

Расчет и моделирование электрофизических параметров алмазных пластин, легированных бором: сопоставление экспериментальных данных спектроскопии адмиттанса

А.С. Кузнецов¹, А.В. Соломникова¹, В.А. Лукашкин¹, В.И. Зубков¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Профессора Попова 5, Санкт-Петербург, Россия, 197376

Аннотация. В работе изучался набор многосекторных алмазных пластин с различными уровнями легирования бором, выращенных методом НРНТ. Адмиттансная спектроскопия использовалась для получения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик, а также спектров емкости и проводимости в широких температурном (20 - 470 К) и частотном (1 кГц - 2 МГц) диапазонах. Полученные экспериментальные данные использовались для расчета профилей концентрации свободных носителей заряда по глубине образцов и их распределению по пластине. Обработка и моделирование спектров позволили получить информацию об энергии активации, сечении захвата, скорости эмиссии носителей заряда с уровня бора и уширении уровня энергии примеси при различных концентрациях легирующей примеси. Мы обнаружили, что энергия активации уменьшалась с увеличением концентрации примеси, что подробно анализируется в статье и сравнивается с существующими литературными данными. Обнаружена связь между концентрацией свободных носителей заряда и цветом соответствующего сектора. Соотношение между термодинамическими условиями роста кристаллов (а именно, различными скоростями роста граней) и концентрацией легирующей примеси, включенной вдоль различных кристаллографических направлений, было оценено количественно.

1. Введение

В настоящее время в современной микроэлектронике появился особый интерес к аллотропной модификации углерода – алмазу ввиду его уникальных электрофизических и механических свойств [1,2]. Он обладает колоссальной механической твердостью (при твердости 80 – 100 ГПа алмаз стоит на вершине шкалы твердости Мосса), высокой теплопроводностью, высокими температурами плавления и Дебая (однако стоит отметить, что алмаз в обычной атмосфере и при нормальном давлении не успевает расплавиться и просто сгорает при 800 °С). Модуль Юнга алмаза в 4 раза выше, чем у кремния.

При комнатной температуре алмаз обладает удельным сопротивлением $\rho = 10^{12} \div 10^{14}$ Ом · см [3] и шириной запрещенной зоны $E_g = 5.45$ эВ, что с точки зрения электротехники и физики твердого тела определяет его как диэлектрик [4]. Однако вектор развития современной электроники направлен на использование всё новых, недоступных ранее материалов и соединений (в том числе широкозонных) в качестве основы приборов. При этом наблюдается постоянная тенденция к расширению границ того, что следует относить к полупроводникам, и некоторые понятия переходят из разряда научных новшеств в общепризнанные термины.

Например, сейчас обычным является термин «полупроводниковый алмаз». Наиболее эффективно свои полупроводниковые свойства алмаз проявляет в результате легирования. Основной примесью природного алмаза является азот, реже встречаются алмазы с бором и некоторыми другими включениями [5]. В настоящее время наиболее перспективной примесью в алмазе, подходящей для создания полупроводниковых приборов рассматривается бор с энергией ионизации 370 мэВ. С точки зрения физики твердого тела, примесь бора в алмазе является глубокой и, соответственно, в данном случае некорректно использовать теорию мелких водородоподобных примесей, также как и допущение о полной ионизации примеси. В целом, характеристика глубоких примесных уровней - достаточно сложная задача и есть не так много методов, подходящих для ее реализации. Спектроскопия адмиттанса рассматривается как наиболее эффективный среди них.

В данной работе методами адмиттансной спектроскопии изучались алмазные пластины с различными уровнями легирования бором, выращенные методом высоких давлений – высоких температур.

2. Исследуемые образцы

Исследовались монокристаллические алмазные пластины с размерами $3 \times 3 \times 0.3$ мм, содержащие примесь бора (Рис. 1,2). Исходные кристаллы алмаза выращивались методом высоких давлений – высоких температур (НРПТ - high pressure high temperature) в New Diamond Technology (г. Сестрорецк) и легировались бором в процессе роста. Далее алмазы резались на пластины и шлифовались с помощью шлифовальных алмазных дисков. У получаемых таким образом алмазных пластин наблюдается многосекторная структура, т.е. наличие разных кристаллографических направлений на одном образце. Т.к. примесь бора придает алмазу голубой оттенок, на разных участках насыщенность синего цвета отличается, причем, более темные участки соответствуют ростовому направлению $\langle 111 \rangle$, а более светлые - $\langle 100 \rangle$.

