

硼掺杂半导体金刚石薄膜的合成 与红外吸收特性

张仿清 谢二庆 杨斌 才永明 陈光华

(兰州大学物理系 兰州 730001)

摘要 用热丝协助化学气相沉积法,用 B_2O_3 作掺杂剂,用丙酮作碳源,成功地合成了硼掺杂半导体金刚石薄膜.本文报道了未掺杂和硼掺杂金刚石膜红外光谱的研究结果.实验结果表明:在0.308eV和0.341eV处产生的吸收是由于金刚石膜中硼原子的基态到第一、第二激发态的跃迁引起的.这个结果证实了硼原子在金刚石膜中以替位方式存在.

PACC: 7830, 7850

1 引言

人造金刚石薄膜是引人注目的新型的高温半导体材料.由于金刚石具有大的禁带宽度(5.5eV),极高的击穿电压(10^6-10^7 V/cm),高的电子、空穴迁移率($2000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $1800\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$),高的电子饱和速度($2\times 10^7\text{cm/s}$)和低的电介质常数(5.7)等特殊的电学特性,使得金刚石有可能成为高温、强辐射等恶劣条件下工作的电子器件材料,也有可能作为高频大功率半导体器件的材料.因此,金刚石薄膜作为高温半导体材料的研究引起了人们的极大兴趣.为了电子器件的应用和开发,掺杂技术、同质和异质外延技术、金属与金刚石膜的接触、光学和电学性质等问题成为当前研究的重要课题.直至目前,在天然和人造金刚石中,仅硼是可靠的掺杂剂,已有一些关于硼掺杂金刚石薄膜制备的报道^[1-4],他们分别用不同的掺杂方法,不同的硼源和碳源.也有一些关于B掺杂金刚石膜电学性质的报道^[4-6].然而,关于B掺杂金刚石膜红外光学性质的报道甚少.最近,J. Mort等^[7]报道了用硼烷(B_2H_6)作硼源制备的金刚石膜红外吸收特性.我们用硼盐(B_2O_3)作为硼源,成功地合成了P-型半导体金刚石薄膜,用喇曼谱、X-光、扫描电镜等技术检查了金刚石膜的质量,证实是高质量的多晶金刚石膜,用霍尔效应和热探针测量证实是P-型半导体膜,并研究了其电学性质^[5].本文主要报道红外吸收谱的结果,这个结果证实了B原子在金刚石膜中是替位杂质,并讨论了退火金刚石膜红外谱的影响.

2 实验

用热丝协助化学气相沉积法(HFCVD)制备了金刚石薄膜. 硼盐(B_2O_3)作为掺杂剂, 碳源是有机溶剂(甲醇和丙酮). 首先把 B_2O_3 溶解在甲醇中, 制成饱和溶液, 然后用丙酮稀释, 控制稀释度来控制 B 含量. 用配制好的混合溶液的挥发气体和 H_2 气一起引入反应室中. 反应气体流量为 3SCCM, H_2 气流量为 200SCCM, 反应室工作压强为 $4 \times 10^3 Pa$. 热丝温度为 2000—2200 $^{\circ}C$. 衬底温度为 750—850 $^{\circ}C$. 用(100)面的硅单晶作衬底. 沉积速率为 1—2 $\mu m/h$. 所用样品厚度约 15 μm .

用 Raman 谱、X 光、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, 晶粒尺寸为 1—3 μm . 实验发现: 随 B 含量增加 Raman 谱中反映非金刚石成分的特征包减少, 甚至观察不到, 这可能是由于 B 原子进入金刚石膜时, 促使 C 原子自扩散, 使金刚石结构更完整.

用霍尔效应和热探针法证实所得到的金刚石膜是 P 型半导体, 电阻率可以降到 $10^{-2} \Omega \cdot cm$, 电阻率与温度的关系已另文发表^[5].

本工作用 Nicolet170SX 傅里叶红外光谱仪进行了金刚石膜的红外谱测量. 光谱仪的分辨率为 $4cm^{-1}$. 为了红外测试, 在测试前先把硅衬底腐蚀掉一个洞, 仅仅露出一个 $\phi 10mm$ 的金刚石膜.

