

硼掺杂对四面体非晶碳膜电导性能的影响^{*}

檀满林^{1)†} 朱嘉琦²⁾ 张化宇¹⁾ 朱振业¹⁾ 韩杰才^{1)‡}

1) 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

2) 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150018)

(2008 年 1 月 6 日收到, 2008 年 2 月 25 日收到修改稿)

以单质硼和高纯石墨的混合粉末压制成型的靶材作为靶源, 采用过滤阴极真空电弧技术制备不同硼含量的掺硼四面体非晶碳膜. 分别采用四探针法、阻抗分析仪和电化学界面对薄膜的变温电导率、 $I-V$ 特性和 $C-V$ 特性进行了测试和研究. 实验结果表明, 当 B 含量由 0 增加至 6.04 at% 时, 薄膜的室温电导率先逐渐增大而后逐渐减小. 相应薄膜的电导激活能先逐渐减小而后逐渐增大, 并在 2.13 at% 时分别出现最大和最小值 1.42×10^{-7} S/cm 和 0.1 eV. 此外, 掺硼四面体非晶碳/n 型硅异质结的 $I-V$ 曲线表现出典型的整流特性, 表明 p-n 结二极管已经形成, 且结两端的掺杂能级在空间上连续统一.

关键词: 四面体非晶碳, 电导率, $I-V$ 曲线, $C-V$ 曲线

PACC: 7300, 7360F

1. 引 言

四面体非晶碳(tetrahedral amorphous carbon: ta-C)膜是一种具有较高 sp^3 杂化碳比例的介稳态类金刚石薄膜. 由于薄膜中 sp^3 含量较高, ta-C 膜在许多物理和机械性能上可以与金刚石相媲美, 如高硬度、高模量、低摩擦系数、低粗糙度、高致密结构、良好的化学稳定性和生物相容性及较宽的光学带隙等^[1-5]. 同时由于其制备工艺成熟、检测手段完善、原材料来源广泛且价格低廉, 在很多领域, 如信息磁存储、光学、电学、航空航天、通信、电子、医学、机械等, 已成为潜力巨大的薄膜材料.

近年来, 许多研究者试图将 ta-C 膜用作一种新型的宽带隙半导体材料, 但是 ta-C 膜本身的高电阻率一直是限制其在半导体器件领域的应用的障碍. ta-C 膜的电阻率介于金属和绝缘体之间, 一般在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 因此通常采用掺入杂质元素的方法来降低薄膜的电阻率, 提高薄膜的电导性能^[1]. 半导体的掺杂类型可以分为 n 型和 p 型两种, n 型掺杂可以采用 N, P 元素, 而 p 型掺杂可以采用 B 元素. 研究者们曾对 ta-C 的电学性能进行了研究, 发现单质磷和氮可以作为 n 型 ta-C 的有效掺杂剂^[6,7], 如

氮的掺入可以使薄膜的费米能级从价带以上的 0.91 eV 偏移到导带以下的 0.65 eV^[8]. 然而, 对于单质硼能否作为 ta-C 的 p 型掺杂剂一直存在着很大的争议, 有关这方面的报道也很少^[9-11].

众所周知, 制备四面体非晶碳膜的方法主要有离子束辅助沉积、质量选择离子束沉积、脉冲激光熔敷以及过滤阴极真空电弧沉积等, 相应的掺杂方法有固相掺杂法和气相掺杂法等^[1,12]. 过滤阴极真空电弧技术作为新一代的镀膜方法, 可以获得高质量、性能可调的四面体非晶碳膜. 基于此, 本文以含有单质硼的高纯石墨靶作为靶源, 采用过滤阴极真空电弧技术制备不同硼含量的掺硼四面体非晶碳(ta-C: B)膜, 通过对薄膜的变温电阻率、 $I-V$ 曲线和 $C-V$ 曲线进行测试, 探讨不同硼含量对薄膜电导性能影响的变化特点.

2. 实 验

2.1. 试样制备

试样采用过滤阴极真空电弧沉积系统进行制备, 设备情况和原理详见文献[13]. 设备所采用的异面双弯过滤导管是为了去除沉积过程中所产生的

^{*} 国家博士后科学基金(批准号 20070420851)和武器装备预研基金(批准号 9140A12060408HT0131)资助的课题.

