

## Характеризация электрофизическими методами монокристаллического алмаза, легированного бором (обзор)

© В.И. Зубков,<sup>1</sup> А.В. Соломникова,<sup>1</sup> А.В. Соломонов,<sup>1</sup> А.В. Колядин,<sup>2</sup> J.E. Butler<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО НПК „Алмаз“, 197706 Сестрорецк, Россия

<sup>3</sup> Cubic Carbon Ceramics, MD 20639 Huntingtown, USA  
e-mail: solomnikova-anna@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 10 октября 2022 г.

Принято к публикации 17 октября 2022 г.

На базе результатов собственных исследований и работ других авторов проведен критический анализ существующих методов контроля концентрации примеси и основных носителей заряда в широкозонных полупроводниках, а также рассмотрены вопросы совершенствования современной диагностики основных электрофизических свойств монокристаллического алмаза. Установлено, что для полупроводникового алмаза принципиально важным оказывается раздельное определение концентрации примеси и концентрации свободных носителей заряда, что является следствием очень малой (менее 1%) степени ионизации внедренной примеси. Показаны преимущества и перспективность спектроскопии адмиттанса как диагностического метода применительно к сверхширокозонным полупроводникам, предлагаются решения, направленные на корректную интерпретацию экспериментальных данных. Большая энергия ионизации примеси бора в алмазе (370 meV) приводит к сильной частотной дисперсии измеряемой барьерной емкости. Показано, что для корректных измерений концентрации носителей заряда методом ВФХ в условиях нарушения квазистатичности необходимо использование низких частот и высоких температур. Проводится сопоставление результатов электрофизических исследований с традиционными измерениями концентрации примеси в алмазе оптическими методами. При температурных измерениях адмиттанса образцов монокристаллического алмаза, легированного бором, обнаружено уменьшение энергии активации дырок с примесного уровня бора от 325 до 100 meV при увеличении концентрации бора  $N_A$  с  $2 \cdot 10^{16}$  до  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , а также при  $N_A \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  при температурах 120–150 К зарегистрирован переход к прыжковому механизму проводимости по примесной (акцепторной) зоне с термической энергией активации 10–20 meV.

**Ключевые слова:** монокристаллический алмаз, примесь бора, концентрация носителей заряда, энергия активации, адмиттансная спектроскопия, вольт-фарадные измерения.

DOI: 10.21883/JTF.2023.01.54059.110-22

### Введение

Уникальные электрофизические и механические свойства алмаза позволяют рассматривать его как весьма перспективный материал для использования в силовой и оптоэлектронике, а также для работы в экстремальных условиях [1–6]. Для высоковольтной электроники полупроводниковые устройства на основе алмаза могут существенно снизить энергопотребление, повысить предельные значения пробивного напряжения, рабочую частоту и температуру [7–11]. Низкие значения коэффициентов адгезии и трения у алмаза по сравнению с кремнием показывают преимущества применения алмазных пленок в микроэлектромеханических (МЭМС) устройствах [12–15]. Нелегированный алмаз может использоваться для создания датчиков заряженных частиц, рентгеновского и ультрафиолетового излучения [16–18],

а также для создания УФ фотоприемников [19,20]. С другой стороны, легирование примесями до сверхвысокого уровня в предельно узких слоях ( $\delta$ -легирование) рассматривается как реальный способ создания мощных униполярных транзисторов [21–25].

Настоящий обзор состоит из двух частей. Первая часть посвящена критическому анализу существующих методов синтеза и легирования монокристаллического алмаза, а также контролю концентрации примесей и основных носителей заряда (ОНЗ) в широкозонных полупроводниках, а также совершенствованию диагностики основных электрофизических свойств легированного бором монокристаллического алмаза. Ключевым диагностическим методом, используемым в настоящей работе, является адмиттансная спектроскопия. Она является неразрушающим методом, позволяющим проводить количественные измерения статических и динамических

характеристик носителей заряда и примесных центров для прогнозирования свойств изготавливаемых приборных структур.

Вторая, экспериментальная, часть посвящена аккуратному определению концентрации основных носителей заряда (дырок) и энергии активации бора в образцах алмаза методами температурной и частотной спектроскопии адмиттанса в условиях присущей этому полупроводнику существенно неполной ионизации примеси и неравновесности измерений. Полученные результаты сопоставляются с результатами измерений, полученными другими авторами. Предлагаются решения, направленные на корректную интерпретацию экспериментальных данных.

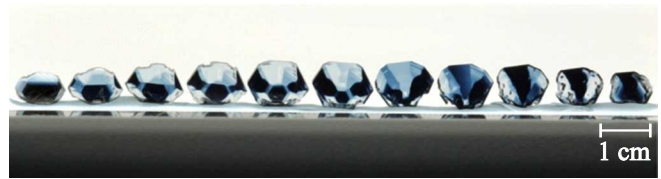
## 1. Теоретический анализ

### 1.1. Методы синтеза и легирование монокристаллического алмаза

В последнее десятилетие наблюдается серьезный прогресс в технологии синтеза алмазов высокого структурного совершенства [26]. Сейчас можно говорить о том, что два основных метода роста кристаллов — метод НРНТ (high pressure high temperature) и метод CVD (chemical vapor deposition) — находятся примерно на одном технологическом уровне, при этом каждый из них имеет свои особенности и условия роста (рис. 1, а).

Объемные кристаллы алмаза успешно выращивают методом НРНТ при температурах  $1400 \pm 50^\circ\text{C}$  и давлениях порядка 5–6 GPa; в современных установках роста типа Cubic высокое гидростатическое давление обеспечивается шестью цилиндрами сверхвысокого давления [27–29]. Россия в лице компании „New Diamond Technology“ (NDT) является мировым лидером в этой области [30,31] — в 2020 г. компания сообщила о синтезированных монокристаллах весом более 100 карат. Принципиальным отличием НРНТ роста алмаза от планарного роста обычных полупроводников методами Чохральского, зонной плавки и др. является одновременный рост граней кристалла сразу по нескольким направлениям из объемной затравки (рис. 1, б). В процессе НРНТ-роста кристалла, очевидно, первые появляющиеся грани определяются ориентацией кристаллической затравки и перпендикулярны основному направлению роста. Далее в условиях свободного роста сразу множества граней формирование габитуса кристалла определяется отношением скоростей их роста, которые в первую очередь зависят от температуры роста при условии неизменного давления, обеспечиваемого прессами. Вариация температуры в пределах указанного диапазона позволяет в результате получить объемные кристаллы кубической, кубооктаэдрической, ромбоэдрической и других форм.

Морфологию растущего кристалла удобно описывать параметрами  $\alpha_v$ , которые определяются отношением скоростей роста граней, например,  $\alpha_v = \sqrt{3}v_{001}/v_{111}$  для



**Рис. 2.** Набор многосекторных алмазных пластин, вырезанных из НРНТ кристалла, выращенного в NDT.

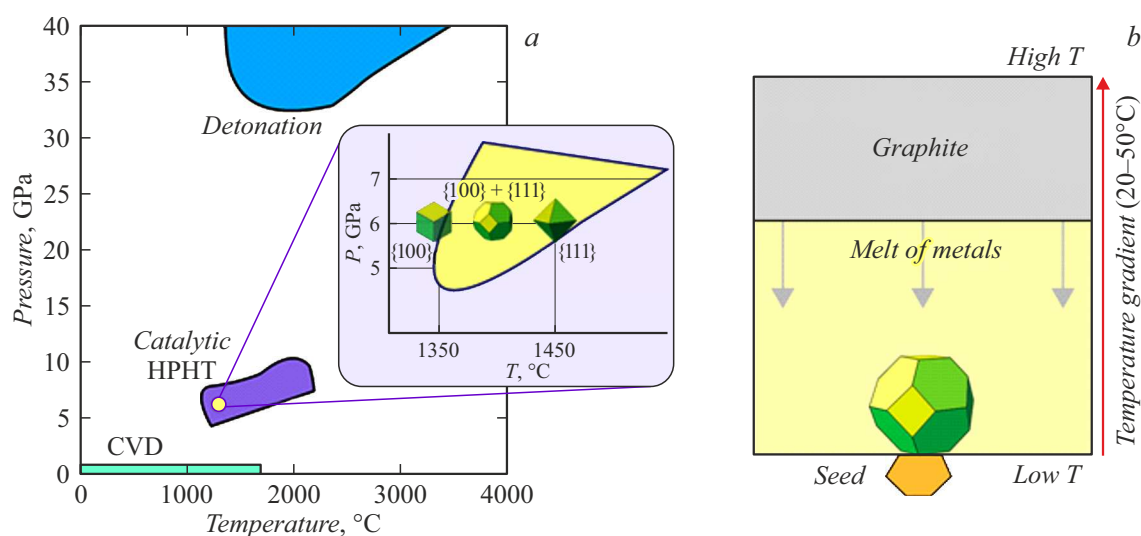
граней (001) и (111) соответственно [32]. В соответствии с правилом Кюри–Вульфа [33], лежащим в основе молекулярно-кинетической теории роста кристаллов, наиболее развитыми на поверхности кристалла будут грани с наименьшими скоростями роста. Как следствие, в формирующемся кристалле преобладает доминирующий рост граней простых форм с наибольшим межплоскостным расстоянием: {100}, {110}, {111}, {113}.

Кубооктаэдрическая форма алмаза является наиболее предпочтительной для практических применений в микроэлектронике. Она реализуется при отношении скоростей роста для [001] и [111] направлений  $v_{001}/v_{111} \approx 1.15$  [34], что соответствует  $\alpha_v \sim 2$ .

Синтезированный методом НРНТ кристалл для последующих постростовых технологических операций нарезается на плоскопараллельные пластины. Набор пластин, вырезанных из одного кристалла алмаза, легированного примесью бора, представлен на рис. 2.

Эпитаксиальные слои и отдельные объемные кристаллы алмаза получают путем химического осаждения из газовой фазы (CVD). В реализации данного метода следует отметить работы [35–41]. Для выращивания монокристаллов с помощью технологии CVD требуется алмазная монокристаллическая подложка, в качестве которой обычно используется пластина, полученная методом НРНТ. Стандартный метод роста CVD основывается на плазменной активации атомов водорода и углеродсодержащих радикалов, последующее осаждение которых на подложку обеспечивает формирование алмазной пленки в результате комплекса поверхностных химических реакций. Для эффективного роста алмазных пленок необходимо обеспечить неравновесную концентрацию атомарного водорода вблизи поверхности подложки [42].

Современные коммерческие CVD-реакторы с плазменной активацией позволяют выращивать алмазные эпитаксиальные пленки со скоростью выше  $1 \mu\text{m/h}$  [43]. Это обеспечивается путем эффективного диффузионного переноса ионизованных частиц и радикалов ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , H) из объема плазмы на подложку. Типичный процесс осаждения алмазных пленок с плазменной активацией осуществляется при давлении от 100 до 200 Torr (1 Torr  $\approx 133.3$  Pa) с помощью магнетронного СВЧ-излучения с частотой 2.45 GHz. Температура подложки поддерживается в диапазоне  $700\text{--}1100^\circ\text{C}$  [44,45]. Для легирования пленок в процессе роста применяются растворенные в этаноле источники



**Рис. 1.** *a* — фазовая диаграмма с условиями роста монокристаллического алмаза в методах HPHT и CVD; *b* — схема выращивания алмазов методом HPHT.

примесей, в частности, триметилборат  $B(OCH_3)_3$  для внедрения бора [46].

Отметим также, что, наряду с монокристаллическим алмазом, распространение получили детонационные наноалмазы, которые синтезируются при детонации сильных взрывчатых веществ в закрытой камере [47]. Такие наноалмазы находят свое применение в качестве структурообразователя при добавлении в бетон и другие строительные материалы. Они используются в процессах полировки, в гальваническом производстве, в медицине и биологии [48–52].

Нелегированный химически чистый алмаз является идеальным диэлектриком. Собственная концентрация носителей заряда в нем оценивается на уровне  $10^{-27} \text{ cm}^{-3}$  при комнатной температуре. Микроэлектронную значимость этому материалу придает возможность внедрения большой концентрации легирующей примеси. Однако ввиду высокой атомной плотности алмаза существует лишь несколько химических элементов, способных встраиваться в его кристаллическую решетку и изменять тип электрической проводимости, что критически важно для приборных применений. Практически наиболее значимыми легирующими примесями на данный момент являются азот, бор и фосфор. Легирование алмаза осуществляется в процессе роста в обоих методах (HPHT и CVD). Кроме *in situ* легирования, в ряде случаев используется имплантация примеси, создающая профиль легирования в приповерхностной области (на глубину в несколько  $\mu\text{m}$ ). Нередко облучение частицами высоких энергий [53–55] и имплантацию различных примесей используют для внедрения центров окраски, тем самым модифицируя цвет кристалла для ювелирных применений [56] или для последующего применения в качестве дозиметров ультрафиолетового и ионизирующих излучений [57].

Атом азота в изолированном виде (как примесь замещения), а также в составе всевозможных комплексов (в первую очередь с вакансиями), создает очень глубокие уровни в запрещенной зоне алмаза (1.6 eV от дна зоны проводимости и глубже [58,59]). В связи с этим его затруднительно рассматривать в качестве потенциальной легирующей примеси с точки зрения традиционной микроэлектроники. С другой стороны, легированные азотом алмазы благодаря формированию NV-центров (комплекс азот-вакансия углерода) обладают большим потенциалом при использовании их в фотонике в качестве однофотонных источников излучения, в квантовой криптографии [60–64], а также при исследованиях в области квантовых вычислений [65]. Заметим также, что для подобных задач широко изучается возможность использования и других центров окраски в алмазе: SiV [66,67], MgV [68,69], SnV [70,71].

Алмазные кристаллы, легированные бором, в настоящее время рассматриваются в качестве основы будущих приборов опто- и микроэлектроники нового поколения и исследуются научными группами по всему миру [72–77]. Среди применений легированного бором полупроводникового алмаза — силовая и экстремальная электроника, двухспектральные фотоприемники (глубокого ультрафиолета и ближнего ИК [78]) и др. В последние годы интенсивно развивается еще одно направление применений — биосенсорика, что обусловлено биосовместимостью алмаза и его очень широким электрохимическим окном [79,80], размерами которого можно управлять, меняя концентрацию бора. Исключительная химическая стойкость алмаза обуславливает также его применение в качестве электродного материала в электрохимии [81,82].

Анизотропия скорости роста различных граней кристалла алмаза сопровождается также и разной скоро-

стью внедрения в них примеси [83,84]. Концентрация внедренной примеси бора оказывается большей в гранях кристалла, ориентированных в направлениях [111] и [110], и меньшей для (100) поверхности. В работе [84] на основе измерения концентрации носителей заряда в различно ориентированных плоскостях пластины алмаза мы определили относительную величину коэффициентов захвата  $K$  примеси бора по граням как  $K(111) : K(110) : K(100) = 18 : 9 : 1$ . Особенно критично различие скорости внедрения примеси в подложки различной кристаллографической ориентации для дельта-легирования [85,86], когда концентрация внедряемой примеси велика, а время проведения операции исчисляется секундами.

Таким образом, наряду с огромными потенциальными возможностями алмаза, существует и ряд серьезных проблем его применения как полупроводника, которые возникают из-за анизотропии роста и легирования монокристалла, большой ширины запрещенной зоны и очень малой степени ионизации внедренной примеси. В связи с этим приоритетной задачей является изучение и управление электрическими свойствами легированного бором алмаза как физико-технологической основы приборов алмазной опто- и микроэлектроники. Соответственно, роль точной и достоверной диагностики примесного состава синтезированных алмазных структур возрастает по мере ужесточения требований к самому материалу.

## 1.2. Методы измерения концентрации примеси и основных носителей заряда в алмазе. Сравнительный анализ

Ключевыми физическими характеристиками любого полупроводникового прибора являются концентрация и подвижность носителей заряда. Для алмаза, как будет показано далее в обзоре, принципиально важным оказывается раздельное определение концентрации введенной примеси (бора) и достигнутой при рабочей температуре прибора концентрации свободных носителей заряда (дырок)  $p$  по причине чрезвычайно малой степени термической ионизации атомов бора (доли процента при комнатной температуре).

Распространенными методами контроля концентрации примеси и подвижных носителей заряда являются вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), измерения эффекта Холла, инфракрасная FTIR-спектроскопия (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), спектроскопия фотопроводимости, емкостная и адмиттансная спектроскопия. Каждый метод базируется на специфических физических принципах и поэтому имеет как преимущества, так и определенные недостатки, осложняющие прецизионную и достоверную характеризацию алмаза как материала для микроэлектроники.

