

物理学与新型(功能)材料专题系列介绍 (I)

金刚石薄膜能成为新一代半导体材料吗?

章 熙 康

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

自从 80 年代金刚石薄膜的低压化学汽相沉积获得成功以来, 人们对用金刚石薄膜制作高温、高速和大功率器件产生了浓厚的兴趣, 因为金刚石的禁带宽, 载流子迁移率高, 同时具有优异的热学、光学和力学性质。本文对金刚石的电子学特征和金刚石器件的研制现状作了评述, 对发展金刚石器件的若干问题特别是金刚石薄膜的 n 型掺杂、金刚石膜的异质外延和降低缺陷浓度等作了分析和讨论。金刚石薄膜是一种潜在的新型半导体材料, 但要实现器件应用尚需作大量的材料研究。

金刚石具有独特的力学、热学、光学及电学性质, 地球上很难找到一种材料象金刚石那样集多种优异性能于一身。因此, 人们对它的关注是很自然的。自从 80 年代制备金刚石薄膜的技术得到发展之后, 科技界和产业界对于金刚石作为半导体材料应用于电子器件寄予很大的希望, 希望它能继 Si 和 GaAs 之后, 成为新一代半导体材料^[1]。

本文评述金刚石的电子学性质及金刚石器件的研制现状, 讨论金刚石作为半导体材料应用所必须解决的一些问题。

一、金刚石的电子学性质

早在公元前人们就发现了金刚石, 1704 年牛顿首先提出金刚石是碳的一种结晶形态的假设, 1797 年获得了实验证实。长期以来, 天然金刚石主要作为一种珍贵的饰物。1955 年, 美国 GE 公司用高温高压方法成功地合成了金刚石, 这为金刚石研究创造了有利的条件。

金刚石的晶体结构和硅相似, 其晶胞由两个面心立方晶胞套构而成。它和硅一样, 有作为半导体应用的可能性。虽然大多数天然金刚石为绝缘体, 但 IIb 型金刚石却是 p 型半导体。目前已能用人工合成的方法制备掺硼的 P 型金

刚石。

与半导体器件有关的金刚石特性列于表 1。作为比较, 表 1 中还列出了 Si 和 GaAs 这两种半导体材料的特性。从表 1 可以看出, 金刚石是一种宽带隙 (5.45eV) 半导体材料, 是一种高温半导体。金刚石的空穴迁移率比 Si 和 GaAs 高得多。表 1 中 Johnson 指数是衡量大功率器件应用的指标, 而 Keyes 指数是用以衡量高速开关性能的指标。可以看出, 金刚石的这两项指标均明显地高于 Si 和 GaAs。加上金刚石具有低的介电常数、极高的导热系数, 以及从红外到紫外波段的光透过性及优异的力学性质, 使它在高温、微波、大功率及高速电子器件应用方面有巨大的潜在优势。

二、金刚石器件的研制

用天然的或高压合成的金刚石颗粒制作半导体器件的研究工作开展得很早, 其中主要有以下几种。

1. 整流二极管^[2]

在 P 型金刚石上注入 Li 离子, 形成一个 p-n 结, 具有整流的效果。但是, 由于禁带宽度大, p-n 结中的接触势差大, 使得在金刚石二极管上的直流压降达 6—10V, 其中大部分是由

表1 金刚石的特性

性 质	Si	GaAs	天然金刚石
带隙 (eV)	1.10	1.43	5.45
电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^8	1×10^8	1×10^{14}
空穴迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	600	400	1600
电子迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	1500	8500	1900
击穿电场 (V/cm)	3×10^5	3.5×10^5	1×10^7
载流子寿命 (s)	2.5×10^{-2}	10^{-4}	1×10^{-10}
电子速度 (max) (cm/s)	1×10^7	2.5×10^7	2.7×10^7
功函数 (eV)	4.8	4.7	4.8
介电常数	11.0	12.5	5.5
硬度 (kg/mm^2)	1000	600	10000
导热系数(25°C)($\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$)	1.45	0.46	20
晶格常数 (nm)	0.543	0.565	0.357
折射率	3.5	3.4	2.41
膨胀系数 (K^{-1})	2.6×10^{-6}	5.9×10^{-6}	0.8×10^{-6}
Johnson 指数	5.0×10^{11}	1.3×10^{12}	1.4×10^{14}
Keyes 指数	1.4×10^8	6.3×10^2	4.3×10^1

