

Исследования примесного состава пластин монокристаллического алмаза с бором для микроэлектронных применений

А.В. Соломникова, Н.С. Телицын, Л.И. Ивкин, Г.Е. Яковлев, В.И. Зубков, А.В. Соломонов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: в данной работе исследовались многосекторные легированные бором монокристаллические алмазные пластины, выращенные методом высоких давлений и высоких температур. Для пластины большого размера сравнивались электрофизические характеристики в разных секторах. Атомно-силовая микроскопия была использована для исследования морфологии поверхности пластины после механической шлифовки. Примесный состав в пластинах без нанесения металлических контактов исследовался методом электрохимического вольт-фарадного профилирования и ИК-фурье спектроскопии.

Ключевые слова: монокристаллический алмаз, примесь бора, концентрация примеси, морфология поверхности

1. Введение

В последние десятилетия в различных областях электроники, в том числе и в СВЧ микроэлектронике, наблюдается устойчивая тенденция перехода к широкозонным материалам, так называемому третьему поколению полупроводников. Наиболее значимыми в области СВЧ электроники в настоящее время являются такие материалы, как карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN) и алмаз. Переход к этим полупроводникам обусловлен повышением требований, предъявляемым к электронной компонентной базе в современных радиоэлектронных системах. Ключевыми электрофизическими характеристиками, которые определяют применения каждого из перечисленных материалов, являются высокая теплопроводность, выдающаяся электрическая прочность и относительно высокие подвижности носителей заряда.

В настоящее время карбид кремния находит активное применение в силовой и СВЧ электронике, особенно в областях, где необходимо использование высоких напряжений и осуществление эффективного отвода тепла, например, в возобновляемой энергетике и промышленной автоматизации. Одно из наиболее динамично развивающихся направлений при разработке приборов на основе GaN – мощные СВЧ НЕМТ-транзисторы. Это становится возможным за счет пьезолегирувания на гетерогранице AlGaN/GaN и образование двумерного электронного газа со слоевой концентрацией электронов порядка 10^{13} см^{-2} .

Алмаз, в свою очередь, превосходит оба этих материала по многим параметрам, при этом обладая еще рекордным показателем твердости, полной химической инертностью и исключительной радиационной стойкостью, что потенциально позволяет применять его в качестве основы для высокочастотных компонентов с минимальными потерями. Согласно популярному критерию качества проф. Дж. Балига (Baliga's Figure-of-Merit), интегральная потребительская характеристика алмаза превышает таковую для кремния более чем в 24000 раз [1]. По прогнозам, полевые транзисторы на основе алмаза, легированного бором, позволят превзойти показатели арсенидгаллиевых СВЧ-транзисторов (рабочая частота, мощность) в

десятки раз, смогут работать при температурах до 600 °С и обладать высокой радиационной стойкостью (более 10^{15} нейтрон/см²) [2]. В настоящее время достигнуты огромные успехи в синтезе монокристаллических алмазов с чрезвычайно малым содержанием дефектов (менее 10^4 см⁻²) и с контролируемой в ходе роста концентрацией бора, азота и фосфора, необходимые для применения в микроэлектронике.

Однако сложности для полноценного технического внедрения алмаза в современную приборную базу связаны с его высокой стоимостью, сложностью в формировании контактов и возможностью интеграции с существующими кремниевыми технологиями.

2. Образцы и методы исследования

Образцы алмаза, исследуемые в данной работе, были выращены в НПК «Алмаз» (Сестрорецк, Санкт-Петербург). Данная компания использует метод высоких давлений – высоких температур (НРНТ) с системой выращивания типа Cubic. Легирование монокристаллов происходит в ячейке во время роста: бор, растворённый в металле катализаторе, встраивается в подрешётку алмаза. Рассматриваемые пластины были вырезаны из синего кристалла алмаза массой 12.01 карат. Один из самых интересных из рассматриваемых здесь образцов - многосекторная прозрачная квадратная пластина размерами 8 на 8 мм, толщиной 0.45 мм, вырезанная лазером по направлению $\langle 100 \rangle$. Стоит подчеркнуть, что в настоящее время такие размеры легированных бором пластин высокого кристаллического совершенства достижимы только в нескольких лабораториях в мире. После резки пластина была отполирована по всем плоскостям, торцевые плоскости имеют ориентацию $\langle 110 \rangle$. В центре бесцветная прямоугольная область сектора (100) вида «мальтийский крест», а большую часть площади пластины занимают секторы (111) голубого цвета.