Времяпролетная ВИМС [87] позволяет измерять полную концентрацию бора в образце, однако этот метод является разрушающим и нечувствительным к малым

концентрациям примеси. Измерения методом вольт-фарадных характеристик (ВФХ, или  $C-V$ ) [88] и гальваномагнитным методом Холла [89,90] следует отнести к неравновесным, поскольку они требуют приложения к образцу внешнего электрического или магнитного поля. Наиболее близкие условия к термодинамически равновесному режиму измерений обеспечивают измерения проводимости на постоянном токе [91,92]. Однако они серьезно проигрывают современным диагностическим методам по информативности и, кроме того, требуют отдельного знания подвижности носителей заряда. В последнее время для определения концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) в образцах без сформированных металлических контактов хорошо зарекомендовал себя метод электрохимического вольт-фарадного профилирования [93–96]. Но для алмаза он оказывается неприменимым ввиду невозможности травления данного материала.

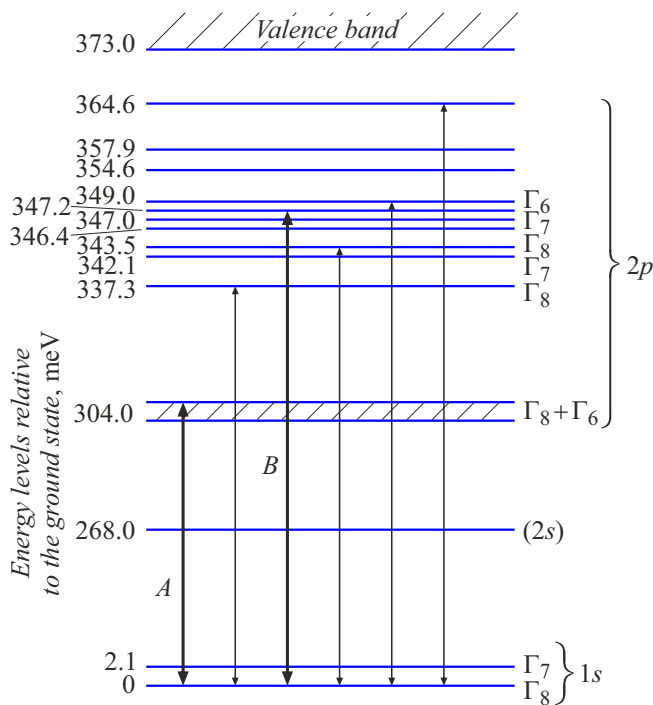
Имеются работы по применению лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) для анализа примесного состава природных и синтетических алмазов [97]. Метод ЛИЭС, в принципе, позволяет идентифицировать в случае природных алмазов место их добычи, а в случае синтетических — лабораторию роста.

Здесь остановимся на сравнительной характеристике физических принципов и алгоритмов, лежащих в основе методов FTIR (фурье-спектроскопии в ИК области спектра) и ВФХ, и вытекающих из них особенностей измерений.

### 1.2.1. FTIR-измерения концентрации примеси

FTIR-спектроскопия [98] тестирует концентрацию optически активных примесных атомов бора относительно к тому, будет ли данный атом давать вклад в электрическую проводимость. Принятая на сегодня методика анализа спектров FTIR требует использования как минимум трех пиков в спектре поглощения для определения разных концентраций примеси бора в алмазе. Обычно используются полосы поглощения с волновыми числами 2802, 2454 и 1290  $\text{cm}^{-1}$ , которые называются первичной, вторичной и третичной полосами [99]. Пики 2802 и 2454  $\text{cm}^{-1}$  в слабо легированном бором алмазе создаются переходами дырок из основного  $1s$ -состояния в систему расщепленных возбужденных  $2p$ -состояний акцепторного центра (рис. 3). Переходы  $1s \rightarrow 2s$  оказываются при этом запрещенными. Заметим, что длина волны, соответствующая 2802  $\text{cm}^{-1}$ , отвечает энергии перехода 347 MeV. Это максимальная энергия активации бора, регистрируемая в спектрах FTIR алмаза.

Для сильнолегированных образцов используется пик при 1290  $\text{cm}^{-1}$ , так как из-за возникновения примесной полосы исчезают узкие отклики бора в области собственного трехфононного поглощения. Третичная полоса находится в дефектной однофононной области и является относительно слабой по сравнению с полосами



**Рис. 3.** Схема энергетических уровней примеси бора в слаболегированном алмазе (построена на основе расчетов [100] и [59] методом эффективной массы). Жирными линиями (A и B) выделены основные переходы, наблюдаемые в технике FTIR.

поглощения, вызванными переходами  $1s \rightarrow 2p$  в слаболегированных образцах.

Поскольку технически измерения FTIR-спектров проводятся в режиме пропускания, они обеспечивают определение средней по глубине образца концентрации частично компенсированной примеси бора. Для получения количественных результатов, как это обычно имеет место в оптике, применяется калибровка интенсивности спектральных пиков, причем отдельная на разных участках спектра. Калибровка производится по сопоставлению с прямыми методами определения концентрации (ВИМС [101], метод Холла, метод ВФХ). В недавней работе [99], обобщившей многолетний опыт коллектива авторов, „первичным эталоном“ для нормировки выбирались данные холловских измерений. Заметим, однако, что метод Холла тестирует концентрацию свободных носителей заряда, а не примеси, и для широкозонного алмаза такая нормировка может давать большую (сотни процентов) систематическую погрешность в определении концентрации примеси в отличие, например от вольт-фарадных измерений, которые не требуют нормировки, и в этом случае носят прямой характер (подробнее см. в разд. 1.3). При исследовании образцов с неравномерным уровнем легирования, в том числе многосекторных образцов, этот метод вносит дополнительную погрешность в результаты измерений. Кроме того, для реально востребованных в электронной

промышленности высоких концентраций бора принятую схему энергетических уровней примеси бора (рис. 3), очевидно, следует критически пересмотреть.

### 1.2.2. Вольт-фарадные характеристики, базовые моменты

Техника вольт-фарадного (или  $C-V$ ) профилирования базируется на количественном измерении приращения заряда при изменении напряжения [88,102–104]. Классическое рассмотрение основано на том, что локальное распределение концентраций ионов примеси и подвижных носителей заряда определяет приращение самого заряда  $dQ$ , а также приращение ширины области объемного заряда (ООЗ) с каждым изменением значения подаваемого на структуру обратного смещения [105]. Путем дифференцирования  $C-V$ -зависимости по напряжению получается стандартное выражение для распределения концентрации по глубине образца, которое принято называть наблюдаемым („apparent“) профилем концентрации [88]:

$$N(w) = \frac{C^3}{e \epsilon_r \epsilon_0 S^2} \left( \frac{dC}{dV} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $S$  — площадь образца,  $\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная; толщина обедненного слоя  $w$ , соответствующая барьерной емкости  $C$  при данном напряжении  $V$  (обозначается также как  $U$ ), равна

$$w = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{C}. \quad (2)$$

Она сопоставляется с текущей координатой границы ООЗ при этом напряжении.

Профиль (1) сложным образом зависит от распределения концентрации легирующей примеси, приложенного напряжения и положения края энергетической зоны полупроводника. Только в случае однородного полупроводника, в котором примесь равномерно распределена и полностью ионизована, определенная из (1) величина может точно соответствовать уровню легирования [103].

Применительно к приборным структурам на монокристаллическом алмазе,  $C-V$ -профилирование потенциально является более точным и информативным методом диагностики, чем оптические измерения концентрации. Во-первых, из  $C-V$ -характеристики рассчитывается распределение концентрации ионизованной примеси (или основных носителей заряда) по глубине структуры, а не усредненная по объему концентрация (табл. 1). Во-вторых, рабочими условиями алмазного прибора являются высокие температуры и приложенное смещение, что приводит к изменению концентрации подвижных носителей заряда относительно равновесной. Метод  $C-V$  в отличие от FTIR позволяет характеризовать распределение носителей заряда в приборе при

**Таблица 1.** Измеряемые параметры примеси и основных носителей заряда в объемном легированном алмазе и применяемые методы

Метод	Измеряемые параметры	Особенности
ВИМС	Полная концентрация примесных атомов, $N_{\text{impur}}$	Нечувствительность к малым концентрациям
Холловские измерения	Основные носители заряда, $p-n$	Квазиравновесные условия
Измерения FTIR	Среднее значение концентрации частично компенсированной примеси, $N_A - N_D$	Нормировка на холловские измерения
Вольт-фарадные характеристики	Распределение по координате концентрации ионизированной примеси с учетом ее компенсации, $N_A^- - N_D^+$	Частотная дисперсия результатов измерений

рабочей температуре и фактически в реальных условиях работы.

Очевидно, что особенности в измерениях концентрации примеси и ОНЗ, приведенные в табл. 1, справедливы не только для алмаза, но и для других широкозонных материалов (SiC, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaN, а также его твердых растворов GaAlN).

### 1.3. Особенности вольт-фарадных измерений полупроводникового алмаза

#### 1.3.1. Частотная дисперсия измеряемой емкости. Неквазистатичность C–V-характеристик

Сильная (несколько порядков) зависимость измеряемой барьерной емкости от частоты — характерная особенность широкозонного алмаза. Причина этого эффекта тесно связана с малой степенью ионизации примесного бора и низким темпом эмиссии дырок с данного центра в соответствующую зону. Подаваемое измерителем емкости переменное тестовое напряжение возмущает равновесное состояние носителей заряда, а получаемый с образца емкостной отклик меняется с частотой прикладываемого смещения. Этот эффект называется дисперсией емкости и вызывает нарушение квазистатичности (т.е. независимости от частоты) вольт-фарадных измерений. Соответственно, „apparent“ концентрация также оказывается зависимой от частоты вынуждающего сигнала, что впервые было замечено в алмазе при комнатной температуре Ж. Гловером [106]. Дисперсия барьерной емкости растет с понижением температуры (рис. 4, а). Это явление усложняет интерпретацию результатов и требует привлечения для анализа неравновесной статистики полупроводников. Теоретически тестовый сигнал очень низкой частоты способен эмиттировать максимум носителей заряда с глубокого центра, а измерения на высокой частоте практически не изменяют равновесного распределения свободных дырок. Поэтому при соответствующей постановке эксперимента измерения частотной дисперсии C–V-характеристик могут дать количественную информацию как о концен-

трации примеси, так и о равновесной концентрации носителей заряда (рис. 4, б) ( $p_{\text{cv}}$  здесь — рассчитанная из (1) наблюдаемая, или apparent, концентрация дырок). Насыщение  $p_{\text{cv}}$  на низких частотах отражает почти полную ионизацию примеси в приложенном электрическом поле, т.е. здесь можно оценить концентрацию примеси, она не будет зависеть от температуры. Высокочастотные измерения дают концентрацию свободных носителей заряда, близкую к их равновесной концентрации при данной температуре. Ранее это было продемонстрировано нами в [107].

Связанным эффектом-спутником является зависимость ширины области объемного заряда (ООЗ) от частоты тестового сигнала при одном и том же приложенном смещении. Это хорошо видно на рис. 4, б, где участок профилирования заглубляется с долей  $\mu\text{m}$  до  $100\mu\text{m}$  при повышении частоты от 1 kHz до 1 MHz. Этот эффект легко можно понять с позиций теоремы Гаусса о вовлеченном в процесс перезарядки полном заряде  $Q$  обедненной носителями области [103,105]:

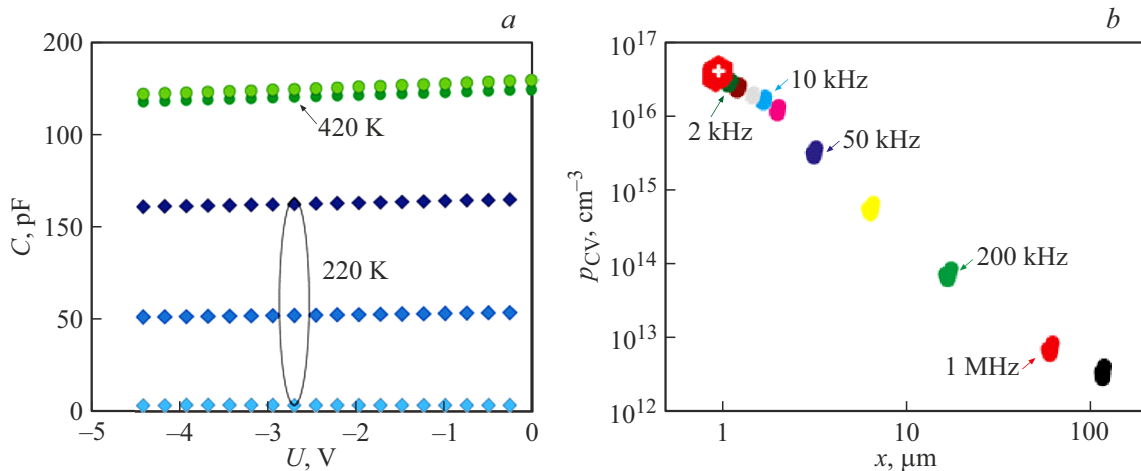
$$\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} Q_S = -E_s S, \quad (3)$$

где  $E_s$  — значение напряженности поля на поверхности образца (при  $x = 0$ ). Для одномерного случая  $E_s$  фактически соответствует приложенной к структуре разности потенциалов. Чем меньше степень ионизации примеси, тем меньше формируемый заряд и с тем более широкой ООЗ требуется его собрать для компенсации приложенного напряжения.

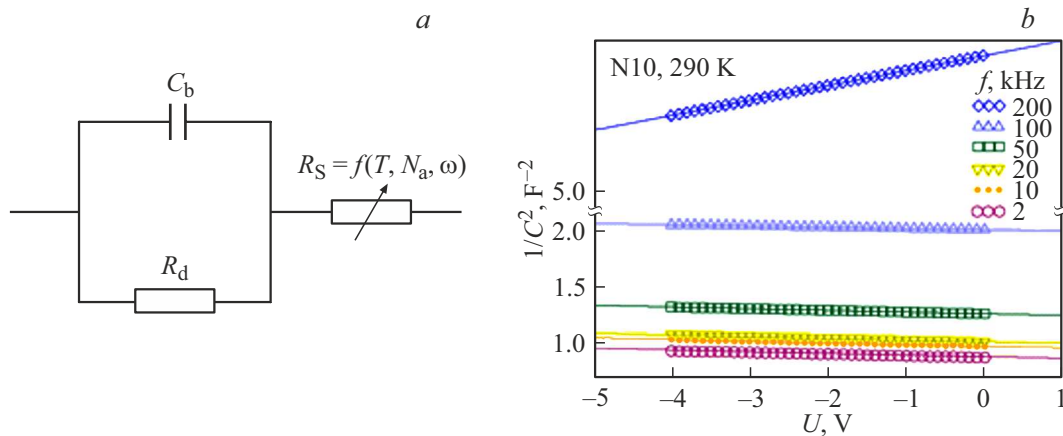
#### 1.3.2. Аномально большое напряжение отсечки

Следствием явлений, описанных в предыдущих разделах, является аномально большое напряжение отсечки ВФХ. Как показывают измерения, для слабо- и средне легированного бором алмаза оно может составлять от 50 до 200 V на разных частотах и в зависимости от уровня легирования (рис. 4, а). Это серьезно противоречит классической модели C–V, которая связывает напряжение отсечки с контактной разностью потенциалов на барьере металл–полупроводник. Получаемый в эксперименте





**Рис. 4.** *a* — вольт-фарадные  $C(U)$ -характеристики слабо легированного бором алмаза, измеренные при температурах 220 и 420 К. Измерения проведены на частотах 5, 50 и 500 кГц; *b* — глубина концентрационного профилирования при  $T = 220$  К как функция частоты тестового сигнала. Шестиугольник с крестом — квазистатическая концентрация при 420 К.



**Рис. 5.** *a* — эквивалентная схема барьера Шоттки с алмазом; *b* — измеренные (символы) и расчетные (сплошные линии) вольт-фарадные характеристики образца при  $T = 290$  К.

чрезвычайно малый наклон графика  $1/C^2-V$  (доли  $\text{fF/V}$ ) предъявляет при этом повышенные требования к чувствительности измерительного оборудования.

С точки зрения схемы подключения образца к регистрирующей аппаратуре такое поведение вольт-фарадных характеристик алмаза объясняется наличием большого последовательного сопротивления  $R_S$  объема образца из-за слабой ионизации примеси. Это сопротивление является нелинейной функцией температуры, а, кроме того, оно меняется под воздействием приложенного к образцу смещения. В общем случае эквивалентная схема образца представляет собой как минимум последовательно-параллельную схему из обычной барьерной емкости диода Шоттки  $C_b$ , шунтирующего ее дифференциального сопротивления области пространственного заряда  $R_d$  и последовательно включенного переменного сопротивления базовой области  $R_S$  (рис. 5, *a*).

