

Температурное тушение катодолюминесценции примесно-дефектных центров в алмазе в диапазоне температур 300–800 К

А.Г. Бураченко^{1,2,}, Д.А. Переседова¹, А.А. Крылов^{1,2}, В.С. Рупенко^{1,2}, Е.И. Лунатов^{1,2}, К.П. Артёмов¹*

¹*Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

**bag@loi.hcei.tsc.ru*

Аннотация. Исследованы спектры катодолюминесценции синтетических алмазных образцов, содержащих различный примесно-дефектный состав, в диапазоне температур от 300 до 800 К. Получены данные о температурном тушении экситонной катодолюминесценции и катодолюминесценции NV центров. Обнаружено, что скорость температурного тушения NV⁰ центров относительно NV⁻ центров выше в диапазоне температур 300–800 К.

Ключевые слова: алмаз, катодолюминесценция, экситон, NV центр.

1. Введение

Алмаз является широкозонным полупроводником, имеющий уникальные физические свойства по сравнению с другими распространенными полупроводниками (Ge, Si, GaAs, InP, и др.), которые являются основными полупроводниковыми материалами электронной промышленности [1], используемые, например, при производстве транзисторов, диодов, микросхем, а также при производстве приборов оптоэлектроники (светодиоды, лазеры, лавинные фотодиоды и прочее). Среди основных физических свойств алмаза, отличающихся от свойств вышеперечисленных полупроводниковых материалов, можно выделить: высокую теплопроводность, радиационную стойкость и электрическую прочность, а также прозрачность в широком диапазоне длин волн (от жесткого ультрафиолетового (225 нм) вплоть до радиоволнового диапазона). Благодаря этим свойствам, алмаз может использоваться в качестве основного материала для высокотемпературной электроники и фотоники. Кроме того, за счет высокой радиационной стойкости и большой ширины запрещенной зоны (~ 5.5 эВ) алмаз является перспективным материалом для создания детекторов излучений или заряженных частиц, которые чувствительны в УФ и видимой области спектра, способных работать в экстремальных условиях [2, 3]. В [3] алмаз используется в качестве материала радиатора черенковских детекторов [4] для регистрации потоков заряженных частиц в термоядерных установках типа токамак, где в процессе работы достигаются высокие температуры при высоком уровне радиационного фона.

Более того, свойства алмаза, как и других полупроводниковых материалов значительно зависят от наличия и концентрации различных примесей и дефектов, содержащихся в кристаллической решетке данных материалов. Различный примесно-дефектный состав может существенно влиять на излучательные свойства одного и того же материала, и по-разному проявляться в спектрах люминесценции. Благодаря современным технологиям синтеза алмаза стало возможным контролировать содержание и концентрацию примесей в алмазных образцах, которые в дальнейшем могут быть использованы, например, при производстве детекторов заряженных частиц. Однако, с ростом температуры материала (алмаза или других материалов) происходит тушение катодолюминесценции (КЛ), в результате чего сигнал с детектора будет изменяться. Поэтому информация о температурном тушении люминесценции алмазных образцов с различным примесно-дефектным составом является важной. Данная информация будет полезна при производстве детекторов заряженных частиц на основе алмаза, работающих в условиях высоких температур. Целью настоящей работы являлось спектральное исследование катодолюминесценции алмазных образцов с различным примесно-дефектным составом в диапазоне температур 300–800 К.

2. Материалы и методы

Для спектральных исследований катодолюминесценции алмаза при температурах 300–800 К были выбраны образцы с различным примесно-дефектным составом. Образец №1 содержал малое количество примесей азота (меньше 10 ppm) и был бесцветным. В образце №2 содержалось большое количество примеси замещающего азота (150–200 ppm), и относительно низкая концентрация NV центров (меньше 10 ppm), за счет чего образец имел насыщенный фиолетовый цвет. Образцы имели форму плоскопараллельных пластин со следующими геометрическими размерами: $5 \times 5 \times 0.25$ мм³ (образец №1) и $3.34 \times 3.8 \times 0.53$ мм³ (образец №2). Оба образца были получены методом температурного градиента в условиях высокого давления и высокой температуры.

