

Спектроскопическое исследование примесно-дефектного состава алмазных образцов

А.Г. Бураченко^{1,2,*}, В.С. Рипенко^{1,2}, Д.А. Переседова¹, А.А. Крылов^{1,2}, Е.И. Липатов^{1,2},
Н.В. Рябова³

¹Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

³Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

*bag@loi.hcei.tsc.ru

Аннотация. Исследованы спектры катодолюминесценции образцов алмаза с различным примесно-дефектным составом в широком интервале температур (90–800 К). Примесно-дефектный состав алмазных образцов был исследован с помощью ИК и рамановской спектроскопии. Полученные данные о примесно-дефектном составе алмазных образцов, хорошо согласуются со спектрами катодолюминесценции этих образцов.

Ключевые слова: алмаз, NV центр, азот, экситон, катодолюминесценция, спектры ИК поглощения, спектры КР.

1. Введение

Алмаз является одним из наиболее перспективных материалов для высокотемпературной радиационно-стойкой полупроводниковой электроники (диоды и полевые транзисторы) [1], а также является многообещающим материалом для оптоэлектронных приборов, таких как светодиоды, фотоприемники, лазеры и т.д. Уникальные свойства алмаза, такие как высокая температурная и радиационная стойкость, высокая электрическая прочность, химическая инертность, а также прозрачность в широком диапазоне длин волн (от УФ области спектра вплоть до радиоволн) предполагают широкий спектр приложений в области углеродной электроники и фотоники. Алмаз перспективен как материал для использования в детекторах ионизирующих излучений и высокоэнергетичных частиц, чувствительных в широком диапазоне длин волн (от 225 нм), способных работать в условиях высокого радиационного фона и высокой температуры [2, 3]. Важно отметить, что область применения конкретного алмазного образца зависит от его примесно-дефектного состава. Так, например, чистые (беспримесные) образцы, в спектрах люминесценции которых проявляется свечение свободных экситонов на длине волны 235 нм (*TO*), могут использоваться для различных УФ излучателей. Образцы, содержащие азот-вакансионные (*NV*) комплексы перспективны в квантовых вычислениях, при этом *NV* центры в отрицательном зарядовом состоянии будут использоваться в качестве кубитов квантового компьютера [4]. Кроме того, недавно впервые был создан алмазный лазер на *NV*[−] центре [5]. Образцы, используемые для детекторов заряженных частиц, работающих на основе эффекта Вавилова-Черенкова [6], в идеальном случае вообще не должны люминесцировать в УФ области спектра, где интенсивность излучения Вавилова-Черенкова максимальна. Информация о примесно-дефектном составе алмазных образцов является важной, определяющей в дальнейшем область их применения. Целью данной работы являлось исследование спектров ИК поглощения, комбинационного рассеяния (КР), и катодолюминесценции (КЛ) алмазных образцов с различным примесно-дефектным составом.

2. Материалы и методы

Исследования проводились на 4 алмазных образцах с различным примесно-дефектным составом. Образец №1 был номинально-беспримесным, и был получен методом газохимического осаждения (ГХО). Остальные образцы содержали различную концентрацию примесей азота и азот-вакансионных комплексов, и были получены методом температурного

градиента в условиях высокого давления и высокой температуры. Характеристики исследуемых образцов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики алмазных образцов, включая метод синтеза, наличие дефектов и примесей азота и их размеры

Номер образца	Метод синтеза	Наличие примесей/дефектов	Размер образца, мм
№1	Газохимическое осаждение	Номинально-беспримесный	5×5×0.25
№2	Температурный градиент	Азот, NV центры, собственные дефекты	2.4×2.4×0.3
№3	Температурный градиент	Азот, NV центры	2.3×2.3×0.43
№4	Температурный градиент	Азот, NV центры, междоузлия	3.42×6.44×0.61

Спектры ИК поглощения и комбинационного рассеяния света (КР) регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 с Raman модулем. Спектры ИК поглощения регистрировались в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Спектры КР измерялись с разрешением 4 см⁻¹ и усреднялись по 64 измерениям. Длина волны возбуждающего лазера составляла 1064 нм. Спектры ИК поглощения и КР регистрировались при комнатной температуре.

