

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

С. Г. Буга, В. Д. Бланк, С. А. Терентьев, М. С. Кузнецов, С. А. Носухин

*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

В. А. Кульбачинский, А. В. Кречетов, В. Г. Кытин, Г. А. Кытин*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 13 июня 2006 г.

Методом температурного градиента при высоких статических давлениях выращены монокристаллы алмаза с характерными размерами 2–7 мм, легированные бором в диапазоне концентраций 10^{19} – 10^{20} см $^{-3}$. Измерена зависимость сопротивления R синтезированных монокристаллов от температуры в диапазоне $0.5 \text{ K} < T < 297 \text{ K}$. На участке температур от комнатной до $T \approx 200 \text{ K}$ наблюдается активационная зависимость $R(T)$ с энергией активации около 50 мэВ. При температурах ниже примерно 50 К зависимость проводимости от температуры сильнолегированных кристаллов пропорциональна $T^{1/2}$, что характерно для вырожденных полупроводников с большим количеством дефектов.

PACS: 71.20.-b, 72.20.-i, 72.20.Ee

1. ВВЕДЕНИЕ

В сильно легированных бором алмазных материалах сравнительно недавно обнаружена сверхпроводимость [1–6]. Сверхпроводящие образцы представляли собой либо поликристаллические алмазы, синтезированные при давлении 10–20 ГПа и температурах 2500–2800 К [1, 3, 6], либо алмазные пленки, выращенные CVD-методом с СВЧ-излучением [2, 5]. Этот метод роста алмазных пленок позволяет получать высокие концентрации примеси бора. В пленках с ориентацией поверхности (111) они могут быть на порядок больше, чем при ориентации (001) [7]. Размер кристаллитов в объемных образцах не превышал нескольких мкм. В работе [4] выращены монокристаллические алмазные пленки, но их толщина не превышала 4 мкм. Краткий обзор методов получения поликристаллических алмазных порошков и пленок приведен в работе [8].

В настоящей работе были выращены сильнолегированные бором монокристаллы алмаза (тип Шь по общепринятой классификации) с линейными разме-

рами 2–7 мм и проведены исследования зависимости электросопротивления от температуры в диапазоне 0.5–297 К. Концентрация бора в кристаллах варьировалась в диапазоне 10^{19} – 10^{20} см $^{-3}$. Обнаружено, что при $T < 50 \text{ K}$ электрическая проводимость линейно зависит от квадратного корня из температуры в кристаллах с максимальным достигнутым при данных условиях роста содержанием бора. Такая зависимость характерна для сильнолегированных полупроводников. Более высокие концентрации бора, обеспечивающие возможную сверхпроводимость, не удавалось получить. Повышение концентрации бора в ростовой среде приводило к блокированию роста кристаллов.

2. РОСТ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы алмазов были выращены на затравке методом температурного градиента [9, 10] при давлении $P = 5.5 \text{ ГПа}$ и температуре $T = 1650 \text{ K}$ в системе Fe–Al–C–B. Алюминий вводился в ростовую среду для связывания присутствующего в ней растворенного азота путем образования устойчивых нитри-

*E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

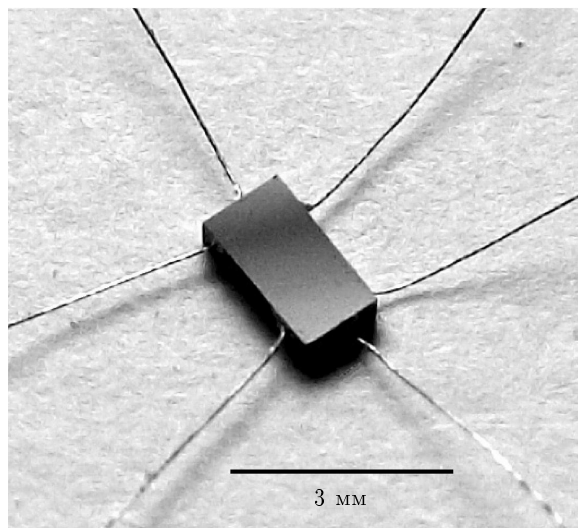


Рис. 1. Образец А4, вырезанный из монокристалла алмаза типа IIb исходной массой 3.8 карат, для измерения эффекта Холла

дов и снижения «спонтанного» легирования алмаза донорной примесью азота. Степень компенсации азотом определялась оптическими методами. Как следует из интенсивности характерных полос поглощения азота $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ в ИК-области и $250\text{--}300\text{ нм}$ в УФ-области, концентрация азота N_D не превышает 10^{17} см^{-3} .