В измерениях RLC-метр редуцирует полную эквивалентную схему в двухэлементную параллельную либо

последовательную. В типичном случае  $C-V$ -измерений полупроводника с полностью ионизованной примесью, когда  $R_S$  не зависит от температуры, а искажение истинной барьерной емкости  $C_b$  возникает только из-за токов утечки через ООЗ (что определяется величиной  $R_d$ ), измеряемая прибором дифференциальная емкость при конкретном смещении определяется как [103,108,109]:

$$C_m = C_b \frac{R_d^2}{(R_d + R_S)^2} \frac{1}{1 + [(\omega C_b R_d R_S)/(R_S + R_d)]^2}, \quad (4)$$

где собственно барьерная емкость

$$C_b(T) = S \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0 e N_A^-(T)}{2(V - V_{bi})} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$T$  — температура,  $V_{bi}$  — контактная разность потенциалов;  $N_a^-$  — концентрация ионизованной акцепторной примеси (бора).

В реальных измерениях полупроводника с частично ионизированной примесью емкость  $C_m$  зависит от приложенного смещения и частоты как через соответствующее изменение  $C_b$ , так и через  $R_d$  и  $R_s$ . Это приводит к существенному отличию характеристики  $C_m^{-1}(V)$  от характеристики  $C_b^{-2}(V)$ , что иллюстрируется рис. 5, *b*: при увеличении сопротивления  $R_s$  и тестовой частоты измерительного сигнала  $\omega$  характеристика  $C_m^{-2}(V)$  вначале параллельно смещается по оси ординат вверх; при их дальнейшем росте наклон характеристики уменьшается и далее даже может меняться на противоположный в соответствии с формулой [110]:

$$\frac{p_{cv}}{p_{true}} = \frac{1}{(1 - \omega C_m R_s)^4}. \quad (6)$$

При этом напряжение отсечки меняет знак. В соответствии с этим определенная по (1) „apparent“ концентрация  $p_{cv}$  будет существенно отличаться от истинной концентрации носителей заряда  $p_{true}$  и даже может стать отрицательной, что, очевидно, является артефактом. Этот эффект обсуждался нами в работе [107] применительно к электрохимическим измерениям широкозонных полупроводников.

Для рутинных измерений концентрации примеси методом ВФХ в широкозонном полупроводнике практическим выходом является использование низких частот и высоких температур с контролем напряжения отсечки. С другой стороны, моделирование наблюдаемой (apparent) в эксперименте емкости  $C_m^{-2}(V)$  с подгонкой к измеренным частотно-зависимым  $C-V$ -характеристикам позволяет аккуратно определить искомые характеристики образца [103,111].

### 1.3.3. Что определяется в $C-V$ -измерениях: концентрация легирующей примеси или концентрация основных носителей заряда?

Алмаз, будучи широкозонным полупроводником ( $E_g = 5.45$  eV), имеет большую энергию ионизации  $E_A$  примеси бора (для слабо легированного бором алмаза справочное значение  $E_A = 370$  meV [112,113]). Поэтому доступный в эксперименте диапазон температур приходится в основном на участок примесной электропроводности. При этих температурах только малая доля атомов бора (как указывалось, менее 1%) оказывается ионизированной. В связи с этим в  $C-V$ -измерениях полупроводникового алмаза определяется концентрация неравновесных свободных носителей заряда, которая, очевидно, оказывается температурно-зависимой, и ее значение (за исключением измерений на повышенных температурах) будет ниже, чем концентрация электрически активной примеси  $N_A$ , но выше термодинамически равновесной концентрации свободных носителей заряда  $p_0$ . Причиной этого является приложенное к образцу в  $C-V$ -измерениях обратное смещение, которое вносит

дополнительную ионизацию примеси [114]:

$$N_A^-(x) = \frac{N_A}{1 + g_A \exp[(E_A - E_F - e\phi(x))/kT]}, \quad (7)$$

где  $g_A = 6$  — фактор вырождения уровня энергии  $E_A$  бора в алмазе с учетом слабо отщепленной спин-орбитальной зоны для дырок [115]. Здесь  $E_A$  и энергия уровня Ферми  $E_F$  отсчитываются от потолка валентной зоны,  $\phi(x)$  — электрический потенциал.

Наличие индуцированного потенциала приводит при температурах выше комнатной к почти полной ионизации примеси, и в эксперименте наблюдается отсутствие зависимости „apparent“ концентрации от температуры. Без большой погрешности можно считать, что в этих условиях измеряется концентрация электрически активной примеси (подобное изучалось нами в GaAs [111,116]). В то же время при температурах ниже комнатной „доионизация“ носителей заряда полем ослабевает, и различие „apparent“ и термодинамически равновесной концентрации носителей заряда достигает двух и более порядков, как на рис. 4, *b*.

Более детально эта проблема описана далее при рассмотрении зависимости энергии термической ионизации примеси бора от его концентрации в алмазе.

## 1.4. Методы измерения энергии активации примеси. Квазистатические и динамические температурные спектры проводимости

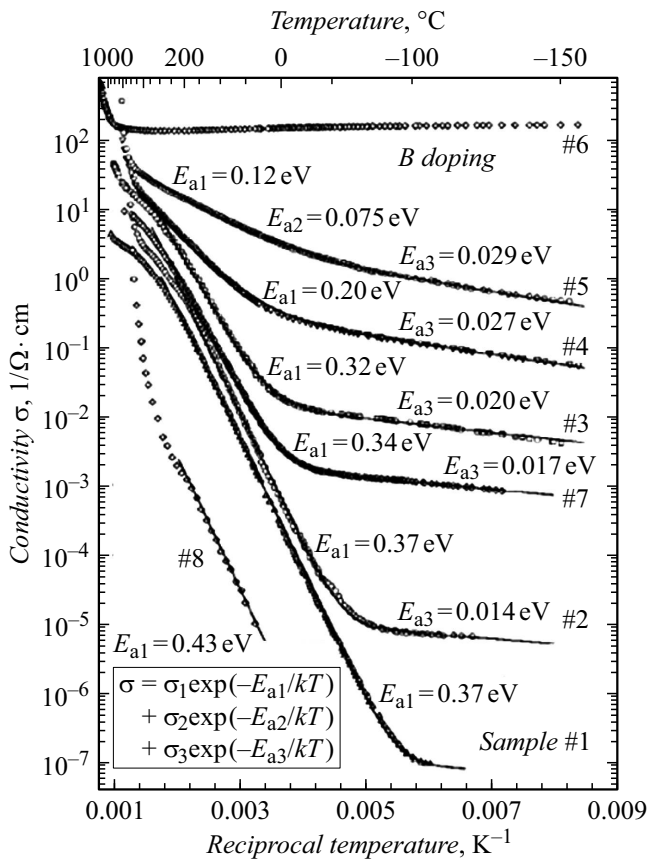
### 1.4.1. Измерения температурной зависимости проводимости на постоянном токе

Среди электрофизических методов измерения энергии активации примеси температурно-зависимая проводимость на постоянном токе (direct current, или DC-проводимость), по-видимому, была исторически первой техникой контроля. Привлекательной особенностью метода является простая схема измерений и столь же простая физика, базирующаяся на выражении для проводимости  $\sigma(T) = en(T)\mu(T)$ , где концентрация свободных носителей заряда  $n$  (или  $p$ ) экспоненциально зависит от температуры, а их дрейфовая подвижность — по гораздо более слабому закону вида  $\mu(T) \sim T^s$ , где  $0 < s < 2$ . Первые же измерения проводимости (или сопротивления) германия в широком температурном диапазоне [117,118] выявили несколько (до трех) линейных участков различного наклона на зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$ , что потом многократно подтверждалось измерениями на различных полупроводниках, в том числе и на алмазе [92,119]. Пример представлен на рис. 6.

Традиционная интерпретация результатов измерения DC-проводимости предполагает три механизма эмиссии носителей заряда для отдельных участков:

1) обычная ионизация носителя заряда с примесного (акцепторного в случае бора в алмазе) центра в соответ-





**Рис. 6.** Температурная зависимость примесной проводимости в алмазе, легированном бором. Оригинальная перепечатка с [119].

ствующую зону делокализованных состояний (валентную), характеризуемая энергией  $E_{A1}$ ;

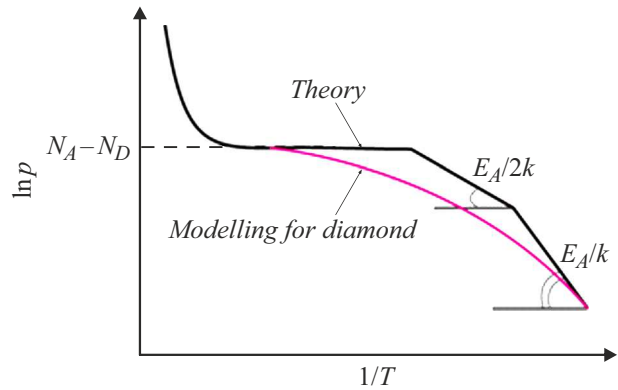
2) движение носителей заряда по нейтральным акцепторам („seldom observed impurity-band conduction with a motion of carriers over neutral acceptors“) [119] с энергией активации  $E_{A2}$ ;

3) прыжковая проводимость по примесной зоне с энергией активации  $E_{A3}$ , наблюдаемая при низких температурах и высокой концентрации примеси:

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp(-E_{A1}/kT) + \sigma_2 \exp(-E_{A2}/kT) + \sigma_3 \exp(-E_{A3}/kT). \quad (8)$$

Эмпирическая формула (8) предполагает кусочно-экспоненциальную зависимость проводимости от температуры, хотя в компенсированном полупроводнике концентрация носителей заряда в низкотемпературной области зависит от нее более сложным образом (рис. 7). Кроме того, в (8) не учитываются различные механизмы рассеяния в температурной зависимости подвижности.

Ж.-П. Лагранж [120] интерпретировал энергии активации в (8) в русле классической статистики полупроводников [121], выделяющей два участка в низкотемпературной части примесной проводимости ком-



**Рис. 7.** Температурная зависимость концентрации дырок  $p$  в компенсированном полупроводнике.

пенсированного полупроводника (рис. 7), и на основе этого подгонял свои экспериментальные зависимости. Им получена энергия активации 368 meV в диапазоне температур 300–500 К и в два раза меньшая (185 meV) при температурах 500–1000 К. Последнее утверждение, очевидно, следует рассматривать как ошибку. В рамках принятых здесь приближений просто изменяются формулы для концентрации свободных носителей заряда (дырок) на различных участках, подразумевая смену метода определения  $E_A$ , но не изменение самой энергии активации.

Более корректным является точное решение численными методами полного нелинейного уравнения электронейтральности для частично компенсированного полупроводника:

$$n(x, T) + N_A^-(x, T) = p(x, T) + N_D^+(x, T) \quad (9)$$

с учетом пространственного распределения концентрации акцепторной  $N_A$  и донорной  $N_D$  примесей от координаты  $x$ . В рамках такого решения низкотемпературная часть примесной проводимости нигде не описывается экспонентой (рис. 7, красная кривая (в онлайн версии)), и поэтому нет оснований вводить  $E_A/2$ . Очевидно, это не следует интерпретировать и как постепенное изменение энергии активации примеси с понижением температуры.

Прыжковая проводимость носителей заряда по примесной зоне будет обсуждаться нами далее в разд. 2.6.

#### 1.4.2. Температурные и частотные спектры адмиттанса

Адмиттанс (admittance, или полная проводимость) — комплексная величина, характеризующая способность электрической цепи или прибора проводить ток под воздействием приложенного переменного напряжения данной частоты  $f$  [103]. Для измерений адмиттанса используются RLC-метры, или измерители иммитанса. Иммитанс — общее название для адмиттанса и импеданса (комплексного сопротивления). Уравновешивание измерительной схемы в приборе осуществляется

одновременно по емкостной и активной составляющим адмиттанса  $Y$ :

$$Y = 1/Z = G + jB, \quad G = 1/R, \quad B = 2\pi fC,$$

где  $G$  — активная часть адмиттанса — проводимость (conductance),  $B$  — емкостная часть (susceptance),  $R$  — сопротивление,  $C$  — емкость. Величина, обратная адмиттансу, — импеданс  $Z$  — также имеет активную и емкостную части. Ввиду того, что полупроводниковый диод является принципиально нелинейной системой, измеритель импеданса выделяет отклик только на частоте вынуждающего сигнала [103,122], отфильтровывая все другие составляющие выходного сигнала.

Адмиттанс полупроводникового прибора определяется его электронным спектром, и поэтому его величина зависит от температуры  $T$ , приложенного к структуре напряжения  $V$  и частоты измерительного сигнала.

В соответствии с теоретическими представлениями спектроскопии адмиттанса, при приложении малого переменного сигнала к образцу, имеющему глубокую ловушку с энергией активации  $E_A$ , скорость эмиссии носителей заряда в соответствующую зону (в данном случае валентную) описывается выражением [88,122]:

$$e_p = g_A v_{th} \sigma_p N_V \exp(-E_A/kT) \equiv AT^2 \exp(-E_A/kT), \quad (10)$$

где  $N_V$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне,  $v_{th}$  — тепловая скорость дырок,  $\sigma_p$  — сечение захвата дырок,  $g_A$  — фактор вырождения акцепторного уровня; предэкспоненциальный множитель  $A$  от температуры практически не зависит.

В температурно-частотных методах адмиттансной спектроскопии рассматривается только переменный ток смещения на выделенной частоте  $\omega$  в пренебрежении током утечки через выпрямляющий переход, при этом регистрируемый сигнал проводимости имеет резонансный характер [123,124]:

$$G(\omega, T) = \frac{e_p(T)\omega^2}{e_p^2(T) + \omega^2} \frac{N_T}{p} C_b(T), \quad (11)$$

а максимум спектра проводимости  $G$  достигается при  $e_p(T) = \omega$  [103]. Здесь  $N_T$  — концентрация глубоких центров в запрещенной зоне, участвующих в перезарядке,  $p$  — концентрация делокализованных (свободных) дырок в валентной зоне,

$$C_b(T) = S \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0 e N_A^-(T)}{2(V - V_{bi})} \right)^{1/2}$$

— квазистатическая барьерная емкость образца при заданном напряжении  $V$ ,  $N_A^-$  — концентрация ионизованной акцепторной примеси (бора).

#### 1.4.3. Зависимость энергии активации примеси бора от концентрации

Принципиальным требованием к полупроводниковому алмазу является его легирование электрически активной

примесью до высоких концентраций. Именно здесь проявляется одна из его ключевых особенностей, не играющая существенной роли в обычных полупроводниках, таких как Si и GaAs — резкое снижение энергии активации при увеличении концентрации бора, сопровождаемое переходом к прыжковой проводимости [92]. Этот эффект в общем случае описывается теоретической зависимостью Пирсона–Бардина (Pearson–Bardeen) [125]:

$$E_A = E_I - \alpha N_A^{1/3}, \quad (12)$$

учитывающей потенциальную энергию притяжения свободного носителя заряда с ионом, возрастающую с уменьшением среднего расстояния между примесными центрами. Здесь  $E_I$  — энергия ионизации изолированного примесного центра,  $\alpha$  — константа, определяемая свойствами конкретного полупроводника. Впоследствии авторами [119,126] были установлены параметры в формуле (12) для примеси бора в алмазе с малой степенью компенсации и подтверждены Лагранжем [120]:

$$E_A = 0.37 \text{ eV} - 6.7 \cdot 10^{-8} N_A^{1/3} [\text{eV} \cdot \text{cm}]. \quad (13)$$

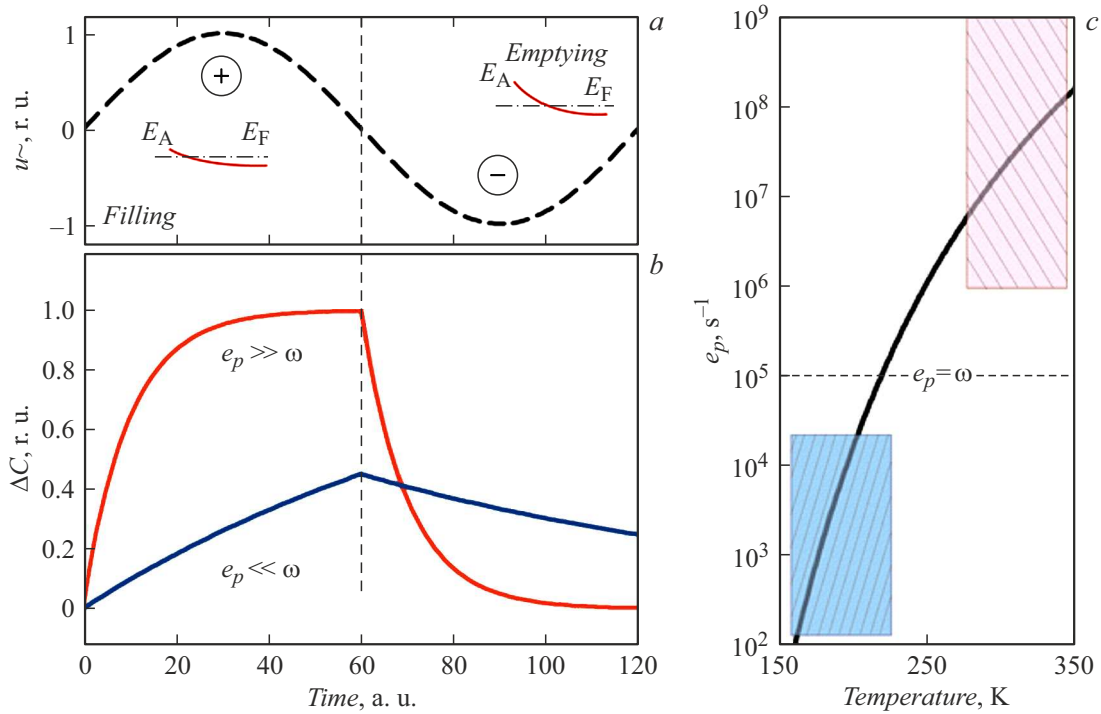
Кроме того, причиной уменьшения энергии ионизации с увеличением концентрации примеси является появление хвостов плотности состояний в запрещенной энергетической зоне и размытие примесной зоны [127]. В наших измерениях мы наблюдали уменьшение энергии активации бора с 325 до 100 meV при увеличении его концентрации с  $3 \cdot 10^{16}$  до  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Детальное рассмотрение на основе экспериментальных данных будет проведено в разд. 2.7.

