

硼掺杂及未掺杂金刚石薄膜的 电学和光电导特性

张仿清 张文军 胡 博 谢二庆 陈光华

(兰州大学物理系 兰州 730000)

摘要 用热丝辅助化学气相沉积法合成了未掺杂及B掺杂金刚石薄膜,测量了退火前后的电流-电压和光电导特性.实验结果表明,H原子对未掺杂金刚石膜的电学和光电导特性有很大影响.对于掺杂样品,随着B含量的增高,B的作用更加明显,而H的作用降低.合成的金刚石膜中存在着各种缺陷态,其中包含陷阱型缺陷态,它影响着光电导饱和值的大小和弛豫时间的长短.经600℃退火后,样品的结构、缺陷态的种类、数量都发生变化,并改变了金刚石膜的电学及光电导特性.

PACC: 7360F, 7865, 7850

1 引言

金刚石有极高的硬度,最高的热导率(比Cu的大5倍),在很宽的波长范围内具有光学透明性,以及化学稳定性等优异的特征,使金刚石在力学、热学、光学、电子学等领域具有广泛的应用前景.而且,金刚石有大的禁带宽度(5.5eV),极高的击穿电压($10^6 \sim 10^7$ 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(2×10^7 cm/s)和低的介电常数(5.7)等特殊特征,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. B掺杂金刚石膜的研制成功^[1,2,3],使得金刚石在电子学方面的应用又进一步,引起了人们极大兴趣.然而,对于金刚石膜的掺杂仍有一系列问题有待于人们去解决.如膜的质量、电学性质、光学性质等.而关于金刚石薄膜光电导仅有几篇报道^[4,5,6].

本工作用热丝辅助CVD法,用 B_2O_3 作硼源,成功地合成了金刚石膜.研究了退火前后它的电学性质和光电导特性.根据实验结果,初步分析了样品中可能存在的缺陷态及其对膜光电特性的影响.

2 样品制备和测试

金刚石膜是以丙酮(C_2H_6CO)为碳源,以 B_2O_3 为硼源,用热丝 CVD 法沉积的. 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,控制稀释程度来控制 B 浓度,用这种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,合成了一组不同 B 掺杂浓度的金刚石膜. 反应室预真空为 0.013Pa. 用单晶 Si(100)作衬底,沉积前用 $1\mu m$ 的金剛沙预研磨. 其他的实验条件列于表 1 中. 薄膜生长速率为 $1-2\mu m/h$,生长时间为 8h,合成薄膜厚度约为 $10-15\mu m$.

用 Raman 谱仪、X 光衍射及扫描电镜 (SEM)等技术鉴定了样品的质量,证实是多晶金刚石膜,晶粒尺寸为 $1-3\mu m$,非金刚石成分不多,而且随着 B 含量的增加,Raman 谱中反映非金刚石成分的特征包减小,甚至观察不到^[7].

为了准确的测量样品的电学及光电导特性,用硝酸(HNO_3)和氢氟酸(HF)混合液腐蚀掉 Si 衬底,然后把样品粘在玻璃上. 用导电胶形成平行电极,电极长 5mm,两个电极间距离 0.5mm. 经测量形成了欧姆接触. 把同一样品分成两块,一块用于沉积后直接测量,另一块样品用于在 N_2 气环境下经 $600^\circ C$ 退火 3 小时后的测量.

我们用 15W 的低压汞灯作紫外光源,它可以发射出强烈的 2537 \AA 的短波紫外线,同时还有可见光范围的其它谱线. 光源本身不发热,经测试:在光照条件下样品一直保持室温.