[†] E-mail: tanmanlin@hitsz.edu.cn

中性粒子和大颗粒.为了在薄膜中引入硼元素,将 99.999% 的高纯石墨和单质硼的混合粉末在 270 MPa 下压制成型作为阴极靶材.硼粉的质量百分含量分别为 0, 1%, 3%, 6%, 10%, 15%. 压制好的阴极靶材分别固定在一个表面掏有凹槽的石墨圆柱上.沉积时石墨触头触发靶材表面而产生 C^+ , B^+ 混合等离子体,经弯管过滤后最终形成均匀的 ta-C :B 膜.实验采用电阻率为 $0.01\text{--}0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 $n(111)$ 型硅片和石英玻璃作为衬底,在放入真空腔之前衬底经过丙酮进行超声清洗.为了清除表面氧化层,衬底在沉积前使用 Kaufman 离子源进行刻蚀.沉积前系统的本底真空为 $3 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$,沉积时由于阴极的排气而上升至 $1 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$.硅片衬底用来进行 $I-V$, $C-V$ 曲线测量,而石英玻璃用来进行薄膜变温电阻率的测量.

2.2. 薄膜表征

薄膜的成分采用美国 PHI ESCA 5700 型 X 射线光电子谱仪(XPS)进行测试和分析.实验仪器采用 $Al\ K\alpha(1486.6\ \text{eV})$ 靶作为辐射源,工作室本底真空度保持在 $10^{-6}\ \text{Pa}$ 数量级,分别采集了 ta-C :B 膜的扫描全谱, $C1s$, $B1s$ 芯能级谱等.薄膜 XPS 全谱的扫描步长为 $0.8\ \text{eV}$,芯能级谱扫描步长为 $0.125\ \text{eV}$.薄膜中 C, B, O 的原子百分含量分别采用公式

$$\%X = \left(\frac{A_X}{S_X} \right) / \sum_{i=1}^N \left(\frac{A_i}{S_i} \right) \quad (1)$$

进行计算,其中 X 代表元素的种类, A_X 为元素 X 的谱峰面积, S_X 是元素 X 的灵敏度因子.薄膜中 sp^3 杂化碳含量采用仪器自带的 peakfit 软件包拟合分析 $C1s$ 芯能级谱而获得.

2.3. 电导性能测试

电阻率测试采用基于 Keithley 2400 数字源表和 AI708 数字控温仪等组成的高温电阻测试系统.实验采用衬底为石英玻璃的薄膜试样,并在薄膜表面引出四个接线电极,采用四探针法进行测试.实验时采用加热装置使样品的温度从室温上升到 $400\ ^\circ\text{C}$,然后缓慢降至室温,测出相应温度下的电阻值,获得不同温度下薄膜电阻率的变化曲线.

电化学性能测试仪器采用 SI1260 阻抗分析仪(impedance/gain-phase analyzer)和 SI1287 电化学界面(electrochemical interface),阻抗谱测试的 AC 幅度为 $10\ \text{mV}$,频率范围为 $0.5\ \text{Hz}\text{--}910\ \text{kHz}$,衬底选用大小

为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$,电阻率为 $0.01\text{--}0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型 Si 片.测试前薄膜的表面和 Si 片的背面分别镀有一层厚度为 $100\ \text{nm}$,直径为 $1\ \text{mm}$ 的 Al 电极和 Au 电极.

3. 结果和讨论

3.1. 薄膜成分

图 1 给出了采用 X 射线光电子能谱测出的不同配比石墨靶材所制得的 ta-C :B 膜中 B 和 O 两种元素的原子百分含量.从图中可以看出, O 的相对含量随着掺硼量的增加而持续增加,这可能主要是因为 B 的活性强,在空气中极易与 O 化合.

