

# Моделирование и анализ механизмов проводимости сильнолегированного бором алмаза, наблюдаемых в измерительной методике адмиттансной спектроскопии

И.В. Орешко<sup>1,2</sup>, Н.И. Алексеев<sup>1,2</sup>, В.И. Зубков<sup>1</sup>, А.Н. Алешин<sup>2</sup>, Н.Н. Жогаль<sup>1</sup>, А.В. Соломникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

**Аннотация:** В данной работе проводился анализ температурных зависимостей проводимости сильнолегированного бором алмаза, измеренных методом адмиттансной спектроскопии. Предложено объяснение наблюдаемым на температурных кривых изломам. Моделирование показывает, что с увеличением концентрации бора имеет место встречное движение зон основного и первого возбужденного примесных состояний, вследствие чего энергия Ферми пересекает первый уровень возбуждения. Данный эффект сопряжен со скачкообразным уменьшением энергии активации примеси и вероятнее всего вызван переходом от термоактивационной проводимости между примесной и валентной зонами, к прыжковой проводимости по примесной зоне.

**Ключевые слова:** сильнолегированный бором алмаз, адмиттансная спектроскопия, энергия активации, прыжковая проводимость

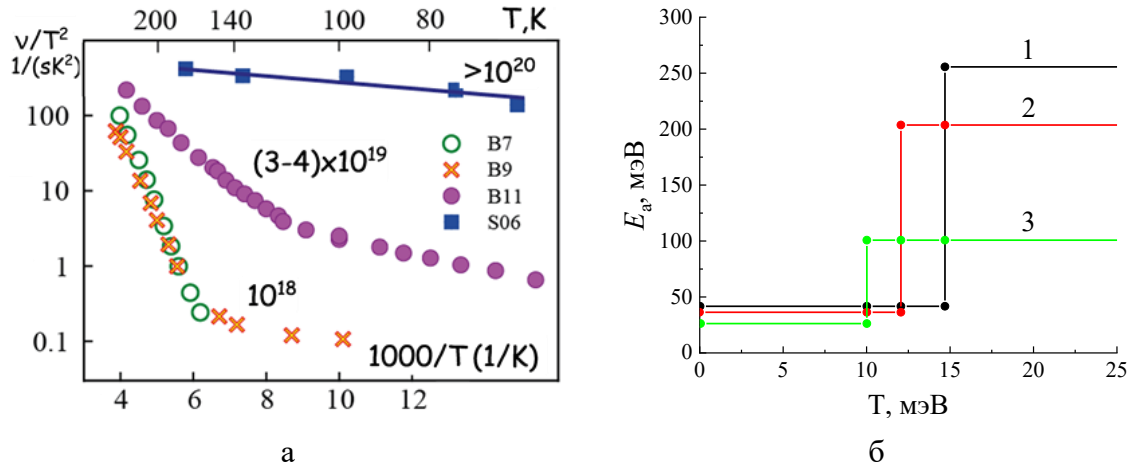
## 1. Введение

Монокристаллический алмаз представляет собой уникальный объект, как с точки зрения фундаментальных исследований в области физики твердого тела, так и с точки зрения развития элементной базы для полупроводниковой электроники. Большая ширина запрещенной зоны (~5.45 эВ), высокая теплопроводность, а также высокие подвижности носителей заряда делают приборное применение алмаза чрезвычайно перспективным в области высокотемпературной, высокочастотной и силовой электроники. Однако существенной оказывается проблема, связанная с тем, что чистый алмаз является диэлектриком и для управления его проводимостью необходимо легирование. С приборной точки зрения, единственной технологически-доступной примесью в алмазе в настоящий момент является акцепторная примесь бора [1-2], образующая глубокие уровни внутри запрещенной зоны ( $E_B \sim 370$  мэВ) из-за чего при комнатной температуре ее можно считать активированной лишь при концентрациях свыше  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> [3-4]. Одновременно с этим для фундаментальных теоретических исследований исходным объектом моделирования стоит рассматривать именно объемно-легированный бором алмаз.

