

PACS: 81.10.-h, 72.20.-i, 06.30.-k

С.Н. Шевчук, Л.А. Романко

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА,  
ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2

Статья поступила в редакцию 16 мая 2003 года

*Изучена возможность применения больших синтетических монокристаллов алмаза, легированных примесью бора, в качестве высокотемпературных полупроводников. Осуществлены измерения удельной электропроводности и энергии активации проводимости синтетических монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента. Показано, что выделение из монокристалла алмаза областей, принадлежащих одноименным пирамидам роста, позволяет получить материал, обладающий достаточно однородными электрофизическими свойствами.*

### Введение

Выращивание монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности с проведением в процессе роста их легирования примесью бора (акцептор) перспективно для получения высокотемпературных полупроводников [1]. Однако практическое применение полупроводниковых монокристаллов алмаза осложняется неоднородностью электрофизических свойств, обусловленной неодинаковым захватом легирующей примеси бора различными пирамидами роста монокристаллов алмаза.

Для использования полупроводникового алмаза в электронной технике перспективно направление выращивания больших монокристаллов алмаза, позволяющих получать из них образцы, принадлежащие одноименным пирамидам роста и являющиеся поэтому однородными по своим электрофизическим характеристикам. В этой связи исследования процесса легирования монокристаллов алмаза размерами 5 mm и более, получаемых методом температурного градиента [2], представляют большой практический интерес.

В настоящей работе изучены электрофизические свойства: удельная проводимость и энергия активации проводимости монокристаллов алмаза, полученных при выращивании на затравке в области термодинамической стабильности. Для этого использовали аппаратуру высокого давления типа наковальни с углублением (тороид). Выращивание производили методом перекристаллизации углерода в температурном градиенте на затравку в раствори-

теле железо-алюминий [3] при давлениях 6.5–6.7 GPa и температурах 1390–1430°C. Для получения полупроводниковых кристаллов ростовую систему легировали примесью бора. Скорости роста составляли 0.2–0.35 mg/h. Получены образцы массой 1.2–2 ст синего цвета (от светло-голубого до темно-синего в зависимости от количества легирующего бора). Кристаллы имели кубооктаэдрический габитус с незначительным развитием второстепенных граней {311} и {110}. Для проведения измерений использовали части монокристаллов, вырезанные в определенном направлении. Образцы для исследований изготавливали путем сошлифовывания части монокристалла параллельно граням {100} или {111}. На противоположные стороны алмазных пластин через маску наносили контакты методом термического напыления титана и алюминия в вакууме. Площадь нижнего электрода  $S_2$  охватывала всю поверхность пластины, а площадь верхнего  $S_1$  варьировалась, причем для большинства образцов величина  $S_2$  в два-три раза превышала  $S_1$  (см. таблицу). Значение удельного сопротивления образцов оценивали по выражению

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{S_1}{t},$$

где  $U$ ,  $I$  – значения приложенного напряжения и тока, соответствующие омическому участку вольт-амперных характеристик (ВАХ);  $S_1$  – площадь верхнего электрода;  $t$  – толщина образца.

ВАХ и температурную зависимость электропроводности определяли в режиме стабилизации температуры. Для исключения поверхностной проводимости исследование электропроводности выполняли в малоинертном вакуумном криостате ( $P \cong 10^{-3}$  Pa). Ток измеряли электрометром В7-42Е, позволяющим регистрировать токи  $10^{-3}$ – $10^{-13}$  А. Стабилизацию температуры осуществляли с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  в интервале температур от комнатной до 700 К.

### Результаты и их обсуждение

Были исследованы две серии образцов монокристаллов алмаза, выращенных при различных концентрациях бора в ростовой системе. Результаты измерений представлены в таблице. Образцы I серии получали при более низкой концентрации бора; визуально они представляли собой однородно окрашенные монокристаллы массой 0.07–0.08 г кубооктаэдрического габитуса. Из монокристаллов изготовили пластины площадью 2–7.5 mm<sup>2</sup>, ориентированные преимущественно пирамидами роста куба. Секториально-зональная неоднородность пластин визуально практически не обнаруживалась.

