

# 用 Van der Pauw 法研究硼重掺杂 金刚石薄膜电学性质\*

陈光华

张兴旺 季亚英

(北京工业大学应用物理系 北京 100022)

(兰州大学物理系 兰州 730000)

**摘要** 以  $B_2O_3$  作掺杂剂,用热丝辅助化学气相沉积法成功合成了硼掺杂半导体金刚石薄膜.用 Van der Pauw 法测量了掺硼金刚石薄膜的电阻率、霍尔迁移率以及载流子浓度随温度的变化关系.实验结果表明:杂质硼原子的激活能为  $0.078\text{eV}$ ,室温迁移率为  $18\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,远小于单晶金刚石的空穴迁移率,并根据实验结果对金刚石薄膜的导电机制、散射机制等作了分析.

**PACC:** 7360F, 7280

## 1 引言

由于金刚石具有大的禁带宽度,极高的击穿电压,高的电子、空穴迁移率,高的电子饱和速度,和低的电介质常数等特殊的电学特性.这使得金刚石有可能制成高频大功率半导体器件,在高温、强辐射等恶劣条件下工作,因此人造金刚石薄膜作为新型的高温半导体材料,引起了人们极大的研究兴趣.硼掺杂金刚石薄膜的研制成功<sup>[1~4]</sup>,进一步激发了人们对金刚石薄膜在电子学领域应用的兴趣.然而,对于金刚石膜的掺杂仍有一系列问题有待于人们解决.如膜的质量、n型掺杂、电学光学性质等.已有人对硼掺杂金刚石薄膜的电学特性进行了研究<sup>[5]</sup>,但他们所研究的掺硼金刚石膜是以天然金刚石为衬底生长出来的,从而克服了衬底对外延膜的影响.但要使金刚石薄膜真正走向实用化,异质生长是必须的.本工作所研究的掺硼金刚石膜是以三氧化二硼 ( $B_2O_3$ )作硼源,用热丝辅助化学气相沉积(CVD)法沉积在本征硅衬底上的.用喇曼谱、X光及扫描电镜等技术鉴定膜的质量,证实所合成的膜是多晶金刚石膜.我们用 Van der Pauw 法测量了硼掺杂金刚石薄膜的电阻率、霍尔迁移率及载流子浓度随温度的变化关系,并根据实验结果对样品的导电机制、散射机制等进行了分析.

\*北京市自然科学基金资助项目

陈光华 男,1936年生,教授、博士生导师,主要从事半导体物理及器件物理、非晶半导体及超硬、宽带隙半导体薄膜材料的研究

张兴旺 男,1972年生,博士研究生,目前从事新型半导体薄膜材料的制备及特性研究  
1996年6月30日收到初稿,1996年10月23日收到修改稿

### 2 实验

实验所用金刚石薄膜是用热丝辅助 CVD 法制备的。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为掺杂剂，碳源是有机溶剂（甲醇和丙酮）。首先把 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解在甲醇中，制成饱和溶液，然后用丙酮稀释，用控制稀释度来控制硼含量。用这种配制好的混合溶液的挥发气体和氢气一起引入反应室中。反应室预真空为 0.013Pa，反应气体流量为 3sccm，氢气流量为 200sccm，反应室工作压强为 4×10<sup>3</sup>Pa，热丝温度为 2000~2200℃，衬底温度 750~850℃。用单晶硅(100)作衬底，沉积前用 1μm 的金刚砂预研磨，薄膜生长速率为 1~2μm/h，所用样品厚度约 10μm。用喇曼谱、X 射线衍射及扫描电镜等技术鉴定了样品的质量，证实是多晶金刚石膜，晶粒尺寸约 1~3μm。

为了克服硅衬底在高温下本征激发对金刚石薄膜电学特性的测试结果所产生的影响，用氢氟酸(HF)和硝酸(HNO<sub>3</sub>)混合液腐蚀掉硅衬底，然后在剥落了硅衬底的金刚石薄膜的边缘四个点涂上银导电胶，把云母片与金刚石底膜粘连起来，同时引出四根铜线作测试电极。为消除测试误差，四个电极尽量涂得对称、均匀，接触点尽量小。实验表明银导电胶与金刚石薄膜形成欧姆接触。