Одним из наиболее информативных способов диагностики свойств легированного алмаза является адмиттансная спектроскопия (АДС). Данный метод позволяет эффективно анализировать вклад в проводимость глубоких примесных уровней [5-7], а также по своим принципам отвечает режиму работы прибора на высокой частоте. В настоящей работе проводился анализ температурных зависимостей проводимости объемно легированного бором алмаза и физическая интерпретация систематического снижения энергии активации примеси, наблюдаемая в АДС-измерениях при любой концентрации примеси.

## 2. Результаты и их обсуждение

Полулогарифмические зависимости эффективной проводимости объемно-легированного бором алмаза от обратной температуры, полученные методом АДС-измерений при высоких концентрациях бора  $N_B \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , имеют излом при некоторой температуре (рис. 1 (а)). Ниже данной температуры наклон прямых резко уменьшается от начального, указывающего на энергию активации  $E_a \sim 250\text{-}100 \text{ мэВ}$ , до  $30\text{-}50 \text{ мэВ}$  (рис. 1 (б), [6-7]).

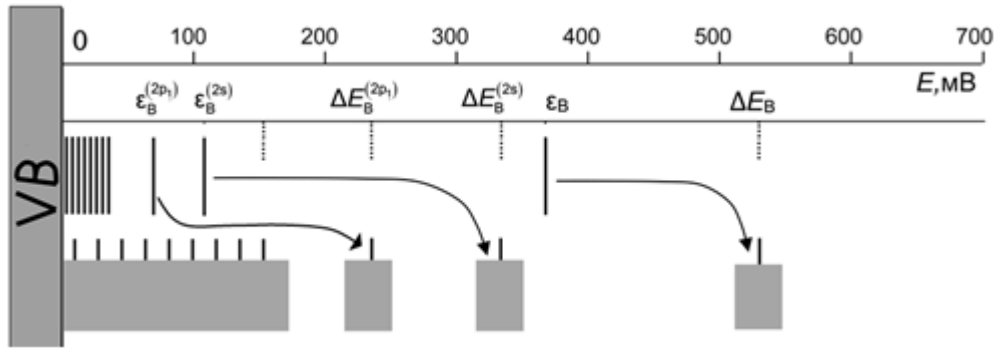


**Рисунок 1.** Температурная зависимость приведенной АДС-проводимости объемно-легированного бором алмаза с различной концентрацией бора (а), температуры излома кривых АДС-проводимости и соответствующие им скачки энергии активации при концентрациях примеси: 1 –  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , 2 –  $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , 3 –  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (б).

Для описания легированного бором алмаза нами было сделано упрощение, что примесные уровни формируют тонкую структуру регулярных уровней основного и возбужденных состояний, т.е., по сути, сверхрешетку. Алмаз имеет меньшую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon \sim 5.6$ , чем кремний или германий. В то же время массы дырок велики,  $\sim 0.5 m_0$ , из-за этого боровский радиус основного состояния примеси  $r_B = \hbar^2 \epsilon / m^* e^2$  составляет  $\sim 3 \text{ \AA}$ . При межатомном расстоянии в алмазе  $\sim 1.54 \text{ \AA}$  получается, что боровский радиус примеси  $r_B$  захватывает максимум два ближайших атома алмаза, и при описании основного состояния примеси достаточно ограничиться приближением ближайших соседей.

В данной работе оно реализовано в технике стационарного гриновского оператора  $\hat{G}$  в узельном представлении, которое учитывает только три параметра: два интеграла перекрытия –  $U < 0$  (между атомами алмазной матрицы),  $V < 0$  (между атомом примеси и ближайшими атомами матрицы) и энергию атомарного уровня примеси относительно алмазной матрицы, порождающего одну  $sp^3$ -зону. Для возбужденных состояний атомов примеси учитывается несколько координационных сфер атомов матрицы, а интеграл перекрытия примесь-матрица заменяется на некоторое эффективное значение  $V_{\text{eff}}$ .

