

07

Электролюминесценция центров окраски германий–вакансия в алмазном $p-i-n$ -диоде

© М.А. Лобаев¹, Д.Б. Радищев¹, А.Л. Вихарев¹, А.М. Горбачев¹, С.А. Богданов¹, В.А. Исаев¹, В.А. Кукушкин¹, С.А. Краев¹, А.И. Охапкин¹, Е.А. Архипова¹, Е.В. Демидов¹, М.Н. Дроздов¹, Р.И. Хайбуллин²

¹ Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
E-mail: lobaev@appl.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 18 октября 2024 г.

В окончательной редакции 4 декабря 2024 г.

Принято к публикации 8 декабря 2024 г.

Впервые продемонстрирована электролюминесценция центров окраски германий–вакансия (GeV-центров) в алмазном $p-i-n$ -диоде. Для создания центров окраски во внутренней области диода создавался слой, имплантированный ионами германия. В спектре излучения обнаружена узкая линия на длине волны 602.9 nm, соответствующая излучению центра окраски германий–вакансия в отрицательном зарядовом состоянии. Проведено сравнение спектров электролюминесценции центров окраски германий–вакансия и кремний–вакансия.

Ключевые слова: CVD-алмаз, $p-i-n$ -диод, центры окраски, электролюминесценция.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.08.60154.20158

Источники одиночных фотонов являются важным элементом во многих квантовых технологиях [1–4]. Наиболее перспективными выглядят источники одиночных фотонов на основе дефектов в полупроводниковых материалах [5]. Центры окраски в алмазе являются одним из объектов исследования в этой области [6]. Для создания источника одиночных фотонов наиболее подходят центры окраски, содержащие элементы IV группы: кремний–вакансия (SiV), германий–вакансия (GeV), олово–вакансия (SnV) и свинец–вакансия (PbV) [7]. Эти центры имеют узкую бесфононную линию при комнатной температуре и слабую фононную полосу [7].

Электрическая накачка источника одиночных фотонов выглядит предпочтительнее оптической [8]. Оптическое излучение в таком источнике формируется в результате электролюминесценции центра окраски, помещенного в i -область $p-i-n$ -диода. В теоретической работе [8] было показано, что скорость излучения центров окраски определяется величиной плотности тока в используемых $p-i-n$ -диодах. В нашей работе [9] было проведено исследование электролюминесценции ансамбля SiV-центров в $p-i-n$ -диоде новой конструкции, в котором n -область представляла собой канавку прямоугольной формы, заполненную алмазом, легированным фосфором. В такой конструкции диода достигалась большая плотность тока, что позволило получить скорость излучения одиночных фотонов более чем 10^6 фотонов в секунду. В настоящей работе впервые исследована электролюминесценция ансамбля GeV-центров окраски и проведено сравнение с электролюминесценцией ансамбля SiV-центров. На начальном этапе исследование

излучения не одиночных центров, а ансамблей позволяет упростить задачу по выбору более яркого центра, наиболее подходящего для источника одиночных фотонов. Первые результаты исследования электролюминесценции GeV-центров были нами опубликованы в трудах конференции [10].

Схема $p-i-n$ -диода для исследования электролюминесценции GeV-центров показана на рис. 1, а. Для создания диода использовалась подложка размером $3 \times 3 \times 0.5$ mm из синтетического алмаза типа Па, синтезированная при высоких давлениях и температурах (high pressure high temperature, HPHT-синтез). Все эпитаксиальные слои структуры диода выращивались в CVD-реакторе, подробно описанном в работе [11]. Для создания p -области диода на подложке выращивался слой, сильно легированный бором с концентрацией бора $[B] = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, толщиной 300 nm.