3 结果和讨论

本工作用核共振反应技术, 在 $2 \times 1.7MV$ 串列加速器上, 测量了三个不同掺 B 浓度的金刚石膜 B 的浓度, 其浓度分别是 3×10^{17} 、 1.87×10^{18} 、 $1.4 \times 10^{20} atoms/cm^3$. 又用范德堡法测量了室温金刚石膜的电阻率, 当 B 含量为 $10^{20} atoms/cm^3$ 时, 金刚石膜电阻率为 $1.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$. 对于这三个样品, 我们划出电阻率与 B/C 相对含量的关系, 表示在图 1 中.

用二次离子质谱测量了三个不同 B 含量样品的剖面分布, 表示在图 2 中. 从图看出, 在我们测量的深度范围内(大约 500nm)B 原子在金刚石膜中是均匀分布的.

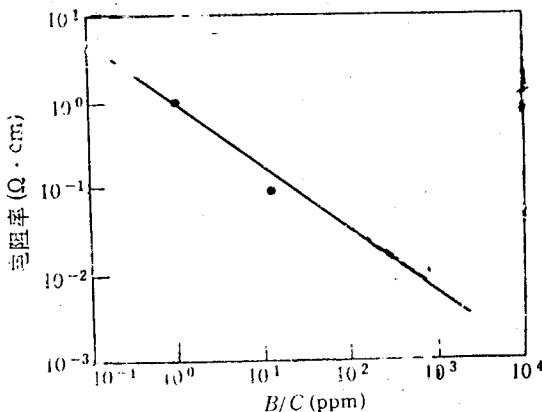


图 1 金刚石膜电阻率与 B/C 关系

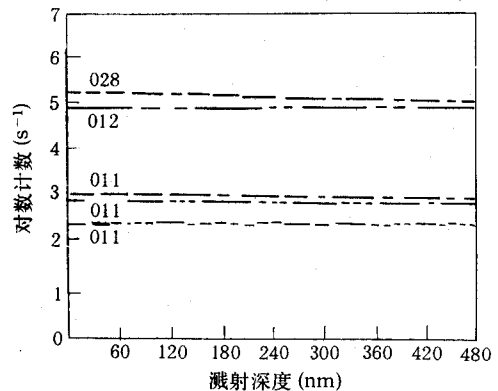


图 2 不同 B 含量金刚石膜的二次离子质谱

为了研究 B 原子在金刚石膜中所处的状态,我们用双光束傅里叶红外光谱仪测量了掺杂和未掺杂金刚石膜的红外吸收特征.图 3 给出未掺杂金刚石膜在 $5200\text{--}400\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收谱.从图看出,在远红外区存在着一些干涉条纹,在 $3600\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ 区附加小的吸收峰.为了更清楚起见,我们把 $3070\text{--}2670\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收放大,插在图 3 中.结果表明,对 CVD 金刚石膜在 $2850\text{--}2950\text{cm}^{-1}$ 区呈现了 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键振动吸收峰,它们的强度很弱. C-H 键的出现是由于金刚石膜沉积过程是在 H 的等离子体中进行的,等离子体中包含了大量的非平衡的 H 原子.因此,CVD 金刚石膜中含有 H, C-H 键大多数以 sp^3 键合方式存在,Raman 谱也证实了这一点,没有出现以 sp^2 键合的石墨结构特征峰.另外,在 1300cm^{-1} 处没有观察到单声子本征振动吸收峰,这可能是由于散射和干涉现象掩盖了它们的吸收峰.