Для измерения и исследования температурных зависимостей сопротивления и проводимости были выращены две серии (А и В) монокристаллических образцов при различной концентрации бора в ростовой среде. Образцы серии В выращивались с целью получения максимально возможной концентрации бора в выбранных условиях роста. При дальнейшем увеличении содержания бора в данной ростовой среде наблюдалось развитие поликристаллов алмазов. Концентрация атомов бора в кристалле с наибольшим электрическим сопротивлением (А4) по данным искровой масс-спектропии составляла $1.8 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ (100 ppm).

Один из выращенных алмазов серии В дополнительно отжигался при $P = 5.5\text{ ГПа}$ и температуре $T = 2220\text{ К}$. Зависимость электросопротивления от температуры $R(T)$ исследовалась до и после отжига.

Измерения зависимости $R(T)$ проводились по стандартной четырехконтактной схеме. Контакты к образцам прикреплялись проводящей серебряной пастой. Перед нанесением контактов кристаллы очищались в кипящей царской водке, а затем в дистиллированной воде. Образец А4 (рис. 1) был вырезан в

виде параллелепипеда размером $2.48 \times 1.33 \times 0.53\text{ мм}^3$ с ориентацией больших поверхностей параллельно граням $\{100\}$ для исследования электросопротивления и определения концентрации носителей заряда с помощью эффекта Холла. Остальные образцы не подвергались дополнительной механической обработке. Следует отметить, что электрические свойства нешлифованных и шлифованных монокристаллов могут различаться в связи с тем, что структура и концентрация примесных атомов в поверхностном слое выращенных кристаллов и их внутреннем объеме могут различаться. Эффект Холла измерялся в магнитном поле 0.33 Тл при токе через образец 100 мА . Концентрация дырок по эффекту Холла составила $p \approx 10^{19}\text{ см}^{-3}$ при $T = 297\text{ К}$. Эту величину можно считать концентрацией акцепторных примесных центров N_A . Это значение соответствует концентрации атомов бора и указывает на очень низкий уровень компенсации.

Температурные зависимости сопротивления измерялись в диапазоне температур от комнатной до 4.2 К , а после отжига образца В2 до температуры 0.5 К , создаваемой в криостате с откачкой паров He^3 .

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости сопротивления первых двух образцов А1 и А2 оказались похожими. Наблюдается значительный рост сопротивления с понижением температуры. Сопротивление в этих образцах при температуре 4.2 К составляло около $10^7\text{--}10^8\text{ Ом}$. Образец А3 был легирован большим количеством бора, благодаря чему его сопротивление при температуре жидкого гелия оказалось на три порядка ниже, чем в образцах А1, А2. На рис. 2 приведена температурная зависимость относительного сопротивления монокристаллов алмаза А1–А4 в диапазоне температур от 297 К до 4.2 К .

