Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 3, с. 235 – 239 © 2025 г. 10 февраля

Особенности проводимости номинально нелегированного монокристаллического CVD алмаза

М. С. Каган[+1)], *С. К. Папроцкий*[+1)], *Н. А. Хвальковский*[+], *И. В. Алтухов*[+], *Н. Б. Родионов*[*], *А. П. Большаков*[×], *В. Г. Ральченко*[×], *Р. А. Хмельницкий*[*○]

[+]*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

[*]*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований "ТРИНИТИ", 142191 Троицк, Москва, Россия*

[×]*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[○]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119333 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12 июля 2024 г.
После переработки 11 декабря 2024 г.
Принята к публикации 12 декабря 2024 г.

Исследована проводимость пленок номинально нелегированного монокристаллического алмаза, эпитаксиально выращенного методом газофазного химического осаждения (CVD) на сильно легированной бором алмазной p^+-подложке. Проводимость пленок определяется акцепторной примесью бора. Температурная зависимость проводимости в интервале температур 300–500 К подчиняется активационному закону, однако энергия активации значительно превышает энергию ионизации акцепторов бора $\varepsilon_i = 0.37$ эВ. Обнаружено, что акцепторы сильно компенсированы. Это приводит к возникновению случайного потенциала большой амплитуды $\gamma \approx 0.2$ эВ, из-за чего энергия активации сильно возрастает до величины $\sim\varepsilon_i + \gamma$. Причина возникновения большого случайного потенциала связывается с самокомпенсацией примесей бора атомами азота в процессе CVD роста алмазных пленок на сильно легированной подложке.

DOI: 10.31857/S0370274X25020116, EDN: KJVDCB

Алмаз считается перспективным для применений широкозонным полупроводниковым материалом [1]. К его достоинствам относятся высокая подвижность носителей заряда, высокое поле электрического пробоя, рекордная теплопроводность, радиационная и термическая стойкость. Основной примесью в алмазе, создающей заметную проводимость p-типа, является бор – акцептор с энергией ионизации ~ 370 мэВ, которая значительно превышает соответствующие энергии ионизации бора в классических полупроводниках Ge и Si (~ 10 и ~ 45 мэВ), где бор является мелкой (водородоподобной) примесью. Поэтому даже при комнатной температуре его проводимость мала, что сильно затрудняет практическое использование алмаза. Чтобы увеличить проводимость, нужно либо повышать температуру, либо увеличивать степень легирования, либо прикладывать достаточно сильное электрическое поле, ионизующее примесь бора. Исследования проводимости алмаза интересны не только для приложений, но и для изучения отличия механизмов проводимости от аналогичных процессов в Ge и Si. В настоящей работе исследовалась проводимость пленок монокристаллического алмаза в интервале температур 300–800 К.

[1)]e-mail: kagan@cplire.ru; s.paprotskiy@gmail.com

Изучались номинально нелегированные эпитаксиальные алмазные пленки толщиной 10 мкм, выращенные методом газофазного химического осаждения (CVD) на подложках с кристаллографической ориентацией (100), сильно легированных бором ($\sim 2 \times 10^{19}$ см$^{-3}$). Подложки вырезаны из синтетических монокристаллов алмаза (p^+-тип), синтезированных методом высокого давления/высокой температуры (HPHT) [2]. CVD синтез монокристаллических алмазных пленок проводили в плазме смеси метана и водорода, созданной излучением магнетрона с частотой 2.45 ГГц. Сильно легированная алмазная подложка служит также электрическим контактом к тонкой нелегированной пленке.

На начальной стадии CVD синтеза легированная бором подложка испытывает травление в плазме водорода. В результате, некоторое количество атомов бора из подложки оказывается в газовой ростовой среде и на стенках реактора, что в последующем приводит к их встраиванию в растущий эпитаксиальный материал. Другой примесью в эпитаксиальном материале является азот, который попадает в него, как примесь в ростовых газах, и из остаточных газов атмосферы реактора. Азот как примесь замещения в алмазе создает глубокий донорный уровень с энергией ионизации 1.7 эВ. Исследованные образцы обладали проводимостью p-типа. Это следует из вольтамперных характеристик (ВАХ) в разных полярностях напряжения, измеренных для тех же пленок, но с контактами Шоттки, изготовленных из платины [2]. Запорное направление – когда к p^+ подложке приложено отрицательное напряжение, что однозначно доказывает p-тип проводимости.