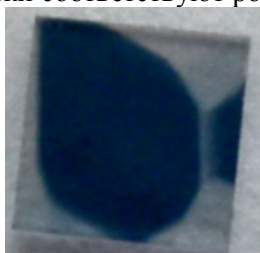


Рисунок 1. Снимок образца ПЛ4.



Рисунок 2. Снимок образца ПЛ6.

Для проведения электрических измерений на пластины были нанесены омический и выпрямляющие контакты методом магнетронного распыления. Т.к. образцы объемно-легированные, контакты наносились с двух сторон для получения вертикальных диодов Шоттки, Рис. 3. Одна из сторон пластины была полностью покрыта платиной при 300°C и выступала в качестве омического контакта. Нанесение платиновых выпрямляющих контактов на противоположную сторону пластины происходило через маску при 70°C . Диаметр полученных выпрямляющих контактов составлял 130 мкм, Рис.4.

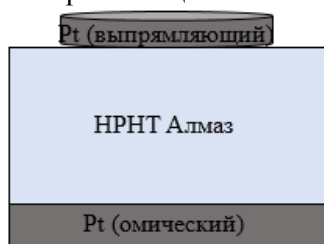


Рисунок 3. Структура вертикального диода Шоттки на алмазе.



Рисунок 4. Снимок образца ПЛ4 с массивом нанесенных контактов Шоттки.

3. Методы и оборудование

Образцы исследовались спектроскопией адмиттанса, которая является совокупным названием для нескольких экспериментальных методов исследования, объединяемых, в первую очередь, измерительным прибором - измерителем RLC (сопротивление-индуктивность-емкость). RLC измерители регистрируют отклик – адмиттанс или обратный ему импеданс – образца на любой частоте из набора возможных. Адмиттанс – это комплексная проводимость образца, которая векторно складывается из активной и реактивной составляющих [6]:

$$Y = \frac{1}{Z} = G + iB \quad (1)$$

$$G = \frac{1}{R}; B = \omega C, \quad (2)$$

где G – проводимость (активная часть адмиттанса), B – реактивная часть адмиттанса, R – сопротивление, ω – циклическая частота, C – ёмкость.

Изменяя температуру образца и прикладывая к нему, помимо переменного тестового сигнала, еще и постоянное смещение, можно получить набор зависимостей измеряемых параметров полупроводника от воздействующих факторов, которые определяют набор методов адмиттансной спектроскопии.

Для реализации измерений по описанной выше схеме использовался автоматизированный комплекс спектроскопии адмиттанса [7,8]. В его состав входят криогенная зондовая станция Janis CCR-10, контроллеры температуры LakeShore 336 и LakeShore 331, LCR-метра Agilent E4980A, вакуумный пост Pfeiffer D35614 Asslar. Программное обеспечение сбора и первичной обработки данных разработано с использованием среды программирования LabVIEW [9,10]. Оно представляет собой систему драйверов измерительных приборов и систему вложенных циклов для управления параметрами экспериментов и математической обработки полученных данных. Для проведения измерений камера зондовой станции вакуумировалась до $1 \cdot 10^{-6}$ мбар, что позволяло снизить температуру внутри до 20 К. Комплекс позволяет проводить измерения в широком температурном и частотном диапазоне; получаемые характеристики - температурные и частотные спектры емкости и проводимости, вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ). Каждый метод исследования и соответствующая базовая теория будут описаны подробнее в следующих параграфах.

4. Экспериментальные результаты

4.1. Вольт-фарадные характеристики

Перед снятием ВФХ при комнатной температуре измерялись вольт-амперные характеристики на различных контактных точках алмазных пластин. Анализ ВАХ показывает, что поведение прямой ветви для диодов на белой и синей области одинаковое, а вид обратной ветви сильно зависит от местоположения диода. Типичные ВАХ синей области показывали ток 10 мкА при 10 В обратного напряжения. В то же время для белой области вплоть до -20 В токи находятся за пределами разрешения LCR-измерителя Agilent ($5 \cdot 10^{-10}$ А).

