07

Электролюминесценция NV-центров алмаза при температурах 450 °C—680 °C

© С.Г. Буга,^{1,2} Н.В. Корнилов,¹ М.С. Кузнецов,¹ Н.В. Лупарев,¹ Д.Д. Приходько,^{1,2} С.А. Тарелкин,¹ Т.Е. Дроздова,¹ С.И. Жолудев,¹ С.А. Носухин,¹ В.Д. Бланк^{1,2}

 ¹ Научно-исследовательский центр "Курчатовский институт" – ТИСНУМ, 108840 Москва, Россия
 ² Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия e-mail: buga@tisnum.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2024 г. В окончательной редакции 28 октября 2024 г. Принято к публикации 3 декабря 2024 г.

Исследованы спектры электролюминесценции алмазного светоизлучающего p-i-n-диода на основе легированного азотом синтетического монокристалла алмаза (*n*-тип проводимости), выращенного методом роста при высоком давлении и температуре, и тонких, выращенных методом гомоэпитаксиального роста из газовой фазы, *i*-слоя алмаза с концентрацией азота $10^{14}-10^{15}$ cm⁻³ с азот-вакансионными и кремний-вакансионными оптически активными центрами, и слоя, сильно легированного бором (*p*-тип проводимости). Для повышения концентрации центров люминесценции диод был облучен пучком электронов с энергией 3 MeV дозой $5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² с последующим отжигом при T = 800 °C в вакууме в течение 2h. Спектры электролюминесценции измерены при температурах в диапазоне 450 °C–680 °C как до облучения электронами, так и после. До облучения электронами максимум полосы электролюминесценции наблюдался в области длин волн 610-680 nm, в зависимости от температуры, напряжения и тока диода, а после облучения электронами и отжига — на длине волны 680 nm при T = 575 °C–600 °C. Максимальная интегральная яркость излучения азот-вакансионными центрами $\sim 10^{12}$ photon/s наблюдалась при T = 575 °C после облучения электронами и отжига.

Ключевые слова: легированный азотом алмаз, NV-центры, алмазный *p*-*i*-*n*-диод, электролюминесценция, высокие температуры.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59858.297-24

Введение

Светоизлучающие алмазные *p*-*i*-*n*-диоды на азотвакансионных (NV) оптически-активных центрах разрабатываются как электрически управляемые источники одиночных фотонов с электрической накачкой [1-11]. В качестве р-типа материала в таких диодах обычно используется алмаз, легированный бором, а в качестве *п*-типа — алмаз, легированный фосфором [2–10]. При этом *i*-слой содержит оптически активные NV-центры, а также незначительную концентрацию одиночных атомов замещения азота (С-центров) и в некоторых случаях атомов фосфора [10]. Азот в виде одиночных атомов в позиции замещения, так же как и фосфор, является легирующим элементом донорного типа для алмаза. Нами была продемонстрирована возможность создания диодов Шоттки п-типа на основе алмаза, легированного азотом [12]. Энергия ионизации азота в алмазе существенно больше фосфора: эта величина составляет 1.33–1.63 eV в зависимости от концентрации азота [13], в то время как для фосфора энергия ионизации значительно ниже: с увеличением концентрации атомов фосфора она уменьшается от 0.57 до 0.37 eV [14,15]. В связи с этим при комнатной температуре концентрация свободных электронов в алмазе, легированном азотом, крайне низка. При концентрациях С-центров в диапазоне $10^{18}-10^{19}$ сm⁻³ проводимость электронов по делокализованным состояниям в алмазе наблюдается либо при облучении светом [16,17], либо при нагреве выше 300 °C [13,16].

В работах [18,19] обнаружено, что интегральная интенсивность излучения ультрафиолетовых алмазных *p*-*i*-*n*-диодов повышается в 3 раза при нагреве от 25 до 200°С. В работе [20] установлено, что интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) отрицательнозаряженных азот-вакансионных комплексов ((NV⁻)-центров) в алмазе при $T = 700 \, \text{K}$ снижается примерно до 15% по сравнению с величиной при $T = 300 \, \text{K}$, и дальнейшее снижение происходит более медленно в согласии с известной теоретической зависимостью. При этом максимум интенсивности спектра фононного крыла Φ Л (NV⁻)-центров смещается с 710 nm при T = 300 K до 750 nm при T = 573 K. Однако максимум спектра фононного крыла катодолюминесценции (КЛ) (NV⁻)центров смещается с 670 до 700 nm при увеличении температуры с 293 до 776 К [21]. Интенсивность спектра КЛ в этом случае уменьшилась до $\sim 10\,\%$ при T = 776 К. В настоящей работе исследовался образец алмаза, содержащего большую концентрацию замещающего азота ~ 10^{19} cm⁻³ и NV-центры преимущественно в отрицательном зарядовом состоянии с концентрацией ~ 10^{18} cm⁻³. Также в [21] показано, что интенсивность бесфононных линии БФЛ (NV⁻)-центров снижается гораздо сильнее с ростом температуры по сравнению с линией БФЛ (NV⁰)-центров. При *T* > 393 К линии БФЛ обоих центров стали неразличимы на фоне широкой полосы фононного крыла люминесценции.

Смещение линий БФЛ (NV⁻) и (NV⁰)-центров с ростом температуры от 77 до 300 К было исследовано в [22]. В диапазоне 250–300 К смещение $\Delta E/\Delta T$ составило около -0.002 eV. На основании этого значения мы аппроксимировали величину смещения при T = 723 К на -0.017 eV, а при T = 923 К — на -0.027 eV, что для БФЛ (NV⁰)-центров означает сдвиг относительно $\lambda = 575$ nm (при T = 300 К) в длинноволновую область на ~ 4 и ~ 7 nm соответственно.

В случае кремний-вакансионных (SiV⁻)-центров в алмазе обнаружено, что интенсивность БФЛ с повышением температуры от 300 до 500 К понижается на 50 % и уменьшается до 20 % при T = 873 К [23] за счет повышения вероятности безызлучательной рекомбинации.