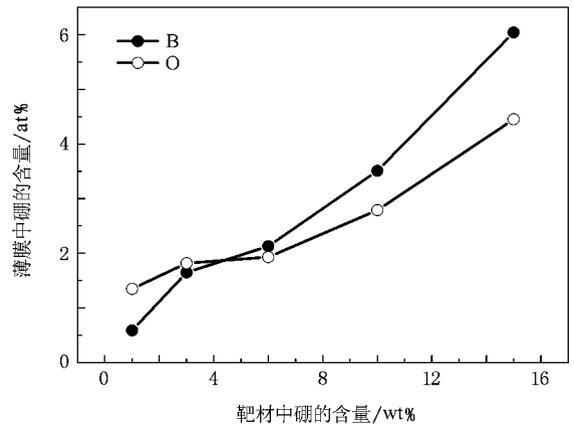


图 1 采用不同含硼石墨靶材制备的薄膜中 B, O 原子的百分含量

3.2. 电导率

图 2 为实验测得的不同含 B 量 ta-C :B 膜变温电导率曲线,相应采用阿伦尼乌斯公式(Arrhenius equation)计算得到的电导激活能 E_A 如图 3 所示^[11].从图中可以看出, B 的掺入对 ta-C :B 膜的电导率有较大的影响.室温下本征 ta-C 膜的电导率为 $1.76 \times 10^{-8}\ \text{S/cm}$,当 B 的含量增至 1.65at% 和 2.13at% 时,相应 ta-C :B 膜的电导率分别升至 $6.82 \times 10^{-8}\ \text{S/cm}$ 和 $1.42 \times 10^{-7}\ \text{S/cm}$,而电导激活能从 $0.23\ \text{eV}$ 下降为 $0.18\ \text{eV}$ 和 $0.1\ \text{eV}$.随着 B 含量的继续增加, ta-C :B 膜的电导率呈下降趋势,在 6.04at% B 时,其电导率为 $3.35 \times 10^{-8}\ \text{S/cm}$.与电导率相同的是 ta-C :B 的膜电导激活能又回升至 $0.15\ \text{eV}$.在低的 B 含量($< 2.13\ \text{at}\%$)时, ta-C :B 膜电导率的提高

和电导激活能的下降表明 B 在薄膜中起到了有效的掺杂作用.这时掺入的 B 原子主要存在于 sp^2 杂化的 π 键附近,促进了 B 原子周围价键的石墨化^[14],从而导致薄膜电导率的提高和光学带隙的减小.由于 B 的掺杂率较低,因此当 B 的含量继续增加至 6.04at% 时,B 与 C 元素的化合可能会在薄膜中形成新的杂质相,大量的 B 元素并没有增加薄膜中载流子(空穴)的数量,使得费米能级没有明显发生偏移,电导激活能增加,从而又降低了薄膜的电导性能.

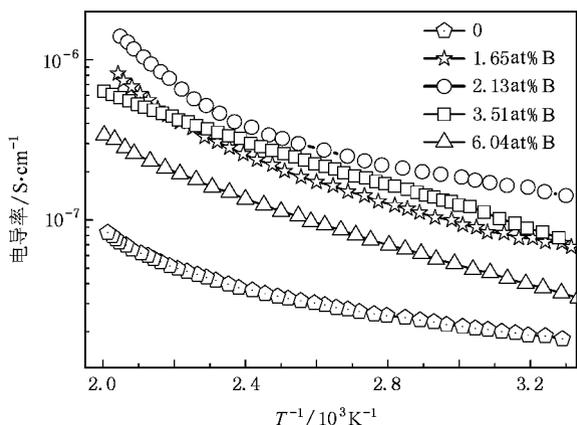


图2 不同硼含量 ta-C :B 膜变温电导率曲线

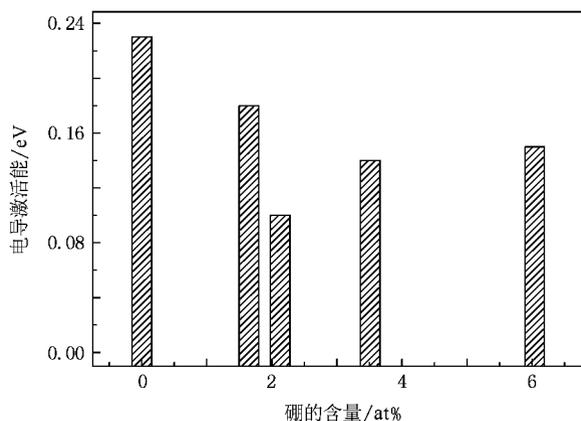


图3 不同硼含量 ta-C :B 膜电导激活能的大小

从 ta-C :B 膜的变温电导率曲线,我们可以得出 ta-C :B 膜电导机理如下:在室温以上,薄膜的电导激活能可以采用公式^[11]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-E_A/kT\} \quad (2)$$

进行计算.由于 E_A 值较小,因此导电过程主要基于 π 带局域态内空穴的跳跃式电导.当 B 含量低于 2.13 at% 时,由于薄膜的光学带隙基本保持不变,

E_A 的变化会使得费米能级向 π 带带边移动,从而形成了有效的 p 型掺杂.此外,当温度上升至 400 K 时,电导率曲线(如图 2)的斜率显著增大,表明薄膜中电子可被激发到迁移边以上的能态而导电,形成扩展态电导.

