

Токи, ограниченные пространственным зарядом, в синтетическом полупроводниковом алмазе

© Ю.А. Детчуев, В.А. Крячков, Э.Г. Пель*, Н.Г. Санжарлинский

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья,
601600 Александров, Россия

* Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,
142090 Троицк, Россия

(Получена 21 февраля 2000 г. Принята к печати 30 марта 2000 г.)

Исследованы электрические свойства монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза p - и n -типа проводимости с примесями В и As. Методами токов, ограниченных пространственным зарядом, обнаружены связанные с присутствием As моноэнергетические ловушки носителей заряда, а также ловушки с экспоненциальным распределением плотности состояний по энергии. Показана возможность использования кристаллов синтетического полупроводникового алмаза для регистрации α -излучения и в качестве термосенсоров.

Благодаря ряду уникальных свойств синтетический полупроводниковый алмаз (СПА) является перспективным материалом для электроники [1]. Одним из ограничений в расширении исследований и практическом применении СПА является сложность его легирования. В настоящем сообщении приведены некоторые результаты изучения электрических свойств монокристаллов СПА, полученных при различных условиях легирования, а также рассмотрены примеры возможного их использования в качестве чувствительных элементов сенсоров.

Исследуемые монокристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации [2]. При их получении в исходную шихту вводился геттер азота TiC, а также в качестве акцепторной и донорной примесей В и As. Варьированием состава и концентрации этих добавок было получено несколько групп кристаллов СПА p -типа проводимости с сопротивлением в интервале $R = 10 - 10^5$ Ом, а также кристаллы n -типа с $R > 10^6$ Ом.

Монокристаллы имели форму куба или кубооктаэдра с размерами 0.4–0.8 мм. На их противоположные грани ориентации (111) с помощью лазерной технологии и при использовании многокомпонентного состава с карбидообразующими добавками наносились контакты площадью $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ см². К контактам лазерной сваркой присоединялись серебряные или платиновые проволочки.

Тип проводимости относительно низкоомных кристаллов определялся по термоэдс. Идентификация примесей, ответственных за проводимость, осуществлялась по температурной зависимости сопротивления (рис. 1). Так, для образцов, синтезированных в присутствии геттера TiC и при малых добавках бора (количественное содержание добавок в шихте указано в подписях к рисункам), энергия активации примеси $E_a = 0.35$ эВ (рис. 1, кривые 3, 4) близка к известной для акцепторных центров бора. При увеличении содержания бора (кривые 1, 2) $E_a \approx 0.20$ эВ. Уменьшение E_a в таких кристаллах связано, как показано ранее [3], с ростом концентрации бора.

Для высокоомных кристаллов, полученных в отсутствие геттера TiC в шихте (кривая 6), значение энергии активации ($E_d = 1.6$ эВ) характерно для глубокого донорного центра азота. При добавлении в шихту мышьяка (кривая 5) проявляется энергия активации $E_d = 0.7$ эВ, соответствующая уровню, связанному с присутствием As в СПА [4].

Особенности зависимостей $R(T)$ в области низких температур T типичны для механизма прыжковой проводимости [5].

На рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) $I(U)$ ряда кристаллов, полученных при различных условиях синтеза. Остановимся несколько подробнее на свойствах структур на основе кристаллов СПА группы 5 (кривая 5 на рис. 1) с электрически активными центрами As. Особенности ВАХ этих кристаллов могут быть объяснены в рамках модели токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), при монополярной инжекции электронов в СПА, содержащий ловушки для электронов [6].

ВАХ I_1 и I_2 на рис. 2 типичны для случая двух типов моноэнергетических ловушек с уровнями энергии E_1, E_2 и концентрациями N_1, N_2 . Когда уровень Ферми (E_F) в кристаллах СПА удовлетворяет условию $E_F < E_1 < E_2$, резкому росту тока при низких напряжениях предшествует квадратичный участок ВАХ (кривая I_2). Когда $E_1 < E_F < E_2$, при низких напряжениях наблюдается омический участок (кривая I_1). На обеих ВАХ присутствуют два участка почти вертикального роста тока при напряжениях полного заполнения ловушек сначала с энергией E_1 , а затем с энергией E_2 .

“Ловушечные” квадратичные участки ВАХ, согласно [6], описываются выражением

$$I = (\varepsilon \mu_n \theta U^2) / L^3, \quad (1)$$

где $\theta = (N_c / g N_t) \exp(E_t - E_c) / kT$, L — расстояние между контактами, остальные символы имеют обычное значение.

