

热灯丝 CVD 金刚石膜硼掺杂效应研究^{*}

廖克俊 王万录[†] 张振刚 吴 彬

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(1995 年 8 月 9 日收到)

利用 Raman 谱和 X 射线衍射微分析研究了金刚石膜硼掺杂效应. 研究发现, 在硼浓度较低时, 金刚石膜中非晶碳(Sp^2 键合)含量减少, 而随着硼浓度增加, 金刚石膜的 Raman 特征峰(Sp^3)向低频方向漂移, 并且展宽和出现不对称. 这是由于硼掺杂引起晶格变化及 Fano 相互作用所致.

PACC: 7865; 6855; 7830

1 引 言

金刚石有许多特殊的性质, 尤其是作为半导体材料可用来制备高频、大功率、高温和抗辐射的电子器件. 金刚石的禁带宽度达 5.45 eV , 所以其击穿电压超过 10^7 V/cm ; 在空气中 $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ 或在惰性气体中 $1400\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ 金刚石结构仍保持不变; 室温下电子饱和速度达 $2.8 \times 10^7\text{ cm/s}$. 其优化因子(最大允许电压和截止频率之积)超过了目前所有半导体材料, 例如 n 型金刚石的优化因子是 Si 的 90 多倍. 用低压化学气相法沉积的金刚石膜虽是多晶体但仍具有这些优点^[1-4]. 用金刚石膜已制备出了性能良好的二极管和场效应晶体管. 要实现金刚石膜在电子器件方面的应用, 首先须进行掺杂以便形成 n 型和 p 型半导体金刚石膜. 研究表明金刚石膜是可以进行掺杂的, 例如用硼掺杂后形成 p 型金刚石膜, 在室温下电阻率最低为 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$, 激活能为 0.013 eV ^[5,6], 完全达到制备电子器件的要求. 然而高浓度硼掺杂引起许多新的问题, 即金刚石膜的结构发生变化和缺陷增加^[7,8]. 这已引起了足够重视并对此开展了研究^[9-11].

本文主要研究热灯丝法金刚石膜的硼掺杂效应, 特别是高硼浓度掺杂引起金刚石膜结构的变化, 还对结果进行了讨论.

2 实 验

实验中的样品是利用热灯丝 CVD(HFCVD)法制备的, 其装置如文献[12]所示. 反应气体是高纯的 CH_4 和 H_2 , 硼源是硼酸三甲酯 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, 热灯丝是 $\varnothing 1\text{ mm}$ 的钨丝, 沉积薄

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

膜前须在高浓度 CH_4 中进行碳化 1 h 左右,以延长其使用寿命.灯丝温度 2000—2300 $^{\circ}\text{C}$,衬底温度 850 $^{\circ}\text{C}$, CH_4 浓度(在 H_2 中)为 1%,反应气压为 4500 Pa. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 用 H_2 稀释到 5%.衬底材料是 Si(111).沉积膜前,先在 50% HF 溶液漂洗片刻以去除天然 SiO_2 层,然后依次在丙酮、乙醇、去离子水中进行超声清洗,烘干后立即置于反应室中待用.灯丝和衬底温度分别用光学高温计和热电偶测定.

