

## Электролюминесценция в алмазе

З.И. Бородулин<sup>1,\*</sup>, М.А. Шулепов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

\*zahar.borodulin12@gmail.com

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования электролюминесценции в алмазе при комнатной температуре и приложенном напряжении ~20 В. Для выяснения состава примесей были проведены эксперименты по определению примесно-дефектного состава спектроскопическими методами. Было выявлено, что центры окраски, отвечающие за люминесценцию локализованы в ребрах кристалла и вблизи углублений, нанесенных на одну из граней. Электролюминесценция наблюдается в диапазоне 400–650 нм, с максимальной интенсивностью при 500–514 нм.

**Ключевые слова:** электролюминесценция, алмаз, электроника на основе алмаза.

### 1. Введение

Создание полупроводникового источника света на основе алмаза является актуальной задачей для современной науки и техники. Такие устройства могут быть использованы в квантовых сенсорах, вычислительных и считывающих устройствах, и даже в бытовой технике, и так далее.

Первый полупроводниковый источник света был создан в 1961 году. Байярд и Питтман открыли технологию изготовления инфракрасного светодиода на основе арсенида галлия GaAs [1]. Позже были выпущены светодиоды на основе GaAsP, SiC, GaAsP, AlInGaP, AlGaAs и InGaN. На основе тех же материалов впоследствии были изобретены лазерные светоизлучающие диоды [2]. Достоинствами этих устройств является компактность, малое энергопотребление и при этом относительно высокая яркость. Недостатками полупроводниковых источников света из этих материалов являются низкая радиационная стойкость, использование токсичных веществ при производстве, узкий температурный диапазон применения, низкая теплопроводность кристаллов.

Многие из этих недостатков отсутствуют в алмазе. Он обладает широкой запрещенной зоной, высокой радиационной стойкостью, высокой теплопроводностью и подвижностью носителей заряда [3]. Поэтому создать полупроводниковый источник света на основе алмаза стремятся различные научные и инженерные группы. Например, алмазы с центрами окраски можно применить в оптическом квантовом компьютере, в устройствах связи, датчиках различного вида излучения, кроме того в силу своих свойств, алмазы хорошо подходят для работы в экстремальных условиях.

Известно, что в алмазе электролюминесценция в видимом диапазоне возникает в результате излучательной рекомбинации на дефектах структуры или при возбуждении центров окраски. Одними из первых электролюминесценцию на природном алмазе с примесью бора получили Вулф и Вудс в 1957 году при высокой температуре и напряжениях выше 200 В. В последующие годы задачей исследователей было снизить температуру и напряжение, при которых возможна электролюминесценция [4].

В 1976 году Бутозов с коллегами опубликовал результаты исследований электролюминесценции в алмазах, выращенных в условиях высокого давления и высокой температуры (ВДВТ) с примесями В, Ti, In, As, P, Zr, при напряжении более 500 В, и диапазоном люминесценции от 400 нм до 2 мкм [5]. В 2003 году Ван и соавторы получили в алмазе, выращенном методом газохимического осаждения (ГХО), электролюминесценцию на центре  $\text{Ce}^{3+}$  при 150 В [6]. В 2020 году Лобаев и соавторы показали возможность создания р-і-n-диода на NV-центрах в ГХО алмазе [7]. Для этого на алмаз требовалось подать напряжение

около 600 В, плотность тока составляла около  $10^3 \text{ А/см}^2$ . В спектре электролюминесценции р–i–n диода ими были зарегистрированы две узкие линии на 575 нм и 533 нм.

В нашей работе мы исследовали возбуждение электролюминесценции в ВДВТ алмазе, выращенном в Fe-Ni-C системе. Измерения проводились при комнатной температуре и нормальном давлении.

## 2. Описание экспериментов

В работе исследовался образец алмаза (Рис.1) производства ООО «Велман» (Новосибирск). По данным производителя, алмаз относится к типу Ib, т.е. содержит замещающий азот и никелевые примесно-дефектные комплексы.

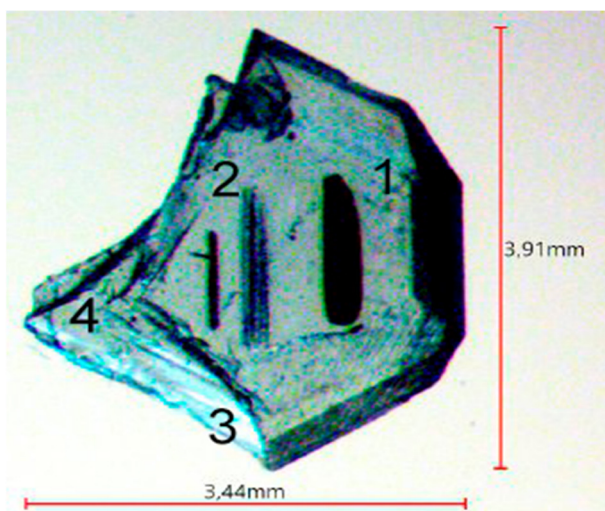


Рис.1. Фотография образца алмаза. Цифры указывают области с максимальным свечением электролюминесценции.

