

硼掺杂 p-型半导体金刚石薄膜的气相合成及其掺杂行为的研究

于 三 邹广田 金曾孙

超硬材料国家重点实验室, 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130023

(1992 年 1 月 31 日收到; 同年 4 月 10 日收到修改稿)

利用灯丝热解 CVD 方法以甲烷和氢气为原料、以单质硼为掺杂源, 制备了高晶体品质的硼掺杂多晶金刚石薄膜. 其晶体结构及晶格常数与天然立方结构金刚石相同, 硼掺杂后未引起金刚石薄膜中非金刚石碳含量的增加. 证实了硼掺杂金刚石薄膜为 p-型半导体材料, 其最大硼掺杂浓度接近 10^{20}cm^{-3} , 最大室温空穴载流子浓度达到 10^{18}cm^{-3} . 由硼掺杂金刚石薄膜红外吸收数据及类氢模型的估算证实了硼在金刚石的禁带中引入了位于价带以上约 0.35eV 的受主能级.

PACC: 6855, 8115H, 7280C, 7360F

一、引 言

众所周知, 金刚石是自然界中最硬的材料, 纯净的金刚石是良好的绝缘体, 其室温最大电阻率可以达到 $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$, 然而, 适当掺杂的金刚石可以成为半导体材料, 金刚石的禁带宽度为 5.5eV 左右, 热导率为 $20\text{W/K} \cdot \text{cm}$, 与常规的半导体材料 Si、GaAs 等相比, 金刚石具有许多优越的电子学及光电子学性质.

从晶体结构和能带结构来看, 金刚石与常见的半导体材料十分相似, 所不同的是金刚石的原子半径和晶格常数较小, 禁带宽度较大. 小的原子间距和大的禁带宽度, 一方面, 使得许多杂质原子在金刚石中的溶解度很低, 并且杂质的引入往往引起金刚石晶体缺陷的产生, 形成深能级; 另一方面, 由于价带电子跃迁到导带的本征激发效率很低. 因而, 在通常条件下金刚石不导电, 是良好的绝缘体.

很早以前在天然金刚石中人们就已经发现了一类具有导电性质的半导体金刚石, 称为 Ib 型天然金刚石. 利用高温/高压方法合成硼掺杂金刚石的研究结果早已有所报道^[1,2]. 气相合成金刚石方法取得成功以来^[3,4], 人们就已经开始了气相合成硼掺杂金刚石薄膜的研究工作^[5].

硼掺杂半导体金刚石薄膜的掺杂方法目前基本上有三种: 1) 以 B_2H_6 作为气体掺杂源直接混入金刚石的生长气体中, 通过金刚石气相合成过程中的掺杂, 实现 p-型半导体金刚石薄膜的制备. 由于气体硼源的浓度易于实验控制, 因此这种方法被许多研究者所采用. 然而, 气体硼源的毒性危害是该方法的致命缺点; 2) 以挥发性的液体含硼物质作为掺

杂源,这种方法在一定程度上既可减轻毒性危害又可以对气相中的硼浓度进行控制,但是腐蚀性及其它的缺点还需要进一步克服;3)以氮化硼、氧化硼及单质硼等固体含硼物质作为掺杂源放在反应室中,在高温碳氢等离子体的作用下,含硼固体首先转化为含硼气体混入反应气体中,从而获得气相硼浓度,实现 p-型半导体金刚石薄膜的制备.这种方法几乎不具有任何毒性危害,是最早被用于金刚石气相合成的硼掺杂方法.但是文献报道中所反映的普遍观点认为,利用这种方法进行硼掺杂,金刚石中的硼杂质浓度不易于控制;4)利用离子注入和快速热处理(RTP)方法进行硼掺杂的 p-型半导体金刚石薄膜的制备,最近也取得了一定的进展^[6,7].