В области температур до 950 К нами наблюдалась примерно линейная зависимость интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) (NV⁰)-центров на длине волны 625 nm от потребляемой электрической мощности диода в диапазоне до 330 mW [11].

NV-центры в алмазе активно исследуются для применений в различных квантовых опто-электронных устройствах, в частности, в качестве однофотонных источников для систем космических квантовых коммуникаций [24,25], и в лазерах на NV-центрах [26,27].

NV-центры присутствуют в различных зарядовых (NV^0) , отрицательносостояниях: нейтральном заряженном (NV⁻), и положительно-заряженном (NV⁺) [4,42–49]. (NV⁰) и (NV⁻)-состояния являются основными. В зависимости от интенсивности и длины волны возбуждающего излучения в спектрах люминесценции наблюдаются различные соотношения интенсивностей полос, относящихся к (NV⁰)- и (NV⁻)центрам [46], а при рекомбинации дырок и электронов в случае протекания электрического тока в алмазных *p*-*i*-*n*-диодах наблюдается, главным образом, ЭЛ (NV⁰)-центров [1,2,9,11]. Количественное соотношение (NV⁰)- и (NV⁻)-центров зависит от положения уровня Ферми [3,4,42–49], и, в случае дополнительного слабого легирования і-слоя фосфором, с повышением напряжения на *p*-*i*-*n*-диоде в открытом состоянии от 30 до 50 V, наряду с (NV⁰)-центрами наблюдались спектры ЭЛ (NV⁻)-центров с максимумом в области длин волн 675 nm, обусловленным широким крылом фононных повторений БФЛ люминесценции 637 nm [10].

Ранее нами были впервые изготовлены и исследованы светоизлучащие алмазные p-i-n-диоды на NV оптически-активных центрах без применения слоя, легированного фосфором [11]. В качестве слоя с n-типом проводимости была использована монокристаллическая подложка из алмаза, выращенного методом высокого давления и температуры (HPHT) с концентрацией Сцентров 2.4 · 10¹⁹ cm⁻³. Такая концентрация легирующей примеси азота обеспечивает наименьшее удельное электрическое сопротивление и хорошее качество контактов Ti/Pt с линейной ВАХ в широком диапазоне температур до 680°С [13,28]. На таких подложках были выращены тонкие слои слаболегированного алмаза с азот-вакансионными оптически активными центрами (*i*слой), и сильнолегированного бором (р-слой). Были исследованы ВАХ и спектры электро-люминесценции при температурах в диапазоне 300°С-680°С. Спектр излучения при $T = 450 \,^{\circ}\mathrm{C}$ характеризуется максимумом на длине волны $\sim 610\,nm$ и отличается от спектров ЭЛ (NV⁰)-центров, наблюдавшихся ранее при комнатной температуре в алмазных p-i-n-диодах с n-слоями, легированными фосфором [1,2,9,10] несколько большей полушириной и смещением около ~ 20-25 nm в длинноволновую область, что характерно и для спектров катодолюминесценции (NV⁻)-центров [21], и ФЛ [20], но на большую величину. Интенсивность излучения возрастала пропорционально электрической мощности тока диода. Максимальное значение тока диода составляло 15 mA при напряжении 21.6 V и температуре 680°C. Плотность тока при этом достигала 0.2 A/cm². Плотность тока светодиода со специально изготовленным n^+ -эмиттером из алмаза, легированного фосфором [9], превышала 10³ A/cm² даже при комнатной температуре. Интенсивность излучения отдельных NV-центров в таком диоде была оценена $\sim 6 \cdot 10^5$ photon/s.

Яркость излучения светодиодов на оптическиактивных центрах зависит не только от тока в открытом состоянии, но и от концентрации таких центров, в данном случае — NV-центров. Кроме того, в современных инжекционных светодиодах и лазерах используется эффект суперинжекции в гетероструктурах [29,30], благодаря которому концентрация свободных носителей заряда в *i*-области может на несколько порядков превышать их концентрацию в легированных слоях, и, таким образом, обеспечивать высокую интенсивность (яркость) излучения при их рекомбинации. Этот же эффект предсказан и для гомоструктур на основе широкозонных полупроводников [6-8], к которым относится и алмаз. Следовательно, яркость алмазных светодиодов может быть значительно повышена путем увеличения концентрации NV-центров в *i*-слое, а также при обеспечении условий для суперинжекции свободных электронов, концентрация которых в алмазе обычно значительно ниже концентрации дырок при сопоставимых концентрациях доноров и акцепторов из-за существенно более высокой энергии ионизации доноров (атомы фосфора, азота) по сравнению с акцепторами (атомы бора).

Концентрация NV-центров, спонтанно образующихся в алмазе, выращенном методом CVD без добавления



Рис. 1. a — схема алмазного p-i-n-диода: $l - p^+$ -слой, легированный бором; 2 - i-слой, содержащий NV-центры: 3 - n-слой, легированный азотом; 4 -омические Ti-Pt-контакты; b -BAX диода при T = 300, 500 и 600 °C до облучения электронами (сплошные линии) и после облучения и вакуумного отжига (штриховые линии).

азота, очень низкая. За исключением случая имплантации атомов азота в алмаз [10,31,32] концентрация NV-центров обычно значительно ниже концентрации атомов азота. Для повышения концентрации NV-центров в легированных азотом алмазах применяются методики облучения ионами [33-38] или электронами [20,39-45] для создания вакансионных дефектов, и дальнейший отжиг при температуре выше 600°C для формирования азот-вакансионных комплексов. Например, при концентрации С-центров $\sim 2 \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$ облучение потоком электронов с энергией 3 MeV и дозой $4 \cdot 10^{17} \, \text{cm}^{-2}$ с последующим отжигом приводило к формированию $\sim 12 \text{ ppb} \ (2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}) \ (\text{NV}^{-})$ -центров [39]. Важно, что облучение электронами с высокими энергиями обеспечивает образование вакансионных дефектов во всем объеме кристалла алмаза, в то время как при облучении ионами толщина слоя, в котором образуются вакансии, обычно не превышает одного микрона.