Таблица

Данные измерений электрофизических свойств монокристаллов алмаза

№ образца	Толщина образца $t$ , mm	Площадь электрода, mm <sup>2</sup>		Удельное сопротивление $\rho$ , $\Omega \cdot \text{cm}$	Энергия активации $E_A$ , eV		Концентрация акцепторной примеси $N_A$ , cm <sup>-3</sup>
		верхнего $S_1$	нижнего $S_2$		$T = 300-500 \text{ K}$	$T > 500 \text{ K}$	
I серия							
1	0.80	1.32	3.06	$1.5 \cdot 10^3$	0.22	$5.27 \cdot 10^{19}$	0.51
1'	0.65	1.90	3.85	$6.3 \cdot 10^4$	0.26	$2.08 \cdot 10^{19}$	0.92
2	1.30	1.62	5.00	$1.6 \cdot 10^3$	0.18	$1.07 \cdot 10^{20}$	0.78
2'	0.98	3.25	7.54	$2.3 \cdot 10^3$	0.26	$2.08 \cdot 10^{19}$	0.39
4	0.85	0.88	2.99	58	0.22	$5.27 \cdot 10^{19}$	0.41
5	1.60	1.00	1.45	$3.3 \cdot 10^3$	0.28	$1.14 \cdot 10^{19}$	0.35
8	0.82	1.78	3.02	252	0.25	$2.70 \cdot 10^{19}$	–
9	0.96	2.48	6.03	$1.8 \cdot 10^5$	0.23	$4.29 \cdot 10^{19}$	0.51
10	0.86	3.25	7.53	$6.2 \cdot 10^5$	–	–	–
10'				171	0.09	$3.45 \cdot 10^{20}$	0.44
11	0.77	0.92	3.28	$2.1 \cdot 10^3$	0.24	$3.43 \cdot 10^{19}$	
II серия							
12(1)	1.10	1.00	4.28	2970	0.30	$5.36 \cdot 10^{18}$	0.31
12(2)				5514	0.24	–	0.30
12(3)				890	0.20	$7.68 \cdot 10^{19}$	

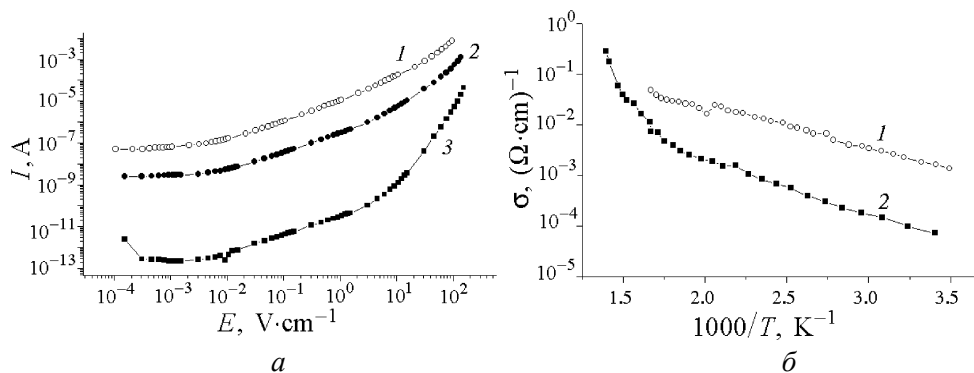


Рис. 1. Образец монокристалла алмаза, применявшийся для измерения электропроводности

Образцы II серии получали в ростовых условиях с содержанием бора в растворителе в два раза выше, чем для образцов I серии. Пластины для измерения электропроводности обладали более ярко выраженной зональностью и секториальностью пирамид роста  $\{100\}$  и  $\{111\}$ , которая проявлялась в их отличии по цвету – пирамиды роста куба были более светлыми по сравнению с пирамидами октаэдра темно-синего цвета (рис. 1).

Как показали измерения электропроводности образцов, обе серии монокристаллов имели значительные неоднородности электрофизических свойств. На рис. 2,а приведены ВАХ образца № 1, измеренные в случаях, когда верхний электрод имел форму прямоугольника

площадью  $S_1 = 1 \text{ mm}^2$  (кривая 3) и  $S_1 = 1.9 \text{ mm}^2$  (кривая 2) при одинаковой толщине образца  $t = 0.65 \text{ mm}$ . В первом случае электрод захватывал небольшую часть верхней грани кристалла и попадал на высокоомную область, где  $\rho = 4.5 \cdot 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . Во втором случае электрод захватывал половину верхней грани, при этом значение  $\rho$  уменьшалось на четыре порядка и было равно  $6.3 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ . При изменении толщины пластины  $t$  величина  $\rho$  уменьшалась вдвое (таблица).