金刚石作为新型半导体材料具有以下几方面的优点:1)利用金刚石制作的电子器件可以在更高的温度下正常工作,并且具有较强的抗辐射能力;2)兼具耐高温特性、高导热特性和高化学稳定性的金刚石半导体材料,用于制备发热密度高的电子器件,具有热传导快、散热和温度特性好等优点.因此,金刚石半导体器件可以在各种恶劣环境中工作;3)大的电子、空穴迁移率使得金刚石制作的电子器件具有较快的响应速度;4)金刚石半导体还可以作为短波长的发光材料.

本文利用灯丝热解 CVD 方法,以甲烷和氢气为原料气体,以单质硼作为掺杂源,进行了 p-型半导体金刚石薄膜的气相合成和掺杂研究.通过研究硼掺杂浓度与合成条件之间的关系发现,金刚石薄膜中的硼掺杂浓度可以通过选择不同的反应压力和衬底温度在实验上进行控制.利用离子探针方法(IPA)、范德堡法(Van Der Pauw)方法、霍尔方法(Hall)方法、四探针法等对硼掺杂金刚石薄膜中的原子硼浓度、空穴载流子浓度和电阻率进行了测量.利用红外吸收光谱方法对气相合成金刚石中硼的杂质行为及杂质能级进行了研究,与未掺杂样品相比较发现,硼掺杂的金刚石薄膜在红外区可观察到对应硼杂质能级的电子跃迁吸收带和对应金刚石单声子过程的 C-C 振动吸收峰.利用类型模型对金刚石中的硼杂质能级进行了估算,得到了与红外吸收一致的受主杂质能级位置.扫描电镜、Raman 光谱、X-射线衍射等测量结果表明,在本文的合成条件下及掺杂浓度范围内,硼掺杂金刚石的晶格常数与天然 Ia 型及气相合成的未掺杂的金刚石的晶格常数相同,并且晶体品质未受任何不良影响.通过优化合成条件可以获得高品质硼掺杂 p-型半导体金刚石薄膜.

二、高品质硼掺杂金刚石薄膜的气相合成

硼掺杂金刚石薄膜的气相合成设备、合成方法及其相应的成核、结晶、晶体生长规律与未掺杂金刚石薄膜的气相合成设备方法及相应的晶体生长规律基本相同^[8,9,10].

本文所采用的 p-型半导体金刚石薄膜的掺杂源为单质硼.在金刚石薄膜的合成过程中,将固体单质硼放在反应室内灯丝下方的样品架上,在高温碳氢等离子体的作用下,单质硼首先转化为气体含硼化合物,进入金刚石合成的源气体中与甲烷和氢气混合.通过调节制备条件可合成出含有不同的杂质硼浓度的高品质金刚石薄膜样品,图 1 给出典型的硼掺杂金刚石薄膜的扫描电镜照片和 Raman 光谱(见图版 I),Raman 光谱的测量采用 SPEX 1403 Raman 谱仪,激发线波长为 488nm,激光功率为 200mW.由图 1 可以看出,硼

掺杂的金刚石薄膜具有完好的结晶特性,在硼掺杂的金刚石薄膜的 Raman 光谱中,仅能观察到对应立方结构金刚石的波数为 1333cm^{-1} 的 Raman 散射峰,观察不到对应非金刚石相的碳($1500\text{--}1600\text{cm}^{-1}$)的 Raman 峰,硼掺杂金刚石薄膜中基本不含有非金刚石的碳相,这说明在本文的合成条件下所进行的硼掺杂未引起样品中非金刚石碳含量的增加,硼掺杂的金刚石薄膜样品具有较好的晶体品质。

X-射线衍射数据表明(图 1,表 1),硼掺杂的气相合成金刚石的晶格常数为 3.565Å ,各衍射峰的相对强度随合成条件略有不同,衍射峰位置及计算得到的各晶面间距及晶格常数,在测量误差范围内与天然 Ia 型立方结构金刚石及未掺杂的气相合成金刚石相同。X-射线衍射的测量设备是日本理学 D/max-rA 靶 X-射线衍射仪,测试条件为:管压 50kV ;管流 180mA ;激发线为 Cu 靶的 $K\alpha$ 线(波长 1.5405Å)。

