

Особенности оценки концентрации примеси бора в синтезированном HPHT монокристаллическом алмазе

Н.С. Телицын¹, А.В. Соломникова¹, И.В. Клепиков^{1,2}, Е.А. Васильев³, В.И. Зубков¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²ООО «New Diamond Technology»

³Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II

Аннотация: В работе проведено комплексное исследование по определению концентрации примеси бора в монокристаллических HPHT-алмазных пластинах с использованием FTIR-спектроскопии и вольт-фарадных измерений. На примере образцов с разной степенью легирования показаны границы применимости методов и особенности интерпретации спектральных и электрических характеристик. Полученные результаты демонстрируют необходимость комплексного применения обоих методов для достоверной оценки концентрации примеси бора в алмазе.

Ключевые слова: монокристаллический алмаз, HPHT-синтез, легирование бором, FTIR-спектроскопия, вольт-фарадные характеристики, концентрация примеси, широкозонные полупроводники

1. Введение

Современное развитие систем радиолокации, телекоммуникаций и силовой электроники СВЧ-диапазона предъявляет экстремальные требования к полупроводниковым материалам. В условиях необходимости повышения удельной мощности и работы в агрессивных средах, традиционные материалы, такие как кремний или арсенид галлия, достигают своих физических пределов. В этой связи особый интерес представляют широкозонные полупроводники, среди которых монокристаллический алмаз занимает исключительное положение благодаря сочетанию уникальной теплопроводности, высокой подвижности носителей заряда и критической напряженности электрического поля пробоя.

Ключевым фактором, определяющим электрофизические и оптические свойства полупроводникового алмаза, является контролируемое легирование акцепторной примесью бора. Концентрация бора напрямую влияет на проводимость материала, ее характер (от полупроводникового до металлического) и на специфику поглощения, что критически важно для создания активных СВЧ-компонентов [1] и детекторов ионизирующего излучения [2, 3]. При этом точная оценка концентрации бора в монокристаллических алмазных пластинах сопряжена с рядом методических трудностей. Традиционные подходы, такие как вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), являются деструктивными и дорогостоящими, а интерпретация данных оптического поглощения осложняется влиянием фоновых примесей и дефектов кристаллической решетки. Стандартным и наиболее удобным экспресс-методом оценки примесного состава является ИК фурье (FTIR)-спектроскопия, позволяющая достаточно точно идентифицировать наличие и концентрацию бора в структуре. Однако этот метод в стандартном исполнении имеет недостаточную чувствительность к низким концентрациям бора (менее 10^{16} см⁻³). Известно, что электрофизические методы определения концентрации свободных носителей заряда – метод, основанный на регистрации эффекта Холла и вольт-фарадное профилирование – имеют гораздо большую чувствительность, однако их применение к алмазным образцам требует

разработки подходов к анализу и интерпретации экспериментальных данных. Алмаз, обладая экстремально широкой запрещенной зоной (5.45 эВ), характеризуется крайне малой степенью термической ионизации акцепторной примеси бора (энергия ионизации 370 мэВ): при комнатной температуре она составляет лишь доли процента. Это создает существенный разрыв между данными электрофизических измерений и реальным содержанием примеси.

В данной работе рассматриваются особенности определения концентрации примеси бора в синтетических HPHT-монокристаллах алмаза с различными содержаниями примеси бора. Проводится сравнительный анализ результатов, полученных методами FTIR-спектроскопии и вольт-фарадных характеристик, с целью верификации данных о распределении легирующей примеси.

2. Методы исследований

В основе FTIR-спектроскопии лежит измерение спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения, обусловленного взаимодействием ИК-излучения с колебательными и электронными состояниями кристаллической решётки и примесных центров. В алмазе, легированном бором, атомы бора замещают атомы углерода в узлах кристаллической решётки и формируют акцепторные уровни. В ИК-спектрах легированного бором алмаза наблюдаются несколько типов полос поглощения, имеющих различную физическую природу. Прежде всего выделяют электронные переходы, связанные с примесными акцепторными уровнями бора. Эти переходы обусловлены возбуждением носителей заряда (дырок) внутри примесной подсистемы (переходы с $1s$ на $2p$). Соответствующие полосы наблюдаются в областях 2450 и 2800 см^{-1} и используются для количественного определения концентрации электрически активной (нескомпенсированной) примеси бора [4].