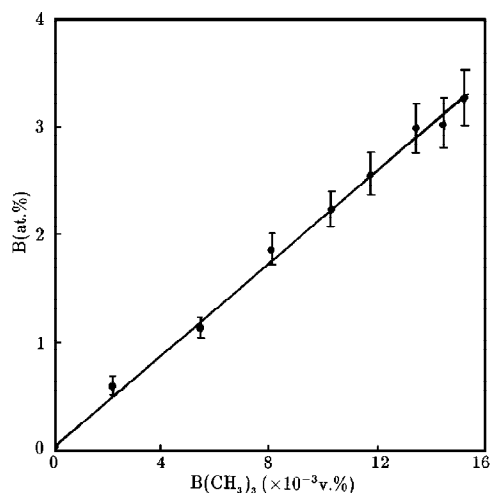


图 1 金刚石膜中硼含量随 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 浓度的变化

沉积的金刚石膜用 Raman 谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜等作分析.利用二次离子质谱(SIMS)分析了膜中的硼含量随反应气体中 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 浓度的变化,如图 1 所示.可以看出膜中的硼含量随 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 浓度增加而增加.当反应气体中 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 浓度为 0.012 v.% 时,金刚石膜中硼含量已达到 3.1 at.%,并具有线性变化关系.所以用无毒的 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 作硼源易于控制膜中硼含量,优于其他硼掺杂方法.但也发现随着硼含量增加生长速率下降,如图 2 所示.

用四探针法测定了膜的电阻率随温度的变化,如图 3 所示. SIMS 分析结合 Hall 系数测定给出分析样品的硼浓度为 $3 \times$

10^{18} cm^{-3} 和 10^{21} cm^{-3} , 根据下式可确定激活能,

$$\rho = A \exp(W/kT), \quad (1)$$

式中 ρ 是膜的电阻率, A 是常数, W 是硼在膜中的激活能, k 是玻耳兹曼常数, T 是温度.当掺杂浓度为 10^{18} cm^{-3} 时,其激活能约为 0.32 eV,而在 10^{21} cm^{-3} 时激活能小于 10^{-3} eV ,在此高硼浓度下,电阻率已不随温度变化,近似于常数.

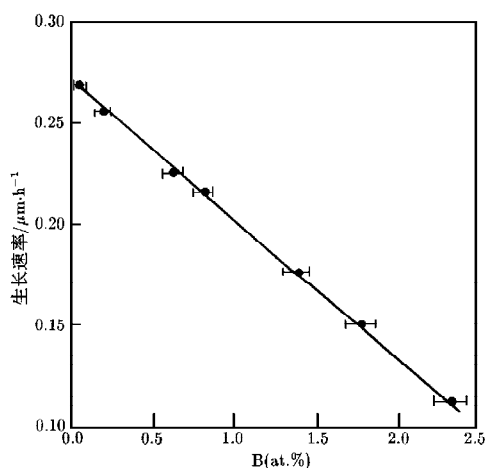


图 2 膜中硼含量与生长速率的关系

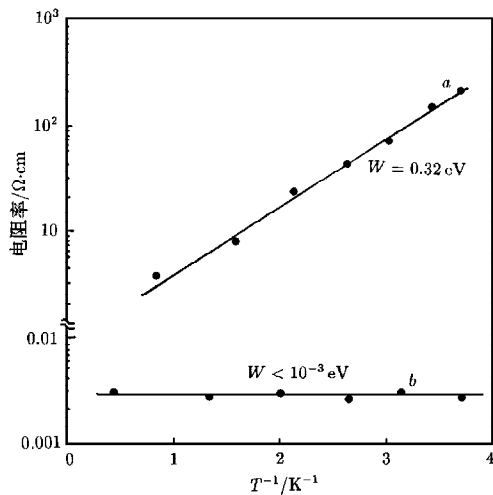


图3 金刚石膜电阻率随温度的变化
 a 为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, b 为 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$

3 硼掺杂对金刚石膜结构的影响

结合 SIMS 和 Hall 系数的分析和测量,得到了金刚石膜中精确的硼浓度.随之对这些不同硼掺杂浓度的金刚石膜进行 Raman 谱分析. Raman 谱仪用 8 mW 氦离子激光器,发射 514.5nm 波长的光,以 60° 角入射于样品表面,从垂直于表面方向收集散射光,其最高分辨率达 0.5cm^{-1} . 测量结果示于图 4. a 是未掺杂的样品,除 1332cm^{-1} 处金刚石特征峰外, 1500cm^{-1} 处有一宽而弱的峰,一般认为这是非晶碳引起的. b 和 c 是掺杂硼浓度分别为 10^{18} 和 10^{19}cm^{-3} 的样品.可以看出硼浓度较低时除 1332cm^{-1} 特征峰外,别无他峰,未掺杂样品中的非晶碳峰经硼掺杂后消失了, d , e , f 分别是硼浓度为 10^{20} , 10^{21} 和 $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 的样品.可以看出,随着膜中硼浓度增加, 1332cm^{-1} 特征峰向低频方向漂移且展宽并呈非对称形.同时 970 和 1200cm^{-1} 峰加强. 1332cm^{-1} 最大漂移和展宽分别为 7.7 和 14cm^{-1} (最大半高宽). Raman 谱对金刚石结构变化最敏感,是分析