Для проведения исследований свечения алмазных образцов при температурах в диапазоне 300–800 К была разработана камера с индукционным нагревательным элементом и системой водяного охлаждения. Блок-схема экспериментальной установки представлена на Рис.1. Все исследования проводились при непрерывной откачке камеры форвакуумным насосом.

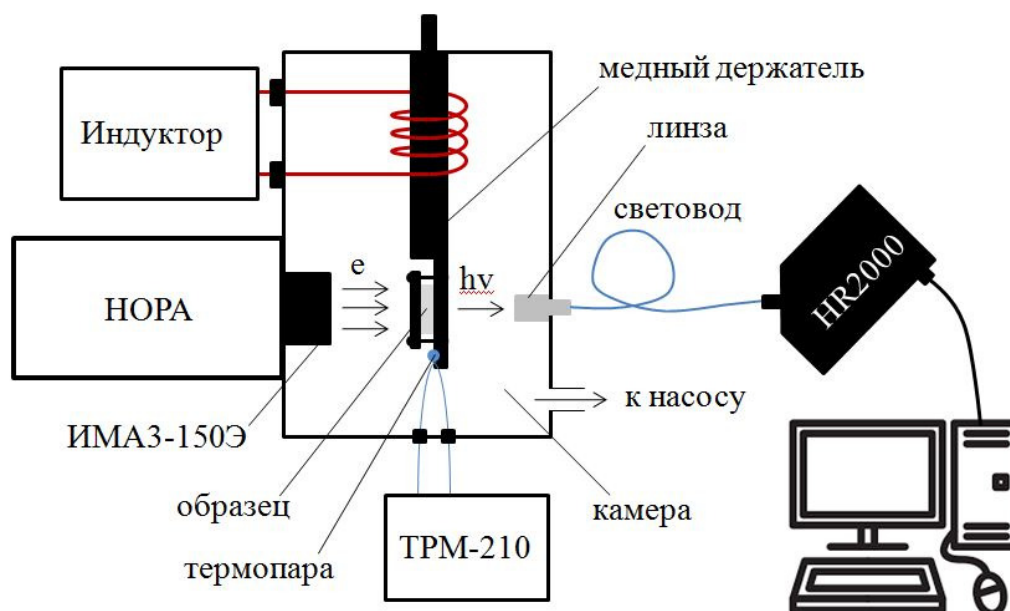


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки по регистрации спектров катодолюминесценции алмазных образцов в диапазоне температур 300–800 К.

Возбуждение КЛ исследуемых образцов осуществлялось с помощью пучка электронов, генерируемого ускорителем НОРА с отпаянной электронной трубкой ИМА3-150Э [5]. Ускоритель работал в импульсно-периодическом режиме с частотой 2 Гц. Энергия электронов в пучке составляла десятки-сотни кэВ (не более 300 кэВ). Исследуемые образцы устанавливались на медном держателе, между двух медных пластин, имеющие отверстия диаметром 3 мм. Расстояние от фольги электронной трубки ИМА3-150Э до образца составляло 14 мм. Медный держатель был соединен с нагревательным элементом индуктора, что позволяло нагревать образцы до температур вплоть до 800 К. Контроль температур осуществлялся с помощью измерителя-регулятора ТРМ-210 к которому была присоединена термопара ТХА (тип К). Рабочий диапазон температур термопары составлял 80–800 К. Термопара закреплялась на медном держателе в непосредственной близости к исследуемому образцу (Рис.1). Излучение от образца попадало в коллимирующую линзу, которая посредством световода была соединена со спектрометром Ocean Optics HR2000,

чувствительного в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Линза со световодом были прозрачны в спектральном диапазоне чувствительности спектрометра.