Также в спектрах алмазов с высокой концентрацией бора присутствует вибронная полоса около 1290 см^{-1} , обусловленная электронно-колебательными переходами с участием локальных колебаний замещающих атомов бора. Интенсивность этих полос определяется общим числом примесных атомов и, таким образом, характеризует концентрацию бора как структурного дефекта, независимо от его зарядового состояния. В данной работе снятие FTIR спектров в диапазоне от 600 до 7000 см^{-1} выполнялось на спектрометре Bruker Vertex 70 с ИК-микроскопом Hyperion1000.

Метод вольт-фарадных ($C-V$) характеристик широко используется для исследования электрических свойств полупроводниковых структур и основан на измерении приращения заряда при изменении напряжения. Для проведения таких измерений на поверхности образца наносятся металлические омические контакты и контакты Шоттки, которые формируют в полупроводнике область пространственного заряда (обеднённый слой), ширина которой изменяется с приложенным напряжением. При увеличении прикладываемого обратного смещения область обеднения расширяется, ионизируя тем самым большее количество атомов и увеличивая пространственный заряд. По зависимости $1/C^2(V)$ рассчитывается концентрация основных носителей заряда и ее распределение по глубине. Стоит отметить, что метод чувствителен к электрически активной примеси, поскольку вклад в ёмкость дают только ионизированные акцепторы. Вольт-фарадные измерения образцов выполнялись на автоматизированном комплексе спектроскопии адмиттанса с помощью прецизионного RLC измерителя Agilent E4980A.

3. Образцы

Исследуемые образцы представляют собой монокристаллические алмазные пластины, изготовленные из кристаллов, выращенных по технологии HPHT (high pressure high temperature) на кубическом прессе высокого давления в ООО “New

Diamond Technology” (г. Сестрорецк, Санкт-Петербург). Образец № 1 – плоскопараллельная пластина ориентации $\langle 100 \rangle$, размерами $5.0 \times 5.0 \times 0.5$ мм³, вырезанная из кристалла алмаза массой 12 карат, с использованием сплава Fe-Co в качестве катализатора и с добавлением геттеров азота и бора. Образец № 2 – многосекторная пластина ориентации $\langle 111 \rangle$, размерами $3.0 \times 3.0 \times 0.5$ мм³, вырезанная из легированного бором *in situ* монокристалла. Неоднородное распределение примеси бора в этой пластине проявляется в различной окраске секторов – от насыщенного синего в секторе (111) до голубого в секторах (110), (311) и практически бесцветного, прозрачного сектора (100).

4. Результаты и обсуждение

Спектр оптической плотности Образца № 1, полученный методом FTIR-спектроскопии, представлен на рисунке 1. Отсутствие выраженных полос поглощения, связанных с примесными центрами, свидетельствует о высокой чистоте исследуемого монокристалла и малой концентрации примесей.

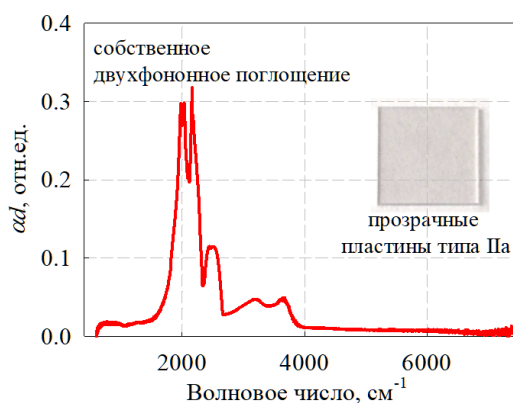


Рисунок 1. FTIR-спектр оптической плотности нелегированного образца алмаза

Согласно существующей классификации, алмазы, имеющие такой ИК-спектр, относятся к типу Па («чистые»). Они характеризуются крайне низким содержанием примесных атомов азота и бора, а также обладают высокими значениями удельного сопротивления и подвижности носителей заряда. Благодаря этим свойствам они широко используются в качестве материалов для радиационных детекторов, в том числе для регистрации заряженных частиц и нейтронов. Образцы такого типа были исследованы в работе [5] в качестве детекторов частиц, поэтому можно заключить, что исследуемый образец по своим характеристикам потенциально пригоден для использования в подобных устройствах.