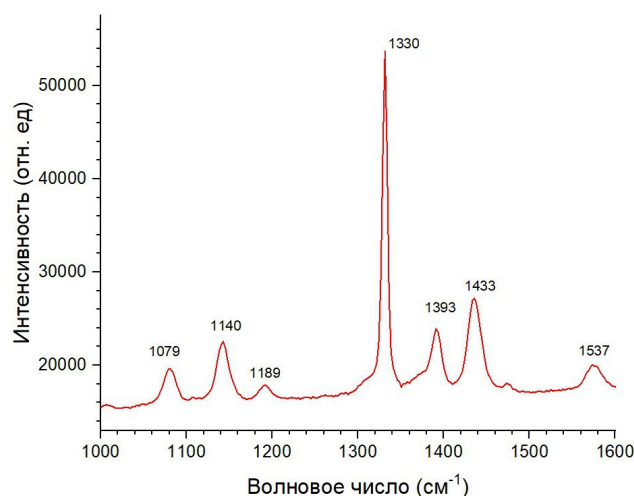


Рис.2. Спектр комбинационного рассеяния света образца.

Габариты образца составляли: длина – 3.91 мм, ширина – 3.44 мм, толщина – 0.5 мм. На образце имеются сколы, углубления. Перед проведением экспериментов образец промывался в спирте в ультразвуковой ванне *Elmasonic S10H*. Наличие примесей исследовалось с помощью ИК спектрометра с преобразованием Фурье *Nicolet 5700*, снабженного КР (комбинационного рассеяния) приставкой *NXR FT-Raman* (630 нм). Спектр комбинационного рассеяния света образца показан на Рис.2.

Согласно [8] линия  $1079 \text{ см}^{-1}$  соответствует примеси никеля, который добавляется в качестве катализатора-растворителя в шихту при синтезе алмаза. Линия  $1140 \text{ см}^{-1}$  соответствует H3 центрам окраски ( $\text{N}_2\text{V}^0$  центр), которые формируются в результате радиационно-термической обработки искусственных алмазов. Линия  $1330 \text{ см}^{-1}$  – так называемый алмазный пик. Линия  $1393 \text{ см}^{-1}$  – D-полоса графита, наличие которой в КР спектре показывает присутствие  $\text{sp}^2$ -дефектов в структуре алмаза, а ее интенсивность говорит о их количестве. Линии  $1433 \text{ см}^{-1}$  и  $1537 \text{ см}^{-1}$  возможно обусловлены с дефектами, возникшими в результате механического воздействия на алмаз.

Для проведения эксперимента по получению электролюминесценции была собрана установка, схема которой приведена на Рис.3.

Образец алмаза (1) прикрепляли к медной пластине (2), которую помещали на координатный столик микроскоп *Micromed P1-(LED)* (3). Для получения электролюминесценции была собрана электрическая схема из источника постоянного напряжения *YIHUA-305D-2II* (4), сканирующей иглы (5), подключенной к отрицательному

полюсу источника питания, образца (1), медной пластины (2), подключенной к положительному полюсу источника. Свечение электролюминесценции регистрировалось с помощью видеокамеры, установленной на микроскоп (6), а спектры регистрировались с помощью аппаратно-программного спектрометрического комплекса *Ocean Optics HR 2000* (7) со спектральным диапазоном 190–1100 нм. Измеренные спектры обрабатывались на персональном компьютере (8) – производился учёт спектральной чувствительности прибора и пропускания оптического тракта.

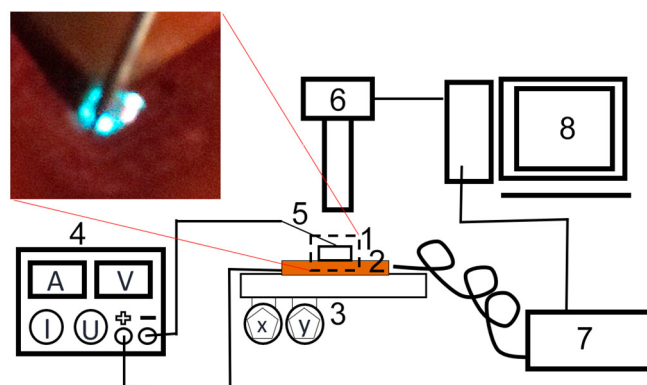


Рис.3. Схема экспериментальной установки и фотография свечения образца. 1 – образец алмаза, 2 – медная пластина, 3 – координатный столик микроскопа, 4 – источник питания, 5 – сканирующая игла, 6 – видеокамера, 7 – спектрометр, 8 – компьютер.

Свечение наблюдалось при комнатной температуре, когда на алмаз подавалось напряжение более 17 В. Интенсивность свечения образца менялась, при сканировании поверхности кристалла иглой (Рис.4). В некоторых точках алмаза электролюминесценция отсутствовала.