Отметим, что у этого эффекта есть и другая, положительная, сторона — понижение энергии активации обеспечивает более высокую степень ионизации примеси. А это, в свою очередь, существенно облегчает получение рабочих концентраций свободных носителей заряда в приборах на алмазе. Такое поведение примеси бора принципиально для этого широкозонного материала и, очевидно, имеет важное практическое значение.

#### 1.4.4. Отличия в энергии активации из измерений проводимости на постоянном и переменном токе

В литературе имеется немногочисленное количество статей, посвященных адмиттансным (а также нестационарным емкостным) измерениям алмаза. Ранее они в основном были проведены на поликристаллических образцах [101,128–131]; при этом для бора были получены энергии активации  $E_A$  в диапазоне 300–360 meV.

Нами в работах [84,132,133] впервые выполнен систематический цикл адмиттансных измерений на образцах монокристаллического алмаза, легированного бором. Спектры адмиттанса слаболегированных образцов алмаза, имеющих концентрацию бора  $N_A = (2-5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , измеренные на переменном (АС) тестовом сигнале, дают типичную энергию



**Рис. 8.** *a* — две полуволны тестового сигнала частоты  $\omega$  измерителя RLC; *b* — соответствующая релаксация заряда глубокого центра при разном соотношении  $e_p$  и  $\omega$ ; *c* — скорость эмиссии носителей заряда с уровня бора как функция температуры (рассчитанная для слаболегированного образца).

активации акцепторного уровня бора в диапазоне от 285 до 325 meV [133]. Эта величина значительно ниже, чем принятое в справочниках значение оптической ионизации примеси бора 0.373 eV, полученное с помощью измерений фотопроводимости на постоянном токе [100], а также энергии активации 0.37 eV, определяемой измерениями электрической проводимости на постоянном токе [119,120,134]. Причиной этого являются существенно различающиеся методы измерений, а также различный алгоритм определения энергии ионизации. Адмиттансная спектроскопия, как уже говорилось, является неравновесной методикой. Переменное тестовое напряжение измерителя RLC „заставляет“ глубокий уровень перезаряжаться в переменном поле, а измерению прибором подлежат носители заряда, успевающие перезарядиться за время действия периода сигнала и создающие ток смещения во внешней цепи (рис. 8). Отклик образца на тестовый сигнал при этом происходит в локализованной области полупроводника вблизи пересечения положения квазиуровня Ферми с наблюдаемым глубоким уровнем. В зависимости от соотношения скорости эмиссии  $e_p$  и частоты тестового сигнала  $\omega$  меняется степень опустошения уровней, результатом этого является разная величина измеренной барьерной емкости.

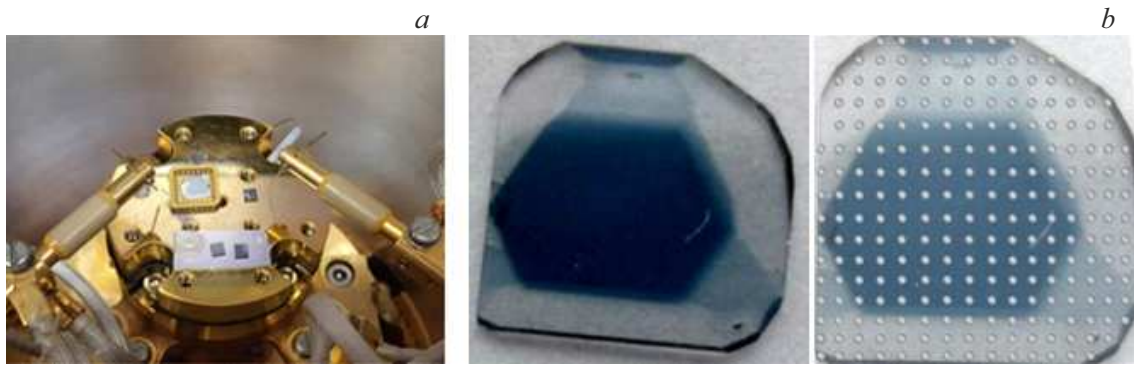
В измерениях проводимости (или сопротивления) на постоянном токе термодинамически равновесные свободные носители заряда собираются к омическим контактам в режиме тока проводимости при приложении небольшого тянущего поля. Подобные измерения наи-

более приближены к равновесным. Можно предположить, что причиной различия в энергиях активации, получаемых разными методами, и являются измеряемые токи смещения либо проводимости. Кроме того, определение  $E_A$  по DC-проводимости (на постоянном токе) базируется на подгонке экспериментальной кривой  $\sigma = f(1/T)$  некой моделью, где параметрами подгонки, кроме  $E_A$ , служит подвижность носителей заряда, что вносит дополнительную неопределенность в результат подгонки.

Кроме переменного тестового сигнала, имеется другой источник неоднозначности измерений. В спектроскопии адмиттанса к традиционным объемным полупроводникам не прикладывается смещение, поскольку от него результат измерений не зависит [135]. В отличие от этого спектры адмиттанса квантоворазмерных структур испытывают сильную модификацию от смещения, вызываемую влиянием приложенного электрического поля на энергетическое положение локально расположенных уровней и степень их ионизации [136–139]. Из-за слабой ионизации примеси подобный эффект реализуется и в алмазе. Приложенное к образцу обратное смещение вносит дополнительную ионизацию примеси:

$$N_A^-(x) = \frac{N_A}{1 + g_A \exp[(E_A - E_F - e\phi_{DC}(x) - e\phi_{AC}(x))/kT]}, \quad (14)$$

что приводит к уменьшению регистрируемой (наблюдаемой) энергии активации. Выражение  $E_A - e\phi_{DC}(x)$  в (14)



**Рис. 9.** Измеряемые образцы: *a* — в измерительной камере криогенной зондовой станции; *b* — многосекторная алмазная пластина IL5 до (слева) и после (справа) нанесения контактов.

можно интерпретировать как заниженную эффективную энергию активации в адмиттансном методе.

Заметим, наконец, что измерения в методе адмиттансной спектроскопии наиболее близко соответствуют условиям работы полупроводникового прибора, и именно этих динамических активационных характеристик, мы полагаем, следует ожидать для реальных алмазных приборов.

## 2. Экспериментальные результаты

### 2.1. Измерительные методы и оборудование

Ключевым диагностическим методом, используемым в настоящей работе, является спектроскопия адмиттанса, которая имеет ряд бесспорных преимуществ перед другими. Она является неразрушающим методом, позволяющим проводить прецизионные количественные измерения динамических характеристик ансамбля носителей заряда и примесных центров для прогнозирования приборных свойств. Резонансно-зарядовая природа измерений может давать точные значения энергии активации, скорости эмиссии/захвата, сечения захвата и других свойств примесей и ловушек [103]. В то же время адмиттансную спектроскопию по своим физическим основам следует отнести к неравновесной технике измерений, поскольку она требует приложения переменного тестового сигнала, вызывающего перезарядку энергетических уровней, а нередко еще сопровождается обратным смещением структуры. Для измерений типичных для микроэлектроники полупроводников (Si, Ge, GaAs) с полностью ионизованной при комнатной температуре примесью эта неравновесность измерений не приводит к осложнениям в интерпретации получаемых результатов [88,102,135,140]. В случае существенно недоионизованной основной легирующей примеси (бор в алмазе) результат эксперимента в сильной степени будет зависеть от выбора параметров измерений (частота, температура), как это обсуждалось нами в первой части обзора. Эти проблемы серьезно усложняют трактовку результатов эксперимента и требуют детального анализа.

Измерения образцов с нанесенными металлическими контактами проводились нами на автоматизированном комплексе адмиттансной спектроскопии [132,141,142]. В его состав входят криогенная зондовая станция Janis CCR-10 (рис. 9), контроллеры температуры LakeShore 336 и LakeShore 331, прецизионный LCR-метр Agilent E4980A, вакуумный пост Pfeiffer D35614. Комплекс позволяет проводить измерения полупроводниковых структур в диапазоне температур  $T = 15–475$  К, приложенных смещений  $V \leq 40$  В и частот тестового сигнала  $\omega/2\pi = 100$  Hz–2 MHz.

Разработанные оригинальные алгоритмы позволяют за одно сканирование по температуре собирать многомерный массив данных емкости и проводимости  $C$ ,  $G = f(T, V, \omega)$ , из которых строятся температурные и частотные спектры.

Для проведения аккуратных измерений мы выполняли сканирование образцов по температуре с малой скоростью 0.5–1 K/min, минимизируя возможный гистерезис при развертке с увеличением и уменьшением температуры. Измерения спектров проводимости образцов проводились во всем доступном диапазоне частот и температур в вакууме не хуже  $10^{-6}$  mbar.

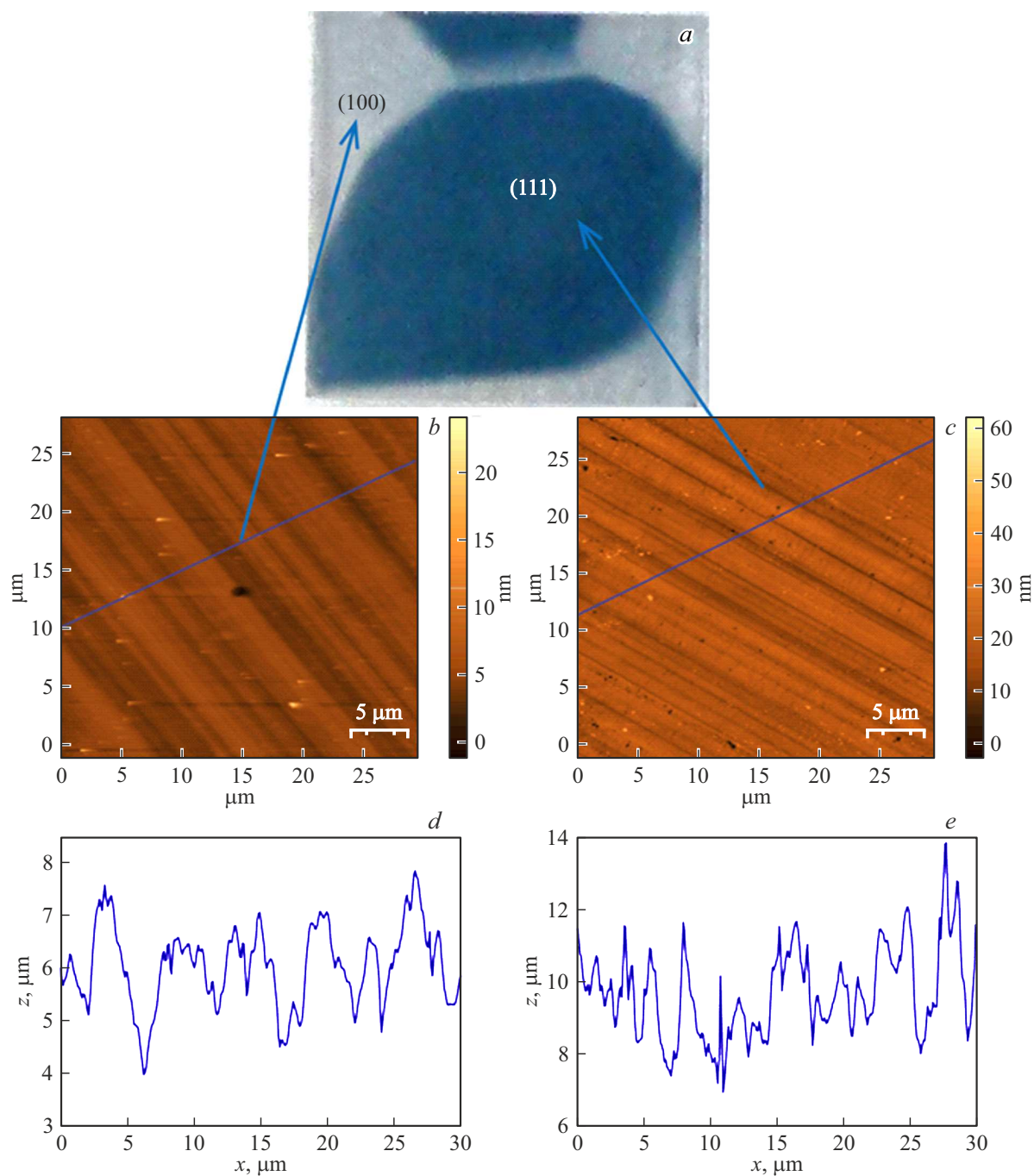
### 2.2. Исследуемые образцы

Объектом исследований являлся набор монокристаллических образцов алмаза, легированного бором, различной природы: натуральные, эпитаксиальные CVD-слои, НРНТ объемные одно- и многосекторные пластины. Предварительно морфология поверхности образцов исследовалась на автоматизированном атомно-силовом микроскопе (АСМ) SOLVER NEXT компании NT-MDT. Для сканирования поверхности алмазов были выбраны специальные покрытые алмазом проводящие зонды.

#### 2.2.1. НРНТ-пластины

Исследуемые пластины изготавливались из кристаллов алмаза, выращенных методом НРНТ в ООО „New Diamond Technology“ и легированных бором в процессе

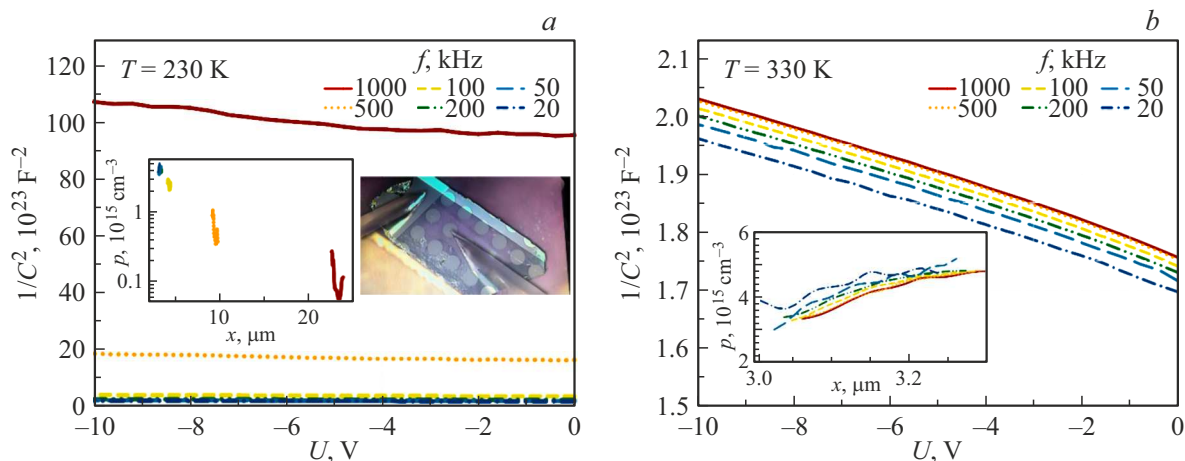




**Рис. 10.** Образец ПЛ4: *a* — фотография, АСМ-скан поверхности и профиль вдоль заданной линии для прозрачной (*b, d*) и синей (*c, e*) области.