Подчеркнем, что нижний предел концентрации бора, определяемый методом FTIR-спектроскопии при комнатной температуре, составляет порядка 10^{16} см⁻³. Покажем, что вольт-фарадные измерения позволяют определять меньшие значения концентрации электрически активных примесей. На рисунке 2а представлены результаты *C-V* измерений Образца № 1 при различных частотах (от 10 кГц до 1 МГц) приложенного переменного напряжения амплитудой 30 мВ. Наблюдаемая близость зависимостей к линейным указывает на однородность распределения носителей заряда по глубине. На основе этих данных с помощью численного дифференцирования были рассчитаны профили распределения концентрации носителей заряда по глубине пластины (рисунок 2б), которые имели явную дисперсионную зависимость от частоты. Зарегистрированные средние значения концентрации ОНЗ составили $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{15}$ см⁻³ при низких частотах тестового сигнала (10-50 кГц) и $(7.0 \pm 0.2) \times 10^{14}$ см⁻³ при высоких частотах (500 кГц). Полученные результаты свидетельствуют о наличии в

исследуемой пластине фоновой примеси бора с концентрацией, лежащей ниже предела чувствительности FTIR-спектроскопии.

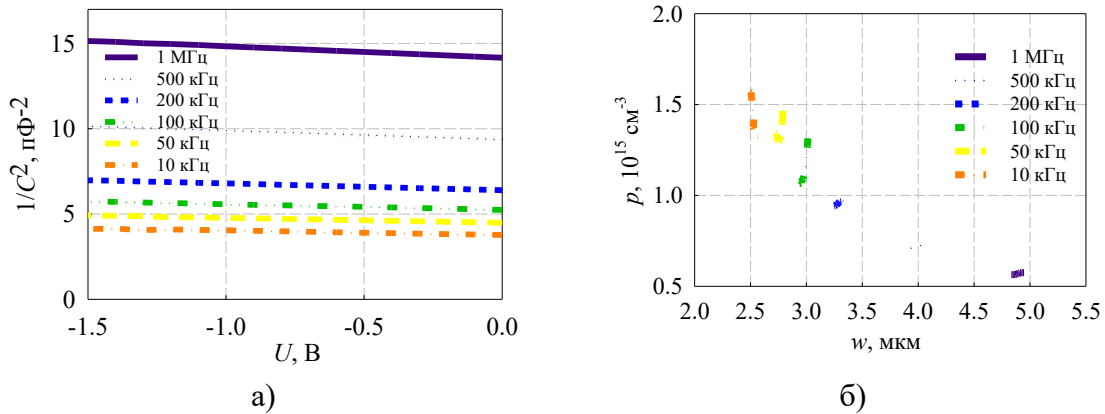


Рисунок 2. Результаты C-V-измерений Образца № 1: (а) экспериментальные вольт-фарадные характеристики в широком диапазоне частот, (б) профиль распределения концентрации носителей заряда по глубине

Далее рассмотрим результаты оптической и электрической характеристики алмазной пластины, намеренно легированной бором. На рисунке 3 представлены спектры оптической плотности, снятые в различных секторах Образца № 2. На вставках приведены фотография образца и более подробно область собственного двухфононного поглощения. Характер поглощения легированного бором алмаза существенно отличается от нелегированного наличием описанных выше пиков поглощения. Спектры, измеренные в различных секторах одной пластины имеют существенно разный вид, что связано с разной скоростью захвата примеси бора различными гранями растущего НРНТ-алмаза в ходе синтеза. Используя алгоритм и формулы из [4], были получены значения концентрации примеси бора, которые составили $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для секторов (111), (110) и (100), соответственно.