**Рис. 2.** ВАХ (а) и температурные зависимости (б) для образца № 1, полученные при разной толщине образца  $t$  и разной площади верхнего электрода  $S_1$ : 1 –  $t = 0.80 \text{ mm}$ ,  $S_1 = 1.32 \text{ mm}^2$ ; 2 –  $t = 0.65 \text{ mm}$ ,  $S_1 = 1.9 \text{ mm}^2$ ; 3 –  $t = 0.65 \text{ mm}$ ,  $S_1 = 1.0 \text{ mm}^2$

Результаты для образцов II серии показали, что значения  $\rho$  полупроводникового алмаза при одинаковой площади электрода  $S_1 = 1 \text{ mm}^2$  для различных точек поверхности также существенно отличаются. Чтобы избежать произвольного выбора участка измерения, электрод наносили полностью на верхнюю грань образца, следовательно, область измерения заведомо была неоднородной, при этом оценивали усредненное значение  $\rho$  образца.

Анализ температурной зависимости удельной электропроводности образцов (рис. 2,б и рис. 3) показал, что в интервале температур 300–500 К для большинства образцов электропроводность имеет активационную зависимость  $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$ . Она определяется тепловым возбуждением носителей заряда в область проводимости с энергией активации  $E_A$ , которая меняется для различных образцов в пределах 0.18–0.30 eV. При температурах более 500 К наблюдается отклонение зависимости электропроводности от экспоненциальной, что проявляется в наличии на кривой  $\sigma = f(T)$  максимума или соответствующего участка уменьшения проводимости при повышении температуры (рис. 3, кривая 2). При увеличении температуры выше 700 К некоторые образцы (рис. 2,б, кривая 2) снова показывают экспоненциальную зависимость проводимости, при этом энергия активации может достигать 0.4–0.9 eV, что свойственно алмазам – диэлектрикам [4]. Такое поведение удельной электропроводности дает основание предположить, что вклад в

электропроводность наряду с участками, обладающими полупроводниковыми свойствами, дают также участки с диэлектрическими свойствами, обусловленные компенсацией основной примеси бора.

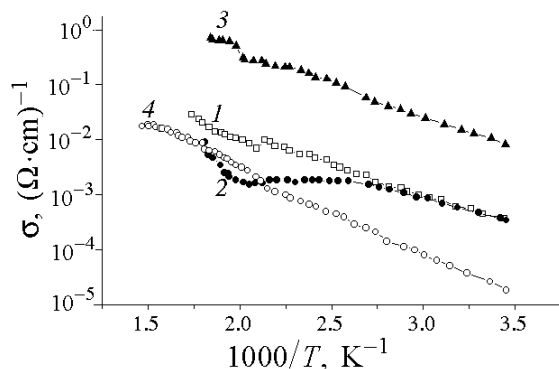


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности: 1 – образец № 1,  $t = 0.80$  mm; 2 – № 2,  $t = 1.3$  mm; 3 – № 4,  $t = 0.85$  mm; 4 – № 5,  $t = 1.6$  mm

Для слаболегированных образцов полупроводникового синтетического алмаза электропроводность в диапазоне 300–700 К определяется зонной проводимостью, которая обусловлена термической генерацией дырок в валентную зону с акцепторного уровня с энергией активации  $E_A = E_0 = 0.37$  eV (где  $E_0$  – энергия ионизации изолированного акцепторного уровня) [5]. С повышением степени легирования алмаза бором ввиду кулоновского взаимодействия свободных носителей заряда с ионами примеси значение энергии активации электропроводности  $E_1$  уменьшается на величину  $\Delta E_1 = E_0 - 4 \cdot 10^{-8} N_A$  (где  $N_A$  – концентрация акцепторной примеси) [6]. Следовательно, согласно полученным экспериментально значениям энергии активации в исследуемых образцах  $N_A = 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (таблица). Эти значения соответствуют величинам, полученным в литературе [6], однако нужно учитывать, что структурная неоднородность, присутствующая в образцах, может оказывать существенное влияние на величину уменьшения энергии активации. Возникновение аномальной зависимости электропроводности при температурах  $T > 500$  К, которая ярко проявляется для образца № 2 (рис. 3, кривая 2), указывает на присутствие крупномасштабного рельефа потенциала, обусловленного флуктуациями концентрации примеси и дефектов в реальных кристаллах синтетического полупроводникового алмаза именно по причине структурной неоднородности образцов.