3. Результаты

В спектрах катодолюминесценции малопримесного образца №1 (Рис.2а), наблюдается экситонный пик, максимум которого с ростом температуры изменяется от 233 до 235 нм. При комнатной температуре наблюдается максимум доминирующего экситонного пика [6] на 233 нм. Смещение максимума экситонного пика с ростом температуры обусловлено тем, что основное экситонное состояние испытывает тонкое расщепление за счет анизотропии массы, обменного и спин-орбитального взаимодействий, что проявляется в виде 4 «ярких» расщепленных состояний с различной энергией связи (71.9, 79.3, 82.2 и 85.3 мэВ) [7]. В спектрах люминесценции наблюдается общий контур излучательной рекомбинации всех заселенных состояний тонкого расщепления свободных экситонов. С ростом температуры происходит заселение высокоэнергетических состояний, характеризующихся большей энергией связи. Поэтому происходит перераспределение вклада состояний тонкого расщепления в общий контур излучательной рекомбинации. Кроме того, с ростом температуры происходит тепловое уширение пиков рекомбинации свободных экситонов. На длине волны 241 нм наблюдается максимум двухфононной компоненты ($TO + O^T$) излучательной рекомбинации свободных экситонов. За счёт теплового уширения его можно наблюдать при температурах ниже 500 К.

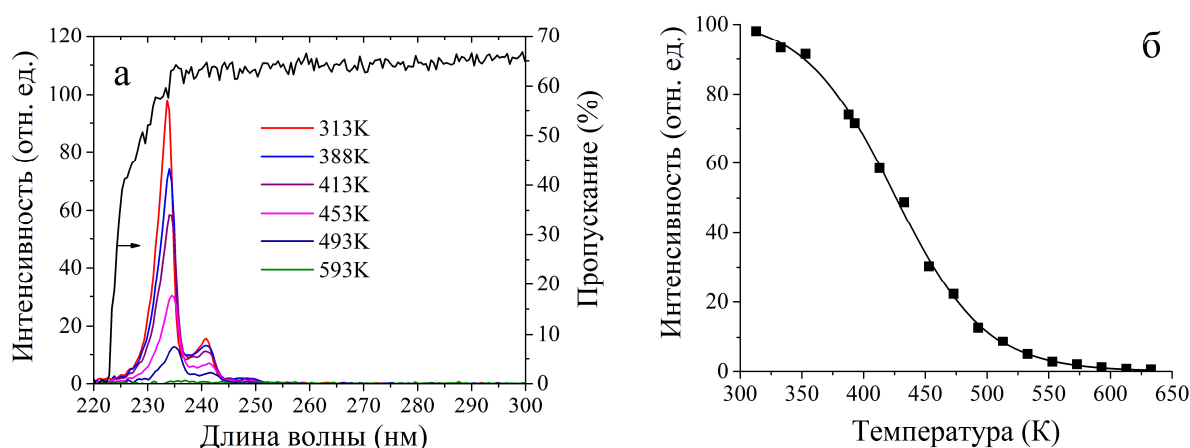


Рис.2. Спектры катодолюминесценции и пропускания (а), а также температурная зависимость интенсивности первого экситонного пика (б) для образца №1.

С ростом температуры скорость тепловой ионизации свободных экситонов возрастает, вероятность безизлучательной рекомбинации увеличивается, что приводит к температурному тушению полосы излучательной рекомбинации свободных экситонов. Полное тушение экситонной катодолюминесценции достигается при температуре порядка $T = 2E_x/3k_B \approx 660$ К. Именно этими процессами обусловлено уменьшение интенсивности излучательной рекомбинации свободных экситонов на Рис.2б в диапазоне температур 300–650 К. Данная температурная зависимость экситонного пика хорошо описывается эмпирическим законом Мотта [8]. Спектр пропускания образца №1 демонстрировал край фундаментального поглощения на 225 нм, что указывает на его принадлежность к типу 2а.