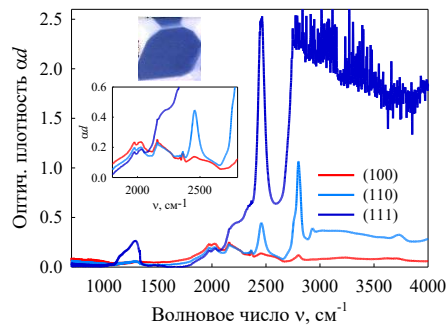


Рисунок 3. Спектры оптической плотности, полученные методом FTIR-спектроскопии в различных секторах Образца № 2

Графики C-V Образца №2 с хорошей аппроксимацией представляют собой прямые линии, указывающие на однородное распределение примеси, рисунок 4а. Средняя емкость для сектора (111) в четыре раза больше, чем для (100).

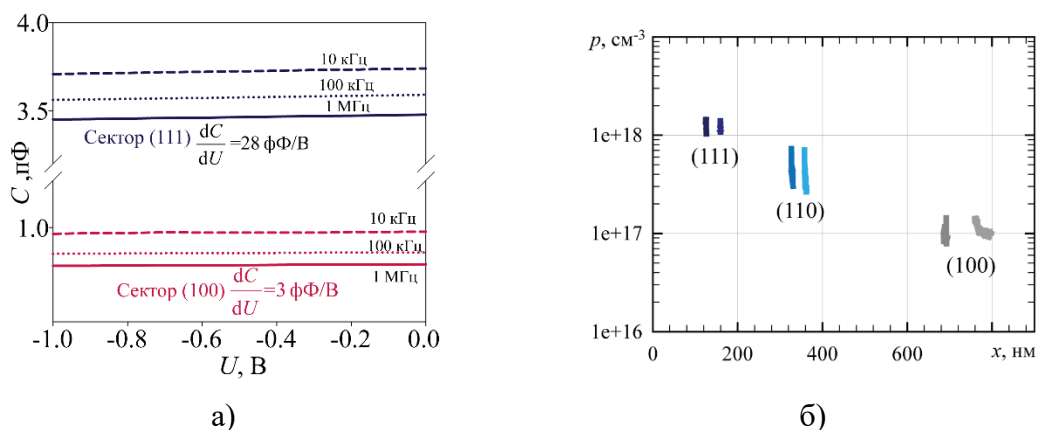


Рисунок 4. Результаты C-V-измерений Образца № 2: (а) экспериментальные вольт-фарадные характеристики в широком диапазоне частот, (б) профиль распределения концентрации носителей заряда по глубине

Для Образца № 2 результаты определения концентрации носителей заряда методом C-V характеристик хорошо совпали с результатами определения концентрации бора метода FTIR-спектроскопии, т.к. прикладываемого переменного поля было достаточно для электрической доионизации всех примесных атомов.

5. Заключение

В работе проведено комплексное исследование концентрации примеси бора в монокристаллических алмазах, синтезированных методом HPHT, с использованием FTIR-спектроскопии и вольт-фарадных измерений. На примере двух представительных образцов типа Па и Пб продемонстрированы возможности и ограничения используемых методов. Нижний предел чувствительности FTIR-спектроскопии при комнатной температуре составляет порядка 10^{16} см^{-3} , тогда как C-V-измерения позволяют регистрировать на порядок более низкие концентрации свободных носителей заряда. Для образца с высокой концентрацией бора оба метода дают согласующиеся результаты, что подтверждает корректность их совместного применения. Результаты работы демонстрируют эффективность комплексного подхода к анализу примесного состава алмаза и могут быть использованы при разработке и оптимизации приборных структур для СВЧ-электроники и радиационных детекторов.

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. Chen Z. et al. Microwave diamond devices technology: Field-effect transistors and modeling // International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields. – 2021. – Vol. 34. – №. 1. – P. e2800.
2. Pettinato S., Salvatori S. Diamond-based detection systems for tomorrow's precision dosimetry // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2024. – Vol. 1059. – P. 168974.
3. Shimaoka T. et al. Recent progress in diamond radiation detectors // Functional Diamond. – 2022. – Vol. 1. – №. 1. – P. 205-220.
4. Howell D. et al. Automated FTIR mapping of boron distribution in diamond // Diamond and Related Materials. – 2019. – Vol. 96. – P. 207-215.
5. Chernykh S. V. et al. High-Pressure High-Temperature Single-Crystal Diamond Type IIa Characterization for Particle Detectors // physica status solidi (a). – 2020. – Vol. 217. – №. 8. – P. 1900888.