表 1 硼掺杂金刚石薄膜的 X-射线衍射数据

hkl	硼掺杂金刚石薄膜		天然金刚石 ASTM 6-0675	
	$d(\text{Å})$	I/I_1	$d(\text{Å})$	I/I_1
111	2.060	100	2.020	100
220	1.260	12	1.261	27
311	1.075	5	1.0754	16
400	0.892	1	0.8916	7
331	0.818	3	0.8182	15

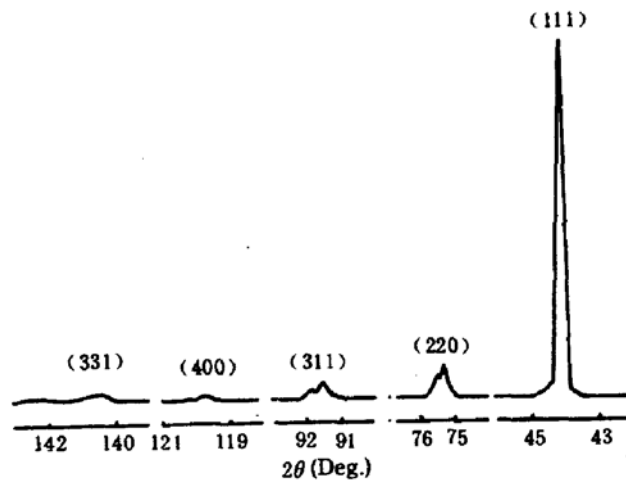


图 2 硼掺杂金刚石薄膜的 X-射线衍射图

三、硼掺杂金刚石薄膜的杂质浓度和载流子浓度

通过合成条件的选择,对硼掺杂金刚石薄膜的掺杂浓度进行了实验控制研究.利用离子探针(IPA)方法、范德堡法(Van Der Pauw)、霍尔(Hall)方法及四探针法对硼掺杂金刚石薄膜的导电类型、硼杂质浓度、载流子浓度及电阻率进行了研究。

按照本文方法合成的硼掺杂金刚石薄膜中,硼掺杂不引起金刚石薄膜中石墨类碳含量的增加,并且硼杂质浓度主要依赖于反应压力及衬底温度,其它合成参数对硼掺杂浓度的影响不明显.结合不同样品的 IPA 测量结果,表 2 给出不同的反应压力、衬底温度下合

成的硼掺杂金刚石薄膜的原子硼浓度.

表 2 金刚石薄膜中的硼原子浓度与反应压及衬底温度的关系

原子硼浓度(cm^{-3})	10^{20}	10^{18}	10^{18}
反应压力(kPa)	3	3	10
衬底温度($^{\circ}\text{C}$)	950	800	800

由表 2 可见,在相同的合成条件下,金刚石薄膜中的原子硼浓度随着反应压力的增加而下降;随着衬底温度的升高而增加.由此可见,通过金刚石合成过程中的反应压力及衬底温度的选择,在一定的范围内实现硼掺杂浓度的实验控制.

利用 IPA 方法对样品中硼杂质的浓度分布进行测量发现,在稳定的合成条件下,硼原子在金刚石薄膜中沿横向和沿纵向的浓度分布均匀,所实现的最大硼掺杂浓度为 10^{20}cm^{-3} ;利用范德堡法及 Hall 方法,通过 Hall 系数的测量,确定了本文合成的硼掺杂金刚石薄膜的导电类型为 p-型空穴导电,其室温最大空穴载流子浓度接近 10^{18}cm^{-3} ;四探针法测得的室温最低电阻率小于 $0.6 \Omega \text{cm}$,由于四探针法测量电阻的电极引线用银浆制作,引线处的整流效应引进了附加电阻,因而样品的实际电阻率低于上述的测量值.

硼掺杂后金刚石的电阻率明显下降,并且不同样品的掺杂浓度及电阻率的测量结果表明,该薄膜的电阻率随着硼掺杂浓度的增加而降低.这说明金刚石薄膜中的硼杂质以空穴形式引进了电导.