Значительный интерес представляют исследования в области разработки фемтосекундных алмазных лазеров с высокой мощностью при оптической накачке NV-центров в алмазе [26] и непрерывных лазеров [27]. С учетом предсказанного теоретически эффекта суперинжекции свободных электронов в *i*-область алмазных p-i-n-диодов [6–8], перспективными являются исследования ЭЛ NV-центров в таких диодах при повышенной температуре.

Целью настоящей работы являлось исследование спектров ЭЛ алмазного p-i-n-диода, аналогичного по конструкции [11], после облучения потоком электронов с энергией 3 MeV и последующего отжига при T = 800 °C для повышения концентрации NV-центров в *i*-слое.

Экспериментальные образцы и методика эксперимента

Экспериментальный образец p-i-n-диода (рис. 1) был изготовлен на подложке из легированного азотом монокристалла алмаза типа Ib, выращенного методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT-метод) [50,51] с концентрацией азота в виде С-центров $2.4 \cdot 10^{19}$ сm⁻³. На подложке с размерами $3.5 \times 3.5 \times 0.15$ mm были последовательно выращены методом гомоэпиатксиального роста из газовой фазы (CVD-метод, [51]) слой высокочистого алмаза толщиной 6μ m (*i*-слой) и легированного бором в концентрации ~ $1 \cdot 10^{20}$ сm⁻³ толщиной 4μ m (p^+ -слой). Для CVD-роста мы использовали установку Plassys BJS 150 CVD.

Параметры процесса были следующими: температура подложки — 850 ± 15 °C, мощность СВЧ-излучения — 2.7 kW, газовая смесь — H₂/CH₄ в соотношении 24/1 при давлении газа 180 ± 5 mbar. Скорость роста *i*-слоя составила ~ 1.3 µm/h. Использовался очиститель водорода, который обеспечивает концентрацию примесей не более 1 ррв. Чистота метана составляла 99.9999 %. С учетом указанного соотношения водорода и метана, общая концентрация примесей в газовой смеси не превышает 5 ppb по отношению к углероду. Полагая, что основную долю остаточных газов составляет азот, имеем соотношение $[N]/[C] \sim 10^{-6}$. Принимая во внимание коэффициент встраивания азота в решетку алмаза по отношению к углероду $\sim 10^{-3}$, мы оцениваем минимальную концентрацию азота в *i*-слое порядка $10^{14} \,\mathrm{cm}^{-3}$, однако с учетом возможности растравливания легированной азотом алмазной подложки и остатков атмосферы при вакуумировании камеры перед продувкой и наполнением рабочей газовой смесью, верхняя граница диапазона



Рис. 2. Спектры излучения нагревателя при разных температурах, измеренные в тех же условиях, что и спектры на рис. 3, *d*–*f*, в отсутствие тока диода.

концентрации азота в *i*-слое может достигать величины порядка 10^{15} cm⁻³.

Для легирования бором в газовую смесь H₂/CH₄ добавлялся диборан B₂H₆ в соотношении 48/1/0.25. Температура подложки была 870 ± 15 °C, мощность CBЧ излучения — 2.9 kW при давлении газа 180 ± 5 mbar. Скорость роста *p*-слоя составляла ~ 1 μ m/h. Концентрация бора в выращенном *p*⁺-слое определялась методом масс-спектроскопии вторичных ионов (SIMS) и дополнительно контролировалась по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС).

После CVD-роста из полученной трехслойной монокристаллической структуры методом лазерной резки была вырезана квадратная пластина размерами около $3.0 \times 3.0 \times 0.15$ mm.

Боковые поверхности изготовленной пластины были отполированы для улучшения выхода оптического излучения, обеспечения наблюдения области ЭЛ с помощью оптического микроскопа и для анализа спектров излучения. Со стороны НРНТ-подложки методом магнетронного напыления через контактную маску был изготовлен сплошной омический контакт Ti—Pt размером 2.5×2.5 mm, а со стороны легированного бором CVD-слоя сделаны 4 контакта размерами 1.0×1.0 mm. Перед изготовлением металлических контактов образец был отожжен в воздушной среде при температуре 680 °C для удаления графитизованного поверхностного слоя, образующегося в процессе лазерной резки, и удаления возможных поверхностных загрязнений.

Нагрев диода при исследовании спектров ЭЛ производился в атмосфере аргона в герметичном нагревательном столе с оптическим окном Linkam 1000TS. Для этих измерений диод располагался в нагревателе перпендикулярно выходному оптическому окну таким образом, чтобы можно было снимать спектр излучения с полированной торцевой поверхности.

На рис. 1, *b* представлены ВАХ диода при T = 300, 500 и 600 °C до облучения электронами и после облучения и вакуумного отжига. В результате облучения и отжига диода значения тока в прямом направлении снизились в ~ 5-10 раз при одинаковых значениях температуры, а в обратном направлении, наоборот, несколько возросли, т.е. коэффициент выпрямления диода уменьшился примерно на порядок. Причины такого изменения характеристик диода в результате облучения могут различаться для прямого и обратного токов. Сопротивление диода в прямом направлении могло увеличиться вследствие уменьшения концентрации донорных атомов азота в позиции замещения при образовании NVцентров, и, в некоторой степени, из-за влияния дефектов структуры. В обратном направлении, наоборот, — наличие дефектов способствует повышению токов утечки, не связанных с наличием примесных атомов и инжекцией дырок и электронов из p- и n-слоев. S-образность BAX при $T = 600 \,^{\circ}\text{C}$ после облучения электронами и отжига связана с дискретностью развертки по напряжению $\Delta U = 0.5 \,\mathrm{V}$ при измерении ВАХ. Нестабильность ВАХ при $T > 600 \,^{\circ}$ С может быть обусловлена протяженными дефектами структуры, а также особенностями протекания тока в тонком контактном слое карбида титана при высоких температурах.

