Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Направление	28.03.01-Нанотехнологии и			
	микросистемная	техника		
Профиль	Проектирование и технология микро- и			
	наносистем			
Факультет	ФЭЛ			
Кафедра	МНЭ			
К защите допустить				
Зав. кафедрой	д.т.н., проф.	Лучинин В.В.		

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема: АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗНЫХ СЕКТОРОВ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Студент	-	подпись	Кузнецов А.
Руководитель	д.фм.н., проф	подпись	Зубков В.И.
Консультанты	к.т.н., доц	подпись	Буканин В.А.
	к.т.н	подпись	Гареев К.Г.

Санкт-Петербург 2020

ЗАДАНИЕ

НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Утверждаю

Зав. кафедрой МНЭ

_____д.т.н., проф. Лучинин В.В.

«_24_»__апреля_2020 г.

Студент Кузнецов А. Группа 6281 Тема работы: Анализ структурных и электрофизических характеристик разных секторов алмазных пластин, выращенных методом температурного градиента

Место выполнения ВКР: кафедра микро- и наноэлектроники, Ресурсный центр физики твердого тела, СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Исходные данные (технические требования):

Исследования образцов алмазных пластин методами спектроскопии адмиттанса.

Содержание ВКР:

Обзор литературных источников; теоретические основы

экспериментальной методики; описание исследуемых образцов и

измерительной установки; анализ полученных результатов.

Перечень отчетных материалов: текст ВКР, иллюстративный материал.

Дополнительные разделы: Безопасность жизнедеятельности

Дата выдачи задания	Дата представления ВКР к защите
«_24_»апреля_2020 г.	«_15_»июня_2020 г.

Студент	 Кузнецов А.
Руководитель д.фм.н., проф.	 Зубков В.И.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАНВЫПОЛНЕНИЯ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Утверждаю
Зав. кафедрой МНЭ
д.т.н., проф. Лучинин В.В.
«_24_»апреля_2020 г.

 Студент
 Кузнецов А.
 Группа
 6281

 Тема работы:
 Анализ структурных и электрофизических характеристик
 9

 разных секторов алмазных пластин, выращенных методом температурного
 5

 градиента
 5

№ п/п	Наименование работ	Срок выполнения
1	Обзор литературы по теме работы	25.04 - 01.05
2	Проведение измерений спектроскопии адмиттанса	02.05 - 10.05
3	Анализ экспериментальных данных и результатов исследования	11.05 – 24.05
4	Оформление пояснительной записки	25.05 - 27.05
5	Оформление иллюстративного материала	27.05 - 30.05

Студент	 Кузнецов А.
Руководитель д.фм.н., проф.	Зубков В.И.

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 68 стр., 36 рис., 3 табл., 43 ист., 0 прил.

ЛЕГИРОВАННЫЙ БОРОМ АЛМАЗ, СПЕКТРОСКОПИЯ АДМИТТАНСА, ВОЛЬТ-ФАРАДНОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ, ДИОД ШОТТКИ, КОНЦЕНТРАЦИЯ ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Объектом исследования являются монокристаллические алмазные пластины, выращенные методом температурного градиента и легированные бором в процессе роста.

Цель работы – изучение и анализ электрофизических параметров монокристаллических алмазных пластин, выращенных методом температурного градиента и легированных бором в процессе роста.

В данной работе изучались электрофизические параметры алмазных пластин с полупроводниковых дырочным типом Исследуемые образцы электропроводности. имели многосекторную структуру в виду особенностей ростовой технологии. В качестве методики исследования электрофизических параметров сформированных на образцах диодов Шоттки была использована спектроскопия адмиттанса.

В результате проведенных экспериментов были получены температурные спектры проводимости, вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики. По полученным данным рассчитаны концентрационные профили основных носителей заряда и значения энергии активации носителей заряда с уровня примеси бора в алмазе.

ABSTRACT

In this work two multisectoral diamond plates grown by high pressure high temperature (HPHT) technology doped with boron during growth were investigated. Array of vertical Schottky diodes was deposited by magnetron sputtering for electrical measurements. The samples were studied by quasistatic and dynamic admittance spectroscopy methods, including capacitance-voltage characteristics, admittance temperature and frequency spectroscopy. Experimental data were obtained by automated hardware and software complex of admittance spectroscopy. Current-voltage, capacitance-voltage characteristics, temperature and frequency admittance spectra were registered. Free charge carrier concentration distributions into depth and over the sample surface were calculated. A good correlation was noticed between the colors of sectors and the calculated concentration in [100] and [111] growth directions. Admittance spectra was used to find boron activation energy as a slope of Arrhenius plot. Termoelectronic and hopping conductivity mechanisms were observed.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Обзор литературных источников	10
1.1	Основные характеристики и особенности алмаза	10
	1.1.1 Структура и физические свойства	10
	1.1.2 Особенности зонной структуры	12
	1.1.3 Алмаз в сравнении с другими полупроводниками	15
1.2	Методики ростовых технологий и особенности легирования	17
	1.2.1 Метод химического осаждения из газовой фазы	17
	1.2.2 Метод температурного градиента	19
	1.2.3 Легирование монокристаллического алмаза	23
1.3.	Устройства алмазной электроники	26
2	Спектроскопия адмиттанса	29
2.1	Теоретические основы	29
2.2	Метод вольт-фарадных характеристик	32
2.3	Температурная и частотная спектроскопии адмиттанса	36
2.4	Измерительный комплекс спектроскопии адмиттанса	38
2.5	Выводы по главе	39
3	Анализ экспериментальных данных и результатов	40
	исследования	
3.1	Исследуемые образцы	40
3.2	Результаты эксперимента	41
	3.2.1 Вольт-фарадное профилирование	41
	3.2.2 Результаты измерений температурной и частотной	51
	спектроскопии проводимости	
3.3	Анализ экспериментальных результатов	53
3.4	Выводы по главе	58
4	Безопасность жизнедеятельности	59
4.1	Схема и принцип работы криокомпрессора замкнутого цикла	59

4.2	Воздействие шума на организм человека	60
4.3	Контроль и методы борьбы с шумом на рабочем месте	61
	Заключение	63
	Список использованных источников	65

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей пояснительной записке применяют следующие сокращения и обозначения:

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ВФХ – вольт-фарадная характеристика

ГЦК – гранецентрированная кубическая

ООЗ – область объемного заряда

ОЦК – объемноцентрированная кубическая

ПК – персональный компьютер

ПО – программное обеспечение

APCVD - atmospheric pressure chemical vapor deposition

Fin-FET – fin field effect transistor

HFCVD - hot filament chemical vapor deposition

HPHT – high pressure high temperature

CVD - chemical vapor deposition

LPCVD - low pressure chemical vapor deposition

MESFET - metal-semiconductor field effect transistor

MOSFET - metal-oxide-semiconductor field effect transistor

MPCVD - microwave plasma chemical vapor deposition

PECVD - plasma enhanced chemical vapor deposition

UHVCVD - ultra high vacuum chemical vapor deposition

введение

21 век – время бурного развития цифровых информационных и фотонных технологий. На данном этапе развития повсеместно используемая и давно зарекомендовавшая себя кремниевая электроника уже достигла предела своих возможностей, а в ряде случаев просто неприменима. Поэтому, наиболее актуальной задачей становится поиск вариантов альтернативных материалов и технологий.

Уже давно учеными были начаты исследования материалов, которые, в перспективе, могли бы заменить кремний. Одним из таких вариантов был алмаз. Действительно, параметры алмаза, такие как теплопроводность, электрическая прочность и т.д. были рекордно выше параметров кремния, как, впрочем, и всех других материалов. Однако возникал и ряд трудностей, в частности природные алмазы обладали абсолютно неконтролируемыми электрофизическими параметрами, а стоимость одного карата ЭТОГО драгоценного камня была довольно высока и могла варьироваться от 10 до 200 долларов. Эту проблему удалось решить путем развития технологий роста более дешевых синтетических алмазов ювелирного качества вначале такими компаниями как Gemesis и Apollo Diamond (США). Однако, решив проблему co стоимостью, производители столкнулись с огромным количеством нюансов и в отношении процессов легирования, и в физике процессов электропроводности. Именно поэтому появилась необходимость в детальной электрофизических характеризации параметров монокристаллического алмаза, что и является основной целью данной выпускной квалификационной работы.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1 Основные характеристики и особенности алмаза

1.1.1 Структура и физические свойства

Исторически сложилось, что на этапах зарождения полупроводниковой электроники в качестве базовых материалов использовались неорганические монокристаллы элементов главной подгруппы IV группы, такие как кремний (Si) и германий (Ge). Наряду с ними в IV группе находится углерод (C), который имеет несколько аллотропных модификаций: графит, алмаз, лонсдейлит, аморфный углерод, фуллерен, углеродные нанотрубки.

С точки зрения кристаллической структуры особый интерес вызывает именно алмаз. Алмаз, наряду с кремнием и германием, представляет собой ковалентный кристалл и имеет структуру, названную решеткой «типа алмаза», элементарная ячейка которой изображена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Элементарная ячейка кристаллической решетки «типа алмаза»

Она содержит 8 атомов, каждый из которых имеет ns^2np^2 электронную конфигурацию, то есть на внешней электронной оболочке находится 4 валентных электрона, которые могут участвовать в формировании химической связи. Так как энергетически ns и np состояния очень близки, то они достаточно легко превращаются в гибридизованные sp^3 состояния. Всего образуется 4 sp³-гибридизованных состояния, которые энергетически эквивалентны, а в пространстве занимают положения под углом 109° 28′ друг

к другу, тем самым формируя треугольную пирамиду. Таким образом, процесс формирования химических связей диктует тетраэдрическую симметрию для всего кристалла. Формальная схема процесса SD^3 гибридизации изображена на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Формальная схема гибридизации электронных орбиталей атома углерода

С точки зрения теории групп решетка «типа алмаза» может быть описана двумя способами. С одной стороны ее можно трактовать как две гранецентрированные кубические ячейки решетки Браве, вставленные одна в другую и сдвинутые на четверть главной диагонали куба. Альтернативно, ее можно представить как решетку Браве с базисом, состоящим из двух атомов, первый из которых находится в вершине куба с координатами (0, 0, 0), а второй взят в точке (a/4, a/4, a/4), где a – постоянная кристаллической решетки [1].