本实验是用 Van der Pauw 法来测试的。Van der Pauw 法是一种具有普遍意义的测试手段，可应用于厚度均匀的任意形状的薄膜样品<sup>[6]</sup>。测试时，先将系统抽到一定真空度(约为 10<sup>-1</sup>Pa)，然后开始缓慢加热，选取从室温到 500℃之间若干温度点，待系统温度稳定后开始进行测量。经计算得到电阻率 ρ、迁移率 μ 以及载流子浓度 p 随温度的变化规律。测量霍尔系数时，对样品所加磁场 B 为 0.58T。

### 3 结果与讨论

金刚石薄膜的电阻率随温度的变化关系如图 1 所示。在室温范围内，由图中直线斜率可求得硼掺杂金刚石薄膜中硼原子的激活能 E<sub>i</sub>=0.078eV。室温电阻率 ρ<sub>0</sub> 约为 1×10<sup>-1</sup>Ω·cm。从图 1 还可看出 ρ~1/T 曲线的斜率随不同温度范围而不断变化，尤其在高温范围，电阻率 ρ 严重偏离直线，这说明样品的电荷输运机制很复杂。

Chrenko 等人<sup>[7]</sup>对半导体金刚石进行了研究，认为硼原子以替代式进入金刚石晶体，是作为受主杂质存在的，其杂质能级位于价带顶 0.37eV。而 Okano 等人<sup>[3]</sup>对 CVD 法生长的掺硼金刚石膜的研究表明硼杂质的激活能为 0.16eV。从我们的样品测出的硼原子的激活能为 0.078eV，这和 Kamo 等人<sup>[2]</sup>报道的激活能在 0.09~0.36eV 的范围比较接近。我们还发现激活能大小与掺杂浓度的高低有关，轻掺杂样品其激活能只略小于 0.37eV。图 1 给出的是重掺杂样品的 ρ~1/T 关系，其激活能已减小到 0.078eV。出现如此低的激活能可以用杂质带导电的观点进行解释：掺硼浓度较

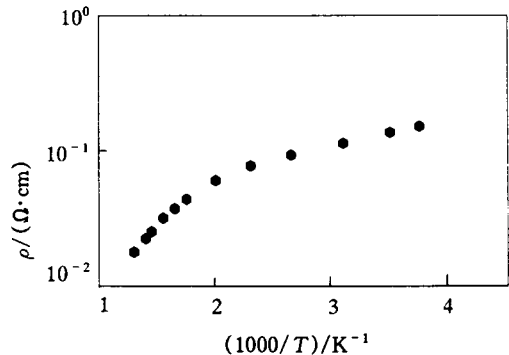


图 1 电阻率随温度的变化关系

小时,相邻硼原子间的基态电子轨道发生重叠,这时杂质能级将逐渐扩展为一个杂质能带,随着杂质浓度的增加,杂质能带也逐渐变宽,这样,杂质带底到价带顶的能量差减小,即激活能减小。

霍耳迁移率是半导体金刚石的一个重要电学参数,在室温下天然单晶金刚石的空穴迁移率为  $1600\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但我们样品测出的室温空穴迁移率在  $18\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  左右,它远远小于单晶金刚石的空穴迁移率。这是因为 CVD 法生长出来的金刚石薄膜是由大量晶粒组成的多晶薄膜,所以膜中存在许多晶粒间界,而在晶界周围存在大量悬挂键和缺陷态,构成高密度的陷阱,晶粒内的杂质电离产生的载流子在外加电场作用下运动时,往往首先被这些陷阱俘获,陷阱在俘获载流子之前是电中性的,一旦俘获了载流子就荷电,在它们周围形成多子势垒区,阻挡载流子从一个晶粒向另外一个晶粒的运动,从而使迁移率大大下降。另外,由于掺杂后杂质散射不可忽视,而杂质迁移率  $\mu_i \propto 1/P_i \propto N_i^{-1} T^{3/2}$ , 其中  $P_i$  为散射几率,  $N_i$  为杂质浓度。所以掺杂浓度越大,散射几率就越大,迁移率也就下降。由于这两方面的原因,导致了室温下该样品的霍耳迁移率远远小于单晶金刚石的空穴迁移率。