роста. Кристаллы выращивались из кубооктаэдрических затравок размерами 0.4–0.5 mm с кристаллическими гранями  $\langle 111 \rangle$ . Рост занимал 10–14 дней при температуре 1400°C, вес выращенных кристаллов составлял 8–15 карат. Бор добавлялся навеской непосредственно в ростовую ячейку. Концентрация примеси зависела от массы бора, помещенного в камеру. Образцы представляли собой ряд параллельных пластин, вырезанных перпендикулярно кристаллографическим направлениям  $[111]$  или  $[001]$ , размерами от  $3 \times 3$  до  $5 \times 5$  mm

и толщиной 0.3–0.5 mm (рис. 2). Образцы были как односекторными, так и многосекторными, и имели окраску от прозрачного светло-голубого до темно-синего цвета. В частности, образец ПЛ1 — прозрачный, односекторный, размером  $3.5 \times 3.5$  mm. Образец ПЛ5 — многосекторная пластина размером  $5 \times 5$  mm с явно различающимися тремя областями: синей (С) с ориентацией  $[111]$ , голубой (Г)  $[110]$  и прозрачной (П)  $[100]$  (рис. 9, *b*). Образец ПЛ4 — многосекторная пластина с сильнолегированной синей областью (С) с ориентацией



**Рис. 11.** Вольт-фарадные  $C(U)$ -характеристики образца Steinmetz и рассчитанные концентрационные профили (на вставках) для различных частот тестового сигнала при температурах: *a* — 230 К, сильная частотная дисперсия; *b* — 330 К, слабая частотная дисперсия.

по направлению [111] и прозрачной областью [100] (П) (рис. 10, *a*). Размер пластины —  $3 \times 3$  мм.

На АСМ сканах синтезированных алмазов наблюдались следы полировки в двух направлениях. Среднеарифметическая величина шероховатости по всем синтезированным алмазам составляла не более 15 нм. Такое качество поверхности позволяет надежно проводить постростовые технологические операции, в том числе нанесение контактов [84]. На НРНТ-пластинах достигалась лучшая морфология среди изучаемых образцов, величина шероховатости на них составляла 1–3 нм (рис. 10, *b–e*).

## 2.2.2. CVD-эпитаксиальные слои

Алмазные слои, легированные бором, выращивались в ИПФ РАН на (100) НРНТ-алмазных пластинах. Рост происходил в цилиндрическом МРАСVD-реакторе с рабочей частотой 2.45 GHz [45,46], содержащем смесь рабочих газов  $H_2 + CH_4$ . Для получения разных уровней легирования использовались растворы с разными концентрациями триметилбората в этаноле (2–16%), а также варьировалась мощность потока газа через барборатор ( $4–16 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Соотношение бора к углероду в газовой фазе (В/С) варьировалось от 600 до 12 000 ppm. Размеры образцов составляли  $3 \times 3$  мм, толщина эпитаксиального слоя была 2–2.7  $\mu\text{m}$ .

## 2.2.3. Натуральные кристаллы

Образцы голубых природных алмазов были временно предоставлены для измерений Смитсоновским институтом Вашингтона (Smithsonian Institution of Washington, USA). Образцы не были огранены, а представляли собой кристаллы разных форм, отполированные с двух сторон. Форма образца Apollo Blue близка к параллелепипеду со сторонами 4 мм и высотой около 2 мм

(вес 1.127 ст). Линейные размеры образца Steinmetz примерно в 1.2 раза меньше (его фотография представлена далее на рис. 11). Плоская сторона образцов использовалась для нанесения контактов, а для их фиксации и проведения электрических измерений в зондовой станции были изготовлены специальные оправки.

Оценки шероховатости поверхности исследуемых в настоящей работе натуральных алмазов показывают величины более 250 нм, а чаще — единицы  $\mu\text{m}$ . Эти образцы изучались нами ранее в [143] с точки зрения связи между происхождением алмаза и его физическими характеристиками, поэтому они шлифовались только с целью нанесения контактов для проведения электрических измерений.

## 2.3. Характеризация алмазных образцов

В этой части работы остановимся на обсуждении проблем и особенностей определения концентрации основных носителей заряда в монокристаллическом алмазе методом вольт-фарадных характеристик. Получаемые из  $C-V$ -измерений значения концентрации  $p_{CV}$  будем сравнивать с оптическими FTIR-измерениями.

### 2.3.1. Электрические контакты

Вольт-фарадные измерения требуют изготовления металлических контактов к образцу. Анализ существующей литературы показывает большую вариативность в выборе металлов и технологии нанесения контактов для проведения электрических измерений. Для создания омических и выпрямляющих контактов к алмазу нами была выбрана платина, которая наносилась методом магнетронного распыления. Для объемно-легированных образцов выбиралась вертикальная геометрия диодов Шоттки, для эпитаксиальных слоев — планарное расположение омического и Шоттки контактов. Омические



**Таблица 2.** Характеристики некоторых исследуемых образцов. Сравнение результатов измерения концентрации методами  $C-V$  и FTIR

Образец	Steinmetz	Apollo Blue	B12	B8	N10	IL1	IL4, сектор		IL9, сектор		
							П	С	П	Г	С
Происхождение	Натуральное	Натуральное	CVD	CVD	CVD	HPHT	HPHT		HPHT		
Толщина легированного слоя $h$ , $\mu\text{m}$			2.7	2.0	2.7	500	300		300		
$N_A - N_D$ из FTIR, $10^{18} \text{ cm}^{-3}$	0.02	0.03	2.3	1.2	0.9 (14*)	0.048	–	21	–	2	10
$p$ из $C-V$ , $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (300 К)	0.004	0.025	4	6.2	1.4	0.035	2	20	0.5	3	12

Примечание. \* Измерения методом ВИМС. Прочерки в таблице — для тех участков, размер которых мал для того, чтобы на них можно было сфокусироваться микроскопом фурье-спектрометра. Обозначения областей: С — синяя, Г — голубая, П — прозрачная.

контакты отжигались при  $300^\circ\text{C}$ , напыление выпрямляющих контактов проводилось при  $70^\circ\text{C}$  через маску диаметром  $130 \mu\text{m}$ . Однослойный омический контакт, безусловно, не является совершенным с точки зрения достижения малого сопротивления для приборного применения, но позволяет при приложении обратного смещения вполне удовлетворительно проводить необходимые емкостные измерения.

### 2.3.2. ВАХ

Измерения электрических характеристик образцов проводились в широком диапазоне температур с помощью автоматизированного комплекса адмиттансной спектроскопии.

В слаболегированных образцах токи обратной ветви ВАХ не превышали  $10 \text{ nA}$  при увеличении обратного напряжения до  $-80 \text{ V}$ . С повышением концентрации введенной примеси бора появлялись значительные токи при меньших обратных напряжениях. Для всех образцов напряжение открытия составляло  $2-2.1 \text{ V}$ , а дифференциальное сопротивление на омическом участке прямой ветви ВАХ было десятки–сотни  $k\Omega$ .

При температурах ниже  $150 \text{ K}$  в прямом смещении наблюдался слабый ток (менее  $1 \text{ nA}$ ) как следствие низкой ионизации легирующей примеси и отсутствия собственных носителей заряда — здесь алмаз ведет себя как типичный диэлектрик. При увеличении температуры проявляются выпрямляющие свойства барьера Шоттки, одновременно при достижении обратного напряжения  $10 \text{ V}$  появляется ток, сопоставимый с током прямой ветви. Эта тенденция характерна для широкозонных полупроводников и усиливается с ростом температуры.

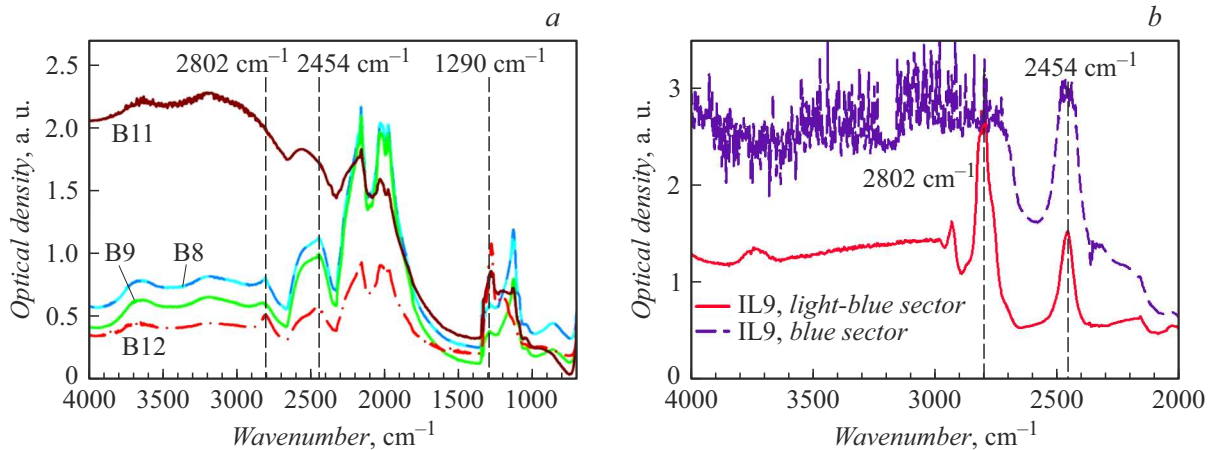
### 2.3.3. Вольт-фарадные характеристики

Вольт-фарадные измерения проводились в широком диапазоне температур и частот. Интервал смещений при снятии ВФХ выбирался в соответствии с областью ВАХ, где активная составляющая тока не вносит существенный вклад в измеряемый адмиттанс. Типичный диапазон прикладываемых постоянных смещений составлял от  $-1$  до  $0 \text{ V}$  с шагом  $0.05 \text{ V}$  для среднелегированных

образцов. Измерения слаболегированных образцов проводились при напряжениях до  $-10 \text{ V}$ . Тестовый сигнал переменного тока имел амплитуду  $30 \text{ mV}$ . Измеренные характеристики показывают, что, как правило, в указанном диапазоне напряжений наблюдается линейный вид зависимости  $1/C^2$ , что свидетельствует об однородном распределении носителей заряда по глубине структур (рис. 11).

Анализ получаемых  $C-V$ -характеристик алмаза демонстрирует наличие принципиальных особенностей при проведении измерений в этом материале. При температурах выше  $330 \text{ K}$  зависимости  $1/C^2-V$  на разных частотах близки друг к другу, а рассчитанная по ним концентрация оказывается одинаковой в пределах экспериментальной погрешности (рис. 11, *b*). При комнатной и меньших температурах имеет место различие на несколько порядков в измеренных на разных частотах емкостях (рис. 11, *a*). В связи с этим классическая теория вольт-фарадного профилирования, которая базируется на концепции „квазистатического приближения“ и справедлива для обычных неширокозонных полупроводников [88,140], в данном случае оказывается некорректной. Последствия этого эффекта анализировались нами в разд. 1.3.1. Авторы [46] объясняли частотную дисперсию емкости наличием большого последовательного сопротивления  $R_S$ . Заметим, что большое  $R_S$  в образцах алмаза оказывается следствием большой энергии ионизации дырок с глубокого уровня бора, как справедливо указывается, например, в [101].

Концентрационные профили основных носителей заряда при различных температурах и частотах получались путем дифференцирования  $C-V$ -характеристик по формуле (1). По измеренной концентрации дырок все образцы можно разделить на 3 типа: слаболегированные  $(0.1-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , с умеренным легированием  $(0.6-6) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , сильнолегированные  $(0.6-7) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . При повышении температуры концентрация дырок увеличивается. В доступном диапазоне температур это различие хорошо заметно для сильнолегированных образцов. Так, если при  $300 \text{ K}$  концентрация дырок в образце B8 составляла  $(6-7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , то при  $400 \text{ K}$  она возросла до  $(8-9) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Очевидно также, что с повышением концентрации основных носи-



**Рис. 12.** Спектры FTIR оптической плотности образцов с разной степенью легирования бором: *a* — CVD-эпители, *b* — HPHT-пластины.

телей заряда ширина ООЗ уменьшается, что объясняется с позиций теоремы Гаусса, формула (3). В табл. 2 указаны измеренные средние концентрации ОНЗ при комнатной температуре. Измерения выполнены на низкой частоте (20–50 kHz), где частотная дисперсия была довольно мала.

#### 2.4. Сравнение с FTIR-измерениями концентрации примеси

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов в области ближнего и среднего ИК-диапазонов (700–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) снимались до нанесения металлических контактов (рис. 12). Для измерения эпитаксиальных CVD-слоев использовался прибор Nicolet-6700. Толщины CVD-эпитаксиальных слоев определялись по интерференции в спектрах ИК-отражения, которые более чувствительны к оптической границе между эпитаксиальным слоем и подложкой. Для изучения HPHT-пластин использовался спектрометр Vertex 70 с микроскопом Hyperion1000 с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$  (с усреднением по 32 сканам).

Для оценки по экспериментальным спектрам FTIR-концентрации частично компенсированного бора  $N_A - N_D$  в средне- и сильнолегированных образцах использовались уточненные эмпирические калибровочные зависимости А. Коллинса (A. Collins) в трех полосах примесного поглощения [99], как указывалось в разд. 1.2.1:

$$\begin{aligned} [N_A - N_D](\text{ppm}) &= 0.0350 \cdot H_{2800}, \\ [N_A - N_D](\text{ppm}) &= 0.105 \cdot H_{2458}, \\ [N_A - N_D](\text{ppm}) &= 1.00 \cdot H_{1290}, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $H_{2800}$ ,  $H_{2458}$ ,  $H_{1290}$  — амплитуда соответствующего пика в спектре поглощения. Причем для легированного

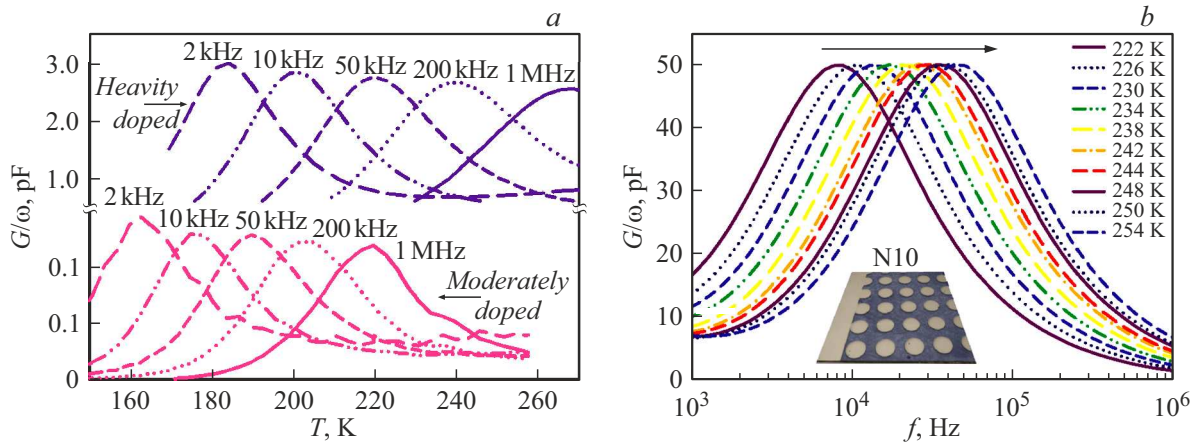
бором алмаза 1 ppm примеси приблизительно соответствует ее концентрации  $[N_A - N_D] = 1.67 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

Полученные из спектров FTIR-концентрации частично компенсированной примеси бора также приведены в табл. 2.

Из сравнения в таблице можно сделать вывод, что наиболее близкие результаты измерений ВФХ и FTIR наблюдаются для среднелегированных натуральных образцов, в которых имеет место равномерное распределение примеси бора. Этот результат ожидаем. Хорошая корреляция между ВФХ, снятыми при пониженной частоте тестового сигнала, и FTIR-измерениями в среднелегированных образцах алмаза заявлена еще в работе Гловера 1973 года [106] и подтверждалась в дальнейшем. Для CVD-эпитаксиальных слоев такой близкой корреляции не наблюдается. Объяснением может быть малая относительная толщина легированного бором слоя в общей толщине прохождения зондирующим излучением образца. С другой стороны, вольт-фарадные измерения CVD-слоев требуют планарной геометрии контактов из-за наличия нелегированной подложки, что также вносит систематическую погрешность в результаты измерений концентрации ОНЗ.

В связи с тем, что калибровка (15) выполнялась относительно холловских измерений, отметим здесь статью [90], в которой продемонстрировано существенное различие в результатах холловских измерений на однородных образцах и состоящих из нескольких ростовых секторов, из чего авторы сделали вывод, что истинные параметры полупроводникового алмаза могут быть получены методом Холла только при условии правильно вырезанных (односекторных) образцов.

