

Примесный состав и катодоллюминесценция НРНТ-алмаза типа IIb с концентрацией бора до 60 ppm

© В.А. Кравец¹, И.В. Клепиков^{2,3}, Е.А. Васильев⁴

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² ООО „НПК „Алмаз“, 197706 Санкт-Петербург, Россия

³ Лаборатория „Алмазная СВЧ-электроника“ РТУ МИРЭА, 119454 Москва, Россия

⁴ Санкт-Петербургский горный университет, 199106 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vladislav2033@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

В окончательной редакции 23.10.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

Проведено исследование монокристаллической многосекторной пластины из НРНТ-алмаза типа IIb методами локальной катодоллюминесценции (CL) при температуре 77 К и ИК спектроскопии. Исследованы особенности CL секторов роста (100), (110), (113), (111) алмаза, выращенного по НРНТ-технологии. В люминесценции полосы с максимумом 2.3 eV в каждом из секторов роста обнаружены две компоненты с разными временами затухания, находящимися в диапазонах 2–11 μ s и 19–96 μ s. Время затухания полосы с максимумом 3.0 eV меньше 100 ns. Показано, что каждая ростовая грань представляет собой отдельный люминесцирующий материал со своими характерными CL-свойствами.

Ключевые слова: НРНТ-алмаз, катодоллюминесценция, сектор роста, внутреннее строение, алмаз типа IIb.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57030.5682-23

Введение

Алмаз типа IIb — это полупроводник с шириной запрещенной зоны 5.5 eV и акцепторным уровнем 0.37 eV замещающего углерод атома бора. При увеличении концентрации бора образуется примесная зона с нижней границей около 0.12 eV [1]. Природные и синтетические алмазы содержат в структуре множество дефектно-примесных центров, ответственных за люминесценцию [2–5]. Люминесценция алмазов типа IIb неоднократно изучалась, и в настоящее время признана ее рекомбинационная природа (рекомбинация электронов и дырок на парах донор-акцептор (DA)). В предлагаемой модели центра люминесценции в работах [2,6,7] обсуждается, что донором является димер азота, а акцептором — замещающий атом бора. Показано, что люминесцентные характеристики полосы должны зависеть от концентрации легирующей примеси в алмазах (бор и азот), но систематические исследования затруднены сложностью контроля дефектно-примесного состава. Также в алмазах всех типов при возбуждении квантами с энергией более 5.5 eV регистрируется широкая бесструктурная „полоса А“ в области 2.3–3.2 eV [2,6,7]. Природа люминесценции „полосы А“ на сегодняшний день до конца не выяснена. Одна из версий заключается в том, что эта полоса связана с собственными дефектами кристаллической структуры алмаза [8–10], в частности с sp^2 -гибридизацией электронных орбиталей на дислокациях и дефектах упаковки атомов углерода [6,7]. Вероятно, что в этом диапазоне энергий присутствует наложение полос разного происхождения.

Современные методы синтеза алмазов позволяют регулировать наличие и концентрацию легирующих примесей в процессе роста. Существует два основных конкурирующих друг с другом метода выращивания алмазов: метод высоких температур–высоких давлений (НРНТ) и метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Ранее высокая концентрация бора достигалась как в CVD-, так и в НРНТ-алмазах. Метод CVD за счет послыонного осаждения алмаза на данный момент имеет некоторые преимущества в технических применениях, но НРНТ-алмазы по отдельным секторам роста являются более однородным материалом с меньшим количеством внутренних напряжений.

В настоящей статье получены данные о спектрально-временных характеристиках люминесценции в разных секторах роста монокристалла алмаза типа IIb с концентрацией бора до 60 ppm, выращенного методом НРНТ.

