

07

Исследование фото- и электролюминесценции центров окраски, связанных с азотом, в алмазном $p-i-n$ -диоде

© М.А. Лобаев¹, Д.Б. Радищев¹, А.Л. Вихарев¹, А.М. Горбачев^{1,2}, С.А. Богданов¹, В.А. Исаев¹, В.А. Кукушкин¹, С.А. Краев¹, А.И. Охапкин¹, Е.А. Архипова¹, Е.В. Демидов¹, М.Н. Дроздов¹

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

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: lobaev@appl.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 28 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 30 января 2025 г.

Принято к публикации 10 февраля 2025 г.

Впервые проведено исследование люминесценции линии на длине волны 533 nm, связанной с наличием азота в алмазе, при совместном фото- и электровозбуждении в $p-i-n$ -диоде на основе алмаза. Проведено сравнение изменения интенсивности этой линии с изменением интенсивностей бесфоновых линий центра окраски азот–вакансия в нейтральном и отрицательном зарядовом состоянии при варьировании тока через диод и мощности возбуждающего лазера.

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

DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60334.20202

Центры окраски азот–вакансия (NV-центры) в алмазе — перспективный объект для применения в области квантовой обработки данных [1], магнитометрии [2], биологического зондирования [3]. На сегодняшний день для NV-центра известны оптические переходы только для двух зарядовых состояний NV^0 (нейтральное) и NV^- (отрицательно заряженное) [1]. Тем не менее поиск новых электронных переходов NV-центра продолжается [4]. В нашей работе [5] мы впервые обнаружили в спектре электролюминесценции алмаза узкую линию на длине волны 533 nm. Ранее эта линия наблюдалась только в спектрах катодолуминесценции алмаза [6–8] и спектрах фотолюминесценции при возбуждении лазером с длиной волны, меньшей 325 nm [9]. Интенсивность линии зависит от концентрации азота в алмазе [10], поэтому, возможно, она соответствует электронному переходу центра, связанного с азотом (например, таких центров, как NV, NVH, NVN). Эта линия очень узкая и обладает высокой интенсивностью, поэтому она может быть интересна в различных квантовых приложениях. Также важно установить природу происхождения этой линии. В настоящей работе впервые исследована зависимость интенсивности линии на длине волны 533 nm при совместном фото- и электровозбуждении от мощности лазера и величины тока в $p-i-n$ -диоде и проведено сравнение с аналогичными зависимостями для интенсивностей излучения NV^0 - и NV^- -центров. Первые результаты этого исследования были опубликованы нами в трудах конференции [11].

Схема $p-i-n$ -диода показана на рис. 1, а. Процесс изготовления диода аналогичен описанному в работе [12]. Основное отличие состояло в том, что для создания

NV-центров легирование внутренней области диода осуществлялось азотом, а не кремнием. На подложке из HPHT-алмаза (HPHT — high pressure high temperature) размером $3.5 \times 3.5 \times 0.5$ mm выращивалась структура, состоящая из сильно легированного бором слоя p^{++} толщиной 250 nm с концентрацией $[B] = 1.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (9605 ppm) и слоя, легированного азотом, толщиной 800 nm с концентрацией $[N] = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (17 ppm). Область, легированная фосфором n^+ с концентрацией $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (1412 ppm), была создана методом селективного зарастивания канавки прямоугольной формы, вытравленной в легированном азотом слое. Все слои структуры диода выращивались в CVD-реакторе, подробно описанном в работе [13]. Измерения концентраций примесей и толщин слоев проводились методом ВИМС (вторично-ионной масс-спектрометрии). Для формирования омических контактов к p - и n -областям диода использовались металлы Ti/Mo/Au.

На рис. 1, б показана вольт-амперная характеристика $p-i-n$ -диода. В отличие от работы [12] напряжение открытия диода возросло с 5 до 20 V. Такое возрастание напряжения открытия может быть связано с наличием азота в i -области диода. Азот в алмазе является глубокой донорной примесью и может оказывать влияние на параметры области пространственного заряда в $p-i-n$ -диоде.