Таким образом, несмотря на широкое использование (в первую очередь в ювелирном деле) оптических методов, принципиально интегральный результат измерения и необходимость калибровки по эталону (по измерениям Холла) снижают их electronic grade ценность для современной аккуратной и прецизионной характеристики



**Рис. 13.** *a* — типичные температурные спектры проводимости средне- и сильнолегированных образцов; *b* — частотные спектры проводимости сильнолегированного образца N10.

концентрации примеси и не обеспечивают получения пространственного распределения примеси в полупроводниковом монокристаллическом алмазе.

**2.5. Энергия активации (ионизации) примеси бора, определяемая по динамическим спектрам проводимости**

Нами выполнен цикл измерений образцов двумя методами адмиттансной спектроскопии: при сканировании по температуре и при сканировании по частоте измерительного сигнала. Заметим, что изменение температуры образца в диапазоне 100–400 К приводит к изменению темпа эмиссии носителей заряда с глубокого уровня более чем в  $10^{10}$  раз в соответствии с (10); в то же время диапазон доступных частот измерителя RLC составляет всего 4 порядка. Поэтому температурные спектры следует рассматривать как приоритетные, хотя их измерения требуют длительного времени и они довольно сложны в технической реализации. По их результатам можно зафиксировать удобный интервал температур и далее выполнить прецизионную развертку спектра адмиттанса по частоте при постоянной температуре. В связи с вышесказанным авторы [128,129] и др. в измерениях адмиттанса ограничивались сканированием по частоте.

Типичные спектры проводимости слабо- (IL5, прозрачная область) и сильно- (IL5, синяя область) легированных образцов представлены на рис. 13. Они занимают температурный диапазон 150–300 К. При очень высокой степени легирования (образец B11, IL9 синяя область), отклик проводимости заметен и при относительно низких температурах за счет появления в проводимости прыжкового механизма. Амплитуда пиков  $G/\omega$  в соответствии с (11) пропорциональна отношению  $N_T C_{bar}(T)/p$  и предоставляет количественную информацию о концентрации исследуемого глубокого центра. Так, в пределах одной пластины амплитуда пиков проводимости сильнолегированной области более

чем на порядок превышала таковую для слаболегированной области при одинаковой площади контакта Шоттки (рис. 13, *a*). Этот результат полностью согласуется с данными измерений методом  $C-V$ -концентрации ОНЗ многосекторных образцов алмаза, представленными в табл. 2. Следует заметить, что в настоящее время практически нет публикаций касательно распределения концентрации бора на многосекторной алмазной пластине по причине недоступности относительно больших ( $> 5 \times 5$  mm) монокристаллических пластин, выращенных преимущественно по направлению  $\langle 111 \rangle$  и легированных бором.

Типичный спектр  $G-f$  представлен на рис. 13, *b* на примере сильнолегированного бором образца N10. Амплитуда спектра здесь больше, чем в синей области образца IL5, имеющего примерно такую же концентрацию примеси, за счет большей площади барьера, и соответственно большей емкости  $C_{bar}$ . Для всех образцов наблюдался ожидаемый сдвиг кривых проводимости с ростом частоты в область более высоких температур, что является неотъемлемым свойством термической эмиссии (см. разд. 1.4.2).

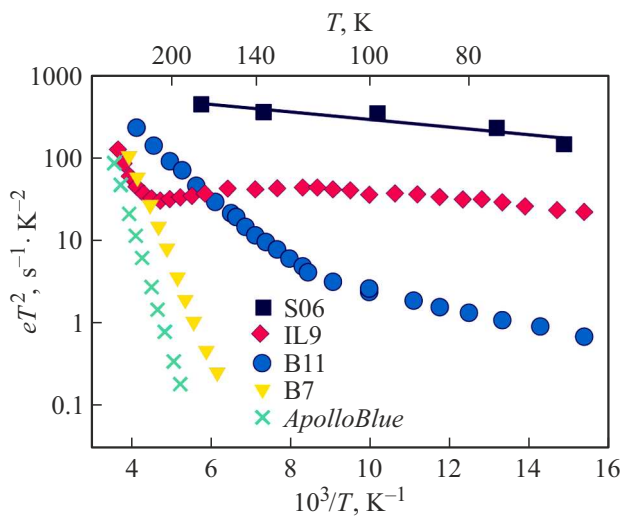
По температурам максимумов частотных и температурных спектров проводимости с использованием стандартной методики строились графики в координатах Аррениуса  $\ln(\omega/T^2) = f(1/T)$  (рис. 14). Из графиков были рассчитаны энергия активации носителей заряда (дырок) с примесного уровня бора  $E_A$ , соответствующая определенному механизму проводимости, а также предэкспоненциальный множитель  $A$  и сечение захвата  $\sigma_p$  дырок. Полученные энергии активации и сечения захвата для образцов обобщены в табл. 3. Анализ показывает, что термическая энергия активации, определяемая из спектров адмиттанса, всегда оказывается меньше принятой оптической энергии ионизации, что в принципе согласуется с классическими соображениями [144].

Для средне- и слаболегированных образцов экспериментальные точки на графике Аррениуса с высо-

**Таблица 3.** Зарегистрированные в работе энергии активации и сечения захвата в легированных бором образцах монокристаллического алмаза

Образец	Apollo Blue	D11	B7	N10	B11	IL5 многосекторная пластина, сектор			IL9 многосекторная пластина, сектор			
						П	Г	С	П	Г	С	
Происхождение	Натуральное	Натуральное	CVD	CVD	CVD	НРПТ			НРПТ			
$p$ из $C-V$ , $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (300 K)	0.025	0.04	6.2	1.4	40	0.025	0.3	2.0	0.4	3.0	12	
Проводимость по ВЗ (высокие $T$ )	$E_A$ , meV	$322 \pm 2$	$320 \pm 1$	$250 \pm 9$	$230 \pm 10$	$101 \pm 2$	$326 \pm 4$	$315 \pm 5$	$274 \pm 5$	$323 \pm 1$	$328 \pm 2$	$166 \pm 16$
	$A$ , $10^4 \text{ ms}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	25	5.3	0.11	0.019	2.9	24	160	1.2	230	26	0.015
	$\sigma$ , $10^{-13} \text{ cm}^2$	1.3	0.28	0.06	0.001	0.0002	1.3	8.5	0.064	35	3.9	0.002
Прыжковая проводимость ( $T < 150 \text{ K}$ )	$E_A$ , meV	—	—	—	—	$20 \pm 4$	—	—	—	—	—	$11 \pm 3$
	$A$ , $10^4 \text{ ms}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	—	—	—	—	37	—	—	—	—	—	90

Примечание. ВЗ — валентная зона. Обозначения областей: С — синяя, Г — голубая, П — прозрачная.



**Рис. 14.** Графики Аррениуса для образцов с различными концентрациями бора.

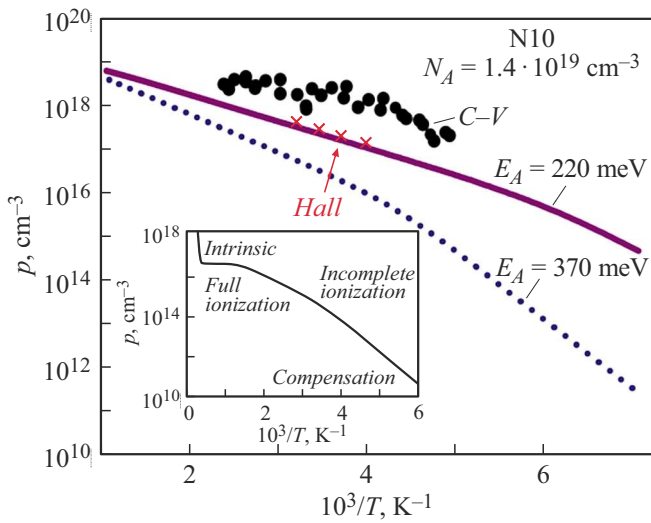
кой точно описываются линейной зависимостью во всем температурном диапазоне (рис. 14). Для слабелегированных образцов результирующая энергия активации  $E_A = 285-325 \text{ meV}$ , для среднелегированных  $E_A = 215-260 \text{ meV}$ . Сечение захвата для этих образцов составляет  $(1-10) \cdot 10^{14}$  и  $(1-7) \cdot 10^{15} \text{ cm}^2$  соответственно. В целом в измерениях мы наблюдали уменьшение энергии активации с 325 до 100 meV при увеличении концентрации с  $2 \cdot 10^{16}$  до  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ранее в работе [128] была представлена сводная таблица значений энергии ловушек бора в поликристаллических пленках алмаза, измеренных до 1996 г. различными электрическими методами. Зарегистрированы энергии ионизации 0.31 eV (DLTS), 0.36 eV (зарядовая DLTS, Q-DLTS), 0.29 eV (фотоиндуцированная релаксационная

токовая спектроскопия, PICTS), 0.38–0.30 eV (температурная зависимость сопротивления). Последующие измерения положения уровня бора в поликристаллических тонких пленках алмаза методом спектроскопии адмиттанса [145] дали значение энергии активации 0.33 eV. Измерения в [101,130] методом DLTS также поликристаллических CVD-пленок алмаза, среднелегированных бором, показали дискретный уровень с энергией активации 0.35–0.37 eV. В статье [131] на поликристаллических образцах алмаза получена энергия активации бора в интервале 340–360 meV. Можно видеть, что измеренные энергии активации бора в поликристаллических образцах сосредоточены в области 0.29–0.37 eV, т.е. в начальной части кривой „Борста–Лагранжа“ (13). Повторим, адмиттансные или шире, электрофизические измерения монокристаллических алмазных образцов в литературе представлены гораздо беднее.

Моделирование спектров проводимости в соответствии с выражением (11) позволяет оценить, в частности, возможную величину уширения примесной зоны из-за высокой концентрации примеси. Промоделированные с использованием соответствующих энергий активации и сечений захвата температурные спектры образцов показывали хорошее совпадение с экспериментальными, среднее уширение не превышало 4 meV. Напротив, в [145] наблюдалось сильное различие между экспериментальными и смоделированными спектрами при измерениях методом адмиттанса примеси бора в тонких пленках поликристаллического алмаза.

При определении энергии активации бора по графику Аррениуса рассчитывалось также среднеквадратическое отклонение (MSE), которое также может рассматриваться как критерий совершенства кристалла. Для натуральных алмазов MSE составляет 1 meV во всем температурном диапазоне, а для синтезированных наблюдается отклонение от линейности графиков Аррениуса





**Рис. 15.** Экспериментально измеренная на низкой частоте зависимость концентрации дырок от температуры в образце N10 (кружки). Сплошная линия — теоретический расчет равновесной концентрации дырок для взятой из эксперимента  $E_A = 220$  meV, точки — гипотетический расчет для  $E_A = 370$  meV. Крестиками указана ожидаемая холловская концентрация дырок. Вставкой показана теоретическая равновесная кривая  $p_0$  в широком интервале температур.

при температурах  $\geq 220$  K, приводящее к увеличению MSE. Причинами зарегистрированной нелинейности могут быть механические напряжения в эпитаксиальных слоях, выращенных по методу CVD [146], а также присутствие в запрещенной зоне других электрически активных глубоких центров.

Мы указывали в разд. 1.4.4, что экспериментальные методы измерения адмиттанса и импеданса, в том числе и метод ВФХ, не тестируют термодинамически равновесную концентрацию носителей заряда, поскольку требуют приложения к образцу постоянного и переменного смещения. Для полупроводников с почти полной ионизацией примеси этот факт не имеет значения. В широкозонном алмазе при таких измерениях возникает дополнительная ионизация примеси. В качестве примера на рис. 15 приведены полученные из C–V-экспериментов в диапазоне температур 250–500 K значения концентрации  $p_{CV}$  (кружки) для образца N10 и для сравнения рассчитанная для него равновесная концентрация ОНЗ  $p_0$  от температуры. Для расчета взята энергия активации бора  $E_A = 220$  meV, определенная из спектров АС-проводимости данного образца (рис. 13, b). Для сравнения там же построена аналогичная зависимость с энергией активации 370 meV. Как видно, в регистрируемом диапазоне температур вольт-фарадные измерения демонстрируют существенное (на порядок) превышение  $p_{CV}$  над ожидаемой равновесной концентрацией дырок в образце и на два порядка, если расчет провести по справочному значению энергии ионизации примеси бора в слабелегированном алмазе (370 meV).

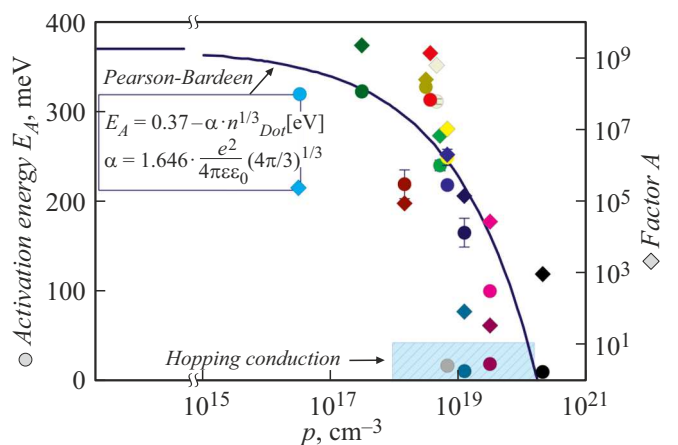
По насыщению зависимости  $p = f(\omega, T)$  при высоких температурах мы оцениваем концентрацию примеси в этом образце как  $1.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

В измерениях концентрации методом Холла к образцу прикладывается только слабое тянущее поле, поэтому можно ожидать лишь небольшого превышения измеренной концентрации ОНЗ над термодинамически равновесной (крестики на рис. 15).

### 2.6. Прыжковая проводимость по примесной зоне

Как указывалось в разд. 2.5, мы наблюдали уменьшение энергии активации с 325 до 100 meV при увеличении концентрации бора  $N_A$  с  $2 \cdot 10^{16}$  до  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Сводные данные по измерениям  $E_A$  приведены на рис. 16. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с вышеупомянутой кривой Борста–Лагранжа (13) для алмаза [119,120]. Существенное падение  $E_A$  наступает уже с  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Поэтому в работе [19] сделан неправильный вывод об отсутствии необходимости учета изменения  $E_A$  от  $N_A$  в образцах с концентрациями ниже  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  для построения температурной зависимости концентрации свободных дырок  $p = f(1/T)$ . Подчеркнем, именно эта зависимость и определяет рабочие свойства прибора на алмазе.

В сильнолегированных образцах (B11, B9, IL9) нами зарегистрирована смена механизма проводимости с обычной проводимости по валентной зоне на прыжковый по примесной зоне. Этот эффект наблюдается при температурах 100–150 K и выше, как видно по трансформации графика Аррениуса (рис. 14). В таких образцах энергия активации термополевого механизма проводимости по валентной зоне составляет 170 meV с множителем  $A = 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  и меньше, в то



**Рис. 16.** Сводный график зависимости энергии активации  $E_A$  примеси бора в алмазе и предэкспоненциального множителя  $A$  в (10) от концентрации ОНЗ (дырок), полученный по нашим измерениям. Кружки относятся к энергии активации, ромбики — к множителю  $A$ . Синим заштрихована зона прыжковой проводимости.

время как для прыжковой проводимости по примесной зоне наблюдаемая энергия активации оказывается всего 10–20 meV. Монокристаллы алмаза с высокой ( $10^{19}$ – $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) концентрацией бора измерялись также авторами [147] методом температурной зависимости сопротивления. В области температур выше 110–200 К наблюдался активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 30–90 meV. Малое значение  $E_A$  авторы объясняют образованием примесной зоны проводимости и смещением уровня Ферми. Заметим здесь, что положение уровня Ферми является следствием установившихся процессов в кристалле полупроводника, а не причиной.

Необходимыми условиями появления прыжковой проводимости являются: высокая концентрация примеси (для возникновения примесной энергетической подзоны), низкая температура (уменьшающая прямой выброс носителя заряда в свободную зону) и наличие свободных состояний в примесной зоне [148]. Обычно рассматриваемый низкотемпературный прыжковый механизм (например, в Ge с энергией ионизации примеси  $E_A = 13$  meV) предполагает наличие некоторой компенсации материала ввиду прямоугольного распределения функции Ферми–Дирака при криогенных температурах. Температуры более 100 К обеспечивают гладкое распределение Ферми–Дирака с наличием достаточного количества свободных состояний.

Прыжковая проводимость зарегистрирована нами для образцов алмаза с концентрациями  $N_A \geq 5 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, что коррелирует с литературными данными [92,149]. Чем выше степень легирования образца, тем выше регистрируемый диапазон температур, при которых преобладает прыжковый механизм проводимости. Одновременно необходимо повышать частоту для его регистрации в эксперименте. В сверхвысоколегированном образце S06 ( $p_{CV} = 2 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>), выращенном методом CVD, уже нет очевидного различия в наблюдаемых механизмах проводимости, как это видно из рис. 14; энергия активации бора в нем стремится к нулю ( $\leq 11$  meV), что свидетельствует о переходе в полуметаллическое состояние.