Образец

Исследована синяя многосекторная алмазная пластина ($\sim 7.5 \times 3.0 \times 0.5$ mm) алмаза типа IIb. Пластина вырезана с использованием лазерной резки перпендикулярно направлению (111) из центральной части монокристалла НРНТ-алмаза типа IIb, а затем механически отполирована на ограничном диске. В морфологии кристалла преобладали грани {111}, но также присутствовали {100}, {110}, {113}. Синтез кристаллов производился на кубическом прессе высокого давления SK-850 в диапазоне температур 1450–1550 °C при давлении 5.5 GPa. Бор добавлялся в источник углерода, а в

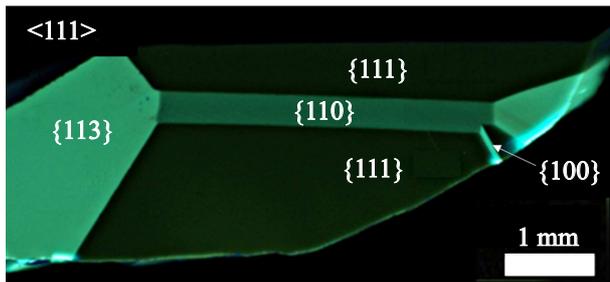


Рис. 1. Изображение секторального внутреннего строения изучаемой алмазной пластины, полученное методом фотолюминесцентной микроскопии (при возбуждении $\lambda = 220$ nm).

качестве металла-катализатора использовался сплав Fe-Co с добавлением Al и Ti в качестве реципиентов азота. В ячейке высокого давления располагалось 4 затравки, ориентированные гранью {111}.

Методы исследования

Оценка содержания примеси бора проводилась по спектрам ИК поглощения. Спектры поглощения регистрировались на спектрометре Bruker Vertex-70 с микроскопом Nupregion 1000 в диапазоне $600\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} при усреднении по 32 сканам с размером области регистрации $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}$.

Определение концентрации бора проводилось по известному соотношению [11–15]

$$[\text{B}] (\text{ppm}) = 2.1 \cdot 10^{17} a_{1290} (\text{cm}^{-1}), \quad (1)$$

где a_{1290} — коэффициент поглощения соответствующей полосы.

Визуализация секториального строения алмазной пластины производилась методом фотолюминесцентной микроскопии на приборе Diamond Inspector с длиной волны возбуждения 220 nm. Спектры катодолуминесценции (CL) регистрировались на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ (Самеса, Франция), оснащенный оптическим микроскопом и совмещенном с CL-станцией оригинальной конструкции [16]. Прибор САМЕВАХ позволяет получать оптические изображения образца в отраженном свете, измерять времена затухания и нарастания люминесценции на CL-станции с временным разрешением 100 ns и регистрировать спектры CL-излучения с пространственным разрешением от $1\text{ }\mu\text{m}$. Спектры CL были получены при ускоряющем напряжении 15 keV, токе 20 nA и диаметре электронного пучка $3\text{ }\mu\text{m}$ при 77 K.

Результаты и обсуждение

Люминесцентная микроскопия

На рис. 1 представлены изображения образца, полученные методом люминесцентной микроскопии. На

изображениях наблюдается характерный для НРНТ-алмазов контраст. Исходя из морфологии кристалла и расположения пирамид роста граней простых форм были идентифицированы ростовые секторы (100), (111), (110) и (113).

Примесный состав и спектры ИК поглощения

Ввиду высокой концентрации бора в образце при толщине 0.5 mm пластина прозрачна только в диапазоне $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Для снижения оптической плотности образец с одной стороны сектора (111) был утончен до клиновидной формы толщиной около $10\text{ }\mu\text{m}$. Спектр ИК поглощения был снят в клиновидной части с толщиной $30\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$.

На рис. 2 представлены спектры ИК поглощения, зарегистрированные в секторе роста (111) алмазной пластины и изготовленного из этой же пластины клина. Большие шумы на спектрах поглощения объясняются низкой величиной пропускания данной области. В поглощение в однофонной области ИК спектра кристаллов алмаза в диапазоне $1100\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ могут вносить вклад различные дефекты и примеси [12]. Однако в данном случае при толщине $40\text{ }\mu\text{m}$ видна характерная форма и пик полосы 1290 cm^{-1} , находящейся при этой толщине в области прозрачности. Данная полоса в алмазах с высокой концентрацией бора является характерной и основной при расчетах концентрации примеси бора.

