

УДК 621.382.3

К. ф.-м. н. К. Н. ЗЯБЛЮК¹, д. ф.-м. н. А. Ю. МИТЯГИН¹, к. ф.-м. н. Н. Х. ТАЛИПОВ¹,
д. ф.-м. н. Г. В. ЧУЧЕВА¹, М. П. ДУХНОВСКИЙ², к. ф.-м. н. Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ³

Россия, г. Фрязино, ¹Фрязинский филиал ИРЭ им. академика В. А. Котельникова РАН;

²ФГПУ НПП «Исток»; г. Москва, ³Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН

E-mail: alexandr-mityagin@yandex.ru

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ СЛОЕВ НА АЛМАЗЕ

Исследовались природные кристаллы алмаза типа IIa и CVD алмазные пленки. Представлены электрофизические параметры структур, полученных при различных режимах ионной имплантации бора в кристалл и последующего отжига. Параметры кристаллов с высокой концентрацией примесного азота указывают на то, что их можно использовать для изготовления СВЧ полевых транзисторов, работающих при комнатной температуре. Алмазные CVD-пленки, легированные бором в процессе роста, также обладают требуемой для изготовления полевых транзисторов подвижностью носителей заряда, однако, вследствие высокой энергии активации бора, требуемая проводимость канала достигается при высокой рабочей температуре.

Ключевые слова: алмаз, легирование бором, ионная имплантация, СВЧ-транзистор.

Прогресс в освоении СВЧ-диапазона при использовании алмазных материалов связан с применением бора в качестве легирующей примеси. Эта задача сложная, но ее решение необходимо для создания реальных устройств, таких как транзисторы с поверхностным дельта-каналом, легированным бором [1].

Целью данной работы являлось исследование электрофизических параметров природных кристаллов алмаза, в которые были имплантированы ионы бора при различных режимах, и тонких CVD-пленок алмаза, легированных бором в процессе роста.

Ионная имплантация

Серьезной проблемой в технологии приборных структур на алмазе остается формирование проводящих слоев, например при легировании бором в процессе роста алмаза методом CVD в ВЧ-плазме [2]. В легированном бором CVD-алмазе наблюдается низкая проводимость p -слоя вследствие достаточно высокой энергии активации бора ($E_a = 0,37$ эВ) при малых концентрациях, а с ростом концентрации атомов бора энергия активации существенно уменьшается [2, 3]. Ионная имплантация является в настоящее время основным методом создания приборных структур в кремниевой микроэлектронике. Однако для алмазной электроники этот метод требует своего дальнейшего развития в части оптимизации режимов ионной имплантации бора и активационного отжига для создания как поверхно-

стных, так и скрытых проводящих p -слоев с необходимым удельным сопротивлением. Поверхностные проводящие слои могут использоваться для создания СВЧ-транзисторов с барьером Шоттки, а скрытые слои — для МДП СВЧ-транзисторов, у которых подзатворным диэлектриком может служить непроводящий поверхностный слой алмаза, лежащий над скрытым слоем.

В экспериментах по ионной имплантации бора использовались природные кристаллы алмаза типа IIa размерами 3×3 и 4×4 мм. Концентрация азота (n_N) в алмазе, измеренная по спектрам ИК-поглощения, имела значение от $2,1 \cdot 10^{17}$ до $1,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Были проведены эксперименты двух видов.

Первый эксперимент заключался в проведении полиэнергетической имплантации ионов В⁺ с целью получения однородно легированного слоя. В четыре кристалла алмаза с близким содержанием азота $n_N = (0,5-1) \cdot 10^{18}$ см⁻³ были имплантированы ионы бора со значениями энергии E , равными 25, 36, 50, 71 и 95 кэВ. Образцы предварительно не нагревали. На каждом этапе имплантации доза D ионов В⁺ была равна $2 \cdot 10^{15}$ см⁻², а суммарная для кристалла доза составляла $1 \cdot 10^{16}$ см⁻². После имплантации образцы отжигали в вакууме при температуре 1450°С в течение 30 мин.

Образцы помещали в вакуумный термостабилизированный азотный криостат и методом Ван-дер-Пау исследовали температурную зависимость удельной проводимости σ в интервале температур 78—413 К. Результаты измерений представлены на **рис. 1** (перед проведением экс-

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 11-07-00288.