Спектры оптического излучения были исследованы с использованием конфокального КРС-спектрометра Renishaw inVia Reflex. Для регистрации спектров ФЛ при комнатной температуре использовался объектив Leika N PLAN EPI 100×/0.85NA. Регистрация спектров ЭЛ в нагревательном оптическом столе производилась с объективом Olympus LMPlanFLN 50×/0.5NA с большим рабочим расстоянием и диаметром фокального пятна 1.7 μ m при $\lambda = 680$ nm.

Перед началом измерений спектров ЭЛ при каждом значении температуры производилась регистрация спектра фонового излучения нагревателя с поверхности диода в отсутствие тока диода. Примеры снятых таким образом спектров излучения нагревателя показаны на рис. 2. Они имеют вид широкой полосы начиная от длин волн ~ 650 nm с максимумом на 950–970 nm в зависимости от температуры.

Интенсивность излучения в исследованном спектральном диапазоне сильно зависит от температуры. С повышением на 25° интенсивность возрастает более чем в два раза. Впоследствии спектры излучения нагревателя вычитались из измеренных спектров ЭЛ при включенном токе диода. При этом излучение ЭЛ диода наблюдалось в *i*-слое (рис. 3, *b*).

После исследования спектров ФЛ *i*-слоя диода при комнатной температуре и ЭЛ при различных температурах в диапазоне от 450 до 680 °C и значениях тока в прямом направлении до 15 mA диод был подвергнут облучению потоком электронов с энергией 3 MeV на ускорителе INDUSTRIAC 3E1000M с дозами $1 \cdot 10^{14}$ cm⁻² и $5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² с последующим отжигом при T = 800 °C в вакууме в течение 2 h для повышения концентрации азот-вакансионных центров путем формирования вакансий в результате облучения и объединения их с примесными атомами азота в процессе отжига, аналогично

тому, как описано в [39–42]. Отжиг производился в вакуумной печи Red Devil WEBB 105.

2. Результаты и обсуждение

автоматически для каждого кадра отдельно.

При протекании тока диода в прямом направлении и температурах выше 400 °C наблюдалось свечение диода (рис. 3).

На рис. 3, *а* приведена фотография светящегося диода при T = 680 °C, U = 22 V, I = 20 mA до облучения электронами и отжига. Фоновое свечение на рис. 3, *a*, *c*-*f* представляет собой собственное излучение нагревателя.

На рис. 3, *b* представлена фотография края торцевой поверхности диода, на которой видно свечение *i*-слоя при T = 450 °C, U = 10 V, $I = 10 \,\mu$ A также до облучения электронами и отжига. Видно, что цвет излучения имеет зеленоватый оттенок, характерный для спектра на рис. 4, *a* с максимумом в области 600–610 nm. На рис. 3, *c*-*e* представлены фотографии свечения диода с торцевой поверхности после второго облучения электронами и отжига. Изображения получены при различных температурах в диапазоне 525 °C-600 °C и различных величинах напряжения и тока диода, которые

соответствуют условиям регистрации спектров излучения, приведенным на рис. 4, *d*.

Спектр ЭЛ диода до облучения электронами при T = 450 °C, U = 10 V, $I = 10 \,\mu$ A (рис. 4, *a*) представляет собой широкую полосу полушириной ~ 150 nm с максимумом на длине волны 610 nm. При повышении температуры до 640 °С наблюдается уширение спектра ЭЛ: максимум смещается в область 640-660 nm (рис. 4, b), а интенсивность в максимуме при U = 8.2 V, I = 0.5 mAлишь незначительно превышает интенсивность максимума при $T = 450 \,^{\circ}\mathrm{C}$ и значительно меньшем токе диода (рис. 4, a). Также на спектрах, измеренных при $T = 640 \,^{\circ}\text{C}$ (рис. 4, b), заметна полоса относительно слабой интенсивности в области 740-780 nm. Предположительно, это может быть полоса ЭЛ SiV--центров, которые также присутствуют в *i*-слое, как свидетельствуют спектры ФЛ, снятые при комнатной температуре (рис. 5). Известно, что с повышением температуры максимум спектра ФЛ SiV--центров сдвигается в область более длинных волн, в частности, при $T = 588 \,^{\circ}\mathrm{C}$ максимум наблюдался при $\lambda = 751$ nm [23].

После облучения диода электронами и отжига спектры ЭЛ при всех значениях температуры в диапазоне 525–600 °C, напряжения 24–35 V и тока 0.3-3 mA сместились в область больших длин волн с максимумом на ~ 680 nm (рис. 4, *d*). При этом видно, что максимальная интенсивность ЭЛ наблюдается при T = 575 °C.

С повышением температуры до 600 °С интенсивность излучения меньше даже при величинах тока диода в 5–10 раз больших, чем при T = 575 °С. При дальнейшем повышении температуры интенсивность излучения становилась еще меньше.

Вид спектра на рис. 4, *а* в целом соответствует спектрам ЭЛ (NV⁰)-центров p-i-n-диодов с *n*-слоем, легированным фосфором [1,2,9,10] при комнатной температуре. Основное отличие заключается в том, что при комнатной температуре на общем фоне широкой полосы наблюдаются отдельные узкие пики небольшой интенсивности бесфононной линии люминесценции $\lambda = 575$ nm и ее фононными повторениями, которые при перекрытии формируют широкую полосу с максимумом на $\lambda = 610$ nm [1,2,9,10].

В нашем случае из-за высокой температуры линии люминесценции уширены и сливаются в общую широкую полосу. При $T = 640 \,^{\circ}\text{C}$ (рис. 4, b) максимум спектров при всех значениях напряжения и тока диода сдвигается на $\lambda = 650$ nm, а при $T = 680 \,^{\circ}\text{C}$ максимумы спектров, снятых при U = 16.5 V, I = 5 mA и менее этих величин, также соответствует $\lambda = 650$ nm (рис. 4, c), в то время как при больших значениях напряжения и тока максимум приходится на $\lambda = 660-680$ nm.