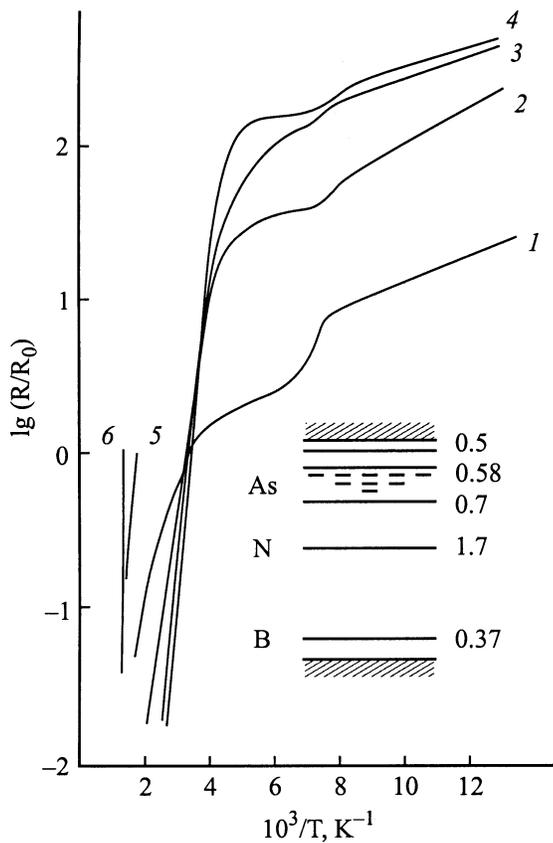


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления образцов СПА, полученных при синтезе из шихты, содержащей соответственно В, As, TiC, масс%: 1 — 0.1, 0, 6; 2 — 0.1, 2, 6; 3 — 0.003, 0, 6; 4 — 0.003, 2, 6; 5 — 0.003, 2, 0; 6 — 0.1, 0, 0. На вставке — энергетические уровни В, As и N в алмазе, указаны энергии в эВ относительно дна зоны проводимости или потолка валентной зоны.

При высоких напряжениях на ВАХ наблюдается "безловушечный" квадратичный участок

$$I = (\varepsilon \mu_n U^2) / L^3. \quad (2)$$

Выражения для характерных участков и точек ВАХ позволяют определить параметры свободных носителей и примесных состояний. Так, уравнение (2) использовалось для оценки значения подвижности электронов μ_n . Параметры донорного уровня, определяющего концентрацию равновесных носителей, определялись на омическом участке ВАХ. Наклон зависимости $\lg I = f(1/T)$ при фиксированном напряжении в диапазоне температур $T = 300-800$ К дает энергию активации донора $E_d = 0.7$ эВ. Пересечение этой прямой с осью ординат при $1/T \rightarrow 0$ позволило найти концентрацию доноров N_0 . Как показали расчеты, значения N_0 в образцах СПА с разным сопротивлением лежат в интервале $10^{16}-10^{19}$ см $^{-3}$.

С использованием уравнения (1) и выражения для напряжения полного заполнения ловушек [6] оценены

величины параметров ловушек. Разброс значений E_1 и E_2 (0.5 и 0.58 эВ для образца 5₁) не превышал 0.05 эВ, а для N_1 и N_2 ($2 \cdot 10^{11}$ и $5 \cdot 10^{11}$ см $^{-3}$ соответственно) — порядка величины.

Правомерность использования метода ТОПЗ для подобных расчетов подтверждалась и наличием линейной зависимости I от $1/L^3$ на квадратичных участках ВАХ, полученной из измерений на различных образцах.

ВАХ с более сильными, чем квадратичная, зависимостями $I(U)$ (рис. 2, кривые 5₃ и 5₄) иллюстрируют наличие в монокристаллах СПА ловушек с экспоненциальным распределением плотности по энергии [6]. В этом случае

$$I = N_c \mu e^{1-l} \left[\frac{\varepsilon l}{(l+1)h} \right]^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{L^{2l+1}}, \quad (3)$$

где $l = T/T_p$, T_p — характеристическая постоянная распределения, $T_p > T$.