于金刚石的体电阻很高而引起的。此外，有人曾用多种金属制作过 Schottky 二极管，发现接触势垒几乎和金属的功函数无关，为 1.5—1.7eV，这比在 Si 和 Ge 上的势垒高二倍。发现在天然金刚石上制作的 Schottky 二极管在 500°C 以下具有良好的整流特性^[3]。

2. 光探测器^[4]

金刚石在 0.2—1.2 μm 波长范围内有很高的光电导，特别是在 0.2—0.4 μm 波段，一般材料的光电导很小。金刚石的暗电阻高，故暗电流可以忽略，且可外加很高的工作电压，以提高光电倍增系数。此外，金刚石的迁移率和载流子饱和速度高，介电击穿强度大以及导热系数高，这些都是制作光探测器的有利因素。目前已制成紫外波段用的光电子开关器件。

3. 发光管^[5]

在天然金刚石片的一面注 B，另一面注 Li，形成 p-i-n 结构，可以作成发光管，发光峰位于 450nm 处，输出的量子效率达到 4%。这种发光管的缺点之一是工作电压较高，因为大部分电压降发生在高阻 i 层上。

4. 晶体管^[6]

1982 年，已在天然金刚石上制作成功双极型晶体管，其发射极与集电极作在同一面上，而基区宽度较大，电流增益仅为 0.1。这种双极

型晶体管的最大缺点是发射极的电压降太大。金刚石三极管在 500°C 以下不能达到载流子浓度与温度无关的饱和区，这是一个不利因素。而在 500°C 以上，金刚石的空穴迁移率并不高。

5. 核辐射探测器^[7]

金刚石核辐射探测器的特点是，对于 847keV 的电子束的能量分辨率可达 2.7keV，比硅探测器要高得多。此外，金刚石核辐射探测器的能量分辨率与工作电压及温度无关，而且当剂量低于 $10^{14}/\text{cm}^2$ 时，分辨率仍保持稳定。

6. 热敏传感器^[8]

用高压合成的金刚石制作的温度计的工作温度为 2—1000K，灵敏度高，而且非常稳定。因为金刚石的导热系数高，热容量小，因而响应快。已经制作的用来测量固体表面和液体温度的金刚石温度计的热惯性分别小于 1s 和 2.5s，温标重现性优于 0.2%。

金刚石在常温常压下是碳的一种亚稳态，因而长期未能实现金刚石的低压生长。80 年代以来，已经发展了许多在某种激发源的辅助下低压汽相淀积金刚石的方法，并已能制备金刚石薄膜，这就大大开拓了它在电子器件上的应用范围。对于用金刚石薄膜来制备器件，也

作了许多尝试。例如，用在硅衬底上生长的金刚石薄膜，通过 Au 或 Al 的 Schottky 接触，成功地制作了整流二极管，在高温下具有良好的整流特性。在 n 型硅片上生长一层 P 型金刚石膜，形成一个 p-n 结，也具有整流特性。在金刚石晶体的同质外延膜上还制作成场效应晶体管 (FET)，栅极用 Al 作 Schottky 接触，源、漏电极则用 Ti。这种 FET 的主要局限性是电流太小，这可能和金刚石膜的电阻率高有关。用金刚石薄膜制作的热敏传感器的灵敏度比铂电阻温度计高，使用温度也高一些。此外，在用金刚石膜制作发光管方面也作过一些探索。

