

Электрические свойства сильно легированных азотом синтетических монокристаллов алмаза, выращенных при высоком давлении и температуре

© С.Г. Буга^{1,2}, И.Н. Куприянов³, Ю.М. Борздов³, М.С. Кузнецов¹, Н.В. Лупарев¹,
С.А. Носухин¹, Б.А. Кульницкий^{1,2}, Д.Д. Приходько^{1,2}, Ю.Н. Пальянов³

¹Технологическим институт сверхтвердых и новых углеродных материалов НИЦ „Курчатовский институт“, 108840 Троицк, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: buga@tisnum.ru

Поступила в Редакцию 8 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 6 октября 2024 г.

Принята к публикации 29 октября 2024 г.

Методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT) выращены три монокристалла алмаза из ростовых сред Co–Fe–C–N и Ni–Fe–C–N с концентрацией атомов замещения азота (С-центров) в диапазоне $(0.7–1.35) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Из двух из них изготовлены образцы для исследования электрических свойств методом эффекта Холла в геометрии Ван дер Пау. Исследованы зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла от температуры, посредством чего рассчитаны температурные зависимости концентрации свободных электронов и их холловской подвижности. Для образца с концентрацией С-центров $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ исследована температурная зависимость электропроводности. При $T > 650 \text{ К}$ наблюдаются линейные участки зависимостей $\ln(\sigma)$ от обратной температуры $1/T$, на основании которых определены энергии активации проводимости 1.5–1.64 эВ, более высокие, чем у исследованных ранее образцов с меньшей концентрацией азота, выращенных таким же методом. В образцах с концентрацией С-центров $0.7 \cdot 10^{20}$ и $1.35 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ зависимости $\ln(n)$ от $1/T$ линейны во всем исследованном температурном диапазоне, на их основании рассчитаны значения энергии ионизации доноров 1.32, 1.53 эВ и коэффициенты компенсации, равные $k = 25$ и 45%, что значительно превышает величины для алмазов с меньшей концентрацией азота, исследованных ранее. Сделано предположение, что акцепторами являются атомы железа, комплексы атомов железа и азота в позиции замещения, комплексы атомов железа с вакансиями, как предсказано теоретически, а также аналогичные примесные центры на основе атомов никеля и кобальта.

Ключевые слова: полупроводниковый алмаз n -типа, легирование азотом, электрическое сопротивление, холловская подвижность свободных электронов, энергия ионизации доноров, энергия активации проводимости.

DOI: 10.61011/FTP.2024.08.59201.7054

1. Введение

Алмаз, легированный азотом в позиции замещения N_s (концентрация азота — N_s), является широкозонным полупроводником n -типа [1–3], и в настоящее время ведутся активные исследования в области применения таких синтетических монокристаллов алмазов, обозначаемых как тип Ib [1,4], в электронике и оптоэлектронике. Тонкий, 10-нанометровый слой, легированный азотом, был использован для создания p – n -перехода в составном диоде Шоттки p -типа, работающем при температуре до 1000°C в вакууме [5]. Алмазные слои, легированные азотом, были использованы в шоттки- p – n -диоде [6] и в МОП-транзисторе с инверсным p -каналом [7], однофотонных pin -диодах [8] и высокотемпературных светоизлучающих pin -диодах [9]. Новые методы обработки сигналов позволяют использовать алмазы типа Ib в со-

временной высокодозовой лучевой терапии, где обычные дозиметры имеют ряд ограничений [10].

В работе [3] нами исследованы зависимости концентрации свободных электронов и их подвижности методом эффекта Холла в диапазоне температур 550–1143 К при концентрации легирующей примеси азота в диапазоне $(10^{18}–6.5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и выявлено уменьшение энергии ионизации доноров E_d с увеличением их концентрации N_d до минимального значения 1.33 ± 0.01 эВ, в соответствии с известной и для других полупроводников тенденцией. В частности, для алмазов, легированных фосфором, такая зависимость проанализирована в работе [11]. В случае легирования алмаза бором при концентрациях $> 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ наблюдаются концентрационные переходы в состояние вырожденного полупроводника, переход полупроводник–полуметалл, а также переход в сверхпроводящее состояние при низких температу-

рах [12,13]. Такие сильно легированные бором алмазы позволяют получать хорошие омические контакты к p -типу алмаза. Для развития алмазной электроники также представляют интерес легированные азотом алмазы типа Ib, энергия ионизации доноров в которых была бы значительно ниже 1.7 эВ и с достаточно высокими концентрацией и подвижностью свободных электронов. Закономерно, что наблюдаемая в работе [3] тенденция уменьшения E_d и повышения концентрации свободных электронов должна продолжиться с дальнейшим увеличением N_s . Однако для образца с наибольшей концентрацией N_s величина E_d оказалась заметно больше, 1.41 ± 0.03 эВ. Причина такого отклонения неясна, и необходимы дополнительные исследования для выяснения зависимости энергии ионизации донорных атомов азота от их концентрации при $N_s > 6.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Исследование электрических свойств сильно легированных азотом алмазов типа Ib также представляет интерес с точки зрения их сверхпроводимости, предсказанной теоретически при концентрации легирующей примеси более $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, подобно алмазам, легированным бором [14–16]. Признаки локальной сверхпроводимости легированных азотом алмазов уже обнаружены в работах [17–19], при концентрациях $N_s < 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако рост достаточно крупных монокристаллов алмазов типа Ib с большой концентрацией $N_s > 6.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и низкой концентрацией дефектов в виде парных атомов азота (A-центров) представляет собой достаточно сложную задачу. В целом исследование электрических свойств сильно легированных азотом монокристаллов алмазов типа Ib является актуальной задачей как для определения возможностей практического применения таких кристаллов, так и для совершенствования методов их роста.

В работе [3] установлено, что наименьшим коэффициентом компенсации $k = N_a/N_d$, где N_a — концентрация акцепторов, $< 1\%$, обладают алмазы с низким уровнем легирования азотом $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, выращенные методом гомоэпитаксиального роста на монокристаллической алмазной подложке из газовой фазы (CVD-метод). Монокристаллы алмаза с концентрацией азота в диапазоне $(0.95–6.5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, выращенные методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT) [20], обладают достаточно большой долей акцепторов $\sim 10–20\%$, а один из образцов имел даже существенно большее значение $k \sim 37\%$. Следует отметить, что расчеты [3] выполнялись в приближении, что холловский фактор рассеяния γ , равный отношению дрейфовой подвижности свободных носителей заряда к холловской подвижности, равен 1. Теоретические оценки величины γ в работе [21] указывают на более корректное значение $\gamma = 1.5 \pm 0.3$. Это же значение следует из сравнения подвижностей свободных электронов в алмазах, легированных фосфором [22], и дырок в алмазах легированных бором [23], измеренных времяпролетным методом и методом эффекта Холла. Использование такой величины γ приводит к некоторому снижению коэффициента k для экспериментальных данных [3] до

величины (6–12)% во всех образцах алмазов, выращенных методом TG-HPHT, за исключением образца с наибольшим $k = 30 \pm 5\%$. При этом природа акцепторных состояний не вполне ясна, поскольку основным акцептором в алмазах является бор, но концентрация бора в исследованных алмазах была $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т. е. по крайней мере на 2 порядка ниже концентрации азотных доноров. При использовании метода HPHT кристаллизация монокристаллов алмаза осуществляется из раствора углерода в расплавах переходных металлов, в основном железа с добавками кобальта, никеля, марганца. Концентрация металлических примесей в монокристаллах высокого качества может быть достаточно низкой. Например, в образцах, исследованных в работах [17–19], она составляла $(0.5–1.5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, но их роль в процессе переноса носителей заряда мало изучена.