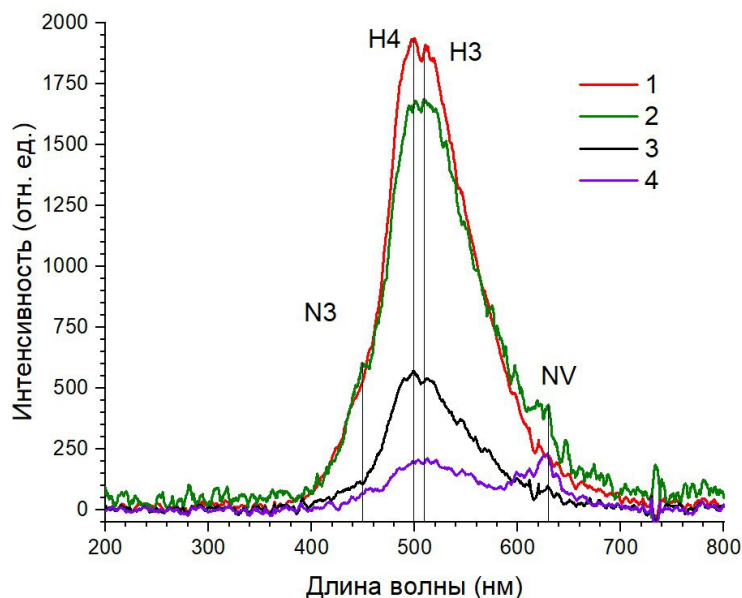


Рис.4. Спектры электролюминесценции, зарегистрированные на образце в точках: 1, 2, 3 и 4 (см. Рис.1).

Изменение интенсивности электролюминесценции и оптических спектров при сканировании образца (Рис.1) показало, что концентрация примесей в алмазе отвечающих за

свечение распределена неоднородно. В точке 1 была зафиксирована максимальная интенсивность спектра электролюминесценции. Сканирование образца иглой с подаваемым напряжением от 17 В до 35 В показало, что области свечения привязаны к областям с наибольшим количеством механических дефектов (вершины, ребра, сколы, углубления). Наибольший вклад в люминесценцию вносят свечение N3 и N4 центры. Известно, что эти центры могут легко захватывать свободные электроны из зоны проводимости потому что их возбужденные уровни располагаются близко к дну зоны проводимости [8]. Некоторый вклад в электролюминесценцию вносят N3 и NV центры.

В дальнейшем нам предстоит исследовать примесно-дефектный состав данного образца, определить его распределение по поверхности и объему, установить происхождение и природу дефектов поверхности 1 и 2 на Рис.1. Самый главный вопрос на который предстоит ответить: почему электролюминесценция данного образца наблюдается при столь низких значениях приложенного напряжения – 17 В? Ни один из более, чем 100 доступных нам образцов не проявил электролюминесценции при существенно больших приложенных напряжениях – до 30 В.

### 3. Заключение

Исследования показали возможность наблюдения электролюминесценции в алмазе при комнатной температуре при относительно низком напряжении (десятки вольт), что говорит о перспективности создания алмазных светоизлучающих устройств.

Для получения электролюминесценции алмаза в видимом диапазоне спектра перспективны NV, N3 (N<sub>2</sub>V), N4 (N<sub>2</sub>V<sub>2</sub>) и N3 (N<sub>3</sub>V) центры. Данные центры могут быть сформированы в синтетических объемных алмазных образцах, полученных методом температурного градиента в условиях высокого давления и высокой температуры без использования азотных гетер, и последующей постростовой радиационно-термической обработки.

### Благодарность

Исследование проводилось в рамках государственного задания Министерства образования и науки России, проект № FSWM-2020-0048.

### 5. Список литературы

- [1] Biard J.R., Bonin E.L., Carr W.N., and Pittman G.E., *IEEE International Solid-State Circuits Conference.*, **6**, 108; 1963; doi: 10.1109/ISSCC.1963.1157478
- [2] Алферов Ж.И., Казаринов Р.Ф., *Полупроводниковый лазер с электрической накачкой*. SU 181737 A1, 15.04.1975. url: [https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips\\_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=0000181737&TypeFile=html](https://new.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=0000181737&TypeFile=html)
- [3] Savvin, A., et al., *Nature communications*, **12**, 7118, 2021; doi: 10.1038/s41467-021-27470-7
- [4] Wolfe R. and Woods J., *Physical review*, **105**(3), 921, 1957; doi: 10.1103/PhysRev.105.921
- [5] Бутузов В.П., Лаптев В.А., Преснов В.А., Ротнер Ю.М., *Докл. АН СССР*, **226**(2), 328, 1976; url: <http://www.mathnet.ru/rus/dan39715>
- [6] Wang X., et al., *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 144, 2003; doi: 10.1088/0268-1242/18/2/314
- [7] Lobaev M.A., Radishev D.B., Bogdanov S.A., *Phys. Status Solidi RRL*, **14**(11), 2000347, 2020; doi: 10.1002/pssr.202000347
- [8] Zaitsev A.M., *Optical Properties of Diamond, Data Handbook*. (Springer Berlin: Heidelberg, 2001); doi: 10.1007/978-3-662-04548-0