三、金刚石用作半导体材料的若干问题

由以上的叙述可知，金刚石作为一种宽禁带半导体，在许多应用方面具有明显的优势。但是，金刚石半导体器件的发展却面临着一些问题。这些问题来自两个方面，一方面是由金刚石所固有的特性所引起，另一方面是当前的制膜技术水平尚未能克服的困难所引起。兹分述如下。

1. 金刚石作为宽禁带半导体，其主要应用目标应是高温器件。虽然金刚石的室温空穴迁移率比 Si 和 GaAs 都高，但随温度上升而按 $T^{-2.8}$ 规律急剧下降(图 1)。在 800K，质量最高的天然金刚石的空穴迁移率也只有 $125\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，而电子迁移率只有室温的 20% 左右，电子饱和速度也下降至 10^7cm/s 。此外，导热系数也随温度升高而急剧下降。而在 800K 以下，掺 B 金刚石的载流子浓度不能达到饱和。可见在一定的温度以上，金刚石作为高温半导体材料的优势已不复存在。

2. 金刚石的禁带宽度大，这既是一种机遇，也是一个挑战。说它是机遇，是因为我们可以人为地在宽禁带内安排不同能级的缺陷中心，以满足功能不同的器件工作的需要。说它是挑战，是因为在这样宽的禁带内要“打扫干净”而只留下所需能级的缺陷中心是一项困难的任

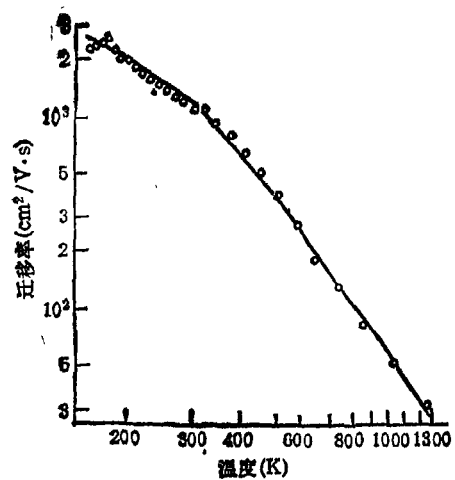


图 1 IIb 型天然金刚石的空穴迁移率和温度的关系^[2]

3 金刚石的掺杂。对半导体材料实行掺杂是制作大多数器件的基本要求。目前用掺 B 的方法对金刚石进行 P 型掺杂已可实现，但在 n 型掺杂方面却困难重重。由于碳的原子半径小，用在硅材料工艺中的掺 As 或 P 等方法无法实现替代式掺杂使掺杂原子成为施主。而在掺 N 时，N 原子很容易和别的缺陷结合而形成中性的缺陷复合体，氮原子自身也会结合在一起，甚至形成宏观的片状氮夹杂。最常见的有 A 中心和 B 中心。A 中心包含一对最近邻的替代式氮原子，B 中心则包含四个氮原子和一个空位。孤立的替代式氮施主的能级位于导带下 2eV，而 A 中心则可能深达导带以下 4eV，如此深的施主能级对器件工作是不利的。

对金刚石的离子注入掺杂也已作过大量的工作，注 Li^+ 的晶体在 1450°C 退火后出现 n 型亚表面层，施主能级位于导带下 0.17eV。可是，用离子注入方法对金刚石膜的 P 型和 n 型掺杂至今未获成功，主要原因是在高能粒子轰击下金刚石膜的结构可能发生了变化。

4. 金刚石各晶面的表面能相差很大，因而在结晶过程中产生许多缺陷，特别是在 (111) 面上往往出现大量的孪晶和层错。这些缺陷的存在势必大大提高禁带内的态密度，使载流子的输运产生困难。