После облучения диода пучком электронов и отжига смещение максимума спектра ЭЛ на длину волны 680 nm (рис. 3, d) при $T = 600 \,^{\circ}\text{C}$ означает уменьшение энергии на 0.2 eV относительно 610 nm при $T = 23 \,^{\circ}\text{C}$, что совпадает с уменьшением энергии максимума фононного крыла ФЛ (NV⁻)-центров при таких же усло-



U = 10 V, I = 20 mA до облучения электронами и отжига, вид

диода "сверху"; b — вид области свечения *i*-слоя с торца

диода при T = 450 °C, U = 10 V, $I = 10 \,\mu$ А; масштаб: I — де-

ление шкалы — $1.5\,\mu m$; n^+ -слой слева (желтый цвет), p^+ -

слой справа (сине-фиолетовый цвет); с-f — ЭЛ с торца диода

после облучения электронами и отжига: c — при $T = 525 \,^{\circ}\text{C}$,

U = 35 V, I = 0.38 mA; d — при T = 550 °C, U = 33 V,

I = 0.9 mA; e -при $T = 575 \,^{\circ}\text{C}, U = 34 \text{ V}, I = 0.3 \text{ mA};$

f — при T = 600 °C, U = 24 V, I = 3 mA. Спектральная чув-

ствительность и цветопередача фотокамеры адаптировались



Рис. 4. *а*-*с* — спектры излучения диода до облучения электронами при различных величинах напряжения и тока в прямом направлении и различных температурах; *d* — спектры излучения диода после облучения электронами и вакуумного отжига при различных величинах напряжения и тока в прямом направлении и температурах 525 °C-600 °C.

виях [20]. В литературе отсутствуют экспериментальные данные о температурном сдвиге максимума фононного крыла люминесценции (NV⁰)-центров. Поэтому можно лишь констатировать, что наблюдаемое нами смещение максимума полосы ЭЛ с ростом температуры незначительно отличается от величины смещения максимума фононного крыла ФЛ (NV⁻)-центров при аналогичных условиях [20], и смещение центра полосы на рис. 4, *а* на ~ 20–25 nm относительно спектра из работы [9] совпадает с величиной смещения на 20–25 nm максимума фононного крыла спектра КЛ (NV⁻)-центров при T = 500 °C [21].

На рис. 5 приведены спектры ФЛ диода при T = 296 К до облучения и после облучения электронами с дозами $1 \cdot 10^{14}$ и $5 \cdot 10^{17}$ сm⁻² и отжига при T = 800 °C в течение 2 h. В спектрах присутствуют полоса второго порядка КРС алмаза и БФЛ (SiV⁻)-центров с максимумом на ~ 738 nm [23,52]. Кремний попадает в газовую смесь на начальной стадии роста гомоэпитаксиального слоя в CVD-реакторе из-за наличия в нем кварцевых окон. В спектрах ЭЛ, измеренных после облучения и отжига диода (рис. 4, *d*), полоса (SiV⁻)-центров не выделяется, возможно, из-за того, что спектр излучения NV-центров сместился в область больших длин волн примерно на 30 nm относительно спектров до облучения (рис. 4, *b*), и широкая полоса ЭЛ SiV-центров накладывается на область спада спектра ЭЛ (NV⁰)-центров.

Журнал технической физики, 2025, том 95, вып. 3

На вставке рис. 5, *b* показано, что амплитуда линии комбинационного рассеяния алмаза для длины волны возбуждающего излучения лазера $\lambda = 532$ nm одинакова для обоих спектров, снятых после облучения дозами $1 \cdot 10^{14}$ и $5 \cdot 10^{17} e$, что позволяет сравнивать между собой амплитуды PL-спектров, полученные в результате облучения электронами с двумя разными дозами при одинаковых условиях отжига.

Видно, что интенсивность спектра ФЛ после второго облучения с большей дозой примерно в 10 раз больше, чем после первого облучения. Но ФЛ спектр после первого облучения и отжига соответствует спектру (NV^0) -центров, как и спектр ЭЛ до облучения (рис. 3, *a*), а ФЛ спектр после второго облучения и отжига имеет две компоненты — основную полосу с максимумом на 675 nm, соответствующую ФЛ (NV^-) -центров, и "затянутый" подъем в области длин волн менее 650 nm, соответствующий некоторой доле (NV^0) -центров.

В таблице приведены результаты измерений интегральной яркости ЭЛ P_{tot} по спектрам, приведенным на рис. 3, *a*, *b*, *d*, и оценки полной яркости ЭЛ $J_{tot} p - i - n$ диода до его облучения электронами и после при различных величинах плотности тока *j*. При расчетах учитывалась интегральная яркость излучения в диапазоне волн 450-850 nm, время регистрации спектров 80 s, угловая апертура объектива, отношение площади фокального



Рис. 5. Спектры ФЛ *i*-слоя диода при T = 296 К при возбуждении лазером $\lambda = 532$ nm до облучения (*a*) и после облучения электронами энергией 3 MeV дозами $1 \cdot 10^{14}$ и $5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² и отжига при T = 800 °C в течение 2 h (*b*). На вставке более детально показан участок спектра 570–575 nm с линией КРС алмаза равной амплитуды для обоих спектров. Знаком * обозначена полоса 605–620 nm второго порядка спектра КРС алмаза.