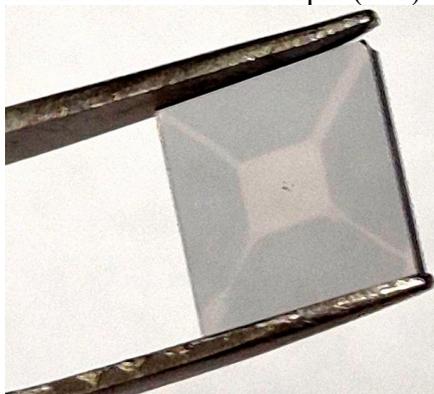


Рисунок 1. Фотография одной из исследуемых многосекторных алмазных пластин

Первичным методом исследования в данной работе была атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая позволяет получить информацию о морфологии поверхности образцов. Оценка качества поверхности необходима как для проведения неразрушающих оптических исследований, так и для подготовки к нанесению металлических контактов. Для микроэлектронных применений алмаза это особенно важно, поскольку этот материал практически не подвержен классической химико-механической обработке и одним из основных методов улучшения его поверхности остается шлифовка твердым алмазным порошком. АСМ исследования проводились на автоматизированном атомно-силовом микроскопе SOLVER NEXT компании NT-MDT. Для сканирования поверхности алмазов были выбраны специальные покрытые алмазом проводящие зонды. Математическая обработка полученных сканов включала определение величины размаха высот, значений

средней квадратичной шероховатости (СКШ) и средней арифметической шероховатости (САШ).

Исторически, самым распространенным, простым и информативным методом диагностики примесного состава алмазов является ИК-фурье спектроскопия (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), в котором используется модулированное излучение среднего инфракрасного диапазона. Данное излучение поглощается на определенных частотах, напрямую связанных с энергией колебаний атомов в решетке образца или межатомных связей в молекуле. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения НРНТ подложек в области ближнего и среднего ИК-диапазонов (600 до 7000 см^{-1}) измерялись на спектрометре Vertex 70 с ИК-микроскопом Hyperion1000 (Bruker, США).

В настоящее время для оценки концентрации частично компенсированного бора (понимая ее как разность концентраций акцепторов и доноров $N_A - N_D$) по экспериментальным спектрам FTIR в образцах с равномерным распределением примеси используются уточненные эмпирические калибровочные зависимости Коллинза в двух полосах примесного поглощения бора [3], для слаболегированного образца по амплитуде пика поглощения на волн. числе H_{2802} :

$$[N_A - N_D](ppm) = (0,0350 \pm 0,0028) \cdot H_{2802}(\text{см}^{-1}) \quad (1)$$

Для легированного бором алмаза 1 ppm (parts per million) примеси соответствует ее концентрации $[N_A - N_D] = 1.67 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Величина коэффициента поглощения α определяется из экспериментально измеренного относительного коэффициента пропускания T , принимая коэффициент отражения R равным $0,3$. В данной работе при анализе спектров FTIR для корректного выбора пика и пересчета коэффициента поглощения в концентрацию бора за основу был взят алгоритм, реализованный в работе [3].

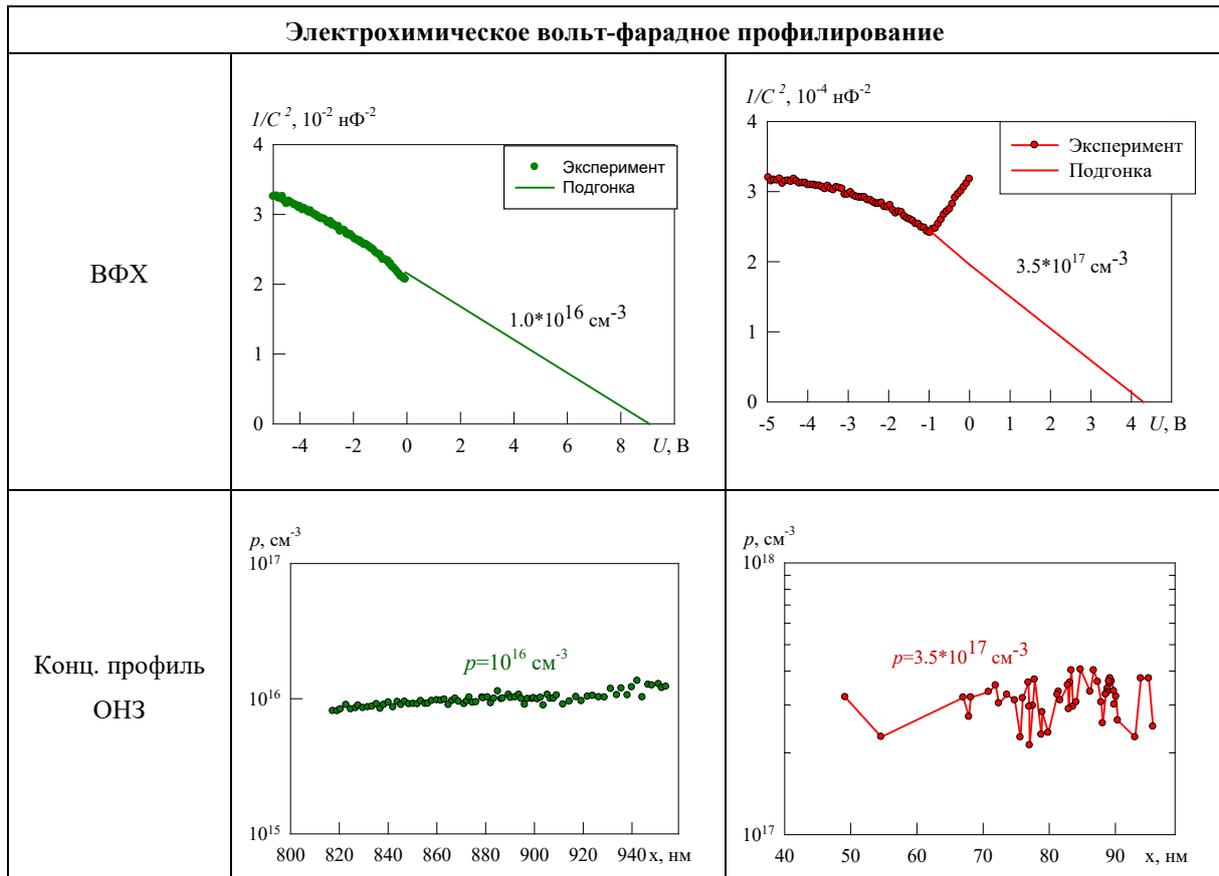
Впервые в практике диагностики алмаза в рамках работы были проведены измерения концентрации носителей заряда методом электрохимического вольт-фарадного (ECV) профилирования на уникальной установке ECVPro (Nanometrics). До сих пор использование этого метода было практически невозможно из-за относительно небольших размеров доступных пластин легированного алмаза. ECV-профилирование – это модификация классического метода измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ), в котором контакт электролит – полупроводник образует переход, схожий с контактом Шоттки [4,5]. При этом применение жидкого электролита для создания выпрямляющего контакта и травления материала дает возможность преодолеть ограничения классического метода измерения ВФХ в части спектра исследуемых материалов, за счет возможности варьирования высотой барьера Шоттки (уровень электрохимического редокс потенциала), а также в части глубины измеряемой концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) за счет возможности травления образца при подаче напряжения определённой полярности.