Спектры КЛ алмазных образцов регистрировались при температурах от 90 до 800 К. Для проведения исследований в таком широком диапазоне температур была разработана камера с системой откачки, работающая как в режиме нагрева (300–800 К) благодаря индукционному нагревательному элементу с системой водяного охлаждения, так и в режиме охлаждения (90–300 К) жидким азотом. Для возбуждения КЛ алмазных образцов использовался ускоритель электронов, созданный на базе генератора НОРА с отпаянной электронной трубкой ИМА3-150Э [7]. Энергия электронов пучка составляла десятки-сотни кэВ (до 300 кэВ). Спектры КЛ и пропускания алмазных образцов регистрировались спектрометром Ocean Optics HR2000, с чувствительностью в диапазоне 190–1100 нм.

3. Результаты

3.1. Спектры КЛ и пропускания алмазных образцов

Спектры КЛ алмазных образцов были получены в широком интервале температур (90–800 К). На Рис.1 приведены спектры КЛ исследуемых алмазных образцов для трех различных значений температур, соответствующих низкой (режим охлаждения), комнатной и высокой температуре (режим нагрева).

В спектрах КЛ образца №1 (Рис.1а) наблюдается экситонная полоса с максимумом на длине волны 233 нм (при комнатной температуре), который с ростом температуры смещается к 235 нм. Данное смещение обусловлено перераспределением вклада состояний тонкого расщепления в общий контур излучательной рекомбинации. Тонкое расщепление основного экситонного состояния проявляется в виде 4 расщепленных состояний с различной энергией связи [8]. С ростом температуры интенсивность экситонного пика уменьшается, и при температурах выше 600 К в спектрах КЛ не проявляется. Кроме того, при уменьшении температуры ниже 280 К в спектрах КЛ образца №1 также наблюдается широкая полоса слабой интенсивности в диапазоне длин волн 320–400 нм, природу свечения которой ещё предстоит установить. Спектр пропускания данного образца продемонстрировал край фундаментального поглощения на 225 нм и отсутствие каких-либо особенностей, что подтверждает его номинальную беспримесность.

В спектрах КЛ образца №2 (Рис.1б) наблюдается широкая бесструктурная полоса в диапазоне 400–800 нм, которая с ростом температуры испытывает сильное тушение. Так как данный образец содержит азот и подвергался радиационно-термической обработке, то предположительно данная широкая полоса связана с N₂V⁰ центрами и является электронно-

колебательной системой $H3$ [9, 10] с нетипичным температурным поведением фонового крыла. Спектр пропускания образца №2 продемонстрировал вторичный край поглощения с ~ 370 нм и интенсивную широкую полосу на 270 нм на замещающем азоте, что указывает на примерное содержание замещающего азот $\sim 1.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, в спектре данного образца можно отметить слабую электронно-колебательную систему $H3$ в диапазоне 370–500 нм.