5. 金刚石的氧化物为气体，没有适合于器

件应用的固态本征氧化物,这给一些器件如 MOS 器件的设计和制作带来困难,在光刻掩膜等工艺上也有诸多不便。

除了以上与金刚石本身的特性有关的问题以外,目前金刚石薄膜的质量还远远不能满足半导体器件的要求,在制膜技术方面还需解决一些难题。

1. 金刚石的异质外延。目前除了在金刚石单晶衬底上能够外延生长单晶金刚石膜(尽管缺陷还比较多)以外,在异质衬底上生长的均为多晶金刚石膜。多晶金刚石膜的晶粒取向是随机的,在晶界上不仅包含许多结构性缺陷,而且还含有一定数量的石墨、非晶态碳等非金刚石结构成分。显然,这样的薄膜用作半导体材料是不适宜的。因此,发展金刚石膜的异质外延技术并进一步降低外延膜中的缺陷乃是实现金刚石膜半导体应用的当务之急。为此,一些国家的科学家已奋斗了若干年,进展还是有的。例如,在立方氮化硼(cBN)单晶上生长的金刚石膜有明显的择优取向,沿着这个方向可望取得新的进展。当然,cBN单晶的制备及其切、磨、抛工艺都需作相应的研究。用cBN膜作过渡层也是一种可取的方法,但生长单晶cBN膜的技术仍待探研。

2. 金刚石薄膜的掺杂。在汽相掺杂方面,P型膜的掺B工艺可望进一步完善。但是,n型掺杂方面目前尚无眉目。虽然进行过掺P,N的试验,但掺杂后膜的电阻率仍然高得不适合于器件应用。显然,一种无n型的半导体材料的应用范围是有限的。

金刚石薄膜的离子注入目前基本上是完全空白,困难在于金刚石膜在高速离子的作用下结构可能发生变化,或许已不再是金刚石了,至少在表面层或缺陷密度高的区域可能发生这种变化。对此人们还需作细致的研究。

3. 发展金刚石器件的单项工艺。电路的制作包括许多单项工艺,它们对材料都有一些特殊的要求。目前对于金刚石膜的接触、绝缘层、扩散、注入、刻蚀、封装等工艺的研究大体上尚属起步阶段。同时,各项工艺之间还有一个相

容性的问题。例如,目前金刚石膜的生长温度仍然太高(900℃以上),生长速率太低($<1\mu\text{m}/\text{h}$)。又如,注入损伤的退火温度很高(1500—1700K)这些都是电子器件制作上所难以接受的。此外,如果用金刚石膜制作500℃以上工作的高温器件,则在布线、封装等方面都会出现一些新问题。

金刚石能否成为继Si和GaAs之后新一代半导体材料,对这个问题目前有一些不同的看法^[4],要作出结论为时尚早,还需要作大量的研究工作。回顾Si和GaAs的发展史,可知要发展一种新材料并非一蹴而就。从金刚石的一些基本特性来看,是值得重视、值得研究的。对此,我们认为思路还应更开阔一些。

例如,目前已知的金刚石的特性或某些金刚石器件的功能都与天然的或高温高压条件下合成的金刚石颗粒有关。但是,这些金刚石颗粒远非完整晶体,因为天然金刚石的质量是由“上帝”决定的,其生长条件未受人为的有意识的控制,而高压合成则是在非常恶劣的条件下进行的。在这两种情况下,都不可避免地引进一些杂质。随着金刚石低压合成技术的发展,金刚石膜的质量有可能优于天然金刚石。1990年7月,美国科学家曾报道已合成¹²C同位素纯的金刚石,其导热性能比最好的天然金刚石高50%,抗激光辐照损伤的能力比天然金刚石高十倍。可见,我们在展望金刚石的半导体应用前景时,不能只把目光停留在天然金刚石这一基点上。

又如,根据金刚石的特性,今后在发展金刚石器件时,从器件设计到工艺流程的安排都必须考虑到金刚石的“个性”,未必照搬在Si和GaAs器件上已经成熟的一套,可能要探索新的路子。金刚石没有可用于器件制备的本征氧化膜,有关器件可能在高温下工作以及工作电压较高等特点都应在器件设计和工艺设计时予以充分的考虑。