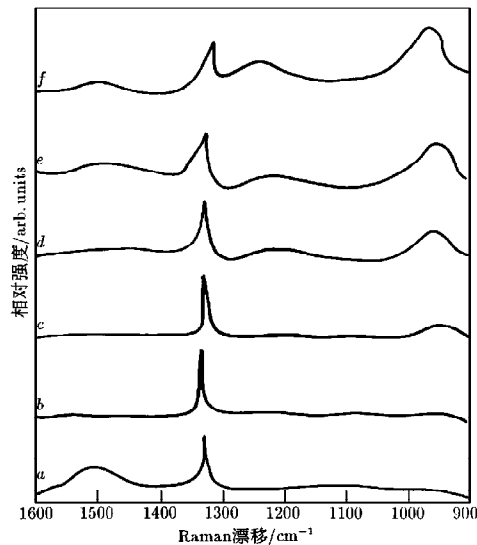


图4 金刚石膜 Raman 谱随硼浓度的变化

金刚石膜最有力的工具之一. 因此硼掺杂特别是高浓度掺杂后, 金刚石膜的 Raman 谱发生了很大的变化, 这说明金刚石膜结构发生了很大改变.

4 结果与讨论

硼具有很小的共价键半径, 易于替代或掺入金刚石晶格中, 并可以达到很高的掺杂浓度. 在低浓度(10^{17} cm^{-3})时, 硼受主原子电离能很高(0.37 eV), 在室温下只有 0.2% 的受主原子电离^[13]. 低的硼浓度可改善金刚石膜质量, 可如此高的激活能给电子器件应用带来困难. 在较高硼浓度时, 激活能下降, 但电离硼原子之间发生变程跳跃电导且伴随着空穴迁移率下降^[14, 15]. 在更高硼浓度(10^{21} cm^{-3})时, 杂质带形成, 金属化电导率已不随温度变化.

图 4 中 Raman 谱的变化与硼掺杂有密切关系. 970 cm^{-1} 是 Si 衬底的二次散射峰, 1200 cm^{-1} 峰是无序 Sp^3 键合产生的^[16]. 也就是说随着硼浓度增加金刚石膜的无序相增加. 还可以看出, 硼浓度增加, Raman 谱中 1332 cm^{-1} 特征峰非对称性会更加明显. 这可由 Fano 互作用效应来解释^[17], Fano 效应描述了孤立态和连续带之间一种量子力学干涉现象. 考虑到这种效应, Raman 光子的强度可由下式描写^[17],

$$I(W) = \frac{(q + \epsilon)^2}{(1 + \epsilon^2)} + C, \quad (2)$$

式中 $\epsilon = (\omega - \omega_0 - \Delta\omega)/A$, q 是非对称参数, A 是宽度参数, $\Delta\omega$ 是相对本征金刚石频率

$\omega_0 = 1332.7 \text{ cm}^{-1}$ (天然金刚石) 的 Raman 光子漂移量, C 是常数. 利用 (2) 式作计算机模拟计算, 对于硼浓度在 $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, Raman 谱 1332 cm^{-1} 峰的测量值和计算值几乎是一致的 (如图 5 所示). 这就是说金刚石膜在高硼浓度时, Raman 光子与杂质带互作用使电子发生跃迁, 而光子能量降低致使 Raman 特征峰漂向低频.

