

金属与金刚石薄膜接触的电学特性研究^{*}

陈光华¹⁾²⁾ 张兴旺²⁾ 季亚英²⁾ 严 辉¹⁾

1)(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

2)(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(1996 年 10 月 9 日收到)

用热丝辅助化学汽相沉积技术在 Si 衬底上合成了含少量受主型杂质的近于本征的金刚石薄膜, 并研究了三种金属(Cu, Ag 和 Al)与它接触的电学特性, 以及退火对接触特性的影响. 结果表明 Cu, Ag 与金刚石薄膜接触的电学特性比较类似, 而 Al 则明显不同; 而且退火对它们的接触特性影响很大.

PACC: 7360H; 7280; 7340N

1 引 言

近几十年来, 人们对天然的、合成的以及化学汽相沉积(CVD)的金刚石进行了广泛的研究^[1,2]. 金刚石是一种宽带隙半导体, 具有许多独特的性能, 诸如高的热导率、低的介电常数、高的电子空穴迁移率以及优越的抗辐射性能. 这使得金刚石有可能成为未来高温、强辐射等恶劣条件下工作的电子器件材料. 近来人们对金刚石薄膜的研究主要集中在 CVD 金刚石的生长和特性上^[3-5], 而金刚石薄膜与金属的接触特性则是金刚石半导体研究领域的又一重要课题. 不少作者对金属与 p 型金刚石膜的接触特性已进行了初步探讨^[6-8]. 而对人工合成的本征金刚石薄膜与金属的接触特性的研究还很少.

金刚石薄膜与金属的接触特性是一个比较复杂的问题, 同一种金属与掺杂金刚石薄膜、未掺杂金刚石薄膜的接触特性表现不同; 不同的金属与同一种金刚石薄膜样品的接触特性表现也有区别, 造成这种区别的原因是多方面的. 这不仅与金属本身、金刚石薄膜的生长特点有关, 还受到金刚石薄膜的表面形态、晶粒间界及缺陷等多种因素的影响. 本文对用热丝 CVD 方法合成的近于本征的多晶金刚石薄膜与 Cu, Ag 和 Al 三种金属接触的电学特性进行了研究.

2 实 验

实验所用金刚石薄膜是以丙酮为碳源, 以氢气作为载气, 采用热丝 CVD 技术合成的. 反应室预真空为 0.013 Pa, 热丝温度和衬底温度分别为 2000—2200 ℃ 和 750—850 ℃; 丙

^{*} 北京市自然科学基金资助的课题.

酮和氢气的流量分别为 3 和 200 cm^3/min ; 反应室工作压力为 4 000 Pa. 用低阻硅(100)做衬底($\rho < 1 \Omega \cdot \text{cm}$). 沉积 10 h, 膜厚约 20 μm , Raman 谱和扫描电子显微镜表明样品是高质量的多晶金刚石薄膜.

Cu, Al 两种电极是用真空蒸发的方法形成的直径约 1 mm 的圆形电极, 用来实现与金刚石膜的接触; Ag 电极是用 Ag 导电胶粘在洁净的金刚石膜上的, 电极直径在 1 mm 左右, 为了消除硅衬底对金刚石膜与金属接触特性的影响, 就必须保证硅衬底与作为另一测试电极的金属之间是欧姆接触. 我们选用砂纸打过的铜片与硅衬底形成欧姆接触. 把同一样品分成两块, 一块用于沉积后直接测量, 另一块样品用于在氮气环境下经 500 $^{\circ}\text{C}$ 退火 30 min 后测量. 整个测量均在室温下进行. 由于我们合成的金刚石薄膜含有少量的受主型杂质, 因而它具有弱 p 型半导体特征.