Для регистрации спектров электролюминесценции и фотолюминесценции использовался конфокальный рамановский дисперсионный спектрометр RENISHAW inVia Reflex с лазером с длиной волны 514 nm. Оптическое возбуждение и сбор излучения люминесценции из i -области диода производились со стороны подложки

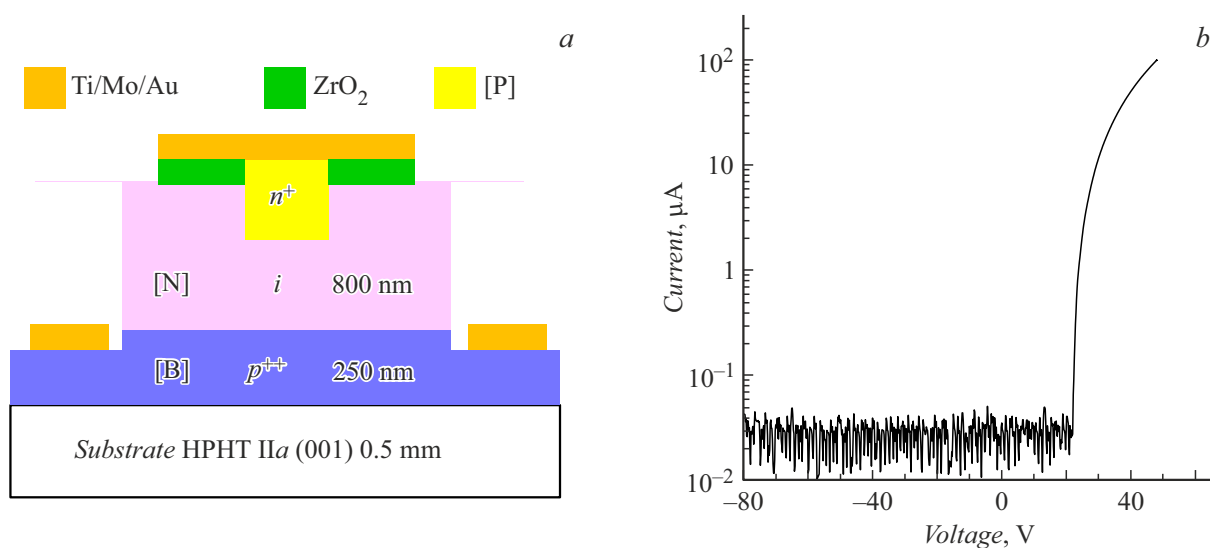


Рис. 1. *a* — схема $p-i-n$ -диода (в квадратных скобках указаны легирующие примеси). *b* — вольт-амперная характеристика $p-i-n$ -диода. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