Диапазон измерений вольт-фарадных характеристик выбирался из вида ВАХ для каждой области. Шаг по напряжению задавался равным 0.2 В. При изменении напряжения смещения с определённым шагом на диод подавался тестовый сигнал 30 мВ на фиксированных частотах 1000, 500, 200, 100, 50, 20 и 10 кГц. На Рис. 5 представлены вольт-фарадные характеристики, соответствующие максимальному и минимальному значению концентрации свободных носителей заряда. В приближении полного обеднения и полной ионизации примеси измеряемая емкость барьера Шоттки определяется формулой [6]:

$$C = \sqrt{\frac{q\varepsilon\varepsilon_0 N_a}{2(V - U_{bi})}} \quad (3)$$

где q – элементарный заряд, ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная, N_a – концентрация акцепторной примеси, V – приложенное напряжение, U_{bi} – встроенное напряжение. Но степень ионизации в алмазе далека от единицы как в любых

широкозонных полупроводниках, таких как SiC или GaN. Расчет, сделанный Вулом [11] при произвольной температуре, а, следовательно, неполной ионизации, показывает тождественное равенство полученного им выражения с формулой (3), ввиду чего такое определение емкости является корректным.

Как показали проведенные измерения, типичные емкости диодов на синей области пластин составляют порядка 3.5 - 5 пФ, для белой области – порядка 0.1 - 1 пФ, т.е. отличаются примерно в 5 раз.

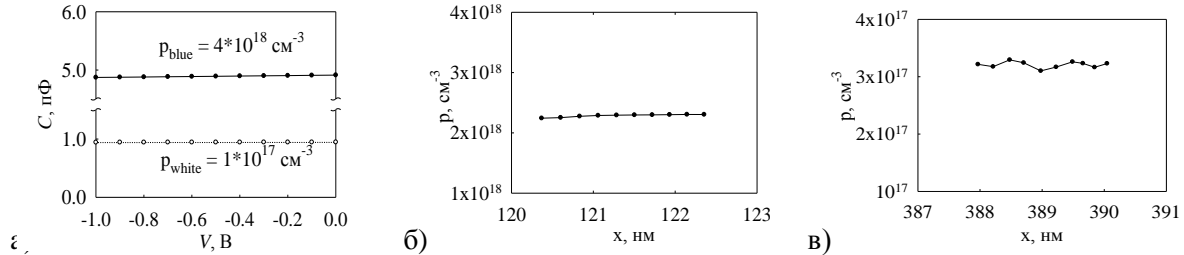


Рисунок 5. C-V характеристики при T = 300 K на 200 кГц для диодов на белой и синей области образца PL4 (а), и профили ОНЗ по глубине пластины на синей (б) и белой (в) областях соответственно.

4.2. Расчет концентрации основных носителей заряда

Так как полученные ВФХ имеют квазилинейный вид, их можно проинтегрировать по напряжению, что позволит получить выражение для расчета профиля концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) [6]:

$$N(w) = \frac{C^3}{q\epsilon\epsilon_0 S^2} \quad (4)$$

где S – площадь контакта. При этом толщина области объемного заряда w , соответствующая емкости при определенном напряжении определяется как:

$$w = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{C} \quad (5)$$

Все вычислительные процедуры были реализованы с помощью специально разработанной программы. Полученные после дифференцирования ВФХ профили концентрации основных носителей заряда представлены на Рис. 5 (б, в). В целом, на образцах наблюдается достаточно широкий диапазон концентраций – от $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (в белой области) до $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (в синей области). Такое распределение легирующей примеси связано непосредственно с условиями роста образца. Дело в том, что в процессе синтеза грани $\langle 111 \rangle$ растут медленнее, чем грани с ориентацией $\langle 100 \rangle$, как было отмечено в [12]. Соответственно, более медленный рост граней $\langle 111 \rangle$ способствует тому, что в этом направлении в кристалл успевает встроиться большее количество примеси. Измерения концентрации бора с помощью FTIR, о которых было изложено в [13] подтверждают данный факт.

4.3. Температурные спектры емкости и проводимости

В спектроскопии проводимости глубокая ловушка характеризуется скоростью эмиссии носителей заряда в соответствующую зону (в данном случае в валентную зону):

$$e_p = v_{th} \sigma_p N_V \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

где N_V - эффективная плотность состояний в валентной зоне, v_{th} - тепловая скорость дырок, σ_p - сечение захвата дырок, а во второй части равенства введен специальный множитель A , не зависящий от температуры.