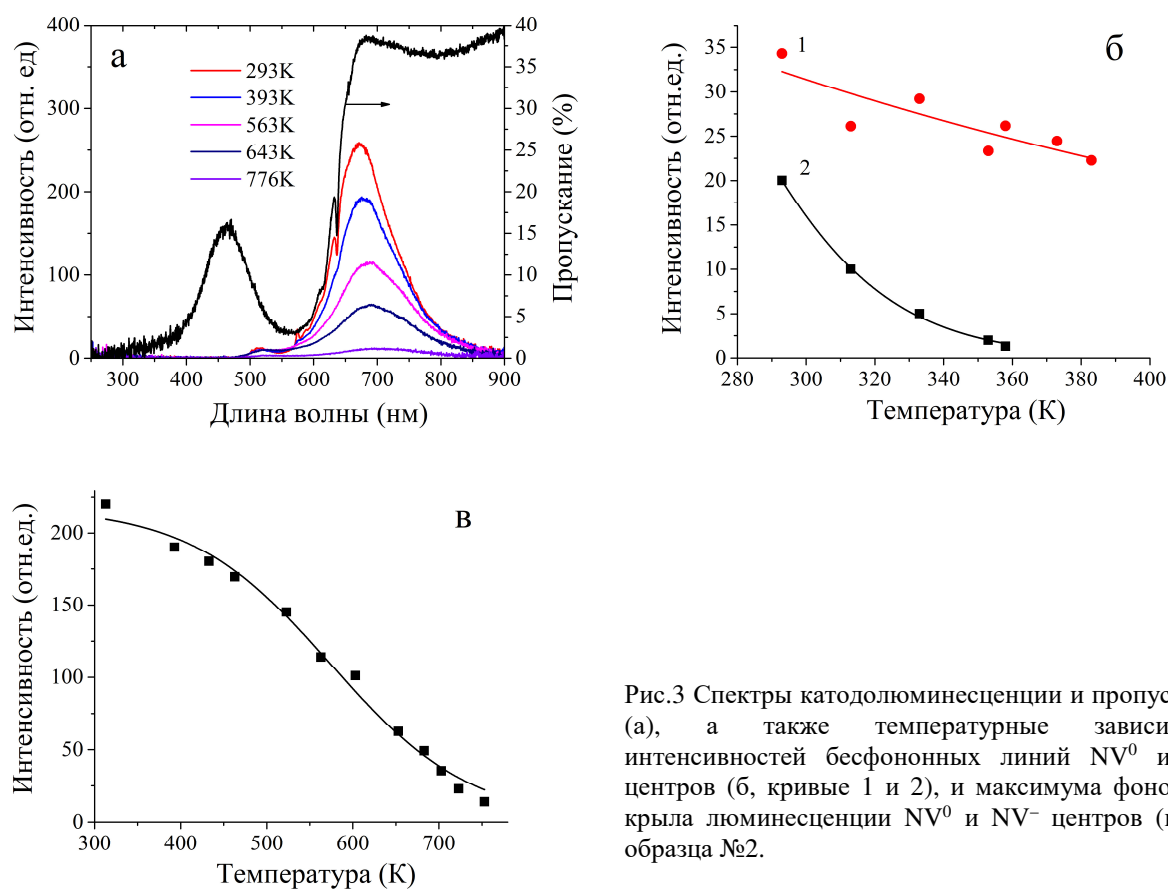


Рис.3 Спектры катодолюминесценции и пропускания (а), а также температурные зависимости интенсивностей бесфононных линий NV⁰ и NV⁻ центров (б, кривые 1 и 2), и максимума фонового крыла люминесценции NV⁰ и NV⁻ центров (в) для образца №2.

На Рис.3а представлены спектры КЛ и пропускания образца №2, содержащего большую концентрацию замещающего азота $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и NV центры преимущественно в отрицательном зарядовом состоянии с концентрацией $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [9]. В спектре пропускания образца наблюдался континуум поглощения на замещающем азоте. Спектры КЛ образца №2 имели широкую полосу в диапазоне длин волн $\sim 500\text{--}850 \text{ нм}$ с максимумом на длине волн $\sim 670 \text{ нм}$ (при комнатной температуре), который с ростом температуры смещался в длинноволновую область спектра. При комнатной температуре ($\sim 300 \text{ K}$) в спектрах катодолюминесценции наблюдаются бесфононные линии (БФЛ), принадлежащие центрам азот-вакансия [9]: на 575 нм линия, соответствующая NV⁰ центру, и на 638 нм – соответствующая NV⁻ центру. БФЛ NV⁻ центра проявляется как полоса самопоглощения на 638 нм как в спектрах КЛ, так и в спектре пропускания (Рис.3а). Самопоглощение на длине волн 638 нм объясняется следующим образом. Электронный пучок, выходящий из электронной трубки ИМАЗ-150Э генератора НОРА имеет энергию не более 300 кэВ . Электроны с такой энергией согласно справочнику [10] могут проникать в алмаз на глубину не более 300 мкм . Таким образом, возбуждение КЛ в образце №2 толщиной 530 мкм происходит не во всем объеме, а только в части образца. В возбужденной области образца происходит ионизация NV⁻ центров, и наблюдается КЛ NV⁰ центров с БФЛ на 575 нм и фононным крылом $580\text{--}750 \text{ нм}$, а невозбужденная область образца является областью поглощения излучения люминесценции NV⁰ центров на БФЛ 638 нм и в фононном крыле поглощения NV⁻ центров. Однако необходимо отметить, что в спектре КЛ данного образца также присутствует интенсивное свечение NV⁻ центров в диапазоне $640\text{--}850 \text{ нм}$, которое возбуждается интенсивной катодолюминесценцией NV⁰ центров и в меньшей степени электронами пучка.