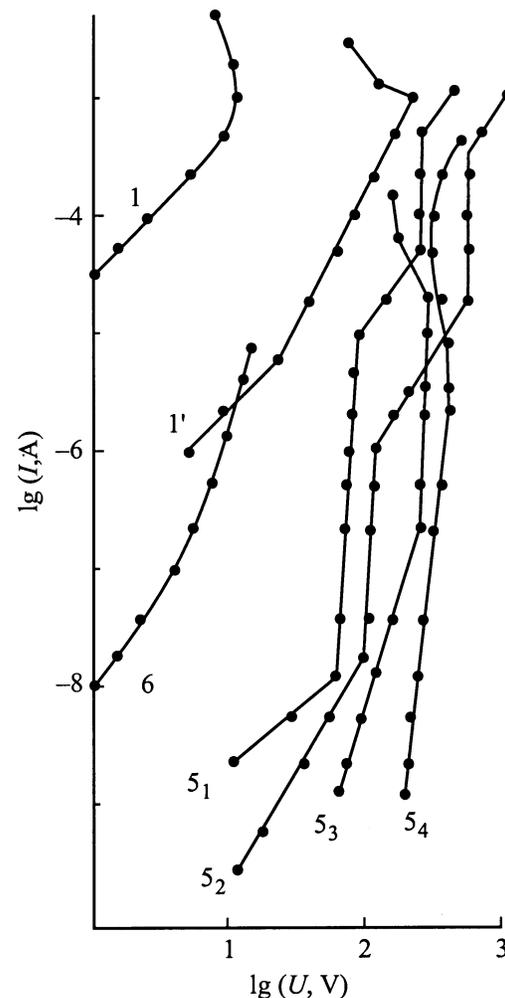


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики кристаллов СПА 1, 5, 6 (см. рис. 1) при 300 К (1; 5₁–5₄; 6) и 77 К (1'). (5₁–5₄) — кристаллы СПА, полученные при одних условиях синтеза.

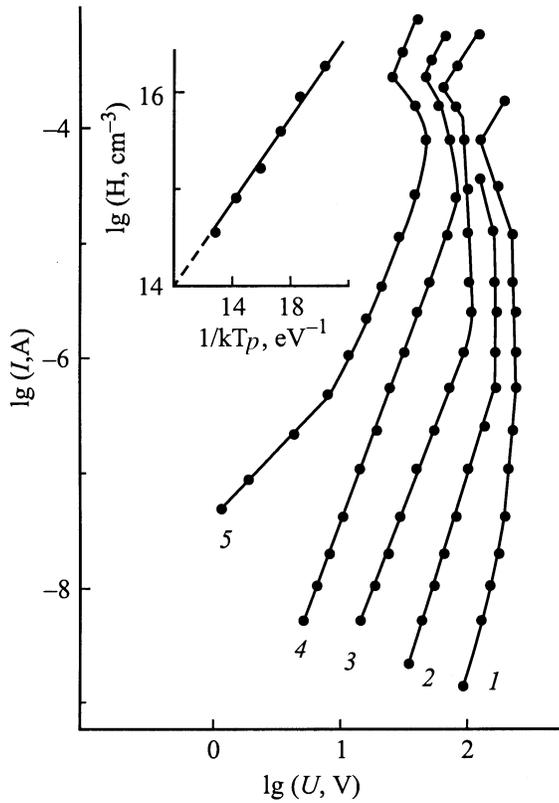


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики образца 5 (см. рис. 1) с экспоненциальным распределением плотности ловушек. T , К: 1 — 300, 2 — 370, 3 — 410, 4 — 520, 5 — 500. На вставке — зависимость $\lg H = f(1/kT_p)$.

Когда такое распределение начинается от края зоны проводимости, его можно описать выражением

$$h(E) = (H/kT_p) \exp(-E/kT_p), \quad (4)$$

где $h(E)$ — концентрация уровней ловушек в единичном интервале энергий.

Параметры T_p и H , рассчитанные из температурных зависимостей ВАХ подобных образцов (рис. 3), обнаружили линейную зависимость $\lg H$ от $1/kT_p$. Как показано в работе [7] методикой, которой мы воспользовались, такая зависимость хорошо описывается моделью, учитывающей наличие моноэнергетического уровня ловушек в запрещенной зоне с энергией E_t и ловушек с экспоненциальным распределением плотности состояний по энергии от этого уровня в глубь запрещенной зоны

$$h = (H'/kT_p) \exp(-E/kT_p) \exp(E_t/kT_p), \quad (5)$$

где E — энергия ловушек экспоненциального распределения, по-прежнему отсчитываемая от дна зоны проводимости, H' — суммарная плотность ловушек распределения ниже уровня E_t , $H = H' \exp(E_t/kT_p)$. Схематическое изображение таких ловушек представлено на вставке рис. 1.

Наклон прямой $\lg H = f(1/kT_p)$ определяет величину E_t , а точка пересечения прямой с осью ординат при

$1/kT_p \rightarrow 0$ — величину H' . Для исследованных образцов СПА значения E_t находились в диапазоне 0.57–0.61 эВ, H' — в диапазоне 10^9 – 10^{12} см $^{-3}$.