Отличительными чертами структуры алмаза является ее высочайшая плотность упаковки атомов и очень сильная межатомная σ - связь. С одной стороны, они обеспечивают максимальную твердость по шкале Мооса, а с

другой - рекордные показатели теплопроводности, превышающие параметры меди примерно в 5 раз (λ_{алмаз} = 22 Bt/(см·K)) [2].

С точки зрения электрических свойств, чистый беспримесный алмаз по своей природе является изолятором, о чем говорят высокие значения удельного сопротивления и электрической прочности, которые могут достигать значений порядка 10¹²-10¹⁴ Ом·см [3] и 10⁶-10⁷ В/см [2], соответственно. В сочетании с изолирующими, алмаз демонстрирует рекордные транспортные свойства: значения дрейфовой подвижности электронов и дырок составляют 4500 и 3800 см²/(В·с) соответственно [4].

1.1.2 Особенности зонной структуры

Важнейшей характеристикой полупроводникового материала является вид его зонной структуры, а именно, характер дисперсионной зависимости энергии *E* от квазиволнового вектора *k*, рассчитанной в первой зоне Бриллюэна (далее – зона Бриллюэна). Зона Бриллюэна представляет из себя симметризованную ячейку Вигнера-Зейтца в обратном пространстве [5]. В случае алмаза, решетка Браве которого – гранецентрированная кубическая, его первая зона Бриллюэна будет иметь вид объемноцентрированной кубической, как это показано на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Зона Бриллюэна ГЦК решетки алмаза

Как правило, расчет зонной структуры производится при помощи квантово-механического аппарата и теории групп [6] с использованием таких подходов, как метод псевдопотенциала, метод функционала плотности, метод функций Грина и т.д. При этом, расчетная дисперсионная зависимость должна коррелировать с экспериментальными данными в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна, которые отмечены на рисунке 1.3 и перечислены в таблице 1.1.

Точка высокой симметрии	Примечание
Γ	Центр зоны Бриллюэна
X	Середина квадратной грани, соответствует направлениям <100>
Δ	Любая точка между Х и Г
K	Середина ребра между шестиугольными гранями, соответствует направлениям <110>
Σ	Любая точка между К и Г
L	Середина шестиугольной грани, соответствует направлениям <111>
Δ	Пюбая точка межлу Г. и Г

Таблица 1.1 – Точки высокой симметрии зоны Бриллюэна решетки алмаза

Зонная структура алмаза, рассчитанная для температуры 300 К без учета спин-орбитального взаимодействия, изображена на рисунке 1.4 [7]. Как уже сказано, нелегированный алмаз является диэлектриком с большой шириной запрещенной зоны, которая составляет 5,45 эВ при комнатной температуре.



Рисунок 1.4 – Зонная структура алмаза

Для валентной зоны наблюдается вырождение дисперсионной кривой в точке $\Gamma_{25'}$, что свидетельствует о наличии тяжелых и легких дырок с эффективными массами $m_{hh} = 2,12m_0$ и $m_{lh} = 0,70m_0$ соответственно, где m_0 – масса электрона. Форма зоны проводимости сильно отличается от параболичной, поэтому у электронов эффективные массы в разных направлениях также будут отличаться: продольная – $m_l = 1,40m_0$, поперечная – $m_t = 0,36m_0$ [8]. Максимум валентной зоны находится в центре зоне Бриллюэна, в точке $\Gamma_{25'}$, а минимум зоны проводимости находится практически посередине между точками X_1 и $\Gamma_{25'}$. Так как максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости находятся в разных точках обратного пространства, алмаз является непрямозонным полупроводником.

Несмотря на огромную ширину запрещенной зоны, легирование этого материала примесями придает ему полупроводниковые свойства, т.е. в

первую очередь зависимость электропроводности от температуры. Поэтому сейчас обычным становится термин «полупроводниковый алмаз».

1.1.3 Алмаз в сравнении с другими полупроводниками

Несмотря на совокупность рекордных показателей алмаза, необходимо провести детальную сравнительную характеристику с другими широко используемыми полупроводниками, такими как кремний и широкозонными нитридом галлия (GaN) и одним из политипов карбида кремния (4H-SiC). В полной мере оценить параметры алмаза в сравнении с ними можно, пользуясь, так называемыми, «критериями качества» (Figures of merit) [9-11], которые описаны в таблице 1.2.

Критерий качества	Формула	Описание
Джонсона (JFM)	$JFM = \frac{E_{\pi po6.}^{2} v_{\text{Hac.}}}{4\pi^2}$	Характеризует скорость выделения мощности и определяет мощностной и частотный предел работы прибора
Кайеса (КFM)	$\text{KFM} = \lambda \left(\frac{v_{\text{Hac.}}}{4\pi Re(\varepsilon)}\right)^{1/2}$	Позволяет оценить диссипацию энергии при переключении транзистора в качестве логического элемента
Балиги (BFM)	$BFM = \mu Re(\varepsilon) E_{\text{проб.}}^{3}$	Позволяет дать оценку омических потерь на низких частотах

Таблица 1.2 – Описание и расчетные формулы критериев качества

Лучше всего будет проанализировать не только критерии качества, но и электрофизические параметры материалов, которые сведены в таблице 1.3. Для удобства, критерии качества нормированы по кремнию. Все значения соответствуют комнатной температуре. Таблица 1.3 – Критерии качества и основные электрофизические параметры алмаза и других полупроводников

Параметр	Обозначение (ед.изм.)	Si	4H-SiC	GaN	Алмаз
Ширина					
запрещенной	E_g , эВ	1,12	3,23	3,39	5,45
ЗОНЫ					
Поле пробоя	$E_{\text{проб.}}, 10^{6} (\text{B/см})$	0,3	3	3	10
Подвижность	$\mu = c M^2 / (B^* c)$	1500	980	1250	4500
электронов	$\mu_e, \text{CM} / (\text{D} \text{ c})$	1500	700	1250	4500
Подвижность	$M = c M^2 / (\mathbf{B} * c)$	480	100	200	3800
дырок	$\mu_h, CM/(DC)$	400	100	200	5000
Теплопроводность	λ, Вт/(см*К)	1,5	5	1,5	22
Диэлектрическая	е отн ел	11.8	97	10.4	57
проницаемость	с, опп.ед.	11,0	2.1	10,4	5,7
Насыщенная	$v = 10^7 cm/c$	1	2	2.2	11
скорость дрейфа	VHac., 10 CM/C	1		2,2	1,1
Критерий	IFM OTH AT	1	400	181	8100
Джонсона	лти, отн.ед.	1	400	404	0100
Критерий Кайеса	КҒМ, отн.ед.	1	8,5	2,3	60,8
Критерий Балиги	BFM, отн.ед.	1	13,7	20,4	183

Проанализировав таблицу 1.3, становится очевидно, что алмаз превосходит все приведенные в сопоставление полупроводники почти по всем параметрам, о чем говорят значения всех трех критериев качества. Но, вопреки всем плюсам и исключительным физическим свойствам, таким как радиационная стойкость, оптическая прозрачность, химическая инертность, механическая прочность, есть ряд проблем, которые осложняют применение алмаза в электронике, в частности, сложность и воспроизводимость процессов легирования, формирование омических контактов надлежащего качества, высокая стоимость производства и т.д.

1.2 Методики ростовых технологий и особенности легирования

1.2.1 Метод химического осаждения из газовой фазы

Метод химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition) является первой технологией выращивания синтетических алмазов в промышленных масштабах, которая была запатентована компанией Apollo Diamond в 2005 году [12]. Концепция и теоретическая модель впервые были сформулированы в работах [13] и [14].

Суть данной технологии состоит в том, что осаждение алмаза на разогреваемую подложку происходит из углеродосодержащей газовой смеси (как правило, это метан, сильно разбавленный водородом или аргоном), которая активируется либо за счет нагрева тонкой вольфрамовой проволоки (HFCVD), либо при помощи плазмы (PECVD), в том числе высокочастотной (MPCVD). Формальные схемы обеих методик активации газовой смеси изображены на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Схемы реакторов CVD с термической и высокочастотной плазменной активацией газовой смеси

использовании термической активации газовой При смеси ПО вольфрамовой нити пропускается ток, разогревая ее до температуры 2200 °С. Под воздействием нагрева химические связи молекулы метана разрываются, образуя различные углеводородные соединения, в том числе атомарный углерод. Продукты, получившееся в результате распада метана обладают большей способностью, способствует реакционной что протеканию химических реакций на поверхности подложки и дальнейшему росту пленки.

Метод MPCVD наиболее распространен, так как все процессы в реакторе реализуются при более низких температурах. Это является одним из его главных преимуществ, в ситуациях, когда невозможно достичь равновесных условий роста другими методами или недопустим перегрев подложки. В данном методе химическая активация происходит за счет соударений ионов водородной или аргонной плазмы с молекулами CH₄. При соударениях ионы сообщают большое количество энергии молекуле метана, следовательно, химические связи разрываются. На следующем этапе происходит транспорт реактантов к подложке, где аналогичным образом происходят химические реакции и рост пленки.

В виду того, что давление внутри камеры явным образом влияет на процессы роста пленок, различаются следующие режимы работы относительно его уровня: атмосферное давление (APCVD), низкое давление (LPCVD) ультравысокий (UHVCVD). Первый И вакуум режим характеризуется тем, что определяющим фактором роста пленок являются процессы переноса реагентов к подложке и отвода продуктов распада от нее. При этом, скорость роста достаточно высокая, но при дальнейшем повышении давления затрудняются процессы десорбции продуктов реакции с поверхности подложки. Также нельзя не отметить, что метод довольно прост в реализации. Для второго режима величина давления лежит в диапазон от 0,25 до 2 Торр. За счет понижения давления скорость транспорта реагентов сильно возрастает, поэтому скорость роста пленки будет определяться непосредственно скоростью химических реакций на подложке.

В данной ситуации регулировку скорости роста можно осуществлять за счет изменения температуры подложки. Нагрев будет увеличивать скорость поверхностных реакций, следовательно рост будет быстрее. Использование режима низкого давления позволяет выращивать пленки более качественной структуры, чем в методе APCVD. Использование сверхвысокого вакуума (<10⁻⁷ Торр) обосновано только в том случае, если необходимо синтезировать пленочные структуры высокой степени чистоты.