Широкая полоса в диапазоне длин волн $\sim 500\text{--}850$ нм образована пересечением электронно-колебательных систем люминесценции NV^0 и NV^- центров. Смещение максимума КЛ, образованного фоннными крыльями NV^0 и NV^- центров, в длинноволновую область спектра по-видимому обусловлено большей скоростью температурного тушения NV^0 центров относительно NV^- центров. С ростом температуры интенсивность широкой полосы в диапазоне $\sim 500\text{--}850$ нм значительно уменьшается, но наблюдается в спектрах даже при температурах ~ 800 К (Рис.3в). Свечение БФЛ NV^0 и NV^- центров в спектрах КЛ наблюдается при температурах не выше 360 и 400 К соответственно (Рис.3б). Полученные температурные зависимости (Рис.3б, в) удовлетворительно описываются законом Мотта.

4. Заключение

Исследованы спектры катодолюминесценции синтетических алмазных образцов, имеющих различный примесно-дефектный состав, в интервале температур 300–800 К. Получены данные как о температурном тушении экситонной полосы, так и о тушении NV центров. Обнаружено, что в диапазоне температур 300–800 К скорость температурного тушения NV^0 центров относительно NV^- центров выше.

Полученные данные будут полезны для различных применений алмаза как в области высокотемпературной электроники и фотоники, так и при создании детекторов излучений или заряженных частиц, способных работать в экстремальных условиях (например, в космосе).

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00984, <https://rscf.ru/project/22-22-00984/>

5. Список литературы

- [1] Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В., *Синтетический алмаз для электроники и оптики*. (Москва: Икар, 2017).
- [2] Корляков А.В., Лучинин В.В., Четвергов М.В., *Микросистемная техника*, **2**, 4, 2000.
- [3] Sadowski M.J., *Nukleonika.*, **56**(2), 85, 2011;
url: http://www.nukleonika.pl/www/back/full/vol56_2011/v56n2p085f.pdf
- [4] Зрелов В.П., *Излучение Вавилова-Черенкова и его применение в физике высоких энергий*. (Москва: Атомиздат, 1968).
- [5] Месяц Г.А. (ред.), *Сильноточные импульсные электронные пучки в технологии*. (Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983).
- [6] Bagaev V.S., Nikolaev S.N., Krivobok V.S., Chernopitsskii M.A., Vasilchenko A.A., and Kopytov G.F., *Rus. Phys. J.*, **62**(6), 1017, 2019; doi: 10.1007/s11182-019-01809-6
- [7] Hazama Yu., Naka N., *Phys. Rev. B.*, **90**(4), 045209, 2014; doi: 10.1103/PhysRevB.90.045209
- [8] Burachenko A.G., Lipatov E.I., Genin D.E., Ripenko V.S., Savin A.D., Sorokin D.A., Shulepov M.A., Vins V.G., Yelisseyev A.P., Puchikin A.V., *J. of Luminescence*, **237**(10), 118214, 2021; doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118214
- [9] Zaitsev A.M., *Optical properties of diamond: a data handbook*. (Berlin: Springer, 2013.)
- [10] *The collision stopping powers for the studied tissues were evaluated employing the formalism* (Bethesda: ICRU, 1984).