В недавней теоретической работе [24] методом функционала плотности выполнено моделирование возможных энергетических уровней атомов железа и комплексов атомов железа и азота в позиции замещения ($\text{Fe}_s - \text{N}_s$), а также комплексов атомов железа с вакансиями в алмазной суперъячейке из 1000 атомов, и показано, что такие комплексы могут обладать акцепторными свойствами. Для повышения концентрации азота в алмазах, выращиваемых методом HPHT, используются нитриды металлов, например Fe_3N , как в качестве добавки к растворителю-катализатору, так и в качестве ростовой среды [25,26]. Это позволяет достигать концентрации атомов азота в позиции замещения, $N_s \sim 1.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Представляет интерес, как влияет увеличение концентрации доноров азота при использовании данного метода роста на электрические свойства алмазов и, в частности, на концентрацию акцепторов. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в изучении электрических свойств образцов монокристаллов алмаза с концентрацией азота N_s в диапазоне $(0.7–1.4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, выращенных методом HPHT, и сравнении полученных результатов с данными предыдущего исследования [3].

2. Экспериментальные образцы и методика измерений

Для исследований были выращены 3 монокристалла алмаза методом температурного градиента при высоких P , T -параметрах (TG-HPHT). Кристалл #ND-2 получен с использованием аппарата высокого давления „тороид“ в системе Fe–Co–C–N [19]. Кристаллы #185 и #443 были получены с использованием беспрессового аппарата высокого давления „разрезная сфера“ (БАРС) [20] в системах Ni–Fe–C–N (#185) и Co–Fe–C–N (#443) [26]. Использовались чистые химические соединения, чтобы избежать случайного загрязнения выращенных алмазов другими примесями. Из двух кристаллов (#ND-2 и #185) путем лазерной резки и механической полировки были изготовлены образцы квадратной формы для последующих исследований электрических свойств методом измерения эффекта Холла в геометрии Ван дер Пау (рис. 1, a и b).

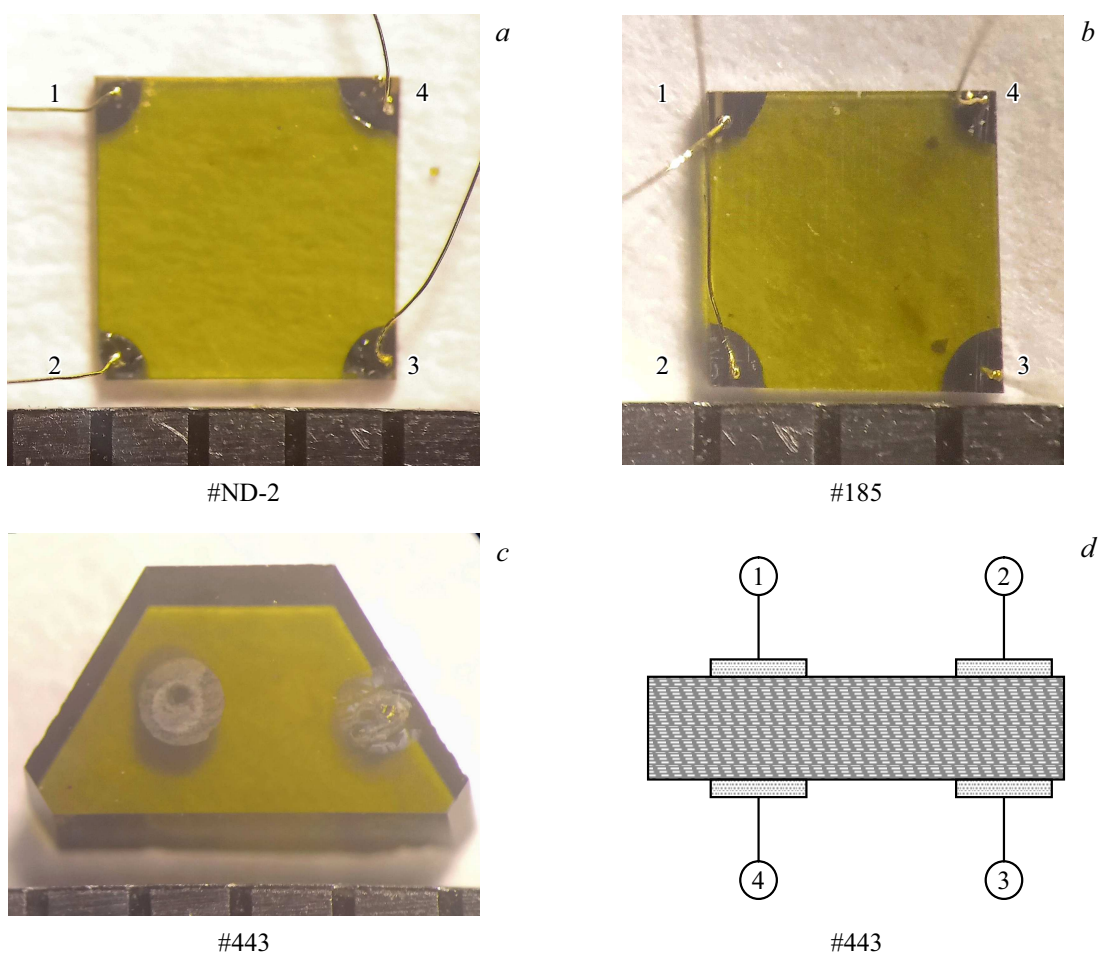


Рис. 1. *a, b* — фотографии экспериментальных образцов #ND-2 и #185, вырезанных из монокристаллов алмаза, легированных азотом, с угловыми контактами и приваренными золотыми микропроводами для измерений удельного электрического сопротивления по методу Ван дер Пау. *c* — фотография образца #443 и *d* — схема сечения образца #443 с 4-контактными площадками на противоположных сторонах для измерения величины электросопротивления 4-контактным методом. На фото (*a–c*) внизу помещена шкала с делениями 1 мм.