3 结果与讨论

图 1 中的曲线 a 与曲线 b 分别为退火前后 Cu 与金刚石薄膜接触的电流-电压 (I-V) 特性曲线. 从曲线 a 可以看出样品退火前在较低电压范围内 ($V < 10 \text{ V}$) 呈现良好的欧姆特性, 其典型电阻率约为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. 而当电压高于 10 V 后, 该样品的 I-V 特性曲线呈现出具有陷阱特征的空间电荷限制电流 (SCLC). 在氮气保护下 500 $^{\circ}\text{C}$ 退火 30 min 后, 样品的 I-V 特性呈现出无陷阱存在的空间电荷限制电流, 与 Landstrass 等^[9]的结果不同, 这也许是由于金刚石薄膜的特性强烈地依赖于制备方法和技术条件所造成的. 由热丝法制备的多晶金刚石薄膜, 含有大量的晶粒间界和陷阱型缺陷态, 而且在沉积过程中将引入大量的氢, 其中部分氢饱和了金刚石中碳的悬挂键, 另一部分则处于电激活状态, 从而使得刚合成的样品电阻率不高. 样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, 由于大量处于电激活状态的氢原子的逸出或者转变为非电激活的氢, 使得样品的电阻率增大, 这与文献[9, 10]类似. 另外, 样品在高温下退火引起的结构弛豫使金刚石的结构发生变化, 碳原子发生重构, 减少了膜中的各种缺陷. 总之, 刚合成的样品含有大量的陷阱, 电阻率较低; 而退火后样品中的陷阱减少, 电阻率较高.

对于退火后样品, 电阻率较高, 热平衡载流子浓度很低. 当外加一定的电压以后, 超出热平衡浓度的正空穴, 将通过欧姆阳极注入金刚石薄膜. 因为样品的电阻率高, 注入载流子的渡越时间小于介电弛豫时间, 而且退火后膜中的陷阱很少, 所以退火后样品的 I-V 曲线呈现出无陷阱存在的 SCLC 特征, 结果如图 1 曲线 b 所示. 它所服从的 I-V 关系应该是固体中的 Child 定则^[11].

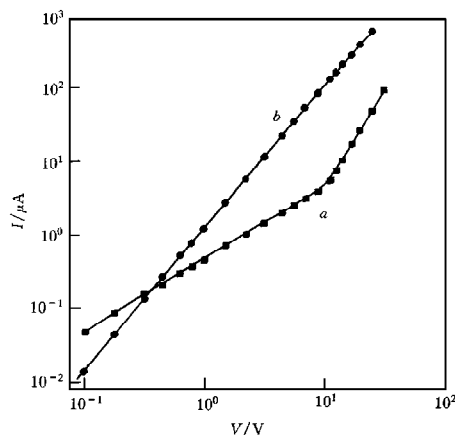


图 1 Cu 与金刚石薄膜接触的 I-V 曲线

—■—退火前, —●—退火后

$$j_c = (9/8) \mu \epsilon_0 \epsilon_r (V^2/d^2), \quad (1)$$

这里 j_c 是电流密度, μ 是空穴迁移率, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_r 是薄膜材料的介电常数, V 是所加电压, d 是膜厚.

对于刚合成的样品, 其 I - V 曲线在小电压范围是欧姆特性, 这是因为刚合成的样品相对于退火后的样品有较多的热平衡载流子, 电阻率较低. 在小偏压下, 热平衡载流子浓度超出注入的自由空穴浓度, 因此通过样品的电流由热平衡载流子的欧姆性电导决定. 即 I - V 关系服从一般的欧姆定律:

$$j_\Omega = nq\mu V/d, \quad (2)$$

这里 n 是热平衡载流子浓度, q 是基本电荷. 从图 1 中还可以看到, 对刚合成的样品, 当外加电压高于 10V, 样品的 I - V 曲线呈现出 $I \propto V^n$ 的规律, 这是有指数分布的陷阱存在时 SCLC 的特征. 因为在外加电压较大时, 通过欧姆阳极注入金刚石薄膜的正空穴浓度, 将超出本底热平衡载流子浓度, 这时热平衡载流子的影响可以忽略, 因而刚合成样品的 I - V 曲线呈现 SCLC 特征. 与退火后的样品中陷阱很少不同的是, 在刚合成的样品中存在很多陷阱, 大部分注入的空穴被陷阱所俘获, 对电流没有贡献. 因此相应于无陷阱时 I - V 关系所服从的 Child 定则, 在有陷阱存在时(相应于刚合成样品)应当被修正. 设按指数分布的陷阱可表示为