Были получены асимптотики положения и ширины примесных зон основного (1s) и первого возбужденного (2s) состояний в зависимости от концентрации бора ( $N_B$ ). Результат расчета показывает, что по мере роста  $N_B$  от очень малой концентрации до уровня  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  примесные уровни расширяются в достаточно широкие зоны (рис. 2).



**Рисунок 2.** Качественная картина изменения положения и ширины примесных зон, формируемых основным (1s) и возбужденными (2s, 2p и т.д.) состояниями примеси при увеличении концентрации бора от малой до уровня  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (верхняя шкала – энергия отсчитанная от потолка валентной зоны (VB), шкала ниже – обозначение энергий основного и возбужденных состояний, верхний ряд уровней – положение примесных уровней при малой концентрации примеси  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , нижний ряд – зоны примеси при концентрации  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ )

Кроме того, зоны как основного состояния (1s) примеси, так и зоны, отвечающие возбужденным состояниям (2s, 2p и т.д.) перемещаются от валентной зоны вглубь запрещенной, но зона основного состояния – в значительно меньшей степени, так, что значительные интервалы, порядка 50 мэВ остаются лишь между зоной 2s и подзоной 2p<sub>1</sub> зоны 2p (рис. 2).

Будем далее считать, что  $N_B$  превысила эффективную плотность состояний в валентной зоне  $N_V \sim (2-3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Именно при таких  $N_B$  проявляется температура, при которой кривые АДС-проводимости от  $T$  претерпевают излом, и энергия активации  $E_a$  скачком убывает до 30-50 мэВ (рис. 1 (а, б)). Предполагается, что связь АДС-проводимости, с зонной структурой проявляется через взаиморасположение примесных зон и уровня Ферми. Положение энергии Ферми ( $\mu$ ) определялось через уравнение электронейтральности в предположении наличия небольшого числа компенсирующей донорной примеси азота, которая всегда присутствует в реальном алмазе

$$N_V \exp(-\mu/T) + N_D^+ = N_C \exp(-(E_g - \mu)/T) + N_B^-, \quad (1)$$

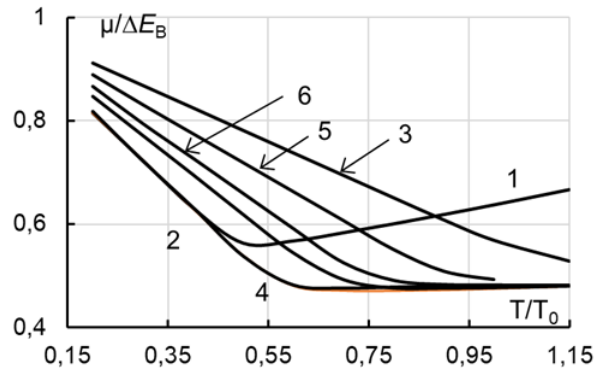
где  $N_D^+$  – концентрация положительно ионизованных доноров (азота) и  $N_B^-$  – концентрация отрицательно ионизованных акцепторов (бора) равны

$$\begin{aligned} N_D^+ &= N_D \left(1 + \beta_D \exp((\mu - \varepsilon_D)/T)\right)^{-1} \\ N_B^- &= \sum_i (N_B)^{(i)} \\ (N_B)^{(i)} &= N_B \left(1 + \beta_B \exp(((\Delta E_B)_i - \mu)/T)\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\beta_B, \beta_D$  – факторы спинового вырождения акцепторов и доноров,  $N_D$  и  $N_B$  – концентрации нейтральных доноров и акцепторов, соответственно,  $(N_B)^{(i)}$  – концентрация возбужденных уровней примеси на  $i$ -ом уровне возбуждения,  $N_{C,V}$  – плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно.