В работах [17,18] были исследованы алмазы, легированные бором, которые синтезированы в аналогичных условиях на том же прессовом оборудовании, что и исследуемый в настоящей статье образец. В настоящей работе, как и в более ранних, азот и другие примеси в исследуемых алмазах не обнаружены, предел обнаружения $< 0.5\text{ ppm}$. Расчет концентрации бора в секторе (111) по спектрам ИК приведен в табл. 1.

Также в работе [18] продемонстрирована диаграмма распределения примеси бора по секторам, что позволяет провести оценку содержания бора во всех секторах,

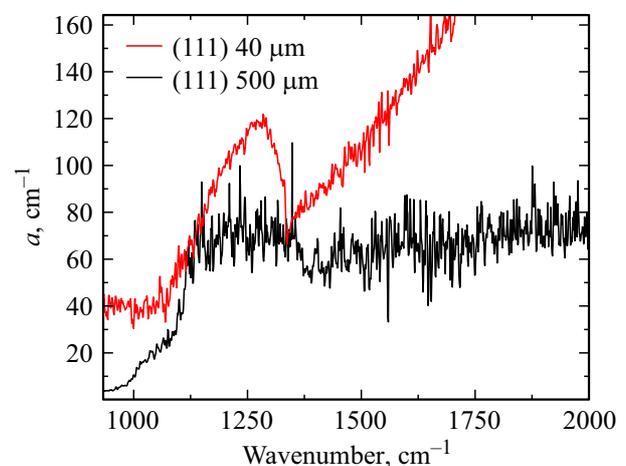


Рис. 2. Спектры ИК поглощения, полученные для разной толщины образца в области сектора роста (111) НРНТ-алмаза типа Ib.