Мы предлагаем наряду с энергией активации использовать также предэкспоненциальный фактор  $A$ , сечение захвата  $\sigma_p$  и скорость эмиссии носителей заряда (10) в соответствующую зону для разделения различных механизмов проводимости. Рассчитанные из графика Аррениуса значения коэффициента  $A$  в случае прыжкового механизма уменьшаются более чем на 4 порядка, что определяется совокупным снижением всех множителей, входящих в выражение (10). Наибольший вклад в этот эффект, по-видимому, вносит замена эффективной плотности состояний валентной зоны  $N_V$  на существенно меньшую плотность состояний формируемой примесной зоны бора.

Отметим, что для полупроводникового алмаза высокотемпературная прыжковая проводимость может играть

важную роль в приборных применениях [150,151], кардинально меняя электрофизические свойства прибора в рабочем режиме. Тем более это будет справедливо для структур  $n$ -типа, легированных еще более глубокой примесью фосфора.

## Заключение

В обзоре проанализированы проблемы и особенности измерений концентрации и энергии активации глубокой примеси бора в алмазе. В широком интервале температур и частот проведены аккуратные и прецизионные измерения концентрации носителей заряда в наборе образцов монокристаллического алмаза различной природы, легированных бором в широком интервале концентраций. Примененная комплексная диагностика исследуемых структур позволила получить разностороннюю информацию о морфологии, концентрации примеси и основных носителей заряда. Измерения концентрации методом вольт-фарадных характеристик следует рассматривать как наиболее соответствующие реальным условиям работы активного полупроводникового прибора.

Показано, что измерения концентрации основных носителей заряда в алмазе (и в других широкозонных полупроводниках) методом вольт-фарадных характеристик оказываются существенно неравновесными. Причиной этого является большая энергия ионизации примеси бора и отставание темпа перезарядки примесного центра от скорости изменения (частоты) тестового сигнала измерителя. Таким образом, применительно к алмазу измерения барьерной емкости от напряжения следует рассматривать как динамические [103], а не квазистатические. Возникающая большая вариативность результатов затрудняет рутинную интерпретацию эксперимента, но в то же время предоставляет недоступные в квазистатическом режиме возможности профилировать на различной глубине образца и анализировать частотно-зависимую динамику формирования барьерной емкости, за счет чего расширяется палитра получаемых с эксперимента данных. В частности, оптимизация выбора области температур и частот при измерениях дает возможность получать конкретную информацию о концентрации как примеси, так и основных носителей заряда (дырок).

Экспериментально показано, что с увеличением концентрации бора в алмазе от  $2 \cdot 10^{16}$  до  $4 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> наблюдаемая термическая энергия активации носителей заряда с акцепторного уровня уменьшается с 325 до 100 meV. При дальнейшем росте концентрации бора наступает прыжковая проводимость дырок по уширенной примесной зоне, при этом энергия активации процесса резко падает до 10–20 meV. Оценена скорость наблюдаемой термоионной эмиссии для образцов с различным легированием. Обнаружено, что для случая прыжковой проводимости предэкспоненциальный множитель темпа эмиссии падает на 4 порядка, что отражает



существенное уменьшение подвижности свободных дырок и плотности состояний примесной зоны в сравнении с валентной зоной.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований, а также анализа литературы продемонстрировано, что спектроскопию адмиттанса, включающую квазиравновесные и неравновесные методики измерений, следует рассматривать как один из наиболее эффективных неразрушающих методов диагностики разрабатываемых полупроводниковых приборов на алмазе.

## Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность д.ф.-м.н. А.Л. Вихареву (ИПФ РАН), а также Smithsonian Institution of Washington DC (США) за предоставленные образцы; д.т.н., проф. В.В. Лучинину и к.т.н. Д.А. Чигиреву (все СПбГЭТУ) за технологическую поддержку и нанесение металлических контактов к образцам; к.ф.-м.н. М.Ф. Панову (СПбГЭТУ) и к.г.-м.н. И.В. Клепикову (ФГБУ „ВСЕГЕИ“) за проведение измерений методами FTIR.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Traoré, P. Muret, A. Fiori, D. Eon, E. Gheeraert, J. Pernot. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 052105 (2014). DOI: 10.1063/1.4864060
- [2] P.N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnés, T. Teraji, Y. Koide, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilly, B. Vergne, S. Scharholz. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 223501 (2010). DOI: 10.1063/1.3520140
- [3] R. Pilotti, M. Angelone, S. Loreti, G. Pagano, M. Pillon, F. Sarto, M. Marinelli, E. Milani, G. Prestopino, C. Verona, G. Verona-Rinati. *Proc. Sci.*, **240**, 1 (2016). DOI: 10.22323/1.240.0180
- [4] A. Metcalfe, G.R. Fern, P.R. Hobson, D.R. Smith, G. Lefeuvre, R. Saenger. *J. Instrum.*, **12**, C01066 (2017). DOI: 10.1088/1748-0221/12/01/C01066
- [5] E. Kohn, A. Denisenko. *Thin Solid Films*, **515**, 4333 (2007). DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.179
- [6] M.W. Geis, T.C. Wade, C.H. Wuorio, T.H. Fedynyshyn, B. Duncan, M.E. Plaut, J.O. Varghese, S.M. Warnock, S.A. Vitale, M.A. Hollis. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, **215**, 1800681 (2018). DOI: 10.1002/pssa.201800681
- [7] S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki (Eds.). *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Cambridge, 2018), DOI: 10.1016/C2016-0-03999-2
- [8] S.J. Rashid, A. Tajani, L. Coulbeck, M. Brezeanu, A. Garraway, T. Butler, N.L. Rupesinghe, D.J. Twitchen, G.A.J. Amaratunga, F. Udrea, P. Taylor, M. Dixon, J. Isberg. *Diam. Relat. Mater.*, **15**, 317 (2006). DOI: 10.1016/j.diamond.2005.06.019

- [9] D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe, J. Isberg, J. Hammersberg, T. Wikström, E. Johansson. *IEEE Trans. Electron Devices*, **51**, 826 (2004). DOI: 10.1109/TED.2004.826867
- [10] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M.A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel. *Diam. Relat. Mater.*, **20** (2), 145 (2011). DOI: 10.1016/j.diamond.2010.11.014
- [11] P. Sittimart, S. Ohmagari, T. Yoshitake. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, SBBD05 (2021). DOI: 10.35848/1347-4065/abd537
- [12] М.П. Духновский, Е.Н. Куликов, А.К. Ратникова, Ю.Ю. Федоров, С.А. Богданов, А.Л. Вихарев, А.М. Горбачев, А.Б. Мучников, О.Ю. Кудряшов, К.А. Леонтьев. *Электронная техника. Серия 1 СВЧ-Техника*, **3** (518), 40 (2013).
- [13] O. Auciello, S. Pacheco, A.V. Sumant, C. Gudeman, S. Sampath, A. Datta, R.W. Carpick, V.P. Adiga, P. Zurcher, Z. Ma, H.C. Yuan, J.A. Carlisle, B. Kabius, J. Hiller, S. Srinivasan. *IEEE Microw. Mag.*, **8** (6), 61 (2007). DOI: 10.1109/MMM.2007.907816
- [14] M. Liao. *Funct. Diam.*, **1**, 29 (2021). DOI: 10.1080/26941112.2021.1877019
- [15] Н.И. Алексеев, В.В. Лучинин. *Электроника алмаза* (Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб., 2019)
- [16] E. Berdermann, M. Pomorski, W. de Boer, M. Ciobanu, S. Dunst, C. Grah, M. Kiš, W. Koenig, W. Lange, W. Lohmann, R. Lovrinčić, P. Moritz, J. Morse, S. Mueller, A. Pucci, M. Schreck, S. Rahman, M. Träger. *Diam. Relat. Mater.*, **19**, 358 (2010). DOI: 10.1016/j.diamond.2009.11.019
- [17] S.P. Lansley, H.J. Looi, M.D. Whitfield, R.B. Jackman. *Diam. Relat. Mater.*, **8** (2–5), 946 (1999). DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00423-3
- [18] P.J. Sellin, A. Galbiati. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 093502 (2005). DOI: 10.1063/1.2035885
- [19] Р.А. Хмельницкий, Г.В. Чучева, Н.Х. Талипов. *Синтетический алмаз для электроники и оптики* (ИКАР, М., 2017)
- [20] В.А. Беспалов, В.М. Глазов, Э.А. Ильичев, Ю.А. Климов, С.В. Куклев, А.Е. Кулешов, Р.М. Набиев, Г.Н. Петрухин, Б.Г. Потапов, Г.С. Рычков, Д.С. Соколов, В.В. Фандеев, Е.А. Фетисов, С.С. Якушов. *ЖТФ*, **85** (4), 74 (2015). [V.A. Vespalov, V.M. Glazov, E.A. Il'ichev, Y.A. Klimov, S.V. Kuklev, A.E. Kuleshov, R.M. Nabiev, G.N. Petrukhin, B.G. Potapov, G.S. Rychkov, D.S. Sokolov, V.V. Fandeev, E.A. Fetisov, S.S. Yakushov. *Tech. Phys.*, **60**, 553 (2015).] DOI: 10.1134/S1063784215040076
- [21] G. Chicot, T.N. Tran Thi, A. Fiori, F. Jomard, E. Gheeraert, E. Bustarret, J. Pernot. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 3 (2012). DOI: 10.1063/1.4758994
- [22] H. El-Hajj, A. Denisenko, A. Kaiser, R.S. Balmer, E. Kohn. *Diam. Relat. Mater.*, **17**, 1259 (2008). DOI: 10.1016/j.diamond.2008.02.015
- [23] P.N. Volpe, N. Tranchant, J.C. Arnault, S. Saada, F. Jomard, P. Bergonzo. *Phys. Status Solidi — Rapid Res. Lett.*, **6**, 59 (2012). DOI: 10.1002/pssr.201105480
- [24] M. Kunze, A. Vescan, G. Dollinger, A. Bergmaier, E. Kohn. *Carbon NY*, **37**, 787 (1999). DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00272-3
- [25] В.И. Зубков, М.Ф. Панов, А.В. Афанасьев, В.А. Ильин, А.В. Зубкова, И.А. Ламкин, J.E. Butler, А.Л. Вихарев, С.А. Богданов. *Нано- и микросистемная техника*, **12**, 22 (2015).
- [26] S. Eaton-Magaña, A. Troy, C.M. Breeding. *J. Gems & Gemmol.*, **26**, 25 (2021). DOI: 10.15964/j.cnki.027jgg.2021.06.003

- [27] В.С. Бормашов, С.А. Тарелкин, С.Г. Буга, А.П. Волков, А.В. Голованов, М.С. Кузнецов, Н.В. Корнилов, Д.В. Тетерук, С.А. Терентьев, В.Д. Бланк. Заводская лаборатория. Диагностика Материалов, **83**, 36 (2017).
- [28] V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, P.M. Lytvyn, S.O. Ivakhnenko, T.V. Kovalenko, I.M. Danylenko, S.V. Malyuta. *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.*, **24**, 261 (2021).
- [29] Y.D. Li, Y.S. Chen, M.J. Su, Q.F. Ran, C.X. Wang, H.A. Ma, C. Fang, L.C. Chen. *Chin. Phys. B*, **29**, 078101 (2020). DOI: 10.1088/1674-1056/ab90e8
- [30] U.F.S. D'Haenens-Johansson, A. Katrussha, K.S. Moe, P. Johnson, W. Wang, *Gems & Gemol.*, **51**, 260 (2015). DOI: 10.5741/GEMS.51.3.260
- [31] P.L. Diggel, U.F.S. D'Haenens-Johansson, B.L. Green, C.M. Welbourn, T.N. Tran Thi, A. Katrussha, W. Wang, M.E. Newton. *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 093402 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.093402
- [32] A. Bogatskiy, J.E. Butler. *Diam. Relat. Mater.*, **53**, 58 (2015). DOI: 10.1016/j.diamond.2014.12.010
- [33] А.А. Майер. *Процессы роста кристаллов: уч. пособие* (РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 1999)
- [34] A. Paoletti, A. Tucciarone (eds.). *The Physics of Diamond*, in: Proc. Int. Sch. Phys. „Enrico Fermi“ (1997), p. 607
- [35] J.C. Angus. *Diam. Relat. Mater.* **49**, 77 (2014). DOI: 10.1016/j.diamond.2014.08.004
- [36] P.M. Martineau, M.P. Gaukroger, K.B. Guy, S.C. Lawson, D.J. Twitchen, I. Friel, J.O. Hansen, G.C. Summerton, T.P.G. Addison, R. Burns. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 364205 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364205V.
- [37] V. Mortet, A. Soltani. *Appl. Phys. Lett.*, **99**(20), 202105 (2011). DOI: 10.1063/1.3662403
- [38] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel. *Comptes Rendus Phys.*, **14**, 169 (2013). DOI: 10.1016/j.crhy.2012.10.008
- [39] A.L. Vikharev, M.A. Lobaev, A.M. Gorbachev, D.B. Radishev, V.A. Isaev, S.A. Bogdanov. *Mater. Today Commun.*, **22**, 100816 (2020). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100816
- [40] M. Schwander, K. Partes. *Diam. Relat. Mater.*, **20**, 1287 (2011). DOI: 10.1016/j.diamond.2011.08.005.
- [41] J.J. Gracio, Q.H. Fan, J.C. Madaleno. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**(37), 374017 (2010). DOI: 10.1088/0022-3727/43/37/374017
- [42] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin. *J. Cryst. Growth.*, **52**(1), 219 (1981). DOI: 10.1016/0022-0248(81)90197-4
- [43] Д.И. Соболев, А.М. Горбачев, А.Л. Вихарев, Г.Г. Денисов. *Плазменный реактор для высокоскоростного осаждения алмазных пленок из газовой фазы* (Патент РФ RU 2416677, 2002)
- [44] J.E. Butler, Y.A. Mankelevich, A. Cheesman, J. Ma, M.N.R. Ashfold. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**(36), 364201 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364201
- [45] A.B. Muchnikov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, D.B. Radishev. *Diam. Relat. Mater.*, **20**, 1225 (2011). DOI: 10.1016/j.diamond.2011.06.030
- [46] E.A. Surovegina, E.V. Demidov, M.N. Drozdov, A.V. Murel, O.I. Khrykin, V.I. Shashkin, M.A. Lobaev, A.M. Gorbachev, A.L. Viharev, S.A. Bogdanov, V.A. Isaev, A.B. Muchnikov, V.V. Chernov, D.B. Radishchev, D.E. Batler. *Semiconductors*, **50**, 1569 (2016). DOI: 10.1134/S1063782616120204
- [47] А.Я. Вуль, О.А. Шендерова (ред.). *Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения* (Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб, 2016)
- [48] П.П. Шарин, А.В. Сивцева, В.И. Попов. *ЖТФ*, **91**(2), 287 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.02.50364.203-20 [P.P. Sharin, A.V. Sivtseva, V.I. Popov. *Tech. Phys.*, **66**, 275 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221020183]
- [49] A.M. Panich, M. Salti, O. Prager, E. Swissa, Y.V. Kulvelis, E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, S.D. Goren, A.Y. Vul', A.I. Shames. *Magn. Reson. Med.*, **86**(2), 935 (2021). DOI: 10.1002/mrm.28762
- [50] V.A. Plotnikov, S.V. Makarov, D.G. Bogdanov, A.S. Bogdanov. *AIP Conf. Proc.*, **1785**, 040045 (2016). DOI: 10.1063/1.4967102
- [51] K. Hanada. *Surf. Eng.*, **25**, 487 (2009). DOI: 10.1179/174329409X433939
- [52] E. Osawa, D. Ho. *J. Med. Allied Sci.*, **2**, 31 (2012).
- [53] J. Barzola-Quiquia, E. Osmic, T. Lühmann, W. Böhlmann, J. Meijer, W. Knolle, B. Abel. *Diam. Relat. Mater.*, **123**, 108891 (2022).
- [54] Y. Mindarava, R. Blinder, C. Laube, W. Knolle, B. Abel, C. Jentgens, J. Isoya, J. Scheuer, J. Lang, I. Schwartz, B. Naydenov, F. Jelezko. *Carbon*, **170**, 182 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.07.077
- [55] Y. Mita. *Phys. Rev. B — Condens. Matter Phys.*, **53**, 11360 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.53.11360
- [56] O.N. Lopatin, A.G. Nikolaev, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin, R.I. Khaibullin. *Crystallogr. reports*, **63**(3), 327 (2018). DOI: 10.1134/S1063774518030161
- [57] V.G. Vins, A.P. Yelisseyev, D.V. Smovzh, S.A. Novopashin. *Diam. Relat. Mater.*, **86**, 79 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.04.022
- [58] A.T. Collins. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 1455 (1999). DOI: 10.1016/s0925-9635(99)00013-8
- [59] B. Dischler. *Handbook of Spectral Lines in Diamond. Vol. 1: Tables and Interpretations* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012), DOI: 10.1007/978-3-642-22215-3
- [60] M. Ruf, N.H. Wan, H. Choi, D. Englund, R. Hanson. *J. Appl. Phys.*, **130**, 070901 (2021). DOI: 10.1063/5.0056534
- [61] E. Abe, K. Sasaki. *J. Appl. Phys.*, **123**, 161101 (2018). DOI: 10.1063/1.5011231
- [62] А.К. Вершовский, А.К. Дмитриев. *ЖТФ*, **90**(8), 1353 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.08.49547.73-20 [A.K. Vershovskii, A.K. Dmitriev. *Tech. Phys.*, **65**, 1301 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220080216]
- [63] A.J. Healey, A. Stacey, B.C. Johnson, D.A. Broadway, T. Teraji, D.A. Simpson, J.P. Tetienne, L.C.L. Hollenberg. *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 104605 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.104605
- [64] D.B. Radishev, M.A. Lobaev, S.A. Bogdanov, A.M. Gorbachev, A.L. Vikharev, M.N. Drozdov. *J. Lumin.*, **239**, 118404 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118404
- [65] S. Pezzagna, J. Meijer. *Appl. Phys. Rev.*, **8** (2021). DOI: 10.1063/5.0007444
- [66] A.I. Zelenev, S.V. Bolshedvorskii, L.A. Zhulikov, V.V. Sochenko, O.R. Rubinas, V.N. Sorokin, A.N. Smolyaninov, A.V. Akimov. *AIP Conf. Proc.*, **2241**, 020039 (2020). DOI: 10.1063/5.0012326
- [67] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, B. Burchard. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, 37 (2006). DOI: 10.1088/0953-4075/39/1/005
- [68] T. Lühmann, R. John, R. Wunderlich, J. Meijer, S. Pezzagna. *Nat. Commun.*, **10**, 4956 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-12556-0
- [69] A. Pershin, G. Barcza, Ö. Legeza, A. Gali. *Npj Quantum Inf.*, **7**, 99 (2021). DOI: 10.1038/s41534-021-00439-6