Затем выращивался слой алмаза, легированный кремнием, толщиной около 300 nm. Легирование происходило в процессе роста из остаточного уровня кремния в реакторе. Предшествующие исследования легирования алмаза кремнием с использованием силана (SiH_4) показали, что в реакторе накапливаются соединения кремния, которые в дальнейшем обеспечивают низкий уровень легирования без подачи силана. Согласно данным вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), средняя концентрация кремния составляла $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 1, б). В этот слой на глубину 20 nm имплантировались ионы Ge^+ с энергией 40 keV и дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 (Казанский физико-технический институт) при давлении

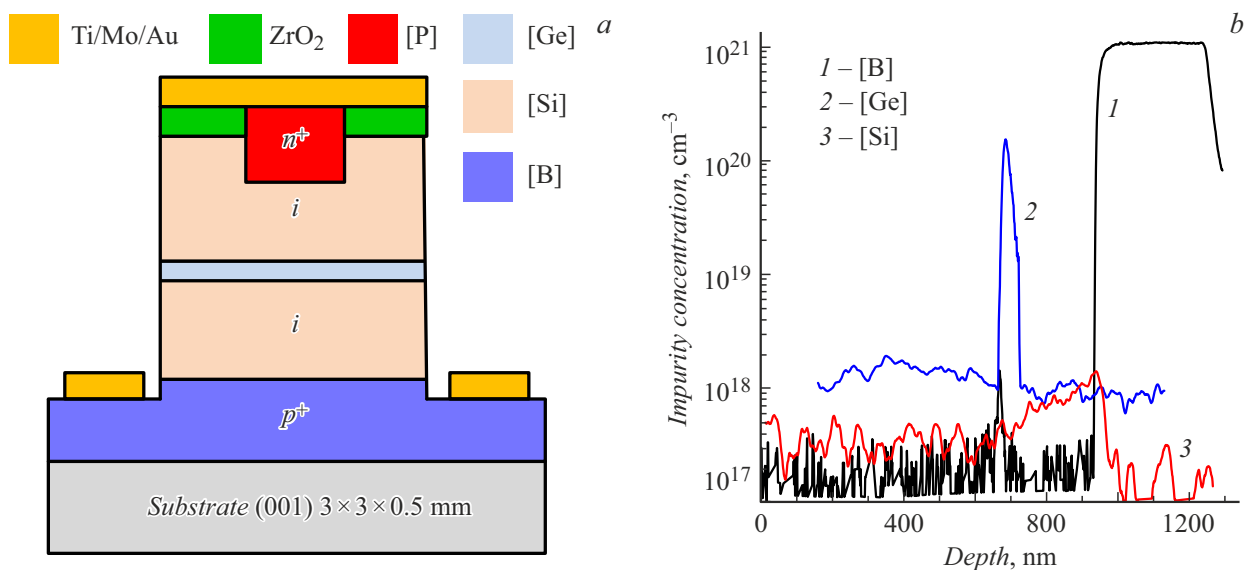


Рис. 1. *a* — схема p - i - n -диода (в квадратных скобках указаны легирующие примеси), *b* — профили концентраций примесей бора, германия и кремния в выращенной структуре, полученные методом ВИМС. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