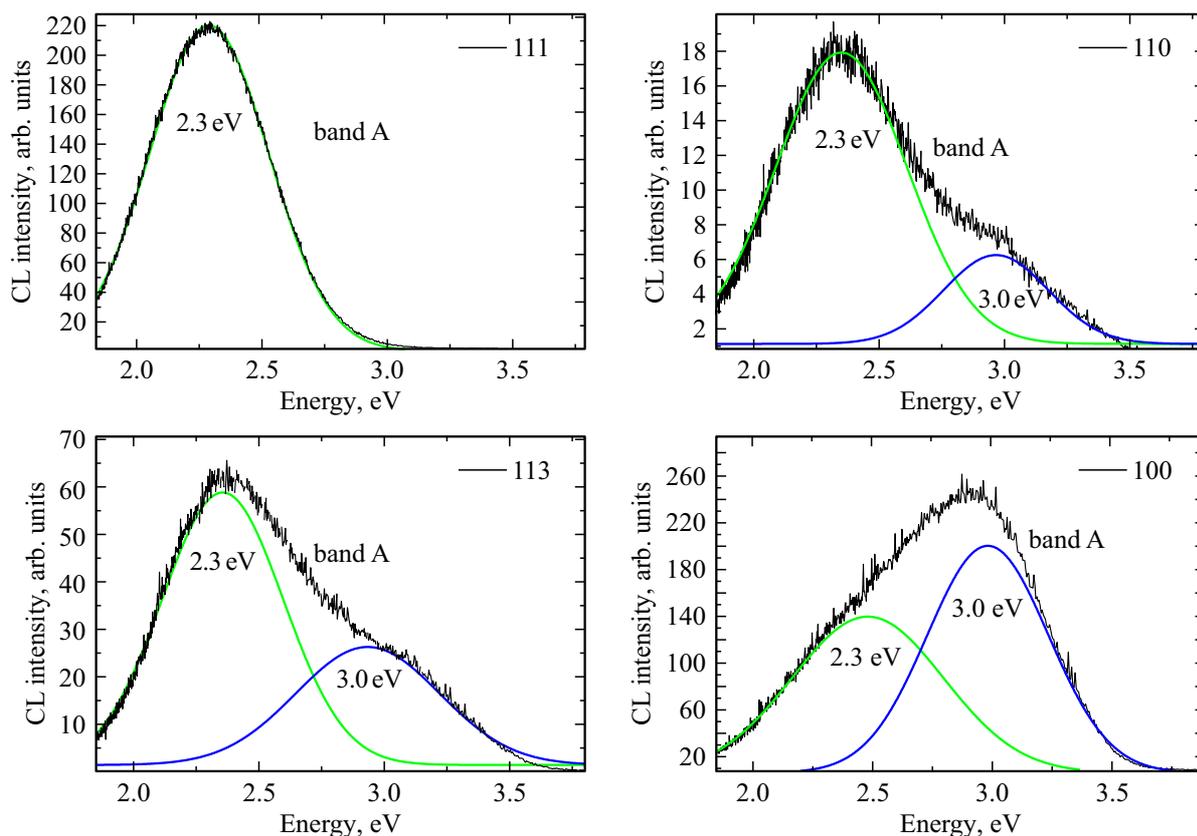


Рис. 3. CL-спектры образца при 77 К, полученные для разных секторов роста исследуемого образца.

Таблица 1. Концентрации бора в разных секторах алмаза

Сектор	B , ppm (1290 cm^{-1})	B , ppm (расчет по диаграмме [18])
[111]	60 ± 6	—
[110]	—	19 ± 2
[113]	—	9 ± 2
[100]	—	1.0 ± 0.2

если известно достоверное содержание бора хотя бы в одном из секторов. Расчет концентрации бора по диаграмме [18] приведен в табл. 1.

CL-исследования

Спектры CL выявленных секторов роста алмазной пластины представлены на рис. 3. Форма спектров CL для каждого сектора соответствует суперпозиции широких полос 2.3 и 3.0 eV, наблюдаемых в алмазах. Наиболее интенсивная люминесценция полосы 2.3 eV наблюдается в секторе (111). Интенсивность полосы не зависит напрямую от содержания бора, однако вероятно коррелирует с содержанием азота. В работе [19] было определено соотношение азота в алмазе как 1:10:46:100 для секторов соответственно (110):(113):(100):(111). Из рис. 3 видна прямая корреляция между интенсивностью CL-полосы 2.3 keV и способностью грани захватывать

Таблица 2. Временные характеристики изучаемых полос люминесценции

Сектор	Время затухания люминесценции полосы		
	2.3 eV		3.0 eV
	t_1 , μs	t_2 , μs	t_1 , ns
(111)	96 ± 4	11 ± 1	< 100
(110)	19 ± 3	2 ± 1	< 100
(113)	90 ± 3	10 ± 1	< 100
(100)	71 ± 3	5 ± 1	< 100

примесь азота. Относительная интенсивность полосы с максимумом 3.0 eV растет при уменьшении концентрации бора.

Значения времен затухания люминесценции полос с максимумами 2.3 и 3.0 eV представлены в табл. 2 и коррелируют с литературными данными по временному анализу полосы А [20]. Причем не наблюдается прямой корреляции между временами затухания люминесценции и концентрацией бора.

Из полученных данных видно, что каждый сектор представляет собой отдельный люминесцирующий материал со своими характерными люминесцентными свойствами. Рекомбинационная модель люминесценции пред-

полагает [6,20] наличие зависимости положения максимума полосы люминесценции от концентрации донора и акцептора:

$$E(r) = E_g - (E_{ac} - E_d) + e^2/\epsilon r,$$

где $E(r)$ — энергия фотона, E_g, E_{ac}, E_d — соответственно ширина запрещенной зоны, положение уровней акцептора и донора, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, r — расстояние между донором и акцептором. На данном этапе исследований сдвига максимума полос 2.3 и 3.0 eV в секторах с разной концентрацией бора замечено не было, как и в работе [18].