3.3. I-V 曲线

图 4 给出了典型 ta-C :B/n-Si 和 ta-C/n-Si 异质结构的 I-V 曲线.从图中可以看出,在同一电压下,ta-C :B 膜的电流密度要比 ta-C 膜电流密度高出 1 到 2 个数量级,B 的掺入明显提高了薄膜的电导性能.ta-C/n-Si 的击穿电压只有 0.5 V 左右,B 的掺入会使击穿电压值进一步降低,这可能是因为所测试的薄膜试样厚度较薄(~ 40 nm),当施加负向电压时会很快产生隧穿效应.在 I-V 曲线的正向电压部分,当电压低于 0.25V 时,ta-C/n-Si 和 ta-C :B/n-Si 异质结的电流随着电压的增加呈指数变化;随着电压的进一步提高,指数线形逐渐向线性关系转变.另外从图中还可明显看出,ta-C/n-Si 结构 I-V 曲线在正负电压两端基本对称,而当 ta-C 膜掺入 2.13at% B 元素后,ta-C :B/n-Si 表现出典型的整流特性,表明异质结二极管已经形成.B 的这种增强异质结整流特性的作用也表明了掺硼可以使 ta-C 的费米能级在禁带内发生偏移.

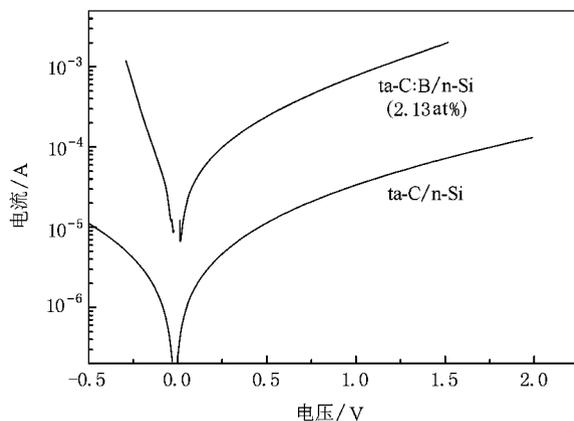


图4 典型 ta-C :B/n-Si 和 ta-C/n-Si 异质结 I-V 曲线

3.4 C-V 曲线

当带隙不同的两种异质半导体材料相互接触时,与同质结不同的是,它们会在异质结的边缘产生大量激活的界面态.这些界面态(如表面态)既可作为电子的施主,也可作为电子的受主.通常情况下,

同质结的平衡能带结构主要受空间电荷的影响,而异质结的能带结构则在很大程度上取决于界面层电荷的分布^[15].

研究表明,ta-C 膜中存在着大量未配对的悬挂键^[16],这些类似于受主的悬挂键缺陷决定了异质结界面态的态密度.当界面态主要是受主缺陷时,它将捕获导带的电子,形成电子耗损区.与半导体-金属-半导体相同的是,异质结的两边都会形成这种电子耗损区.因此在特定情况下,当界面态的密度较高时,异质结两边各自的内建势(built-in potential)除了与掺杂浓度有关外,很大程度上取决于界面态密度的大小^[17].基于此,研究 ta-C :B/n-Si 能带结构的特点必须分别了解两种半导体材料的掺杂浓度、界面态密度以及能带是否连续等等.

