

# 类金刚石薄膜直流电导特性研究

陈光华

(兰州大学物理系, 兰州 730000; 北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

卢阳华 马国斌

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(1994年10月7日收到)

研究类金刚石薄膜的直流电导率随温度的变化. 结果表明在 110 到 650 K 范围内, 导电机制分别在低温、室温和高温三个区域内具有明显的规律. 在低温区电导率服从  $\log \sigma \sim T^{-1/4}$  的线性关系; 在室温区(中温区)和高温区电导率服从  $\log \sigma \sim T^{-1}$  的线性关系, 但具有不同的热激活能和指数前系数. 文中应用两相模型, 对这些实验结果作了说明.

PACC: 7280N; 7360

## 1 引 言

由于硬质 a-C:H 薄膜表现出一系列类金刚石材料的特性, 硬度高、热传导率高、化学惰性、带隙宽, 因而在光学、高温电子学及对 Si 器件的表面钝化等方面有着十分重要的应用前景<sup>[1]</sup>.

C 元素虽然与 Si 和 Ge 元素同属于元素周期表中第四族元素, 但由于 C 的电子结构很不同于 Si 和 Ge, 因而使其结构和物理性能发生复杂变化, 在光学、电学和力学方面都表现出很大的差异. 在 a-C(或 a-C:H)膜中, C 具有  $sp^3$ (四面体金刚石结构)和  $sp^2$ (层状石墨结构)两种不同的成键方式.  $sp^3$  中的 4 个价电子形成  $\sigma$  键, 而  $sp^2$  中的 3 个价电子形成  $\sigma$  键, 第 4 个价电子则在  $\pi$  轨道上, 并形成了  $\pi$  键(该轨道垂直于  $\sigma$  键平面).  $\pi$  键的重要特点是: 它是一个弱键, 通常位于费密能级( $E_F$ )附近, 并使带隙变窄(即  $sp^3$  键是一种宽带隙的强键,  $sp^2$  键是一种窄带隙的弱键). 对于 a-C 和 a-C:H 膜, 其原子结构应是  $\sigma$  和  $\pi$  键的混合网络<sup>[2,3]</sup>.

另外, 由于不同的制作方法, 使所得的薄膜中也必然含有不同的  $sp^2:sp^3$  比例, 即在 a-C(或 a-C:H)膜中有不同数量的  $\sigma$  和  $\pi$  键, 所以 a-C 和 a-C:H 膜的物理和化学性能强烈地依赖于它的制备工艺和 H 的含量.

本文通过测量各种工艺条件(不同衬底温度、不同气压、各种衬底偏压及不同退火条件)下制作的类金刚石 a-C:H 膜的直流电导率随温度的变化, 研究该膜的导电机理和微观结构. 文中应用 Robertson 提出的同  $\sigma, \pi$  键相关的两相模型<sup>[2]</sup>, 说明我们的实验结果.

## 2 实 验

a-C:H 膜样品是采用电容耦合射频辉光放电法制备的. 碳源为高纯甲烷( $CH_4$ ), 射频

频率为 13.6 MHz, 平行板电极距离为 4.5 cm, 阳极接地, 衬底置于负偏置阴极底板上. 衬底为玻璃, 沉积速度约为 0.15 nm/s, 膜厚为 300—500 nm. 一般情况下, 衬底温度在 170—250℃ 之间, 反应室气压约为 66—133 Pa, 负偏压约为 900—1000 V. 本文中所使用的样品, 其基本工艺条件为: 衬底温度约为 250℃, 反应室压力为 66 Pa, 负自偏压为 950 V.

直流电导率测量是在 ZC-36 型( $10^{17}\Omega$  超高阻,  $10^{-14}\text{A}$  微电流)测试仪上进行的. 样品放在抽了真空的测试盒内, 并置于液氮冷却的杜瓦瓶中, 电极为共面型, 电极间距为 2 mm. 为保证电极和样品表面有良好的欧姆接触, 电极采用银浆在 100℃ 下烘烤 1 h 制成. 从 10—500 V 范围内改变测量电压, 测量样品电阻, 发现电极为良好的欧姆接触. 在测量过程中, 整个系统加金属罩接地屏蔽, 以提高测量的精确度.