另一方面, 掺硼以后金刚石膜中存在着很大的内应力. 在压缩和伸张应力作用下, Raman 峰漂向高频和低频. 假如在 (111) 面存在双轴应力, 可根据 (3) 式估计金刚石膜内应力随硼浓度变化的关系^[18],

$$\sigma(\text{N/cm}^2) = -2.63 \times 10^5 \Delta\nu(\text{cm}^{-1}), \quad (3)$$

式中 $\Delta\nu$ 是 Raman 特征峰漂移 (相对天然金刚石特征峰). 金刚石膜内应力随硼浓度变化的情况列在表 1 中.

从表 1 可以看出金刚石膜掺硼以后伸张应力增大, 表中“-”表示压缩应力, “+”表示

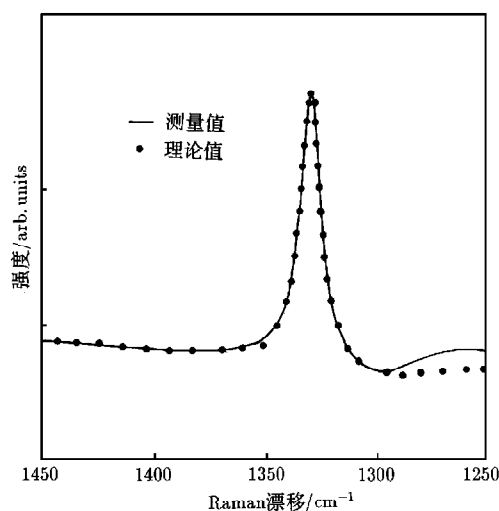


图 5 Raman 谱 1332 cm^{-1} 特征峰的计算值和测量值的比较 硼浓度为 10^{21} cm^{-3}

表 1 金刚石膜内应力与硼浓度的关系

样品编号(金刚石膜)	特征峰位置/ cm^{-1}	频率漂移/ cm^{-1}	硼浓度/ cm^{-3}	内应力/ $10^5\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	1332.8	+ 0.1	未掺杂	- 0.263
2	1332.1	- 0.6	10^{18}	+ 1.58
3	1331.0	- 1.7	10^{19}	+ 4.47
4	1330.0	- 2.7	10^{20}	+ 7.10
5	1327.5	- 5.0	10^{21}	+ 13.15
6	1325.0	- 7.7	5×10^{21}	+ 20.25
天然金刚石	1332.7	0	0	0

伸张应力. 在内应力作用下金刚石膜将发生形变, 可按式 $\epsilon = (S_{11} + S_{12}) \sigma$ 估计膜的形变量大小^[19]. 式中 $S_{11} = 9.524 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{N}$, $S_{12} = -0.9913 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{N}$. 此形变与硼浓度的变化关系如图 6 所示. 当硼浓度为 $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 时, 膜的最大形变量约为 1.72%.

在伸张应力作用下, 金刚石的晶格常数发生变化. 利用高分辨率的 X 射线衍射仪测量金刚石膜的晶格常数, 并且随硼浓度的变化情况表示在图 7 中. 当硼浓度为 $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 时, 晶格常数是 0.3574nm, 相对天然金刚石(0.3566nm)增加了 0.2%.