1.2.2 Метод температурного градиента

Метод температурного градиента более, известный под аббревиатурой HPHT (high pressure high temperature), активно разрабатывался с 60-х годов прошлого столетия специально для производства монокристаллических синтетических алмазов в промышленных масштабах. История технологии НРНТ началась с того, что в 1939 году советский ученый Лейпунский достаточно точно рассчитал характер линии равновесия между алмазом и графитом при температурах свыше 1200 °С [15]. Согласно расчету, полученные значения давления были невероятно высокими – порядка 6 ГПа. Поэтому возникла необходимость в создании прессовой системы, которая могла бы поддерживать такие значения с высокой степенью точности продолжительное время. Первые в мире синтетические алмазы, полученные в условиях высокого давления и высокой температуры, были синтезированы на шестипоршневой сконструированной установке, шведским ученым Бальтазаром фон Платеном в 1953 году (патент был получен в 1962) [16].

В современных установках используются три типа прессов: ленточный, кубический и с разрезной сферой. Конструкция ленточного пресса была предложена работником компании General Electric (США) Трейси Холлом и представляет из себя ячейку в форме цилиндра, в которой непосредственно происходит синтез алмаза (ее подробная схема будет рассмотрена позже), зажатую по бокам пуансонами и размещенными сверху и снизу наковальнями, как это показано на рисунке 1.6 [17]. Давление в направлении

параллельном образующим цилиндра создается двумя наковальнями, а в радиальном — стальными лентами. Нагрев ячейки производится за счет пропускания тока через ячейку с помощью наковален, которые выступают в качестве электродов.



Рисунок 1.6 – Схема ленточного пресса

Конструкция ленточного пресса весьма крупногабаритная, но, даже несмотря на это, она еще находится в эксплуатации некоторых производителей.

Вторым вариантом пресса является кубический. И, в отличие от ленточного, в нем используется 6 наковален, каждая из которых оказывает давление на соответствующую ей грань кубической ячейки, как это продемонстрировано на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Схема кубического пресса

Возникновение кубических прессов было обусловлено тем, что такая конструкция позволяет увеличить рабочий объем ячейки, чего было невозможно достичь в ленточном варианте. Однако, при большем размере

ячейки вся конструкция, в целом, была менее габаритной. Еще одним очевидным преимуществом является тот факт, что установление нужной температуры и давления при выходе на рабочий режим происходит за гораздо меньшее время, что гораздо выгоднее для промышленного производства. Одним из наиболее известных отечественных производителей синтетических алмазов, использующих кубическую реализацию пресса, является компания New Diamond Technology, расположенная недалеко от Санкт-Петербурга в городе Сестрорецк.

Третьим вариантом реализации ростовых установок является система беспрессовой аппаратуры высокого давления с разрезной сферой или БАРС. Его разработка принадлежит ученым института геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения РАН. На данный момент БАРС является самой компактной прессовой установкой для выращивания синтетических алмазов. Типичные значения давления и температуры в ней составляют 10 ГПа и 2500 °C соответственно. Полная схема БАРС представлена на рисунке 1.8.



Рисунок 1.8 – Схема и принцип работы системы БАРС

Керамическая ячейка, выполненная пирофиллита, на основе зажимается шестью наковальнями первой ступени, в результате чего получается октаэдр (1). Далее, он помещается между наковальнями второй ступени, каждая из которых представляется собой восьмую часть сферы (2). На следующем шаге полученный шар помещается между двумя полусферами радиусом около полуметра (3), которые фиксируются составной муфтой (4). В завершении, зазор между полусферами под давлением заполняется гидравлической жидкостью, как правило маслом, через которое и происходит передача усилия к ячейке, нагрев которой осуществляется с помощью графитового нагревателя.

Теперь, рассмотрим непосредственно устройство ячейки на рисунке 1.9, так как весь ростовой процесс протекает именно в ней.



Рисунок 1.9 – Схема ростовой ячейки

В верхнем отделе ячейки располагается источник углерода, как правило это графит. В нижней части помещается затравочный кристалл, а оставшееся пространство заполняется расплавленным металлом (железо, никель, кобальт), который выступает как растворитель и оказывает каталитическое действие. Вследствие более сильного нагрева верхней части ячейки возникает вертикальный градиент температуры. В виду того, что растворимость углерода в расплаве уменьшается с температурой, фронт кристаллизации локализуется у затравки, что запускает рост монокристалла.

Требования к чистоте графитового источника самые высокие, в виду того, что, содержащиеся в нем примеси, могут негативно повлиять на процессы роста и приводить к дефектам структуры. Самой распространенной примесью является азот. Он может содержаться как в графитовом источнике, так и в пористой структуре керамической ячейки. Поэтому, для его поглощения в расплав делаются добавки титана, алюминия, циркония или гафния [18].

Одним основополагающих нюансов, форму ИЗ влияющим на монокристалла является ориентация затравки. Чаще всего затравка ориентируется вверх плоскостями с индексами (100) и (111). В зависимости от ее положения кристалл будет приобретать различную форму, как это показано на рисунке 1.10.



Рисунок 1.10 – Фотографии алмазов, выращенных на затравках с ориентациями (111) и (100)

Технология НРНТ является самой высокопроизводительной. Так, например, за 40 часов возможно вырастить алмаз весом около 75 карат, причем, в ростовой ячейке их может быть несколько.

1.2.3 Легирование монокристаллического алмаза

В целом, существует только три примеси, которые используются при легировании алмаза и придании ему полупроводниковых свойств – азот (N), фосфор (P) и бор (B).В соответствии с энергетической диаграммой на

рисунке 1.11, они создают энергетические уровни в запрещенной зоне с глубиной залегания 1,7, 0,57, 0,38 эВ, соответственно.



Рисунок 1.11 – Энергетическая диаграмма примесей в алмазе

Наиболее часто в природе встречаются алмазы с примесями азота (~98%), реже бора и фосфора (<2%). Поэтому, в свое время, была создана классификация алмазных материалов по концентрации и типу азотных дефектов [19], которая представлена на рисунке 1.12. Наличие примеси азота придает алмазу желтоватый оттенок, а бора – голубой. При этом, насыщенность цвета увеличивается с повышением концентрации.



Рисунок 1.12 – Классификация алмаза по содержанию и типу примесных дефектов

Как уже было отмечено, самой распространенной примесью алмаза является азот, так как он достаточно легко встраивается в решетку вплоть до высоких значений концентрации И обеспечивает электронный тип электропроводности. Несмотря легкость реализации на процессов легирования, огромная глубина залегания энергетического уровня азота в запрещенной зоне (1,7 эВ) делает его крайне неудобным для использования в электронике.

Второй примесью n-типа является фосфор, и, по сравнению с азотом, его энергия активации ниже примерно в 3 раза и составляет всего 0,57 эВ. Благодаря высокой подвижности электронов образцы, легированные фосфором, будут обладать низким удельным сопротивлением, что является явным преимуществом. Большой вклад в технологию легирования фосфором алмазов, выращенных спомощью CVD, сделала научная группа из Нижнего Новгорода под руководством проф. А.Л. Вихарева [20].

Самой мелкой и единственной примесью р-типа является бор. На энергетической диаграмме, которая изображена на рисунке 1.11, его уровень выделен красным цветом. В сравнении с фосфором и азотом, энергия активации бора значительно меньше, но, если сравнить ее со значениями для бора в кремнии (~0,05 эВ), очевидно, что бор в алмазе не является мелкой примесью. Поэтому, при комнатной температуре невозможно говорить о полной ионизации, а использование водородоподобного приближения некорректно.

Технология легирования алмаза бором достаточно хорошо развита: существуют отработанные методики создания высоких концентраций (до 10²¹ см⁻³ и больше) как с помощью ионной имплантации, так и в процессе HPHT [21] и CVD роста [22].

Ключевым фактором, влияющим на распределение бора в алмазе, является различие в механизмах роста и легирования в разных кристаллографических направлениях. При любой форме затравочного кристалла на HPHT алмазах, легированных в процессе роста, имеет место многосекторная структура, для примеси бора она наблюдается в виде областей разных оттенков голубого. Причиной тому являются неравновесные условия роста, кристаллографическая анизотропия и одновременный конкурирующий рост *in situ* по нескольким направлениям во все стороны от затравки [23].

1.3 Устройства алмазной электроники

Благодаря совсем недавним разработкам уже существуют устройства, выполненные на основе полупроводникового алмаза. Были созданы такие классические структуры, как полевые транзисторы (MESFET, Fin-FET), pinдиоды и несколько модификаций диода Шоттки, которые изображены на рисунке 1.13.



Рисунок 1.13 – Структура различных диодов, выполненных на алмазе

Шоттки отличаются Вертикальные диоды высокими значениями (вплоть 10 [24]) запирающего напряжения ДО κВ И критической напряженности электрического поля (7,7 МВ/см [25]). Помимо того, что вертикальные ДШ могут проводить ток порядка нескольких ампер [26], они не подвергаются деградации даже при температуре 250 °C [27], чего нельзя сказать о кремниевыех диодах, которые выходят из строя уже при 120 °С.

Сложности в получении отдельных монокристаллов алмаза с низким сопротивлением стали причиной разработки диодов Шоттки с псевдовертикальной структурой. Особенность заключается в нанесении омических контактов непосредственно на *p*++ слой, сформированный на HPHT алмазной подложке, что позволяет снизить последовательное

сопротивление диода, а также уменьшить его размеры. Значение критической напряженности электрического поля в такой структуре составляет около 2,1 MB/см, а сопротивление не превышает 1 Ома [28].

Появление диодов Шоттки с р-п-переходом стало логичным решением большей части недостатков pin-структур [29]. Отсутствие возможности носителей контроля времени жизни заряда, воспроизводимости однородности структуры и наличие высокого встроенного напряжения p-i-nперехода (даже на высоких температурах) создавало огромные проблемы. За счет нанесения выпрямляющего контакта на слой *п*-типа, стало возможным осуществлять его обеднение электронами как в прямом, так и в обратном включении, что способствует более легкой инжекции дырок. Также, данный тип структуры используется в сочетании с сильнолегированными *p*++ слоями, обладающими прыжковой проводимостью [30], которая была впервые зафиксирована в работе [31] при весьма высоких температурах (150-200 K).