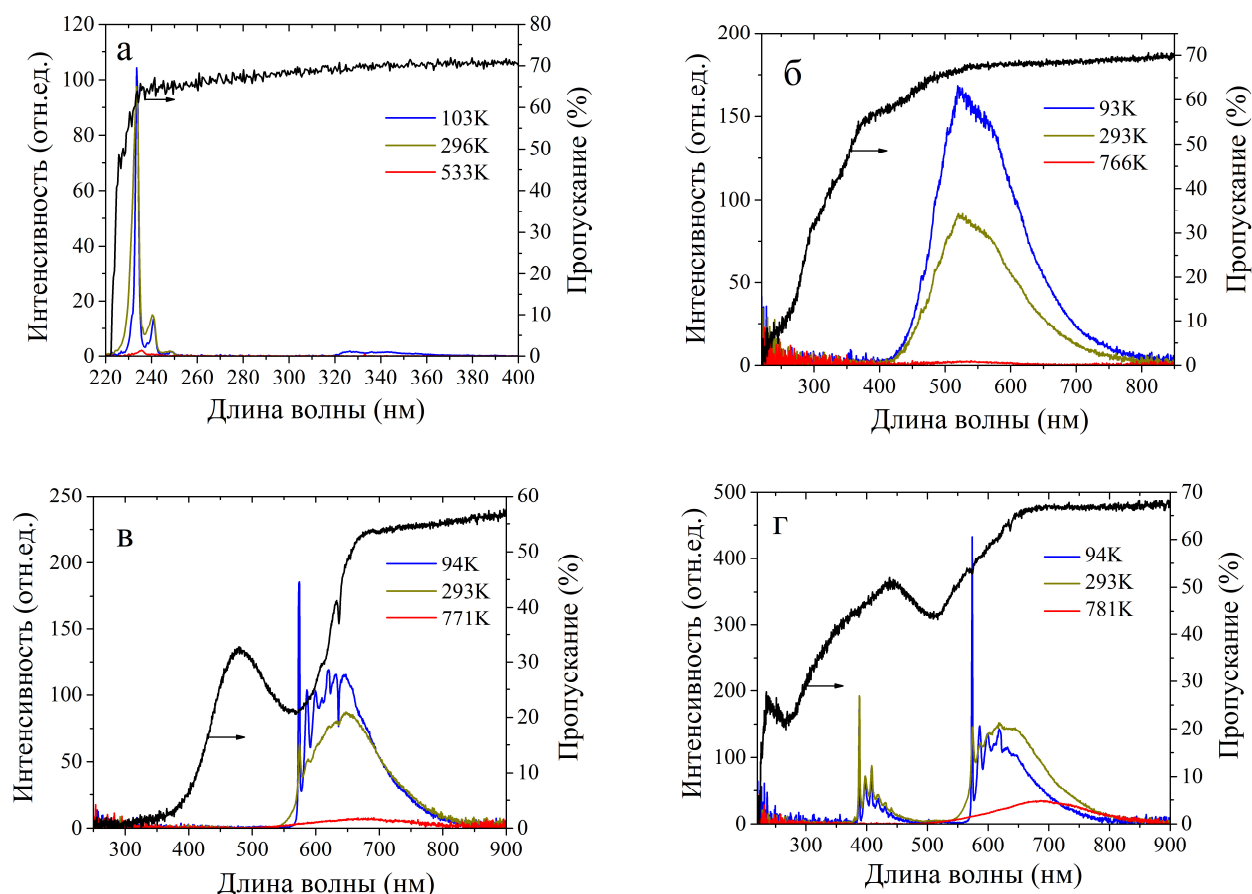


Рис.1. Спектры катодолуминесценции (при различных температурах) и пропускания (при комнатной температуре) образцов №1 (а) и №2 (б), №3 (в) и №4 (г).

В спектрах КЛ образца №3 (Рис.1в) наблюдаются бесфононные линии (БФЛ) NV^0 и NV^- центров, максимумы которых расположены на 575 и 638 нм соответственно. БФЛ NV^- центра наблюдается в спектрах КЛ в виде полосы самопоглощения, которая также проявляется в спектре пропускания на 638 нм. При охлаждении в спектре КЛ отчетливо наблюдаются фононные повторения NV^0 и NV^- центров. Широкая полоса в диапазоне ~ 500 –850 нм образована в результате пересечения электронно-колебательных систем люминесценции NV^0 и NV^- центров. Видно, что с ростом температуры происходит тушение люминесценции БФЛ NV^0 и NV^- центров и при температуре около 800 К в спектрах наблюдается лишь широкая бесструктурная полоса КЛ слабой интенсивности (Рис.1в). В спектре пропускания образца №3 помимо интенсивной электронно-колебательной системы NV^- центров наблюдался вторичный край поглощения начиная с 450 нм, что указывает на содержание замещающего азота более $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Спектры КЛ и пропускания образца №4 представлены на Рис.1г. В спектрах КЛ данного образца, как и в образце №3, наблюдается БФЛ NV^0 центра, но отсутствует БФЛ NV^- центра,