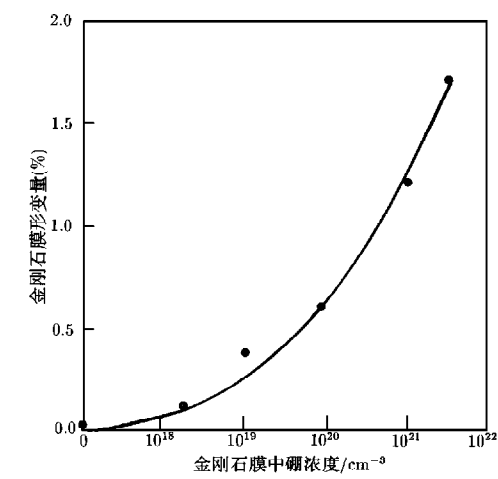


图 6 金刚石膜形变量与硼浓度变化的关系

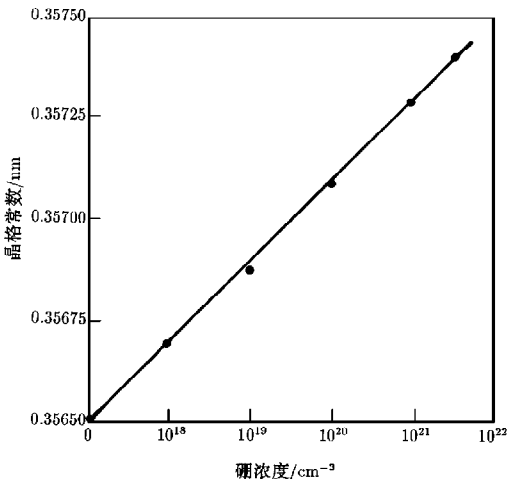


图 7 金刚石膜晶格常数随硼浓度的变化

综合上述结果可知, 高浓度掺硼杂质的金刚石膜其结构发生了很大的变化, 因而严重地影响其电学性质. 为了适应电子器件的要求, 必须严格控制金刚石膜的掺杂浓度, 同时还要降低缺陷提高膜的完美性.

[1] J. E. Field, The Properties of Diamonds (Academic Press, New York, 1979), p. 142.
[2] Wei Zhu *et al.*, *Proceedings of the IEEE*, **79**(5)(1991), 621.
[3] G. Gildenblat, S. A. Grot and A. Badzian, *Proceedings of the IEEE*, **79**(5)(1991), 647.

- [4] J. Mort *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 1121.
- [5] N. Setaka, 1989 Spring MRS Meeting, pp. 3—8.
- [6] J. Cifre, J. Puigdollers, M. C. Polo *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **3**(1994), 628.
- [7] G. Sh. Gildenblat *et al.*, *Proc. of Fall 1989 MRS*, pp. 297—302.
- [8] K. Nishimura *et al.*, *Proc. of NATO Adv. Res. Workshop on Phys. and Chem. of Carbides, Nitrides and Borides*, Manchester, UK, 1989.
- [9] N. Tujimori, H. Nakahata and T. Imai, *Appl. Phys.*, **29**(1990), 824.
- [10] M. C. Polo *et al.*, *Thin Solid Films*, **253**(1994), 136.
- [11] A. W. Phelps and R. Koba, *Proc. 1st. Int. Symp. on Diamond and Diamond-like Films*, Vol. 89-12(1989), 38.
- [12] Y. H. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 620.
- [13] M. Aslam, I. Taher, A. Masood, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2923.
- [14] B. Massarani, J. C. Bourgoin and R. M. Chrenko, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 1758.
- [15] K. Nishimura, K. Das, J. T. Glass, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 3142.
- [16] R. J. Nemanich *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988), 1783.
- [17] U. Fano, *Phys. Rev.*, **B124**(1961), 1886.
- [18] M. Yoshikawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 428.
- [19] M. Yoshikawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 2606.

STUDY OF BORON-DOPED DIAMOND FILMS BY HOT FILAMENT CVD

LIAO KE-JUN WANG WAN-LU ZHANG ZHEN-GANG WU BIN

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(Received 9 August 1995)

ABSTRACT

The properties of boron-doped diamond films prepared by hot filament CVD were studied with Raman spectra and X-ray microanalysis. It was found that the content of the graphitic type (Sp^2) bonding in the CVD diamond was reduced at low boron concentrations, and the widening and shift of the characteristic diamond Sp^3 Raman peak appeared in the diamond with increasing boron concentrations. This can be interpreted in terms of the lattice strain and Fano interaction caused by boron doping.

PACC: 7865; 6855; 7830