На данный момент, помимо диодов, уже существует множество полевых приборов на алмазе. Из них наиболее передовыми являются вертикальные полевые транзистора типа Fin-FET и MESFET (рисунок 1.14 (а)), сформированные из CVD-алмаза на алмазной подложке, выращенной методом HPHT. Благодаря низкой концентрации бора в канале (5·10⁻¹⁶ см⁻³) в совокупности с его толщиной в 55 нм данная конструкция позволяет значительно снизить токи утечки исток-сток в закрытом состоянии [32]. Структура MESFET, изображенная на рисунке 1.14 (б), подразумевает замену подзатворного оксида/диэлектрика на переход металл-полупроводник. Реализация MOSFET в виду большого количества поверхностных состояний, создаваемых подзатворным окислом или диэлектриком, показывает более низкие значения запирающего напряжения и большие токи утечки. В отличие от MOSFET, MESFET демонстрирует запирающее напряжение свыше 2 кВ, при температуре 600 K, а также легкость его масштабирования за счет изменения расстояния между стоком и истоком [33].



Рисунок 1.14 – Структура полевых транзисторов типа Fin-FET (а) и MESFET (б)

В отношении полупроводникового алмаза уже давно хорошо себя зарекомендовали структуры на основе б-легированных слоев. В виду того, что самая мелкая примесь алмаза – бор залегает на глубине 380 мэВ, приборы на его основе работают на участке неполной ионизации примеси при комнатной температуре. Поэтому, для обеспечения высокой концентрации носителей заряда приходится проводить легирование до концентрации свыше 10²⁰ см⁻³, иногда вплоть до вырождения. Сопутствующим эффектом при этом является и снижение энергии активации примеси бора. Но, за счет огромного количества примеси кристаллическая решетка деформируется, что способствует снижению подвижности ОНЗ. Исходя из этого, самым логичным решением является сильное легирование тонкого слоя алмаза (δслоя), расположенного близко от поверхности. Таким образом, δ-слой эффективным OH3, обеспечивая становится поставщиком большую плотность тока. При этом кристаллическое совершенство нарушается только в малой наноразмерной области структуры [34].

В совокупности, благодаря вышеописанным параметрам, устройства на алмазе могут стать главным решением в развитии силовой и высокомощной электроники. Именно поэтому исследование электрофизических параметров полупроводникового алмаза, в том числе методами спектроскопии адмиттанса, является первостепенной задачей, на что и нацелена данная работа.

2 СПЕКТРОСКОПИЯ АДМИТТАНСА

2.1 Теоретические основы

Адмиттанс (англ. Admittance – полная проводимость) – комплексная величина, характеризующая способность электрической цепи или прибора проводить ток под воздействием напряжения определенной частоты [35]. Адмиттанс и его составляющие определяются по следующим формулам:

$$Y = G + jB \tag{1}$$

$$G = \frac{1}{R} \tag{2}$$

$$B = 2\pi f \mathcal{C},\tag{3}$$

где *G* – проводимость или активная составляющая адмиттанса;

В – реактивная или емкостная составляющая;

R – сопротивление;

C – емкость;

f-частота подающегося сигнала.

Традиционно принято и достаточно удобно представлять адмиттанс в векторном виде на комплексной плоскости, как это показано на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Векторное представление адмиттанса на комплексной

плоскости

Если соотнести длину вектора G к длине jB, то, полученный тангенс угла, дополняющего θ до 90°, будет характеризовать диэлектрические потери в рассматриваемой электрической цепи или устройстве:

$$tg(90^\circ - \theta) = \frac{G}{B}.$$
 (4)

Эта характеристика более широко известна как тангенс угла диэлектрических потерь.

Характеризация методом спектроскопии адмиттанса очень хорошо подходит содержащих *р-п*-переход, для структур, переход металлполупроводник и т.п. в виду наличия области объемного заряда. Так, например, в случае диода Шоттки, реактивная часть адмиттанса будет формироваться емкостью выпрямляющего перехода, а активная может характеризовать токи утечки через переход, возникающие в виду неидеальности контактов, либо процессы ионизации (или нейтрализации) глубоких примесных центров, что, безусловно, представляет больший научный интерес.

В виду того, что адмиттанс полупроводниковой структуры определяется его электронным спектром, он будет напрямую зависеть от таких параметров, как температура, приложенное напряжение и частота тестового сигнала. Поэтому, методы спектроскопии адмиттанса условно классифицируются по анализу влияния каждого из перечисленных факторов. Классификация методов спектроскопии адмиттанса приведена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Классификация методов спектроскопии адмиттанса

В данной работе использовались методы статических вольт-фарадных характеристик и температурной спектроскопии проводимости. Далее они будут рассмотрены более детально.

2.2 Метод вольт-фарадных характеристик

Метод вольт-фарадных характеристик в полной мере нельзя назвать статическим в виду того, что процесс их измерения производится на определенной частоте, следовательно нельзя пренебрегать динамическими параметрами глубоких примесных центров. Поэтому более корректно отнести его к квазистатическим.

Суть данного метода основана на концепции барьерной емкости перехода металл-полупроводник, приближении полного обеднения и малосигнальном приближении. Как можно увидеть на энергетической диаграмме перехода Шоттки для полупроводника *n*-типа, которая изображена на рисунке 2.3, изгиб зон, возникающий в результате наличия диффузионного поля, создает область в полупроводнике, обедненную основными носителями заряда, которая также называется областью объемного заряда (ООЗ).



Рисунок 2.3 – Энергетическая диаграмма перехода Шоттки

Внутри ООЗ остаются положительно заряженные ионы доноров, заряд которых компенсируется свободными электронами металла. Эти электроны локализованы в очень тонком слое ($x_m << x_d$), размер которого определяется Дебаевской длиной экранирования, которая значительно меньше ширины ООЗ в широком диапазоне концентраций примеси в полупроводнике. Более наглядно это можно увидеть на распределении зарядовой плотности вблизи перехода, которое изображено на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Распределение объемной плотности заряда вблизи перехода Шоттки

Данное распределение также демонстрирует суть приближения полного обеднения, которое подразумевает наличие резкой границы между ООЗ, полностью свободной от подвижных носителей заряда, и электрически нейтральным объемом полупроводника. Учитывая величину x_m и приближение полного обеднения, ширина ООЗ ($x_m + x_d$), может быть определена с высокой точностью как x_d (что недопустимо при расчете структуры с плавным

p-п-переходом) путем решения уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\rho(x),\tag{5}$$

где $\phi(x)$ – электростатический потенциал в произвольной точке;

 ϵ_0 – электрическая постоянная.

При вводе понятия барьерной емкости перехода Шоттки, традиционно используется емкость плоского конденсатора:

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d},\tag{6}$$

где *Q* – заряд;

U – напряжение;

- *S* площадь контакта;
- d ширина области обеднения т.е. x_d .

Данная емкость называется статической и от напряжения она не зависит. Для рассмотрения ситуации с переходом Шоттки она не подходит в виду неоднородного распределения результирующего поля в полупроводнике. Но, если учесть, что при наличии переменного тестового сигнала, амплитуда которого мала, по сравнению с постоянным смещением, ширина ООЗ увеличивается, тем самым вызывая увеличение пространственного заряда, то можно определить, так называемую, дифференциальную емкость, которая будет тождественно равна статической:

$$C = \frac{dQ}{dU}.$$
 (7)

Относительно нее вводится малосигнальное приближение, заключающееся в том, что изменение заряда dQ происходит линейно с dU и только на границе OO3 (x_d). Данное приближение имеет ограничения, например, если в OO3 присутствуют уровни глубоких центров или квантовых точек, т.е. изменение заряда происходит внутри области.

Таким образом, решая уравнение Пуассона относительно дифференциальной емкости для однородно легированного полупроводника n-типа, мы получаем следующее выражение для емкости:

$$C = S \sqrt{\frac{q \varepsilon \varepsilon_0 N_d^+}{2 \left(U - \frac{kT}{q}\right)}},$$
(8)

где *q* – элементарный заряд;

ε – диэлектрическая проницаемость;

 N_d^+ - концентрация ионизированных доноров.

Дифференцируя данную зависимость по напряжению, можно получить, достаточно распространенное в экспериментальной практике, выражение для распределения концентрации основных носителей заряда по глубине образца (профиль):

$$N(x_d) = \frac{C^3}{q\epsilon\epsilon_0 S^2} \left(\frac{dC}{dU}\right)^{-1}.$$
(9)

В заключение, важно отметить, что только в простейшем случае однородно легированного полупроводника, значения, полученные по данной формуле, могут точно соответствовать уровню легирования [36].

Отметим, что вышеприведенное теоретическое рассмотрение хорошо работает при отсутствии частотной дисперсии измеряемой барьерной емкости. Как будет показано в настоящей работе, ее принципиальное наличие В измерениях широкозонного полупроводникового алмаза C-Vсущественно усложняет анализ И интерпретацию результатов эксперимента.

2.3 Температурная и частотная спектроскопии адмиттанса

В отличие от вольт-фарадного профилирования, метод температурной частотной спектроскопии адмиттанса учитывает И динамические характеристики примесных уровней. Иными словами, данный подход позволяет учесть эффекты запаздывания отклика по отношению к тестовому сигналу измерительного прибора. В тривиальном случае, когда речь идет об идеальном переходе Шоттки, адмиттанс содержит только емкостную часть, а активная часть, возникающая в результате токов утечки, равна нулю. Но, если подать на полупроводник, в котором наблюдается неполная ионизация примеси, переменный тестовый сигнал, то это может привести к периодической ионизации или нейтрализации примесных уровней в точке их пересечения с соответствующим квазиуровнем Ферми. В таком случае, в адмиттансе появится активная составляющая – проводимость.

В качестве динамической характеристики примесных уровней можно рассматривать, постоянную времени τ , которая определяется как величина, обратная темпу эмиссии электронов в зону проводимости e_n :

$$\frac{1}{\tau} = e_n = v_{tn} \sigma_n N_C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),\tag{10}$$

где *v*_{tn} – тепловая скорость электронов;

σ_n – сечение захвата примесного центра;

*N*_{*C*} – эффективная плотность состояний в зоне проводимости;

*E*_{*a*} – энергия активации донорной примеси;

k – константа Больцмана.