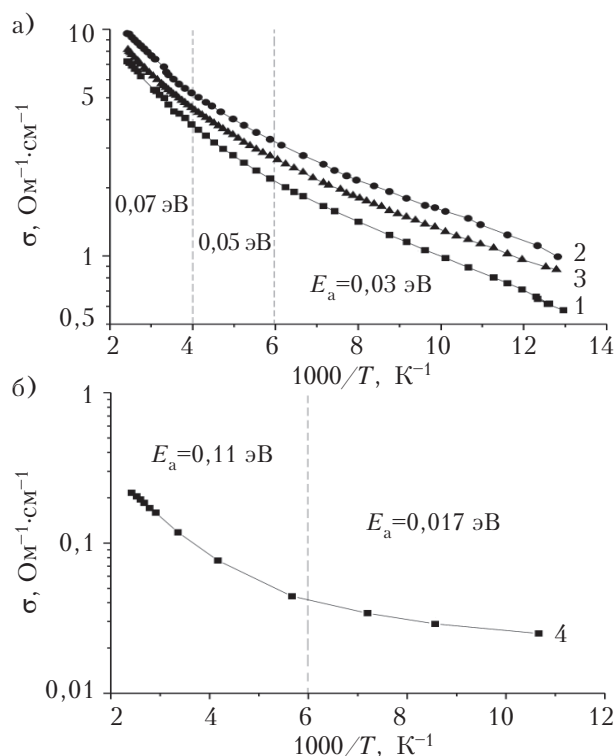


Рис. 1. Зависимости удельной проводимости алмаза, легированного бором в режиме полиэнергетической имплантации ионов B^+ , от температуры, измеренные в исходных образцах 1–3 (а) и в образце с частично стравленной поверхностью (б)

перимента легированная поверхность четвертого образца была частично стравлена).

Образцы 1–3 имеют близкие значения проводимости. На рис. 1 явно видно, что на зависимости $\sigma(T)$ наблюдаются три участка, которым соответствуют различные низкие значения энергий активации бора E_a (от 0,03 эВ при низких температурах до 0,07 эВ — при высоких). Аналогичная зависимость проводимости от температуры с низкой энергией активации (0,05–0,11 эВ) ранее наблюдалось в легированном ионами бора поликристаллическом CVD-алмазе [5]. Значительное уменьшение энергии активации бора в алмазе при его больших концентрациях — эффект хорошо известный, и существуют подробные расчеты данного эффекта [6]. Именно с помощью ионной имплантации можно получать мелкие акцепторные уровни бора в алмазе, энергия активации которых значительно меньше, чем в природных кристаллах алмаза, легированных бором ($E_a = 0,37$ эВ). Это позволяет получать легированные бором слои алмаза, высокопроводящие уже при комнатной температуре.

Увеличение энергии активации бора с ростом температуры, на наш взгляд, связано с размытием акцепторного уровня бора в легированном слое, что вызвано неоднородностью распределения атомов бора по глубине (слоистая структура). Это, в свою очередь, связано с перекрытием значений свободного пробега ионов B^+ при

разных значениях энергии. Области с более низкой концентрацией бора залегают глубже, чем с высокой, поэтому при низкой температуре вначале активируется бор на мелких уровнях, а с ростом температуры концентрация электрически активного бора и, следовательно, проводимость, растет за счет более глубоких центров. Подтверждением этому, по видимому, служит температурная зависимость проводимости образца 4 с частично стравленным легированным слоем (см. рис. 1, б). Здесь проводимость почти на два порядка ниже, чем у образцов 1–3. Это обусловлено распределением бора в «хвосте» концентрационного профиля с более низкой концентрацией, поэтому при высоких температурах энергия активации у данного образца ($E_a = 0,11$ эВ) намного выше, чем у нетравленных образцов ($E_a = 0,07$ эВ).

Второй эксперимент заключался в использовании различных доз ионов с одинаковой энергией. В семь кристаллов алмаза с большим различием концентрации азота (от $2,1 \cdot 10^{17}$ до $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) имплантировали ионы B^+ с энергией $E = 60$ кэВ дозами $5 \cdot 10^{14}$ и $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ без нагрева образцов. Постимплантационный активационный отжиг образцов с дозой имплантации $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ проводили в вакууме при температуре $T_0 = 1500 - 1510^\circ\text{C}$ в течение времени $t_0 = 1$ ч. Кристаллы с имплантированной дозой ионов $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ отжигались в среде азота при температуре 1380°C , время быстрого отжига составляло 60 с, время нагрева — 200 с. После отжига все кристаллы проходили процедуру химического травления графитизированного слоя и очистки в насыщенном растворе CrO_3 и H_2SO_4 при температуре 200°C , с последующей промывкой в растворе 30% H_2O_2 и NH_4OH в соотношении 1:1 при 90°C .