3 结果和讨论

图 1 是退火前后未掺杂金刚石膜的 $I-V$ 特性,从图中可以看出,样品退火前电阻率约

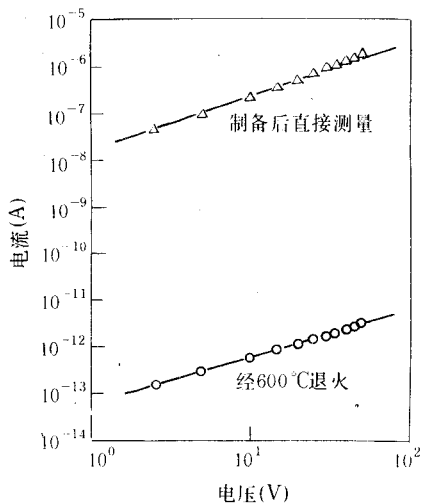


图 1 退火前后未掺杂金刚石膜的 $I-V$ 特性

$10^7 \Omega cm$,在低电压区呈现良好的欧姆特性;经退火后样品电阻率提高了 6 个量级,而且欧姆特性有所改善,在较高的电压区仍呈现出良好的欧姆特性. 退火后,电阻率提高了 6 个量级,这个现象与直流弧光 CVD 法合成的金刚石膜的结果类似^[8]. 这是因为在合成金刚石膜的激发气体中,存在大量的处于激发态的 H 原子,在膜的形成过程中,这些 H 原子也进入膜中,一部分饱和了 C 原子的悬挂键,和 C 原子形成各种形式的 C—H 键结构,减少了膜中的缺陷态,另一部分 H 原子处于电激活状态,使得刚合成的样品电阻率不高^[9]. 经 $600^\circ C$ 退火后,处于电激活的 H 逸出,另外,C—H 键断裂,H 原子也从金刚石膜中逸出,在膜中留下 C 的悬挂

表 1 合成金刚石薄膜生长条件

热丝温度($^\circ C$)	2000—2200
衬底温度($^\circ C$)	750—850
反应气压(Pa)	4000
氢气流量(sccm)	200
反应气体流量(sccm)	3

键,形成了大量的缺陷态,从而使样品的电阻率有很大提高.同时,在退火过程中发生结构弛豫,使得金刚石的结构变化,C 原子发生重构,样品欧姆特性有所改善,在较高的电压区呈现出良好的欧姆特性.

不同 B 掺杂浓度金刚石膜的 $I-V$ 特性曲线如图 2 所示.随着 B 掺杂浓度的增加,样品的电导率逐渐下降,而且欧姆特性逐渐变坏,在较低的电压区变呈现出空间电荷限制电流(SCLC)特性.经微掺杂的 B 原子在金刚石的带隙间引入了受主能级(0.317eV),随着 B 掺杂浓度的增高,B 原子间的距离接近,B 原子波函数的相互交叠增大,使杂质能级扩展为杂质带,杂质带的激发态和价带顶的距离减小,激活能减小.但 B 原子的掺入又引起金刚石结构的变化,产生新的结构缺陷,B 含量愈高,样品的欧姆特性愈差.同时实验中发现,经 600℃退火后,偏离欧姆接触的转变电压升高,这可能是由于退火引起的结构弛豫的影响.

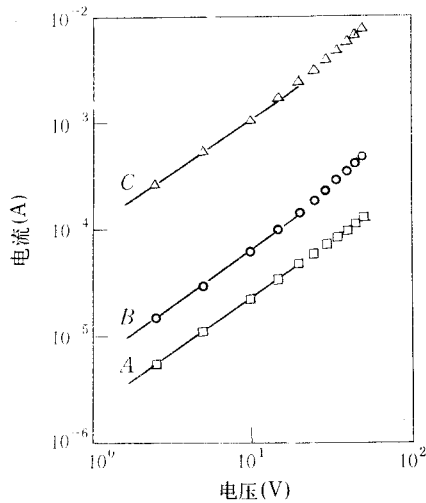


图 2 不同掺杂浓度金刚石膜的 $I-V$ 特性
样品的电阻率(A) $5.16 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$
(B) $2.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ (C) $1.09 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$