Тогда, если период измерительного сигнала будет соизмерим либо меньше τ, процессы ионизации будут запаздывать по отношению к нему. Как упоминалось раннее, переменный сигнал создает локальное изменение зарядовой плотности δρ на границе ООЗ. При этом, δρ будет иметь максимум в каждой точке, где примесный уровень пересекает уровень Ферми, только в том случае, если уровень имеет отклик при данной частоте тестового сигнала. Более наглядно это изображено на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Энергетическая диаграмма вблизи перехода Шоттки и распределение переменной зарядовой плотности

Как можно увидеть, на рисунке также наблюдается третий, менее интенсивный пик. В данном случае, он обусловлен не примесным уровнем, а откликом свободных электронов. Но, если частота тестового сигнала или температура образца изменятся так, что уровень не будет иметь отклика, то произойдет соответствующее изменение ширины ООЗ, и, как следствие, изменение емкости. Если же, температура имеет некоторое промежуточное значение, а изменение зарядовой плотности запаздывает по отношению к сигналу, то будут возникать адмиттансные потери, тем самым генерируя Проще вещественную компоненту G. говоря, при записи спектра проводимости пики будут наблюдаться, при выполнении $\omega \tau = 1$ или $\omega = e_n$. Каждый максимум в спектре проводимости, может быть построен на графике Аррениуса в координатах $ln(e_n/T^2)$ от 1/T. Таким образом, можно определить величину энергии активации примеси (*E_a*) как коэффициент наклона построенной прямой.

2.4 Измерительный комплекс спектроскопии адмиттанса

Реализация измерительного процесса осуществлялась с помощью автоматизированного комплекса спектроскопии адмиттанса, устройство которого изображено на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Комплекс спектроскопии адмиттанса

Ядром всего комплекса является криогенная зондовая станция марки Janis CCR-10. Оснащение станции двумя зондовыми манипуляторами 38 (выделены синим) и прозрачным стеклянным окном (выделено красным) позволяет производить точное позиционирование зондов и визуальный контроль данного процесса с помощью оптического микроскопа и подключенной к нему камеры. В качестве зондов используются две иглы, вольфрама (показаны синими стрелками). Процесс изготовленные из электрических измерений производится с помощью RLC-метра Agilent Е4980А. Для проведения измерений в широком температурном диапазоне необходимо поддержание вакуума, контроль которого осуществляется с Pfeiffer помощью вакуумного поста D35614 Asslar, оснащенного форвакуумным и турбомолекулярным насосами. Давление, достигаемое с помощью данной системы, составляет 10⁻⁶ мбар, что позволяет охватить температурный диапазон от 20 до 450 К. Непосредственно процесс Sumitomo криостатирования выполняется криокомпрессором HC-4E, который работает по замкнутому циклу Гиффорда-Мак-Магона на основе газообразного гелия. Благодаря расположению кремниевых датчиков температуры в ключевых частях рабочей камеры контроллеры LakeShore 336 и 331 позволяют производить ее контроль с точностью до 0,1 К. Все контроллеры подключаются к ПК, который позволяет осуществлять автоматизированный контроль с помощью системы драйверов и специально разработанного ПО в среде программирования LabVIEW [37].

2.5 Выводы по главе

В данной главе подробно рассмотрены основные теоретические положения, на которых построена методика спектроскопии адмиттанса. В частности, разобрана теоретическая база метода вольт-фарадных характеристик и температурной и частотной спектроскопии полной проводимости. Помимо теоретической составляющей, в данной главе представлено описание аппаратно-программного комплекса спектроскопии адмиттанса, используемого для проведения измерительного процесса. Перечислено функциональное назначение его составляющих модулей.

3 АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Исследуемые образцы

Объектом данной исследовательской работы являлись образцы алмазных пластин типа IIb, вырезанные из монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента. Процесс легирования бором производился непосредственно в процессе роста. Пластины вырезались размерами 3.3.0.3 мм с помощью установки для прецизионной резки алмазов Synova DCS 300, после чего шлифовались алмазными дисками.

Для проведения измерений на одну сторону пластин наносился массив выпрямляющих платиновых контактов диаметром 130 мкм. А другая сторона покрывалась сплошным слоем платины, который выступал в качестве омического контакта. Нанесение производилось при помощи магнетронного распыления: выпрямляющие контакты формировались при 300 °C, а омический при 70 °C. Таким образом, сформированные структуры представляли собой вертикальные диоды Шоттки, поперечное сечение которых изображено на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Схема вертикального диода Шоттки

Образцы алмазных пластин обладали ярко выраженной многосекторной структурой, поэтому диоды были сформированы на всех областях: белой, голубой и синей. Фотографии фрагментов образцов, сделанные через оптический микроскоп представлены на рисунке 3.2.





IL4

Рисунок 3.2 – Фотографии фрагментов образцов IL 4 и IL 9 со сформированными на них массивами диодов Шоттки

3.2 Результаты эксперимента

3.2.1 Вольт-фарадное профилирование

Измерения проводились в два этапа. На первом этапе изучались *вольтамперные характеристики* диодов Шоттки (ДШ), расположенных на областях синего, голубого и белого цвета. При этом, на образце IL 9 присутствовали области всех трех цветов, а на IL 4 только синяя и белая. Измерения проводились в диапазоне от -5 до 3 В с шагом по напряжению 0,5 В для образца IL 4, и от -10 до 3 В с шагом 1 В для IL 9. На рисунке 3.3 представлены типичные ВАХ ДШ, расположенных на областях разного цвета, при комнатной температуре.



Рисунок 3.3 – ВАХ диодов Шоттки образцовІІ.4 (а) и ІІ. 9 (б), расположенных на областях разного цвета, при комнатной температуре

Из полученных вольт-амперных характеристик видно, что в поведении прямой ветви наблюдается совсем незначительное увеличение плотности тока на голубой и синей областях, по сравнению с белой. Ход обратной ветви показывает сильную зависимость от местоположения диода: при 5 В обратного напряжения плотность тока через диод синей области составляет около 7 (IL 4) и 90 мА/см² (IL 9), в то время как обратный ток диодов белой области выходил за пределы измерительного диапазона RLC-метра ($5 \cdot 10^{-10}$ А). При этом, ВАХ диода голубой области представляет собой нечто среднее между ВАХ синей и белой. Нельзя не заметить, что в ходе обратной ветви ДШ одинаковых областей также наблюдаются различия: при 4 В обратного напряжения плотность тока через образец IL 4 составляет лишь 4 мА/см², в то время как у IL 9 она составляет около 50 мА/см², что указывает на различие электрофизических параметров не только у областей, но и у исследуемых пластин.

Второй этап измерений представлял собой получение *вольт-фарадных характеристик*. Диапазон измерения по напряжению выбирался из вида ВАХ таким образом, чтобы ток, протекающий через ДШ, был пренебрежимо мал, чтобы избежать вклада диффузионной емкости и анализировать исключительно барьерную. Для измерения ВФХ диапазон постоянного

смещения был выбран от -1 до 0 В с шагом 0,1 В (IL 4) и от -3 до 0 В с шагом 0,5 В (IL 9). На каждом шаге на образец подавался тестовый сигнал амплитудой 30 мВ с частотой 200 кГц. Такой выбор частоты был обусловлен лучшим соотношением сигнал-шум. Полученные ВФХ изображены на рисунке 3.4.

IL 9

IL4



Рисунок 3.4 – ВФХ диодов Шоттки, образцов IL4 (а) и IL 9 (б), расположенных на областях разного цвета, при комнатной температуре

По вольт-фарадным характеристикам образца IL 9 можно отметить, что измеренная емкость ДШ на синей области (~9,1пФ) превышает значения, полученные для голубой (~4,2 пФ) и белой (~1,9 пФ). При этом, на ВФХ образца IL 4 наблюдается та же тенденция к уменьшению емкости от синей к белой области, но измеренные значения явно ниже(~4,8 пФ на синей и ~0,9 пФ на белой), чем у IL 9.

Из приведенных выше вольт-фарадных характеристик производился расчет концентрационных профилей основных носителей заряда по глубине образца путем дифференцирования по напряжению. Рассчитанные по формуле (9) профили ОНЗ для образцов IL 4 и IL 9 изображены на рисунках 3.5 и 3.6, соответственно.



Рисунок 3.5 – Концентрационные профили ОНЗ диодов Шоттки образца IL 4, расположенных на синей и белой областях, при комнатной температуре

На данном графике приведены типичные профили для каждой из областей, тогда как в области, в целом, среднее значение концентрации ОНЗ несколько варьируется. Так средние значения концентрации в синей $(\bar{p}_{blue} \approx (1-3) \cdot 10^{18} \text{см}^{-3})$ и белой областях $(\bar{p}_{white} \approx (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3})$ отличаются почти на порядок. Также можно сказать, что профили достаточно ровные, что свидетельствует об однородности легирования.



Рисунок 3.6 – Концентрационные профили ОНЗ диодов Шоттки образца IL9, расположенных на синей, голубой и белой областях, при комнатной температуре

В целом, концентрационные профили, рассчитанные для образца IL 9, показывают, что средние значения концентраций в областях синего, голубого и белого цвета составляют (7–9)·10¹⁸, (1–2)·10¹⁸, (3–5)·10¹⁷ см⁻³, соответственно. При этом данные значения превышают те, что были получены на образце IL 4 в 2–3 раза, что свидетельствует о более высокой степени легирования монокристалла, из которого был вырезан образец IL 9.

Помимо получения информации о концентрационных профилях ОНЗ по глубине образца, большой интерес представляло распределение концентрации дырок по пластине в целом. Для этого значения концентраций, рассчитанные из ВФХ в каждой контактной точке, усреднялись. В результате, было получено распределение средней концентрации ОНЗ по всей пластине IL 4, которое изображено на рисунке 3.7.



Рисунок 3.7 – Распределение средней концентрации ОНЗ по пластине (а) и фотография образца IL 4 (б)

Сравнивая рисунок 3.7 (а) с фотографией образца, становится очевидно, что формы синих областей хорошо коррелируют с полученным распределением. При этом, синие области соответствуют высокой концентрации ОНЗ (~10¹⁸ см⁻³), а белые более низкой (~10¹⁷ см⁻³). Более подробный анализ связи наблюдаемой концентрации с генезисом секторов кристалла при росте будет проведен ниже, в подразделе 3.3.