Параметры исследованных образцов *

Номер образца	Размеры, мм ³	Кристаллографическая ориентация	N_c (С-центры), 10^{20} см ⁻³	N_2 (А-центры), 10^{20} см ⁻³	k , %	$E_a(\sigma)$, эВ (± 0.01 эВ)	E_d , эВ (± 0.01 эВ)
#CVD [3]	$2.5 \times 2.5 \times 0.25$	(100)	0.0085 ± 0.1	—	0.7 ± 0.2	1.55	1.63
#2 [3]	$4.0 \times 4.0 \times 0.43$	(100)	0.24 ± 0.02	< 0.01	14 ± 3	1.35	1.38
#5 [3]	$4.0 \times 4.0 \times 0.07$	(100)	0.5 ± 0.2	< 0.002	30 ± 4	1.32	1.33
#ND-2	$3.0 \times 3.0 \times 0.20$	(111)	0.7 ± 0.03	0.07 ± 0.02	25 ± 5	1.50	1.32
#185	$2.5 \times 2.5 \times 0.25$	(111)	1.35 ± 0.04	0.09 ± 0.02	45 ± 5	1.63	1.53
#443	$4.0 \times 2.5 \times 0.7$	(111)	1.02 ± 0.04	0.07 ± 0.02	*	1.64	*

Примечание. * Размеры экспериментальных образцов и их кристаллографическая ориентация, концентрации донорных С-центров N_c , нейтральных А-центров N_2 , коэффициент компенсации, k , рассчитанный с помощью уравнения (2), энергия активации электропроводности $E_a(\sigma)$ и энергия активации доноров E_d . Данные для образцов #CVD, #2, #5 из работы [3] приведены для сравнения. Символы * означают „нет данных“.

Образцы были очищены от поверхностных загрязнений путем травления в кипящей смеси соляной и азотной кислот (3 : 1 по объему) в течение 2 ч с последующей промывкой в деионизированной воде и отжигом в атмосфере при $T = 680^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. После этого методом магнетронного напыления через контактные маски напылялись слои Ti толщиной 5 нм и Pt толщиной

200 нм. После нанесения слоев Ti и Pt производился отжиг в вакууме 10^{-5} – 10^{-6} Торр, при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 20 мин для образования карбида титана, что обеспечивает линейные вольт-амперные характеристики в широком диапазоне температур до ~ 1000 К. Слой Pt предотвращает окисление титана на воздухе и имеет хорошую адгезию при последующем нагреве в процессе

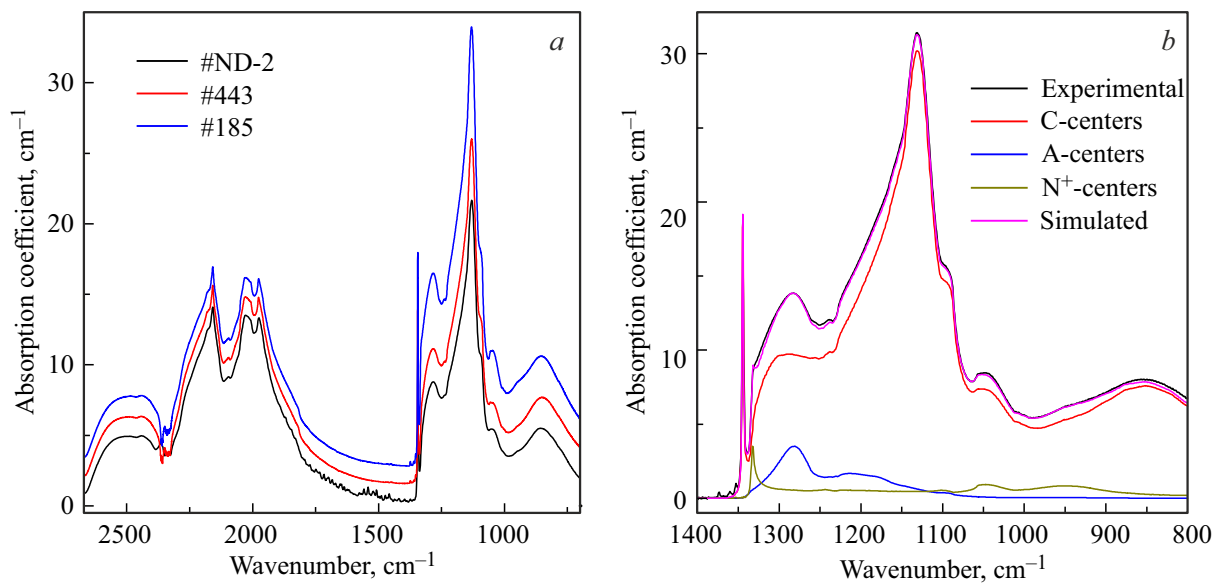


Рис. 2. *a* — спектры ИК поглощения: черная линия — образец #ND-2, красная — #443, синяя — #185. Спектры смещены вдоль вертикальной оси для наглядности. *(b)* — пример разложения спектра поглощения образца #185 в однофонной области на компоненты, соответствующие спектрам C-, A- и N⁺-центров. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

измерений. Такие контакты конечной площади обеспечивают снижение контактного сопротивления и пригодны для исследований электрических характеристик легированных азотом монокристаллов алмаза методом Ван дер Пау [27]. Аналогичным образом были изготовлены электрические контакты к третьему кристаллу (#443), но по два на противоположных плоских ростовых гранях (111) кристалла, как показано на фото и схеме рис. 1, *c* и *d*. В этом случае производились только исследования зависимости электросопротивления от температуры по 2-контактной и 4-контактной схеме. К изготовленным контактным площадкам методом термокомпрессионной сварки приваривались электрические выводы в виде золотых проволочек $\varnothing 40$ мкм.

Перед электрическими измерениями были измерены ИК-спектры поглощения для оценки концентрации донорных атомов азота (C-центров) и других оптически активных азотных центров, таких как A-центры и N⁺-центры [28–30]. Полученные ИК-спектры показаны на рис. 2, *a*. На рис. 2, *b* показан пример математического разложения ИК-спектра образца #185 в области поглощения азота на компоненты, соответствующие C-, A- и N⁺-центрам. Абсолютные значения концентраций азотных центров в образцах приведены в таблице.

Также в образце #185 с наибольшей концентрацией азота с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDS) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 была измерена локальная концентрация примесей металлов железа и никеля из ростовой среды. Диаметр фокального пятна пучка электронов составлял при этом ~ 50 нм, и были сняты спектры в 15 случайно выбранных точках частицы данного образца микронных

размеров. Средняя концентрация в 10 исследованных точках составила ~ 100 ppm Fe и 200 ppm Ni, хотя в других 5 точках эти величины оказались значительно выше ~ 5000 ppm Fe и 2000 ppm Ni. Можно предположить, что в большинстве исследованных точек металлы находятся в (частично) растворенной форме, а в части точек могут присутствовать и нанокластеры сплава Fe–Ni.

Электрические измерения производились с помощью установки исследования эффекта Холла LakeShoreTM Cryotronics 7707A HMS аналогично предыдущему исследованию [3]. Нагрев образцов производился в атмосфере аргона в герметичном нагревателе Linkam-1000TS, обеспечивающем максимальную температуру 1000°C. Достаточная точность измерений достигалась при температуре > 250 –300°C, когда измеряемое сопротивление образцов снижалось до менее чем 100 ГОм.