Следствием этого является пространственное перераспределение неравновесных носителей заряда электрическими полями неоднородностей и возникновение рекомбинационных барьеров, высота которых зависит от степе-

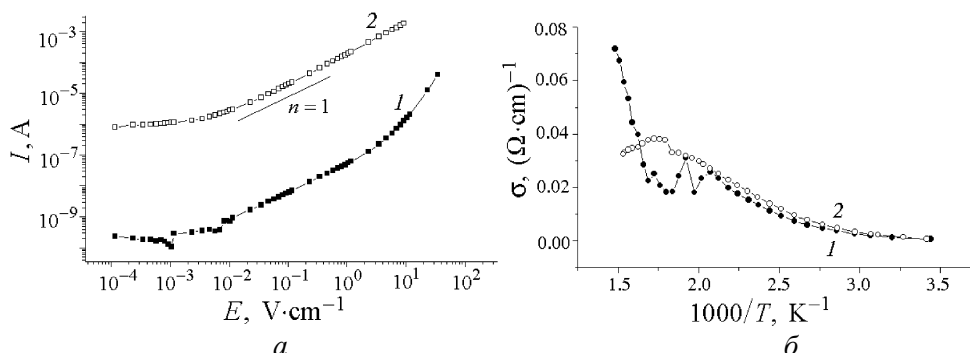


Рис. 4. ВАХ для образца № 10 (а) и температурная зависимость для образца № 11 (б) при двух (1, 2) последовательных измерениях

ни компенсации примеси [7]. С повышением температуры электроны начинают преодолевать потенциальный барьер и рекомбинировать; ток при этом уменьшается при одновременном возрастании высоты барьера. В результате в области высоких температур появляется размытый участок уменьшения тока (рис. 4,б).

В этой области электропроводность образцов определяется свойствами сильно компенсированных участков полупроводникового алмаза. Подтверждением такого механизма могут служить результаты измерений температурной зависимости электропроводности образцов II серии, проведенных для каждой пирамиды роста в отдельности. Верхний электрод площадью  $S_1 = 1 \text{ mm}^2$  наносился на поверхность образца таким способом, чтобы в область измерения попали участки, принадлежащие одним и тем же пирамидам роста. На рис. 5 представлены температурные зависимости электропроводности, полученные при проведении измерений на участках светло-голубого цвета (пирамида роста {100}, кривая 2) и темно-синего (пирамида роста {111}, кривая 3), а также на граничной области (кривая 1).

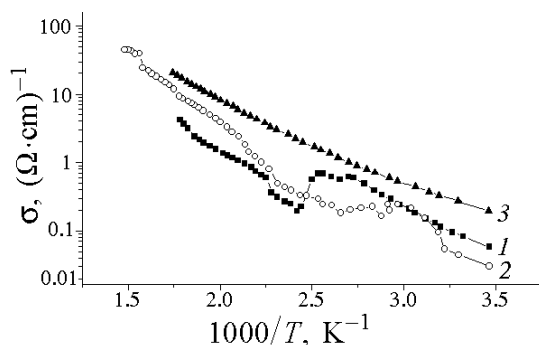


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности образца № 12, измеренная на разных пирамидах роста кристалла

Полученные данные свидетельствуют о том, что во всем температурном интервале электропроводность пирамид роста октаэдра (рис. 5, кривая 3) экспоненциально зависит от температуры. Это указывает на активационный механизм электропроводности такой однородной зоны. В интервале температур от комнатной до 700 К энергия активации изменяется в пределах 0.20–0.30 eV. В то же время на кривых 1 и 2 наблюдается аномальная зави-

симось электропроводности от температуры, обусловленная флуктуациями концентрации примесей непосредственно в этих зонах из-за их структурной неоднородности.

Следует отметить, что при  $T > 500$  К энергия активации различных участков кристаллов приблизительно одинакова и составляет 0.30 eV. Можно предположить, что электропроводность во всех зонах определяется тепловым возбуждением носителей с одного примесного уровня  $E_A = 0.30$  eV. Это соответствует энергии активации примеси бора с  $N_A = 5.4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Комплексные исследования синтетических алмазов с применением трековой автордиографии и катодолюминесцентной топографии [8], локального спектрофотометрирования в ИК-области и ЭПР [9] свидетельствуют о неравномерном распределении примесей азота и бора как в пирамидах роста, так и в слоях для граней октаэдра и куба. Для большинства изученных таким образом кристаллов концентрация бора в пирамидах роста граней куба в несколько раз выше, чем в таковых октаэдра. Спектрометрирование отдельных пирамид роста показало, что в областях, принадлежащих граням {100}, содержание азота всегда выше, чем в гранях {111}. Появление аномальной зависимости электропроводности в зонах кристалла, где концентрация компенсирующей примеси максимальна, свидетельствует о том, что присутствие последней является основной причиной возникновения рельефа в результате перераспределения носителей заряда внутри уже существующего рельефа потенциала. Это приводит к изменению значения удельной электропроводности образцов при проведении повторных измерений. На рис. 4,а и б представлены результаты измерения ВАХ и температурной зависимости электропроводности при повторении измерений. Такое изменение характеристик указывает на невысокую стабильность полупроводниковых свойств алмаза при использовании его в качестве полупроводниковых приборов.

### Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для полупроводниковых кристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента, проблема неоднородности электрофизических свойств остается актуальной. Она обусловлена неоднородностью примесно-дефектного состава образцов. Увеличение концентрации легирующей примеси бора в ростовой системе приводит к повышению зонально-секториальной неоднородности кристаллов. Однако для больших кристаллов алмаза перспективной оказывается возможность выделения областей из одноименных пластин роста, например {111}, обладающих достаточно однородными электрофизическими свойствами.

1. R.H. Wentorf, H.P. Bovenkerk, J. Chem. Phys. **36**, 1987 (1962).
2. H.M. Strong, R.H. Wentorf, J. Naturwissenschaften **59**, № 1, 1 (1972).
3. X. Стронг, Пат. 4042673 США, МКИ С 01 В 31/06, Получение синтетических алмазов, Оpubл. 15.07.76.
4. В.К. Баженов, И.М. Викулин, А.Г. Гонтарь, Физика и техника полупроводников **19**, 1345 (1985).

5. *О.И. Смирнова, А.Г. Гонтарь*, Сверхтвердые материалы № 1, 12 (1993).
6. *В.Г. Алешин, А.С. Вишневецкий, А.Г. Гонтарь*, Синтез сверхтвердых материалов, Т. 1, Наукова думка, Киев (1986).
7. *М.К. Шейкман, А.Я. Шик*, Физика и техника полупроводников **10**, 209 (1976).
8. *A.S. Vishnevsky, A.G. Gontar, L.A. Romanko, T.I. Zelentsova, I.V. Radin, V.D. Rusov*, Nucl. tracks radiat meas. **20**, No 2, 309 (1992).
9. *В.Г. Малоголовец, Т.А. Начальная*, III Всесоюзн. сов. «Физика и технология широкозонных полупроводников», Тез. докл., Махачкала, 10–12 сентября (1986), с. 215.

*S.N. Shevchuk, L.A. Romanko*

#### ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF DIAMOND SINGLE CRYSTALS GROWN BY TEMPERATURE GRADIENT METHOD

The possibility of utilizing large boron-doped synthetic diamond single crystals as high-temperature semiconductors has been studied. The measurements of electrical conductivity and conductivity activation energy of synthetic diamond single crystals grown by temperature gradient method were performed. It is presented that the allocation of areas of the same growth pyramids from a diamond single crystal allows receiving a material with homogeneous physical characteristics.

**Fig. 1.** The sample of diamond single crystal used for measurement of electrical conductivity

**Fig. 2.** Current-voltage characteristics (*a*) and temperature relations (*b*) for sample <sup>1</sup> 1, obtained at different thickness of sample *t* and different area of the upper electrode *S*<sub>1</sub>: 1 – *t* = 0.80 mm, *S*<sub>1</sub> = 1.32 mm<sup>2</sup>; 2 – *t* = 0.65 mm, *S*<sub>1</sub> = 1.9 mm<sup>2</sup>; 3 – *t* = 0.65 mm, *S*<sub>1</sub> = 1.0 mm<sup>2</sup>

**Fig. 3.** Temperature relations of electrical conductivity: 1 – sample <sup>1</sup> 1, *t* = 0.80 mm; 2 – <sup>1</sup> 2, *t* = 1.3 mm; 3 – <sup>1</sup> 4, *t* = 0.85 mm; 4 – <sup>1</sup> 5, *t* = 1.6 mm

**Fig. 4.** Current-voltage characteristics for sample <sup>1</sup> 10 (*a*) and temperature relation for sample № 11 (*á*) at two (1, 2) successive measurements

**Fig. 5.** Temperature relations of electrical conductivity of sample <sup>1</sup> 12 measured on different growth pyramids