хотя в спектре пропускания она присутствует в виде слабой линии поглощения на 638 нм, что говорит о низкой концентрации NV^- в данном образце. В спектрах КЛ образца №4, помимо люминесценции NV центров, также наблюдается электронно-колебательная система с БФЛ на 389 нм и фононными повторениями в диапазоне 390–450 нм. Данная электронно-колебательная система обусловлена собственными междоузельными атомами. В спектре пропускания образца №4 наблюдается электронно-колебательная система NV^0 центров, вторичный край поглощения начиная с ~450 нм и полоса на 270 нм умеренной интенсивности замещающего азота, что указывает на его концентрацию в диапазоне $(1.7-10.0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Смещение максимума широкой полосы ~500–850 нм с ростом температуры для образцов №3 и 4 обусловлено большей скоростью температурного тушения NV^0 центров относительно NV^- центров.

3.2. Спектры ИК поглощения и КР алмазных образцов

Спектры ИК поглощения и КР исследуемых образцов показаны на Рис.2.

В спектре ИК поглощения номинально-беспримесного образца №1 (Рис.2а) наблюдается полоса с максимумом ~1075 см^{-1} . Данная полоса наблюдается в спектрах поглощения алмазов, выращенных на кремниевой подложке методом ГХО.

В спектрах ИК поглощения образца №2 (Рис.2а) наблюдается полоса с максимумом на 1282 см^{-1} , характеризующая азотный А-центр, что указывает на высокую температуру отжига при радиационно-термической обработки (>1700 °С) данного образца и согласуется с его спектрами КЛ, в которых наблюдалась электронно-колебательная система $H3$. Кроме того, в спектре ИК поглощения данного образца наблюдаются различные линии. Линия на 1135 см^{-1} , содержащаяся в широкой полосе в диапазоне 1000–1350 см^{-1} , соответствует атомам замещающего азота. Низкоинтенсивная линия на 1739 см^{-1} соответствует колебаниям $C=O$ связи карбонильных групп, либо кислороду, абсорбированному на поверхности алмаза.

В спектрах поглощения образца №3 (Рис.2а), содержащего примеси азота, NV^0 и NV^- центров, помимо собственного поглощения, наблюдается ряд различных полос и линий. Полоса в диапазоне 1000–1350 см^{-1} имеющая максимум, совпадающим с линией на 1135 см^{-1} образована одиночными атомами замещающего азота. Линия на 1450 см^{-1} соответствует $H1a$ центру, который присущ образцам, подвергнутым радиационной обработке с последующим отжигом при температуре около 500 °С. Интенсивность данной линии коррелирует с концентрацией атомов замещающего азота. По одной из моделей в [10] данный центр образован атомами азота со связанными с вакансиями. Линия на 1502 см^{-1} также характерна для алмазов, подвергнутых радиационно-термической обработке.

В спектрах ИК поглощения образца №4 (Рис.2а), содержащего NV^0 центры, была обнаружена лишь слабоинтенсивная линия на 1450 см^{-1} , характерная для образцов, которые подвергались радиационно-термической обработке. В спектрах ИК поглощения не удалось обнаружить каких-либо линий или полос, соответствующих замещающему азоту. Полагаем, что в результате радиационно-термической обработки большая часть азота, содержащегося в образце №4 связалась с вакансиями, в результате чего образовались NV^0 центры, которые отчетливо проявляются в спектрах КЛ (Рис.1г). Также в образце №4 присутствует дублет линий на 2923 см^{-1} и 2854 см^{-1} , связанный с асимметричными и симметричными модами колебаний sp^3 -гибридизированных метиленовых групп $-CH_2-$ соответственно.

В спектрах КР исследуемых образцов (Рис.2б) содержится мало информации о данных образцах. Для всех образцов в спектрах КР наблюдается интенсивный алмазный пик на

1332 cm^{-1} , а в спектрах КР образцов №3 и 4 наблюдаются также полосы, соответствующие аморфному углероду, который образуется в некоторых алмазных образцах в результате радиационно-термической обработки.