На рис. 3, 4 показаны примеры I – V -характеристик исследованных образцов при различных температурах в 2-контактной и 4-контактной схемах подключения через различные контактные площадки, номера которых указаны на рис. 1. Все I – V -характеристики линейны, что является необходимым условием для исследования температурных зависимостей электросопротивления. Наклон I – V -характеристик, соответствующий величине электросопротивления R_{ijkl} при номерах токовых контактов i, j , а потенциальных — k, l , был достаточно близок при подключении к парам контактов по различным сторонам квадратных образцов #ND-2 и #185. Различия в наклонах обусловлены различной площадью контактов, а также, возможно, некоторой пространственной неравномерностью концентрации донорной легирующей примеси азота и акцепторных центров.

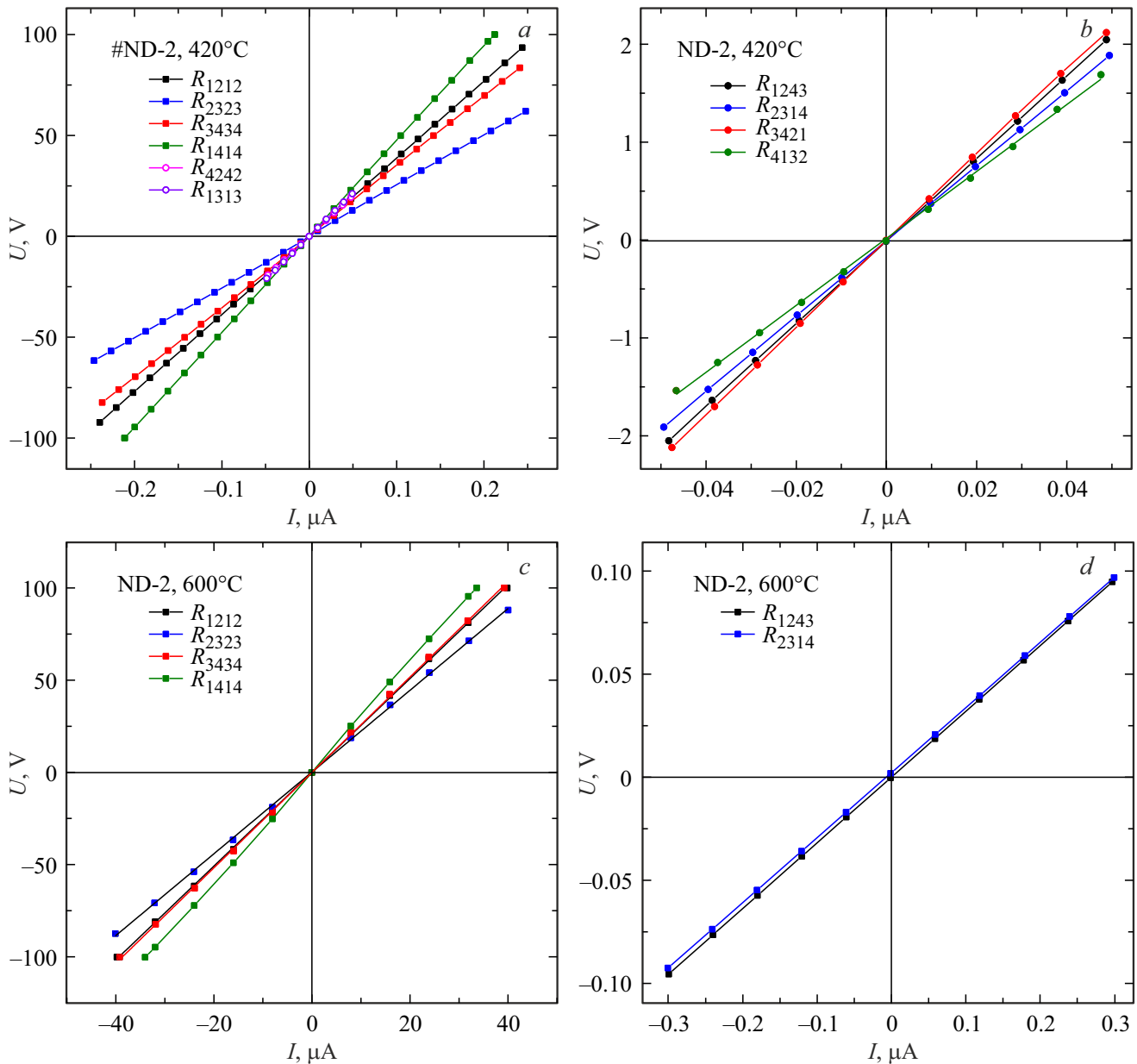


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики образца #ND-2, измеренные при температурах 420 и 600°C в 2-контактной (*a, c*) и 4-контактной (*b, d*) геометриях R_{ijkl} , где i, j — номера токовых контактов; k, l — номера потенциальных контактов, как указано на рис. 1, *a*.

Вольт-амперные характеристики, измеренные на образце #443 в 2-контактной и 4-контактной схемах подключения, также линейны во всем исследованном температурном диапазоне. Примеры I – V -характеристик при $T = 300$ и 630°C показаны на рис. 4. Следует отметить, что значения сопротивления в противоположных вариантах подключения по 4-контактной схеме R_{4213} и R_{1342} совпадают, что свидетельствует о высокой точности измерений. Однако таким образом была измерена только величина сопротивления образца R , рассчитать значение удельного сопротивления ρ и удельной проводимости σ в такой конфигурации контактных площадок с приемлемой точностью затруднительно.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

На рис. 5 представлены результаты измерений удельного сопротивления ρ и модуля коэффициента Холла R_H как функции обратной температуры (рис. 5, *a, b*) и вычисленные на основе этих данных температурные зависимости концентрации свободных электронов n и холловской подвижности μ_H (рис. 5, *c, d*). Коэффициент Холла имеет отрицательное значение, что свидетельствует об электронном типе проводимости.