四、硼掺杂金刚薄膜中的杂质能级

利用红外吸收光谱方法对硼掺杂金刚石薄膜样品进行了系统的光吸收测量,发现硼掺杂金刚石薄膜相对未掺杂样品的红外光谱中引入了两个新的吸收带(如图 3 所示),波数在 $2100-3500 \text{cm}^{-1}$ 区段的红外吸收带指认为硼杂质的电子跃迁吸收,位于 1284cm^{-1} 的吸收峰指认为硼掺杂后引起的金刚石的晶格振动单声子吸收,该二吸收峰的强度均随着硼掺杂浓度的增加而增加.

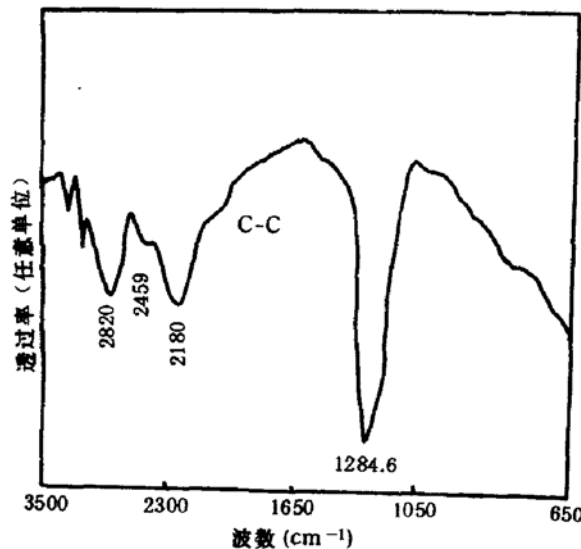


图 3 硼掺杂金刚石薄膜的红外吸收谱

由硼杂质的电子跃迁红外吸收精细结构可以看出,硼杂质能级的主要电子跃迁能量为 0.27eV;0.305eV;0.35eV 等.

上述的气相合成金刚石薄膜的红外吸收数据与 Chrenko^[1]及 Collins^[2]等人所报道的含有替代式硼杂质的天然及高压合成金刚石的红外吸收特征十分相似.

硼杂质在金刚石禁带中的杂质能级位置可以利用类氢模型进行估算,根据氢的原子能级公式:

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 n^2},$$

若以 E_0 表示氢原子的电离能, $E_0=13.6\text{eV}$, 则氢的原子能级又可表示为:

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

对于类氢模型的硼杂质,则其能级可类似地表示为:

$$\bar{E}_n = -\left(\frac{1}{\epsilon}\right)^2 \left(\frac{\bar{m}}{m_0}\right) \frac{E_0}{n^2},$$

电离能:

$$\bar{E}_0 = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^2 \left(\frac{\bar{m}}{m_0}\right) E_0,$$

其中 m_0 为电子的静止质量; m 为硼杂质上束缚空穴的有效质量, ϵ 为金刚石的介电常数,根据文献[11,12],金刚石的介电常数为 $\epsilon=5.7$,空穴有效质量取价带顶的空穴有效质量,即 $\bar{m}=0.84m_0$. 则硼杂质束缚的空穴电离能为: $\bar{E}_0=0.351\text{eV}$. 利用类氢模型得到的硼杂质束缚空穴的电离能与红外吸收数据得到的结果基本一致. 由此可以得出结论:硼杂质在金刚石的禁带中引入浅受主能级,其能级位置在金刚石的价带顶以上 0.35eV 左右.

五、结 论

利用灯丝热解 CVD 方法,以单质硼作为掺杂源,实现了硼掺杂金刚石薄膜的制备,硼掺杂金刚石的晶体结构及晶格常数与立方结构天然金刚石相同,硼掺杂未引起金刚石晶体质量的下降,通过优化合成条件可以制备出高结晶品质的金刚石薄膜. 控制气相合成条件中的反应压力和衬底温度,在一定的范围内实现了对金刚石薄膜中硼掺杂浓度的实验控制. 在硼掺杂的金刚石薄膜中,硼原子的浓度分布均匀,最大硼原子浓度达到 10^{20}cm^{-3} . 硼掺杂的金刚石薄膜为 p-型半导体材料,最大室温空穴载流子浓度接近 10^{18}cm^{-3} ,最低电阻率低于 $0.6\Omega\cdot\text{cm}$.