Помимо влияния многосекторной структуры на электрофизические параметры алмаза, было исследовано влияние температуры на параметры образца IL 9. В данном случае измерения проводились на ДШ, расположенном в синей области.

Первыми были получены вольт-амперные характеристики при разных температурах: 100, 200, 300 и 400 К. Измерительный диапазон был выбран от -10 до 3 В с шагом по напряжению 0,2 В. Измеренные ВАХ представлены на рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 – ВАХ диода Шоттки образца IL 9, расположенного на синей области при 100, 200, 300 и 400 К

По ВАХ видно, что при температурах, значительно ниже комнатной, ток находится за пределами чувствительности RLC-метра ($5 \cdot 10^{-10}$ A) почти во всем диапазоне поданного смещения. Однако, при повышении температуры до 300 и, далее, до 400 К наблюдается значительный рост плотности тока прямой и обратной ветвей. Уже при 6 В обратного напряжения наблюдается плотность тока, составляющая около 50 мA/см², а в прямом включении при напряжении 3 В ее значения составили 10 и 90 мA/см² при 300 и 400 К соответственно.

Измерения вольт-фарадных характеристик производились при тех же температурах. Шаг по напряжению составлял 0,1 В, а диапазон был выбран от -1 до 0 В. Частота измерительного сигнала составляла 200 кГц, а амплитуда 30 мВ. Полученные зависимо имели квазилинейный вид, как это видно из рисунка 3.9, на котором изображена ВФХ в координатах Мотта-Шоттки при температуре 300 К.



Рисунок 3.9 – ВФХ диода Шоттки образца IL 9 в координатах Мотта-Шоттки, расположенного на синей области при 300 К

Для получения значений контактной разности потенциалов экспериментальные зависимости были экстраполированы до пересечения с осью абсцисс как это показано на рисунке 3.10.





По полученным зависимостям видно, что емкость увеличивается с ростом температуры образца. При этом средние значения измеренной емкости, полученные на 100, 200, 300, 400 К составляют 1,5, 7,0, 12,3 и 12,6 пФ соответственно. Также, важно отметить, что уменьшается контактная разность потенциалов от 105 (100 К) до 40 В (400 К). В данном случае, слагаемое $\frac{kT}{q}$ из выражения (8) очень мало̀ при всех рассматриваемых температурах, поэтому его можно не учитывать при экстраполяции.

Продифференцировав ВФХ по напряжению, были получены концентрационные профили ОНЗ при всех рассматриваемых температурах. Рассчитанные распределения были построены (рисунок 3.11) как на общем графике для проведения сравнительного анализа, так и в более крупном масштабе для оценки формы профилей в отдельности.



Рисунок 3.11 – Концентрационные профили ОНЗ диода Шоттки образца IL 9, расположенного на синей области, при температурах 100, 200, 300 и 400 К

По общему графику видно, что увеличение температуры приводит к сильному росту концентрации ОНЗ более чем на порядок: при 100 К она составляет около $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, а при 400 К достигает значений $9 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Такой сильный рост концентрации дырок свидетельствует о том, что ввиду большой энергии активации бора, при данных температурах алмаз находится глубоко на участке ионизации примеси, если рассматривать график зависимости концентрации свободных носителей заряда от температуры. В соответствии с формой изображенных профилей, можно, также, как и в случае IL 4, говорить об однородности распределения примеси по объему образца.

3.2.2 Результаты измерений температурной и частотной спектроскопии проводимости

Заключительной частью проведенных экспериментов является температурная и частотная спектроскопия проводимости на сформированных диодах Шоттки. Получаемые в данной работе спектры сравнивались типичными спектрами алмаза, легированного бором, измеренными в работе [38], рисунок 3.12.



Рисунок 3.12 – Температурные спектры проводимости ДШ, сформированного на слаболегированной алмазной пластине

Как видно из рисунка 3.12, спектры имеют пики, амплитуды которых (1,3 пФ) практически не зависят от частоты тестового сигнала, и с повышением частоты смещаются в высокотемпературную область. При этом, пики являются симметричными и не различаются по ширине относительно друг друга. Таким образом, можно говорить о действии одного механизма электропроводности во всем исследуемом диапазоне температур и частот. Теперь, когда имеется представление о характере спектральной характеристики проводимости можно перейти непосредственно к описанию параметров и результатов эксперимента.

Измерительный процесс производился в широком температурном (28– 350 К) и частотном диапазонах (1 кГц – 2 МГц). Запись спектров производилась с шагом по температуре 3 К, при этом, на каждом шаге проводимость измерялась на всех заданных частотах поочередно (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 кГц, 1 и 2 МГц). Полученные спектры проводимости представлены на рисунке 3.13.



Рисунок 3.13 – Температурные спектры проводимости ДШ образца IL 9, расположенного на синей области

Первоначально, важно отметить, что форма температурного спектра, весьма необычна: наличие двух серий пиков и переходного участка в середине явно свидетельствует 0 действии разных механизмов электропроводности. При этом, очевидно, что в переходной области их вклады соизмеримы друг с другом, в то время, как в высокотемпературной и низкотемпературной частях спектров доминирует каждый по отдельности. На низких температурах зафиксированы низкочастотные пики ($\leq 100 \text{ к}\Gamma\mu$), а в высокотемпературной области высокочастотные (>100 кГц). Амплитуда всех пиков практически не зависит от частоты и составляет 5–6 п Φ , а диапазон переходного участка составляет примерно 125–250 К.

Используя температурные координаты всех зарегистрированных пиков, были построены графики Аррениуса в полулогарифмическом масштабе. Совокупности экспериментальных точек были линейно аппроксимированы для вычисления угла наклона прямой, соответствующего энергии активации примеси бора, как это показано на рисунке 3.14.



Рисунок 3.14 – График Аррениуса для диода Шоттки, расположенного на синей области

На рисунке 3.14 видно, что угол наклона прямой, построенной по высокотемпературным проводимости, значительно больше. пикам Вычисленная по его величине энергия активации примеси бора составила $E_{a(thermo)} = 221 \pm 7$ мэВ, что более, чем на порядок превышает значение, полученное для низкотемпературных пиков - $E_{a(hopping)}$ = 18±1 мэВ. Объяснением факту этому служит наличие разных механизмов электропроводности.

3.3 Анализ экспериментальных результатов

Экспериментальное исследование диодов Шоттки, согласно ходу работы, всегда начиналось с вольт-амперных характеристик. Поэтому, первоначально, необходимо проанализировать их поведение для обоих

образцов. В целом, ВАХ идеального выпрямляющего контакта принято описывать теорией Шокли [39] по формуле:

$$I = I_S \left(exp\left(\frac{qU}{nkT}\right) - 1 \right), \tag{11}$$

где I_S – обратный ток насыщения диода;

n – коэффициент неидеальности.

Как можно увидеть на рисунке 3.3, ток не выходит в насыщение, что делает использование данной теории по отношению к алмазу некорректным. Такая ситуация, типична для широкозонных полупроводников. В целом, Предположительно, обратный ток ДШ, в данном случае, можно объяснить генерацией Шокли-Рида-Холла (ШРХ), возникающей в результате наличия определенного количества глубоких ловушек в области объемного заряда. Данная трактовка хода обратной ветви ВАХ не укладывается в теорию Шокли, так как в ней не учитываются генерационная и рекомбинационная компоненты тока. Объяснение с точки зрения генерации ШРХ логично, потому что в процессе роста монокристалла алмаза присутствуют различные металлы катализаторы (Fe, Ni, Co), которые неизбежно будут встраиваться в структуру и образовывать глубокие центры в запрещенной зоне. Кроме наличия нежелательных примесей катализаторов, в алмазе присутствуют и множество других дефектов: бор в междоузлии, А-, В-, С-центры, дефекты, связанные с наличием водорода и другие [40]. Таким образом, ток обратной ветви растет с увеличением обратного смещения и будет тем больше, чем выше концентрация дефектов, в том числе, легирующей примеси.

В соответствии с вольт-фарадными характеристиками диодов областей разного цвета, изображенными на рисунке 3.4, разница в регистрируемых значениях емкости обусловлена, в первую очередь, разным уровнем легирования. При этом при большей концентрации акцепторов в

полупроводнике область обеднения сужается, тем самым сдвигая свою границу *x*_d ближе к переходу металл-полупроводник.

В целом, рассчитанные концентрационные профили ОНЗ напрямую соответствуют концентрации примеси бора ввиду того, что их форма и заявленный по ростовой технологии профиль легирования является однородным. Поэтому, можно утверждать, что примеси тем больше, чем темнее оттенок голубого цвета. Это также подтверждается распределением концентрации ОНЗ по пластине (рисунок 3.6), которое достаточно хорошо повторяет форму синего сектора. Сравнивая средние значения рассчитанных концентраций обоих образцов, видно, что образец IL 9 ($\bar{p}_{blue} \approx (7-9) \cdot 10^{18}$ см⁻³) легирован сильнее, чем IL 4 ($\bar{p}_{blue} \approx (1-3) \cdot 10^{18}$ см⁻³), что, в свою очередь объясняется разницей в условиях роста монокристаллов, из которых они были вырезаны.

Иной вопрос поднимается в отношении причин возникновения многосекторной структуры. Многосекторная структура возникает вследствие одновременного роста кристалла в разных направлениях, В чем и заключается принципиальное отличие роста в методе НРНТ от обычного планарно-эпитаксиального наращивания полуповодниковых эпитаксиальных В пленок. монокристалл НРНТ-алмаза процессе роста растет преимущественно в трех кристаллографических направлениях: [100], [110], [111]. При этом, кристаллическая структура в каждом из направлений отличается друг от друга межплоскостным расстоянием, поверхностной плотностью упаковки атомов, и, следовательно количеством ненасыщенных химических связей. Чтобы дать оценку соотношению концентраций бора в направлениях роста монокристалла, разных можно проанализировать процесс легирования с точки зрения скоростей роста граней либо с точки зрения вероятности встраивания бора в кристаллическую решетку. Так как первый метод уже был использован в [23], в данной работе будет рассмотрен вероятностный подход.