对掺杂金刚石,主要的散射机构是声学波散射和电离杂质散射。晶格散射迁移率  $\mu_s$  和杂质迁移率  $\mu_i$  可分别表示为:  $\mu_s = \frac{1}{AT^{3/2}}$ ,  $\mu_i = \frac{T^{3/2}}{BN_i}$ 。考虑到:

$$\frac{1}{\mu} = 1/\mu_s + 1/\mu_i \quad (1)$$

把  $\mu_s$  和  $\mu_i$  的表达式代入(1)式后得:

$$\mu = \frac{1}{AT^{3/2} + \frac{BN_i}{T^{3/2}}} \quad (2)$$

图 2 是金刚石薄膜霍耳迁移率随温度变化的曲线。由于是重掺杂样品,杂质浓度  $N_i$  很大,在温度较低时,分母中  $BN_i/T^{3/2}$  项远大于晶格散射项  $AT^{3/2}$ , 迁移率主要由杂质散射决定,所以迁移率随温度升高而增大。温度升高到 500K 左右时,迁移率达到最高值  $60\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 继续升温,迁移率反而下降。这是因为虽然  $N_i$  很大,但由于温度升高,一方面可以使  $BN_i/T^{3/2}$  降低;另一方面晶格散射项  $AT^{3/2}$  随温度升高而增大,在高于 500K 后晶格散射项  $AT^{3/2}$  远大于杂质散射项  $BN_i/T^{3/2}$ , 此时晶格散射起主导作用。从而迁移率在图 2 中表现为随温度升高,先呈上升趋势,而后转为下降趋势。

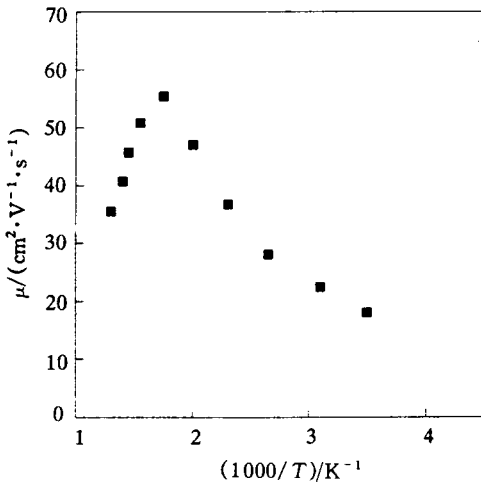


图 2 霍耳迁移率随温度的变化关系

载流子浓度  $p$  随温度变化的曲线是根据公式  $p = 1/e\mu\rho$  以及  $\rho \sim 1/T$ 、 $\mu \sim 1/T$  的数据绘制而成,如图 3 所示。从图中可以看出,在低温区域随着温度的升高,载流子浓度不是按指数式上升,而是基本不变,这表明杂质电离产生的载流子并没有都成为参与导电的自由载流子。前面已经提到,原子在晶粒间界处的无序排列,产生了大量的悬挂键和缺陷态,因而形成了高密度的陷阱,晶粒内杂质电离产生的载流子在

外加电场作用下运动时,首先被这些陷阱俘获,从而减小了参与导电的自由载流子的数目.所以一开始随着温度的升高,自由载流子的数目基本不变.而当温度升高到 500K 时,自由载流子数目开始很快上升,这是因为当温度升到 500K 左右时,一方面,多晶金刚石薄膜中存在的大量陷阱已被饱和;另一方面由于温度升高,被陷阱俘获的载流子动能增加,一部分载流子挣脱束缚成为自由载流子参与导电.从图 3 中还可以看出温度超过 500K 时,  $\lg p$  与  $1/T$  呈线性关系,该直线斜率所对应的能量为 0.40eV,显然,它不是硼原子的电离能,可能是深能级杂质引起的.