在硼掺杂金刚石薄膜的红外吸收谱中,观察到了对应硼杂质束缚电子跃迁的吸收带和对应金刚石单声子晶格振动的吸收峰,其光谱特征与含有替代式原子硼的天然及高压合成金刚石的红外吸收特征十分一致. 根据红外吸收数据及类氢模型的计算结果得到,硼掺杂后在金刚石的禁带中引入了位于价带顶以上 0.35eV 左右的受主能级,硼杂质在金刚石中以替代式存在.

致谢:作者对吕宪义、白亦真、皇甫萍老师在实验工作中的帮助;对刘正绣副教授、孟宪章副教授、杨军老师、陈廉老师、邵玉霞老师在测量工作方面所给予的帮助表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] R. M. Chrenko, *Phys. Rev.*, **B7**, 4560(1972).
- [2] A. T. Collins, and A. W. S. Williams, *J. Phys. C, Solid St. Phys.*, **4**, 1789(1971).
- [3] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, *Jpn. Appl. Phys.*, **21**, 219(1982).
- [4] M. Kamo, S. Matsumoto, Y. Sato and N. Setaka, US Patent No. 4434188(1984).
- [5] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, *J. Crystal Growth*, **52**, 219(1981).
- [6] T. Tsai, M. Delfino, D. Hodul, M. Riazat, L. Y. Ching, G. Reynolds and C. B. Cooper, in *The Proceedings of The Second International Conference on The New Diamond Science and Technology*, USA (1990) (in press).
- [7] W. Tsai, M. Delfino, L. Y. Ching, G. Reynolds, D. Hodul, and C. B. Cooper, in *The Proceedings of The Second International Conference on The New Diamond Science and Technology*, USA (1990) (in press).
- [8] 金曾孙, 吕宪义, 曲承林, 庄荣书, 赵树堂, 邹广田, *吉林大学自然科学学报*, **2**, 127(1987).
- [9] 于 三, 金曾孙, 吕宪义, 邹广田, *科学通报*, **36**, 182(1991).
- [10] Yu San, Jin Zengsun, Lu Xianyi and Zou Guangtian, *Chinese Phys. Lett.*, **8**, 203(1990).
- [11] A. M. Stoneham, in *The Properties of Diamond*, 185, Academic Press, London (1979).
- [12] A. T. Collins and E. C. Lightowers, in *The Properties of Diamond*, 79, Academic Press, London (1979).

Preparation of High Quality Boron Doped P-Type Semiconducting Diamond Films and Investigation of Doping Behavior

Yu San, Zou Guangtian and Jin Zengsun

(State Key laboratory of Superhard Materials

Institute of Atomic and Molecular Physics,

Jilin University, Changchun 130023, P. R. China)

(Received 31 January 1992; revised manuscript received 10 April 1992)

Abstract

Boron doped p-type semiconducting diamond films have been prepared by using the chemical vapor deposition (CVD) method. The crystal structure and lattice spacing of the specimens are the same as that of natural cubic diamond. No excess carbon content was caused by boron doping. The maximum boron concentration in diamond films was measured to be about 10^{20}cm^{-3} . The maximum carrier concentration of holes at room temperature is near 10^{18}cm^{-3} . A sharp peak located at about 1280cm^{-1} and a broad peak in between $2100\text{--}2900\text{cm}^{-1}$ are observed in IR absorption spectra. It indicates that boron atoms substitute carbon atoms in normal diamond lattice positions and cause an acceptor level of 0.35eV above the diamond valence band. In addition, Hydrogen-like model of boron atom in diamond also gives that the ionization energy of the acceptors is about 0.35eV.

PACC: 6855, 8115H, 7280C, 7360F