Зависимости положения уровня Ферми (отсчитываемого от потолка валентной зоны) в единицах  $\Delta E_B$  от температуры приведены на рис. 3 при двух положениях основного состояния примеси относительно потолка валентной зоны – исходного

$\Delta E_B = 370$  мэВ и большего по величине –  $\Delta E_B = 510$  мэВ.



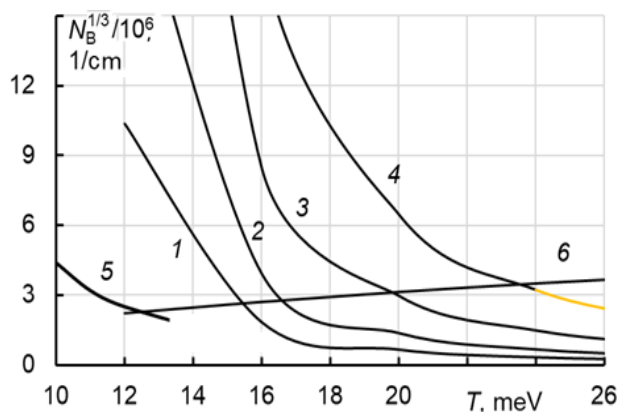
**Рисунок 3.** Температурная зависимость (в единицах комнатной температуры  $T_0$ ) положения уровня Ферми, отсчитываемого от потолка валентной зоны, в единицах энергии активации примеси  $\Delta E_B$ , при различной концентрации основной –  $N_B$  (бора) и компенсирующей –  $N_D$  (азота) примесей. Кривые 1-3:  $\Delta E_B = 370$  мэВ, кривые 4-6:  $\Delta E_B = 510$  мэВ. На кривой 1  $N_B = 10^{18}$  см $^{-3}$ , на остальных  $10^{20}$  см $^{-3}$ . Концентрации компенсирующей примеси  $N_D$ : 1 –  $10^{12}$  см $^{-3}$ , 2 –  $10^{15}$  см $^{-3}$ , 3 –  $10^{17}$  см $^{-3}$ , 4 –  $10^{12}$  см $^{-3}$ , 5 –  $10^{15}$  см $^{-3}$ , 6 –  $10^{14}$  см $^{-3}$ .

Когда  $\mu$  достигает уровня  $\Delta E_B^{(2s)}$ , энергия активации  $E_a$  меняется скачком. Данный эффект и проявляется как излом на полулогарифмической кривой АДС-проводимости от обратной температуры (рис. 1). С этого момента можно предположить два новых механизма проводимости и, соответственно, две возможных энергии  $E_a$ . Один из них – термоактивационный между возбужденной зоной  $2s$  и зоной  $2p_1$ , где  $E_a$  равна разности  $\Delta E_B^{(2s)} - \Delta E_B^{(2p_1)}$ , другой – прыжковый в пределах зоны  $2s$ .

Независимо от механизма проводимости, связь между концентрациями бора, азота, и температурой «излома» можно найти и сравнить с экспериментом. При наличии азота и в пренебрежении вкладом дырок из зоны проводимости энергия Ферми пересечет уровень первого потенциала возбуждения примеси ( $2s$ ) при условии

$$\frac{N_B}{N_V} = \exp\left(-\frac{\Delta E_B^{(2s)}}{T}\right) \left[ 1 + g_B \left\{ \frac{N_D}{N_V} \exp\left(\frac{\Delta E_B}{T}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta E_B - \Delta E_B^{(2s)}}{T}\right) \right\} \right] \quad (3)$$

Найденная из данного уравнения зависимость концентрации бора в точке излома от температуры при заданной концентрации  $N_D$  построена на рис. 4, как серия кривых 1-4. Гипотетическая кривая, продолжающая серию кривых 1-4 в область отношения концентраций  $N_D/N_B < 10^{-9}$  приближается к кривой 5, т.е. экспериментальным точкам, рассчитанным из данных рис. 1. Более точным подбором показателей экспонент (то есть уровней основной и возбужденной зон) можно добиться и количественного соответствия.