Контакты толщиной ~ 35 нм наносились с обеих сторон пластин методом магнетронного напыления. В качестве материала для омических контактов использовался сплав Ni–W. Площадь контактов составляла 1–3 мм^2. Схема использованных структур показана в разрезе на вставке к рис. 1. Для измерения ВАХ использовалось либо постоянное напряжение (в слабых полях), либо прямоугольные импульсы напряжения с длительностью 0.5–100 мкс и частотой повторения 1–100 Гц (во избежание джоулева нагрева при больших токах). Температурные зависимости проводимости алмазных пленок измерялись при нагревании в муфельной печи. Температура измерялась с помощью термопары хромель–алюмель.

Достоверность импульсных измерений (использованных при полях больше 10^3 В/см) проверялась с помощью изменения длительности импульсов и частоты их повторения.

На рисунке 1 приведена ВАХ алмазной пленки при комнатной температуре. На вставке схематически показан профиль структуры.

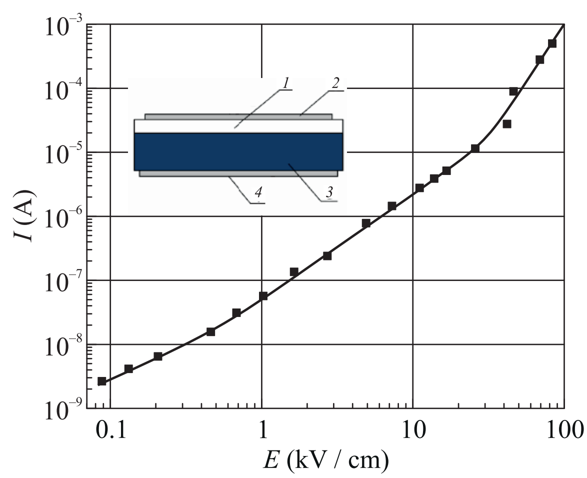

Рис. 1. (Цветной онлайн) ВАХ номинально нелегированной пленки CVD алмаза. $T = 300$ К. Образец А2. На вставке – схема структуры в разрезе. *1* – эпитаксиальная пленка алмаза толщиной 10 мкм, *2*, *4* – металлические контакты, 35 нм; *3* – подложка алмаза, сильно легированного бором, 300 мкм

При полях до ~ 0.5 кВ/см ВАХ линейна и симметрична в обеих полярностях, что демонстрирует омичность контактов. При дальнейшем увеличении напряжения наблюдается сильный рост тока, вызванный ионизацией бора электрическим полем. Ранее мы показали [3, 4], что ионизация примеси бора в наших образцах вызвана увеличением термоэлектронной эмиссии за счет эффекта Френкеля–Пула [5] – понижения потенциала примеси в электрическом поле.

На рисунке 2 приведены температурные зависимости для алмаза с бором в слабом поле 100 В/см: удельной проводимости σ, концентрации свободных дырок p, участвующих в проводимости, и полной концентрации дырок $p_{\rm tot}$, возбужденных в зону за счет термической ионизации. Концентрация проводящих дырок определялась по измеренной проводимости как $p = \sigma/e\mu$, где мы использовали известную из литературы [6–9] зависимость для слаболегированного материала $\mu(T) \propto T^{-2.8}$. При температурах от комнатной до ~ 500 К эти зависимости подчиняются активационному закону $\exp(-\Delta\varepsilon/kT)$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $\Delta\varepsilon$ – энергия активации). При высоких температурах зависимость $\sigma(1/T)$ выходит на насыщение из-за опустошения примесных центров за счет термической ионизации. Энергия активации концентрации проводящих дырок p в разных образцах несколько отличалась в пределах 0.55–0.59 эВ, т.е. средняя величина $\Delta\varepsilon \approx 0.57 \pm 0.02$ эВ и значительно превышала энергию ионизации бора $\varepsilon_i = 0.37$ эВ. Объяснение кривой $p_{\rm tot}(1/T)$ дано в тексте ниже.