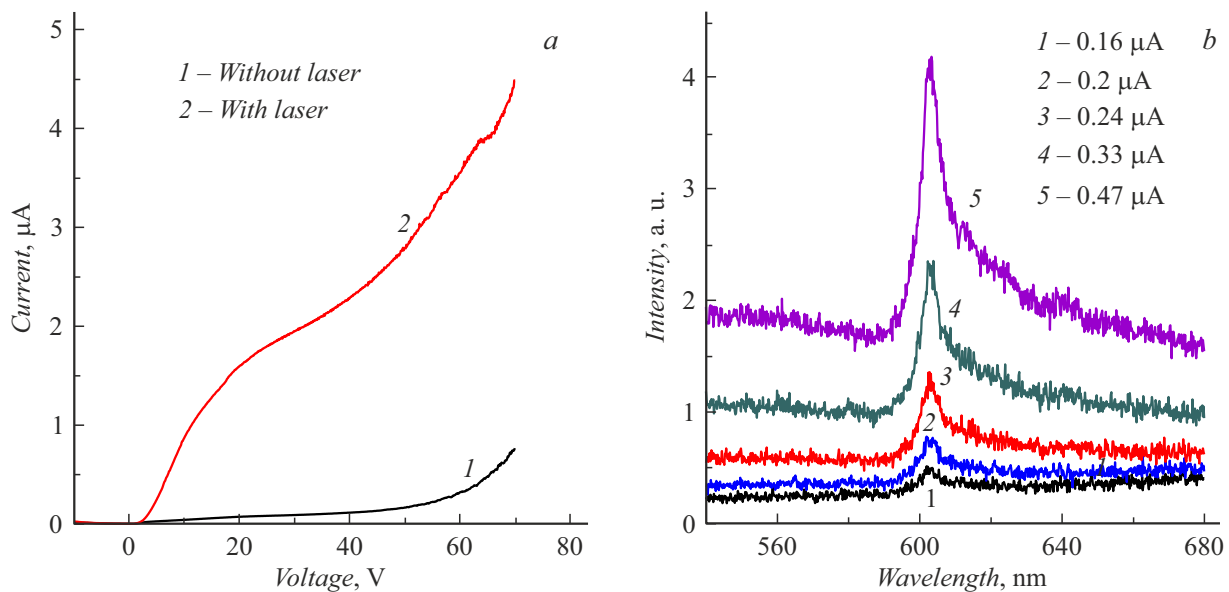


Рис. 2. *a* — вольт-амперная характеристика p - i - n -диода в присутствии и в отсутствие лазерного излучения на длине волны 514 nm, *b* — профили бесфоновых линии GeV^- -центра при разных токах, протекающих в диоде.

$5 \cdot 10^{-5}$ Torr и температуре образца 480°C . Для активации GeV-центров образец отжигался в вакууме при давлении 10^{-8} Torr и температуре 900°C в течение 3 h. После этого выращивался еще один легированный кремнием слой толщиной 700 nm. Эти слои образовывали i -область диода.

В верхнем слое через маску в кислородной плазме вытравливалась канавка длиной $100\ \mu\text{m}$, шириной $4\ \mu\text{m}$ и глубиной 250 nm. В канавке для создания n -области диода выращивался слой, сильно легированный фосфором. Такой способ позволяет существенно повысить

проводимость n -области диода [9]. Затем вытравливалась мезоструктура для доступа к сильно легированному бором слою. Для формирования омических контактов к p - и n -областям диода использовались металлы Ti/Mo/Au. На рис. 1, *b* показаны профили концентраций примесей в выращенной структуре вне области канавки. Как видно из рисунка, примесь германия распределена в узком слое толщиной 25 nm с максимальной концентрацией $1.5 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$.

Для измерения спектров электролюминесценции и фотолуминесценции использовался конфокальный рама-