При температурах выше 520 К и низких напряжениях на ВАХ появляется омический участок, параметры которого определяются уровнем 0.7 эВ.

Рассчитанные значения энергий локальных уровней близки к полученным ранее величинам [4,8]. Тот факт, что концентрация N_0 на много порядков превышает значения N_1 и N_2 , не позволяет для объяснения природы обнаруженных центров привлечь модель многозарядного донора [8]. Природа этих центров, вероятно, связана с различными возможностями размещения атомов мышьяка в решетке алмаза. Наличие экспоненциального распределения плотности ловушек ниже уровня с энергией $E_t = E_1$ можно связать со значительным структурным разупорядочением решетки вблизи этого центра захвата.

Исследованные образцы СПА обнаружили чувствительность к α -излучению. Это обстоятельство представляет интерес, так как детектирование α -частиц, как правило, базируется на использовании природных алмазов.

Наибольшей чувствительностью обладали структуры с моноэнергетическими ловушками на втором квадратичном участке ВАХ. Детектирование ухудшалось и прекращалось при появлении в кристаллах ловушек с экспоненциальным распределением плотности по энергии и росте их концентрации. Такая закономерность становится понятной, если учесть условия эффективного детектирования: высокие дрейфовые скорости носителей заряда и отсутствие захвата на ловушки. Для уменьшения захвата нужны либо чистые образцы, либо режимы, при которых ловушки будут заполнены уже до облучения. Именно такие условия реализуются в кристаллах с моноэнергетическими ловушками: полностью заполнен глубокий уровень ловушек и в значительной степени второй уровень.

Рассмотрим кратко некоторые свойства монокристаллов СПА p -типа проводимости.

ВАХ низкоомных кристаллов при 300 К вплоть до токов ~ 1 мА описывается законом Ома. При 77 К (как и для высокоомных кристаллов при 300 К) имеют место характерные для ТОПЗ степенные зависимости $I(U)$ (рис. 2, кривые I, I').

Сильная температурная зависимость сопротивления и постоянство наклона $\lg R = f(1/T)$ в широкой области температур (рис. 1) позволяют рассмотреть возможность использования p -кристаллов СПА как чувствительных элементов термосенсоров. Исследования показали, что наибольшей стабильностью обладают кристаллы с малым сопротивлением (10 – 10^3 Ом), полученные в присутствии TiC и при больших добавках В.

СПА с контактами, изготовленными, как описано выше, могут быть использованы в качестве бескорпусных сенсоров. Были также получены конструкции с герметизирующим рабочий кристалл наращённым слоем диэлектрического алмаза. Использованные, в частности, в качестве теплового вакуумметра в области давления

газов от $5 \cdot 10^{-2}$ атм до атмосферного образцы СПА обнаружили более высокую чувствительность, чем манометрические лампы (например, ПМТ-2).

Список литературы

- [1] В.К. Баженов, М.М. Викулин, А.Г. Гонтарь. ФТП, **19**, 1345 (1985).
- [2] В.Е. Хаджи, Л.М. Штеренлихт, М.И. Самойлович. В сб.: *Синтез минералов* (М., Изд-во Недра, 1989) т. 1, с. 481.
- [3] Н.В. Новиков, А.Г. Гонтарь. В сб.: *Алмазы в электронной технике* (М., Энергоатомиздат, 1990) с. 57.
- [4] В.А. Лаптев, В.А. Крячков, С.А. Мартынов. Электрон. техн., сер. 5, № 3, 18 (1989).
- [5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Изд-во Наука, 1979).
- [6] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [7] P.I. Reucroft, F.D. Mullins. J. Phys. Chem. Sol., **35**, 347 (1974).
- [8] С.М. Ротнер, Ю.М. Ротнер, Г.В. Кришук, Э.М. Храковская, Н.С. Степанова, В.А. Лаптев. ФТП, **17**, 198 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

Space-charge-limited current in synthetic semiconducting diamonds

Y.A. Detchuiev, V.A. Kriachkov, E.G. Pel*,
N.G. Sanjarlinsky

Research Institute for Synthesis of Materials,
601600 Aleksandrov, Russia

* High Pressure Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
142090 Troitsk, Russia

Abstract Electrical properties of synthetic semiconducting diamonds with B and As as impurities and *p*- and *n*-type conductivities have been investigated. The monoenergetic traps and traps with the exponential density distribution connected with As impurities have been discovered. The application possibilities of synthetic diamond crystals for α -detection and thermosensors have been suggested.