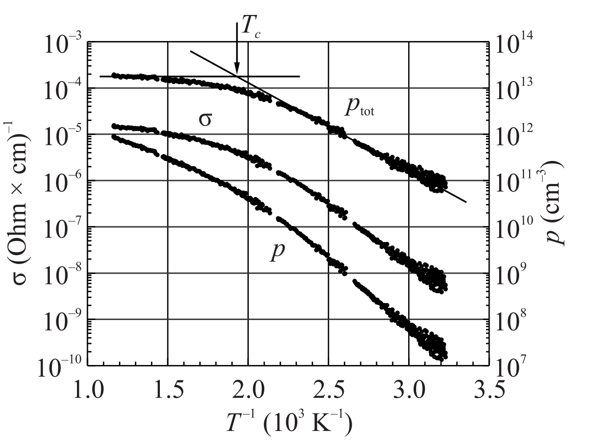

Рис. 2. Зависимости проводимости, концентрации свободных дырок p и полной концентрации термически возбужденных дырок в зоне $p_{\rm tot}$ от обратной температуры. Образец А2

Проведем некоторые оценки. Концентрацию свободных дырок можно оценить по величине проводимости в слабых полях. При комнатной температуре, считая подвижность $\mu = 2000\,\text{см}^2/\text{В с}$ [6, 7], имеем $p = \sigma/e\mu \approx 10^7\,\text{см}^{-3}$. Такая малая концентрация может быть только при большой степени компенсации, которую можно оценить по соотношению

$$p = \frac{g_1}{g_0}\frac{N_A - N_D}{N_A} N_v \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right), \tag{1}$$

где эффективная плотность состояний $N_v = 2.51 \times \times 10^{19}\ (m^*/m_0)^{3/2}(T/300)^{3/2}\,\text{см}^{-3} \approx 1.5 \times 10^{19}\,\text{см}^{-3}$, эффективная масса плотности состояний $m^* \approx 0.7 m_0$ (m_0 – масса свободного электрона), $T = 300\,\text{K}$, фактор вырождения $g_1/g_0 = 6$ (при учете всех трех валентных зон), N_D и N_A – концентрации доноров и акцепторов, соответственно. Для образца, данные для которого приведены на рис. 2, получаем

$$\frac{N_A - N_D}{N_A} \approx 6 \times 10^{-4}, \tag{2}$$

т.е. примеси сильно компенсированы, $N_A - N_D \ll \ll N_D$.

Практически полная компенсация примесей согласно [10, 11] должна приводить к возникновению кулоновского случайного потенциала большой амплитуды γ, который заглубляет энергию Ферми и вызывает увеличение активационного наклона зависимости $p(1/T)$ до значения $\Delta\varepsilon \sim \varepsilon_i + \gamma$. Из экспериментальной энергии активации для разных образцов получаем $\gamma \approx 200 \pm 20$ мэВ. Поскольку $\gamma \gg kT$, дырки, термически возбужденные с акцепторов, скапливаются, в основном, в понижениях случайного потенциала ниже порога протекания [10, 11], и в проводимости участвует только малая доля полной концентрации термически возбужденных носителей заряда с энергией больше энергии этого порога (в “хвосте” больцмановской функции распределения). Чтобы найти концентрацию примесей, надо определить полную концентрацию свободных дырок, возбужденных теплом с примесей. Так как кулоновский случайный потенциал одинаково искажает пространственный профиль края зоны и уровня примесей, то термическая энергия ионизации пространственно однородна (при условии плавности случайного потенциала), и полная (средняя) концентрация термически возбужденных дырок есть

$$p_{\text{tot}} = p \exp\left(\frac{\gamma}{kT}\right), \tag{3}$$

где p дается выражением (1). Зависимость $\log p_{\text{tot}}$ от $1/T$ приведена на рис. 2. Разностную концентрацию $N_A - N_D$ оценим по насыщению p_{tot} в области истощения примесей при высоких T, откуда имеем $p \approx N_A - N_D \sim 2 \times 10^{13}\,\text{см}^{-3}$ и, соответственно, $N_A \approx N_D \approx 4 \times 10^{16}\,\text{см}^{-3}$. Приведенные значения концентраций характерны для CVD алмаза [12]. Еще одну оценку можно сделать по температуре T_c пересечения активационного наклона со значением насыщенного значения концентрации (см. асимптотические прямые на рис. 2). При этой температуре $N_A - N_D = p(T_c)$ и мы получаем $N_A \approx 5 \times 10^{16}\,\text{см}^{-3}$, что неплохо совпадает с предыдущей оценкой.