По всей видимости, в каждом секторе разные соотношения бора и азота, соответственно свой набор дефектов кристаллической структуры и соотношения донорно-акцепторных пар. Для определения природы полос 2.3 и 3.0 eV необходимо изучить характеристики люминесценции в образцах с достоверно контролируемой концентрацией как бора, так и азота, либо найти возможность независимо определить концентрацию азота по секторам роста, насыщенным бором.

Выводы

В настоящей работе показано, что люминесцентные свойства секторов роста НРНТ-алмаза слабо коррелируют с содержанием бора. Каждая ростовая грань представляет собой отдельный люминесцирующий материал со своими характерными СL-свойствами. Таким образом, необходимо сравнивать между собой свойства определенных ростовых секторов различных алмазов.

Финансирование работы

Результаты работы в части анализа секторов роста, распределения люминесценции при возбуждении 220 nm и интерпретации этих данных получены И.В. Клепиковым в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSFZ-2022-0006).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.T. Williams, J.A. Calvo, F. Dodson, T. Obeloer, D.J. Twitchen. *17th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)* (San Diego, USA, 2018), p. 235–239.
- [2] T. Shao, F. Lyu, X. Guo, J. Zhang, H. Zhang, X. Hu, A.H. Shen. *Carbon*, **167**, 888 (2020).
- [3] A.T. Collins, E.C. Lightowers, J.E. Field. *The properties of diamond* (Academic Press, London, UK, 1979).
- [4] A.T. Collins. *Semicond. Sci. Technol.*, **4** (8), 605 (1989).
- [5] J. Walker. *Rep. Prog. Phys.*, **42** (10), 1605 (1979).
- [6] P.J. Dean. *Phys. Rev.*, **139** (2A), 588 (1965).
- [7] H. Kawarada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura, A. Hiraki. *J. Appl. Phys.*, **67** (2), 983 (1990).
- [8] I. Kiflawi, A.R. Lang. *Phil. Mag.*, **30** (1), 219 (1974).
- [9] S.J. Pennycook, L.M. Brown, A.J. Craven. *Phil. Mag. A*, **41** (4), 589 (1980).
- [10] N. Yamamoto, J.C.H. Spence, D. Fathy. *Phil. Mag. B*, **49** (6), 609 (1984).
- [11] A.T. Collins, A.W.S. Williams. *J. Phys. C*, **4**, 1789 (1971).
- [12] B. Dishler. *Handbook of Spectral Lines in Diamond* (Springer, 2012).
- [13] D. Fisher, S.J. Sibley, C.J. Kelly. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (36), 364213 (2009).
- [14] S. Karna, D.V. Martyshkin, Y.K. Vohra, S.T. Weir. *MRS Proc.*, **1519** (1), 327 (2013). DOI: 10.1557/opl.2012.1759
- [15] G. Davies, P.L. Walker, P.A. Thrower. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, eds P.L. Walker Jr, P.A. Thrower (Dekker, N.Y., 1977), p. 34.
- [16] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exp. Tech.*, **47** (4), 477 (2004).
- [17] I.V. Klepikov, A.V. Koliadin, E.A. Vasilev. *IOP Conference ser.*, **286** (1), 012035 (2017).
- [18] В.А. Кравец, И.В. Клепиков, Е.А. Васильев. *ФТТ*, **11**, 1995 (2023).
- [19] R. Burns, V. Cvetkovic, C.N. Dodge, D.J.F. Evans, M.-L.T. Rooney, P. Spear, C. Welbourn. *J. Crystal Growth*, **104** (2), 257 (1990).
- [20] P.B. Klein, M.D. Crossfield, J.A. Freitas Jr, A.T. Collins. *Phys. Rev. B*, **51** (15), 9634 (1995).