Его суть заключается в том, что вероятность встраивания бора в том или ином кристаллографическом направлении напрямую зависит от поверхностной плотности ненасыщенных связей, которая тем больше, чем выше поверхностная плотность упаковки атомов. Для ее расчета необходимо рассмотреть сечение кристаллической решетки по направлениям [111] и [100] (рисунок 3.15).



Рисунок 3.15 – Сечение решетки алмаза с гидрированной реконструированной поверхностью [41] по направлениям [111] и [100]

Межплоскостное расстояние в направлении [100] (d_{100}) составляет 0,8942 Å. В направлении [111] можно выделить два межплоскостных расстояния: первое соответствует длине С-С связи и равно 1,5488 Å, а второе составляет 0,51 Å [42]. Для направления [100] рассчитать поверхностную плотность упаковки атомов довольно просто – $2/a^2$. В случае [111] задача усложняется чередованием межплоскостных расстояний. Две ближайшие плоскости расположены настолько близко ($a\sqrt{2}/12$), что их принято считать за одну «утолщенную» плоскость. Расстояние между такими плоскостями составляет $a\sqrt{3}/4$, следовательно плотность упаковки атомов на единицу площади составляет $8/(a^2\sqrt{3})$. В результате, видно, что значения в направления [111] и [100] будут относиться как 2,3:1. Как и предполагалось, направление [111] содержит большее количество примеси, что прекрасно коррелирует с полученными экспериментальными данными.

По результатам исследования вольт-амперных характеристик, показанных на рисунке 3.8, можно утверждать, что увеличение плотности тока в обратном включении диода является результатом термостимуляции

процессов генерации ШРХ с ростом температуры. В то же время, изменение прямой ветви обусловлено не только снижением потенциального барьера на переходе металл-полупроводник, но и увеличением концентрации ОНЗ с ростом температуры в виду термоактивации примесных центров бора, что и наблюдается на рассчитанных профилях на рисунке 3.11. Такой значительный рост концентрации обусловлен большой глубиной залегания энергетического уровня бора в алмазе, и, как следствие, неполной его ионизацией.

Данные, полученные при измерении вольт-фарадных характеристик при разных температурах образца, показали весьма необычные результаты. Значения контактной разности потенциалов (100 К – 105 В, 200К – 80 В, 300 К - 43 В, 400 К - 40 В), обусловленные малым наклоном ВФХ, в действительности, противоречат классической теории вольт-фарадного профилирования, но, при этом не являются артефактом. Причиной этого является большое сопротивление (R_s) нейтральной области полупроводника (0,3 мм), интерпретируемое измерительным прибором как включенное последовательно с барьерной емкостью. С повышением температуры степень ионизации примеси растет И, соответственно, снижается Rs. что сопровождается снижением наблюдаемого напряжения отсечки. Этот факт подчеркивает наличие ряда проблем в емкостных измерениях широкозонного необходимость полупроводникового алмаза И тщательного анализа экспериментальных результатов.

Результаты температурной и частотной спектроскопии проводимости показали, что на полученных спектрах (рисунок 3.12) зафиксированы участки, физика электропроводности которых отличается друг от друга. Наблюдаемый сдвиг высокочастотных пиков в более высокотемпературную часть спектра (250–350 К) является явным признаком термоэлектронной эмиссии. На переходном участке видно, что появляется дополнительный вклад в проводимость. Данный вклад может быть обусловлен высокотемпературной прыжковой проводимостью. Ее наличие является

вполне логичным в виду очень высокой степени легирования синей области $((7-9)\cdot10^{18}\text{см}^{-3})$. При достаточно высоком содержании примеси в полупроводнике потенциалы кулоновских ям, создаваемых примесными атомами, начинают перекрываться. В результате, дискретный уровень бора уширяется в зону, внутри которой осуществляются процессы переноса заряда. Кроме того, наблюдается снижение энергии активации бора (по сравнению с 380 мэВ) в соответствии с известной зависимостью из работы [43]. Подтверждением данной гипотезы являются рассчитанные энергии активации ($E_{a(thermo)} = 221 \pm 7$ мэВ, $E_{a(hopping)} = = 18 \pm 1$ мэВ).

3.4 Выводы по главе

В данной главе были приведены экспериментальные результаты, полученные методами вольт-фарадных характеристик и спектроскопии проводимости: вольт-амперные, вольт-фарадные характертиристики, температурные и частотные спектры проводимости. Из полученных ВФХ были рассчитаны концентрационные профили ОНЗ по глубине образцов, а также было составлено распределение средней концентрации дырок по пластине IL 4. По данным температурной и частотной спектроскопии проводимости были построены графики Аррениуса и рассчитывалась энергия активации примеси бора. Был проведен детальный анализ хода ВАХ, ВФХ, концентрационных профилей, спектров проводимости и рассчитанных значений энергии активации бора.

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В данной работе главным источником неблагоприятного воздействия на работоспособность человека является наличие шума, создаваемого криостатирующим оборудованием. В данном разделе будет рассмотрено устройство криостата для выявления процессов, непосредственно влияющих на уровень создаваемого шума. А также, будет произведена оценка его влияния на работоспособность оператора с последующим определением мероприятий, направленных на снижение его негативного воздействия.

4.1 Схема и принцип работы криокомпрессора замкнутого цикла

Принцип функционирования, используемого в установке гелиевого криостата базируется на замкнутом цикле Гиффорда-Мак-Магона, который изображен на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Формальная схема гелиевого криостата (а) и Р-V диаграмма цикла Гиффорда-Мак-Магона

В начале цикла, с помощью криокомпрессора и, подведенных к нему ресиверов низкого (1) и высокого (2) давления, сжатый гелий поступает в цилиндр через клапан V_1 , при этом вытеснитель (3) находится в нижнем положении, а клапан V_2 закрыт, что соответствует участку 1 на *P*-*V* диаграмме. Затем клапан V_1 закрывается, а вытеснитель поднимается, заставляя гелий проходить через регенеративный теплообменник (4), где газ

сначала охлаждается, а затем поступает в нижнюю часть цилиндра – участок 2 на диаграмме P-V. После чего, при открытии клапана V₂ давление газа падает, попутно, дополнительно охлаждаясь – 3 участок на P-V диаграмме. Затем, клапан V_2 закрывается, а в это время вытеснитель опускается, перегоняя расширившийся охлажденный газ через регенератор. После этого происходит теплообмен гелия с регенератором, тем самым охлаждая его до температуры, меньшей, чем в начале цикла. Далее весь цикл повторяется - участок 4 на P-V диаграмме.

Для осуществления движения газа в криостате задействован пневматический привод, который и является источником возникновения характерного стука при каждом движении поршня. Данный стук также способствует появлению вибраций, но за счет демпфирующей системы зондовой станции, они никак не сказываются на рабочем процессе. Поэтому, основным негативным фактором, влияющим на человека, является шум, создаваемый пневматическим приводом криосистемы.

4.2 Воздействие шума на организм человека

Шум совокупность апериодических различной звуков интенсивности и частоты. Для человека, находящегося за рабочим местом, он представляет собой набор неблагоприятно воспринимаемых звуков, будь то стук, скрежет и т.п. Длительное воздействие шума на человека может привести к такому профессиональному заболеванию, как нейросенсорная двухсторонняя тугоухость. С точки зрения физики, шум представляет собой волнообразное движение упругой среды (газовой, жидкой или твердой), характеризуется амплитудой колебания, следовательно, OH частотой, скоростью распространения и длиной волны.

Воздействие шума на организм человека вызывает негативные изменения, прежде всего, в органах слуха, нервной и сердечно-сосудистой системах. Степень выраженности этих изменений зависит от параметров шума, стажа работы, длительности действия шума в течение рабочего дня,

индивидуальной чувствительности и предрасположенности организма. Последствия от воздействия шума могут быть самыми разнообразными от кратковременного ухудшения слуха (до 3 минут) до полной потери слуха и различных заболеваний, в том числе тугоухости. Было определено, что утомляющее и повреждающее слух воздействие шума пропорционально его частоте. Наиболее выраженные и ранние изменения наблюдаются на частоте, начиная с 4 кГц. При этом импульсный шум (при одинаковой эквивалентной мощности) действует более неблагоприятно, чем непрерывный. Пагубность его воздействия существенно зависит от превышения уровня импульса над уровнем шумового фона на рабочем месте.

Звуковые колебания также могут восприниматься не только органами слуха, но и непосредственно через вибрации костей черепа. Уровень шума, передаваемого этим путем, на 20–30 дБ меньше уровня, воспринимаемого органами слуха. Его влияние в значительной мере увеличивается при высоких уровнях шума, что значительно усиливает негативные эффекты и, при достижении уровня в 145 дБ может произойти разрыв барабанной перепонки.

Таким образом, воздействие шума может привести к сочетанию профессиональной тугоухости или невриту слухового нерва, с сопутствующими расстройствами центральной нервной, вегетативной, сердечно-сосудистой и других систем.

4.3 Контроль и методы борьбы с шумом на рабочем месте

Для осуществления контроля уровня шума на рабочих местах, в жилых помещениях и тд. его значения нормируются согласно CH 2.2.4/2.1.8.562-96. Нормирование может быть произведено двумя способами: 1) нормирование постоянных шумов в восьми октавных полосах частот со среднегеометрическими частотами 63, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000 и 8000 Гц; 2) нормирование общего уровня шума, измеренного по шкале A, которая имитирует кривую чувствительности уха человека, при этом уровень звука

измеряется в дБА. В первом случае, шум на рабочих местах не должен превышать допустимых уровней, соответствующих рекомендациям СН 2.2.4/2.1.8.562-96, а во втором, нормирование позволяет производить лишь ориентировочную оценку шума, в виду отсутствия информации о его спектральных параметрах.

Для борьбы с шумом в рабочих помещениях проводятся следующие мероприятия:

• устранение причины шума, т. е. замена шумящего оборудования, механизмов на более современное нешумящее оборудование;

• звукоизоляция источника шума от окружающей среды при помощи экранов, шумопоглотителей, перегородок и тд;

 использование удаленного или дистанционного управления при эксплуатации шумящего оборудования;

• использование автоматизированных средств для управления и контроля технологическими производственными процессами;

• использование индивидуальных средств защиты слухового аппарата (беруши, наушники);

• проведение периодических медицинских осмотров с прохождением аудиометрии;

• соблюдение режима труда и отдыха;

• проведение профилактических мероприятий, направленных на восстановление здоровья.