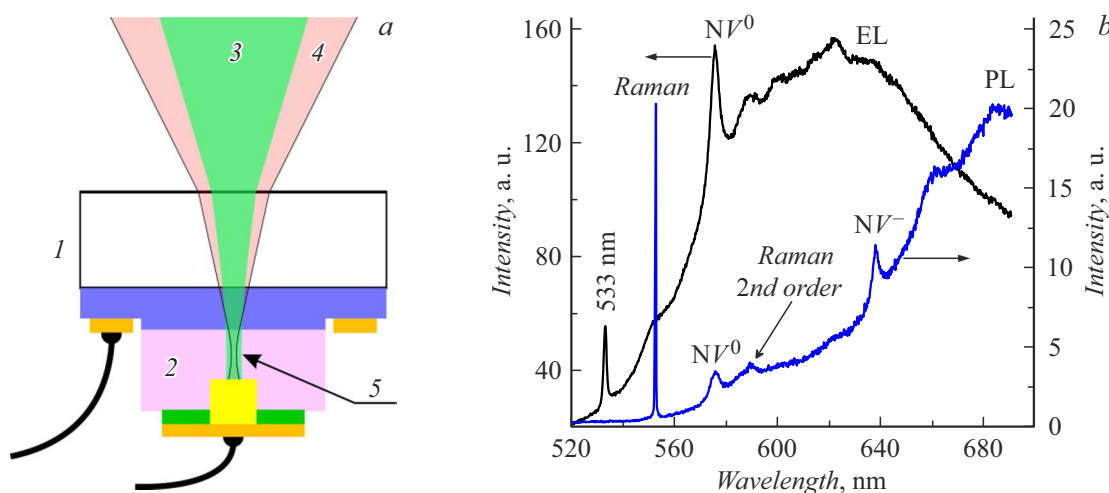


Рис. 2. *a* — схема оптических измерений люминесценции в диоде. 1 — подложка (не в масштабе), 2 — i -область $p-i-n$ -диода, 3 — излучение лазера 515 nm, 4 — регистрируемое излучение люминесценции, 5 — область сбора излучения люминесценции. *b* — спектры электролюминесценции (EL) при токе $20 \mu\text{A}$ и фотолюминесценции (PL) при мощности 50 mW для $p-i-n$ -диода.

(рис. 2, *a*). При использовании объектива $50\times/0.75$ диаметр области сбора составлял приблизительно $1 \mu\text{m}$, глубина области сбора в несколько микрометров заведомо превышала толщину i -области (800 nm).

На рис. 2, *b* приведены спектры электролюминесценции и фотолюминесценции, снятые из внутренней области $p-i-n$ -диода при раздельном фото- и электро-возбуждении. Спектр электролюминесценции получен при токе диода $20 \mu\text{A}$ (3.3 A/cm^2). Спектр фотолюминесценции получен облучением внутренней области диода лазером при нулевом токе в диоде. В спектре фотолюминесценции наблюдались линии, соответствующие рамановскому рассеянию, бесфоновые линии на длинах волн 575 и 637 nm и фоновые полосы, соответствующие NV^0 - и NV^- -центрам. В спектре электролюминес-

ценции наблюдалось излучение NV^0 -центра, а излучение NV^- -центра отсутствовало. В спектре электролюминесценции, так же как и в работе [5], была обнаружена узкая линия на длине волны 533 nm. Ширина линии на полувысоте составляла 1.4 nm, тогда как ширина бесфоновой линии NV^0 -центра была равна 4.4 nm.

Результаты исследования линий при совместном фото- и электровозбуждении алмаза в i -области диода приведены на рис. 3. На рис. 3, *a* показаны зависимости, полученные при постоянной мощности лазера 50 mW и изменении тока диода от 0 до $100 \mu\text{A}$ (16.7 A/cm^2). С увеличением тока диода интенсивность излучения NV^0 -центра возрастала в 8 раз, при этом интенсивность NV^- -центра уменьшалась в 2 раза. Интенсивность линии 533 nm превышала уровень шума начиная с тока