在本文中,我们先测得 ta-C :B/n-Si 异质结构的 C-V 曲线,并采用 Donnelly 和 Milnes^[18]提出的理论模型进行分析,来获取以上提到的相关参数. Donnelly-Milnes 模型主要涉及 p-n 结施加负向偏压后的等效电路.这种模型包含了相互并联的陷波电容(C_{it})、极化电容(C_p)和整个耗损区电容(C_D)等,其中 C_{it} 和 C_p 主要与界面电荷的作用有关,如图 5 所示. C_D 由 Si 和 ta-C :B 两耗损区电容 C_1, C_2 串联构成, $C_1 = \epsilon_1 A / \omega_1, C_2 = \epsilon_2 A / \omega_2$, 其中 ϵ_1 和 ϵ_2 为介电常数, ω_1 和 ω_2 为耗损区的宽度, A 为接触面积. 在本文中, Si 的介电松弛时间($\epsilon_1 \rho_1$)设为 10^{-11} s, ta-C :B 的介电松弛时间($\epsilon_2 \rho_2$)设为 $10^{-9} - 10^{-12}$ s, ρ_1 和 ρ_2 分别为 Si 和 ta-C :B 的电阻率.为简单起见,我们忽略掉 Si 和 ta-C :B 的体电容, ta-C :B 的内阻 R_s (与测量频率有关)和极化电容 C_p , 而只考虑异质结两边的耗损区电容和界面态^[17]. 根据 Donnelly-Milnes 模型,可以得到负向偏压($|V_{rev}|$)与异质结总电容(C)的关系式

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q} \left(\frac{1}{\epsilon_1 N_a} + \frac{1}{\epsilon_2 N_d} \right) (|V_{rev}| + V_{int}), \quad (3)$$

式中 N_a, N_d 分别为 Si 和 ta-C :B 的掺杂浓度, V_{int} 为电压的截距,与带边的不连续度和界面电荷(qN_{it})有关.在界面电荷存在的情况下, V_{int} 为有效扩散势能,有

$$V_{int} = V_D - \frac{N_{it}^2}{\chi(\epsilon_1 N_a + \epsilon_2 N_d)}, \quad (4)$$

式中 V_D 是在没有界面电荷时 p-n 结的理想内建势,它可以表示为

$$qV_D = q(V_{D1} + V_{D2}) = E_{g1} + \Delta E_C - (\delta_{v1} + \delta_{c1}), \quad (5)$$

式中 δ_{v1} 和 δ_{c1} 分别为 p, n 层各自能带边与费米能级之间的距离, ΔE_C 为 p, n 层电子亲和势之差,且有

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2, \quad (6)$$

$$\Delta E_C + \Delta E_V = E_{g2} - E_{g1}, \quad (7)$$

式中 $\chi_1 \approx 2.9 - 3.0$ eV, $\chi_2 \approx 4.01$ eV 分别为 Si 和 ta-C :B 的电子亲和势(即 $\Delta E_C \approx 1.0$ eV), E_{g1} 和 E_{g2} 分别为 Si 和 ta-C :B 的带隙宽度.

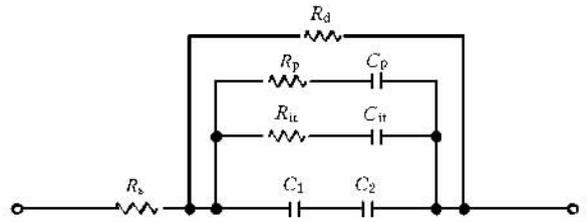


图 5 ta-C :B/Si 异质结二极管的等效电路,图中 R_s 为串联总电阻; R_d 为阶跃电阻; C_p 为极化电容; $R_p = \tau_m / C_p$, τ_m 为时间常数; C_{it} 为界面态电荷电容; $R_{it} = \tau_m / C_{it}$, C_1 和 C_2 分别为异质结两边的耗损电容^[18]

图 6 为实验测得的 ta-C :B/n-Si 异质结在不同负偏压下的阻抗谱,其中 B 的含量为 6.04 at%. 从图中可以看出,当电压小于 1.0 V 时,阻抗谱出现两个圆弧,因此拟合分析时采用两节电容串联电路,其中一个为 p-n 结的总电容,另一个是探针与薄膜表面 Ag 电极接触时产生的接触电容.根据阻抗谱分析的结果,我们绘制 $1/C^2 - |V_{rev}|$ 曲线(见图 7).从图中可以看出,当 $|V_{rev}| < 1.4$ eV 时, $1/C^2$ 与 $|V_{rev}|$ 保持很好的线性关系,表明 p-n 结两端的掺杂能级在空间上是统一的.将图中数据进行线性拟合,可得到 $1/C^2$ 与 $|V_{rev}|$ 之间的函数关系为