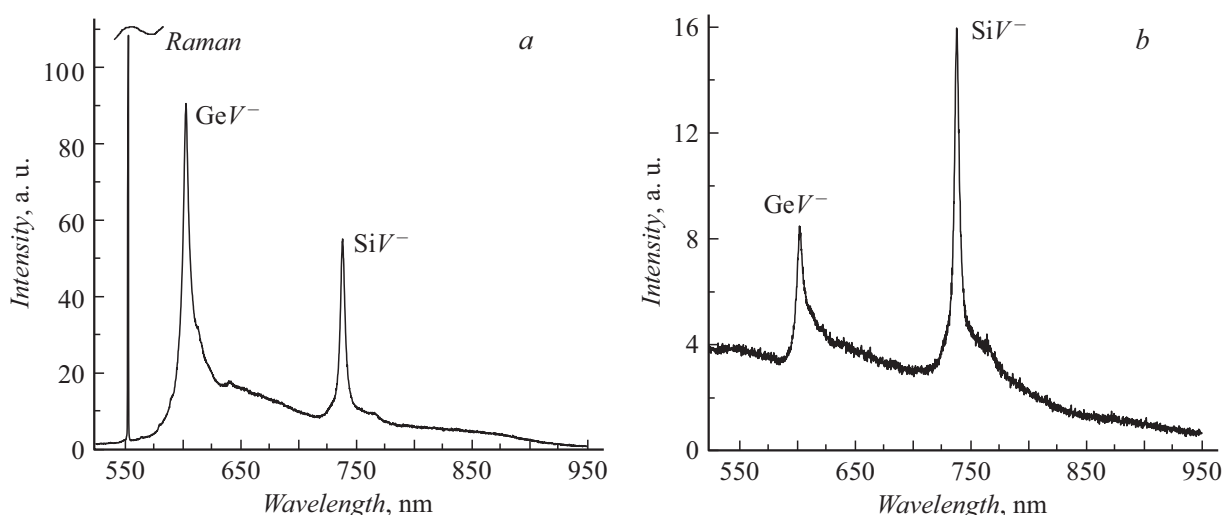


Рис. 3. *a* — спектр фотолюминесценции *p-i-n*-диода при возбуждении лазером на длине волны 514 nm, *b* — спектр электролюминесценции *p-i-n*-диода при токе 0.47 μ A.

новский дисперсионный спектрометр RENISHAW inVia Reflex. Излучение GeV- и SiV-центров регистрировалось со стороны подложки.

На рис. 2, *a* показана вольт-амперная характеристика *p-i-n*-диода. В отличие от работы [9] напряжение открытия диода возросло с 5 до 60 V. При напряжении около 80 V в прямом направлении возникал пробой диэлектрика ZrO₂, который использовался для изоляции мезоструктуры вне области канавки (рис. 1, *a*). После пробоя вольт-амперная характеристика диода не восстанавливалась. Такое повышение напряжения открытия было связано, скорее всего, с достаточно плотным ансамблем GeV-центров, который создает заряженную область внутри *i*-области диода, влияющую на транспорт носителей заряда. Действительно, при облучении диода лазером с длиной волны 514 nm ток в диоде возрастал на порядок (рис. 2, *a*). По-видимому, это происходило вследствие частичной фотоионизации GeV-центров.

В спектре электролюминесценции наблюдалась узкая линия на длине волны 602.9 nm, соответствующая бесфоновой линии центра окраски GeV в отрицательном зарядовом состоянии GeV⁻ (рис. 2, *b*).

На рис. 3, *a* показан спектр фотолюминесценции диода, снятый в режиме насыщения интенсивности линий по мощности лазера. В спектре кроме линии рамановского рассеяния наблюдались линии, соответствующие излучению GeV- и SiV-центров. Ширины линий на половине высоты составляли 8 и 5.7 nm для GeV- и SiV-центров соответственно. По данным ВИМС о концентрации примеси Si можно оценить концентрацию SiV-центров, взяв степень конверсии Si в SiV⁻, равную 1%. Согласно [6], интенсивности излучения отдельных SiV- и GeV-центров в режиме насыщения по мощности лазера примерно совпадают. Из разницы интенсивностей излучения SiV- и GeV-центров (рис. 3, *a*) и толщины легированных Si и Ge слоев (рис. 1, *b*) находится концентрация GeV-

центров. Оценки показывают, что концентрация GeV-центров составляла $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а степень конверсии Ge в GeV-центры — 1.3%, что соответствует данным работы [12].