$$N_c(E) = (N_0/kT_c) \exp(-E/kT_c), \quad (3)$$

这里 E 是从价带顶算起的能量, $N_c(E)$ 是在能量 E 附近的陷阱浓度, T_c 是一个标志陷阱分布的参数($T_c > T$), k 是玻耳兹曼常数, N_0 是总的陷阱密度. 相应于这种分布的陷阱, 样品的 I - V 关系应由下式给出^[11,12]:

$$j = N_v \mu q^{1-l} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r l}{N_0(l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left(\frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \right), \quad (4)$$

$$l = T_c/T.$$

这里 N_v 是价带有效态密度.

对 $l=1$, $I \propto V^2$, (4) 式就退化为(1)式所示的 Child 定则, 即相应于退火后样品中无陷阱存在时的 SCLC. 从(1)式和图 1 曲线 b , 我们得到多晶金刚石薄膜中的空穴迁移率为 $80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

对 $l>1$, I - V 关系表现出有指数分布的陷阱存在时的 SCLC 特性. 利用文献[13]中的值, 即 $N_v = 2.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_r = 5.5$; μ 采用退火后样品中的 μ 值 $80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, T 取 300 K, 从图 1 曲线 a 可得到 l 和 T_c 的值分别为 1.72 和 516 K, 则从(4)式可以估算出退火前样品中总的陷阱密度 N_0 为 $5.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 另外, 假定 $j = j_\Omega$ 时的电压就是图 1 曲线 a 中欧姆特性转变为 SCLC 特性的临界电压 V_t , 则根据 $V_t(10 \text{ V})$ 和 N_0 就可以估算出退火前样品中热平衡载流子浓度约为 $3.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

图 2 是 Ag 与金刚石薄膜接触的 I - V 特性曲线. 图 2 与图 1 极为相似, 可以对图 2 作出与图 1 相似的解释. 从图 2 及相应的关系式可以得到 Ag 与金刚石接触时, 相应的参数 l , T_c , V_t 和 N_0 分别为 1.24, 372 K, 6.5 V 和 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

图 3 是 Al 与金刚石薄膜接触的 I - V 特性曲线. 从图 3 可以看出, 样品退火前后均显

示出肖特基特性. 对刚合成的样品其反向电流较大, 整流比接近于 1, 是不太好的整流接触; 在 N_2 气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min 后, 反向漏电流大大减小, 且整流比提高 2 个数量级, 表现出良好的整流特性. 这与退火引起金刚石的结构弛豫和表面重构有关.