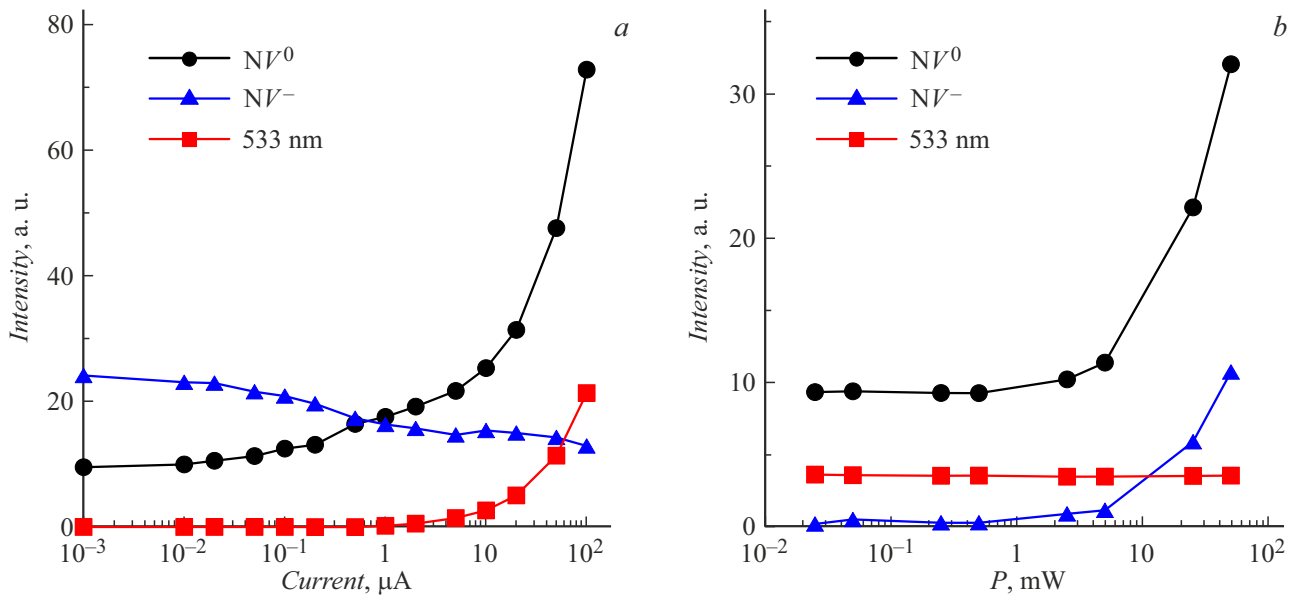
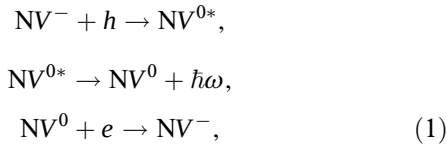


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции при совместном фото- и электровозбуждении от величины тока (лазер 50 мВт, 514 нм) (а) и мощности лазера (ток диода 20 мА) (б).

1 мА и была прямо пропорциональна величине тока. Качественно такое поведение интенсивностей NV⁰- и NV⁻-центров можно объяснить с помощью модели электролюминесценции, предложенной в работе [14]:



где h — дырка, e — электрон, $\hbar$ — постоянная Планка, ω — частота излучения. Первое уравнение системы (1) демонстрирует процесс, когда дырка притягивается к NV⁻-центру и рекомбинирует на нем, в результате NV⁻-центр переходит в возбужденное состояние NV^{0*}, которое, излучив фотон, переходит в основное состояние (второе уравнение системы (1)). Электрон, сталкиваясь с NV⁰-центром, переводит его в NV⁻ (третье уравнение системы (1)). Далее эти процессы циклически повторяются. Как видно из первого уравнения системы (1), часть ансамбля NV⁻-центров участвует в электролюминесценции, поэтому пропускание тока через диод приводит к изменению баланса зарядовых состояний и сдвигу его в сторону нейтрального состояния NV⁰, что приводит к уменьшению интенсивности излучения NV⁻.

На рис. 3, б показаны зависимости интенсивностей излучения от мощности лазера при постоянном токе в диоде 20 мА (3.3 А/см²). Интенсивность линии на длине волны 533 нм не зависит от мощности лазера, в то время как интенсивности NV⁰- и NV⁻-центров линейно растут с увеличением мощности лазера. Перераспределения зарядовых состояний не происходит, интенсивность люминесценции можно описать суммой независимых интенсивностей фото- и электрокомпонент.