На рис. 3, *b* показан спектр электролюминесценции *p-i-n*-диода при токе 0.47 μ A и напряжении 70 V, в котором наблюдаются узкие линии, соответствующие бесфоновым линиям GeV- и SiV-центров. В отличие от фотолюминесценции при электролюминесценции интенсивность линии, соответствующая GeV-центру, ниже, чем в случае SiV-центра, т. е. возбуждение GeV-проходило менее эффективно по сравнению с SiV-центром. Скорее всего, это было связано с избыточно плотным ансамблем GeV-центров, который создает заряженную область внутри *i*-области диода, влияющую на транспорт носителей заряда. В результате возбуждение GeV-центров в процессе электролюминесценции происходит менее эффективно по сравнению с SiV-центрами [8].

Таким образом, в работе была впервые продемонстрирована электролюминесценция GeV-центров в алмазном *p-i-n*-диоде и проведено сравнение с электролюминесценцией SiV-центров. Показано, что плотный ансамбль GeV-центров с концентрацией около 10^{17} cm^{-3} может существенно влиять на транспорт носителей зарядов в диоде. Для более детального исследования электролюминесценции GeV-центров нужно существенно понижать плотность ансамбля или сразу переходить на исследование на уровне одиночных центров.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00309 (<https://rscf.ru/project/22-12-00309>) в части изготовления и исследования диода и при поддержке НЦМУ „Центр фотоники“ при финанси-

ровании Министерством науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2022-316) в части исследования электролюминесценции. Ионная имплантация проводилась в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Giovannetti, S. Lloyd, L. Maccone, Nat. Photon., **5**, 222 (2011). DOI: 10.1038/nphoton.2011.35
- [2] M. Gimeno-Segovia, P. Shadbolt, D.E. Browne, T. Rudolph, Phys. Rev. Lett., **115**, 020502 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.020502
- [3] A. Aspuru-Guzik, P. Walther, Nat. Phys., **8**, 285 (2012). DOI: 10.1038/NPHYS2253
- [4] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, H. Zbinden, Rev. Mod. Phys., **74**, 145 (2002). DOI: 10.1103/RevModPhys.74.145
- [5] P. Senellart, Photoniques, **107**, 40 (2021). DOI: 10.1051/photon/202110740
- [6] M. Ruf, N.H. Wan, H. Choi, D. Englund, R. Hanson, J. Appl. Phys., **130**, 070901 (2021). DOI: 10.1063/5.0056534
- [7] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M.E. Trusheim, I. Aharonovich, Nat. Commun., **10**, 5625 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-13332-w
- [8] D.Yu. Fedyanin, M. Agio, New J. Phys., **18**, 073012 (2016). DOI: 10.1088/1367-2630/18/7/073012
- [9] M.A. Lobaev, D.B. Radishev, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, S.A. Bogdanov, V.A. Isaev, S.A. Kraev, A.I. Okhapkin, E.A. Arhipova, E.V. Demidov, M.N. Drozdov, Appl. Phys. Lett., **123**, 251116 (2023). DOI: 10.1063/5.0178908
- [10] М.А. Лобаев, Д.Б. Радищев, А.Л. Вихарев, А.М. Горбачев, С.А. Богданов, В.А. Исаев, С.А. Краев, А.И. Охапкин, Е.А. Архипова, В.Е. Демидов, М.Н. Дроздов, Р.И. Хайбуллин, в сб. *Тр. XXVIII Междунар. симп. „Нанофизика и наноэлектроника“* (Н. Новгород, 2024), т. 2, с. 1001.
- [11] A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, M.A. Lobaev, A.B. Muchnikov, D.B. Radishev, V.A. Isaev, V.V. Chernov, S.A. Bogdanov, M.N. Drozdov, J.E. Butler, Phys. Status Solidi RRL, **10**, 324 (2016). DOI: 10.1002/pssr.201510453
- [12] U. Wahl, J. Guilherme Correia, A. Costa, A. Lamelas, V. Amaral, K. Johnston, G. Magchiels, S. Malven Tunhuma, A. Vantomme, L.M.C. Pereira, Mater. Quantum Technol., **4**, 025101 (2024). DOI: 10.1088/2633-4356/ad4b8d