Для проведения измерений электрофизических параметров кристаллы алмаза наклеивали на сапфировую подложку, по углам образца к легированному бором слою с помощью индия присоединяли тонкие золотые провода, которые затем распаивались на холловский держатель. Холловские измерения проводили методом Ван-дер-Пау [4]. Индукция магнитного поля составляла 1 Тл, ток через образцы в зависимости от сопротивления изменялся в пределах 0,1–10 мА.

Результаты Холловских измерений электрофизических параметров образцов, легированных во втором эксперименте, представлены в табл. 1 (номера образцов соответствуют паспортным номерам на кристаллы алмаза).

Из таблицы видно, что концентрация и подвижность дырок незначительно зависят от режимов имплантации и отжига. Однако концентрация азота сильно влияет на электрофизические параметры, поскольку азот является донором в алмазе и компенсирует акцепторные уровни бора. В связи с высокой концентрацией азота в природном алмазе трудно судить об эффективности активации внедренных атомов бора и

Таблица 1

Электрофизические параметры кристаллов алмаза, легированных различными дозами ионов В⁺ с энергией 60 кэВ и отожженных при различных режимах

Образец	Концентрация азота, 10^{18} см^{-3}	Слоевая концентрация дырок p_s , 10^{13} см^{-2}	Объемная концентрация дырок p , 10^{18} см^{-3}	Подвижность дырок μ_p , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Слоевое сопротивление R_s , $\text{кОм} / \text{см}^2$
$D=3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отжиг в вакууме, $T_0=1500-1510^\circ\text{C}$, $t_0=1 \text{ ч}$					
A-043	0,21	280	280	2	1
A-256	1,28	9,2	9,2	5	14
A-236	2,72	2,6	2,6	86	3
A-206	5,13	50	50	2	5
A-234	15	0,31	0,31	520	4
$D=5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, отжиг в азоте, $T_0=1380^\circ\text{C}$, $t_0=60 \text{ с}$					
A-240	6,59	2,0	2,0	12	25
A-303	6,95	0,89	0,89	30	24

определить степень компенсации, поскольку бор может быть связан в нейтральные донорно-акцепторные комплексы. Образец A-043 имеет самую низкую концентрацию азота и наибольшую концентрацию дырок, образец A-234, напротив, имеет самую высокую концентрацию азота и самую низкую концентрацию дырок. В этом образце произошла сильная компенсация электрически активного бора азотными донорными центрами. Вследствие низкой концентрации дырок в образце A-234, существенно выросла их подвижность по сравнению с другими кристаллами ($520 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Следует отметить, что в [7] в CVD-пленках алмаза, легированных ионами бора, отожженных при тех же режимах, что и образцы A-303 и A-240, была достигнута рекордная для легированных слоев подвижность дырок $1150 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (при слоевой концентрации на порядок ниже, чем у образца A-234).

С практической точки зрения представляет особый интерес пространственное распределение в алмазе внедренных ионной имплантацией атомов бора. На рис. 2 приведены рассчитанные по программе SRIM-2012 профили распределения внедренных атомов бора при имплантации с энергией 60 и 350 кэВ дозами $3 \cdot 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Отсюда видно, что имплантация

ионов бора с высокой энергией $E=350 \text{ кэВ}$ (в [8] показано, что и с более высокой — 2 МэВ) позволяет создавать скрытые проводящие слои, а низкоэнергетическая имплантация — приповерхностные проводящие слои. В случае имплантации бора при высокой энергии, отжиг после имплантации создаст проводящий скрытый слой толщиной порядка 100 нм. Этот слой можно использовать в качестве канала МДП-транзистора, а диэлектриком в данном случае будет служить непроводящий приповерхностный слой алмаза толщиной порядка 200 нм, на котором можно сформировать металлический затвор по стандартной технологии. Реализуемость такой технологии обусловлена тем, что алмаз типа Па обладает огромным удельным сопротивлением, как правило, $10^{12}-10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, поэтому утечки через алмазный подзатворный диэлектрик будут незначительные. Области стока и истока в этом случае формируются с помощью локальной полиэнергетической имплантации бора с энергией в интервале 25—350 кэВ. Как показали наши эксперименты (рис. 1), такая технология позволяет создавать высокопроводящие слои в алмазе.