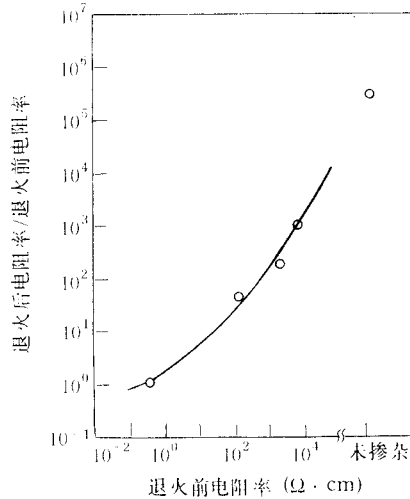


图 3 未掺杂及不同 B 掺杂浓度样品
退火前后电阻率的变化

经 600℃退火后,未掺杂及掺杂金刚石膜的电阻率都有变化,如图 3 所示.未掺杂样品的电阻率增加了 6 个量级;对于不同 B 掺杂浓度的样品,随着 B 浓度的增高,退火后的电阻率(ρ_A)和退火前的电阻率之比(ρ_A/ρ)逐渐变小,到重掺杂时,电阻率只有轻微的变化.这就是说随掺杂浓度的升高,退火前后电阻率的变化愈小.这个实验事实表明对未掺杂的金刚石膜 H 原子的存在对金刚石膜电导的影响很大.而对掺杂样品,主要是通过杂质导电,随着 B 含量的增加,H 原子的作用逐渐变小,退火后 H 原子逸出的影响也相应变小,到重掺杂时,退火前后电阻率只有轻微的变化.另外,B 原子掺入金刚石膜后,以替位方式存在,并引起 C 原子的自扩散,使结构发生变化,这样,掺杂金刚石膜中 H 的含量可能少于未掺杂金刚石膜.这在掺杂及未掺杂金刚石膜的 IR 谱中也有反映^[9,10].

通过 $I-V$ 特性的测试,发现所有样品在 0—10V 之间呈现良好的欧姆接触,所以我们在 5V 的外加电压下测其光电导特性.

未掺杂金刚石膜在退火前后都有明显的光电导特性.在紫外光照射下,样品的电导率随

照射时间逐渐上升,达到一个饱和值;关掉光源后,样品的电导率逐渐下降,如图 4 所示,Y 轴为光电导之比(σ_p/σ_d).从图 4 看出,退火前金刚石膜的光电导并不大($\sigma_p/\sigma_d \sim 28\%$),光电导达到饱和值的时间很长($\sim 30\text{min}$);关掉光源后,电导率恢复时间很长,并不能恢复到暗电导的值.这可能是由于多晶金刚石膜中存在着晶粒间界和缺陷态,其中一些缺陷态是以陷阱的形式存在,当光照开始时产生的光生载流子首先填充陷阱,当陷阱填充达到饱和时,光电导才能达到饱和态.当光照取消后,陷阱中的光生载流子不断地被激发,所以弛豫时间 τ 很长,电阻率不能恢复到暗电导的值表明深陷阱的存在.这个事实与 $I-V$ 特性中呈现深陷阱的 SCLC 现象相一致^[8].样品退火发生的结构弛豫使金刚石的结构发生变化,C 原子发生重构,减少了膜中的各种缺陷,使 σ_p/σ_d 大大增大($\sim 730\%$),特别是由于陷阱的减少,使光电导上升到饱和值的时间缩短($\sim 70\text{s}$);关掉光源后,样品的电导率也很快下降并接近暗电导的值.

