0.13 \text{ eV}$, 后者的值与 Saada^[1] 的计算结果一致, 表明硫杂质在金刚石薄膜的导电中起了作用. 这里得到的硼硫共掺杂金刚石薄膜的杂质离化能比硫单掺杂的大, 与预料的硼硫共掺杂会降低杂质离化能并不一致. 这可能是由于硼加入到薄膜中后, 形成更加复杂的施主中心, 如 S-B 和 S-V 复合体, 其杂质能级在导带下约 0.5 eV ^[21], 所以共掺杂薄膜的杂质激活能提高了. Miyazaki^[22] 计算得到替代硫和 SBS 复合体的能级分别位于导带底下 $1.1 \sim 1.2 \text{ eV}$ 和 0.5 eV . 同时, Eaton^[9] 的硼硫共掺杂薄膜的 Mott-Schottky 实验结果表明杂质能级在价带顶上面 1.2 eV , 说明他们的薄膜中的电导不是由 S, BS 或 SBS 引起的. 从上述的分析可以看出, 无论是从理论上还是实验上得到的结果, 硫掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜的杂质离化能都有很大的差距, 并且无法确定其中的施主中心, 还需要进一步的研究.

4 结论

利用微波 CVD 方法制备了低电阻率的 n 型硫掺杂和硼硫共掺杂金刚石薄膜. PIXE 分析表明硼硫共掺杂能够提高硫在金刚石中的溶解度; SEM 和 Raman 谱的分析结果表明单掺硫金刚石薄膜的晶粒较完整, 共掺杂薄膜中晶粒边界较粗糙; 薄膜中存在较多的非晶相和石墨相. Hall 效应测试表明掺硫金刚石薄膜的导电类型是 n 型. 共掺杂薄膜的载流子浓度和 Hall 迁移率较高, 电阻率较低, 这可能与薄膜中存在非晶相和硫杂质等多方面因素有关. 单掺硫和硼硫共掺杂金刚石薄膜中杂质离化能分别为 $0.06 \sim 0.08 \text{ eV}$ 和 $0.12 \sim 0.13 \text{ eV}$.

参考文献

- [1] Saada D, Adler J, Kalish R. Sulfur: A potential donor in diamond. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 878
- [2] Sakaguchi I, Mikka N G, Yuko K, et al. Sulfur: A donor dopant for n-type diamond semiconductors. *Phys Rev B*, 1999, 60(4): R2139
- [3] Kalish R, Reznik A, Uzan-Saguy C, et al. Is sulfur a donor in diamond? *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 757
- [4] Nishitani-Gamo M, Eiji Y, Xiao C Y, et al. Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties. *Diamond Relat Mater*, 2000, 3~ 6: 941
- [5] Garrido J A, Nebel C E, Stutzmann M, et al. Electrical and optical measurements of CVD diamond doped with sulfur. *Phys Rev B*, 2002, 65: 165409
- [6] Nishitani-Gamo M, Eiji Y, Xiao C Y, et al. Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties. *Diamond Relat Mater*, 2000, 9: 941
- [7] Nakazawa K, Tachiki M, Kawarada H, et al. Cathodoluminescence and Hall-effect measurements in sulfur-doped chemical-vapor-deposited diamond. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 2074
- [8] Nishimatsu T, Katayama-Yoshida H, Orita N. Valence controls and codoping for low-resistivity n-type diamond by ab-initio molecular-dynamics simulation. *Material Science Forum*, 1997, 258~ 263: 799
- [9] Eaton S C, Anderson A B, Angus J C, et al. Co-doping of diamond with boron and sulfur. *Electron Solid-State Lett*, 2002, 5: G65
- [10] Anderson A B, Grantscharova J E. Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond. *Phys Rev B*, 1996, 54(20): 14341
- [11] Cao G Z, Driessen F A J M, Bauhuis G J, et al. Homoepitaxial

- diamond films codoped with phosphorus and nitrogen by chemical-vapor deposition. *J Appl Phys*, 1995, 78(5): 3125
- [12] Rebuli D B, Derry T E, Sideras-Haddad E, et al. Oxygen on diamond surfaces. *Diamond Relat Mater*, 1999, 8: 1620
- [13] Petheridge J R, May P W, Fuge F M, et al. Sulfur doping of diamond films: spectroscopic, electronic and gas phase studies. *J Appl Phys*, 2002, 91: 3605
- [14] Yang X Q, Hu X J, Shen H S, et al. Boron doping in CVD diamond. *Material for Mechanical Engineering*, 2002, 26: 16 [杨小倩, 胡晓君, 沈荷生, 等. CVD 金刚石薄膜的掺硼研究. *机械工程材料*, 2002, 26: 16]
- [15] Sun Z, Shi J R, Tay B K, et al. UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size. *Diamond Relat Mater*, 2000, 9: 1979
- [16] Yan Y, Zhang S B, Al-Jassin M M. Graphite-like surface reconstructions on C{111} and their implication for n-type diamond. *Phys Rev B*, 2002, 66: 201401
- [17] Gupta S, Martinez A, Weiner B R, et al. Electrical conductivity studies of chemical vapor deposited sulfur-incorporated nanocomposite carbon thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 283
- [18] Sitch P K, Jungnickel G, Kohler T, et al. p- and n-type doping in carbon modifications. *J Non-Crystal Solids*, 1998, 227~230: 607
- [19] Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, et al. Ultraviolet emission from a diamond pn junction. *Science*, 2001, 292: 1899
- [20] Gupta S, Weiner B R, Morell G. Role of sp^2 cluster size on the field emission properties of sulfur-incorporated nanocomposite carbon thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1471
- [21] Garrido J A, Nebel C E, Stutzmann M, et al. A new acceptor in CVD-diamond. *Diamond Relat Mater*, 2002, 11: 347
- [22] Miyazaki T, Okushi H. A theoretical study of a sulfur impurity in diamond. *Diamond Relat Mater*, 2001, 3~7: 449

Preparation to n-Type B-S Co-Doped Diamond Films with Low Resistivity*

Hu Xiaojun, Li Rongbin, Shen Hesheng, Dai Yongbing and He Xianchang

(State Laboratory of MMCM's, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: n-type boron and sulfur co-doped diamond films with Low resistivity are prepared by microwave CVD method. PIXE measurements show that the boron and sulfur co-doping increases the solubility of sulfur in diamond. SEM and Raman measurements indicate that there exist a few amount of amorphous and graphite phases in the doped diamond films. Hall effect measurements show that the doped diamond films exhibit n-type conduction, and the resistivity, carrier concentration, and Hall mobility are $0.0246\Omega \cdot \text{cm}$, $2.40 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, and $10^3 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, respectively. The multiple roles of sulfur and sp^2 carbon contribute to the low resistivity of doped diamond films.

Key words: co-doping; boron and sulfur; n-type; diamond; resistivity

PACC: 8120V; 6170T

Article ID: 0253-4177(2004)08-0976-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50082005)

Hu Xiaojun female, was born in 1974, PhD candidate. She is engaged in the research on n-type doping of diamond films.

Received 4 August 2003, revised manuscript received 9 February 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics