

08

Примесный состав и катодолюминесценция HPHT-алмаза типа IIb с концентрацией бора до 15 ppm

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

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

³ Лаборатория „Алмазная СВЧ-электроника“ Российского технологического университета МИРЭА, Москва, Россия

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

E-mail: vladislav2033@yandex.ru

Поступила в Редакцию 31 мая 2023 г.

В окончательной редакции 3 сентября 2023 г.

Принята к публикации 6 сентября 2023 г.

Проведено исследование монокристаллической многосекторной пластины из HPHT-алмаза типа IIb методами локальной катодолюминесценции (CL) при температуре 77 К и ИК-спектроскопии. Исследованы особенности CL секторов роста (100), (110), (113), (111) алмаза, выращенного по HPHT-технологии. В люминесценции полосы с максимумом 2.3 eV выделены две компоненты, находящиеся в зависимости от вида сектора роста с временами жизни в диапазонах 6–13 и 75–115 μ s соответственно. Время жизни полосы с максимумом 3.0 eV меньше 100 ns. Сделано предположение, что каждая ростовая грань представляет собой отдельный люминесцирующий материал со своими характерными катодолюминесцентными свойствами. Построена диаграмма захвата примеси бора различными ростовыми гранями в условиях роста с низким содержанием азота.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, сектор роста, люминесцентные свойства, времена жизни.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56555.99

1. Введение

Алмаз типа IIb — это полупроводник с шириной запрещенной зоны 5.5 eV и акцепторным уровнем 0.37 eV замещающего углерод атома бора. При росте 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]. В алмазах всех типов при возбуждении квантами с энергией более 5.5 eV регистрируется также 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. Вероятно, что в этом диапазоне энергий присутствует наложение полос разного происхождения. Возможно, что полоса А обусловлена рекомбинацией электронов и дырок на парах донор–акцептор (DA) [2,6,7]. В предлагаемой модели центра люминесценции в работах [2,6,7] обсуждается, что донором является димер азота, а акцептором — замещающий атом бора. Согласно другим моделям, эта полоса связана с собственными дефектами кристаллической структуры алмаза [8,9,10], в частности, с sp^2 -гибридизацией электронных орбиталей на дислокациях и дефектах упаковки атомов углерода [6,7]. Люминесценция алмазов типа IIb неоднократно изучалась, и в настоящее время

признана ее рекомбинационная природа. Как показано в работах [2,6,7], люминесцентные характеристики полосы должны зависеть от концентрации легирующей примеси (бор и азот), но систематические исследования затруднены сложностью контроля дефектно-примесного состава природных и в синтетических алмазов.

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 (HPHT) и метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Ранее высокая концентрация бора достигалась как в CVD-, так и в HPHT-алмазах, но метод CVD за счет послойного осаждения алмаза на данный момент имеет преимущества. В настоящей статье получены данные о спектрально-временных характеристиках люминесценции в разных секторах роста монокристалла алмаза типа IIb с концентрацией бора до 15 ppm, выращенного методом HPHT.

2. Образец

Исследована синяя многосекторная пластина $\sim 7.5 \times 3.0 \times 0.5$ mm из HPHT-алмаза типа IIb. Пластина вырезана по технологии лазерной резки

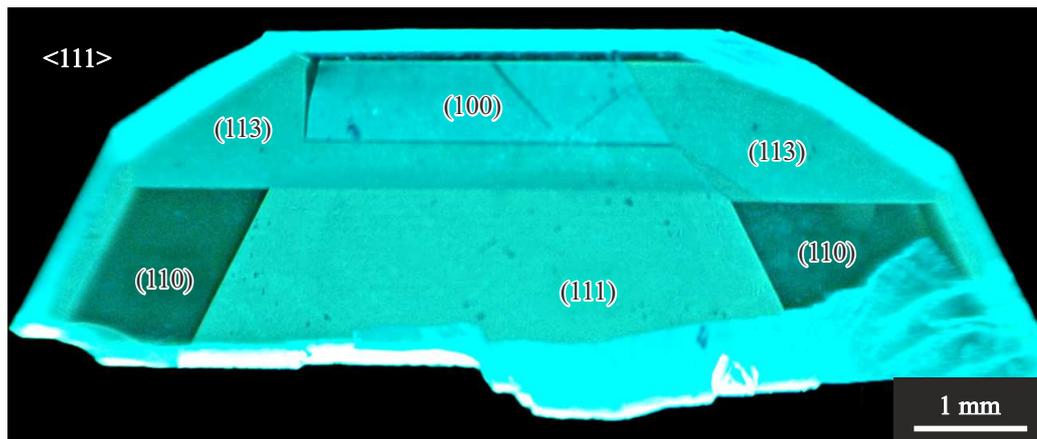


Рис. 1. Изображение секториального внутреннего строения изучаемой алмазной пластины, полученное методом фотолюминесцентной микроскопии (при возбуждении $\lambda = 220$ nm).

перпендикулярно направлению $\langle 111 \rangle$ из центральной части монокристалла НРНТ-алмаза типа Пв, а затем механически отполирована на ограничном диске. В морфологии кристалла преобладали грани $\{111\}$, но также присутствовали $\{100\}$, $\{110\}$, $\{113\}$, $\{115\}$. 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 качестве металла-катализатора использовался сплав Fe-Co с добавлением Ti, Al как реципиентов азота. В ячейке высокого давления располагалось 4 затравки, ориентированные гранью $\{111\}$.

3. Методы исследования

Оценка содержания примесей азота и бора проводилась по спектрам ИК-поглощения. Спектры поглощения регистрировались на спектрометре Bruker Vertex-70 с микроскопом Nuregion 1000 в диапазоне 600–6000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} , при усреднении по 32 сканам с размером области регистрации 100 × 100 μm .

Определение концентрации бора проводилось по известным соотношениям [11–15]:

$$[\text{B}](\text{ppm}) = (5.53 \cdot 10^{-4}) I_{2802} \text{ cm}^{-2}, \quad (1)$$

$$[\text{B}](\text{ppm}) = (5.53 \cdot 10^{-4}) I_{2450} \text{ cm}^{-2}, \quad (2)$$

где I_{2450} и I_{2802} — интегральные коэффициенты поглощения соответствующих полос.

Визуализация секториального строения алмазной пластины производилась методом фотолюминесцентной микроскопии на приборе Diamond Inspector с длиной волны возбуждения 220 nm. Спектры катодолюминесценции (CL) регистрировались на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ (Самеса, Франция), оснащенном оптическим микроскопом и совмещенном с катодолюминесцентной станцией оригинальной конструкции [16]. Прибор САМЕВАХ позволяет получать оп-

тические изображения образца в отраженном свете, измерять времена жизни и нарастания люминесценции на CL-станции с временным разрешением 100 ns и регистрировать спектры (CL) с пространственным разрешением от 1 μm . Спектры CL были получены при ускоряющем напряжении 15 kV, поглощенном образцом токе 20 nA и диаметре электронного пучка 3 μm при 77 K.

4. Результаты и обсуждение

4.1. 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).

4.2. Спектры ИК-поглощения

На рис. 2 представлены спектры ИК-поглощения, зарегистрированные в разных секторах роста алмазной пластины. На спектрах наблюдаются полосы 1290, 2360, 2450, 2800, 3740, 4080, 5025, 5025 и 5370 cm^{-1} , характеризующие наличие в кристалле примеси бора [12]. Также наблюдается полоса поглощения с максимумом 1290 cm^{-1} , контур которой типичен для алмаза типа Пв. Интенсивность этой полосы велика только для сектора (111). Высокий уровень шума на спектре поглощения для сектора (111) объясняется низкой величиной пропускания данной области (на грани чувствительности прибора).

Вычисление концентрации бора проводилось по наиболее интенсивным полосам с максимумами 2450 и 2800 cm^{-1} . Результаты представлены в табл. 1.

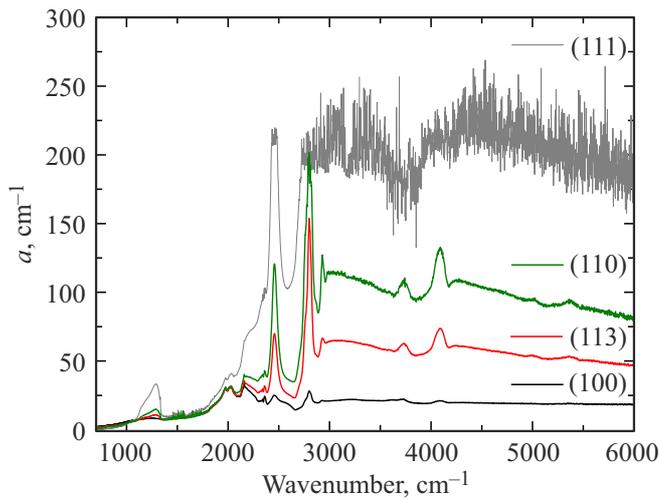


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения различных секторов роста НРНТ-алмаза типа Ib.

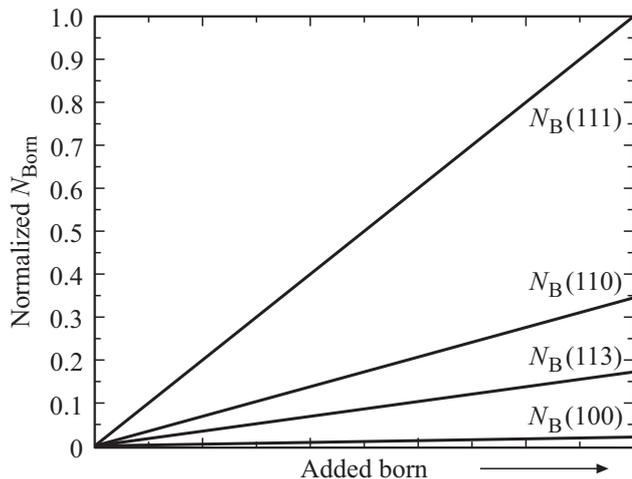


Рис. 3. Диаграмма содержания бора в различных секторах роста в условиях синтеза с низким содержанием азота.

С ростом концентрации бора в алмазе уменьшается величина пропускания. В случае низкой концентрации точность определения концентрации бора выше по полосе 2800 cm^{-1} . Также стоит отметить, что в ИК-спектрах отсутствуют полосы, связанные с примесью одиночного азота в позиции замещения или с ионизованным состоянием этого центра [12]. Таким образом содержание азота в образце на уровне или ниже предела обнаружения ($< 0.5\text{ ppm}$) не обнаружено. Известно, что наблюдается существенное различие в распределении азота по секторам в алмазах типа Ib, способное быть очень сильным [17]. В этой работе было получено соотношение азота 1:10:46:100 для секторов соответственно (110):(113):(100):(111).

Исходя из рассчитанных концентраций бора, на рис. 3 представлена модифицированная диаграмма содержания бора в различных секторах роста. Результаты для изу-

Таблица 1. Концентрации бора и азота в разных секторах алмаза

Сектор	B, ppm (2450 cm^{-1})	B, ppm (2800 cm^{-1})	N, ppm (not detected)
[111]	14.4 ± 1.5	—	< 0.5
[110]	5.2 ± 0.5	4.8 ± 0.5	< 0.5
[113]	2.7 ± 0.5	2.2 ± 0.5	< 0.5
[100]	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1	< 0.5

Таблица 2. Временные характеристики полосы A

Сектор	Время жизни люминесценции полосы, 2.3 eV		Время жизни люминесценции полосы, 3.0 eV
	$t_1, \mu\text{s}$	$t_2, \mu\text{s}$	t_1, ns
	(111)	111 ± 4	13 ± 1
(110)	76 ± 3	6 ± 1	< 100
(113)	75 ± 3	6 ± 1	< 100
(100)	83 ± 3	6 ± 1	< 100

ченного образца коррелируют с данными по ранее изученному кристаллу с другим содержанием бора [18].

4.3. CL-исследования

Спектры CL выявленных ростовых секторов образца представлены на рис. 4. Форма спектров для каждого сектора соответствует суперпозиции полосы A, наблюдаемой во всех алмазах, и широкой бесструктурной полосы с максимумом 2.3 eV . Наиболее интенсивная люминесценция полосы 2.3 eV наблюдается в секторе (111). Интенсивность полосы не зависит напрямую от содержания бора. Относительная интенсивность полосы с максимумом 3.0 eV растет при уменьшении концентрации бора.

Значения времени жизни люминесценции полос с максимумами 2.3 и 3.0 eV представлены в табл. 2, и соответствуют литературным данным по временному анализу полосы A [19]. Причем не наблюдается корреляция между временами жизни люминесценции и концентрацией бора.

Из полученных данных видно, что каждый сектор представляет собой отдельный люминесцирующий материал со своими характерными люминесцентными свойствами. Рекомбинационная модель люминесценции предполагает [6,19] 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 и положение уровней акцептора и донора, e — заряд электрона, ϵ —

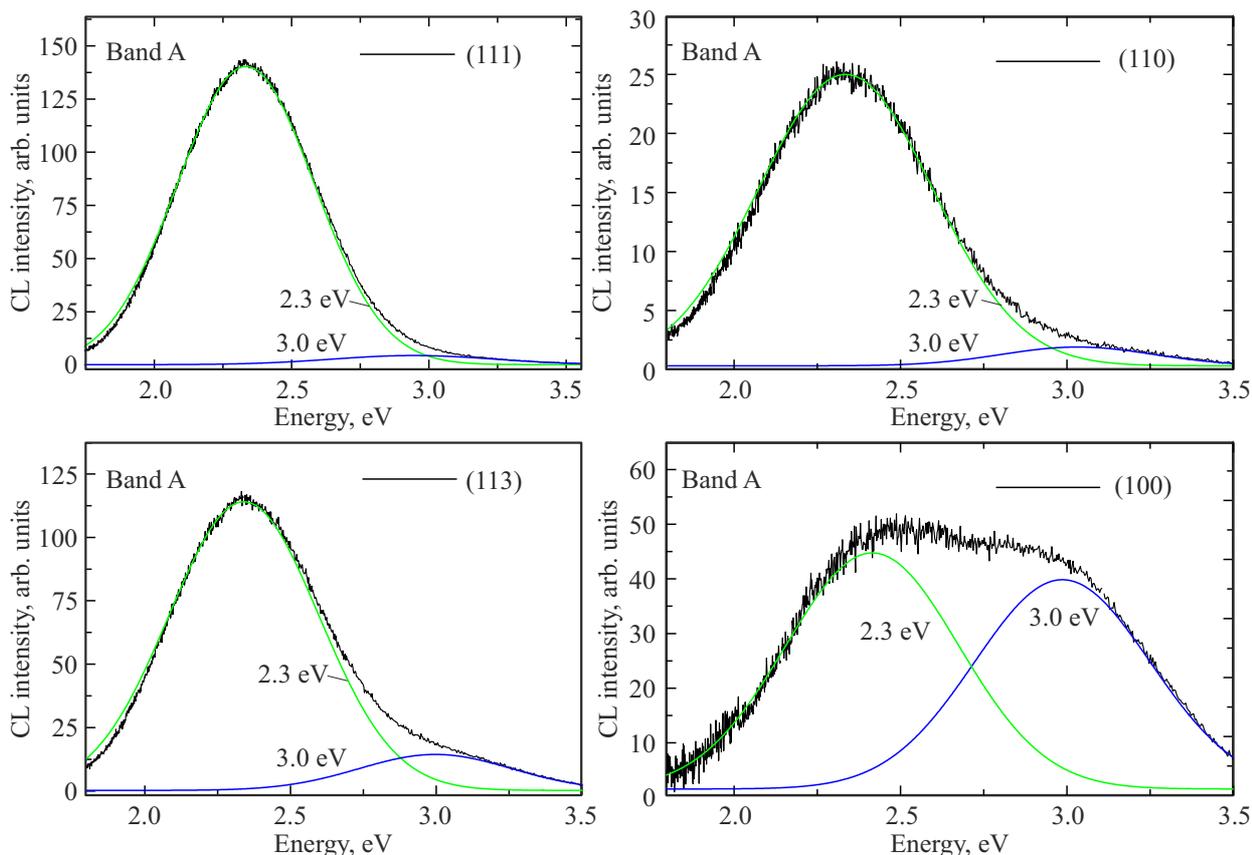


Рис. 4. CL-спектры образца при 77 К, полученные из разных областей образца.

диэлектрическая проницаемость, r — расстояние между донором и акцептором. На данном этапе исследований сдвига максимума полосы 2.3 и 3.0 eV в секторах с разной концентрацией бора замечено не было.

По всей видимости, в каждом секторе свои соотношения бора и азота, и 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.

5. Заключение

В настоящей работе показано, что люминесцентные свойства ростовых граней НРНТ алмаза слабо коррелируют с содержанием бора. Каждая ростовая грань представляет собой отдельный люминесцирующий материал со своими характерными катодолуминесцентными свойствами. Таким образом, необходимо сравнивать между собой свойства определенных ростовых секторов, а не всего алмаза в целом.

Финансирование работы

Результаты работы в части анализа секторов роста, распределения люминесценции при возбуждении 220 нм

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, 235–239 (2018).
- [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**, 13, 1789 (1971).
- [12] B. Dishler. *Handbook of Spectral Lines in Diamond*. Springer (2012). 467 p.
- [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).
<https://link.springer.com/article/10.1557/opl.2012.1759>
- [15] G. Davies, P.L. Walker, P.A. Throver. In: *Chemistry and Physics of Carbon* / Eds P.L. Walker Jr, P.A. Throver. Dekker, N.Y. (1977). P. 34.
- [16] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exp. Tech.* **47**, 4, 477 (2004).
- [17] 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).
- [18] I.V. Klepikov, A.V. Koliadin, E.A. Vasilev. *IOP Conf. Ser.* **286**, 1, 012035 (2017).
- [19] P.B. Klein, M.D. Crossfield, J.A. Freitas Jr, A.T. Collins. *Phys. Rev. B* **51**, 15, 9634 (1995).

Редактор Е.В. Толстякова