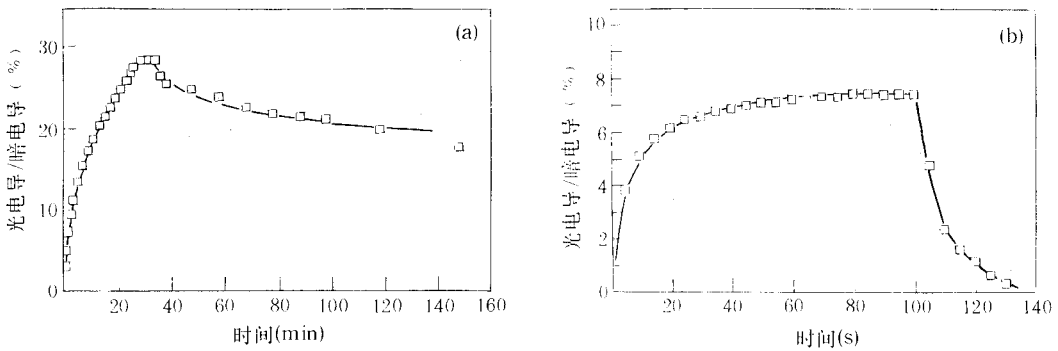


图 4 退火前后未掺杂金刚石膜的光电导随时间的变化
(a)退火前 (b)退火后

对于退火前轻掺杂金刚石膜,在紫外光照射下也呈现出光电导特性,图 5 曲线(A),(B) 分别表示不同掺杂浓度样品的光电导随时间的变化关系.样品(A)和(B)的电阻率分别为 $5.16 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $2.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$.与未掺杂样品相比较(如图 4),曲线(A)、(B)的 σ_p/σ_d 比未掺杂的金刚石膜大,分别为 48%、42%;而且达到饱和值的时间大大缩短.这是由于 B 的掺入在金刚石的带隙间引入了杂质能级,其电离能为 0.317eV,由于激发光谱频谱较宽,会存在杂质光激发,因此杂质光电导也在起作用,对光的响应范围增宽,从而使轻微掺杂的金刚石膜 σ_p/σ_d 变大.同时 B 的掺入又使 C 原子自扩散,引起 C 原子重构,减少了金刚石膜中陷阱中心,所以光电导达到饱和的时间变短;在轻掺杂水平大致差不多的情况下 B 含量愈高,达到饱和的时间愈短,曲线(A)约为 25min,曲线(B)约为 12min.掺杂

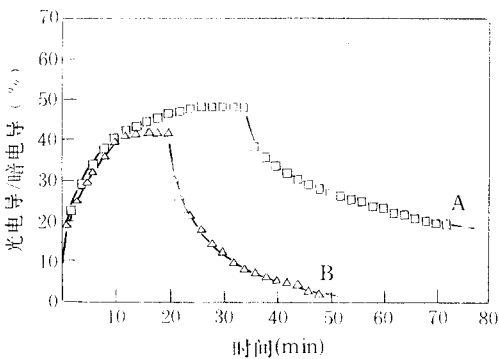


图 5 不同 B 掺杂浓度金刚石膜的光电导随时间的变化
其中(A)样品掺杂较轻

而且达到饱和值的时间大大缩短.这是由于 B 的掺入在金刚石的带隙间引入了杂质能级,其电离能为 0.317eV,由于激发光谱频谱较宽,会存在杂质光激发,因此杂质光电导也在起作用,对光的响应范围增宽,从而使轻微掺杂的金刚石膜 σ_p/σ_d 变大.同时 B 的掺入又使 C 原子自扩散,引起 C 原子重构,减少了金刚石膜中陷阱中心,所以光电导达到饱和的时间变短;在轻掺杂水平大致差不多的情况下 B 含量愈高,达到饱和的时间愈短,曲线(A)约为 25min,曲线(B)约为 12min.掺杂

浓度高也引入了复合中心,使 σ_p/σ_d 降低,光照取消后,弛豫时间更短.对于重掺杂的金刚石膜,随着膜中 B 原子的增多,引入了更多的缺陷,复合中心增多,所以重掺杂样品的 σ_p/σ_d 反而变小,甚至观察不到光电导,如图 6 所示.从图中可以看出,掺杂样品经退火后,光电导变小,这可能是由于在退火过程中,杂质能级被补偿,从而降低了光生载流子的数量.从实验中发现,经退火后,掺杂金刚石膜的光电导上升时间减少到 30s 左右,取消光源后样品电导率很快恢复到暗电导的值,这和非掺杂样品的现象一致,可能是退火使膜中的陷阱减少引起的.