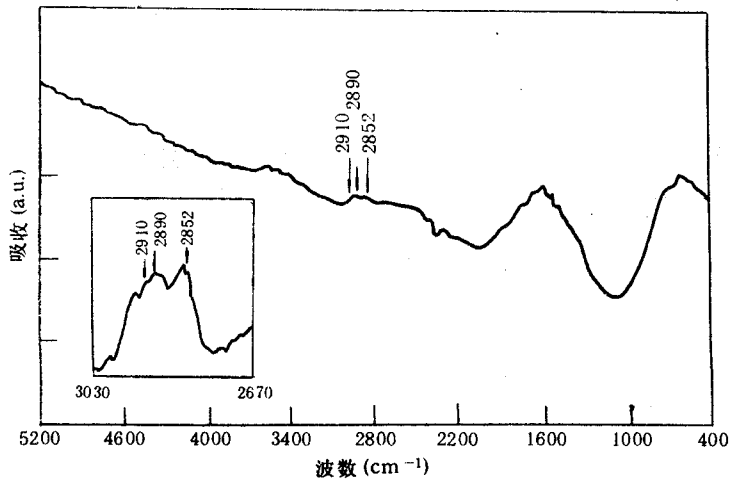


图 3 本征金刚石红外吸收谱

根据天然 II b 型半导体金刚石红外谱^[8], B 在金刚石中是浅受主杂质, B 原子空穴束缚态分别在 0.305 、 0.347 和 0.363eV 处有吸收峰,它们分别是基态到第一、第二、第三激发态的跃迁引起的. B 原子在金刚石膜中有较大的电离能,不同于单晶锗和硅,可以在室温下进行检测.但是,对 CVD 金刚石多晶膜的检测是困难的,一方面由于有晶粒间界散射的影响;另一方面由于 CVD 金刚石膜中有 H 的存在, C-H 键吸收的位置与 B 原子基态到第三激发态吸收峰的位置相近,不易分辨出来;同时,CVD 多晶金刚石膜也不能像天然金刚石可以制备毫米级厚度的样品.所以, B 掺杂多晶金刚石膜的红外分析还是很困难的.

我们测量了轻掺杂样品. B 掺杂浓度为 $10^{17}/\text{cm}^3$ 的典型红外谱放在图 4 曲线(a)中.从曲线(a)可以看出,在 $2850\text{--}2970\text{cm}^{-1}$ 范围内仍然存在着弱的 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键振动峰.在远红外区存在着干涉观察,每个干涉峰的间距约为 300cm^{-1} .然而,在干涉峰之外能够看到与 B 有关的振动峰,在 2488cm^{-1} (0.308eV) 和 2752cm^{-1} (0.341eV) 处有二个吸收带,它们不在干涉峰的位置,并打乱了干涉峰的周期.可以认为,它们分别属于 B 原子的基态到第一、第二激发态的跃迁吸收.这与天然 II b 型金刚石的结果基本一致.但吸收带较宽,这可能由于我们样品 B 的浓度 ($10^{17}/\text{cm}^3$) 比天然 II b 型半导体金刚石 B 的浓度 ($10^{15}/\text{cm}^3$) 高了二个量级.杂质能级随杂质浓度增加而变宽,所以吸收峰的线宽也增大.另外,我们是在室温下测量的,

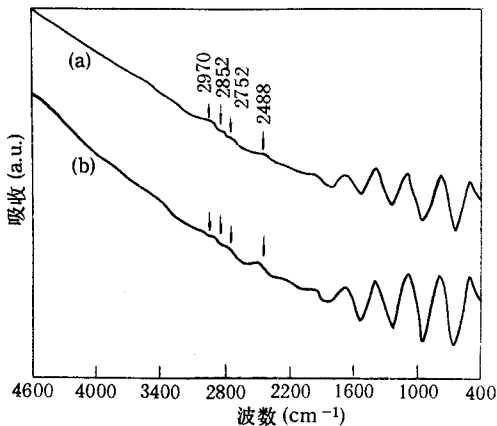


图 4 掺 B 金刚石膜退火前后红外谱
(a)退火前 (b)退火后

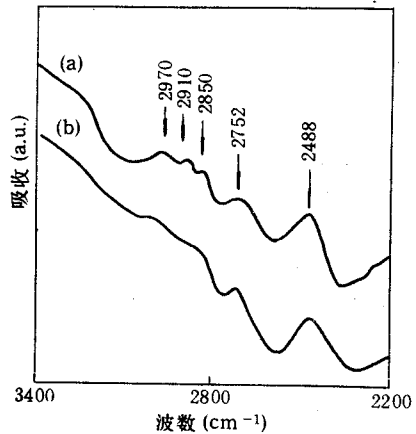


图 5 掺 B 金刚石膜退火前后放大的红外谱
(a)退火前 (b)退火后

基态和激发态都比低温时有些展宽. 为了清楚起见, 在 $2200\text{--}3400\text{cm}^{-1}$ 范围内放大红外谱, 如图 5 曲线(a)所示, 从图 5(a)看出, 在 2488cm^{-1} 和 2752cm^{-1} 处有较清楚的 B 原子基态到第一、第二激发态跃迁吸收; 在 $2850\text{--}2970\text{cm}^{-1}$ 范围有明显的 C—H 键吸收带. 但第三激发态不能分辨出来.