### 3 a-C:H 膜的直流电导率随温度的变化

图 1 为 a-C:H 膜样品的直流电导率对测量温度的依赖关系曲线. 从图 1(a) 可以看出, 该曲线明显地分为低温、室温和高温三个区域(图中分别标以 1, 2, 3). 对图 1(a) 中的

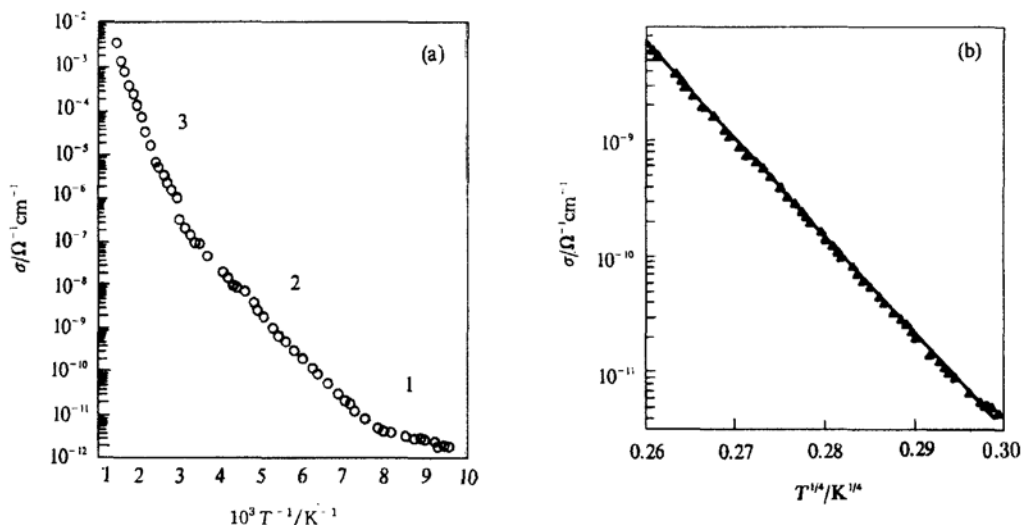


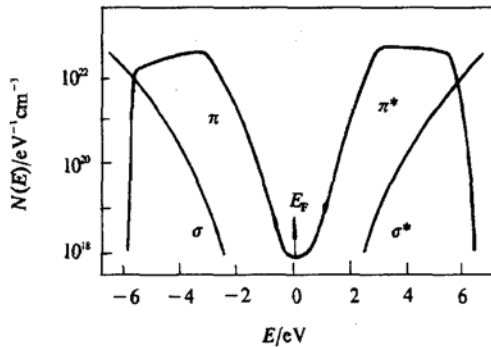
图 1 a-C:H 膜的直流电导率随测试温度的变化

第 1 段(低温区), 按  $\log \sigma T^{-1/4}$  示于图 1(b) 中, 为一条直线. 这正符合著名的 Mott 的变程跳跃电导理论<sup>[4,5]</sup>, 即

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp(-B/T^{1/4}), \quad (1)$$

$$B = 1.66 [\alpha^3 / kN(E_F)]^{1/4}, \quad (2)$$

$N(E_F)$  为费密能级  $E_F$  附近的态密度,  $\alpha^{-1}$  为局域化电子有效玻尔半径. 由图 1(b) 可得出:  $B = 199 \text{ K}^{1/4}$ , 若取  $\alpha^{-1} = 1 \text{ nm}$ , 可估算出费密能级  $E_F$  附近的态密度  $N(E_F) = 1.2 \times 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . 这同 Watanabe 等采用 ESR 方法得到的有关数据在  $10^{17}—10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  范围内基本一致<sup>[6]</sup>. Robertson 也得到: 在优质 a-C:H 膜中 H 可饱和 C 的悬挂键, 使缺陷密度降至  $10^{16} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  的量级<sup>[2]</sup>.

图2 a-C:H膜态密度  $N(E)$  随能量  $E$  的分布示意图

对图 1(a) 中第 2 段对应室温区的电导率, 基本为直线, 这是带尾定域态的电导, 可表示为<sup>[5]</sup>

$$\sigma(T) = \sigma_2 \exp[-\Delta E/kT]. \quad (3)$$

由该直线的斜率得出热激活能  $\Delta E = 0.2$  eV.

在高温区, 对应于图 1(a) 中的第 3 段, 亦为直线, 这对应于扩展态电导理论<sup>[5]</sup>, 可表示为

$$\sigma(T) = \sigma_3 \exp[-(E_c - E_F)/kT]. \quad (4)$$

给出的热激活能  $\Delta E = 0.48$  eV. 从这些实验

结果看, a-C:H 膜是  $\sigma$  和  $\pi$  键的混合结构. 这种混合结构相当于把  $sp^2$  类石墨态镶嵌于  $sp^3$  类金刚石网络中(即为两相结构), 因此它的能带结构也应为两种能带的叠加, 即  $\sigma-\sigma^*$  型键( $sp^3$ , 强键, 宽带隙)和  $\pi-\pi^*$  型键( $sp^2$ , 弱键, 窄带隙), 而且  $\pi$  电子态对称地分布在  $E_F$  能级的两侧, 并使  $N(E_F) \neq 0$ , 因而在低温下能产生 Mott 型的  $T^{-1/4}$  变程跳跃电导. 图 2 为 Robertson 提出的两相结构的能带图.