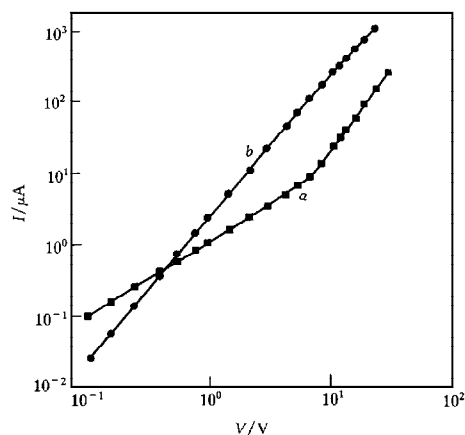


图 2 Ag 与金刚石薄膜接触的 $I-V$ 曲线 —■—退火前, —●—退火后

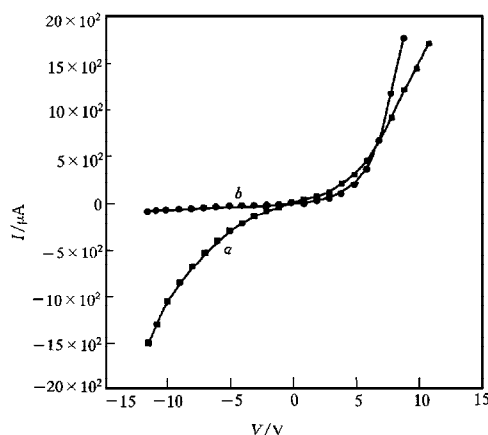


图 3 Al 与金刚石薄膜接触的 $I-V$ 曲线 —■—退火前, —●—退火后

由于我们制备的金刚石薄膜样品含有少量受主型杂质, 因此它具有弱 p 型半导体特征. Cu, Ag, Al 三种金属的功函数分别为 4.65, 4.26 和 4.28 eV. 按金属与 p 型半导体的接触规律, 金属的功函数越大越容易形成欧姆接触, 应该 Al 比 Ag 更容易形成欧姆接触, 而我们的实验结果却是: 在小电压范围内 Ag 与金刚石薄膜形成欧姆接触, Al 与金刚石薄膜则形成了肖特基接触. 我们知道, 同一种半导体与不同金属的接触特性, 不仅取决于金属的功函数, 还和金属的电负性有关. 考虑到 Cu, Ag, Al 三种金属的电负性分别为 1.9, 1.9 和 1.5, 电负性越大越容易与 p 型金刚石薄膜形成欧姆接触; Ag 比 Al 的功函数仅小 0.02 eV, 而电负性却比 Al 大 0.4. 因此我们就不难理解, 在小电压范围内 Cu, Ag 与金刚石薄膜形成欧姆接触, 而 Al 与金刚石薄膜却形成肖特基接触.

4 结 论

金属 Cu, Ag 与金刚石薄膜接触的电学特性类似, 对刚合成的样品, 在小电压范围内呈现出欧姆特性, 当外加电压较大时, 其 $I-V$ 曲线呈现出有指数分布的陷阱存在的 SCLC 特性; 退火后样品的 $I-V$ 曲线, 呈现出无陷阱存在时的 SCLC 特性. Al 与金刚石薄膜的接触特性则不同于 Cu, Ag, 退火前其 $I-V$ 曲线呈现出不太好的肖特基特性; 退火后表现出良好的肖特基特性.

[1] V. K. Bazhenov, I. M. Vikulin and A. G. Gontar, *Sov. Phys. Semicon.*, **19**(1985), 829.

[2] F. Zhang, E. Xie, B. Yang *et al.*, *Mater. Lett.*, **19**(1994), 115.

- [3] C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margrave *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1393.
- [4] W. Zhang, B. Hu, E. Xie *et al.*, *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 2350.
- [5] L. R. Martin, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(1992), 1419.
- [6] P. E. Viljoen, E. S. Lambers and P. H. Holloway, *J. Vac. Sci. Techn.*, **B12**(1994), 2997.
- [7] T. Tachibana and J. T. Glass, *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 5912.
- [8] H. Shiomi, H. Nakahata, T. Imai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), 758.
- [9] M. I. Landstrass and K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 975.
- [10] 张仿清、张文军、胡 博等, 半导体学报, **16**(1995), 783.
- [11] P. Mark and W. Helfrich, *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 205.
- [12] A. Rose, *Phys. Rev.*, **97**(1955), 1538.
- [13] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*(Wiley, New York, 1981), p. 15.

ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF METAL CONTACTS ON DIAMOND FILMS

CHEN GUANG-HUA^{a)b)} ZHANG XING-WANG^{b)} JI YA-YING^{b)} YAN HUI^{a)}

a)(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

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

(Received 9 October 1996)

ABSTRACT

The polycrystalline diamond films were synthesized by thermal filament chemical vapor deposition technique. The electrical characteristics of contacts between metal and diamond film and the effect of annealing have been investigated. Experimental results showed that the electrical characteristics of Cu contact on diamond film is similar to that of Ag, but different from that of Al. In addition, annealing has a great effect on the contact electrical characteristics.

PACC: 7360H; 7280; 7340N