Номер спектра до облучения электронами (№ 1–3) и после облучения и отжига (№ 4); температура диода T; плотность тока j; интегральная яркость ЭЛ P_{tot} , рассчитанная по спектрам, приведенным на рис. 3, a, b, d; полная яркость ЭЛ диода J_{tot} с учетом телесного угла сбора, площади фокального пятна по отношению ко всей площади поверхности *i*-слоя и общего коэффициента потерь излучения в оптической системе и детекторе 0.25

N⁰	<i>T</i> , °C	j, A/cm ²	$P_{\rm tot}$, phot/s	$J_{\rm tot}$, phot/s
1	450	$1.6\cdot 10^{-4}$	$7\cdot 10^3$	$9\cdot 10^{10}$
2	640	$1.6\cdot 10^{-2}$	$2.2\cdot 10^4$	$2.7\cdot 10^{11}$
3	680	$8\cdot 10^{-2}$	$5.5\cdot 10^4$	$6.8\cdot10^{11}$
4	575	$3 \cdot 10^{-3}$	$7.5\cdot 10^4$	$9\cdot 10^{11}$

пятна ко всей площади поверхности *i*-слоя, общий коэффициент потерь в оптической системе порядка ~ 0.25 .

Как видно из таблицы, несмотря на то, что температура максимума излучения и плотность тока диода

после облучения и отжига были ниже, чем до облучения, интегральная яркость ЭЛ после облучения и отжига увеличилась примерно в 1.5 раза по сравнению с максимальным значением до облучения.

Результаты данного исследования показывают, что светоизлучающие алмазные *p*-*i*-*n*-диоды на NVцентрах с n^+ -слоем, легированным азотом, работоспособны в области температур 450°С-680°С. Их спектры излучения соответствуют спектрам ЭЛ нейтральных (NV⁰)-центров. Для проведения исследований возможности суперлюминесценции NV-центров в *i*-слое с накачкой электрическим током необходимо повышение концентрации NV-центров и увеличение плотности тока. Этого можно достигнуть путем уменьшения толщины *n*⁺-слоя для снижения сопротивления диода в открытом состоянии, а также оптимизацией толщины *i*-слоя. Уменьшение толщины подложки до величины менее 1 µm возможно при помощи lift-off-технологии, использованной нами при изготовлении тонких алмазных диодов Шоттки *р*-типа [53].

Заключение

Впервые проведено исследование изменения спектров ЭЛ алмазного p-i-n-диода с n^+ -слоем, легированным азотом в области температур 450 °С–680 °С при различных значениях напряжения и тока диода в открытом состоянии, а также влияния облучения электронами энергией 3 MeV дозой $5 \cdot 10^{17}$ сm⁻² и последующего отжига для увеличения концентрации азот-вакансионных центров люминесценции в *i*-области на спектры ЭЛ диода. В спектрах ФЛ *i*-слоя диода также наблюдалась БФЛ люминесценции отрицательно заряженных (SiV⁻)центров, образовавшихся в CVD-слое алмаза, как результат травления кварцевого окна реактора плазмой на начальной стадии процесса роста алмаза. После облучения электронами и отжига концентрации NVи SiV-центров значительно увеличились.

Основным источником ЭЛ, предположительно, являются нейтральные (NV⁰)-центры. С повышением температуры, напряжения и тока диода в открытом состоянии наблюдается уширение полосы ЭЛ со смещением максимума в область более длинных волн с ~ 610 до ~ 650 nm. При повышении температуры до 680° C и достижении максимальной плотности тока 0.08 A/cm² наблюдается дальнейшее смещение максимума спектра ЭЛ до 680 nm. После облучения диода электронами и отжига максимум спектров ЭЛ также наблюдается на длине волны 680 nm. Относительно слабая полоса ЭЛ (SiV⁻)-центров в области длин волн 740-760 nm, наблюдавшаяся в спектрах, измеренных при $T = 640 \,^{\circ}\mathrm{C}$ до облучения диода электронами, не наблюдается в спектрах ЭЛ после облучения электронами и отжига, измеренных при температурах до 600°С, вероятно, изза того, что спектр излучения NV-центров сместился в область больших длин волн примерно на 30 nm относительно спектров до облучения (рис. 4, b), и широкая полоса ЭЛ SiV-центров накладывается на область спада спектра ЭЛ (NV⁰)-центров.

Максимальная интегральная интенсивность ЭЛ J_{tot} диода до облучения составляла ~ $6.8 \cdot 10^{11}$ photon/s при $T = 680 \,^{\circ}\text{C}$, $U = 21.6 \,\text{V}$, $j = 0.08 \,\text{A/cm}^2$. После облучения и отжига величина J_{tot} ЭЛ достигла величины ~ $9 \cdot 10^{11}$ photon/s при $T = 575 \,^{\circ}\text{C}$, $U = 34 \,\text{V}$, $j = 0.003 \,\text{A/cm}^2$.

Для исследования возможности суперлюминесценции NV-центров в *i*-слое с накачкой электрическим током и создания алмазного инжекционного лазера на азотвакансионных центрах окраски необходимо повышение концентрации NV-центров, уменьшение толщины n^+ -слоя для снижения сопротивления диода в открытом состоянии и соответственно повышения плотности тока, а также оптимизация толщины *i*-слоя. Уменьшение толщины подложки до величины менее 1 μ m возможно с помощью *lift-off*-технологии [53]. Эффект саморазогрева диода при протекании рабочего тока может быть использован для повышения его температуры путем оптимизации конструкции и начального внешнего нагрева до температур порядка 500 °C [54].