Ловушка в объемном материале, обладающая своей скоростью эмиссии (6), дает вклад в увеличение концентрации свободных носителей заряда, создавая отклик в проводимости:

$$G(T) = \frac{e_p(T)\omega^2}{e_p^2(T) + \omega^2} \frac{N_T}{p} S \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 N_A^-}{2V}\right)^{1/2} \quad (7)$$

где N_T – концентрация ловушек, p – концентрация свободных носителей заряда, ω – частота тестового сигнала. В точке максимума спектра проводимости выполняется равенство:

$$e_p = \omega. \quad (8)$$

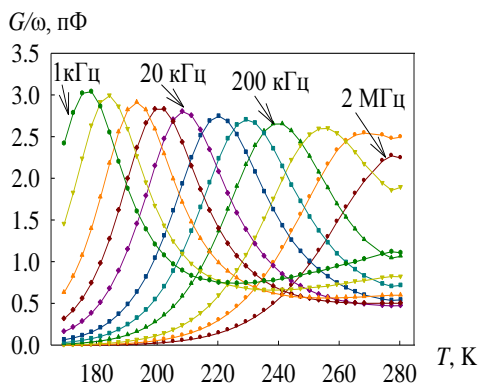


Рисунок 6. Температурный спектр для синей области образца ПЛ6.

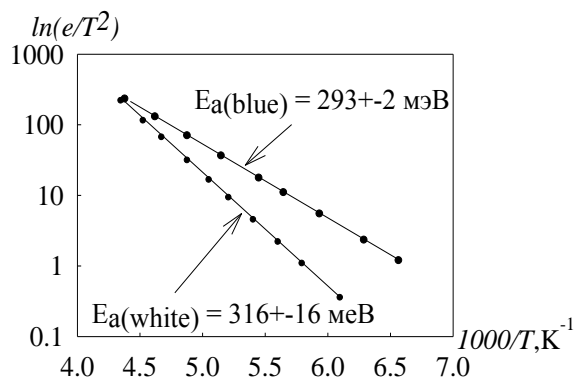


Рисунок 7. График Аррениуса для синей и белой области образца ПЛ6.

Данные проведенных экспериментов показывают, что для всех образцов спектры проводимости имели характерный вид: амплитуды пиков почти не зависят от частоты и расположены в диапазоне температур 150–300 К. Амплитуды пиков проводимости для диодов в синей области составляют 3–5 пФ, на белой - 0.1-1 пФ. На Рис. 6 показан типичный температурный спектр приведенной проводимости (G/ω) для диода на синей области образцов. Сдвиг кривых проводимости в область более высоких температур с увеличением частоты является отличительной чертой термоэлектронной эмиссии.

4.4. Расчет энергии активации и сечения захвата

Температурные максимумы спектров проводимости на разных частотах использовались для построения графиков Аррениуса (Рис. 7). Энергия активации рассчитывается согласно (6) как наклон линии, построенной в координатах $\ln(\frac{e_p}{T^2})$ от $1000/T$. Получены средние значения энергии активации и, соответствующие им сечения захвата для белых и синих областей: $E_{a(blue)} = 270 - 295$ мэВ, $\sigma_{blue} = (3 - 6) \cdot 10^{-14}$ см²; $E_{a(white)} = 310 - 325$ мэВ, $\sigma_{white} = (1 - 3) \cdot 10^{-12}$ см². Зарегистрированное уменьшение энергии активации с увеличением концентрации бора в алмазе хорошо согласуется с известной зависимостью, подробно изученной в работе [14].

Температурные спектры для исследуемых образцов были смоделированы с использованием измеренных энергии активации и сечения захвата. Моделирование показало, что расчетные температурные спектры хорошо совпадают с экспериментальными: уширение составило не более 5 мэВ.

5. Заключение

Данная работа посвящена изучению многосекторных пластин монокристаллического алмаза, выращенного методом HPHT и легированного бором в процессе роста. Были получены вольт-амперные, вольт-фарадные характеристики, а также температурные спектры проводимости и емкости в широком частотном (1 кГц – 2 МГц) диапазоне. Математическая обработка полученных экспериментальных данных позволила рассчитать концентрационные профили свободных носителей заряда по глубине пластин для белых и синих областей. Для синих областей концентрация свободных носителей заряда находится в диапазоне $(1 - 4) \cdot 10^{18}$ см⁻³, а для белых в диапазоне $(0.5 - 3) \cdot 10^{17}$ см⁻³. По температурным спектрам проводимости были построены графики Аррениуса, из которых определены энергии активации и сечения захвата примесного центра бора для сильно- и слабелегированной области: $E_{a(blue)} = 270 - 295$ мэВ, $\sigma_{blue} = (3 - 6) \cdot 10^{-14}$ см²; $E_{a(white)} = 310 - 325$ мэВ, $\sigma_{white} = (1 - 3) \cdot 10^{-12}$ см². Замечено

снижение энергии активации с увеличением уровня легирования. Моделирование температурных спектров показало хорошее соответствие между теорией и экспериментом.