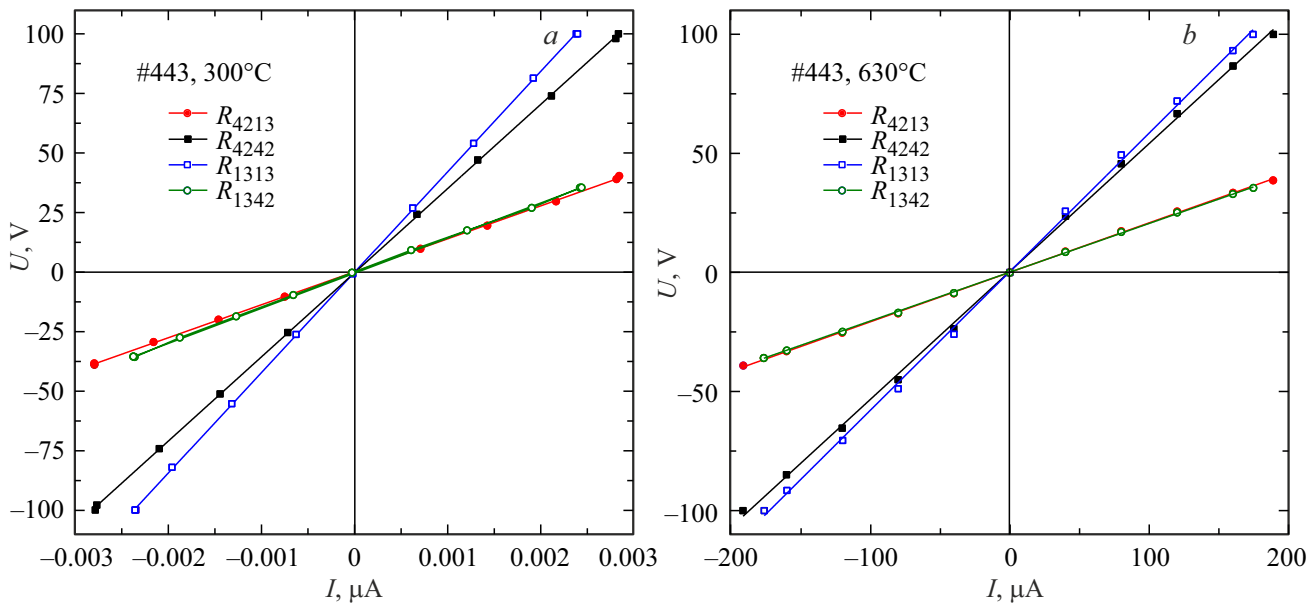


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образца #443, измеренные при различных температурах в 2-контактной (а) и 4-контактной (b) геометриях R_{ijkl} , где i, j — номера токовых контактов; k, l — номера потенциальных контактов, как указано на схеме рис. 1, d.

Величина n рассчитана по известному соотношению для эффекта Холла $n = \gamma / (e|R_H|)$, где γ — холловский фактор рассеяния, e — заряд электрона. Как отмечено выше во Введении, $\gamma = 1.5 \pm 0.3$ на основании теоретической модели [15] и экспериментальных данных для алмазов, легированных фосфором [22,23]. Холловская подвижность рассчитана как $\mu_H = |R_H|/\rho$. Для сравнения также приведены данные для образцов #CVD, #2 и #5 с меньшими концентрациями С-центров азота из нашей предыдущей работы [3]. Видно, что во всем исследованном диапазоне температур величина ρ существенно выше в образцах #ND-2 и #185 с большей концентрацией С-центров по сравнению с образцом #2, так же как и модуль коэффициента Холла. Концентрация свободных электронов n в образце #ND-2 в 2–3 раза ниже, чем в образце #2, а в образце #185 более чем на порядок ниже, чем в образце #2 (рис. 5, c), несмотря на то что концентрация донорных атомов азота в образцах #ND-2 и #185 в ~ 3 – 5.5 раз выше по сравнению с образцом #2. При этом наклон графика $n(1/T)$ в полулогарифмических координатах для образца #ND-2 почти такой же, как и для графика образца #2, а для образца #185 он несколько больше.

Значительно большее удельное сопротивление образцов #ND-2 и #185 по сравнению с #2 также обусловлено значительно меньшими значениями подвижности электронов μ_H , как видно из рис. 5, d, хотя при $T = 600$ – 620 К величина μ_H для образца #185 близка к данным для образца #2.

Для определения энергии ионизации доноров E_d и степени компенсации $k = N_a/N_d$ мы использовали теоретическую модель концентрации свободных электронов n в частично компенсированном полупроводнике n -типа, как

это было сделано нами в работе [3] и ранее для алмазов, легированных фосфором n -типа [31–33].

Выражение для концентрации электронов n в частично компенсированном полупроводнике n -типа, учитывающее статистику Больцмана и параболический край зоны проводимости [34]:

$$\frac{g_d n (N_a + n)}{N_c (N_d - N_a - n)} = \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_{\parallel}^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, $g_d = 2$ — фактор вырождения доноров, E_d — энергия активации доноров, k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка. $m_{\parallel}^* = 6^{2/3} m_{\parallel}^{1/3} m_{\perp}^{2/3} = 1.639 m_0$ — эффективная масса для эквивалентной плотности состояний; $m_{\parallel} = 1.56 m_0$ и $m_{\perp} = 0.28 m_0$ согласно [35].

Так как наши экспериментальные данные показывают, что $n \ll N_d$, и мы предполагаем, что концентрация акцепторов N_a составляет $\geq 1\%$ относительно N_d , то и $n \ll N_a$. В таком случае левая часть выражения (1) может быть упрощена, и окончательное сокращенное выражение (2) может быть использовано для вычисления E_d и коэффициента компенсации k на основе экспериментально полученных зависимостей $n(T)$, аналогично [3,11]:

$$n(T) = \frac{N_c}{g_d} \left(\frac{1}{k} - 1\right) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Используя это уравнение (2), мы нашли значения E_d и k путем двухпараметрической подгонки по методу наименьших квадратов для экспериментальных данных