电阻率  $\rho$  是通过内在因素迁移率  $\mu$ 、载流子浓度  $p$  两者表现出来的外在的电学参数.综合  $\mu$ 、 $p$  随温度变化的关系,可分析电阻率随温度的变化规律.在低温区,温度升高时  $\mu$  上升, $p$  稍有下降,但  $p$  下降的速度比  $\mu$  上升的速度小,因而电阻率  $\rho$  随温度升高而下降;当温度升高到 500K 后, $\mu$  开始下降, $p$  开始上升,但  $\mu$  随温度升高而下降的速度小于  $p$  的增大速度,因而电阻率  $\rho$  随温度升高仍呈下降趋势.也就是电阻率  $\rho$  随温度升高始终是下降的.

## 4 结论

用热丝 CVD 法成功地合成了 P 型半导体金刚石薄膜.用 Van der Pauw 法测量了掺硼金刚石薄膜的电阻率随温度的变化关系,并由此求出杂质硼原子的激活能为 0.078eV,远远小于 0.37eV.我们认为这是由于掺杂浓度较大,杂质能级扩展成杂质能带引起的.金刚石薄膜室温迁移率为  $18\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,如此低的迁移率是由于金刚石薄膜内存在大量的晶粒间界,原子在晶粒间界周围无序排列时形成的高密度陷阱引起的.迁移率随温度的变化关系表明,在低温区杂质对载流子的散射是主要的,当温度升高到一定程度时,晶格散射成为主要的散射机制.另外,由于陷阱俘获了载流子,温度升高时,自由载流子的数目基本不变,当温度升高到 500K 时,自由载流子的数目很快上升,这是另一种导电机制在起作用.

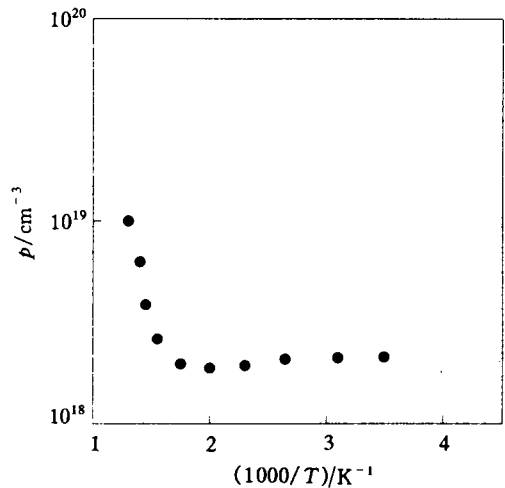


图 3 载流子浓度随温度的变化关系

## 参 考 文 献

- [1] N. Fujimori, *New Diamond*, 1986, **2**: 10.
- [2] M. Kamo and H. Yurimoto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1988, **6**: 1818.
- [3] K. Okano, Y. Akiba, T. Kurosa *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1990, **99**: 1192.
- [4] J. Mort, D. Kuhman, M. Machonkin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**: 1121.
- [5] H. Smomi, Y. Nishibayash and N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: 1363.
- [6] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, San Diego: Academic Press, 1992, p. 454~455.
- [7] R. M. Chrenko, *Phys. Rev. B*, 1973, **7**: 4560.

## Investigation on Electrical Properties of Heavily Boron-Doped Polycrystalline Diamond Films by Van der Pauw's Method

Chen Guanghua

(*Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022*)

Zhang Xingwang and Ji Yaying

(*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

Received 30 June 1996, revised manuscript received 23 October 1996

**Abstract** Boron-doped polycrystalline diamond films were synthesized by thermal filament chemical vapour deposition technique using boron trioxide ( $B_2O_3$ ) as impurity source. The resistivity, the Hall mobility and the concentration of samples are measured by Van der Pauw's method in various temperature. The experimental results show that the activation energy of the heavily boron-doped polycrystalline diamond film was 0.078eV, and the Hall mobility of the sample is only about  $18\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  at room temperature which is much smaller than that of natural crystalline diamond. The conductive and scattering mechanism is also analyzed from the experimental results.

**PACC:** 7360F, 7280