6. Литература

- [1] Вавилов, В.С. Алмаз в твердотельной электронике // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 1. – С. 17-22.
- [2] Field, J.E. Properties of natural and synthetic diamond – London: Academic Press, 1992. – 710 p.
- [3] Васильев, Л.А. Алмазы, их свойства и применение / Л.А. Васильев, З.П. Белых - Москва: Недра, 1983. – 101 с.
- [4] Виолина, Г.Н. Физика полупроводников / Г.Н. Виолина, В.И. Зубков – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. – 106 с.
- [5] Gaillou, E. Boron in natural type IIb blue diamonds: Chemical and spectroscopic measurements / E. Gaillou, J.E. Post, D. Rost, J.E. Butler // American Mineralogist. – 2012. – Vol. 97(1). – P. 1-18.
- [6] Зубков, В.И. Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса – СПб.: Элмор, 2007. – 220 с.
- [7] Kucherova, O.V. Nondestructive diagnostics of nanoheterostructures with InGaN/GaN multiple quantum wells by thermal admittance spectroscopy / O.V. Kucherova, V.I. Zubkov, E.O. Tsvelev, I.N. Yakovlev, A.V. Solomonov // Inorganic Materials. – 2011. – Vol. 47, № 14. – P. 1574-1578.
- [8] Zubkov, V.I. Temperature admittance spectroscopy of boron doped chemical vapor deposition diamond / V.I. Zubkov, O.V. Kucherova, S.A. Bogdanov, A.V. Zubkova, J.E. Butler, V.A. Ilyin, A.V. Afanas'ev, A.L. Vikharev, // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118(14). – P. 145703.
- [9] Ivanova, Y.V. Admittance Spectroscopy of Nanoheterostructures: Computer-Controlled Data Acquisition and Modeling of Emission Processes / Y.V. Ivanova, V.I. Zubkov, O.V. Derevianko // International Multi-Conference Industrial Engineering and Modern Technologies, 2018. – P. 1.
- [10] Зубков, В.И. Способ определения параметров полупроводниковых структур / В.И. Зубков, О.В. Кучерова, И.Н. Яковлев // Патент 2437112 Рос. Федерация № 2437112. 2010.
- [11] Vul, B.M. P-n transitions at low temperatures // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1959. – Vol. 129. – P. 61.
- [12] Paoletti, A. The physics of diamond / A. Paoletti, A. Tucciarone // Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” // IOS Press. – 1997. – Vol. 135.
- [13] Klepikov, I.V. Analysis of type IIb synthetic diamond using FTIR spectrometry / I.V. Klepikov, A.V. Koliadin, E.A. Vasilev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 286(1). – P. 012035.
- [14] Lagrange, J. Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films / J. Lagrange, A. Deneuve, E. Gheeraert // Diamond and Related Materials. – 1998. – Vol. 7. – P. 1390.

Calculation and modeling of electro-physical parameters of boron doped diamond plates: fitting of experimental admittance spectroscopy data

A.S. Kuznetsov¹, A.V. Solomnikova¹, V.A. Lukashkin¹, V.I. Zubkov¹

¹St. Petersburg State Electrotechnical University (LETI), Professor Popov Street 5, St. Petersburg, Russia, 197376

Abstract. A set of multisectorial diamond plates with various levels of boron doping obtained in-situ HPHT growth was studied. Admittance spectroscopy was used to obtain the current-voltage and capacitance-voltage characteristics, as well as capacitance and conductance spectra within the temperature (20 - 470 K) and frequency (1 kHz - 2 MHz) ranges. Obtained experimental features were used to calculate the free charge carriers concentration profiles in depth of the samples and its distribution over the plate. Spectra processing and modeling made it possible acquiring the information about activation energy, capture cross section, emission rate for the charge carriers from boron level, and broadening of impurity energy level at various dopant concentrations. We found that the activation energy did decrease with increasing of impurity concentration. This phenomenon is analyzed here and compared with the existed literature data. The correlation between free charge carrier concentration and the color of the corresponding sector is attained. The relationship between the thermodynamic conditions of crystal growth (namely, the different growth rates of faces) and the dopant concentration, incorporated along various crystallographic directions, were estimated quantitatively.