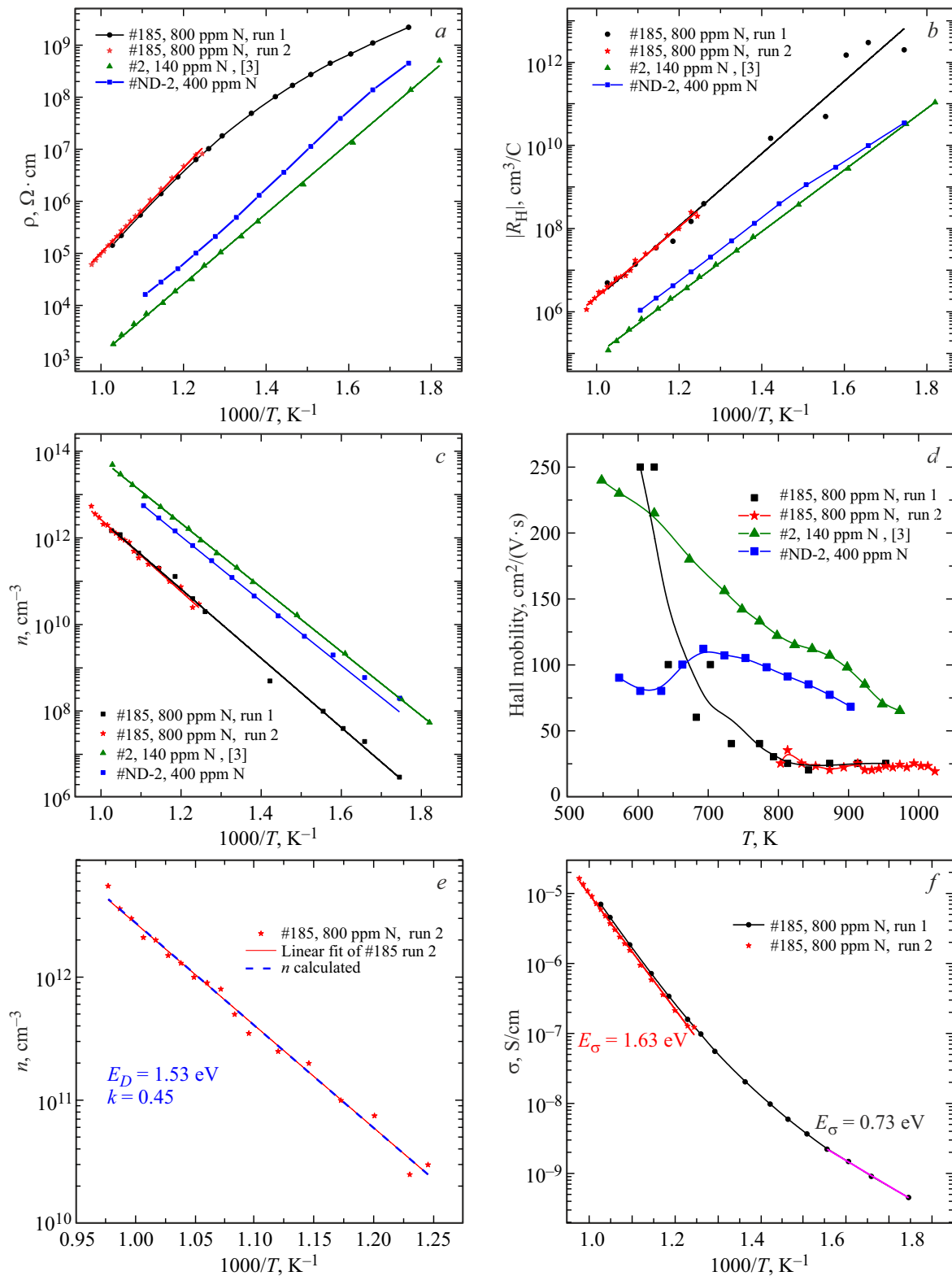


Рис. 5. *a* — удельное электрическое сопротивление ρ ; *b* — модуль коэффициента Холла $|R_H|$; *c* — концентрация свободных электронов n в зависимости от величины обратной температуры; *d* — холловская подвижность электронов μ_H в зависимости от температуры. *e* — зависимость концентрации свободных электронов n в образце #185 от обратной температуры в диапазоне 800–1020 К. Символы — экспериментальные точки, сплошная красная линия — линейная аппроксимация по методу наименьших квадратов, синяя пунктирная — результат решения уравнения электронейтральности (1), (2) с подгонкой параметров E_d и k . *f* — зависимость удельной проводимости σ образца #185 от обратной температуры в полулогарифмических координатах для определения энергии активации проводимости E_{σ} . Для образца #185 приведены результаты двух независимых циклов измерений. Данные для образца #2 из работы [3] приведены для сравнения.

$n(T)$, как показано на рис. 5, *d* для образца #185. Результаты расчетов E_d и k для образцов #ND-2 и #185 также представлены в таблице.

На рис. 5, *f* представлена зависимость удельной проводимости σ образца #185 от обратной температуры в полулогарифмических координатах для определения энергии активации проводимости E_σ в диапазонах температур 570–650 и 800–1020 К. В области высоких температур $E_\sigma = 1.63$ эВ, это достаточно близко к величине 1.7 эВ, определенной Фаррером [1] при исследовании температурной зависимости проводимости образцов алмаза, вырезанных из природного монокристалла типа Ib с концентрацией атомов азота в позиции замещения $\sim 10^{19}$ см⁻³, установленной методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Помимо этого, в области температур $T < 650$ К в образце #185 наблюдается достаточно линейный участок зависимости $\lg(\sigma)$ от $1/T$ с энергией активации $E_\sigma = 0.73$ эВ (рис. 5, *f*). Однако на зависимости $\ln(n)$ от $1/T$ (см. рис. 5, *c*) такой участок не прослеживается. В то же время, как видно из рис. 5, *d*, подвижность электронов в этом образце при $T < 700$ К в несколько раз выше, чем при $T > 700$ К. Это приводит к сильному различию вида зависимостей $\ln(\rho)$ и $\ln(n)$ от $1/T$ на рис. 5, *a* и *c* для образца #185. Так как зависимость $\ln(n)$ от $1/T$ достаточно линейна во всем температурном диапазоне, имеется только один донорный энергетический уровень, в данном случае $E_d = 1.54$ эВ.

На рис. 6 показана аналогичная зависимость проводимости $\sigma(1/T)$ образца #443, измеренная по 4-контактной схеме. Энергия активации проводимости E_σ при $T > 650$ К равна 1.64 ± 0.02 эВ, что практически совпадает с величиной 1.63 ± 0.02 эВ для образца #185. Величина $E_\sigma = 1.5$ эВ для образца #ND-2 заметно ниже указанных значений, но в то же время выше, чем у образцов, выращенных методом НРНТ с меньшей концентрацией доноров, исследованных в работе [3]. Энергия ионизации доноров $E_d = 1.32$ эВ в образце #ND-2 практически совпадает с значением для образца #5 в работе [3] также с высокой концентрацией С-центров и высоким k . Однако значение $E_d = 1.53$ эВ в образце #185 превышает полученные значения для других НРНТ алмазов на 0.1–0.2 эВ.

Следует обратить внимание на высокую степень компенсации в образце #185: $k = (45 \pm 5)\%$. В качестве основных доноров мы рассматриваем нейтральные одиночные атомы азота в позиции замещения — С-центры. Известны также теоретические [36,37] и экспериментальные [38] исследования донорных и акцепторных свойств отрицательно заряженных и положительно заряженных атомов азота в положении замещения в алмазе.

Основным хорошо изученным акцептором в алмазе является бор, но его фоновая концентрация во всех исследованных образцах не превышает 10^{16} см⁻³, что на несколько порядков ниже концентрации доноров. Поэтому мы не рассматриваем бор основной акцепторной примесью в наших образцах. Как указывалось во

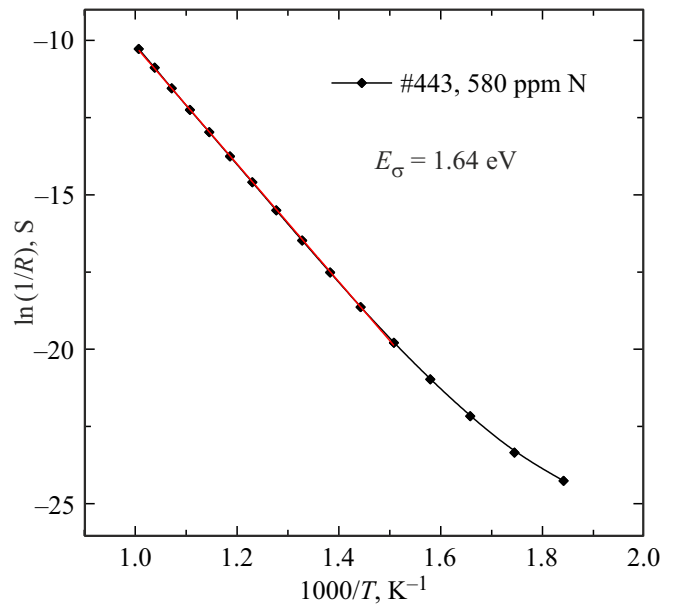


Рис. 6. Зависимость проводимости σ образца #443 от обратной температуры в координатах Аррениуса.

Введении, в недавней работе [24] теоретически предсказаны акцепторные свойства атомов железа и комплексов атомов железа и азота в позиции замещения (Fe_s-N_s), а также комплексов атомов железа с вакансиями. Подобные свойства могут иметь и примесные атомы никеля, кобальта, и комплексы на их основе [39,40].