$$\frac{1}{C^2} = 0.58 \times |V_{rev}| + 4.1. \quad (8)$$

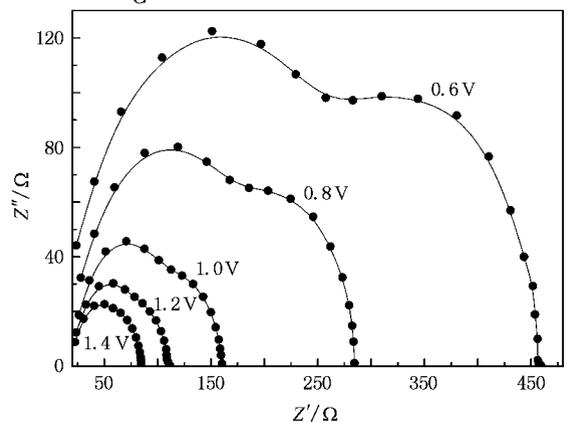


图 6 不同电压下典型 ta-C :B/Si 异质结电化学阻抗谱

将(8)式与(3)式进行比较,计算得到 $N_d \approx 1.09 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $V_D \approx 1.70 \text{ V}$, $N_{it} = 1.02 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. 值得一

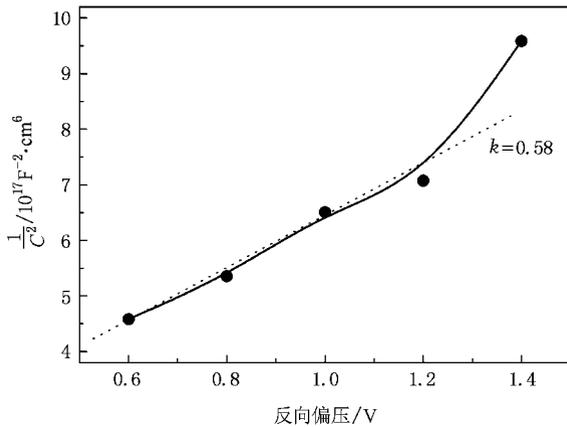


图7 ta-C:B/Si 异质结二极管在负偏压下电容特性

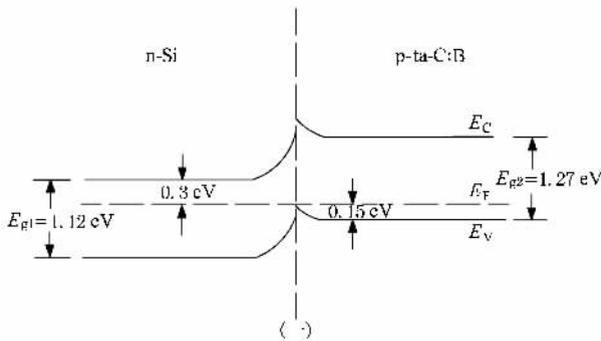


图8 界面存在负电荷时典型 ta-C:B/n-Si 异质结平衡能带结构示意图

提的是,以上参数是以界面态密度为最小值时进行估算的,而在实际情况下由于偶极子的作用,界面态密度可能会更大.基于此,我们可以直接画出 p 型 ta-C:B/n-Si 异质结的能带结构图,如图 8 所示.

4. 结 论

1. 当 B 含量由 0 增加至 2.13at% 时,ta-C:B 膜的室温电导率由 $1.76 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 上升至 $1.42 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$,相应的电导激活能由 0.23 eV 下降为 0.1 eV;当 B 含量继续增至 6.04at% 时,其室温电导率则下降为 $3.35 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$,而电导激活能回升至 0.15 eV. B 在低含量时对 ta-C:B 膜电导性能的影响主要是因为 B 在薄膜中起到了有效的掺杂作用,而在高含量时对薄膜电导性能的影响还包括 B 在薄膜中以少量的杂质形式存在.

2. ta-C/n-Si 异质结 $I-V$ 曲线在正负电压两端基本对称,而 ta-C:B/n-Si 异质结表现出典型的整流特性,表明异质结二极管已经形成. B 的这种增强异质结整流特性的作用也表明掺 B 可以使 ta-C 的费米能级在禁带内发生偏移. ta-C/n-Si 异质结的 $C-V$ 曲线表明,异质结的界面存在着大量的界面态缺陷,因而使得结两端的能带结构向高势能处移动.当 $|V_{rev}| < 1.4 \text{ eV}$ 时, $1/C^2$ 与 $|V_{rev}|$ 保持很好的线性关系,表明 p-n 结两端的掺杂能级在空间上是统一的.