Можно провести обратную оценку – найти амплитуду случайного потенциала, возникающего из-за хаотического распределения примесей, по оцененным из эксперимента величинам их концентраций и компенсации. Для этого воспользуемся выражением [10, 11]

$$\gamma \sim \frac{e^2}{\kappa}\left(\frac{4\pi}{3}\frac{N_t}{1-K}\right)^{1/3}, \tag{4}$$

где $\kappa = 5.7$ – диэлектрическая постоянная алмаза, $K = N_D/N_A$ – степень компенсации, $N_t = N_D + N_A = = 2N_D$ – полная концентрация заряженных примесей. Отсюда получим $\gamma \approx 250$ мэВ, что близко к значению, найденному из эксперимента.

Дополнительное подтверждение практически полной компенсации акцепторной примеси бора глубокими донорами азота следует из данных масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС). На рисунке 3 показаны профили выходов вторичных ионов из одного из образцов, также синтезированного методом CVD без специального легирования. Азот представлен в ионной компоненте распыляемого материала в моноатомной форме N^+ и в виде молекулярных ионов: NO^+, BN^+, C_2N^+, BN^+. Бор обнаружен в образце только в форме нитрида BN.

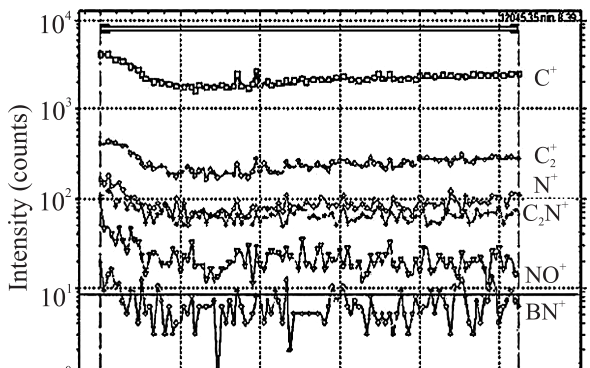

Рис. 3. ВИМС-профиль травления образца на глубину 11 мкм по соединениям углерода, азота, бора. Источник травления – ионы O_2^+

Следует подчеркнуть, что относительные уровни сигнала в ВИМС не соответствуют относительным концентрациям примесей, потому что коэффициенты ионизации разных атомов и молекул могут различаться на многие порядки величин. Тем не менее тот факт, что бор наблюдается в ионной компоненте распыляемого алмаза только в форме нитрида BN^+, несмотря на энергичное воздействие ионов первичного пучка, свидетельствует о преимущественном вхождении атомов бора и азота в кристаллическую решетку алмаза в виде пар.

Отметим, что проведенные выше оценки концентраций и компенсации безусловно довольно грубые по причинам, изложенным ниже. Мы использовали значения эффективной плотности состояний по классической формуле, полученной из корневой зависимости плотности состояний от энергии. Кроме того, при наличии случайного потенциала большой амплитуды ($\gamma \gg kT$) в проводимости участвуют носители заряда в узкой полосе энергий $\sim kT$ над порогом протекания, и соответственно, энергетические зависимости всех кинетических коэффициентов будут определяться значением этой пороговой энергии, что должно приводить к ослаблению их температурных зависимостей. Поэтому оценки, проведенные выше, надо рассматривать как порядковые. Однако они показывают, что степень компенсации примесей аномально велика, а большой случайный потенциал, возникающий по этой причине, приводит к наблюдаемым особенностям проводимости – значительному увеличению энергии активации и низкой концентрации свободных дырок, участвующих в проводимости.

Наблюдаемая аномально высокая степень компенсации в номинально нелегированных алмазных пленках может происходить из-за процессов самокомпенсации примесей при CVD росте. Примеси входят в растущий кристалл из газовой смеси СВЧ разряда, в которую атомы бора попадают за счет травления сильно легированной бором подложки, а донорная примесь – это азот из остаточного воздуха и из примеси в реакторных газах. Известно, что диффузия радикалов по ростовой поверхности является важнейшей стадией роста алмаза в CVD процессе [13, 14]. При этом вероятность встраивания атомарного азота в решетку крайне мала – 10^{-3}–10^{-4} [15], потому что адсорбированный из газовой фазы адатом на атомарно гладкой ростовой террасе связан с кристаллом наименьшим (вплоть до одной) количеством связей. Это слабая связь. Благодаря этому адатом может диффундировать по террасе, но с очень высокой вероятностью он десорбируется под воздействием атома водорода из плазмы газовой фазы. В условиях малой движущей силы кристаллизации (это необходимое условие роста совершенного кристалла) рост кристалла характеризуется небольшим превышением встраивания адатомов по сравнению с их десорбцией [16, 17]. Азот может стабилизироваться на поверхности только в виде пары с бором (B–N) в результате рекомбинации радикалов бора и азота. Фактически это нейтральная "квазимолекула" нитрида бора в алмазе. Такой комплекс уже неподвижен, он зарастает в процессе эпитаксии, что и приводит к самокомпенсации.