Низкая подвижность свободных электронов в образце #185 ~ 25 см²/(В⁻¹ · с⁻¹) при $T > 800$ К (рис. 5, *d*) указывает на значительное рассеяние на ионизованных примесях, как, например, и в случае образца монокристалла алмаза, легированного фосфором в концентрации $7.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ с коэффициентом компенсации 93% в работе [33]. Подвижность свободных электронов в таком алмазе снизилась до ~ 20 см²/(В⁻¹ · с⁻¹). В образце #ND-2 подвижность электронов имеет максимум $\mu_n = 125$ см²/(В⁻¹ · с⁻¹) при $T = 700$ К и затем плавно снижается до 70 см²/(В⁻¹ · с⁻¹) при $T = 900$ К.

В частично компенсированных дырочных полупроводниках, при невысокой концентрации свободных носителей заряда, концентрация ионизованных примесных центров равна $N_{ii} \approx 2N_d$ [33], а в электронных полупроводниках $N_{ii} \approx 2N_a$ [22] соответственно. Определенный нами экспериментально коэффициент компенсации $k = 25$ и 45% для образцов #ND-2 и #185 означает $N_{ii} \approx 3.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ для #ND-2, и $N_{ii} \approx 1.2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для #185. Мы предполагаем, что этот вклад в рассеяние в наших образцах может быть больше, чем в указанном образце в работе [33], где $N_{ii} \approx 1.3 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Для этого образца в работе [33] именно рассеяние на ионизованных примесных центрах является основным. Однако для случая алмаза, легированного азотом, а не фосфором, требуются более точные расчеты, учитывающие разницу в дебаевских длинах экранирования потенциала ионов.

4. Заключение

Методом TG-НРНТ нами были выращены три монокристалла алмаза с концентрацией замещающих атомов азота (С-центров) в диапазоне $(0.7-1.35) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; из двух из них были вырезаны квадратные тонкие пластинки для исследования электрических свойств методом эффекта Холла в геометрии Ван дер Пау. На все образцы методом магнетронного напыления были нанесены металлические контакты Ti-Pt, и была проверена линейность их вольт-амперных характеристик в диапазоне температур 570–1000 К. Для двух образцов исследованы зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла от температуры, посредством чего рассчитаны температурные зависимости концентрации свободных электронов и их холловской подвижности. Для образца с концентрацией С-центров $1.35 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ исследована температурная зависимость электропроводимости. При $T > 650 \text{ К}$ наблюдаются линейные участки зависимостей $\ln(\sigma)$ от обратной температуры $1/T$, на основании которых определены энергии активации проводимости $E_\sigma = (1.5-1.64) \text{ эВ}$, более высокие, чем у исследованных ранее образцов с меньшей концентрацией азота, также выращенных методом TG-НРНТ [3]. При этом величина 1.64 эВ близка к известной величине 1.7 эВ природных алмазов типа Ib [1]. В области температур 570–620 К в образце с наибольшей концентрацией азота зависимость $\ln(n)$ от $1/T$ достаточно линейна во всем температурном диапазоне и соответствует $E_d \approx 1.53 \text{ эВ}$. Эта величина на 0.1–0.2 эВ выше, чем в других образцах алмазов, выращенных методом НРНТ в данной работе и ранее в работе [3]. Кроме того, этот образец отличается самой низкой концентрацией свободных электронов во всем температурном диапазоне и их самой низкой подвижностью при $T > 650 \text{ К}$ среди всех исследованных образцов. Соответственно, он имеет наибольшее удельное сопротивление и наибольшую степень компенсации донорных центров. Коэффициент компенсации достигает значения $(45 \pm 5)\%$ в образце с $1.35 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ концентрацией С-центров азота.

Таким образом, исследования электрофизических свойств сильно легированных азотом монокристаллов алмазов, выращенных методом НРНТ, показали высокую степень компенсации донорных центров, которая не соответствует фоновой концентрации бора. Это приводит к выводу о наличии других, вероятно глубоких, акцепторных центров. Также стоит отметить повышенные степени компенсации с ростом концентрации азота. Данный факт свидетельствует о корреляции между концентрацией основной донорной примеси (азота в позиции замещения) и концентрацией компенсирующих акцепторных центров. Теоретические модели энергетических уровней примесных атомов железа, комплексов атомов железа и азота в позиции замещения (Fe_s-N_s) и комплексов атомов железа с вакансиями [24] показали, что такие комплексы могут быть акцепторами в алмазе. Аналогичными свойствами могут обладать и атомы никеля, кобальта в алмазе, и комплексы на их

основе [39,40]. Они могут быть причиной значительной компенсации в алмазах, выращенных методом TG-НРНТ и исследованных в данной работе, а также ранее в работе [3]. Более подробное изучение образования примесных центров металлов в монокристаллах алмазов, выращиваемых методом НРНТ, и их энергетического спектра позволит лучше понять электрические свойства полупроводниковых алмазов и найти способы снижения степени компенсации в сильно легированных азотом алмазах для улучшения их полупроводниковых свойств.

Благодарности

Авторы благодарят А. Галкина за измерение ИК спектров образцов. Исследование было выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТИСНУМ (www.tisnum.ru/suec/suec.html).

Финансирование работы

В части электрических измерений исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 24-22-00385. Рост и спектроскопическая характеристика части кристаллов, использованных в исследовании, выполнены в рамках государственного задания Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (проект №122041400159-3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.G. Farrer. *Solid State Commun.*, **7**, 685 (1969).
- [2] F.J. Heremans, G.D. Fuchs, C.F. Wang, R. Hanson, D.D. Awschalom. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 15 2102 (2009).
- [3] S.G. Buga, G.M. Kvashnin, M.S. Kuznetsov, N.V. Kornilov, N.V. Luparev, D.D. Prikhodko, S.A. TerentieB, V.D. Blank. *Appl. Phys. Lett.*, **124**, 102107 (2024).
- [4] H.B. Dyer, F.A. Raal, L. Du Preez, J.H.N. Loubser. *Phil. Mag.*, **11**, 763 (1965).
- [5] M. Kubovic, H. El-Hajj, J.E. Butler, E. Kohn. *Diamond. Relat. Mater.*, **16** 1033 (2007).
- [6] T. Matsumoto, T. Mukose, T. Makino. *Diamond. Relat. Mater.*, **75**, 152 (2017).
- [7] T. Matsumoto, T. Yamakawa, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, X. Zhang, T. Inokuma, S. Yamasaki, N. Tokuda. *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 242105 (2021).
- [8] M.A. Lobaev, D.B. Radishev, S.A. Bogdanov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, V.A. Isaev, S.A. Kraev, A.I. Okhapkin, E.A. Arhipova, M.N. Drozdov, V.I. Shashkin. *Phys. Status Solidi RRL*, **17**, 2000347 (2020).
- [9] С.Г. Буга, Н.В. Корнилов, М.С. Кузнецов, Н.В. Лупарев, Д.Д. Приходько, С.А. Тарелкин, Т.Е. Дроздова, В.Д. Бланк. *Письма ЖТФ*, **50** (5), 39 (2024).
- [10] S. Salvatori, S. Pettinato, M. Girolami, D.M. Trucchi, M.C. Rossi. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **70** (5), 2330 (2023).