- [1] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng.* R **37** 129
- [2] Zhu J Q, Wang J H, Meng S H, Han J C, Zhang L S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1150 (in Chinese)[朱嘉琦、王景贺、孟松鹤、韩杰才、张连生 2004 物理学报 **53** 1150]
- [3] Gao W, Zhu J Q, Niu L, Han J C, Dai B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 398 (in Chinese)[高巍、朱嘉琦、牛丽、韩杰才、代宝昌 2008 物理学报 **57** 398]
- [4] Lu Z L, Wang C Q, Jia Y, Zhang B L, Yao N 2007 *Chin. Phys.* **16** 843
- [5] Liu D P, Liu Y H, Chen B X 2006 *Chin. Phys.* **15** 575
- [6] Amaratunga G A J, Veerasamy V S, Davis C A, Milne W I, McKenzie D R, Yuan J, Weiler M 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **166** 1119
- [7] Ronning C, Griesmeier U, Gross M, Hofsäuss H, Downing R G, Lamaze G P 1995 *Diamond Relat. Mater.* **4** 666
- [8] Grill A 1999 *Thin Solid Films* **355-356** 189
- [9] Milne W I 2003 *Semi. Sci. Tech.* **18** S81
- [10] Gambirasio A, Bernasconi M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12007
- [11] Kleinsorge K, Ilie A, Chhowalla M, Fukarek W, Milne W I, Robertson J 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 472
- [12] Lifshitz Y 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1659
- [13] Tan M L, Zhu J Q, Han J C, Gao W, Niu L, Lu J 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 1739
- [14] Chhowalla M, Yin Y, Amaratunga G A J, McKenzie D R, Frauenheim T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2344
- [15] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2003 *Semiconductor Physics* (Beijing: National Defence Industry Press) p153—159 (in Chinese)[刘恩科、朱秉升、罗晋生 2003 半导体物理学(北京:国防工业出版社)第 153 页到 159 页]
- [16] Robertson J 2001 *Phys. Status Solidi A* **186** 177
- [17] Veerasamy V S, Amaratunga G A J, Park J S, Mackenzie H S, Milne W I 1995 *IEEE Trans. Electron Devices* **42** 577139
- [18] Donnelly J P, Milnes A G 1967 *IEEE Trans. Electron Devices* **14** 63

Effect of boron doping on the electrical conduction of tetrahedral amorphous carbon films^{*}

Tan Man-Lin^{1)†} Zhu Jia-Qi²⁾ Zhang Hua-Yu¹⁾ Zhu Zhen-Ye¹⁾ Han Jie-Cai²⁾

¹⁾ *Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China*

²⁾ *Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

(Received 6 January 2008 ; revised manuscript received 25 February 2008)

Abstract

Boron doped tetrahedral amorphous carbon films were prepared on a filtered cathodic vacuum arc deposition system by varying the weight percentage of boron in the mixed graphite cathodes. The electrical conductivity versus temperature, I - V characteristic and C - V characteristic for the films were measured by four-probe method, impedance/gain-phase analyzer, and electrochemical interface, respectively. As the boron content increases from 0 to 6.04 at%, the electrical conductivity of the films at room temperature increases gradually and then drops down, while the activation energy varies in the reverse. At the boron content of 2.13 at%, a maximum value of 1.42×10^{-7} S/cm and a minimum value of 0.1 eV were obtained for the above two parameters, respectively. Furthermore, the rectification characteristics in the I - V curve indicated a p-n junction diode was formed for the boron doped tetrahedral amorphous carbon/n-type silicon heterojunction with uniform doping levels in the space at the two ends of the junction.

Keywords : tetrahedral amorphous carbon, electrical conductivity, I - V curve, C - V curve

PACC : 7300, 7360F

^{*} Project supported by the National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (Grant No. 20070420851) and the Weapon Equipment Pre-research Fund (Grant No. 9140A12060408HT0131).

[†] E-mail : tanmanlin@hitsz.edu.cn