综上所述,未掺杂及掺杂金刚石膜在样品的合成过程中,都有大量的 H 原子进入到样品中.对于未掺杂样品,H 原子对膜的 $I-V$ 特性及光电导特性有很大影响.而对于掺杂样品,由于 B 原子的引入,以替位方式存在,并引起 C 原子的自扩散,使结构发生变化,这样,掺杂金刚石膜中 H 的含量可能少于未掺杂金刚石膜.并且随着 B 含量的增高,B 的作用愈加明显,而 H 原子的作用降低.另外,从上述光电导随时间的变化曲线看出,这些样品中存在着陷阱型的缺陷态,它们影响了光电导的上升和下降时间,表现出明显的拖尾巴现象.经过热处理后,金刚石膜的结构,缺陷态的种类、数量都有变化,改变了膜的电学及光电导特性.

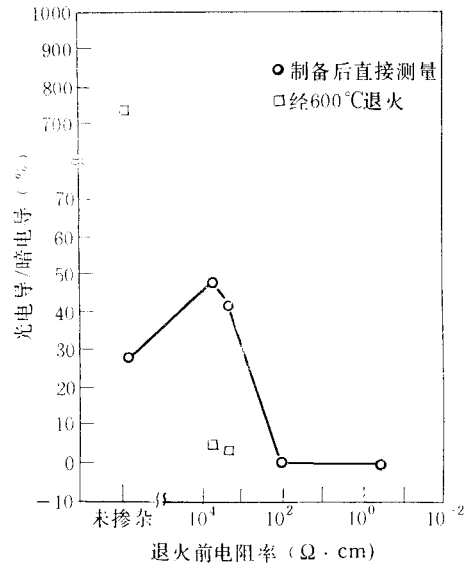


图6 退火前后未掺杂及掺杂金刚石膜光电导饱和值大小的变化

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, M. Iida and T. Nakamura, *J. Cryst. Growth*, 1990, **99**:1192.
- [4] David G. Jeng, H. S. Tuan, Robert F. Salat *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(12):1271.
- [5] R. Vaitkus, T. Inushima and S. Yamazaki, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(19):2384.
- [6] J. W. Glesener, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(6):767.
- [7] F. Zhang, N. Zhang, E. Xie *et al.*, *Thin Solid Films*, 1992, **216**:279.
- [8] F. Zhang, W. Zhang, M. Chen *et al.*, *Thin Solid Films*, 1991, **205**:39.
- [9] F. Zhang, F. Zhang, Q. Wu *et al.*, *Materials Lett.*, 1992, **15**:292.
- [10] F. Zhang, E. Xie, B. Yang, *et al.*, *Mater. Lett.*, 1994, **19**:115.

Electrical and Photoconductive Characteristics of B-Doped and Undoped Diamond Films

Zhang Fangqing, Zhang Wenjun, Hu Bo,
Xie Erqing and Chen Guanghua

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

Received 27 April 1994, revised manuscript received 31 July 1994

Abstract B-doped and undoped diamond films were deposited by hot filament CVD, the I - V and photoconductive characteristics were investigated. The experimental results show that H atoms have great effects on the I - V and photoconductive characteristics of undoped diamond films. For B-doped samples, the effects of B impurity increase, and the effects of H atoms decrease with the increase of B concentration. There are various kinds of defects in the diamond films, some of them act as traps, which affect the saturated values and the relaxation time of photoconductivity. After annealing at 600°C, the structure of the samples, the kinds and the amounts of the defect states changed, leading to the variations of the electrical and photoconductive properties of the samples.

PACC: 7360F, 7865, 7850