- [11] I. Stenger, M.-A. Pinault-Thaury, T. Kociniewski, A. Lusson, E. Chikoidze, F. Jomard, Y. Dumont, J. Chevallier, J. Barjon. *J. Appl. Phys.*, **114**, 073711 (2013).
- [12] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov. *Nature*, **428**, 542 (2004).
- [13] Y. Takano. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**, 253201 (2009).
- [14] Y. Ma, J.S. Tse, T. Cui, D.D. Klug, L. Zhang, Y. Xie, Y. Niu, G. Zou. *Phys. Rev. B*, **72**, 014306 (2005).
- [15] E. Bustarret. *Physica C: Superconductivity and its Applications* (Elsevier, 2015) v. 514.
- [16] F.J.R. Costa, J.S. de Almeida. *J. Appl. Phys.*, **129**, 043903 (2021).
- [17] J. Barzola-Quiquia, M. Stiller, P.D. Esquinazi, A. Molle, R. Wunderlich, S. Pezzagna, J. Meijer, W. Kossack, S. Buga. *Sci. Rep.*, **9**, 8743 (2019).
- [18] A. Setzer, P.D. Esquinazi, O. Daikos, T. Scherzer, A. Pöppel, R. Staacke, T. Lühmann, S. Pezzagna, W. Knolle, S. Buga, B. Abel, J. Meijer. *Phys. Status Solidi B*, **258**, 2100395 (2021).
- [19] S.G. Buga, V.A. Kulbachinskiy, G.M. Kvashnin, M.S. Kuznetsov, S.A. Nosukhin, E.A. Konstantinov, V.V. Belov, D.D. Prikhodko. *Diamond. Relat. Mater.*, **142**, 110759 (2024).
- [20] Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, A. F. Khokhryakov, V.G. Ralchenko. Chap. 17, *Crystal growth of diamond, in Handbook of Crystal Growth*, ed. by P. Rudolph (Elsevier Science Ltd, 2015). ISBN 978-0-444-63303-3
- [21] B. Gelmont, M.S. Shur. *J. Appl. Phys.*, **78**, 2846 (1995).
- [22] *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, ed. by S. Koizumi et al. (Woodhead Publishing, 2018) p. 178.
- [23] N. Donato, N. Rouger, J. Pernot, G. Long. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 093001 (2020).
- [24] M.D. Alshahrani, J.P. Goss, P.R. Briddon, M.J. Rayson, C.V. Peaker. *Diamond. Relat. Mater.*, **148**, 111332 (2024).
- [25] Y. Borzdov, Y. Pal'yanov, I. Kupriyanov, V. Gusev, A. Khokhryakov, A. Sokol, A. Efremov. *Diamond. Relat. Mater.*, **11**, 1863 (2002).
- [26] Y.N. Palyanov, Y.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov, I.N. Kupriyanov, A.G. Sokol. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3169 (2010).
- [27] С.Г. Буга, Г.М. Квашнин, М.С. Кузнецов, Н.В. Корнилов, Н.В. Лупарев, М. Яо. *ФТП*, **57** (5), 370 (2023).
- [28] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C.V. Peaker. *Chem. Rev.*, **120**, 5745 (2020).
- [29] U.F.S. D'Haenens-Johansson, J.E. Butler, A.N. Katrusha. *Rev. Mineral. Geochem.*, **88**, 689 (2022).
- [30] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer, Berlin-N.Y., 2001).
- [31] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, H. Kanda. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6365 (2004). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1840119>
- [32] H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 2102 (2016).
- [33] I. Stenger, M.-A. Pinault-Thaury, N. Temahuki, R. Gillet, S. Temgoua, H. Bensalah, E. Chikoidze, Y. Dumont, J. Barjon. *J. Appl. Phys.*, **129**, 105701 (2021).
- [34] J.S. Blakemore, in *Semiconductor Statistics*, ed. by H.K. Henisch (Pergamon Press, 1962).
- [35] N. Naka, K. Fukai, Y. Handa, I. Akimoto. *Phys. Rev. B*, **88**, 035205 (2013).
- [36] R. Jones, P. Goss, P. R. Briddon. *Phys. Rev. B*, **80**, 033205 (2009).
- [37] A. Platonenko, W.C. Mackrodt, R. Dovesi. *Materials*, **16**, 1979 (2023).
- [38] R. Ulbricht, S.T. van der Post, J.P. Goss, P.R. Briddon, R. Jones, R.U.A. Khan, M. Bonn. *Phys. Rev. B*, **84**, 165202 (2011).
- [39] A.T. Collins. *Diamond. Relat. Mater.*, **9**, 417 (2000).
- [40] A. Elisseyev, H. Kanda. *New Diamond. Front. Carbon Technol.*, **17** (3), 127 (2007).

Редактор А.Н. Смирнов

Electrical Properties of Highly Nitrogen–Doped Synthetic Single Crystal Diamonds Grown at High Pressure and Temperature

S.G. Buga^{1,2}, I.N. Kupriyanov³, Yu.M. Borzdov³, M.S. Kuznetsov¹, N.V. Luparev¹, S.A. Nosukhin¹, B.A. Kulnitskiy^{1,2}, D.D. Prikhodko^{1,2}, Yu.N. Palyanov³

¹ Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of the National Research Center „Kurchatov Institute“, 108840 Troitsk, Moscow, Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology, 141701 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

³ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Using the temperature gradient method at high pressure and temperature (TG-HPHT), we have grown 3 diamond single crystals from growth media Co–Fe–C–N and Ni–Fe–C–N with a concentration of singly substitutional nitrogen atoms (C centers) in the range $(0.7–1.35) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Samples were made from 2 of them for the study of electrical properties by the Hall effect method in Van der Pau geometry. The dependences of the resistivity and the Hall coefficient on temperature are investigated, by which the temperature dependences of the concentration of free electrons and their Hall mobility are calculated. For a sample with a concentration of C-centers $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, the temperature dependence of electrical conductivity was investigated. At $T > 650 \text{ K}$, linear sections of $\ln(\sigma)$ dependences on the inverse temperature $1/T$ are observed, on the basis of which the activation energies of conductivity 1.5–1.64 eV are determined, higher than those of previously studied samples with a lower nitrogen concentration grown by the same method. In samples with C center concentrations of $0.7 \cdot 10^{20}$ and $1.35 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, the dependences of $\ln(n)$ on $1/T$ are linear throughout the studied temperature range. Based on them, the values of donor ionization energy 1.32, 1.53 eV, and compensation ratios equal to 25 and 45% are calculated, which are significantly higher than the values for diamonds with a lower nitrogen concentration studied before. It is assumed that the acceptors are iron atoms, complexes of iron and nitrogen atoms in the substitutional position, complexes of iron atoms with vacancies, as predicted theoretically, as well as similar impurity centers based on nickel and cobalt atoms.