Благодарности

Исследование проведено с использованием экспериментального оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ, www.tisnum.ru/suec/suec.html.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 24-22-00385.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- A. Lohrmann, S. Pezzagna, I. Dobrinets, P. Spinicelli, V. Jacques, J.-F. Roch, J. Meijer, A.M. Zaitsev. Appl. Phys. Lett., 99, 251106 (2011). DOI: 10.1063/1.3670332
- [2] N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, S. Yamasaki. Nat. Phot., 6, 299 (2012). DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.75
- [3] H. Kato, M. Wolfer, C. Schreyvogel, M. Kunzer, W. Müller-Sebert, H. Obloh, C. Nebel. Appl. Phys. Lett., 102 (15), 151101 (2013). DOI: 10.1063/1.4801871
- [4] D.Yu. Fedyanin, M. Agio. New J. Phys., 18, 073012 (2016).
 DOI: 10.1088/1367-2630/18/7/073012
- [5] I.A. Khramtsov, M. Agio, D.Y. Fedyanin. Phys. Rev. Appl., 8, 024031 (2017).
- [6] I.A. Khramtsov, D.Yu. Fedyanin. Phys. Rev. Appl., 12, 024013 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.12.024013

- [7] I.A. Khramtsov, D.Yu. Fedyanin. Semicond. Sci. Technol., 34, 03LT03 (2019). DOI: 10.1088/1361-6641/ab0569
- [8] I.A. Khramtsov, D.Y. Fedyanin. Materials, 12 (12), 1972 (2019). DOI: 10.3390/ma12121972
- [9] M.A. Lobaev, D.B. Radishev, S.A. Bogdanov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, V.A. Isaev, S.A. Kraev, A.I. Okhapkin, E.A. Arhipova, M.N. Drozdov, V.I. Shashkin. Phys. Stat. Solidi RRL, 2000347 (2020). DOI: 10.1002/pssr.202000347
- [10] M. Haruyama, H. Kato, M. Ogura, Y. Kato, D. Takeuchi, S. Yamasaki, T. Iwasaki, H. Morishita, M. Fujiwara, N. Mizuochi, T. Makino. Appl. Phys. Lett., **122**, 072101 (2023). DOI: 10.1063/5.0138050
- [11] С.Г. Буга, Н.В. Корнилов, М.С. Кузнецов, Н.В. Лупарев, Д.Д. Приходько, С.А. Тарелкин, Т.Е. Дроздова, В.Д. Бланк. Письма в ЖТФ, **50** (5), 39 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.05.57184.19778
- [12] С.Г. Буга, А.С. Галкин, М.С. Кузнецов, Н.В.Корнилов, Н.В. Лупарев, Д.Д. Приходько, С.А. Тарелкин, В.Д. Бланк. Изв. вузов. Химия и хим. технол., **65** (11), 27 (2022). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.7y
- S.G. Buga, G.M. Kvashnin, M.S. Kuznetsov, N.V. Kornilov, N.V. Luparev, D.D. Prikhodko, S.A. Terentiev, V.D. Blank. Appl. Phys. Lett., **124**, 102107 (2024). DOI: 10.1063/5.0180183
- [14] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, H. Kanda. Appl. Phys. Lett., 85, 6365 (2004). DOI: 10.1063/1.1840119
- [15] I. Stenger, M.-A. Pinault-Thaury, T. Kociniewski, A. Lusson,
 E. Chikoidze, F. Jomard, Y. Dumont, J. Chevallier, J. Barjonet,
 J. Appl. Phys., **114**, 073711 (2013). DOI: 10.1063/1.4818946
- [16] R.G. Farrer. Sol. St. Comm., 7, 685 (1969). DOI: 10.1016/0038-1098(69)90593-6
- [17] F.J. Heremans, G.D. Fuchs, C.F. Wang, R. Hanson,
 D.D. Awschalom. Appl. Phys. Lett., 94, 152102 (2009).
 DOI: 10.1063/1.3120225
- [18] T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki. Appl. Phys. Lett., 99, 061110 (2011). DOI: 10.1063/1.3625943
- [19] D. Kuwabara, T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura,
 H. Okushi, S. Yamasaki. Jpn. J. Appl. Phys., 53, 05FP02 (2014). DOI: 10.7567/JJAP.53.05FP02
- [20] M. Attrash, O. Shtempluck, E. Buks, J. Appl. Phys., 133 (9), 094401 (2023). DOI: 10.1063/5.0128069
- [21] А.Г. Бураченко, В.С. Рипенко, Е.И. Липатов, К.П. Артемов,
 А.А. Крылов. Изв. вузов. Физика, 65 (11), 19 (2022).
 DOI: 10.56761/EFRE2022.N4-O-909501
- [22] X.-D. Chen, C.-H. Dong, F.-W. Sun, C.-L. Zou, J.-M. Cui, Z.-F. Han, G.-C. Guo. Appl. Phys. Lett., 99, 161903 (2011). DOI: 10.1063/1.3652910
- [23] S. Lagomarsino, F. Gorelli, M. Santoro, N. Fabbri, A. Hajeb, S. Sciortino, L. Palla, C. Czelusniak, M. Massi, F. Taccetti, L. Giuntini, N. Gelli, D.Yu. Fedyanin, F.S. Cataliotti, C. Toninelli, M. Agio. AIP Adv., 5, 127117 (2015). DOI: 10.1063/1.4938256
- [24] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter. Phys. Rev. Lett., 85, 290 (2000).
- [25] K. Nemoto, M. Trupke, S.J. Devitt, B. Scharfenberger, K. Buczak, J. Schmiedmayer, W.J. Munro. Sci. Rep., 6, 26284 (2016). DOI: 10.1038/srep26284
- [26] D. Genin, E. Lipatov, M. Shulepov, V. Vins, A. Yelisseyev, I. Izmailov, A. Savvin, A. Dormidonov. Stat. Sol. RRL, 18, 2300062 (2024). DOI: 10.1002/pssr.202300062