В заключение перечислим основные результаты работы, полученные для номинально нелегированных монокристаллических алмазных пленок, выращенных на сильно легированной алмазной подложке.

1. Обнаружено, что энергия активации температурной зависимости проводимости значительно превышает энергию ионизации акцепторов (бора), а концентрация свободных дырок крайне мала.

2. Обнаружена аномально высокая степень компенсации: концентрации акцепторов и доноров совпадают с точностью до третьего–четвертого знака, см. выражение (2). Это приводит к возникновению случайного кулоновского потенциала большой амплитуды. С помощью направленного легирования такую компенсацию получить практически невозможно, поэтому, естественно, следует вывод, что

3. существует самокомпенсация примесей в процессе CVD роста пленок. Предложен возможный механизм такой самокомпенсации.

4. Наблюдаемые аномалии проводимости (большая энергия активации и малая концентрация проводящих дырок) связываются с возникновением случайного потенциала большой амплитуды, что подтверждается проведенными оценками.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках госзадания. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

---

1. R. Kalish, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 6467 (2007).
2. Н. Б. Родионов, А. Ф. Паль, А. П. Большаков, В. Г. Ральченко, Р. А. Хмельницкий, В. А. Дравин, С. А. Малыхин, И. В. Алтухов, М. С. Каган, С. К. Папроцкий, Радиотехника и электроника **63**, 750 (2018).
3. И. В. Алтухов, М. С. Каган, С. К. Папроцкий, Н. А. Хвальковский, Н. Б. Родионов, А. П. Большаков, В. Г. Ральченко, Р. А. Хмельницкий, Радиотехника и электроника **65**, 1128 (2020).

4. I. V. Altukhov, M. S. Kagan, S. K. Paprotskiy, N. A. Khvalkovskiy, N. B. Rodionov, A. P. Bol'shakov, V. G. Ral'chenko, and R. A. Khmel'nitskiy, Low Temp. Phys. **47**, 83 (2021).
5. J. Frenkel, Phys. Rev. **54**, 647 (1938).
6. L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, and S. F. Kozlov, Phys. Rev. B **23**, 3050 (1981).
7. M. Gabrysch, S. Majdi, D. J. Twitchen, and J. Isberg, J. Appl. Phys. **109**, 063719 (2011).
8. J. Barjon, N. Habka, C. Mer, F. Jomard, J. Chevallier, and P. Bergonzo, Phys. Status Solidi RRL **3**, 202 (2009).
9. J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, Science **297**, 1670 (2002).
10. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, ЖЭТФ **60**, 867 (1971).
11. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, М. (1979), §27.
12. *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors*, ed. by S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, and M. Suzuki, Woodhead Publishing, Cambridge (2018), p. 33.
13. M. Frenklach and S. Skokov, J. Phys. Chem. B **101**, 3025 (1997).
14. P. W. May, N. L. Allan, M. N. R. Ashfold, J. C. Richley, and Yu. A. Mankelevich, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 364203 (2009).
15. M. N. R. Ashfold, J. P. Goss, B. L. Green, P. W. May, M. E. Newton, and C. V. Peaker, Chem. Rev. **12**, 5745 (2020).
16. Р. А. Хмельницкий, Н. Б. Родионов, А. Г. Трапезников, В. П. Ярцев, В. П. Родионов, А. Н. Кириченко, А. В. Красильников, УФН **195**, 3 (2024).
17. S. Kunuku, M. Ficek, A. Wieloszynska, M. Tamulewicz-Szwajkowska, K. Gajewski, M. Sawczak, A. Lewkowicz, J. Ryl, T. Gotszalk, and R. Bogdanowicz, Nanotechnology **33**, 125603 (2022).