### **В.И. Зубков<sup>1</sup>, Дж.Э. Батлер<sup>1,2</sup>** <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» <sup>2</sup>Институт прикладной физики РАН

### Диагностика полупроводникового алмаза: дельта-легирование и прыжковая проводимость

Описаны особенности измерения концентрации основных носителей заряда в широкозонных полупроводниках, применяемых в СВЧ-электронике, в том числе с б-легированными слоями. Представлено описание автоматизированного комплекса электрофизических исследований полупроводниковых структур. На установке исследованы образцы полупроводникового алмаза с различной степенью легирования бором. В сильнолегированном образце при температурах ниже 150 К обнаружена смена механизма проводимости с зонного на прыжковый.

### Ключевые слова: полупроводниковый алмаз, дельта-легирование, прыжковая проводимость, спектроскопия адмиттанса

### 1. Введение

Широкозонные полупроводники: GaN, SiC, AlN и алмаз, имеющие запрещенную зону 3.5 эВ и более – обладают неоспоримыми преимуществами для СВЧ-электроники и фотоники, однако энергия активации примесей в них оказывается весьма существенной (сотни мэВ). С этой особенностью связана проблема легирования таких полупроводников для получения работоспособных электронных приборов.

Вследствие того, что уровни примесных центров в широкозонных полупроводниках залегают глубоко в запрещенной зоне, их степень ионизации очень невелика. Так, самая пригодная для практической реализации примесь в кристаллическом алмазе – бор – имеет энергию активации в обычных условиях 0.372 эВ [1] и ионизована всего в доли %, т.е. приборы на основе полупроводникового алмаза работают глубоко на участке вымораживания примеси, в отличие от обычных полупроводников.

Очевидна необходимость точного измерения концентрации примеси или, что важнее для готового прибора, концентрации основных носителей заряда, в условиях сильного легирования и резких скачков концентрации. Для таких целей давно и успешно зарекомендовал себя метод вольт-фарадных характеристик. Однако измеряемая данным методом концентрация носителей заряда на участке вымораживания примеси зависит от того, в каких условиях она измерена (температура, частота тестового сигнала), т.е. сама процедура измерения вносит погрешность в результат измерения. Поэтому требования к диагностическому оборудованию для измерения параметров примесей в алмазе высоки как никогда.

# 2. Измерительный комплекс на базе криогенной зондовой станции. Реализованные методы измерений

В состав созданного нами автоматизированного комплекса электрофизических исследований входит система криостатирования образцов, состоящая из криогенной зондовой станции замкнутого гелиевого цикла Janis, турбомолекулярного вакуумного поста Pfeiffer, контроллера температуры LakeShore 336 и многофункционального прецизионного LCR-метра Agilent E4980A. Особенностью комплекса является расширение рабочего диапазона от криогенных в область высоких температур (15...475 K), что особенно важно при измерениях широкозонных полупроводников, в том числе алмаза.

При проведении измерений алгоритм работы программы управления комплексом базируется на трех вложенных друг в друга циклах. Внешний цикл обеспечивает развертку по температуре, промежуточный цикл – по напряжению смещения и внутренний цикл – по частоте тестового сигнала. Реализованный алгоритм ступенчатого изменения температуры позволяет в одном температурном цикле получить обширную базу данных эксперимента, включающую измерения емкости и проводимости на различных частотах (20 Гц...2 МГц) в широком диапазоне приложенных смещений (до ±40 В).

Кроме этого, для измерений новых материалов, для которых сложно или невозможно изготовить металлические контакты, Ресурсный центр Физики твердого тела обладает установкой электрохимического вольт-фарадного профилирования ECV Pro компании Nanometrics. Установка позволяет измерять профили концентрации носителей заряда по глубине образца, а в качестве выпрямляющего контакта выступает электролит.

## 3. Диагностика энергетических характеристик примесных уровней. Прыжковая проводимость

Методами вольт-фарадного профилирования и спектроскопии проводимости [2, 3] исследовано поведение бора в диодах Шоттки на алмазе. Слои полупроводникового алмаза *р*типа толщиной 2–2.5 мкм с разной степенью легирования выращены на подложках НРНТ алмаза с ориентацией (100) в микроволновом 2.45 ГГц СVD реакторе [4].

Эмиссионные свойства примеси бора и его энергия активации изучались по частотно- и температурно-зависимым спектрам проводимости, рис. 1. В образцах с увеличенной концентрацией бора спектры проводимости сдвигались в область меньших температур. Графики Аррениуса для умеренно легированных образцов ( $1 \cdot 10^{18} \dots 4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) имели линейный характер, с повышением концентрации В энергия активации *E*<sub>A</sub> снижалась от 312 до 219 мэВ, рис. 2.