Из рис. 2 видно, что поверхностный проводящий канал можно создавать и с помощью низкоэнергетической имплантации ионов бора (60 кэВ), как это было реализовано в [9] и в наших экспериментах (см. табл. 1). Однако в таком случае необходимо либо формировать затвор на диэлектрике ($\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$, Al_2O_3), нанесенном на поверхность алмаза, либо формировать затвор Шоттки (Au, Pt), что в настоящее время является трудноразрешаемой задачей.

Технология формирования легированных бором дельта-слоев методом CVD

Хотя нанометровые алмазные дельта-слои, легированные бором, были получены еще в 1997 году, оказалось сложно сравнить физико-химические свойства профиля дельта-слоя с профилем свободных носителей заряда. Применяемые для этого физические методы являются разру-

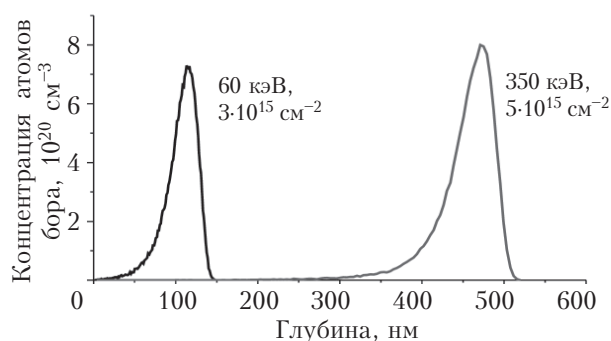


Рис. 2. Распределение атомов бора в кристалле алмаза при разных режимах имплантации

Таблица 2

Электрофизические параметры CVD-алмазных структур, выращенных при различных режимах в ВЧ-плазме водорода, и энергия активации бора в пленках

Образец	Время выращивания / толщина слоя	Слоевая концентрация дырок p_s , 10^{11} см^{-2}	Объемная концентрация дырок p , 10^{16} см^{-3}	Подвижность дырок μ_p , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Слоевое сопротивление R_s , $\text{кОм} / \text{см}^2$	Энергия активации, эВ, в интервалах температуры	
						24–120°C	120–270°C
A-145	8 мин/80 нм	25	25	8	330	0,10	0,23
A-047	11 мин/100 нм	7,4	0,74	100	810	0,21	0,37
A-144	20 мин/200 нм	4,1	1,0	33	470	0,19	0,37
DB-2	40 мин/400 нм	3,6	0,9	82	210	0,25	0,34

шающими (например вторичная ионная масс-спектропия или резерфордское обратное рассеяние ионов), поэтому сравнить разные характеристики одного образца невозможно. С другой стороны, электрофизические измерения в основном производятся методом эффекта Холла, который дает только интегральные значения слоев проводимости и концентрации носителей заряда без их распределения по глубине легированного дельта-слоя, поскольку в настоящее время отсутствует технология однородного травления слоев толщиной менее 1 нм. Необходимо получать резкий дельта-профиль, т. к. высокая подвижность носителей заряда требует крутизны менее чем длина Дебая $L_D = (\epsilon kT / (q^2 N_A))^{1/2}$, где N_A — концентрация носителей в пике профиля. Для $N_A = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ величина L_D составляет всего 0,3 нм.

Опишем технологию изготовления легированного бором дельта-слоя, которая использовалась в процессе нанесения алмаза методом CVD. Прежде всего, была подготовлена поверхность алмазной подложки, гладкая на атомарном уровне. Исходный кристалл природного алмаза типа IIa, полированный по плоскости (100), обладал шероховатостью менее 2 нм. Далее проводился предварительный отжиг кристаллов алмаза в вакууме при 1500°C в течение 1 ч и травление графитового слоя. Следующая операция — CVD-выращивание алмазных пленок в ВЧ-плазме водорода с парами спирта и триметилборана при температуре 850°C (за счет нагрева образца в плазме). Время роста варьировалось от 8 до 40 мин. Заключительный отжиг выращенных CVD-структур алмаза проводился в вакууме при 1500°C в течение 1 ч с последующим химическим травлением графитизированного слоя. Холловские измерения электрофизических параметров CVD-пленок алмаза проводили при комнатной температуре методом Ван-дер-Пау. Температурные измерения сопротивления структур проводили двухзондовым методом в интервале $T = 295 - 723 \text{ К}$.