3. Результаты и обсуждения

Полученные результаты исследования для двух секторов большой пластины сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Полученные характеристики пластины в различных секторах

| | Сектор (100) | Сектор (111) |
|-----------------------------------|--|--|
| Атомно-силовая микроскопия | | |
| АСМ-изображение | | |
| Профиль поверхности | | |
| Математическая обработка | <p>Размах высот, нм 12,1</p> <p>СКШ, нм 1,7</p> <p>САШ, нм 1,3</p> | <p>Размах высот, нм 12,7</p> <p>СКШ, нм 1,5</p> <p>САШ, нм 1,1</p> |
| ИК-Фурье спектроскопия | | |
| Спектры оптич. плотности | | |
| Конц. нескомп. бора | н/а | $1.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ |



Известно, что в кристалле алмаза наибольшая плотность упаковки атомов наблюдается в направлении [111], и в этом направлении алмаз обладает наибольшей твёрдостью. В связи с этим на поверхности (111) намного труднее получить высокое качество пластин, нежели на поверхности (100). По результатам сканирования данной многосекторной пластины разница в качестве поверхности разных секторов оказалась минимальной. Дело в том, что в данном случае ориентация исходной подложки была $\langle 100 \rangle$ и атомы в выращенном кристалле расположены везде в направлении $\langle 100 \rangle$. Присутствие сектора (111) не изменяет ориентацию пластины, а, следовательно, практически не оказывает влияния на качество обработки.

Оценка примесного состава, проведенная неразрушающими методами, обнаружила адекватное совпадение. Для сектора (111) зарегистрированная концентрация составила около 1 ppm. В прозрачном секторе (100) концентрация бора не могла быть оценена методом ИК-фурье спектроскопии, так как интенсивность оптического отклика выходила за пределы обнаружения спектрометра. Метод ECV более информативен и позволил зарегистрировать концентрацию $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для сектора роста (100) и в среднем $(1 \div 4) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для сектора роста (111).

4. Заключение

Впервые в практике диагностики алмаза в рамках работы были проведены измерения примесного состава методом электрохимического вольт-фарадного профилирования. Благодаря отсутствию металлических контактов и травления алмаза во время электрохимического профилирования, ECV-измерения проводятся в неразрушающем режиме, и пластина впоследствии может быть использована для изготовления устройств.

Исследование проводилось в рамках проекта № FSEE-2025-0007 (государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00003-25-00 от 25.12.2024).

Список литературы

1. Y. Zhang, K.H. Teo, T. Palacios, Beyond Thermal Management: Incorporating p-Diamond Back-Barriers and Cap Layers into AlGaIn/GaN HEMTs // IEEE Trans. Electron Devices. – 2016. – Vol. 63. – P. 340.
2. Hasan M. M. et al. Diamond for high-power, high-frequency, and terahertz plasma wave electronics // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – №. 5. – P. 460.
3. D. Howell et al. Automated FTIR mapping of boron distribution in diamond. // Diam. Relat. Mater. – 2019 - Vol. 96. – P. 207
4. T. Ambridge, M.M. Faktor, Electrochemical capacitance characterization of n-type gallium arsenide. // J. Appl. Electrochem. – 1974 – Vol. 4. – P. 135
5. J. Bisquert, P. Cendula, L. Bertoluzzi, S. Gimenez. // Energy diagram of semiconductor/electrolyte junctions. // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – Vol. 5. – P. 205–207.