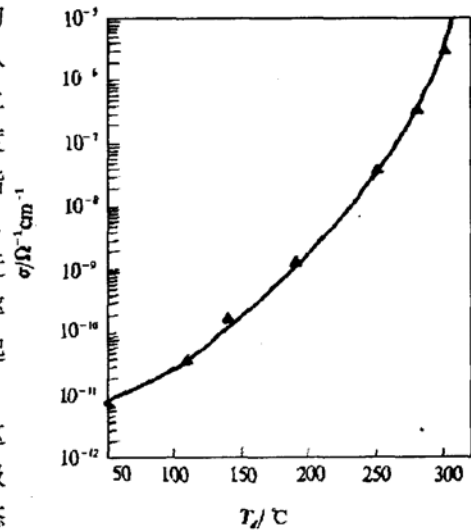
#### 4 沉积参数对 a-C:H 膜直流电导率的影响

##### 4.1 衬底温度对 a-C:H 膜室温直流电导率的影响

图 3 示出一组不同衬底温度下沉积的 a-C:H 膜样品的室温直流电导率. 当衬底温度从 110 上升到 300℃ 时, 样品的室温直流电导率上升了近 6 个数量级. 按照室温下电导率随温度变化的指数规律((3)式), 可以得到电导率的指数系数  $\sigma_2$  随衬底温度的变化, 如图 4(a) 所示. 可以看出它在相应的衬底温度范围内变化了近 5 个数量级, 因而可以认为: 在此过程中电导率的急剧变化主要是由其指数系数  $\sigma_2$  的变化引起的.

由图 4 可将相应温度范围内  $\Delta E$  和  $\sigma_2$  的这种变化进行比较, 不难看出它们在变化数量级上的区别. 这用一般的非晶半导体带尾定域态导电模型得不到合理的解释. Dasgupta 等<sup>[7]</sup> 在研究 a-C 膜的电导时, 也观察到了类似的现象.

他们认为决定室温附近导电机制的主要因素不是材料的成份(比如 H 及其含量), 而是  $sp^2:sp^3$  键的比例. 当这一比例超过某一值(阈值)时, 电导率由费密能级附近的变程跳跃

图3 a-C:H膜的室温直流电导率随衬底温度  $T_d$  的变化

机制决定(即由  $\pi$  电子控制), 但当其比值低于这一阈值时, 传导电子就由  $\sigma$  电子起主要作用, 它的电导过程类似于近程跳跃电导机制. 不同的衬底温度, 在所制膜中将会含有不同比例的  $sp^2:sp^3$ , 因此也就有不同的能带结构. 这也说明了在 a-C:H 膜中, 需要用两相结构( $sp^2$  相和  $sp^3$  相)的叠加式能带模型(图 2).

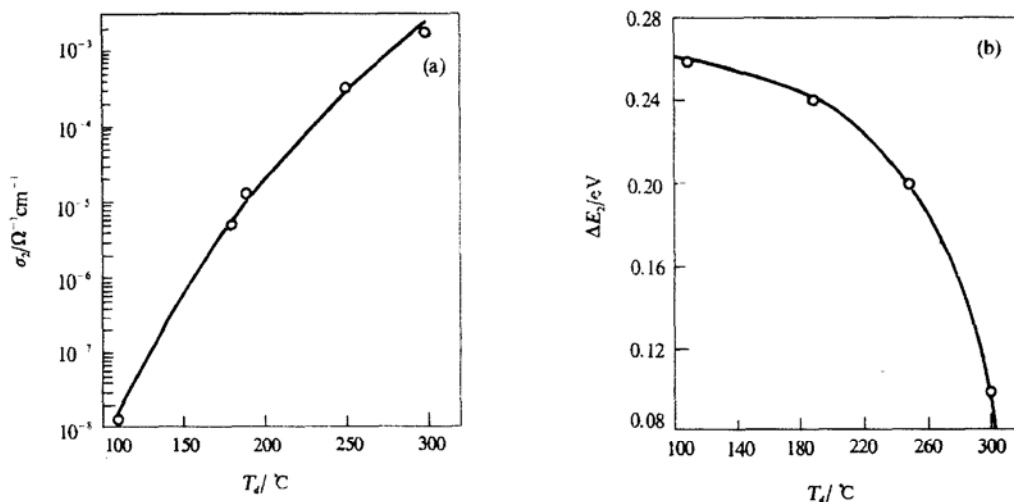


图 4 衬底温度对 a-C:H 膜室温直流电导率参数的影响

为了半定量地讨论这个问题, 还是用跳跃电导公式(3), 其中  $\sigma_2$  为<sup>[5]</sup>:

$$\sigma_2 = 2e^2 R^2 N(E_F) \gamma_{ph} \exp(-2\alpha R), \quad (5)$$

其中  $R$  为电子在两态间跳跃的距离. 对实验曲线进行计算机模拟得到:  $R$  约为 2 nm,  $\alpha^{-1}$  约为 0.4 nm,  $N(E_F)$  约为  $10^{19} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}$ ,  $\sigma_2 = 5.8 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . 为了解释  $\sigma_2$  在数量级上的急剧变化, 我们进行了模拟计算, 结果表明:  $\sigma_2$  的变化主要来自  $R$ . 当  $R$  从 1.5 增至 4.5 nm 时,  $\sigma_2$  将从  $4 \times 10^{-3}$  降至  $1.1 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , 约为 5 个数量级, 与图 4(a) 中的实验数据基本一致.

#### 4.2 反应室气压对 a-C:H 膜的室温直流电导率的影响

样品的室温直流电导率随反应室气压的变化如图 5 所示. 在低气压区 ( $P < 100 \text{ Pa}$ ), 气压升高仅 50 Pa, 而其室温直流电导率下降了近 3 个数量级. 但当反应室气压进一步升高时, 电导率的下降变得较为缓慢, 这可能与大量含 H 的类聚合物软膜的形成有关. 随着反应室气压的增加, 膜中的含 H 量也相应增加, 开始时有利于  $sp^3$  键的稳定, 但当反应室气压  $P$  超过一定值时, H 将以  $(\text{CH})_n$  基团为主的形式在衬底上沉积, 形成浅黄色的类聚合物软膜.

#### 4.3 衬底偏压对 a-C:H 膜室温直流电导率的影响

图 6 给出 a-C:H 膜在 200 K 时的室温直流电导率随沉积偏压  $U$  的变化. 在衬底偏压由 400 升至 900 V 的过程中, 其电导率略有增加, 但仍在同一个数量级内. 当衬底偏压由 900 升至 1000 V 时, 样品的电导率急剧上升了近 4 个数量级. 这是由于射频偏压  $U$  增加到一定值后, 产生了很高的加速电场, 不仅使得等离子体具有较高的能量, 而且对衬底产生强大轰击, 从而改变了表面生长条件和状态, 使亚稳的  $sp^3$  键向稳态  $sp^2$  键转变, 这有助

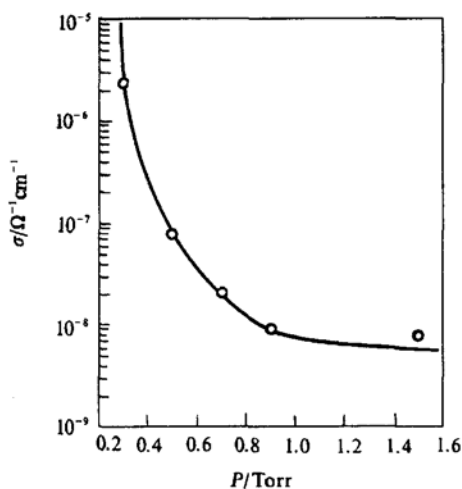


图5 a-C:H膜的室温直流电导率随反应室气压  $P$  的变化(1Torr=133Pa)

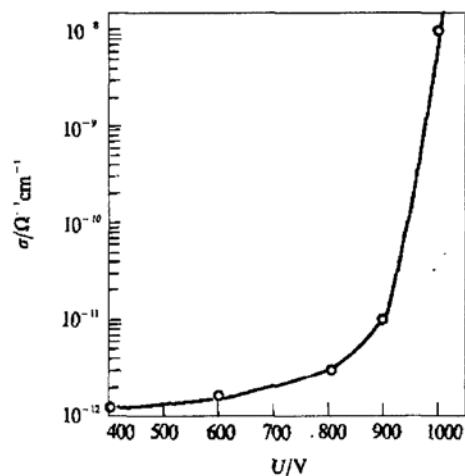
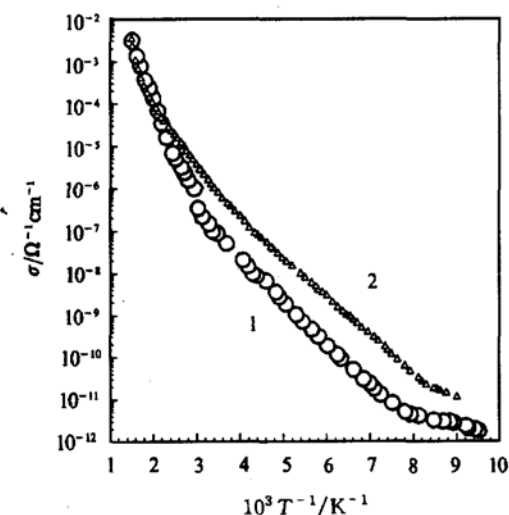