В образце А4 наблюдался наиболее сильный рост электросопротивления с понижением температуры. В образцах А1 и А2 на участке температур от комнатной до $T \approx 200\text{ К}$ температурная зависимость сопротивления может быть описана активационным законом:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

с энергией активации $E_a \approx 90\text{ мэВ}$ у образца А1 и $E_a \approx 30\text{ мэВ}$ у образца А2 (рис. 3а). Ниже 200 К энергия активации уменьшается при понижении температуры. Энергия активации акцепторного

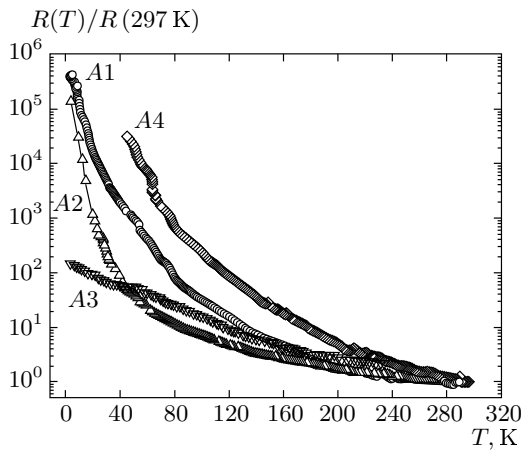


Рис. 2. Температурные зависимости изменения относительного сопротивления монокристаллов алмаза А1–А4

уровня бора в алмазе составляет $E_a = 368$ мэВ по оптическим измерениям, однако на температурных зависимостях сопротивления наблюдаются и меньшие значения E_a [11, 12]. Малое значение E_a в случае большой концентрации бора связано с образованием примесной зоны проводимости и смещением уровня Ферми [11].

Активационная зависимость сопротивления от температуры в образцах А3 и А4 не наблюдается во всем исследованном диапазоне температур. В интервале температур от комнатной до $T \approx 70$ К (рис. 3б) зависимость сопротивления от температуры наиболее точно описывается законом Мотта

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{A}{T^{1/4}}\right). \quad (2)$$

По величине параметра A и концентрации примесных центров можно оценить плотность состояний на уровне Ферми N_f для случая слабой компенсации и длину локализации носителей заряда l с помощью следующей формулы [13]:

$$N_f = \frac{2\varepsilon}{e^2} N_A^{2/3} K, \quad (3)$$

где $\varepsilon = 5.7$ диэлектрическая проницаемость среды (см., например, [12]), e — заряд электрона, N_A — концентрация акцепторных примесных центров, K — степень компенсации: отношение концентрации донорных примесей (N_D), каковыми являются атомы азота, к N_A . Величина K для исследованных кри-

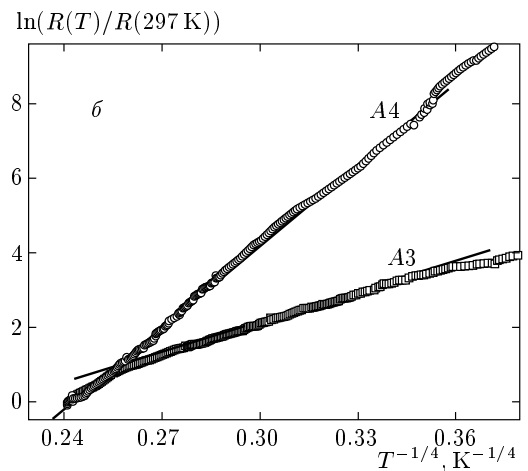
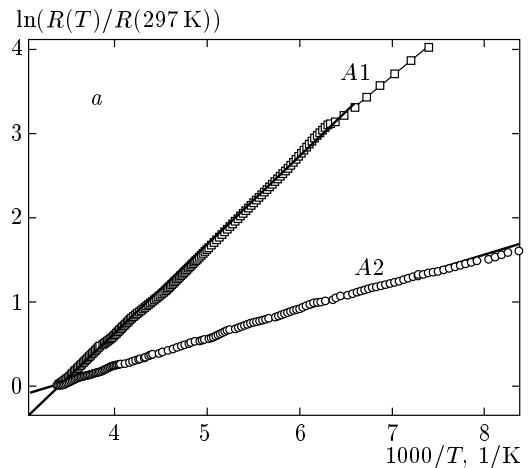


Рис. 3. Активационные проводимости образцов А1 и А2 (а) и прыжковые проводимости образцов А3 и А4 (б)

сталлов равна примерно 10^{-4} – 10^{-3} . Длина локализации может быть оценена по формуле

$$l = \left(\frac{2.06}{A}\right)^{4/3} \left(\frac{1}{k_B N_f}\right)^{1/3}. \quad (4)$$

С помощью указанных выше выражений, были получены следующие значения: $N_f \approx 3.7 \cdot (10^{16} - 10^{17}) \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ и $l \approx 10^{-7} - 10^{-6}$ см. Для образцов А3, А4 параметр A равен соответственно примерно $28 \text{ К}^{1/4}$ и $73 \text{ К}^{1/4}$.