总之,金刚石作为新的半导体材料的潜在优势是存在的,而要发展实用的金刚石器件,任务也是艰巨的。

- [1] M. Simpson, *New Scientist*, **117** (1988), 50.
 [2] V. S. Vavilov et al., *Phys. Tech. Semicond.*, (in Russian), **13** (1979), 1083.
 [3] M. W. Geis et al., *IEEE Electr. Dev. Lett.*, **8** (1987), 341.
 [4] P. T. Ho et al., *Opt. Commun.*, **46** (1983), 202.
 [5] M. I. Guseva et al., *Phys. Tech. Semicond.*, (in Russian), **10** (1976), 505.
 [6] J. F. Prins, *Appl. Phys. Lett.*, **41** (1982), 450.
 [7] R. J. Keddy et al., *Phys. Med. Biol.*, **32** (1987) 751.
 [8] L. F. Verschaguin et al., *Phys. Tech. Semicond.*, (in Russian), **8** (1974), 2427.
 [9] A. T. Collins, *Semicond. Sci. Tech.*, **4** (1989), 605.
 [10] Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Eds. J. T. Glass et al., *Mater. Res. Soc.*, (1990).

Diamond Film—a New Generation Semiconductor?

Zhang Xikang

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

Abstract

The success in preparation of diamond film by chemical vapor deposition has stimulated its use in electronic devices such as high-temperature, high-speed and high-power devices due to its wide bandgap, exceptional thermal conductivity and carrier mobility. In this paper the electronic properties of diamond and the research into the fabrication of diamond devices are reviewed. Some problems in the development of such devices especially n-type doping and heteroepitaxial growth are discussed. It is believed that diamond film is a potential semiconducting material but considerable research effort is still required.

中国科学院 1991 年青年学者物理学讨论会在京举行

中国科学院 1991 年青年学者物理学讨论会于 8 月 19—24 日在北京举行。讨论会受到有关方面和海内外中国青年学者的热情关注与支持。30 多名在美国、英国、日本、法国等九个国家学习或工作的中国青年学者和 20 多名来自国内 18 个研究所和高等院校的青年学者以及黄昆、彭恒武、李荫远、洪朝生和郝柏林等著名科学家济济一堂,进行了六天的学术活动。

讨论会共收到学术论文 71 篇,有 58 位青年学者在会上作了交流。内容涉及凝聚态物理,原子、分子物理和光学物理等研究领域,反映了与会青年学者近几年来在实验和理论工作方面的最新成果及其国际前沿发展动态,具有很高的学术水平。会上国家超导攻关专家组首席代表甘子钊教授和美国布朗大学肖钢教授分别作了题为《中国超导研究的进展》和《低维系统中的磁性》的邀请报告。

这次讨论会旨在加强国内外中国青年学者的联系,增进学术交流。同时,也使多年在海外的中国青年物理

学者利用回国参加讨论会的机会,实地了解中国科学院的研究工作情况和取得的成就。对此,中国科学院领导极为重视,周光召院长为讨论会题词:“不负众望,迎头赶上”。周光召院长、王佛松副院长、张云岗副秘书长及院有关部门领导多次出席讨论会与青年学者交谈。在开幕式上周院长作了重要讲话,他说:“科学无国界,但科学家有祖国”。他希望在国外学习和工作的学者多为祖国科技发展作贡献。

讨论会除进行学术交流外,还介绍了中国科学院的发展战略和人才培养及有关物理学领域的发展规划,组织参观有关研究所和高等院校,并开展专题讨论及与科学家座谈等活动。

讨论会充满浓厚的学术气氛,与会青年学者激发出强烈的爱国热情,一致要求今后定期召开这种学术讨论会。

(袁振洪)