图6 a-C:H膜的室温直流电导率随射频偏压  $U$  的变化(200 K)

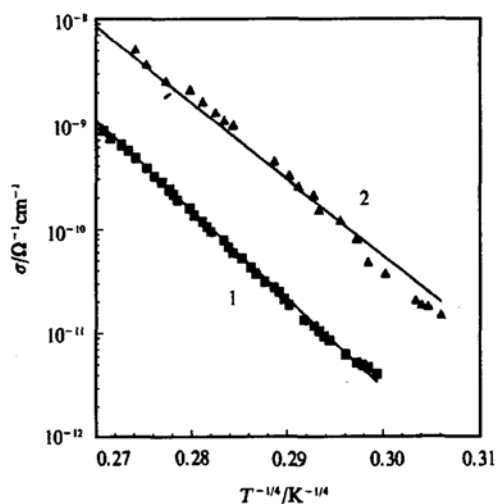
于增大  $sp^2$  键的比例和大  $\pi$  键原子基团的形成,使薄膜室温直流电导率急剧上升.

#### 4.4 退火对 a-C:H 膜直流电导率的影响

图7(a)给出 a-C:H 膜样品分别在温度上升(曲线1)和下降(曲线2)过程中直流电导率随温度变化的曲线.将两条曲线的低温部分按  $\log \sigma \cdot T^{-1/4}$  方式重示于图7(b)中,发现两条曲线基本上为直线.在电导率的测量过程中,温度缓慢上升和下降前后持续近4 h,最高温度达370℃.可以看出,除了在高温区退火前后的电导率基本接近外,在低温和室温区两者相差约一个数量级.



(a)温度上升(曲线1)和下降(曲线2)过程中样品的直流电导率变化



(b)低温区的  $\log \sigma \cdot T^{-1/4}$  线性关系

图7 退火对 a-C:H 膜直流电导率的影响

在室温区,它们具有基本相同的斜率,即电导率热激活能  $\Delta E$  的值基本相同,由此说明样品退火未改变它的导电模式,而仅使  $sp^2$  类键有所增加.

在低温区,由图 7(b)看出,它们仍满足  $\log \sigma \cdot T^{-1/4}$  线性关系,而且具有基本相同的斜率,即相同的  $B$  值,但电导率在退火后却上升了近一个数量级.这表明:下降过程中样品电导率的升高,可能是高温退火时使部分饱和 C 悬挂键的 H 溢出,致使 C 悬挂键缺陷态有所增加.

- [1] 陈光华、卢阳华、张仿清,半导体学报,待发表.
- [2] J. Robertson, *Adv. Phys.*, **35**(1986), 317.
- [3] K. Shimakawa and K. Miyake, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7578.
- [4] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979), chaps. 6, 7.
- [5] 何宇亮、陈光华、张仿清,非晶态半导体物理学(北京:高等教育出版社,1989),第 212 页.
- [6] I. Watanabe, S. Hasegawa and Y. Kurata, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 856.
- [7] D. Dasgupta, F. Demichelis and A. Tagliaferro, *Phil. Mag.*, **B63**(1991), 1255.

## THE STUDY OF THE D. C. CONDUCTIVITY PROPERTIES OF DLC FILMS

CHEN GUANG-HUA

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000; Department of  
Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

LU YANG-HUA MA GUO-BIN

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(Received 7 October 1994)

### ABSTRACT

In this paper, we have studied the temperature dependence of the d. c. conductivity of DLC films. The results show that there are obviously different conductive mechanism in the three temperature regions (i. e., low, room and high). In the low temperature region, it agrees with the  $\log \sigma \cdot T^{-1/4}$  rule, while in the room and the high temperature regions, it agrees with the  $\log \sigma \cdot T^{-1}$  rule, but the thermoactive energies and the pre-exponential coefficients are different. The experiment results are discussed using the two-phase model.

**PACC:** 7280N; 7360