Как было указано выше, монокристаллические образцы второй серии (В1–В3) были выращены аналогично образцам первой серии А, но с максимально возможным при выбранных условиях роста количеством бора. Температурные зависимости сопротивления оказались идентичны у всех образцов этой серии (рис. 4). Они сильно отличаются от таких же зависимостей для образцов А1–А4. В частности, рост

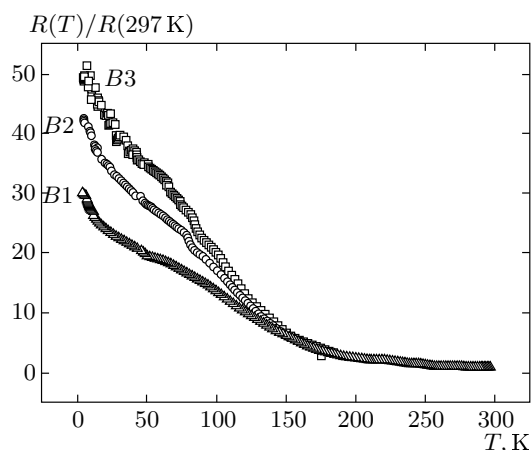


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления образцов серии В

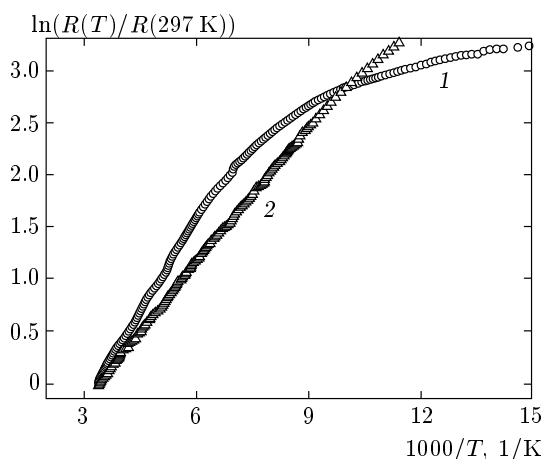


Рис. 5. Зависимости относительного изменения сопротивления (в логарифмическом масштабе) образца В2 от обратной температуры: до отжига (1) и после отжига (2)

сопротивления с понижением температуры оказалась незначительным по сравнению с первой серией образцов. Во всех трех образцах группы В наблюдалась активационная зависимость проводимости от температуры в области $T > 200$ К.

На рис. 5 на примере образца В2 показана зависимость сопротивления образца до и после отжига на участке температур примерно от 110 К до 297 К. В исходном образце энергия активации до $T = 200$ К была $E_a \approx 50$ мэВ, а после отжига энергия активации уменьшилась до значения $E_a \approx 38$ мэВ. Однако после отжига активационный участок продлился до $T \approx 110$ К.

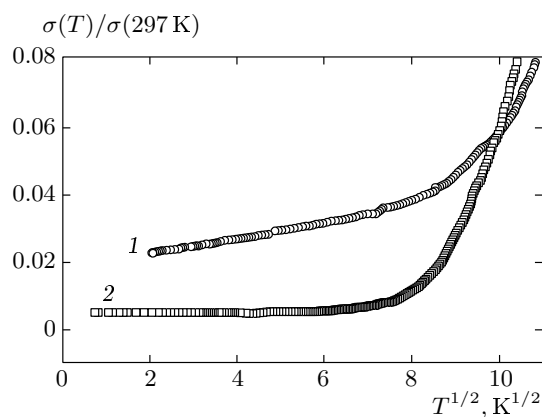


Рис. 6. Проводимости образца В2 при низких температурах до отжига (1) и после (2)