В табл. 2 приведены электрофизические параметры выращенных CVD алмазных структур, измеренные при комнатной температуре.

Из таблиц 1 и 2 видно, что легированные бором CVD-пленки при комнатной температуре

обладают гораздо большим сопротивлением, чем слои алмаза с имплантированными ионами B^+ , вследствие более низкой концентрации дырок при близких значениях подвижности. Очевидно, и энергия активации бора в этих CVD-структурах должна быть выше энергии активации акцепторных уровней имплантированного бора в слоях.

Из представленной на рис. 3 температурной зависимости сопротивления CVD алмазных структур видно, что активационный процесс проводимости в CVD-структурах можно разбить на три температурных интервала с различными значениями энергии активации: $\Delta T_1 = 24 - 120^\circ\text{C}$, $\Delta T_2 = 120 - 270^\circ\text{C}$ и $\Delta T_3 = 270 - 450^\circ\text{C}$. В интервале ΔT_1 активационный процесс идет с мелких уровней бора, в интервале ΔT_2 начинается активация с более глубоких уровней, и при температуре выше 400°C наступает практически насыщение проводимости. Сопротивление слоев при этом уменьшается на порядок по сравнению с комнатной температурой. В табл. 2 представлены также значения энергии активации бора для двух температурных интервалов, рассчитанные линейной аппроксимацией кривых на рис. 3. Как видно из таблицы, в образцах A-047, A-144 и DB-2, у которых концентрация электрически активного бора существенно ниже, чем в образце A-145, в интервале ΔT_2 энергия активации составляет 0,34–0,37 эВ, что характерно для кристаллов

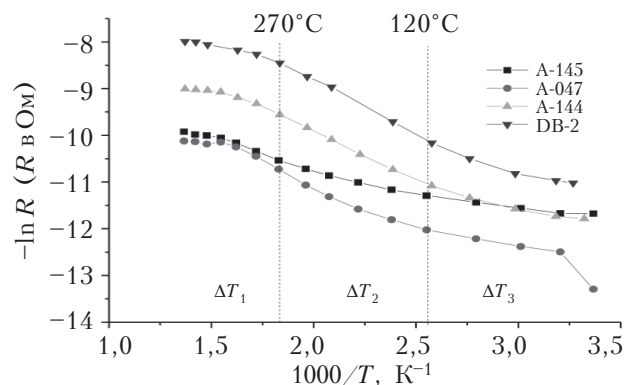


Рис. 3. Логарифмическая температурная зависимость сопротивления легированных бором CVD-пленок алмаза

природного алмаза, легированного бором. Наличие более мелких примесных уровней бора, которые активируются на начальной стадии нагрева в температурном интервале ΔT_1 , свидетельствует, на наш взгляд, о неоднородном легировании CVD-пленок по толщине в процессе роста. В них имеются слои с различной концентрацией бора. Для проверки данного предположения необходимы дальнейшие исследования, в частности проведение дифференциальных Холловских измерений.

По результатам измерений параметров легированных бором CVD алмазных пленок видно, что их можно использовать для изготовления полевых транзисторов, однако рабочая температура таких транзисторов должна быть в интервале 200–300°C, когда проводимость легированных слоев будет существенно выше (более чем на порядок), чем при комнатной температуре.