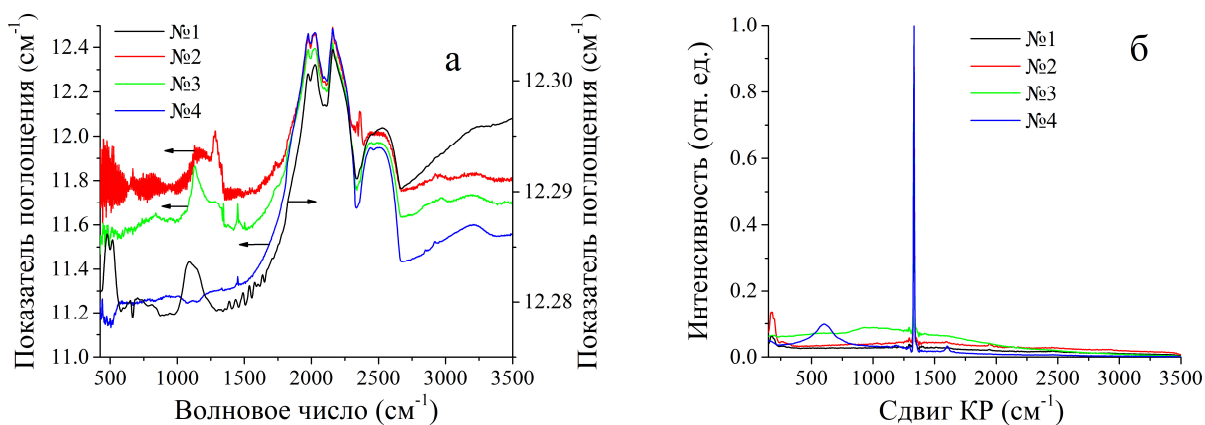


Рис.2. Спектры ИК поглощения (а) и КР (б) алмазных образцов №1–4.

4. Заключение

Получены данные о катодолюминесценции исследуемых образцов в широком интервале температур (90–800 К). Образцы имели различный примесно-дефектный состав, один из которых (образец №1) был номинально-беспримесным и в спектрах КЛ демонстрировал люминесценцию свободных экситонов, другие образцы (№2–№4) содержали как азотные примеси (N_2V^0 , NV^0 и NV^-), так и собственные дефекты, обусловленные междоузельными атомами (образец №2). Проведен подробный спектральный анализ примесно-дефектного состава алмазных образцов помощью ИК-Фурье спектрометра с *Raman* модулем. Спектры ИК поглощения исследуемых образцов показали, что наибольшая концентрация азотной примеси содержалась в образце №3, что подтверждается спектрами КЛ данного образца, в которых наблюдается люминесценция NV^- центров, что говорит о высокой концентрации азота в данном образце. Спектры КР исследуемых образцов оказались менее информативны, однако они также подтверждают данные, полученные из спектров ИК поглощения.

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] Hochedez J.-F., et al., *Diamond and Related Materials*, **10**, 673, 2001; doi: 10.1016/S0925-9635(01)00374-0
- [3] Sadowski M.J., *Nukleonika.*, **56**(2), 85, 2011;
url: http://www.nukleonika.pl/www/back/full/vol56_2011/v56n2p085f.pdf
- [4] Wrachtrup J., Jelezko F., *J. Phys. Condens. Matter*, **18** (21), 807, 2006;
doi: 10.1088/0953-8984/18/21/S08
- [5] Savvin A., Dormidonov A., Smetanina E., Mitrokhin V., Lipatov E., Genin D., Vins V., *Nature Communications*, **12**(1), 8 2021; doi: 10.1038/s41467-021-27470-7
- [6] Зрелов В.П., *Излучение Вавилова-Черенкова и его применение в физике высоких энергий*. (Москва: Атомиздат, 1968).

- [7] Месяц Г.А. (ред.), *Сильноточные импульсные электронные пучки в технологии*. (Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983).
- [8] Hazama Yu., Naka N., *Phys. Rev. B.*, **90**(4), 045209, 2014; doi: 10.1103/PhysRevB.90.045209
- [9] 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
- [10] Zaitsev A.M., *Optical properties of diamond: a data handbook*. (Berlin: Springer, 2013).