На основе проведенных исследований пока невозможно установить природу центра, связанного с излучением на длине волны 533 нм. Интенсивность этой линии линейно зависит от величины тока диода и не зависит от мощности лазерного излучения на длине волны 514 нм. Как уже отмечалось, фотолюминесценция центра наблюдается только для лазеров с длиной волны меньше 325 нм. Поэтому механизм возбуждения центра сильно отличается от механизма возбуждения NV⁰ и NV⁻. Представляется вероятным, что для объяснения механизма излучения центра на длине волны 533 нм необходимо учитывать межзонные переходы, которые становятся возможными при большой энергии возбуждения (3.8 эВ). Для выяснения природы этого центра, скорее всего, нужно проводить исследование электролюминесценции на уровне одиночных центров и использовать более коротковолновое (с большей энергией фотона) лазерное излучение.

Таким образом, в работе впервые проведены исследования линии с длиной волны 533 нм, связанной с азотом в алмазе, при совместном фото- и электровозбуждении в алмазном $p-i-n$ -диоде. Линия имеет ширину на полувысоте, равную 1.4 нм и достаточно высокую интенсивность, что делает ее применение перспективным в квантовых приложениях. Обнаружено, что интенсивность линии линейно зависит от величины тока диода и не зависит от мощности лазерного излучения на длине волны 514 нм. При этом изменение интенсивностей бесфононных линий NV⁰- и NV⁻-центров при изменении тока диода демонстрирует конкуренцию между процессами электро- и фотовозбуждения, которую можно объяснить в рамках существующей модели электролюминесценции.

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 финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2022-316) в части исследования электролюминесценции.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Pezzagna, J. Meijer, Appl. Phys. Rev., **8**, 011308 (2021). DOI: 10.1063/5.0007444
- [2] J.F. Barry, J.M. Schloss, E. Bauch, M.J. Turner, C.A. Hart, L.M. Pham, R.L. Walsworth, Rev. Mod. Phys., **92**, 015004 (2020). DOI: 10.1103/RevModPhys.92.015004
- [3] T. Zhang, G. Pramanik, K. Zhang, M. Gulka, L. Wang, J. Jing, F. Xu, Z. Li, Q. Wei, P. Cigler, Z. Chu, ACS Sens., **6**, 2077 (2021). DOI: 10.1021/acssensors.1c00415
- [4] M.T. Luu, A.T. Younesi, R. Ulbricht, Mater. Quantum Technol., **4**, 035201 (2024). DOI: 10.1088/2633-4356/ad61b3
- [5] 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. Status Solidi RRL, **14**, 2000347 (2020). DOI: 10.1002/pssr.202000347
- [6] J. Ruan, W.J. Choyke, W.D. Partlow, J. Appl. Phys., **69**, 6632 (1991). DOI: 10.1063/1.348877
- [7] A. Tallaire, A.T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M.E. Newton, A.M. Edmonds, R.J. Cruddace, Diam. Relat. Mater., **15**, 1700 (2006). DOI: 10.1016/j.diamond.2006.02.005
- [8] H. Watanabe, T. Kitamura, S. Nakashima, S. Shikata, J. Appl. Phys., **105**, 093529 (2009). DOI: 10.1063/1.3117214
- [9] P.M. Martineau, S.C. Lawson, A.J. Taylor, S.J. Quinn, D.J.F. Evans, M.J. Crowder, Gems Gemol., **40** (1), 2 (2004).
- [10] R.L. Stolk, J.G. Buijnsters, J.J. Schermer, N. Teofilov, R. Sauer, M.J. Fransen, J.J. ter Meulena, Diam. Relat. Mater., **12**, 1322 (2003). DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00075-X
- [11] Д.Б. Радищев, М.А. Лобаев, 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, в сб. *Тр. XXVIII Междунар. симп. „Нанозфизика и наноэлектроника“* (Нижний Новгород, 2024), т. 2, с. 1012.
- [12] 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
- [13] 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
- [14] D.Yu. Fedyanin, M. Agio, New J. Phys., **18**, 073012 (2016). DOI: 10.1088/1367-2630/18/7/073012