Рисунок 1. Температурный спектр проводимости (*G*/ $\omega$ ) сильнолегированного образца алмаза B11

Рисунок 2. Графики Аррениуса среднелегированного В7 (треугольники) и сильнолегированного В11(кружки) образцов алмаза

В сильнолегированном образце (4·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>) график Аррениуса в области высоких частот (50 кГц...2 МГц) имел линейный вид с  $E_A = 101$  мэВ, а с дальнейшим снижением частоты он

испытывал излом (см. рис. 2), и *E*<sub>A</sub> уменьшалась до 20 мэВ. Моделирование экспериментальных спектров при этих частотах показало, что набор примесных уровней может быть описан гауссовым распределением с уширением примерно  $\delta E_{\rm A} = 4$  мэВ. Мы связываем высокотемпературный линейный участок с термической ионизацией дырок с примесного уровня бора в валентную зону, а низкотемпературный – с прыжковой проводимостью дырок по примесной зоне. Прыжковый механизм преобладает над термической ионизацией носителей в свободную зону при температурах ниже 150 К. Для обеспечения прыжкового механизма проводимости необходимо выполнение трех условий: 1) достаточно низкая температура, при которой тепловой энергии колебаний решетки не хватает для термического выброса носителей заряда в свободную зону; 2) высокая концентрация примеси, при которой становится принципиально возможным туннельный перескок носителей заряда в пределах примесной зоны; 3) наличие свободных состояний внутри примесной зоны, по которым оказывается возможным это движение посредством туннелирования. Обычно эти свободные состояния могут быть созданы путем частичной компенсации полупроводника (для алмаза такую функцию выполняет фоновая глубокоуровневая примесь азота донорного типа), но в качестве них могут выступать, в том числе, и возбужденные состояния примеси. Эти состояния в условиях сильного легирования также формируют расщепленную энергетическую зону, как и основные состояния примеси.

### 4. Диагностика и моделирование дельта-легированных слоев

Тот факт, что концентрация основных носителей заряда (OH3) составляет доли процента от концентрации примеси, приводит к необходимости очень сильного легирования широкозонного материала, вплоть до его вырождения. При этом кристаллическая решетка сильно деформируется, что в конечном итоге ведет к резкому падению подвижности носителей заряда. Поэтому выходом из данной ситуации является легирование до максимальной концентрации в предельно узкой активной области, т.е. дельта-легирование [5-7]. Именно этот подход удобно реализовать в случае полевого транзистора с индуцированным каналом.





Рисунок 3. Дельта-слой вблизи квантовой ямы: вид потенциала и уровни размерного квантования

Рисунок 4. Расчет профиля концентрации OH3 в структуре с  $\delta$ -слоем и KЯ InGaAs/GaAs при различных T (расстояние между КЯ и  $\delta$ -слоем равно 13 нм)

В последнее время дельта-легированные слои стали все чаще использовать в приборах фотоники и спинтроники на основе арсенида галлия и нитрида галлия. Особо эффективны они в комбинации с близко расположенной квантовой ямой, для которой они являются эффектив-

ным поставщиком носителей заряда. При этом сильнолегированный дельта-слой с деформированной решеткой остается в стороне от собственно активного канала, а квантовая яма, которая как правило вообще не легируется, оказывается свободной от ионизированных рассеивающих носители заряда центров.

Носители заряда, образовавшиеся при ионизации примеси, удерживаются зарядом ионов вблизи плоскости слоя примеси. В плоскости примесного слоя носители заряда ведут себя подобно свободным носителям. В то же время в направлении, перпендикулярном плоскости слоя, существует неоднородный (V-образный) электростатический потенциал, носящий характер потенциальной ямы. Пространственное ограничение волновых функций в V-образной потенциальной яме приводит к возникновению квантования. На рис. 3 представлен наш расчет хода потенциала в области структуры, где близко расположена квантовая яма и дельта-легированный слой. Видно, что потенциал в области дельта-легирования имеет V-образный вид, в этой потенциальной яме также может возникать квантование энергетического спектра носителей. На рис. 4 представлен соответствующий расчет профиля концентрации OH3 в структуре с δслоем и квантовой ямой InGaAs/GaAs.

Экспериментально измеренное методом *C-V* распределение концентрации в GaAs структуре с одним дельта-легированным слоем изображено на рис. 5. Это распределение оказывается размазанным вследствие эффекта дебаевского экранирования.

В настоящее время нет возможности говорить о создании квантовой ямы в полупроводниковом алмазе, поэтому роль дельта-легирования здесь сводится лишь к созданию предельно узкого слоя с высокой концентрацией подвижных носителей заряда.