Основными мероприятиями по борьбе с шумом являются рационализация технологических процессов с использованием современного оборудования, звукоизоляция источников шума, звукопоглощение, улучшенные архитектурно-планировочные решения, средства индивидуальной защиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

B ланной квалификационной работе выпускной методами спектроскопии адмиттанса были исследованы образцы алмазных пластин, с нанесенными на них массивами диодов Шоттки. Образцы пластин были вырезаны из монокристаллов, выращенных по технологии температурного градиента (НРНТ) и легированных бором непосредственно в процессе роста. Реализация измерительного процесса осуществлялась с помощью автоматизированного комплекса спектроскопии адмиттанса.

В качестве результата проведенных измерений были получены вольтамперные, вольт-фарадные характеристики, температурные и частотные спектры проводимости. Из полученных экспериментальных зависимостей были рассчитаны профили концентрации основных носителей заряда по глубине образцов и значения энергии активации примеси бора.

Исследования ВАХ диодов Шоттки, расположенных в разных секторах алмазных пластин показали сильную зависимость обратного тока от местоположения диода. Показано, что обратный ток не может быть объяснен теорией Шокли, более корректная трактовка может быть изложена в рамках генерации ШРХ.

Рассчитанные путем дифференцирования ВФХ профили концентрации ОНЗ продемонстрировали однородный уровень легирования, а также показали разницу в легировании синей ((7–9)·10¹⁸ см⁻³), голубой ((1–2)·10¹⁸ см⁻³) и белой областей ((3–5)·10¹⁷ см⁻³). Анализ встраивания примеси бора в решетку алмаза, приведенный с точки зрения вероятности, и карта распределения концентрации основных носителей заряда (рисунок 3.6) подтвердили разницу в уровне легирования секторов разного цвета.

Температурная зависимость вольт-амперных характеристик продемонстрировала рост как прямой, так и обратной ветви, где первое было объяснено снижением последовательного сопротивления нейтральной области алмаза за счет увеличения концентрации ОНЗ под действием

термоактивации, а второе обуславливается термостимуляцией процесса генерации ШРХ. Полученные из ВФХ концентрационные профили и значения контактной разности потенциалов (100 К – 105 В, 200К – 80 В, 300 К – 43 В, 400 К – 40 В) подтверждают данные предположения.

Исследование спектров проводимости в широком диапазоне температур (28–350 К) и частот тестового сигнала (1 кГц – 2 МГц) показало наличие участков разных механизмов электропроводности, обусловленных термоэлектронной эмиссией ($E_{a(thermo)} = 221\pm7$ мэВ) и прыжковым механизмом по примесной зоне ($E_{a(hopping)} = 18\pm1$ мэВ). Зарегистрирован диапазон температур (125–250 К), где их вклады соизмеримы. Также, было зафиксирована снижение энергии активации бора ($E_{a(thermo)} = 221\pm7$ мэВ).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела: в 2 т. М.: Мир, 1979. 785 с.

2. Васильев Л.А., Белых З.П. Алмазы, их свойства и применение. М.: Недра, 1983. 101 с.

3. Fiori A. New generations of boron-doped diamond structures by deltadoping technique for power electronics: CVD growth and characterization: doctoral diss / Universitéd e Grenoble, Saint-Martin-d'Hères, 2012.

4. Properties of natural and synthetic diamond / ed. J.E. Field London, Academic Press, 1992. 710 p.

5. Кардона М. Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2002. 533 с.

6. Шалимова К.В. Физика полупроводников: учебное пособие. М.: Энергия, 1976. 412 с.

7. Saslow W., Bergstresser T. K., Cohen M. L. Band structure and optical properties of diamond // Physical Review Letters.1966, T. 16, № 9. P. 354.

8. New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties // PhysicalPropertiesofSemiconductors.URL:http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html(датаобращения10.05.2020)

9. Johnson E.O. Physical Limitations on Frequency and Power Parameters of Transistors // RCA Review. 1965, Vol.26. P. 163-177.

10. Keyes R. W. Figure of Merit for Semiconductors for High Speed Switches // Proc. IEEE. 1972, Vol.60. P. 225-232.

11. Baliga B.J. Power Semiconductor Device Figure of Merit for High-Frequency Applications // IEEE Electron Device Lett. 1989, Vol.10, №10. P. 455-462.

12. Пат. US 6858080B2. Tunable CVD diamond structures / R.C. Linares, P.J. Doering Опубл. 22.02.2005.

13. Angus J.C., Will H.C., Stanko W.S. Growth of diamond seed crystals by vapor deposition // J. Appl. Phys. 1968, № 39. P. 2915-2922.

14. Filamentary diamond crystals / B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich et al. // J. Cryst. Growth. 1968. № 2. P. 380-384.

15. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах // Успехи химии.1939,
Т. 8, № 10. С. 1519-1534.

16. Пат. US 3064558A. Press stand / В.V. Platen Опубл. 20.11.1962.

17. Пат. US 2947608A. Diamond synthesis / Н.Н. Tracy Опубл. 02.08.1960.

18. Sumiya H., Satoh S. High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal // Diamond and Related Materials. 1996, Vol. 5. P. 1359–1365.

19. Optical engineering of diamond / ed. R.P. Mildren, J.R. Rabeau Germany, Wiley-VCH Verlag & Co. Weinheim. 2013. 146 p.

20. Novel microwave plasma-assisted CVD reactor for diamond delta doping / A. L. Vikharev, A.M. Gorbachev, M.A. Lobaev et al. // physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. 2016, T. 10, № 4. P. 324-327.

21. Ohmagari S. 2.1 Growth and characterization of heavily B-doped p1 diamond for vertical power devices // Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. 2018. P. 99-117.

22. Synthesis of thick and high-quality homoepitaxial diamond with high boron doping level: Oxygen effect / S.A. Bogdanov, A.L. Vikharev, M.N. Drozdov et al. // Diamond and Related Materials. 2017, T. 74. P. 59-64.

23. Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds / V. Zubkov, A. Solomnikova, A. Koliadin et al. //Materials Today Communications.2020, T. 24. P. 100995.

24. High hole mobility in boron doped diamond for power device applications / P.N. Volpe, J. Pernot, P. Muret et al. // Applied Physics Letters. 2009, T. 94, № 9. P. 092102.

25. Reverse-recovery of diamond pin diodes / A. Traorè, A. Nakajima,
T. Makino et al. // IET Power Electronics. 2017, T. 11, № 4. P. 695-699.

26. Thin large area vertical Schottky barrier diamond diodes with low onresistance made by ion-beam assisted lift-off technique / V.S. Bormashov, S.A. Tereniyev, S.G. Bugaev et al. // Diamond and Related Materials. 2017, T. 75. P. 78-84.

27. Umezawa H., Shikata S., Funaki T. Diamond Schottky barrier diode for high-temperature, high-power, and fast switching applications // Japanese Journal of Applied Physics. 2014, T. 53, № 5S1. P. 05FP06.

28. Umezawa H., Kato Y., Shikata S. 1 Ω on-resistance diamond vertical-Schottky barrier diode operated at 250° C // Applied Physics Express. 2012, T. 6, No 1. P. 011302.

29. Diamond Schottky-pn diode without trade-off relationship between on-resistance and blocking voltage / T. Makino, H. Kato, N. Tokuda et al. // physica status solidi (a). 2010, T. 207, № 9. P. 2105-2109.

30. High performance of diamond p+-i-n+ junction diode fabricated using heavily doped p+ and n+ layers / K. Oyama, S.G. Ri, H. Kato et al. // Applied Physics Letters. 2009, T. 94, № 15. P. 152109.

31. Massarani B., Bourgoin J. C., Chrenko R. M. Hopping conduction in semiconducting diamond // Physical review B. 1978, T. 17, № 4. P. 1758.

32. Diamond power devices: state of the art, modelling, figures of merit and future perspective / N. Donato, N. Rouger, J. Pernot et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2019, T. 53, № 9. P. 093001.

33. Umezawa H., Matsumoto T., Shikata S. I. Diamond metal– semiconductor field-effect transistor with breakdown voltage over 1.5 kV // IEEE Electron Device Letters. 2014, T. 35, № 11. P. 1112-1114.

34. Зубков В. И., Батлер Д. Э. Диагностика полупроводникового алмаза: дельта-легирование и прыжковая проводимость // Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2015, Т. 1, № 1. С. 68-72.

35. Зубков В. И. Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса. СПб.: Элмор, 2007. 162 с.

36. Kennedy D. P., O'brien R. R. On the mathematical theory of the linearlygraded pn junction // IBM Journal of Research and Development. 1967, T. 11, № 3. P. 252-270.

37. Пат. RU 2437112. Способ определения параметров полупроводниковых структур / Зубков В.И., Кучерова О.В., Яковлев И.Н. Опубл. 20.12.2011.

38. Temperature admittance spectroscopy of boron doped chemical vapor deposition diamond / V.I. Zubkov, O.V. Kucherova, S.A. Bogdanov et al. // Journal of Applied Physics. 2015, T. 118, № 14. P. 145703.

39. Sah C. T., Noyce R. N., Shockley W. Carrier generation and recombination in pn junctions and pn junction characteristics // Proceedings of the IRE. 1957, T. 45, № 9. P. 1228-1243.

40. Electrical properties and defect analysis of neutron irradiated undoped CVD diamond films / M. Bruzzi, S. Miglio, S. Pirollo et al. // Diamond and related materials. 2001, T. 10, № 3-7. P. 601-605.

41. Stability, reconstruction, and electronic properties of diamond (100) and (111) surfaces / T. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck et al. // Physical Review B. 1993, T. 48, № 24. P. 18189.

42. The (100), (111) and (110) surfaces of diamond: an ab initio B3LYP study / M. De La Pierre, M. Bruno, C. Manfredotti et al. // Molecular Physics. 2014, T. 112, № 7. P. 1030-1039.

43. Lagrange J. P., Deneuville A., Gheeraert E. Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films // Diamond and Related Materials. 1998, T. 7, № 9. P. 1390-1393.