**Рисунок 4.** Гипотетический механизм смены характера температурной зависимости проводимости сильнолегированного бором алмаза и отвечающие ему характерные точки. Кривые 1-4 отвечают концентрациям бора, при которых уровень Ферми сравнивается с первым уровнем возбуждения примеси, при различных относительных концентрациях компенсирующей примеси  $N_D/N_V$ : 1 –  $10^{-8}$ , 2 –  $10^{-7}$ , 3 –  $10^{-6}$ , 4 –  $10^{-5}$ , 6 – условие равновесия между термоактивационным (между 2s и 2p<sub>1</sub> зонами) и прыжковым (по зоне 2s) механизмами проводимости ( $\Delta E_B^{(2s)} = 250$  мэВ,  $\Delta E_B = 510$  мэВ).

Как было сказано выше, переход к новому механизму проводимости оставляет альтернативу – прыжковая проводимость по возбужденной зоне 2s. Предположение о выравнивании механизмов проводимости через  $\Delta E^{(2s)} - \Delta E^{(2p1)}$  и прыжковой по 2s дает выражение

$$\frac{T}{\Delta E^{(2s)} - \Delta E^{(2p1)}} = \frac{(n+2)N_B^{1/3}}{8} \sqrt{\frac{e^2}{2\Delta E_B^{(2s)}} \frac{r_B}{\varepsilon} / (1 - 8\gamma r_B N_B^{1/3}) (1 - 4r_B N_B^{1/3})^2} \quad (4)$$

Определенная из данного уравнения концентрация  $N_B$  в зависимости температуры показана на рис. 4 как кривая 6. Видно, что при  $T \leq (0.3-0.5) \cdot T_0$  и достижении  $\mu$  уровня 2s система оказывается в области прыжковой проводимости.

### 3. Заключение

Анализ АДС-измерений проводимости сильнолегированного бором алмаза показывает, что скачкообразное снижение энергии активации примеси может быть удовлетворительно описано в приближении регулярной сверхрешетки примеси бора в алмазной матрице. Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации бора наблюдается уширение, а также встречное движение зоны основного и первого возбужденного примесных состояний. В результате, выше определенной концентрации, превышающей эффективную плотность состояний в валентной зоне, и ниже определенной температуры энергия Ферми пересекает первый уровень возбуждения, что приводит к смене активационного механизма проводимости. Наиболее вероятным механизмом проводимости становится прыжковая проводимость по примесной зоне с существенно более малой энергией активации  $E_a$ .

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. Twitchen D. J. et al. High-voltage single-crystal diamond diodes // IEEE Transactions on electron devices. – 2004. – Т. 51. – №. 5. – С. 826-828.
2. Geis M. W. et al. Progress toward diamond power field-effect transistors // physica status solidi (a). – 2018. – Т. 215. – №. 22. – С. 1800681.
3. Pearson G. L., Bardeen J. Electrical properties of pure silicon and silicon alloys containing boron and phosphorus // Physical Review. – 1949. – Т. 75. – №. 5. – С. 865.
4. Lagrange J. P., Deneuille A., Gheeraert E. Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films // Diamond and Related Materials. – 1998. – Т. 7. – №. 9. – С. 1390-1393.
5. Zubkov V. I. et al. Temperature admittance spectroscopy of boron doped chemical vapor deposition diamond // Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 118. – №. 14.
6. Zubkov V. I. et al. Characterization of electronic properties of natural type IIb diamonds // Diamond and Related Materials. – 2017. – Т. 72. – С. 87-93.
7. Zubkov V. I. et al. Characterization of boron-doped single-crystal diamond by electrophysical methods // Technical Physics. – 2023. – Т. 68. – №. 1. – С. 3-25.