- [70] R. Fukuta, Y. Murakami, H. Ohfuiji, T. Shinmei, T. Irifune, F. Ishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60** (3), 035501 (2021). DOI: 10.35848/1347-4065/abdc31
- [71] A.A. Razgulov, S.G. Lyapin, A.P. Novikov, E.A. Ekimov. *Diam. Relat. Mater.*, **116**, 108379 (2021). DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108379
- [72] В.А. Кукушкин. *ЖТФ*, **89** (2), 258 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47080.181-18. [V.A. Kukushkin. *Tech. Phys.*, **64** (2), 226 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219020105 ]
- [73] S.J. Charles, J.W. Steeds, D.J.F. Evans, J.E. Butler. *Mater. Lett.*, **57**, 3690 (2003). DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00152-6
- [74] J. Barjon, E. Chikoidze, F. Jomard, Y. Dumont, M.A. Pinault-Thaury, R. Issaoui, O. Brinza, J. Achard, F. Silva. *Phys. Status Solidi a — Appl. Mater. Sci.*, **209**, 1750 (2012). DOI: 10.1002/pssa.201200136
- [75] S.A. Manifold, G. Klemencic, E.L.H. Thomas, S. Mandal, H. Bland, S.R. Giblin, O.A. Williams. *Carbon*, **179**, 13 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2021.02.079
- [76] N. Lambert, A. Taylor, P. Hubík, J. Bulfí, J. More-Chevalier, H. Karaca, C. Fleury, J. Voves, Z. Šobán, D. Pogany, V. Mortet. *Diam. Relat. Mater.*, **109**, 108003 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108003
- [77] А.В. Красильников, Н.Б. Родионов, А.П. Большаков, В.Г. Ральченко, С.К. Варгапетов, Ю.Е. Сизов, С.А. Мещанинов, А.Г. Трапезников, В.П. Родионова, В.Н. Амосов, А.Н. Хмельницкий, Р.А. Кириченко. *ЖТФ*, **92**, 596 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52247.226-21
- [78] Ю.В. Гуляев, А.Ю. Митягин, В.С. Фещенко, Г.В. Чучева. *ДАН*, **450** (4), 401 (2013).
- [79] H. Kawarada, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, H. Umezawa. *Phys. Status Solidi (A)*, **185**, 79 (2001). DOI: 10.1002/1521-396X(200105)185:1<79::AID-PSSA79>3.0.CO;2-8
- [80] С.Е. Nebel, D. Shin, B. Rezek, N. Tokuda, H. Uetsuka, H. Watanabe, J.R. Soc. *Interface*, **4**, 439 (2007). DOI: 10.1098/rsif.2006.0196
- [81] Y.V. Pleskov. *Russ. J. Electrochem.*, **38**, 1275 (2002). DOI: 10.1023/A:1021651920042
- [82] F. Gao, С.Е. Nebel. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8** (28), 18640 (2016). DOI: 10.1021/acsami.6b07024
- [83] V. Mortet, A. Taylor, M. Davydova, J. Jiránek, L. Fekete, L. Klimša, D. Šimek, N. Lambert, S. Sedláková, J. Kopeček, P. Hazdra. *Diam. Relat. Mater.*, **122**, 108887 (2022). DOI: 10.1016/j.diamond.2022.108887
- [84] V. Zubkov, A. Solomnikova, A. Koliadin, J.E. Butler. *Mater. Today Commun.*, **24**, 100995 (2020). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.100995
- [85] В.И. Зубков, Д.Э. Батлер. *Электроника и микроэлектроника СВЧ*, **1**, 68 (2015).
- [86] M.A. Lobaev, A.M. Gorbachev, A.L. Vikharev, D.B. Radishev, V.A. Isaev, S.A. Bogdanov, M.N. Drozdov, P.A. Yunin, J.E. Butler. *Phys. Status Solidi B*, **256** (3), 1800606 (2019). DOI: 10.1002/pssb.201800606
- [87] N. Mirsaleh-Kohan, W.D. Robertson, R.N. Compton. *Mass Spectrom. Rev.*, **27**, 237 (2008). DOI: 10.1002/mas.20162
- [88] P. Blood, J.W. Orton. *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States* (Academic Press, London, 1992)
- [89] D.K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition* (John Wiley & Sons, Inc., 2005), DOI: 10.1002/0471749095
- [90] V.S. Bormashov, S.A. Tarelkin, S.G. Buga, M.S. Kuznetsov, S.A. Terentiev, A.N. Semenov, V.D. Blank. *Diam. Relat. Mater.*, **35**, 19 (2013). DOI: 10.1016/j.diamond.2013.02.011
- [91] E.P. Visser, G.J. Bauhuis, G. Janssen, W. Vollenberg, J.P. van Enkevort, L.J. Giling. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 7365 (1992). DOI: 10.1088/0953-8984/4/36/011
- [92] T.H. Borst, O. Weis. *Phys. Status Solidi (A)*, **154**, 423 (1996). DOI: 10.1002/pssa.2211540130.
- [93] Г.Е. Яковлев, Д.С. Фролов, В.И. Зубков. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **87**, 35 (2021). DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-35-44
- [94] P.N. Brunkov, A.A. Gutkin, M.E. Rudinsky, O.I. Ronghin, A.A. Sitnikova, A.A. Shakhmin, B.Y. Ber, D.Y. Kazantsev, A.Y. Egorov, V.E. Zemlyakov, S.G. Konnikov. *Semiconductors*, **45**, 811 (2011). DOI: 10.1134/S1063782611060078
- [95] B. Sermage, Z. Essa, N. Taleb, M. Quillec, J. Aubin, J.M. Hartmann, M. Veillerot. *J. Appl. Phys.*, **119**, 155703 (2016). DOI: 10.1063/1.4946890
- [96] Д.С. Фролов, Г.Е. Яковлев, В.И. Зубков. *ФТП*, **53** (2), 281 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47114.8966
- [97] В.Ф. Лебедев, Д.В. Булыга, А.В. Колядин. *Письма в ЖТФ*, **46**, 7 (2020).
- [98] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry: 2nd Edition* (Wiley-Blackwell, 2007), DOI: 10.1002/047010631X
- [99] D. Howell, A.T. Collins, L.C. Loudin, P.L. Diggle, U.F.S. D'Haenens-Johansson, K.V. Smit, A.N. Katrusha, J.E. Butler, F. Nestola. *Diam. Relat. Mater.*, **96**, 207 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.02.029
- [100] J. Walker. *Reports Prog. Phys.*, **42**, 1605 (1979). DOI: 10.1088/0034-4885/42/10/001
- [101] V.I. Polyakov, A.I. Rukovishnikov, N.M. Rossukanyi, V.G. Ralchenko. *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 593 (2001). DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00492-1
- [102] Л.С. Берман. *Емкостные методы исследования полупроводников* (Наука, Л., 1972)
- [103] В.И. Зубков. *Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса* (Элмор, СПб, 2007)
- [104] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (Наука, Л., 1981)
- [105] A.R. Peaker, V.P. Markevich, J. Coutinho. *J. Appl. Phys.*, **123**, 161559 (2018). DOI: 10.1063/1.5011327
- [106] G.H. Glover. *Solid State Electron.*, **16**, 973 (1973). DOI: 10.1016/0038-1101(73)90196-2
- [107] D.S. Frolov, V.I. Zubkov. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 125013 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/12/125013
- [108] О.В. Константинов, О.А. Мезрин. *ФТП*, **17**, 305 (1983).
- [109] Ю.А. Гольдберг, О.В. Иванова, Т.В. Львова, Б.В. Царенков. *ФТП*, **17**, 1068 (1983).
- [110] T. Humer-Hager. *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 553 (1988). DOI: 10.1088/0268-1242/3/6/007
- [111] В.И. Зубков. *ФТП*, **40**, 1236 (2006). DOI: 10.1134/S1063782606100149
- [112] A.T. Collins, E.C. Lightowlers, *In: The Properties of Diamond*, ed. by J.E. Field (Academic, London, 1979), p. 3.
- [113] G.Sh. Gildenblat, P.E. Shmidt. *In: Handbook Series on Semiconductor Parameters: vol. 1*. Ed. by M. Levinshstein, S. Rumyantsev, M. Shur (World Scientific, London, 1996)
- [114] В.Н. Овсяк. *Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда* (Наука, М., 1984)
- [115] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.I. Kovalev, A.G. Zabrodskii. *J. Appl. Phys.*, **119** (24), 245701 (2016).
- [116] V.I. Zubkov, M.A. Melnik, A.V. Solomonov, E.O. Tsvelev, E.O. Bugge, M. Weyers, G. Tränkle, *Phys. Rev. B*, **70**, 075312 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.075312

- [117] C.S. Hung, J.R. Gliessman. Phys. Rev., **96** (1954) 1226. DOI: 10.1103/PhysRev.96.1226
- [118] H. Fritzsche. Phys. Rev., **99**, 406 (1955). DOI: 10.1103/PhysRev.99.406
- [119] T.H. Borst, O. Weis. Diam. Relat. Mater., **4**, 948 (1995). DOI: 10.1016/0925-9635(94)00263-0
- [120] J.-P. Lagrange, A. Deneuve, E. Gheeraert. Diam. Relat. Mater., **7**, 1390 (1998).
- [121] Д. Блейкмор. *Физика твердого тела* (Мир, М., 1988)
- [122] A.V. Los, M.S. Mazzola. Phys. Rev. B, **65**, 165319 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.165319
- [123] G. Vincent, D. Bois, P. Pinard. J. Appl. Phys., **46**, 5173 (1975). DOI: 10.1063/1.322194
- [124] D.L. Losee. J. Appl. Phys., **46**, 2204 (1975). DOI: 10.1063/1.321865
- [125] J. Bardeen, G.L. Pearson. Phys. Rev., **75**, 865 (1949).
- [126] J.C. Bourgoin, J. Krynicky, B. Blanchard. Phys. Status Solidi, **52**, 293 (1979). DOI: 10.1002/psa.2210520132
- [127] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Н. Деревяго. Журнал БГУ. Физика, **2** (2), 28 (2020).
- [128] S. Nath, J.L.B. Wilson. Diam. Relat. Mater., **5**, 65 (1996). DOI: 10.1016/0925-9635(96)80007-0
- [129] Y. Koide, S. Koizumi, H. Kanda, M. Suzuki, H. Yoshida, N. Sakuma, T. Ono, T. Sakai. Diam. Relat. Mater., **14**, 2011 (2005). DOI: 10.1016/j.diamond.2005.08.006
- [130] V.I. Polyakov, A.I. Rukovishnikov, B.M. Garin, L.A. Avdeeva, R. Heindinger, V.V. Parshin, V.G. Ralchenko. Diam. Relat. Mater., **14**, 604 (2005). DOI: 10.1016/j.diamond.2004.10.001
- [131] A.J. Chiquito, O.M. Berengue, E. Diagonal, J.C. Galzerani, J.R. Moro. J. Appl. Phys., **101** (3), 033714 (2007). DOI: 10.1063/1.2436984
- [132] V.I. Zubkov, O.V. Kucheroва, S.A. Bogdanov, A.V. Zubkova, J.E. Butler, V.A. Ilyin, A.V. Afanas'ev, A.L. Vikharev. J. Appl. Phys., **118**, 145703 (2015). DOI: 10.1063/1.4932664
- [133] V.I. Zubkov, A.V. Solomnikova, J.E. Post, E. Gaillou, J.E. Butler. Diam. Relat. Mater., **72**, 87 (2017). DOI: 10.1016/j.diamond.2017.01.011
- [134] A.T. Collins, E.C. Lightowers. Phys. Rev., **171**, 843 (1968).
- [135] F. Capasso, G. Margaritondo (eds.). *Heterojunction Band Discontinuities: Physics and Device Applications* (North-Holland, Amsterdam, 1987)
- [136] W.-H. Chang, W.Y. Chen, M.C. Cheng, C.Y. Lai, T.M. Hsu, N.-T. Yeh, J.-I. Chyi. Phys. Rev. B, **64**, 125315 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.64.125315
- [137] V.I. Zubkov, C.M.A. Kapteyn, A.V. Solomonov, D. Bimberg. J. Phys.: Condens. Matter., **17** (15), 2435 (2005). DOI: 10.1088/0953-8984/17/15/014
- [138] В.И. Зубков, И.С. Шулунова, А.В. Соломонов, М. Geller, А. Marent, D. Bimberg, А.Е. Жуков, Е.С. Семенова, В.М. Устинов. Известия РАН. Серия физическая, **71**, 111 (2007).
- [139] V.I. Zubkov, I.V. Ivanova, M. Weyers. Appl. Phys. Lett., **119**, 043503 (2021). DOI: 10.1063/5.0056842
- [140] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (Мир, М., 1984)
- [141] О.В. Кучерова, В.И. Зубков, Е.О. Цвелев, И.Н. Яковлев, А.В. Соломонов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, **76** (3), 24 (2010).
- [142] В.И. Зубков, О.В. Кучерова, И.Н. Яковлев, А.В. Соломонов. Микроэлектроника, **44**, 234 (2015).
- [143] E. Gaillou, J.E. Post, D. Rost, J.E. Butler. Am. Mineral., **97**, 1 (2012). DOI: 10.2138/am.2012.3925
- [144] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (Физматгиз, М., 1963)
- [145] J.W. Glesener, K.A. Snail, A.A. Morrish. Appl. Phys. Lett., **62**, 181 (1993).
- [146] H. Pinto, R. Jones, J.P. Goss, P.R. Briddon. J. Phys.: Conf. Ser., **281** (1), 012023 (2011). DOI: 10.1088/1742-6596/281/1/012023
- [147] Г.А. Буга, С.Г. Бланк, В.Д. Терентьев, С.А. Кузнецов, М.С. Носухин, С.А. Кульбачинский, В.А. Кречетов, А.В. Кыгин, В.Г. Кыгин. ЖЭТФ, **131**, 662 (2007).
- [148] В.И. Фистуль. *Сильнолегированные полупроводники* (Наука, М., 1967)
- [149] K. Thonke. Semicond. Sci. Technol., **18**, S20 (2003). DOI: 10.1088/0268-1242/18/3/303
- [150] T. Inushima, T. Matsushita, S. Ohya, H. Shiomi. Diam. Relat. Mater., **9** (3), 1066 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00226-0
- [151] K. Oyama, S.-G. Ri, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, S. Yamasaki. Appl. Phys. Lett., **94**, 152109 (2009). DOI: 10.1063/1.3120560