Заключение

В результате проведенных исследований процесса легирования природного алмаза методом ионной имплантации бора было установлено, что этот метод позволяет получать проводящие слои с высокой подвижностью дырок и высокой проводимостью уже при комнатной температуре, что обусловлено низкой энергией активации имплантированного бора. Это означает, что алмазные структуры с имплантированным бором можно использовать для изготовления СВЧ полевых транзисторов, работающих при комнатной температуре. Алмазные CVD-пленки, легированные бором в процессе роста, также обладают требуемой для полевых транзисторов подвижностью носителей заряда, однако, вследствие высокой энергии активации бора, требуемая проводимость достигается при высокой рабочей температуре.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Алтухов А. А., Бугаев А. С., Гуляев Ю. В. Перспективы создания СВЧ-элементов на основе полупроводниковых алмазных материалов // Успехи современной радиоэлектроники. — 2011. — № 6. — С. 3–18. [Altukhov A. A., Bugaev A. S., Gulyaev Yu. V. // Uspekhi sovremennoi radioelektroniki. 2011. N 6. P. 3]
2. Borst T. H., Weis O. Boron-doped homoepitaxial diamond layers: fabrication, Characterization, and electronic application // Phys. stat. sol. A. — 1996. — Vol. 154. — P. 423.
3. Алтухов А. А., Митягин А. Ю., Талипов Н. Х. Особенности активации бора имплантированного при больших дозах в природные кристаллы алмаза // Тез. докл. Российской конфер. "Фотоника 2011". — Россия, г. Новосибирск. — 2011. — С. 91. [Altukhov A. A., Mityagin A. Yu., Talipov N. Kh. Osobennosti aktivatsii bora implantirovannogo pri bol'shikh dozakh v prirodnye kristally almaza // Tez. dokl. Rossiiskoi konfer. "Fotonika 2011". Russia, Novosibirsk. 2011. P. 91]
4. Кучис Е. В. Методы исследования эффекта Холла. — Москва: Советское радио, 1974. [Kuchis E. V. Metody issledovaniya efekta Kholla. Moscow: Sovetskoe radio, 1974]
5. Kalish R., Uzan-Sague C., Samoiloff A. et al. Doping of polycrystalline diamond by boron ion implantation // Appl. Phys. Lett. — 1994. — Vol. 64. — P. 2532–2534.
6. Fontaine F. Calculation of the hole concentration in boron-doped diamond // Journal of Appl. Phys. — 1999. — Vol. 85. — P. 1409–1422.
7. Алтухов А. А., Вихарев А. Л., Горбачёв А. М. и др. Исследование свойств монокристаллического алмаза, выращенного из газовой фазы на подложках из природного алма-

за // Физика и техника полупроводников. — 2011. — Т. 45, вып. 3. — С. 403–407. [Altukhov A. A., Vikharev A. L., Gorbachyov A. M. i dr. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2011. Vol. 45, iss. 3. P. 403]

8. Uzan-Sague C., Kalish R., Walker R. et al. Formation of delta-doped, buried conducting layers in diamond, by high-energy, B-ion implantation // Diamond and Related Materials. — 1998. — Vol. 7. — P. 1429–1432.

9. Kenji Ueda, Makoto Kasu. High temperature operation of boron-implanted diamond field-effect transistors // Japanese Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 49. — P. 04DF16-1–04DF16-4.

*Дата поступления рукописи
в редакцию 17.07 2012 г.*

Zyablyuk K. N., Mityagin A. Yu., Talipov N. H., Chucheva G. V., Duhnovskii M. P., Khmel'nitskii R. A. **Technology for boron-doped layers formation on the diamond.**

Keywords: diamond, boron doping, ion implantation, microwave transistor.

The authors investigated natural type IIa diamond crystals and CVD diamond films. The article presents electrophysical parameters of the structures obtained in different modes of ion implantation of boron into the crystal with further annealing. Parameters of the crystals with a high nitrogen impurity density indicate that they can be used for the manufacture of microwave field-effect transistors operating at room temperature. CVD diamond films doped with boron during the growth process also have the required for MOSFET manufacture carrier mobility. However, due to the high activation energy of boron, the required channel conductivity is achieved at high operating temperatures.

Russia, Fryazino Branch of V.A. Kotelnikov IRE, FSUE "Istok", Lebedev Physical Institute of RAS.

Зяблюк К. М., Митягин О. Ю., Талипов Н. Х., Чучева Г. В., Духновський М. П., Хмельницький Р. А. **Технологія створення легованих бором шарів на алмазі.**

Ключові слова: алмаз, легування бором, іонна імплантація, СВЧ-транзистор.

Досліджувалися природні кристали алмазу типу IIa та CVD алмазні плівки. Представлено електрофізичні параметри структур, отриманих при різних режимах іонної імплантації бору в кристал і подальшого відпалу. Параметри кристалів з високою концентрацією домішкового азоту вказують на те, що їх можна використовувати для виготовлення НВЧ польових транзисторів, що працюють при кімнатній температурі. Алмазні CVD-плівки, леговані бором в процесі росту, також мають необхідну для виготовлення польових транзисторів рухливість носіїв заряду, однак, внаслідок високої енергії активації бору, необхідна провідність досягається при високій робочій температурі.

Росія, Фрязінська філія ІРЕ ім. академіка В. А. Котельникова; ФДПУ НВП «Істок»; м. Москва, Фізичний інститут ім. П. М. Лебедева РАН