为了减少 C—H 键振动吸收的影响, 我们把 B 掺杂样品在 300°C N_2 气保护下退火 1 小时, 然后重新进行红外测量, 并注意使样品安装的位置与退火前一样, 排除样品不均匀的影响. 其结果表示在图 4(b)中, 放大谱由图 5(b)给出. 从图 4 看出, 退火前红外曲线(a)和退火后曲线(b)相比较, 红外区干涉条纹的间距和位置几乎是一样的, 说明二次测量没有受到样品不均匀性的影响. 另外, B 原子基态到第一、第二激发态跃迁吸收的位置也和退火前一样. 但是, 在 $2850\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 处 C—H 键的吸收峰比退火前明显降低, 然而 B 原子基态到第三激发态跃迁吸收仍然分辨不出来. 天然 II b 型金刚石在 0.363eV 处有明显的吸收峰, 特别是在低温 (85K) 下测量时有尖锐的吸收峰. 这个差异可能是由于 CVD 多晶金刚石膜制陷较多, 使价带尾态和受主的第三激发态相连, 这一跃迁吸收变成连续的吸收带, 埋在背底噪声中, 不易检测出来. J. Mort^[7] 也没有检测出来.

另外, 我们还对重掺杂 ($10^{20}/\text{cm}^3$) 金刚石膜红外吸收谱进行了检测, 典型谱图由图 6 给出. 由于杂质浓度太高, 缺陷态也多, 整个谱图是一些连续的干涉峰及杂质吸收, 无法观察到 B 原子的特征吸收峰.

4 结论

用热丝 CVD 法成功的合成了 P 型半导体金刚石膜, B 在金刚石膜中的浓度基本上可以控制. 由红外谱观测到 B 原子基态到第一、第二激发态跃迁的吸收, 说明 B 原子在 CVD 金刚石膜中以替位式存在.

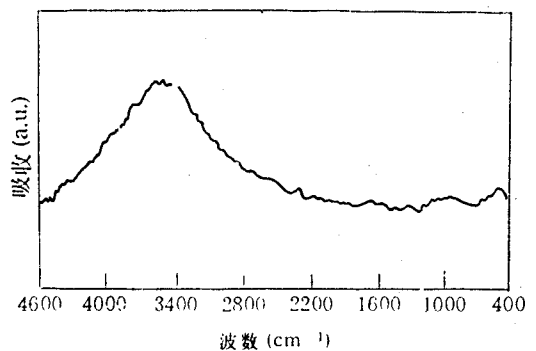


图 6 重掺杂 ($10^{20}/\text{cm}^3$) 金刚石膜红外谱

参 考 文 献

- [1] N. Fujimori, T. Imai and A. Doi, *Vacuum*, 1986, **36**:99.
- [2] K. Okano, H. Harruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Liida, Y. Hirose and T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**: 1066.
- [3] J. Mort, D. Kuhman, M. Machonkin, M. Morgan, F. Jansen and K. Okumasi, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**:1121.
- [4] A. Masood, M. Aslan, M. A. Tamor and T. J. Potter, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**:1832.
- [5] F. Zhang, N. Zhang, E. Xie, B. Yong, Y. Yang and G. Chen, *Thin Solid Films*, 1992, **216**:279.
- [6] K. Nishimura, K. Das and J. T. Glass, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**:3142.
- [7] J. Mort, M. A. Machonkin and K. Okumara, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**:1908.
- [8] S. D. Smith and W. Taylor, *Proc. Phys. Soc.*, 1962, **79**:1142.

Synthesis and Infrared Absorption Characteristics of Boron-Doped Semiconducting Diamond Thin Films

Zhang Fangqing, Xie Erqing, Yang Bin
Cai Yongming and Chen Guanghua

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

Received 1 September 1993, revised manuscript received 28 December 1993

Abstract Boron-doped semiconducting diamond films were synthesized by thermal filament CVD technique using acetone as carbon source and boron trioxide (B_2O_3) as impurity source. The infrared absorption spectra of undoped and boron-doped diamond films are reported. The experimental results show that the absorption peaks at 0.308eV and 0.341eV are due to the transitions from ground state to the first and second excited state of B atoms in diamond films, respectively. The results have confirmed that the B atoms in diamond films exist as a substitutional impurity.

PACC: 7830, 7850