- [27] L. Lindner, F.A. Hahl, T. Luo, G.N. Antonio, X. Vidal, M. Rattunde, T. Ohshima, J. Sacher, Q. Sun, M. Capelli, B.C. Gibson, A.D. Greentree, R. Quay, J. Jeske. Sci. Adv., 10, eadj3933 (2024). DOI: 10.1126/sciadv.adj3933
- [28] С.Г. Буга, Г.М. Квашнин, М.С. Кузнецов, Н.В. Корнилов, Н.В. Лупарев, М. Яо. ФТП, 57, 370 (2023). DOI: 10.21883/FTP.2023.05.56206.4748
- [29] Z.I. Alferov, V.B. Khalfin, R.F. Kazarinov. Sov. Phys. Solid State, 8, 2480 (1967).
- [30] R.F. Kazarinov, R.A. Suris. Sov. Phys. Semicond., 9, 6 (1975).
- [31] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, J. Wrachtrup. Appl. Phys. Lett., 87, 261909 (2005).
- [32] J.-M. Cui, X.-D. Chen, L.-L. Fan, Z.-J. Gong, C.-W. Zou,
 F.-W. Sun, Z.-F. Han, G.-C. Guo. Chin. Phys. Lett., 29 (3),
 036103 (2012). DOI: 10.1088/0256-307X/29/3/036103
- [33] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood, S.J. Sharp. Phys. Rev. B, 46, 13157 (1992).
- [34] Y. Mita. Phys. Rev. B, 53, 11360 (1996).
- [35] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff, B. Köhler. Appl. Phys. Lett., 75, 3096 (1999).
- [36] F. Waldermann, P. Olivero, J. Nunn, K. Surmacz, Z. Wang, D. Jaksch, R. Taylor, I. Walmsley, M. Draganski, P. Reichart, A. Greentree, D. Jamieson, S. Prawer. Diamond Relat. Mater., 16, 1887 (2007).
- [37] T. Wee, Y. Tzeng, C. Han, H. Chang, W. Fann, J. Hsu, K. Chen, Y. Yu. J. Phys. Chem. A, 111, 9379 (2007).
- [38] S.D. Trofimov, S.A. Tarelkin, S.V. Bolshedvorskii, V.S. Bormashov, S.Yu. Troshchiev, A.V. Golovanov, N.V. Luparev, D.D. Prikhodko, K.N. Boldyrev, S.A. Terentiev, A.V. Akimov, N.I. Kargin, N.S. Kukin, A.S. Gusev, A.A. Shemukhin, Y.V. Balakshin, S.G. Buga, V.D. Blank. Opt. Mater. Express, **10** (1), 198 (2019).
- [39] V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, C. Santori, K.-M.C. Fu, P.E. Barclay, R.G. Beausoleil, H. Linget, J.F. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik, D. Budker. Phys. Rev. B, 80, 115202 (2009). DOI: 10.1103/physrevb.80.115202
- [40] J. Schwartz, S. Aloni, D.F. Ogletree, T. Schenkel. New J. Phys., 14 (4), 043024 (2012).
- [41] С.А. Богданов, А.М. Горбачев, Д.Б. Радищев, А.Л. Вихарев, М.А. Лобаев, С.А. Гусев, Д.А. Татарский, С.В. Большедворский, А.В. Акимов, В.В. Чернов. Письма в ЖТФ, 45 (6), 36 (2019).
- [42] С.Ю. Трощиев, С.В. Большедворский, С.Д. Трофимов, Н.В. Лупарев, С.А. Носухин, С.Г. Буга. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 63 (12), 16 (2020). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.12y
- [43] S.V. Bolshedvorskii, S.A. Tarelkin, V.V. Soshenko, I.S. Cojocaru, O.R. Rubinas, V.N. Sorokin, V.G. Vins, A.N. Smolyaninov, S.G. Buga, A.S. Galkin, T.E. Drozdova, M.S. Kuznetsov, S.A. Nosukhin, A.V. Akimov. Phys. Status Solidi RRL, **17** (4), 2200415 (2023). DOI: 10.1002/pssr.202200415
- [44] A. Savvin, A. Dormidonov, E. Smetanina, V. Mitrokhin, E. Lipatov, D. Genin, S. Potanin, A. Yelisseyev, V. Vins. Nat. Comm., **12**, 7118 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-27470-7
- [45] Е.И. Липатов, Д.Е. Генин, М.А. Шулепов, Е.Н. Тельминов, А.Д. Саввин, А.П. Елисеев, В.Г. Винс. Квант. электрон., 52 (5), 465 (2022).
- [46] N.B. Manson, J.P. Harrison. Diam. Relat. Mater., 14, 1705 (2005). DOI: 10.1016/j.diamond.2005.06.027

- [47] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, J. Wrachtrup. Appl. Phys. B, 82 (2), 243 (2005). DOI: 10.1007/s00340-005-2056-2
- [48] B. Grotz, M.V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, J.A. Garrido. Nature Commun., 3, Art. num. 729 (2012). DOI: 10.1038/ncomms1729
- [49] Y. Doi, T. Fukui, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, T. Tashima, H. Morishita, S. Miwa, F. Jelezko, Y. Suzuki, N. Mizuochi. Phys. Rev. B, 93, 081203(R) (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.081203
- [50] Y.N. Palyanov, Y.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov, I.N. Kupriyanov, A.G. Sokol. Cryst. Growth Des., 10, 3169 (2010). DOI: 10.1021/cg100322p
- [51] U.F.S. D'Haenens-Johansson, J.E. Butler, A.N. Katrusha. Rev. Miner. Geochem., 88, 689 (2022). DOI: 10.2138/rmg.2022.88.13
- [52] M.A. Lobaev, D.B. Radishev, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, A. Bogdanov, V.A. Isaev, S.A. Kraev, A.I. Okhapkin, E.A. Arkhipova, E.V. Demidov, M.N. Drozdov. Phys. Status Solidi RRL, 17, 2200432 (2023).DOI: 10.1002/pssr.202200432
- [53] V.S. Bormashov, S.A. Terentiev, S.G. Buga, S.A. Tarelkin, A.P. Volkov, D.V. Teteruk, N.V. Kornilov, V.D. Blank. Diam. Rel. Mat., 75, 78 (2017). DOI: 10.1016/j.diamond.2017.02.006
- [54] S. Tarelkin, V. Bormashov, S. Buga, A. Volkov, D. Teteruk, N. Kornilov, M. Kuznetsov, S. Terentiev, A. Golovanov, V. Blank. Phys. Status Solidi A, 212, 2621 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201532213