Рисунок 5. Наблюдаемые концентрационные профили носителей заряда в GaAs с одиночным  $\delta$ -слоем углерода при 295 К и 10 К (ширина на полувысоте профиля при 295 К ~ 7.5 нм)

Рисунок 6. Профиль концентрации носителей заряда в δ-слое алмаза, измеренный ECV-методом [8]

Считается, для того чтобы достичь достаточной концентрации ОНЗ в алмазе, концентрация бора должна превышать  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [9]. При этом для обеспечения высокой подвижности носителей (дырок) резкость профиля  $\delta$ -слоя должна быть меньше, чем дебаевская длина экранирования  $L_D = \left( \varepsilon kT/q^2 N_A \right)^{1/2}$ , где  $N_A$  – максимальная концентрация примеси в  $\delta$ -слое [8]. Для  $N_A = 10^{20}$  см<sup>-3</sup> величина  $L_D$  будет всего 0.3 нм.

Для измерения концентрационных профилей в таких структурах могут быть использованы методы ВИМС. Однако показано [10, 11], что измерение толщины дельта-слоев методом ВИМС может давать завышенные значения из-за размытия интерфейса. В литературе к настоящему времени уже имеется некоторое количество публикаций о возможности применения вольт-фарадного профилирования, в частности, метода ECV, к измерениям полупроводниковых алмазов с дельта-легированным примесным слоем. Так, приведенный на рис. 6 профиль носителей заряда [8] получен на установке электрохимического вольт-фарадного профилирования, аналогичной вышеописанной.

### Благодарности

Работа выполнена в ресурсном центре физики твердого тела СПбГЭТУ «ЛЭТИ» при финансовой поддержке гранта Правительства РФ по Постановлению 220, договор № 14.В25.31.0021 с ведущей организацией ИПФ РАН.

#### Библиографический список

1. Handbook Series on Semiconductor Parameters. Vol. 1 / Ed. by: M Levinshtein, S Rumyantsev, M Shur // – World Scientific Pub Co Inc. – 1996. – 452 pp.

2. Зубков В.И. Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса / В.И. Зубков // – СПб.: «Элмор». – 2007. – 220 с.

3. Кучерова О.В. Неразрушающая диагностика наногетероструктур с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN методом температурной спектроскопии адмиттанса / О.В. Кучерова, В.И. Зубков, Е.О. Цвелев, И.Н. Яковлев, А.В. Соломонов // – Зав. лаб. – 2010. – Т.76. – Вып. 3. – С. 24.

4. Вихарев А.Л. Исследования импульсного и непрерывного СВЧ разрядов, применяемых в технологии получения алмазных пленок / А.Л. Вихарев, А.М. Горбачев, В.А. Колданов, Д.Б. Радищев // – Физика плазмы. – 2005. – Т. 31. – Вып. 4 – С. 376-384.

5. Шик А.Я. Полупроводниковые структуры с δ-слоями / А.Я. Шик // – ФТП. – 1992. – Т. 26. – Вып. 7. – С. 1161-1181.

6. Schubert, E.F. Theory delta-doping of semiconductors: electronic, optical, and structural properties of materials and devices. Semiconductors and Semimetals. Ed. A.C. Grossard // New York: Academic Press. – 1994. - V. 40. - p. 1.

7. M. Kunze.  $\delta$ -Doping in diamond / M. Kunze, A. Vescan, G. Dollinger, A. Bergmaier, E. Kohn // – Carbon. – 1999. – V. 37. – p. 787.

8. El-Hajj H. Growth and characterization of diamond  $\delta$ -doped layers for FET applications / Dissertation // Ulm. – 2009.

 $9. \quad CVD \ Diamond \ for \ Electronic \ Devices \ and \ Sensors, \ ed. \ by. \ R. \ Sussmann \ // \ John \ Wiley \& Sons. - 2009. - 596 \ p.$ 

10. Takano A. Evaluation of SIMS depth resolution using delta-doped multilayers and mixing-roughness-information depth model / A. Takano, Y. Homma, Y. Higashi, H. Takenaka, S. Hayashi, K. Goto, M. Inoue, R. Shimizu // – Appl. Surf. Sci. – 2003. –  $\mathbb{N}$  203–204. – p. 294–297.

11. Chicot G. Hole transport in boron delta-doped diamond structures / G. Chicot, Thu Nhi Tran Thi, A. Fiori, F.Jomard, E. Gheeraert, E. Bustarret, J. Pernot // Appl. Phys. Lett.  $-2012 - N \ge 10 - p$ . 162101–162104.