Характерной особенностью монокристаллов с максимальным уровнем легирования является степенная зависимость проводимости при температурах ниже примерно 50 К с показателем степени $1/2$:

$$\sigma(T) = \sigma(0) + bT^{1/2}. \tag{5}$$

Второй член выражения (5) может быть связан с квантовыми поправками к проводимости, связанными с электрон-электронным взаимодействием [14]. На рис. 6 приведена зависимость изменения относительной проводимости от температуры для образца В2 до и после отжига. При отжиге концентрация дефектов структуры значительно понижается и рассеяние электронов уменьшается. Это приводит к более слабой зависимости сопротивления от температуры. Зависимость проводимости от температуры типа (5) характерна для сильнодефектных вырожденных полупроводников с сильным рассеянием электронов. Для сильнолегированных алмазов критическая концентрация составляет около $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [1–4]. После отжига образца зависимость проводимости от температуры в диапазоне 0.5–50 К существенно ослабляется. Коэффициент b в выражении (5) уменьшается более чем в 20 раз. Отсутствие температурной зависимости проводимости, характерной для металла, в исследованных образцах при низких температурах связано с тем, что при росте монокристаллических образцов с содержанием бора выше некоторой критической величины, необходимой для получения сверхпроводящего состояния алмаза, происходит блокирование роста монокристалла. Таким образом, при данных условиях роста оказывается невозможным получить монокристаллы алмаза макроразмеров с концентраци-

ей бора выше, чем, например, в сильнолегированных поликристаллических образцах, синтезированных CVD-методом.

Зависимость типа (5) может также отражать наличие случайного потенциала в системе, а отжиг может влиять на случайный потенциал, уменьшая, например, его амплитуду и, как следствие, подавлять температурную поправку.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проведения низкотемпературных электрических измерений выращены монокристаллы алмаза с концентрацией бора в диапазоне примерно от 10^{19} до 10^{20} см⁻³. В области температур выше 110–200 К наблюдается активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 30–90 мэВ. В двух образцах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка на участке температур 70–297 К. В монокристаллах с концентрацией бора около 10^{20} при $T = 0.5$ –50 К температурная зависимость проводимости характерна для дефектных вырожденных полупроводников.

Повышение концентрации атомов бора в выращиваемых монокристаллах до величины, обеспечивающей переход в сверхпроводящее состояние, может быть достигнуто повышением давления и температуры роста, однако в этом случае следует ожидать заметного увеличения концентрации дефектов, кластеризации атомов бора и, как следствие, уменьшения размеров выращиваемых монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-17368-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer et al., *Nature* **428**, 542 (2004).
2. Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2851 (2004).
3. V. A. Sidorov, E. A. Ekimov, E. D. Bauer et al., *Diamond & Related Mater.* **14**, 335 (2005).
4. E. Bustarret, J. Kacmarcik, C. Marcenat et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237005 (2004).
5. H. Umezawa, T. Takenouchi, Y. Takano et al., E-print archives, cond-mat/0503303.
6. N. Dubrovinskaia, G. Eska, G. A. Sheshin, and H. Braun, *J. Appl. Phys.* **99**, 033903 (2006).
7. K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando et al., *Diamond & Related Mater.* **7**, 1719 (1998).
8. В. Д. Бланк, Г. А. Дубицкий, В. А. Кульбачинский и др., *РХЖ XLVIII*, 90 (2004).
9. R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **75**, 1833 (1971).
10. H. M. Strong and R. M. Chrenko, *J. Chem. Phys.* **75**, 1838 (1971).
11. R. F. Mamin and T. Inushima, *Phys. Rev. B* **63**, 033201 (2001).
12. K. Thonke, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, S20 (2003).
13. B. Massarani, J. C. Bourgoin, and R. M. Chrenko, *Phys. Rev. B* **17**, 1758 (1977).
14. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1990).